

文章编号:1006-9941(2019)01-0047-06

三种低熔点二异噁唑含能化合物的合成与表征

吴敏杰^{1,2}, 毕福强^{1,2}, 张家荣^{1,2}, 翟连杰^{1,2}, 李祥志^{1,2}, 周彦水^{1,2}, 王伯周^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为研究二异噁唑含能化合物的合成及性能,以二氯乙二肼、炔醇和炔溴为原料,经过[3+2]环化反应、硝化和叠氮化反应合成得到三种低熔点含能化合物:5,5'-二叠氮甲基-3,3'-二异噁唑(2)、3,3'-二异噁唑-5,5'-二亚甲基硝酸酯(4)和3,3'-二异噁唑-4,4',5,5'-四亚甲基硝酸酯(6),总收率分别为66%,67%和64%。利用红外、核磁和元素分析对目标化合物和中间体进行了结构表征;探讨了一C⁺=N—O⁻和C≡C经1,3-偶极环加成反应构建二异噁唑的反应机理。利用DSC和TG研究了化合物(2)、(4)和(6)的热行为。化合物(2)、(4)和(6)的熔点分别为77.46,95.18℃和124.36℃,热分解起始温度分别为179.21,165.34℃和168.69℃。

关键词: 异噁唑;含能化合物;低熔点;合成;表征

中图分类号: TJ55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018071

1 引言

五元氮氧杂环化合物一直是含能材料研究中的一个热点。近年来,氮杂环,特别是多氮杂环化合物备受含能材料研究者的关注,其中一些三唑、四唑类化合物如3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)^[1-4]、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO)^[5-9]等表现出了比较优异的性能。而噁唑、异噁唑化合物作为五元氮氧杂环中一类具有代表性的化合物在农药方面研究^[10-15]较多,在含能化合物中却鲜有报道。最近研究^[16-17]表明,异噁唑类含能化合物由于其特殊结构,使其相关含能化合物可能具有一些较优异的性质,因此这类化合物在含能材料的某些特殊领域可能具有较大的研究和应用价值。2013年,Phillip L等^[18]报道了一种以二氯乙二肼为反应原料一步合成二异噁唑类化合物的方法,使得这类化合物的合成和研究变的更加容易。2016年美国Wingard L A^[17]报道了一种二异噁唑四硝酸酯化合物,其熔点和感度较低,在熔铸炸药和含能增塑剂方面具有一定应用前景,他在同年还报道了^[16]含能化合物

3,3'-二异噁唑-5,5'-二亚甲基硝酸酯,并对其相关性进行了研究。Wingard L A^[17]在2017年又报道了含能化合物3,3'-二异噁唑-4,4',5,5'-四亚甲基硝酸酯的合成及性能,这两种含硝酸酯基团的二异噁唑化合物均具有低熔点、熔化温度与热分解温度差较大等特性,表明这类化合物在熔铸炸药和含能增塑剂方面可能具有较大的研究和应用价值。

为了更进一步深入研究此类化合物的相关性能和合成方法,为其应用鉴定基础,本研究在上述报道的基础上合成了含能化合物3,3'-二异噁唑-5,5'-二亚甲基硝酸酯和3,3'-二异噁唑-4,4',5,5'-四亚甲基硝酸酯,并探索性地合成了新型化合物5,5'-二叠氮甲基-3,3'-二异噁唑,并分析了其热性能。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

二氯乙二肼:分析纯,湖北荆狸化工有限公司;3-溴丙炔、丙炔-3-醇、2-丁炔-1,4-二醇:均为分析纯,天津福晨化学试剂有限公司;甲醇、叔丁醇、正丁醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF):均为分析纯,西安化学试剂厂;NaHCO₃、KHCO₃:均为分析纯,西陇化工(股份)有限公司;硝酸(90%),工业品,西安福晨化学试剂有限公司。

NEXUS 870型傅里叶变换红外光谱仪,美国

收稿日期:2018-03-21;修回日期:2018-06-07

网络出版日期:2018-08-20

基金项目:国家自然科学基金资助(21503162)

作者简介:吴敏杰(1980-),男,博士,副研究员,主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail:wminj@163.com

引用本文:吴敏杰,毕福强,张家荣,等.三种低熔点二异噁唑含能化合物的合成与表征[J].含能材料,2019,27(1):47-52.

