

研究论文

# 金属卟啉仿生催化氧化邻硝基甲苯 绿色合成邻硝基苯甲醛

余远斌, 罗振华, 宋旭锋, 段立丽, 恽 悦, 张天慧  
(北京工业大学绿色化学与精细化工研究所, 北京 100022)

**摘要:** 针对目前邻硝基苯甲醛 (ONBD) 生产方法中存在环境污染和设备腐蚀严重等问题, 研究了一种金属卟啉仿生催化氧气液相氧化邻硝基甲苯 (ONT) 绿色合成邻硝基苯甲醛的新方法。考察了不同金属卟啉催化剂对上述反应的影响, 发现催化剂的中心金属离子种类及环外取代基的种类和位置对催化剂的性能均有不同程度的影响。系统地考察了反应时间、碱浓度、反应温度等因素对反应的影响, 并对反应条件进行了优化。结果表明, 以  $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 T (*o*-Cl) PPZn 为催化剂, 在  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH-甲醇溶液中于  $40^\circ\text{C}$ 、1.5 MPa 的条件下反应 4 h, 邻硝基甲苯的单程转化率可达 47.8%, 邻硝基苯甲醛的选择性和收率分别达到 54.2% 和 25.9%。

**关键词:** 邻硝基苯甲醛; 金属卟啉; 仿生催化; 氧气氧化; 邻硝基甲苯

**中图分类号:** TQ 244.1; O 625.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 0438-1157 (2007) 11-2782-05

## Novel green synthesis of *o*-nitrobenzaldehyde by oxidation of *o*-nitrotoluene with metal porphyrins as biomimetic catalysts

SHE Yuanbin, LUO Zhenhua, SONG Xufeng, DUAN Lili, YUN Yue, ZHANG Tianhui

(Institute of Green Chemistry & Fine Chemicals, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** *o*-Nitrobenzaldehyde (ONBD) is an important intermediate for preparing medicine and fine chemicals. But there are serious problems in present industrial production methods, such as environmental pollution, equipment corrosion, and high energy consumption. A novel green synthesis of *o*-nitrobenzaldehyde by dioxygen oxidation of *o*-nitrotoluene (ONT) with metal porphyrins as catalysts was investigated in order to solve the above problems. The results showed that conversion of *o*-nitrotoluene was up to 47.8%, and the maximum selectivity and yield of *o*-nitrobenzaldehyde were 54.2% and 25.9% respectively under the optimum conditions:  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  of T(*o*-Cl)PPZn catalyst,  $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  of NaOH concentration, and  $40^\circ\text{C}$ , 1.5 MPa for 4 h. The effects of center metal ions and substituents as well as their positions in the ring of porphyrin on the activity and selectivity of the above reaction were also studied, and the results showed that center metal ions and substituents as well as their positions in the ring of porphyrin had very different effects on the activity and selectivity of such a reaction.

**Key words:** *o*-nitrobenzaldehyde; metalloporphyrins; biomimetic catalysis; dioxygen oxidation; *o*-nitrotoluene

### 引 言

邻硝基苯甲醛 (ONBD) 是重要的医药中间体

和有机合成原料, 可用于生产治疗高血压的首选药物硝苯吡啶, 邻硝基苯乙烯类及邻硝基肉桂酸类系列产品以及喹啉环类药物的合成, 也是合成植物生

2006-12-15 收到初稿, 2007-08-20 收到修改稿。

联系人及第一作者: 余远斌 (1965—), 男, 博士, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20576005)。

Received date: 2006-12-15.

Corresponding author: Prof. SHE Yuanbin. E-mail: sheyb@bjut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20576005).

