

1,3,5-三乙氧基-2,4,6-三硝基苯的连续化制备反应机理的理论研究

马玲玲 凌琳 吴亚明 李玉学* 吕龙*

(中国科学院上海有机化学研究所 先进氟氮材料重点实验室(中国科学院) 上海 200032)

摘要 三氨基三硝基苯(TATB)具有出色的安定性,机械感度极低,作为重要组分应用于核武器的高聚物黏结炸药(PBX)。然而,目前工业制备 TATB 的主要方法存在效率低、杂质残留等问题。基于以间苯三酚为原料的 TATB 的新合成路线,我们发明了一种连续化高效制备 TATB 前体三乙氧基三硝基苯(TETNB)的方法。鉴于该反应的重要性,在 M062X/6-31+G**水平上对其反应机理进行了深入的理论研究,阐明了原甲酸三乙酯作为烷基化试剂进行烷基化反应的详细反应机理,反应的关键中间体是二乙氧基碳正离子,关键反应过程是双分子亲核取代(S_N2)和芳香亲核取代(S_NAr)。研究发现,和反应物相比,醚化产物在热力学上是稍微不利的,达到平衡时产物所占比例较小。因此,实验中要不断移除副产物乙醇和甲酸乙酯,拉动平衡向产物方向移动。

关键词 三氨基三硝基苯(TATB)合成; 含能材料; 醚化反应机理; 原甲酸三乙酯; 理论研究

Theoretical Study on the Mechanism of Continuous Preparation of 1,3,5-Triethoxy-2,4,6-Trinitrobenzene

Ma, Lingling Ling, Lin Wu, Yaming Li, Yuxue* Lu, Long*

(Key Laboratory of Fluorine and Nitrogen Chemistry and Advanced Materials, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) has excellent stability and very low mechanical sensitivity and is used as an important component in polymer binder explosive (PBX) for nuclear weapons. However, at present, the methods of industrial preparation of TATB have problems such as low efficiency and residual impurities. Based on a new method to synthesize TATB from phloroglucinol, we developed a continuous and efficient method for preparing 1,3,5-triethoxy-2,4,6-trinitrobenzene (TETNB), the key intermediate to synthesize TATB. In view of the importance of this reaction, in-depth theoretical research on the reaction mechanism has been conducted with the Gaussian 16 software at the M062X/6-31+G** level. The reaction mechanism and the thermodynamic equilibrium of the etherification process were clarified. Under the catalysis of protic acid, triethyl orthoformate eliminates one ethanol molecule to form a diethoxy-carbocation intermediate. Since the lone pair electrons of the adjacent oxygen atoms can partially fill the empty p orbital of the carbocation, the diethoxy-carbocation intermediate is relatively stable. Subsequently, there are two reaction modes for diethoxy-carbocation. In the first mode, trinitrophenol (TNPG) anion acts as a nucleophile to attack the diethoxy-carbocation intermediate in S_N2 fashion, grabbing an ethyl carbocation and achieving the alkylation. In this mode, the diethoxy-carbocation intermediate directly provides an alkyl carbocation. In the second mode, addition reaction occurs between the TNPG negative ions and the diethoxy-carbocation intermediate to produce new orthoformate, which can be regarded as transesterification. Then, the ethanol molecule conducts an aromatic nucleophilic substitution (S_NAr) to replace the diethyl orthoformate on the aromatic ring and complete the alkylation. In comparison, diethyl orthoformate is a relatively better leaving group. In addition, this etherification reaction has a remarkable feature: the thermodynamic stability of the product is slightly worse than that of the reactants. Therefore the yield is lower when chemical equilibrium is reached. This requires continuous removal of the by-products of the system in the experiment to pull the chemical balance toward the direction of the product.

Keywords 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) synthesis; energetic material; etherification mechanism; triethyl orthoformate; theoretical research

1 引言

含能材料是火炸药的主要组分,广泛应用于国民经济建设、航天、国防等重要领域^[1-8]。在耳熟能详的含能

分子中,1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)以其出色的安定性和很好的爆轰性能著称,其热分解温度大于 355 °C,密度 1.94 g/cm³,爆速 7870 m/s。机械感度极低,在 5 kg 落锤时 H₅₀ 为 177 cm^[9-11]。TATB 由 Jackson 和

* E-mail: liyuxue@sioc.ac.cn; lulong@sioc.ac.cn

Received November 25, 2024; published March 12, 2025.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22175197) and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. XDB0590000).

项目受国家自然科学基金(No. 22175197)和中国科学院战略性先导科技专项(No. XDB0590000)资助。

Wing^[12]于 1887 年用均三溴三硝基苯与氨的乙醇溶液反应首次合成. 最初, TATB 是作为染料而合成的, 一直到 1956 年, 人们才认识到 TATB 是一种烈性炸药^[13]. 1960 年, 美国开始把 TATB 作为钝感炸药使用. 由于 TATB 具有出色的热稳定性和极低的感度, 俗称“木头炸药”, 并作为重要组分用于高能钝感传爆药和核武器的高聚物黏结炸药(PBX)中. TATB 的临界直径小, 更容易维持高阶稳态爆炸.

目前, 工业上大规模制备 TATB 的主要方法是以均三氯苯为原料, 经硝化、胺化制得(图 1A), 其中硝化、胺化步骤条件比较苛刻. 而且, 由于反应不完全, 少量含氯产物如一氯二氨基三硝基苯、二氯一氨基三硝基苯等杂质会残留在 TATB 产品中, 与 TATB 形成混晶, 很难去除. 但是, 它们的结晶作用弱于 TATB, 因此会影响 TATB 晶体的性能, 如明显降低其热安定性. 而且, 这些杂质对药柱成型、药柱强度、金属弹体等具有不良影响. 此外, 这种制备方法采用间歇釜式操作, 生产效率低, 操作繁琐. 由于在线药量大, 在硝化步骤存在较大的安全隐患.