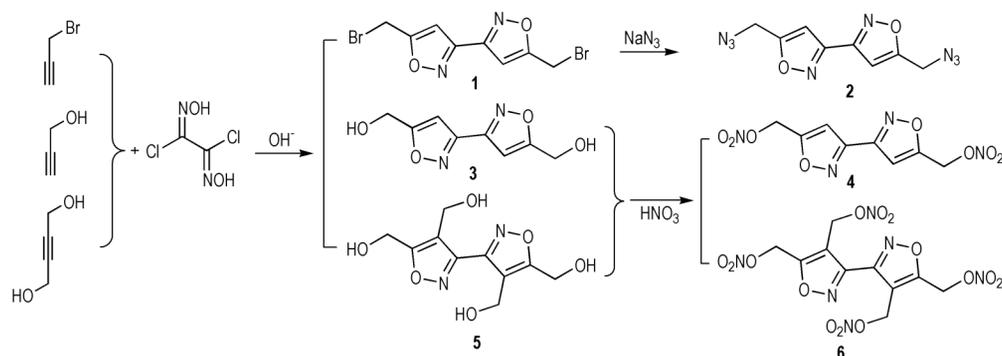
WU Min-jie, BI Fu-qiang, ZHANG Jia-rong, et al. Synthesis and Characterization of Three Low Melting Point Energetic Compounds Based on Bisoxazole[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(1): 47-52.

THERMO NICOLET 公司; AV 500 型 (500 MHz) 超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪, 德国 EXEMETAR 公司。

2.2 合成实验

2.2.1 合成路线

二异噁唑含能化合物的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 The synthetic routes of energetic compounds (2), (4) and (6) based on bisisoxazole

2.2.2 实验过程

2.2.2.1 5,5'-二溴甲基-3,3'-二异噁唑(1)的合成

将叔丁醇 20 mL 加入三口烧瓶, 搅拌下分别加入二氯乙二肟 3.14 g (0.02 mol) 和 3-溴丙炔 3.10 g (0.052 mol), 降温至低于 10 °C, 滴加 KHCO_3 8.6 g (0.086 mol) 的 20 mL 水溶液, 大约 1 h 加完, 加完继续搅拌 4 h, 过滤得淡黄色产物, 化合物(1), 5,5'-二溴甲基-3,3'-二异噁唑 5.1 g, 收率 79%。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3131, 3034 (ν , =C—H), 2976, 2924, 2854 (ν , —C—H), 1595 (ν , C=N), 1425, 1408 (δ_{as} , —C—H), 1380, 1353 (δ_{s} , —C—H), 1241, 1207, 1113, 1071, 1003, 943, 920, 860, 839, 716, 678, 645, 573; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 4.93 (s, 4H, 2CH₂), 7.13 (s, 2H, 2(=CH)); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 55.08 (CH₂), 102.97 (C=C), 154.25 (C=N), 170.33 (C—O); 元素分析 (C₈H₆Br₂N₂O₂, %): 实测值 (计算值) C 29.95 (29.84), H 1.89 (1.88), N 8.67 (8.70)。

2.2.2.2 5,5'-二叠氮甲基-3,3'-二异噁唑(2)的合成

将化合物(1) 0.64 g (0.002 mol) 加入 DMF 10 mL 中, 降温至低于 5 °C 分批加入 NaN_3 0.31 g (0.0048 mol) 的饱和水溶液, 大约 1 h 加完, 保温搅拌 36 h, 将反应液倾入 60 mL 水中, 搅拌 20 min, 过滤得黄色产物, 化合物(2), 5,5'-二叠氮甲基-3,3'-二异噁唑 0.41 g, 收率 83%。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3121 (ν , =C—H), 2924 (ν , —C—H), 2107 (ν , —N₃), 1601 (ν , C=N), 1432, 1422 (δ_{as} , —C—H), 1371, 1342, 1325 (δ_{s} , —C—H), 1289, 1183, 1006, 932, 897, 833, 751, 553; 核磁