长调节剂吡啶酮的重要原料, 工业上需求量很大。制备邻硝基苯甲醛的方法虽然很多, 但大多采用间接法<sup>[1-5]</sup>。而间接法反应步骤烦琐, 且要用到重金属盐作催化剂和氧化物作氧化剂, 环境污染严重。目前国内工业上主要采用三段法, 即邻硝基甲苯(ONT)侧链卤化水解氧化法, 此法反应步骤多、成本高、环境污染及设备腐蚀严重。因此, 研究开发一种合成路线简单、条件温和、成本低、不对环境构成污染或者少污染、具有高效率和高选择性的合成方法非常迫切并具有重要意义。

众所周知, 生物体内用于调节生命活动的各种生物酶, 如细胞色素 P-450 能够在温和条件下高选择性地活化分子氧, 并催化其氧化烃类等有机物。P-450 是一种含血红素的单加氧酶, 其辅基就是铁卟啉类化合物。因此, 采用金属卟啉类化合物模拟细胞色素 P-450 单加氧酶, 在温和条件下活化分子氧, 实现烃类的催化氧化受到了广泛的关注<sup>[6-11]</sup>。

本课题组前期研究结果表明, 在金属卟啉外环苯基的不同位置引入适当的吸电子基, 或在其轴向引入吸电性配体, 或者采用适当的中心金属离子等均可以显著地改善金属卟啉催化剂的活性和对产物的选择性<sup>[12-14]</sup>。本文设计、合成了两个系列的金属卟啉催化剂, 并系统地研究了这些催化剂催化氧气液相氧化邻硝基甲苯绿色合成邻硝基苯甲醛的新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 金属卟啉催化剂的合成及表征

参考文献 [15-18] 及本课题组前期的研究工作<sup>[14, 19-20]</sup>, 合成了 10 种外环分别被氯、硝基取代的铁、锌的单核以及部分双核的金属卟啉催化剂, 采用红外、紫外、质谱以及顺磁等手段对其结构进行了表征, 表征的结果与上述文献报道的一致。

### 1.2 仿生催化氧气氧化 ONT 合成 ONBD

向 200 ml 高压釜中加入 20 ml 甲醇、0.2 ~ 1.0 mol · L<sup>-1</sup> ONT、0 ~ 6.0 mol · L<sup>-1</sup> NaOH、0 ~ 2.0 × 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup> 不同的催化剂 [如 T(*o*-Cl)PPZn], 在 30 ~ 50℃、0.5 ~ 1.8 MPa 下反应 2 ~ 14 h。反应后加入适量蒸馏水, 经过滤除去催化剂, 再用环己烷萃取未反应完的原料, 取水相加盐酸中和, 过滤得到固体, 通过水蒸气蒸馏提纯, 得到目标产物。

### 1.3 产物的表征

用 Nicolet 红外光谱仪 (KBr 压片)、日本岛津 UV-3100 紫外光谱仪、XT-6 显微熔点测定仪等表征 ONBD 的结构。用 HITACHI L-7100 液相色谱对反应混合物进行定量分析。HPLC 分析条件为: Venusil MP-C<sub>18</sub> 柱; 柱温为 25℃; 流动相为甲醇和水, 二者比例为 50/50; 流速为 0.8 ml · min<sup>-1</sup>; 检测波长为 254 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂结构对 ONT 转化率及 ONBD 选择性和收率的影响

分别考察了浓度为 2.0 × 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup> 的 4 个铁卟啉 T(*o*-Cl)PPFeCl、T(*p*-Cl)PPFeCl、T(*o*-NO<sub>2</sub>)PPFeCl、T(*p*-NO<sub>2</sub>)PPFeCl 和 4 个锌卟啉 T(*o*-Cl)PPZn、T(*p*-Cl)PPZn、T(*o*-NO<sub>2</sub>)PPZn、T(*p*-NO<sub>2</sub>)PPZn 以及 2 个双核铁卟啉 [T(*o*-Cl)PPFe]<sub>2</sub>O、[T(*p*-Cl)PPFe]<sub>2</sub>O 对 ONT 转化率 C<sub>ONT</sub> 及 ONBD 选择性 S<sub>ONBD</sub> 和收率 Y<sub>ONBD</sub> 的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 中心金属离子和环外取代基的种类及位置对反应的影响  
Table 1 Effect of center metal ions as well as kinds and position of substituents in ring on reaction