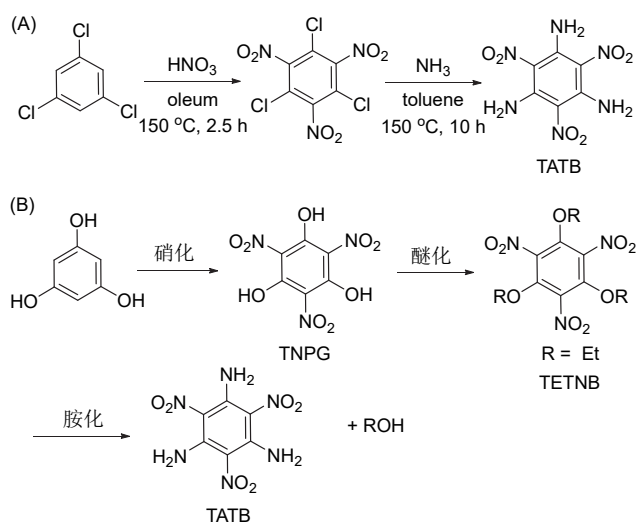


图 1 (A)均三氯苯法合成 TATB; (B)间苯三酚法合成 TATB
Figure 1 (A) Synthesis of TATB by homotrichlorobenzene; (B) Synthesis of TATB by phloroglucinol

2002 年, Bellamy 和 Ward^[14]另辟蹊径, 以间苯三酚为原料, 经硝化、醚化和胺化三步反应合成 TATB(图 1B), 成功地避免了含氯杂质的生成^[15-19]. 但是, 该方法依然是间歇釜式操作, 生产效率低.

使用连续化生产装置有许多好处, 比如: 反应速度快、安全性好(在线药量小, 反应热、反应过程易控制); 产物易分离等. 有鉴于此, 我们发明了一种生产方法, 利用串联反应釜溢流连续化制备 TATB 关键中间体 1,3,5-三乙氧基-2,4,6-三硝基苯(TETNB), 将 1,3,5-三硝基苯三酚(TNPG)溶于原甲酸酯中, 并将副产物醇和甲酸酯连续蒸出, 最终 TETNB 纯品产率都在 90%以上. 该方法可以使反应连续进行, 大大提高了制备效率^[20].

关于原甲酸三乙酯作为烷基化试剂的具体反应机理, 已有不少文章提及, 但我们没有发现相关的理论研究报道. 鉴于该反应在 TATB 合成方面的重要性, 我们对 TETNB 的连续化制备反应机理进行了理论研究, 以期加深对实验的理解.

文献中推测, 原甲酸三乙酯在质子或路易斯酸的催化下, 可以离去一个烷氧基(质子酸催化时离去一分子醇), 生成二乙氧基碳正离子中间体(图 2, *Path-1*)^[21-22]. 我们知道, 苦味酸 $pK_a = 0.25$, 是强酸. 作为参照, CF_3COOH 的 $pK_a = 0.23$. 我们没有查到 TNPG 的 pK_a 数据, 但是由 TNPG 和苦味酸分子结构的相似性进行推测, TNPG 也应具有较强的酸性. 所以, 我们认为原甲酸三乙酯在 TNPG 的作用下, 容易脱去一分子乙醇, 生成二乙氧基碳正离子中间体和 TNPG 负离子. 二乙氧基碳正离子中, 相邻氧原子的孤对电子可以部分填充到碳正离子的空 p 轨道中, 稳定这个碳正离子. 然后, 原甲酸三乙酯中的烷基要转移到 TNPG 中. 我们提出了多种机理, 并通过计算逐一研究, 确定最优路径.

在 *Path-2* 中, TNPG 负离子作为亲核试剂, 进攻二乙氧基碳正离子中间体, 通过 S_N2 过程, 攫取乙基碳正离子, 并同时生成甲酸乙酯, 这种机理非常简洁. 在 *Path-3* 中, 通过类似复分解的协同过程, 使乙氧基转移到 TNPG 中, 并同时生成甲酸乙酯. 在 *Path-4* 中, 体系中的亲核试剂 TNPG 负离子和二乙氧基碳正离子中间体发生亲核加成, 生成原甲酸酯中间体 INT2 (*Path-4*).

但是, 原甲酸三乙酯中的乙基尚未转移到 TNPG 中, 因此中间体 INT2 需要通过多条可能的路径继续进行转化. 在 *Path-5* 中, 原甲酸三乙酯最初释放的一分子乙醇和 INT2 经过芳香亲核取代过程, 乙氧基转移到 TNPG 中, 实现了“烷基化”过程.

为了深入理解为什么反应要借助原甲酸三乙酯这样一个烷基化试剂, 而不能直接使用乙醇, 计算了乙醇直接取代 TNPG 中-OH 的过程(*Path-6*), 并考虑了质子酸催化的情况(*Path-7*). 还计算了乙醇直接取代-NO₂ 这种有害的副反应(*Path-8*)的机理. 基于以上这些计算, 我们对 TNPG 二醚化、三醚化的醚化机理也进行了研究.

该反应路径比较复杂, 有不少交叉和分支. 因此, 我们首先研究所有可能的反应机理片段, 再根据全面的计算数据, 最后整合出最优的完整路径. *Path-1~Path-8* 这些路径的名字是相对独立的, 是中间体之间转化的一段可能的反应路径.

2 结果与讨论

我们在 M062X/6-31+G**水平上对图 2 中所列机理的具体路径进行了计算和深入分析, 最后给出了合理的反应途径, 并阐明了原甲酸三乙酯的烷基化机理和关键中间体, 解释了实验中要不断除去副产物的原因.