光谱: $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 4.83 (s, 4H, 2CH₂), 7.11 (s, 2H, 2(=CH)); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 44.75 (CH₂), 102.60 (C=C), 154.24 (C=N), 169.66 (C—O); 元素分析 (C₈H₆N₈O₂, %): 实测值 (计算值) C 38.92 (39.03), H 2.45 (2.46), N 45.37 (45.52)。

2.2.2.3 5,5'-二羟甲基-3,3'-二异噁唑(3)的合成

将甲醇 190 mL 加入三口烧瓶, 搅拌下分别加入二氯乙二肟 3.14 g (0.02 mol) 和 丙炔-3-醇 5.40 g (0.096 mol), 降温至低于 10 °C, 滴加 NaHCO_3 6.43 g (0.077 mol) 的 50 mL 水溶液, 大约 6 h 加完, 加完继续搅拌 10 h, 过滤得淡黄色产物, 化合物(3), 5,5'-二羟甲基-3,3'-二异噁唑 2.90 g, 收率 74%。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3372 (ν , O—H), 3149 (ν , =C—H), 1596 (ν , C=N), 1441, 1413 (δ_{as} , —C—H), 1301 (δ_{s} , —C—H), 1230, 1195, 1079, 1060, 950, 909, 797, 619, 603; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 4.67 (4H, 2CH₂), 5.79 (2H, 2OH), 6.86 (2H, 2CH); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 55.15 (CH₂), 100.61 (CH), 154.10 (C=N), 175.10 (C—O); 元素分析 (C₈H₈N₂O₄, %): 实测值 (计算值) C 49.15 (48.98), H 4.12 (4.11), N 14.26 (14.28)。

2.2.2.4 3,3'-二异噁唑-5,5'-二亚甲基硝酸酯(4)的合成

将 15 mL 90% 的硝酸加入烧瓶, 冰浴降温至 0 °C, 分批加入化合物(3) 2.0 g, 约 20 min 加完, 加完后保温搅拌 4 h, 将反应液倾入冰水中, 充分搅拌约 10 min 后, 过滤得白色固体粉末产物, 化合物(4), 3,3'-二异噁唑-5,5'-二亚甲基硝酸酯 2.63 g, 收率 90%。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3144 (ν , =C—H), 1661 (ν ,

C=N), 1645(δ_s , -NO₂), 1605(ν , C=C), 1423(δ_{as} , -C-H), 1360(δ_s , -C-H), 1292, 1280, 1260(δ_{as} , -NO₂), 1210, 1075, 1023, 989, 960, 928, 913, 854, 826, 755, 652; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 5.92 (4H, 2CH₂), 7.30 (2H, 2CH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 64.68(2CH₂), 104.87(2CH), 154.23(2C=N), 166.57(2C-O); 元素分析 (C₈H₆N₄O₈, %): 实测值(计算值) C 27.61 (27.53), H 1.85 (1.85), N 19.22 (19.27)。

2.2.2.5 4,4',5,5'-四羟甲基-3,3'-二异噁唑(5)的合成

将 2-丁炔-1,4-二醇 8.23 g (0.096 mol) 加入 120 mL 正丁醇中, 搅拌溶解, 加入 NaHCO₃ 4.02 g (0.048 mol), 加热升温至回流, 滴加二氯乙二肟/正丁醇(3.14 g(0.02 mol)/240 mL)溶液, 约 4 h 加完, 搅拌 20 min, 减压蒸馏除去约 330 mL 溶剂, 降温至室温, 搅拌下加入 400 mL 水, 继续搅拌 30 min, 过滤干燥得淡黄色固体粉末产物, 化合物(5), 4,4',5,5'-四羟甲基-3,3'-二异噁唑 8.57 g, 收率 70%。

IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3404, 3252(ν , O-H), 2980, 2948, 2925, 2870(ν , -C-H), 1624(ν , C=N), 1458, 1420(δ_{as} , -C-H), 1387, 1372, 1358(δ_s , -C-H), 1262, 1240, 1188, 1130, 1048, 1014, 985, 964, 909, 767, 584; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 4.60 (4H, 2CH₂), 4.72 (4H, 2CH₂), 5.01 (2H, 2OH), 5.62 (2H, 2OH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 52.53 (CH₂), 53.77 (CH₂), 116.12 (C(-C)=C), 153.44 (C(-C)=N), 170.71 (C(=C)-O); 元素分析 (C₁₀H₁₂N₂O₆, %): 实测值(计算值) C 47.03(46.88), H 4.73(4.72), N 10.89(10.93)。

2.2.2.6 3,3'-二异噁唑-4,4',5,5'-四亚甲基硝酸酯(6)的合成

将 10 mL 90% 的硝酸加入烧瓶, 冰浴降温, 至 0 °C, 分批加入化合物(5) 1.0 g, 约 1 h 加完, 加完后保温搅拌 4 h, 将反应液倾入冰水中, 充分搅拌约 10 min 后, 过滤得白色固体粉末产物, 化合物(6), 3,3'-二异噁唑-4,4',5,5'-四亚甲基硝酸酯 1.57 g, 收率 92%。

IR (KBr, ν /cm⁻¹): 2972, 2903 (ν , -C-H), 1673(ν , -NO₂), 1461 (δ_{as} , -C-H), 1290, 1279 (δ_{as} , -NO₂), 1200, 1159, 1003, 980, 915, 869, 812, 791, 750, 693, 644, 588; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 5.84 (4H, 2CH₂), 6.05 (4H, 2CH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 63.31 (CH₂), 63.54(CH₂), 111.42(C(-C)=C), 153.37(C(-C)=N),

166.4(C(=C)-O); 元素分析 (C₁₀H₈N₆O₁₄, %): 实测值(计算值) C 27.61 (27.53), H 1.85 (1.85), N 19.22 (19.27)。

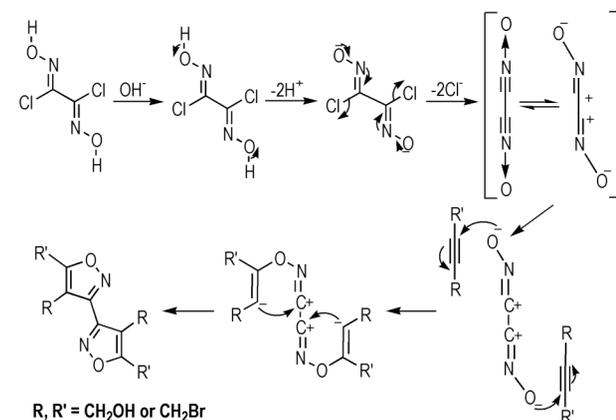
3 结果与讨论

3.1 二异噁唑成环反应机理

文献报道^[19-22], 在弱碱条件下, 氯肟化合物脱去一份子 HCl 生成氧代肟化合物, 本反应中的化合物二氯乙二肟在弱碱作用下, 肟基-OH 上的质子离去, 生成氧负离子, 然后氧负离子上的电子向 O-N 键转移, 形成 N→O, 相应 N 上的孤对电子向 N=C 键上转移的同时, C-Cl 键上的电子向 Cl 转移, 形成 Cl⁻ 离去, 进而形成一个 -C≡N→O 亚稳态配位体系, 该亚稳态配位体系互变为 1,3-偶极子形式 -C⁺=N-O⁻。

然后, 在炔类化合物存在的情况下, O⁻ 上的电子进攻炔键的一个 C 原子, 形成 O-C 键, 炔键上电子向该炔键的第二个 C 原子转移, C≡C 键变成 C=C 键, 使第二个 C 原子带有一对负电荷; 该 C⁻ 原子带着负电荷进攻原肟基的 C⁺ 原子, 形成 C-C 键, 最终, 组成一个异噁唑五元环结构。