Entry	Catalyst	C <sub>ONT</sub> /%	S <sub>ONBD</sub> /%	Y <sub>ONBD</sub> /%
1	no	48.8	14.8	7.2
2	T( <i>o</i> -Cl)PPZn	67.7	41.8	28.3
3	T( <i>o</i> -NO <sub>2</sub> )PPZn	64.7	42.0	27.2
4	T( <i>p</i> -Cl)PPZn	75.5	30.9	23.3
5	T( <i>p</i> -NO <sub>2</sub> )PPZn	66.4	32.9	21.9
6	T( <i>o</i> -Cl)PPFeCl	69.1	36.9	25.5
7	T( <i>o</i> -NO <sub>2</sub> )PPFeCl	70.7	33.2	23.5
8	T( <i>p</i> -Cl)PPFeCl	58.7	37.9	22.3
9	T( <i>p</i> -NO <sub>2</sub> )PPFeCl	66.7	32.2	21.5
10	[T( <i>o</i> -Cl)PPFe] <sub>2</sub> O	73.4	37.1	27.2
11	[T( <i>p</i> -Cl)PPFe] <sub>2</sub> O	61.9	37.5	23.2

Note: Catalyst concentration 2.0 × 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup>; oxygen pressure 1.5 MPa; reaction temperature 35℃; reaction time 10 h; NaOH concentration 5.0 mol · L<sup>-1</sup>; methanol as solvent.

从表 1 中可以看出, 所有催化剂均有活性, 且表现出较高的选择性; 取代基相同时, 中心金属离子种类对其催化活性有影响, 除 T(*p*-Cl)PPZn 活性最高、选择性最差外, 其余的都是铁卟啉比锌卟啉的活性高。卟啉环外取代基的位置对金属卟啉催化氧化性能影响很大。对于单核铁卟啉, 邻位取代的催化剂活性高于对位取代的活性, 而且氯取代的活性低于硝基取代的活性; 而对于锌卟啉, 则是对

位取代的活性高于邻位取代的活性，而且氯取代的活性高于硝基取代的活性。有关这两点的深入研究见文献 [21-22]。当中心金属离子均为铁时，双核铁卟啉比单核铁卟啉的催化活性高。其中 T(*o*-Cl)PPZn 同时具有较高的活性和选择性，且用其催化邻硝基甲苯氧化所得邻硝基苯甲醛的收率最高。因此，下面的各项研究中均选择 T(*o*-Cl)PPZn 作为催化剂。双核铁卟啉的活性略高于单核铁卟啉。其原因可能是双核铁卟啉比单核铁卟啉有着不同的催化氧化机理。基于 Ellis 等<sup>[10-11]</sup>提出的催化循环机理，本课题组提出了新的解释<sup>[23]</sup>，如图 1 所示。

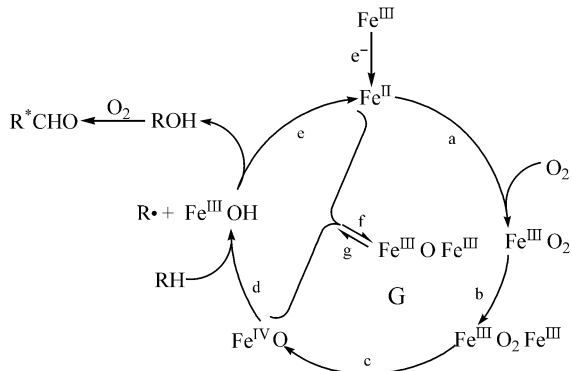


图 1 单核和双核铁卟啉的假设催化机理  
Fig. 1 Catalytic cycle mechanism of mono-and bi-nuclear iron porphyrins