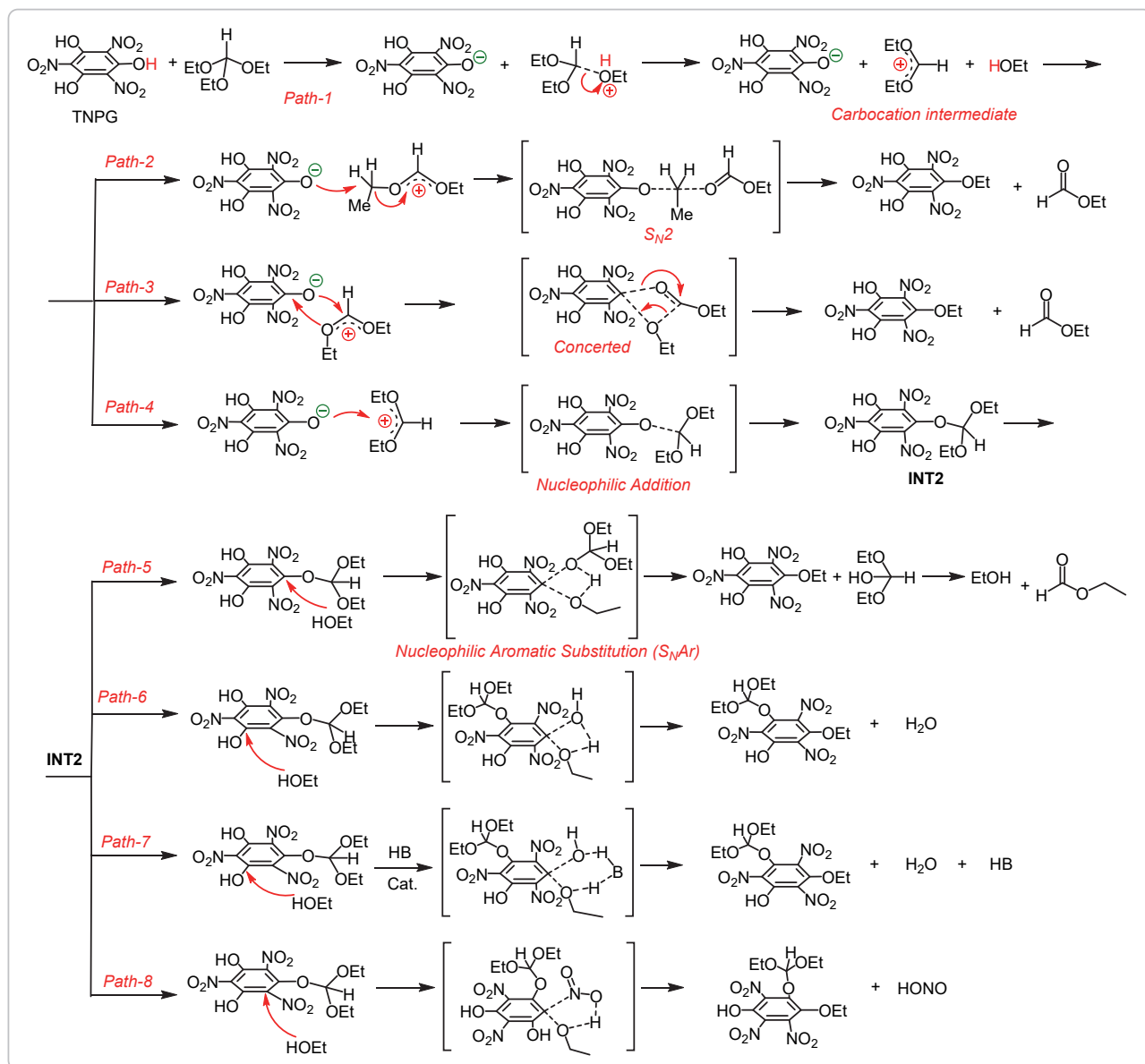


图2 可能的反应机理

Figure 2 Proposed reaction mechanisms

2.1 生成一醚化中间体的过程

2.1.1 初始反应机理 Path-1

基于上节的讨论,我们认为 TNPG 具有较强的酸性. 原甲酸三乙酯在 TNPG 质子的催化作用下,很容易脱去一分子乙醇,生成二乙氧基碳正离子中间体和 TNPG 负离子. 计算结果如图 3 所示. **R** 是 TNPG 和原甲酸三乙酯的反应络合物. 在 **TS1** 中,随着质子向 O_1 的迁移, O_1-C 键断裂,生成 TNPG 负离子、二乙氧基碳正离子和一分子乙醇(**INT1** 7.0 kcal/mol). 该步能垒较低,只有 11.3 kcal/mol,很容易发生.

二乙氧基碳正离子中间体之所以比较稳定,是因为乙氧基中 O 原子的孤对电子和碳正离子的空 p 轨道的共轭效应,稳定了碳正离子(图 4). 与此相关的主要分子轨

道很清楚地展示了这种共轭效应. 在该结构中,虽然 O 原子的诱导效应是吸电子的,但共轭效应却是给电子的. 这和烷氧基在芳环上的电子效应类似. 丙酮中 $C=O$ 双键键长为 1.220 Å,乙醚中 $C-O$ 单键键长为 1.400 Å. 在二乙氧基碳正离子中, $C-O$ 键键长为 1.265 Å,可见,由于存在较强的共轭效应,该键已经具有明显的碳氧双键的性质.

2.1.2 Path-2~4: 二乙氧基碳正离子的反应

原甲酸三乙酯中的乙基是如何转移到 TNPG 中的? 这是醚化机理的关键所在. 为了探索这个问题,我们设想了二乙氧基碳正离子三种可能的反应路径. 如图 5 所示,在 **Path-2** 中, TNPG 负离子进攻二乙氧基碳正离子乙基的碳原子,通过亲核取代机理(S_N2),二乙氧基碳正

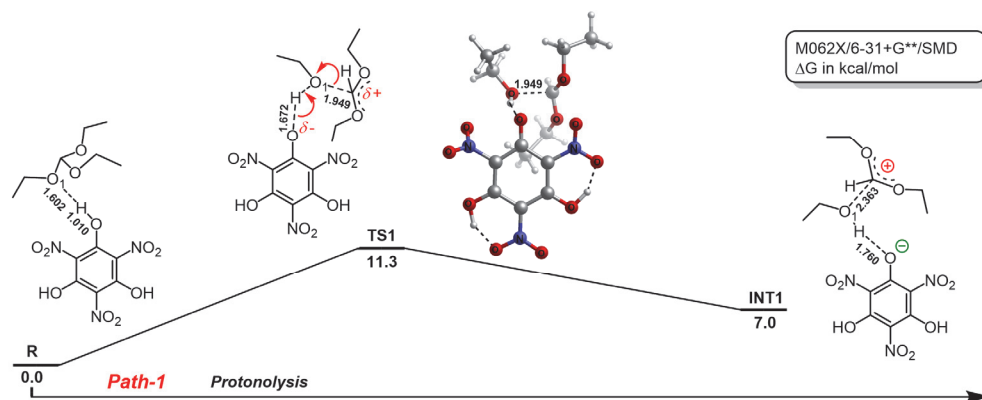


图3 *Path-1* 初始分解机理:原甲酸三乙酯的质子解; 键长单位: Å. 计算在 M062X/6-31+G**水平上进行

Figure 3 *Path-1*: The initial decomposition mechanism, the protonolysis of triethyl orthoformate. Selected bond lengths are in angstroms (Å), calculated at the M062X/6-31+G** level