二氯乙二肟的两个氯肟基分别与两个炔类化合物同时发生上述 1,3-偶极环加成反应, 从而形成 C-C 键相连的二异噁唑化合物结构。具体见 Scheme 2。



Scheme 2 Cyclization reaction mechanism of bisisoxazole

3.2 成环反应条件讨论

虽然同是[3+2]环化成环反应, 三种二异噁唑的反应条件却各不相同, 为此对这三个成环反应的反应条件进行对比, 二氯乙二肟的投料量均为 0.02 mol, 反应条件见表 1。从表 1 可以看到:

(1) 以端位炔化合物 3-溴丙炔、丙炔-3-醇作为原料的反应温度均低于 10 °C, 而非端位炔化合物 2-丁

炔-1,4-二醇需要加热至 118 °C 才能反应, 反映了端位炔化合物反应活性远远高于非端位炔化合物。

(2) 受原料极性的影响, 极性较小的 3-溴丙炔和 2-丁炔-1,4-二醇分别使用极性较小的叔丁醇和正丁醇, 而极性较大的丙炔-3-醇使用极性较大的甲醇, 以便增加各原料的溶解性, 促进反应进行。

(3) 丙炔-3-醇使用的溶剂量远远大于 3-溴丙炔, 而 2-丁炔-1,4-二醇溶剂量远大于丙炔-3-醇, 这是因为二醇类化合物很容易发生分子间聚合, 所以加大溶

剂量增加分子间距离, 减少分子间聚合发生, 特别是二羟基化合物 2-丁炔-1,4-二醇溶剂量需要更加加大分子间距离阻止分子间聚合。

(4) 在同样反应温度下丙炔-3-醇使用 NaHCO_3 为催化剂, 而 3-溴丙炔使用碱性更强的 KHCO_3 , 并且丙炔-3-醇使用的溶剂量远远大于 3-溴丙炔, 说明丙炔-3-醇的反应活性大于 3-溴丙炔。

综上所述, 这三个反应试剂的反应活性顺序为: 丙炔-3-醇 > 3-溴丙炔 > 2-丁炔-1,4-二醇。

表 1 三个二异噁唑环中间体化合物成环反应条件

Table 1 Cyclization reaction conditions of three bisisoxazole intermediate compounds

compound	reactant	reaction temperature / °C	solvent	solvent volume / mL	catalyzer
(1)	3-bromo-1-propyne	<10	<i>t</i> -butanol	20	KHCO_3
(3)	2-propyn-1-ol	<10	methanol	190	NaHCO_3
(5)	2-butyne-1,4-diol	118 (reflux)	<i>n</i> -butanol	360	NaHCO_3

3.3 二异噁唑含能化合物的热分析

采用 DSC 和 TG 法对化合物 (2)、化合物 (4) 和化合物 (6) 的热分解性能进行研究, 初始加热温度为 25 °C, 加热速率 10 °C·min⁻¹, 见图 1 和图 2。结合图 1 和图 2 可以看出:

(1) 该类化合物均有一个明显的吸热峰存在, 化合物 (2)、化合物 (4) 和化合物 (6) 的吸热峰分别为 77.46 °C, 95.18 °C 和 124.36 °C, 吸热峰温度均较低, 表示这类化合物均有一个较低的熔点。

(2) 该类化合物均有非常特征性的分解放热双峰, 化合物 (2)、化合物 (4) 和化合物 (6) 的分解放热双峰分别在: 238.96 °C 和 346.47 °C, 206.66 °C 和 320.88 °C, 218.54 °C 和 296.26 °C, 说明该类化合物分解是分两步完成: 第一步含能基团, $-\text{N}_3$ 基和 $-\text{ONO}_2$ 基首先分解放出大量的热; 紧接着二异噁唑环开环后的其他键和原子进行分解氧化反应, 放热量小。

(3) 类化合物熔点温度与热分解温度相差较大, 化合物 (2)、化合物 (4) 和化合物 (6) 的熔点与初始分解温度差分别为 101.75, 70.16 °C 和 44.33 °C。表明这类含能化合物在一些特殊领域如熔铸炸药或含能增塑剂方面具有较大的研究前景。