从图 1 可以看出，单核铁卟啉的作用机理是先由三价卟啉转变为二价、接着经过吸氧形成超氧配合物 (a)、过氧配合物 (b)、氧氧断裂 (c) 等一系列变化生成活性物种 (TPP)Fe(IV)O，而此活性物种可能与二价铁卟啉 (TPP)Fe(II) 发生副反应生成活性很低的单氧双核铁卟啉 Fe(III)OFe(III) (f)。而双核铁卟啉的作用机理则可能是双核铁卟啉催化剂 G 通过上述副反应的逆反应 (g) 直接分解得到催化循环中的活性物种 (TPP)Fe(IV)O 和二价铁卟啉 (TPP)Fe(II)。这种作用机理有利于双核金属卟啉发生催化作用。因此，双核卟啉铁可能显示出比单核铁卟啉更高的催化活性。

## 2.2 反应时间对 ONT 转化率、ONBD 选择性及收率的影响

选择适量的四-(邻-氯苯基) 锌卟啉催化剂，在相同的温度和压力下，考察了 2~14 h 不同反应时间对 ONT 转化率  $C_{ONT}$ 、ONBD 选择性  $S_{ONBD}$  及收率  $Y_{ONBD}$  的影响。结果如图 2 所示。

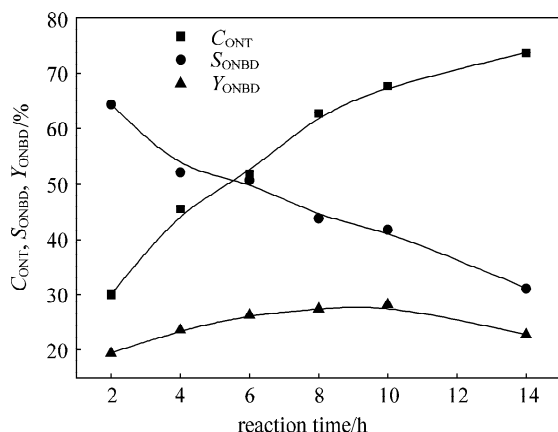


图 2 反应时间对 ONT 转化率及 ONBD 选择性和收率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on  $C_{ONT}$ ,  $S_{ONBD}$  and  $Y_{ONBD}$

(reaction conditions: catalyst concentration  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; oxygen pressure 1.5 MPa; reaction temperature 35 °C; NaOH concentration  $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; methanol as solvent)

从图 2 中可以看出，ONT 转化率  $C_{ONT}$  随着反应时间的延长而增加，而 ONBD 的选择性  $S_{ONBD}$  则随着反应时间的延长而下降，收率  $Y_{ONBD}$  则随着反应时间的延长在 10 h 增至最大值，接着开始迅速下降，即短的反应时间有利于醛的生成。这是由于随着反应时间的延长，反应物 ONT 不断消耗，转化率会不断增加，而 ONBD 的选择性和收率也增加到最大。继续延长时间则会使生成的醛发生深度氧化生成邻硝基苯甲酸以及其他副产物，结果使 ONBD 的选择性和收率下降。适宜的反应时间应为 2~6 h。

## 2.3 碱浓度对目标反应的助催化作用

选择适量的四-(邻-氯苯基) 锌卟啉催化剂，在相同的温度、压力和时间下，考察了 NaOH 浓度在 0~6.0 mol·L<sup>-1</sup> 范围内变化时对 ONT 转化率  $C_{ONT}$ 、ONBD 选择性  $S_{ONBD}$  及收率  $Y_{ONBD}$  的影响。结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出，当反应体系中没有 NaOH 时，目标产物几乎不生成，说明碱的作用比较重要；而且反应物的转化率随着碱浓度的增加而迅速增加；而产物的选择性和收率随着碱浓度的增加而先升高后降低，且从 0 增加到 5.0 mol·L<sup>-1</sup> 时，产物的收率和选择性达到最大值；再继续增加碱浓度时，产物的选择性则急速下降，相应的收率也呈