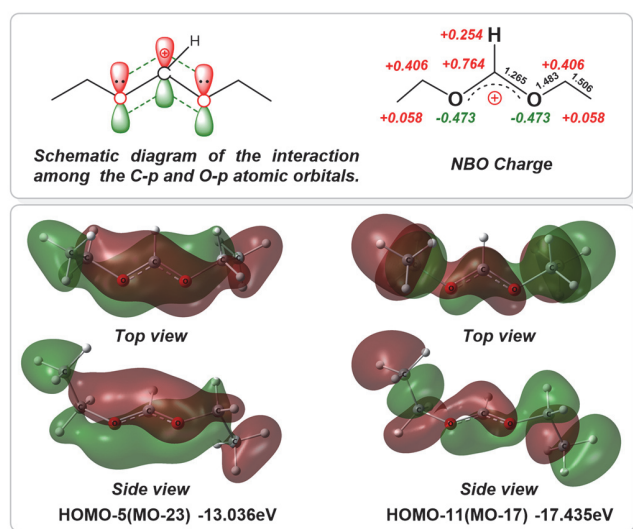


图4 二乙氧基碳正离子中间体的结构。(1)轨道共轭作用示意图和 NBO 电荷分布;(2)和共轭相关的几个主要分子轨道

Figure 4 The structure of the diethoxy carbocation intermediate. (1) The diagram of the orbital conjugation and the NBO charge distribution; (2) and the conjugation related molecular orbitals

离子中间体的乙基以碳正离子的形式转移到 TNPG 的酚羟基氧上, 得到一醚化中间体, 同时释放出一分子甲酸乙酯. 该步反应能垒为 30.2 kcal/mol.

在 *Path-3* 中, TNPG 负离子和二乙氧基碳正离子通过类似复分解的协同过程, 二乙氧基碳正离子中的乙基转移到 TNPG 中, 而酚羟基氧转移到甲酸乙酯中. 此过程的能垒超过 40 kcal/mol, 明显偏高, 因此可以被排除. 文献中一般认为, 二乙氧基碳正离子中间体易于和体系中的亲核试剂发生加成反应, 如 *Path-4* 所示. TNPG 负离子的酚羟基氧进攻二乙氧基碳正离子中间体的碳正离子中心, 生成了新的原甲酸三酯 **INT2**. 然而, 此时乙基仍未转移到 TNPG 中, 具体醚化路径仍然未知. *Path-1* 和 *Path-4* 整体上可以看作一个酯交换过程.

2.1.3 *Path-5*~8: 原甲酸三酯中间体 **INT2** 的反应

如图6所示, 在 *Path-5* 中, 原甲酸三乙酯最初释放的一分子乙醇对 **INT2** 进行芳香亲核取代. 乙醇的羟基氧进攻芳环上和原甲酸酯相连的芳基 C 原子, 乙醇羟基上的 H 被硝基的氧原子稳定. 经过过渡态 **TS6** (25.0

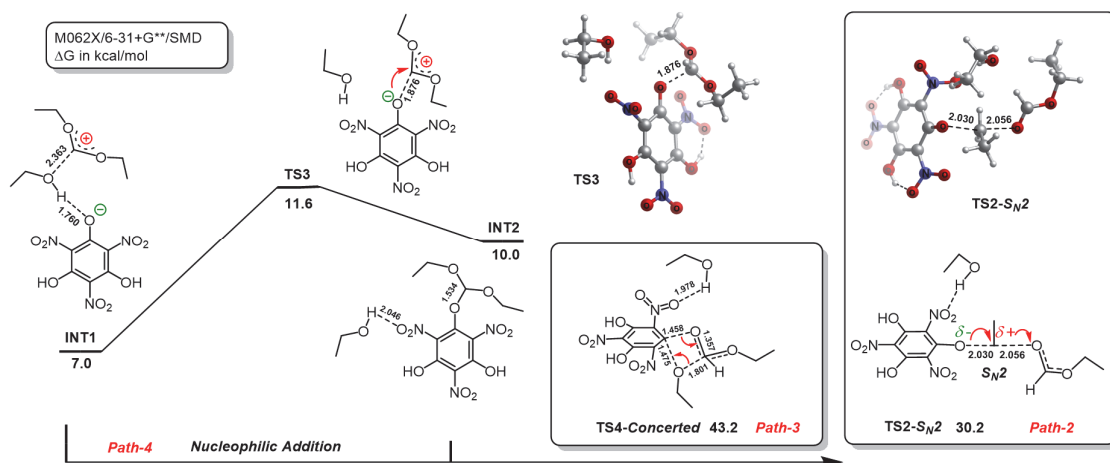


图5 (1) *Path-4*: 亲核加成机理;(2) *Path-3*: 协同反应机理;(3) *Path-2*: S_N2 亲核取代机理; 键长单位: Å. 计算在 M062X/6-31+G**水平上进行

Figure 5 (1) *Path-4*: nucleophilic addition; (2) *Path-3*: the concerted mechanism; (3) *Path-2*: the S_N2 nucleophilic substitution mechanism. Selected bond lengths are in angstroms (Å), calculated at the M062X/6-31+G** level

的优点和必要性. 在 *Path-7* 中(图 8), 进一步考虑了酸催化对反应的影响, 我们使用一分子 TNPG 的酚羟基作为酸对反应进行催化. 我们设想, 在过渡态 **TS6-OH-Cat** 中, 一方面催化剂 TNPG 的酚羟基氧接受乙醇羟基的质子帮助其进攻; 同时, TNPG 酚羟基质子转移到底物要消去的酚羟基氧上以促进其消除. 但是, 计算结果表明, 反应能垒很高. 即使我们完全忽略熵效应, **TS6-OH-Cat** 焓变能垒为 33.4 kcal/mol, 仍明显高于 *Path-5* 中 **TS6** 的能垒. 因此, 乙醇直接取代 TNPG 的酚羟基的机理(*Path-6* 和 *Path-7*)都不如 *Path-5* 有利.