(4) TG 曲线化合物 (4) 与化合物 (6) 几乎重合, 与化合物 (2) 相差较大, 表明此类化合物的热分解特性主要由二异噁唑类化合物上的含能基团的种类决定, 与含能基团的数量关系较小。

(5) 化合物 (2) 的熔点低于化合物 (4) 和化合物

(6), 但是热分解温度大于化合物 (4) 和化合物 (6), 说明叠氮类化合物的熔点低于硝酸酯类化合物, 而叠氮亚甲基化合物热分解温度高于硝酸酯亚甲基类化合物。

综上所述, 二异噁唑类含能化合物具有一些其共有

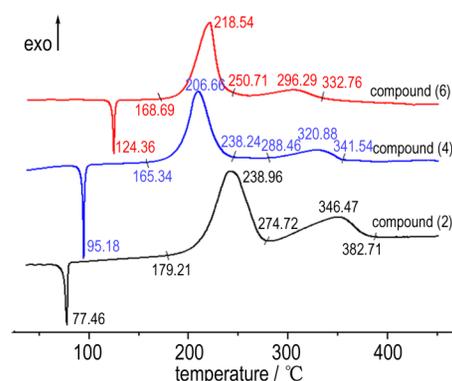


图 1 含能化合物 (2)、(4) 和 (6) 的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of energetic compounds (2), (4) and (6)

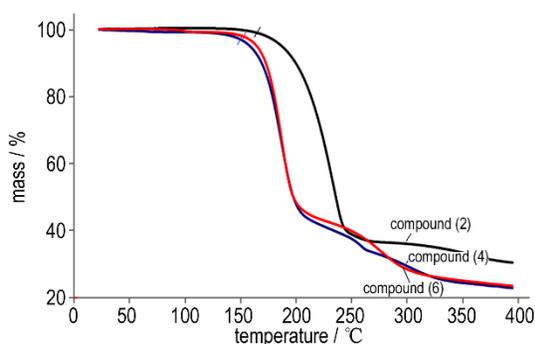


图 2 含能化合物 (2)、(4) 和 (6) 的 TG 曲线

Fig.2 TG curves of energetic compounds (2), (4) and (6)

的特性,这些特性使得其在熔铸炸药或含能增塑剂研究价值和应用价值。但同时这些化合物的特性规律可以为这类化合物的研究和应用的筛选提供相关参考。

4 结论

(1) 以二氯乙二肟为原料,与炔通过[3+2]成环、重氮化取代、硝酸酯化等反应,合成得到了三种二异噁唑类含能化合物化合物:5,5'-二叠氮甲基-3,3'-二异噁唑(2)、3,3'-二异噁唑-5,5'-二亚甲基硝酸酯(4)和3,3'-二异噁唑-4,4',5,5'-四亚甲基硝酸酯(6),用红外、核磁、元素分析等对其进行了鉴定。

(2) DSC和TG热分析表明:化合物(2)、化合物(4)和化合物(6)熔点均较低,分别为77.46, 95.18 °C和124.36 °C,热分解起始温度分别为179.21, 165.34 °C和168.69 °C。

(3) 热分解特性表明,这些化合物熔点温度和热分解温度的温差均较大,在熔铸炸药或含能增塑剂等特殊方面具有较大的研究和应用价值;从这些化合物的合成及特性规律,可为此类化合物的研究和应用的提供参考。

参考文献:

- [1] 马海霞,宋纪蓉,胡荣祖,等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮及其盐的研究概述[J]. 火炸药学报, 2006,29(6):9-15.
MA Hai-xia, SONG Ji-rong, HU Rong-zu, et al. A review on 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one and its salts[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(6): 9-15.
- [2] 汪洪涛,周集义.NTO及其盐的制备、表征与应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006,4(5):25-29.
WANG Hong-tao, ZHOU Ji-yi. Preparation, characterization and application of NTO and its salts[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2006,4(5):25-29.
- [3] 徐容,董海山,孙杰,等. 4-氨基-1,2,4-三唑-NTO盐的晶体结构及性能[J]. 含能材料, 2012,20(1):35-39.
XU Rong, DONG Hai-shan, SUN Jie, et al. Crystal structure and properties of 4-amino-1,2,4-triazole NTO salt[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 35-39.
- [4] 郁卫飞,聂福德,黄辉,等. 类球形NTO的制备及其表征[J]. 含能材料, 2005,13(增刊):4-6.
YU Wei-fei, NIE Fu-de, HUANG Hui, et al. Preparation and characterization of NTO spherical crystals[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005,13(Suppl.):4-6.
- [5] 毕福强,肖川,许诚,等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐的合成与性能[J]. 含能材料, 2014,22(2):272-273.
BI Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014,22(2): 272-273.
- [6] 葛忠学,毕福强. 高能不敏感含能材料-HATO[J]. 含能材料, 2014,22(4):434-435.
GE Zhong-xue, BI Fu-qiang. High energy insensitive energy compound-HATO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272-273.
- [7] 王小军,苏强,陈树森,等. 聚能富氮化合物5,5'-联四唑-1,1'-二氧化物二羟胺合成工艺研究[J]. 火工品, 2014(3):38-41.
WANG Xiao-jun, SU Qiang, CHEN Shu-sen, et al. Synthesis of cumulative nitrogen rich compound of dihydro-xylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate(TKX-50)[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2014(3):38-41.
- [8] 赵廷兴,田均均,李磊,等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺(TKX-50)50克量级制备放大工艺[J]. 含能材料, 2014,22(6):744-747.
ZHAO Ting-xing, TIAN Jun-jun, LI Lei, et al. Up-sizing 50 grams-scale synthesis technology of dihydroxyl-ammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014,22(6):744-747.
- [9] 居平文,凌亦飞,谷玉凡,等. TKX-50合成方法改进[J]. 含能材料, 2015,23(9):887-891.
JU Ping-wen, LING Yi-fei, GU Yu-fan, et al. Improved synthesis of TKX-50 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015,23(9):887-891.
- [10] 江玉亮,韩巧荣,周文龙,等. 3-(2-羟基-4,6-二甲氧基苯基)-5-芳基异噁唑啉的合成及抑菌活性[J]. 高等学校化学学报, 2013,34(9):2120-2124.
JIANG Yu-liang, HAN Qiao-rong, ZHOU Wen-long, et al. Synthesis and antibacterial activities of some 3-(2-hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-5-aryl-isoxazolines [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013,34(9):2120-2124.
- [11] 滕信焕,姜林,周少方,等. 含异噁唑啉的新型2,5-二取代-1,3,4-噁二唑的合成及其杀菌活性[J]. 合成化学, 2012,20(1):73-75.
TENG Xin-huan, JIANG Lin, ZHOU Shao-fang, et al. Synthesis and fungicidal activities of novel 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles containing isoxazolering [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2012,20(1):73-75.
- [12] 张彦珍,刘登科,孙长海,等. 新型异噁唑啉生物的合成及其抗菌活性[J]. 合成化学, 2012,20(4):425-429.
ZHANG Cun-yan, LIU Deng-ke, SUN Chang-hai, et al. Synthesis and antibacterial activities of new isoxazolinederivatives [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2012, 20(4): 425-429.
- [13] 刘冰妮,刘默,刘登科,等. 新型异噁唑啉类化合物的合成及其抗肿瘤活性[J]. 合成化学, 2011, 19(6):734-736.
LIU Bing-ni, LIU Mo, LIU Deng-ke, et al. Synthesis and anti-tumor activities of novel isoxazolecompounds [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2011,19(6):734-736.
- [14] 冯菊红,丁涛,荣霞,等. 新型含异噁唑啉的1,3,5-三嗪类生物的合成及其抗真菌活性[J]. 合成化学, 2016,24(7):561-564.
FENG Ju-hong, DING Tao, RONG Xia, et al. Synthesis and antifungal activities of novel 1,3,5-triazine derivatives containing isoxazolering [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2016, 24(7):561-564.
- [15] 季文文,姜林,滕信焕,等. 取代异(噁)唑甲酰基脲的合成及其抑菌活性[J]. 化学试剂, 2010, 32(1):63-65.
JI Wen-wen, JIANG Lin, TENG Xin-huan, et al. Synthesis and antimicrmatic activities of substituted isoxazolylaclyureasderivatives[J]. *Chemical Reagents*, 2010, 32(1):63-65.
- [16] Wingard L A, Guzman P E, Johnson E C, et al. Synthesis of bi-