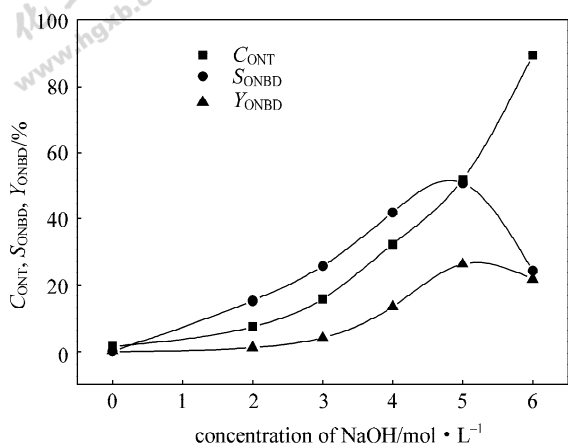


图 3 NaOH 浓度对 ONT 转化率和 ONBD 选择性及收率的影响

Fig. 3 Effect of NaOH concentration on  $C_{\text{ONT}}$ ,  $S_{\text{ONBD}}$  and  $Y_{\text{ONBD}}$

(reaction conditions: catalyst concentration

$2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; oxygen pressure 1.5 MPa; reaction temperature 35 °C; reaction time 6 h; methanol as solvent)

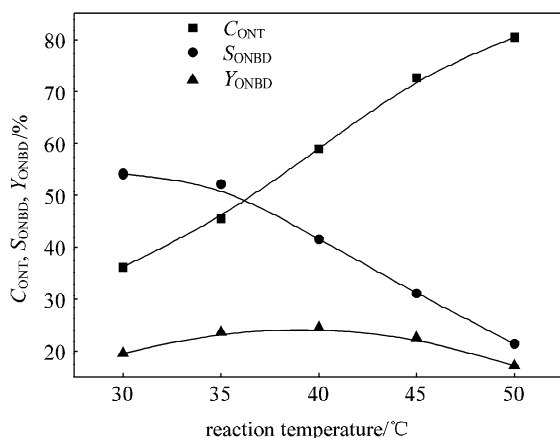


图 4 反应温度对 ONT 转化率及 ONBD 选择性和收率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on  $C_{\text{ONT}}$ ,  $S_{\text{ONBD}}$  and  $Y_{\text{ONBD}}$

(reaction conditions: catalyst concentration

$2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; oxygen pressure 1.5 MPa; reaction time 4 h; NaOH concentration 5.0 mol · L<sup>-1</sup>; methanol as solvent)

下降趋势。故反应最适宜的碱浓度为 4.0~5.0 mol · L<sup>-1</sup>。进一步的机理研究结果<sup>[24-25]</sup>表明, NaOH 在反应中起着助催化剂的作用, 其对本反应的助催化作用是非常重要和明显的。强碱的参与, 使反应物形成醌式假酸结构, 有利于失去一个质子, 促使氧化反应顺利进行。

## 2.4 反应温度对 ONT 转化率、ONBD 选择性及收率的影响

选择适量的四-(邻-氯苯基) 锌卟啉催化剂, 在相同的压力和时间下, 考察了温度在 30~50 °C 范围内变化时对 ONT 转化率  $C_{\text{ONT}}$ 、ONBD 选择性  $S_{\text{ONBD}}$  及收率  $Y_{\text{ONBD}}$  的影响。结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出, ONT 转化率  $C_{\text{ONT}}$  随着反应温度的升高而迅速增加; 而 ONBD 的选择性  $S_{\text{ONBD}}$  却随着反应温度的升高而迅速下降, 相应的收率  $Y_{\text{ONBD}}$  则随着温度的升高先增至最大值, 超过 40 °C 后就开始下降。上述现象说明低的反应温度有利于醛的生成; 而反应温度过高, 反应副产物增多, 甚至产生焦油, 不利于邻硝基苯甲醛的生成。因此针对该催化体系适宜的反应温度应为 35~40 °C。

## 3 结 论

(1) 研究了一种金属卟啉仿生催化氧气液相选择氧化邻硝基甲苯制取邻硝基苯甲醛的新方法。发现以  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 T(o-Cl)PPZn 为催化