Path-8 中展示的是乙醇取代 TNPG 硝基的反应机理(图 9). 通过过渡态 **TS6-NO₂**, 乙醇羟基氧进攻芳环与硝基相连的碳原子, 消除一分子 HONO. 这个反应能垒较高(58.3 kcal/mol), 该机理可以被排除.

2.1.4 第一步醚化反应最佳路径的总结与分析

总结以上的计算结果, 第一步醚化反应最佳路径由 *Path-1*、*Path-4* 和 *Path-5* 组成(图 10). 从机理上可以分为三步: 第一步(**Step-1**)是一个“酯交换”过程, 苯酚交换了原甲酸三乙酯分子中的一个乙醇(**INT2**). 第二步(**Step-2**)是一个“芳香亲核取代反应(Nucleophilic Aromatic Substitution (S_NAr))”, 一分子乙醇取代了苯环上的原甲酸二乙酯, 生成一醚化产物. 第三步(**Step-3**)是原甲酸二乙酯在酸催化下分解为乙醇和甲酸乙酯. 有意思的是, 从总体上看, 反应是略微热力学不利的, 一醚化之后能量比反应物升高了 0.3 kcal/mol. 按此计算, 这一步反应在达到化学平衡之后, 一醚化中间体的产率低于 50%. 即产物的热力学稳定性和反应物比较并不占优势, 达到平衡后, 产率很低.

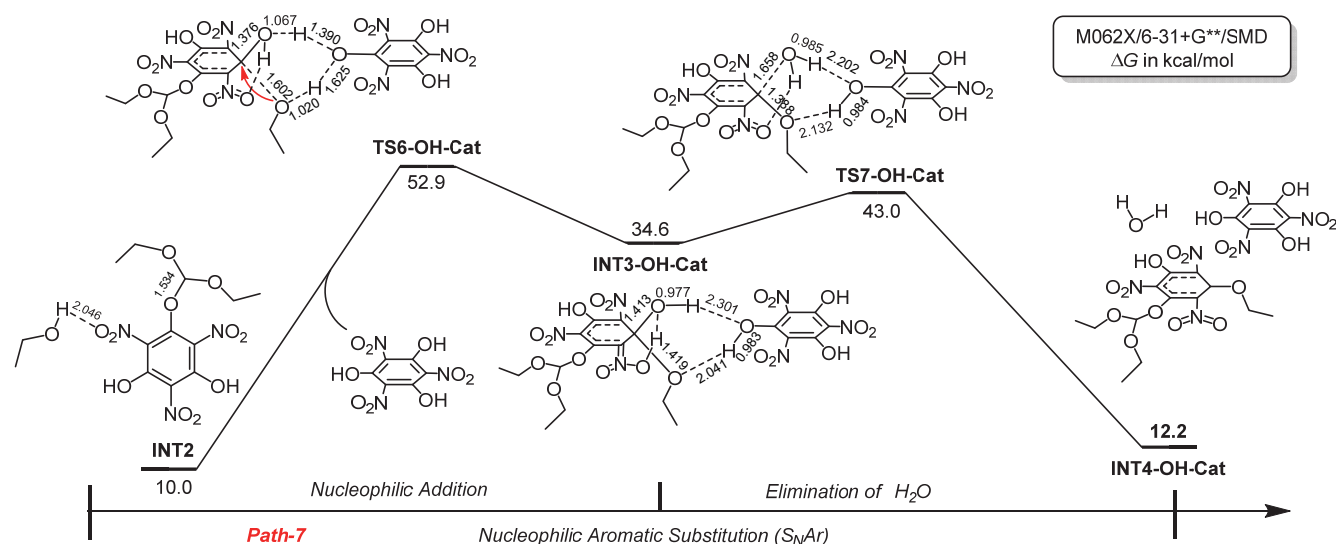


图 8 *Path-7*: 催化的乙醇对酚羟基的芳香亲核取代. 键长单位: Å. 计算在 M062X/6-31+G**水平上进行

Figure 8 *Path-7*: The catalyzed nucleophilic aromatic substitution of phenolic hydroxyl group by ethanol. Selected bond lengths are in angstroms (Å), calculated at the M062X/6-31+G** level

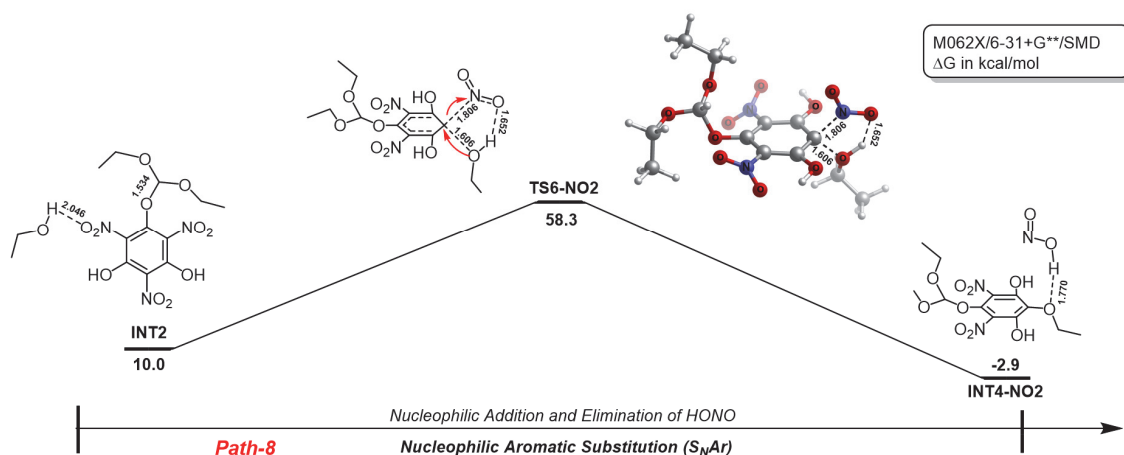


图 9 *Path-8*: 乙醇对硝基的芳香亲核取代. 键长单位: Å. 计算在 M062X/6-31+G**水平上进行

Figure 9 *Path-8*: The nucleophilic aromatic substitution of nitro group by ethanol. Selected bond lengths are in angstroms (Å), calculated at the M062X/6-31+G** level