- sisoxazole-bis-methylene dinitrate: a potential nitrate plasticizer and melt-castable energetic material[J]. *Chem Plus Chem*, 2016, 82(2):1-5.
- [17] Wingard L A, Johnson E C, Guzman P E, et al. Synthesis of bisoxazoletetrakis(methyl nitrate): a potential nitrate plasticizer and highly explosive material[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017, 2017(13):1765-1768.
- [18] Phillip L P, Timothy U C, Christian G, et al. A click chemistry approach to 5, 5'-disubstituted-3, 3'-bisoxazoles from dichloroglyoxime and alkynes: luminescent organometallic iridium and rhenium bisoxazole complexes[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2013, 78(14):7298-7304.
- [19] Jiang Longqiang, Gao Tao, Li Zhi, et al. Highly regioselective-dipolar cycloadditions of nitrile oxides with α, β -acetylenicaldehydes[J]. *Tetrahedron Letters*, 2016, 57(6):712-714.
- [20] Kesornpun C, Aree T, Mahidol C, et al. Water-assisted nitrile oxide cycloadditions: synthesis of isoxazoles and stereoselective syntheses of isoxazolines and 1, 2, 4-oxadiazoles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 47(30):3997-4001.
- [21] Minuti L F, Memeo M G., Crespi S, et al. Fluorescent probes from stable aromatic nitrile oxides[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016, 2016(4):821-829.
- [22] Siadati S A. The effect of position replacement of functional groups on the stepwise character of 1, 3-dipolar reaction of a nitrile oxide and an alkene[J]. *Verlag Helvetica Chimica Acta*, 2016, 99(4):273-280.

Synthesis and Characterization of Three Low Melting Point Energetic Compounds Based on Bisoxazole

WU Min-jie^{1,2}, BI Fu-qiang^{1,2}, ZHANG Jia-rong^{1,2}, ZHAI Lian-jie^{1,2}, LI Xiang-zhi^{1,2}, ZHOU Yan-shui^{1,2}, WANG Bo-zhou^{1,2}
(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State key laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: To research the synthesis and performances of energetic compounds of bisoxazole, three kinds of energetic compounds with low melting point, 5, 5'-bis(azidomethyl)-3, 3'-bisoxazole (**2**), [3, 3'-bisoxazole]-5, 5'-diylbis-(methylene)dinitrate (**4**) and [3, 3'-bisoxazole]-4, 4', 5, 5'-tetrayl-tetrakis(methylene) tetranitrate (**6**) were synthesized via [3+2] cyclization reaction, nitration and azidation, using dichloroglyoxime, alkynol and propargyl bromide as starting materials, with a yield of 66%, 67% and 64%, respectively, and the structures of target compounds and intermediates were characterized by the means of IR, NMR and elemental analysis. The reaction mechanism of constructing bisoxazole through two reactions of $\text{—C}^+=\text{N—O}^-$ and $\text{C}\equiv\text{C}$ with 1, 3-dipolar cycloaddition was discussed. The thermal behavior of compounds (**2**), (**4**) and (**6**) were studied by DSC and TG. The melting temperature of compounds (**2**), (**4**) and (**6**) are 77.46, 95.18 °C and 124.36 °C. The starting temperature of thermal decomposition are 179.21, 165.34 °C and 168.69 °C, respectively.

Key words: isoxazoles; energetic compound; low melting point; synthesis; characterization

CLC number: TJ55;O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018071