剂, 在  $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH-CH<sub>3</sub>OH 溶液中, 于 40 °C、1.5 MPa 氧压下反应 4 h, 邻硝基甲苯的单程转化率可达 47.8%, 邻硝基苯甲醛的选择性和收率分别达到 54.2% 和 25.9%。

(2) 考察了不同结构金属卟啉催化剂对上述反应的催化性能, 发现所有催化剂对上述反应均有催化活性, 其中 T(o-Cl)PPZn 具有较高的活性和选择性, 收率也最高。且中心金属离子、取代基的种类及取代位置以及轴向氯配体等均对催化活性及选择性有影响, 双核铁卟啉比单核铁卟啉的活性更高。

(3) 通过考察反应时间、碱浓度和反应温度对原料转化率和产物收率的影响, 发现适宜的反应时间应为 2~6 h, 碱浓度应为  $4.0 \sim 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应温度应为 35~40 °C。

## References

- [1] Li Anxiang (李安祥), Zhang Bencai (张本才), Li Baolin (李宝林). A review on methods of producing *o*-nitrobenzaldehyde. *Modern Chemical Industry* (现代化化工), 1992, **12** (4): 49-50
- [2] Lozar J J, Savall A J. Oxidation of *o*-nitrotoluene bucerium methanesulfonate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34** (9): 3149-3153
- [3] Marti H R, Gnehm R. Process for producing *o*-nitrobenzaldehyde: US, 4463195. 1984
- [4] Holm B. Method for the manufacturing *o*-and