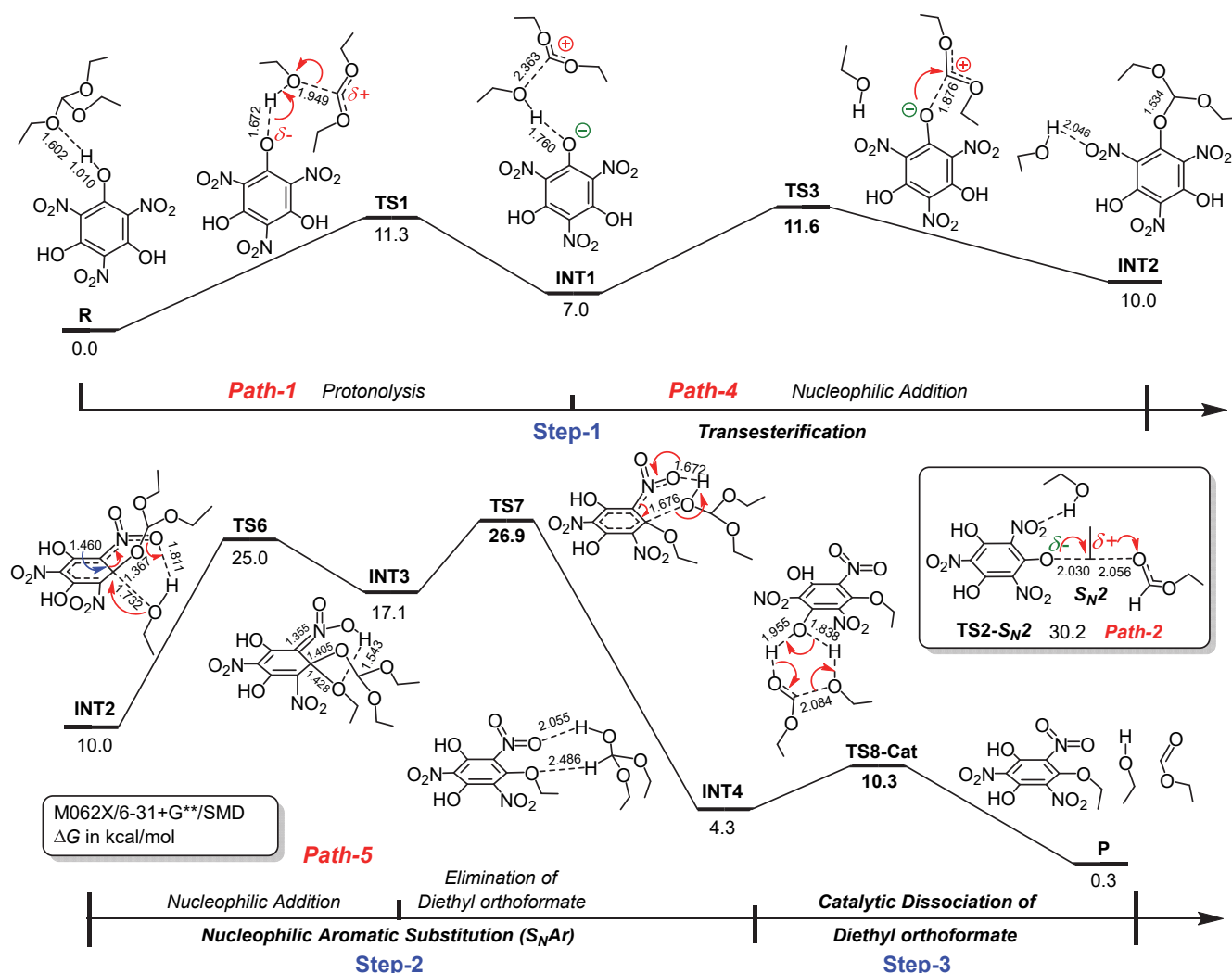


图 10 第一步醚化机理的最优路径. 键长单位: Å. 计算在 M062X/6-31+G**水平上进行

Figure 10 The optimal path of the first step of etherification. Selected bond lengths are in angstroms (Å), calculated at the M062X/6-31+G** level

2.2 第二步和第三步醚化反应机理

基于对第一步醚化机理的全面探索, 我们对第二步和第三步醚化反应进行了计算. 在第一步醚化反应中, 芳香亲核取代过程的 **TS7** 是反应的决速步. 与此不同的是, 在第二步和第三步醚化反应中, **Path-2** 的 S_N2 亲核取代机理变成了最优反应路径(图 11、图 12). 这种反转可做如下理解: 随着苯环上乙氧基数量的增加, 苯环上的电子密度增加, 缺电子程度降低, 因此芳香亲核取代 (**TS6**, **TS7**) 逐渐变得困难. 我们计算了三步醚化对应的中间体 **INT2'**、**Cyc2-INT2'** 和 **Cyc3-INT2'** 芳环上原甲酸酯所连 C 原子的自然键轨道分析(NBO)电荷, 分别为: +0.416, +0.384 和 +0.360^[23]. 此结果支持亲核进攻逐渐变难的观点. 而且, 苯环上乙氧基数量的增加, 也使得芳香亲核取代反应的位阻增大. 相比之下, 苯环上的电子密度增加有利于 S_N2 亲核取代过程, 只有位阻增大

是不利的. 这样, S_N2 亲核取代过程受影响较小, 能垒升高幅度不大, 转变为反应的主要过程.

2.3 总体反应路径讨论

如图 13 所示, 从总体上来看, 醚化反应的反应物和产物处于动态平衡, 产物 **TETNB** 热力学上能量升高了约 2.9 kcal/mol, 没有热力学优势, 在反应体系达到平衡后只占约 1%, 产率很低. 因此, 我们必须采取措施, 移动化学平衡. 在我们的装置中, 通过分馏持续不断地移除副产物乙醇和原甲酸三乙酯, 拉动化学平衡右移, 使得 **TETNB** 不断生成, 最终纯品产率可以达到 90% 以上. 甲酸乙酯沸点为 54.7 °C, 乙醇沸点为 78.3 °C, 原甲酸三乙酯沸点为 146 °C. 反应中加热温度从 120 °C 到 130 °C 逐渐升高, 使能垒较高的第二步和第三步醚化得以顺利进行, 转化为 **TETNB**.

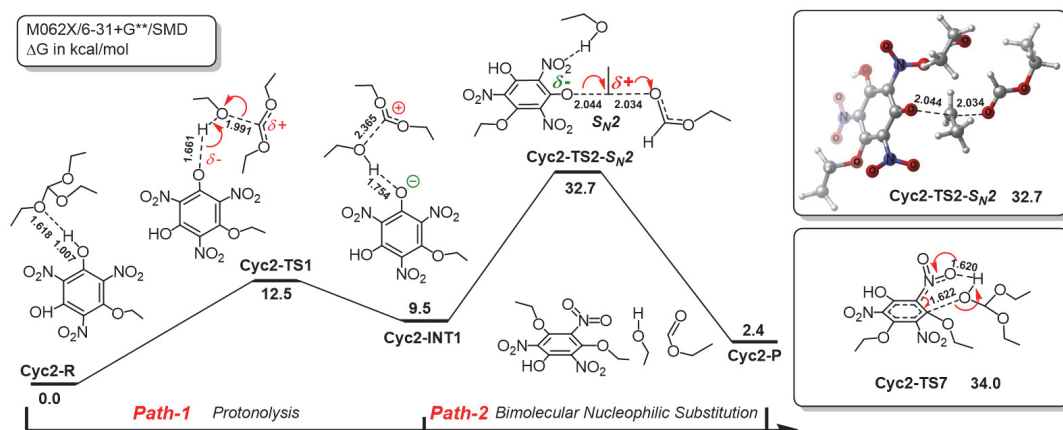


图 11 第二步醚化机理的最优路径. 键长单位: Å. 计算在 M062X/6-31+G**水平上进行

Figure 11 The optimal path of the second step of the etherification. Selected bond lengths are in angstroms (Å), calculated at the M062X/6-31+G** level

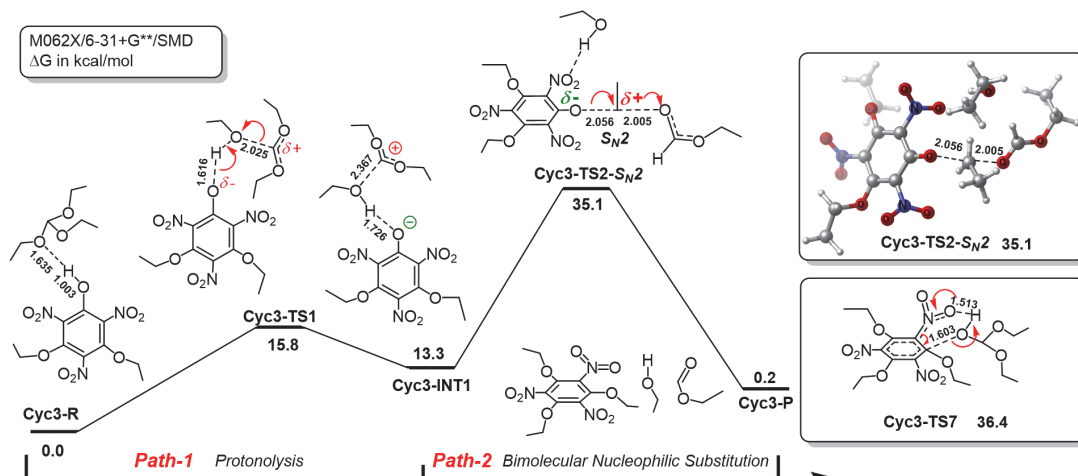


图 12 第三步醚化机理的最优路径. 键长单位: Å. 计算在 M062X/6-31+G**水平上进行

Figure 12 The optimal path of the third step of the etherification. Selected bond lengths are in angstroms (Å), calculated at the M062X/6-31+G** level

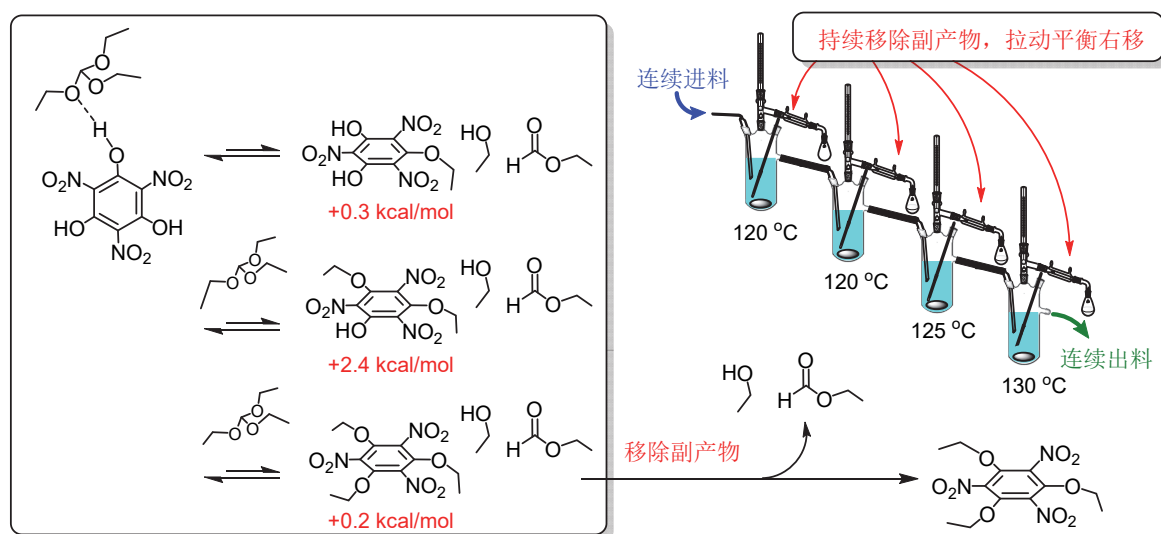


图 13 醚化反应的整体热力学分析和改变化学平衡提高产率的策略

Figure 13 The overall thermodynamics of the etherification reaction and the strategy to drive chemical equilibrium to increase the yield