- p*-nitrobenzaldehyde; US, 4605777, 1986
- [5] Ren Qian (任谦). The compound of *o*-nitrotoluene with nitrification. *Journal of Taizhou Polytechnical Institute* (泰州职业技术学院学报), 2004, **1**: 27-28
- [6] Tagliatesta P, Pastorini A. Remarkable selectivity in the cyclopropanation reactions catalyzed by a halogenated iron mesotetraphenylporphyrin. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **198**: 57-61
- [7] Guo C C, Peng Q J, Liu Q, Jiang G F. Selective oxidation of ethylbenzene with air catalyzed by simple  $\mu$ -oxo-dimeric metalloporphyrins under mild conditions in the absence of additives. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **192**: 295-302
- [8] Haber J, Matachowski L, Pamin K, Poltowicz J. The effect of peripheral substituents in metalloporphyrins on their catalytic activity in Lyons system. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **198**: 215-221
- [9] Yuan Y, Ji H B, Chen Y X, Han Y, Song X F, She Y B, Zhong R G. Oxidation of cyclohexane to adipic acid using Fe-porphyrin as a biomimetic catalyst. *Org. Process Res. & Dev.*, 2004, **8**: 418-420
- [10] Ellis P E Jr, Lyons J E. Selective air oxidation of alkanes catalyzed by halogenated metalloporphyrins//Symposium on Oxygen Activation in Catalysis Presented before the Division of Petroleum Chemistry. Boston, 1990
- [11] Lyons J E, Ellis P E Jr, Myers H K Jr. Halogenated metalloporphyrin complexes as catalysts for selective reactions of acyclic alkanes with molecular oxygen. *J. Catalysis*, 1995, **155**: 59-73
- [12] Song Xufeng (宋旭锋), Ji Hongbing (纪红兵), Zhou Xiantai (周贤太), She Yuanbin (余远斌). Study on process of preparing *o*-nitrobenzoic acids from *o*-nitrotoluene with biomimetic catalysts by dioxygen oxidation. *Fine Chemicals* (精细化工), 2004, **21** (6): 91-93
- [13] Song Xufeng, She Yuanbin, Ji Hongbing, Zhang Yanhui. Highly efficient, mild, bromide-free and acetic acid-free dioxygen oxidation of *p*-nitrotoluene to *p*-nitrobenzoic acid with metal phthalocyanine catalysts. *Org. Process Res. Dev.*, 2005, **9** (3): 297-301
- [14] Wang Lanzhi, She Yuanbin, Zhong Rugang, Ji Hongbing, Zhang Yanhui, Song Xufeng. A green process for oxidation of *p*-nitrotoluene catalyzed by metalloporphyrins under mild conditions. *Org. Process Res. Dev.*, 2006, **10** (4): 757-761
- [15] Guo Cancheng (郭灿城), He Xingtao (何兴涛), Zou Gangyao (邹纲要). A novel synthesis method of tetraphenyl porphyrins and derivatives. *J. Organic Chemistry* (有机化学), 1991, **11**: 416-419
- [16] Guo Cancheng, Song Jianxin, Chen Xinbin, Jiang Guofang. A new evidence of the high-valent oxo-metal radical cation intermediate and hydrogen radical abstract mechanism in hydrocarbon hydroxylation catalyzed by metalloporphyrins. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **157**: 31-40
- [17] Guo Cancheng, Huang Guan, Li Zhipeng, Song Jianxin. Study of the selective catalysis of metalloporphyrins for 2-methyl-butane oxidation with PHIO under mild conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **170**: 43-49
- [18] Li Zhongfang (李忠芳), Wang Suwen (王素文), Wang Jixiao (王纪孝), Wang Yaquan (王亚权), Wang Yuxin (王宇新). Metal ion as template use synthesis of metalloporphyrin complexes. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2003, **19** (7): 691-698
- [19] She Yuanbin (余远斌), Zhou Xiantai (周贤太), Zhong Rugang (钟儒刚), Ji Hongbing (纪红兵), Zhang Yanhui (张燕慧), Song Xufeng (宋旭锋), Chen Yixia (陈一霞), Wang Lanzhi (王兰芝), Yuan Ying (袁营), Fan Lili (范莉莉), Xu Weiwei (徐未未), Han Yong (韩勇). Application and prospect of metalloporphyrin biomimetic-catalysis in green synthesis of fine organic intermediates//Green Emerging Technologies in Fine Chemicals. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 64-73
- [20] Wang Lanzhi (王兰芝), She Yuanbin (余远斌), Xu Weiwei (徐未未), Zhang Yanhui (张燕慧), Ji Hongbing (纪红兵). Research of metalloporphyrins as mimic enzyme catalysts. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2005, **17** (4): 678-685
- [21] Zhang Yanhui (张燕慧), She Yuanbin (余远斌), Zhong Rugang (钟儒刚), Zhou Xiantai (周贤太), Ji Hongbing (纪红兵). Studies on the correlation between molecular frontier orbital energy and catalytic activity of cobalt porphyrins. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), 2004, **62** (22): 2228-2232
- [22] Wang Lanzhi (王兰芝), She Yuanbin (余远斌), Zhong Rugang (钟儒刚), Zhang Yanhui (张燕慧), Ji Hongbing (纪红兵). Relationship between structure and catalytic activity of chloro-iron tetraphenylporphyrin compounds. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (6): 1319-1345
- [23] She Yuanbin (余远斌), Fan Lili (范莉莉), Zhang Yanhui (张燕慧), Song Xufeng (宋旭锋). Novel technology for green synthesis of *p*-nitrobenzaldehyde with metalloporphyrins as biomimetic catalysts. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (12): 2032-2037
- [24] She Yuanbin (余远斌), Zhang Shufen (张淑芬), Yang Jinzong (杨锦宗). Study on co-catalysis of NaOH for dioxygen oxidation of *p*-nitrotoluene. *J. Dalian University of Technology* (大连理工大学学报), 1999, **39** (1): 56-59
- [25] She Yuanbin (余远斌), Zhang Shufen (张淑芬), Yang Jinzong (杨锦宗). Study on mechanism of dioxygen oxidation of *p*-nitrotoluene to *p*-nitrobenzoic acid. *J. Beijing University of Technology* (北京工业大学学报), 1999, **25** (1): 27-31