3 结论

鉴于 TATB 的重要性, 我们对合成 TATB 的关键中间体三乙氧基三硝基苯的连续化合成机理在 M062X/6-31+G**水平上用 Gaussian16 软件进行了理论研究, 阐明了烷基化试剂原甲酸三乙酯进行烷基化的反应机理和关键中间体, 解释了合成实验中要不断除去副产物甲酸乙酯和乙醇的原因。

在质子酸的催化下, 原甲酸三乙酯消除一分子乙醇, 生成二乙氧基碳正离子中间体。由于相邻氧原子的孤对电子可以部分填充到碳正离子的空 p 轨道中, 使得二乙氧基碳正离子中间体非常稳定。该中间体有两种反应模式。第一种模式, TNPG 负离子作为亲核试剂以 S_N2 的方式进攻二乙氧基碳正离子中间体, 取代甲酸乙酯, 攫取乙基碳正离子, 实现烷基化。这种模式中, 二乙氧基碳正离子中间体直接提供了一个乙基碳正离子; 第二种模式, TNPG 负离子和二乙氧基碳正离子中间体进行加成, 生成新的原甲酸三酯, 可以看作酯交换。然后, 乙醇分子经芳香亲核取代(S_NAr), 取代芳环上的原甲酸二乙酯, 实现烷基化。比较而言, 原甲酸二乙酯是一个较好的离去基团。

另外, 这个醚化反应有一个显著特点: 产物的热力学稳定性比反应物略差, 达到化学平衡时产率较低。这就需要不断除去体系里的副产物甲酸乙酯和乙醇, 拉动化学平衡向生成产物的方向移动。

4 计算程序和方法

本文的计算采用 Gaussian16 程序包^[24]和密度泛函理论(DFT)方法进行^[25]。在 M062X/6-31+G**水平上对醚化反应的反应机理进行了系统研究^[26]。使用 SMD^[27]方法和甲酸乙酯考虑了溶剂化效应。对过渡态、中间体及产物的分子结构进行了全优化和振动分析计算, 最终确认了中间体没有虚频, 过渡态有且只有一个虚频。对部分重要反应过程的过渡态进行了内禀反应坐标(IRC)计算^[28], 以确认过渡态连接着正确的反应物和产物。

References

- [1] Bottaro, J. C. *Chem. Ind.* **1996**, 249.
- [2] Wang, W. J. *J. Solid Rocket Technol.* **2003**, 26, 42 (in Chinese). (王文俊, 固体火箭技术, **2003**, 26, 42.)
- [3] Dong, H. S. *Chin. J. Energ. Mater.* **2004**, A01, 1 (in Chinese). (董海山, 含能材料, **2004**, A01, 1.)
- [4] Sikder, A. K.; Sikder, N. *J. Hazard. Mater.* **2004**, 112, 1.
- [5] Huang, H.; Wang, Z. S.; Huang, H. J.; Li, J. S. *Chin. J. Explos. Propellants* **2005**, 28, 9 (in Chinese). (黄辉, 王泽山, 黄亨建, 李金山, 火炸药学报, **2005**, 28, 9.)
- [6] Zhang, J. G.; Qin, J.; Klapötke, T. M. *Chemistry of High Energy Materials*, Beijing Institute of Technology Press, Beijing, **2016** (in Chinese). (张建国, 秦润译, Thomas M Klapötke, 高能材料化学, 北京理工大学出版社, 北京, **2016**.)
- [7] Trache, D.; Klapötke, T. M.; Maiz, L.; Abd-Elghany, M.; DeLuca, L. *T. Green Chem.* **2017**, 19, 4711.
- [8] Huang, H. J.; Huang, H. *Mater. China* **2018**, 37, 889 (in Chinese). (黄亨建, 黄辉, 中国材料进展, **2018**, 37, 889.)
- [9] Rice, S. F.; Simpson, R. L. Lawrence Livermore National Laboratory, Technical Report UCRL-LR-103683, **1990**.
- [10] Dobratz, B. M. Los Alamos National Laboratory, Technical Report LA-13014-H, **1995**.
- [11] Hou, C. H. *Research on TATB-based Blunt Sensitive Explosive Transfer Agents*, The Publishing House of Ordnance Industry, Beijing, **2021** (in Chinese). (侯聪花, TATB 基钝感传爆药研究, 兵器工业出版社, 北京, **2021**.)
- [12] Jackson, C. J.; Wing, J. F. *Amer. Chem. J.* **1887**, 23, 138.
- [13] Moore, J. S.; Morrison, K. D.; Burnham, A. K.; Racoveanu, A.; Reynolds, J. G.; Koroglu, B.; Coffee, K. R. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2024**, 49, e202400014.
- [14] Bellamy, A. J.; Ward, S. J.; Golding, P. A. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2002**, 27, 49.
- [15] Wang, H. C.; Wang, X. J.; Liu, X. X. *Initiators Pyrotech.* **2006**, 5, 30 (in Chinese). (王焕春, 王煊军, 刘祥萱, 火工品, **2006**, 5, 30.)
- [16] Boddu, V. M.; Viswanath, D. S.; Ghosh, T. K.; Damavarapu, R. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 181, 1.
- [17] Straessler, N. A.; Velarde, S. P. *US 2010/0317894 A1*, **2010**.
- [18] Yang, X. B. *M.S. Thesis*, Beijing Institute of Technology, Beijing, **2016** (in Chinese). (杨学斌, 硕士论文, 北京理工大学, 北京, **2016**.)
- [19] Huang, Y. *M.S. Thesis*, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing, **2020** (in Chinese). (黄瑶, 硕士论文, 南京理工大学, 南京, **2020**.)
- [20] Lu, L.; Wu, Y. M. *CN 117466741 A*, **2023** (in Chinese). (吕龙, 吴亚明, *CN 117466741 A*, **2023**.)
- [21] Chakraborty, P.; Roy, S. C. *Green Sustainable Chem.* **2013**, 3, 26.
- [22] Salami, S. A.; Siwe-Noundou, X.; Krause, R. W. *Molecules* **2022**, 27, 4213.
- [23] See supporting information.
- [24] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, 386 F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A. Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J., *Gaussian 16*, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [25] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [26] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215.
- [27] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6378.
- [28] Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363.

(Cheng, F.)