

绿色自由基硝化研究进展

宋靳红¹, 周智明²

1. 北京理工大学珠海学院化工与材料学院, 广东珠海 519088
2. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081

摘要 硝化反应是合成医药、炸药、染料、农药等的重要反应。综述了非传统硝酸体系硝化的新型绿色自由基硝化反应的研究进展, 主要包括: $\text{NO}_2 + \text{N}$ -羟基邻苯二甲酰亚胺 (NHPI) 硝化体系、 $\text{NO}_2 + \text{O}_3/\text{O}_2 +$ 无机催化剂硝化体系。分别介绍了这两种硝化剂体系的发展历程及其参与的硝化反应的机理和应用情况, 以及一些新近其他自由基硝化反应的机理及应用。分析表明, 自由基反应过程中, 可能优先生成 C 自由基, 选择性地生成 C-硝基化合物, 为杂环化合物选择性 C 硝化提供一种有效的方法。绿色自由基硝化环境友好、原子经济性良好, 具有较好的发展前景。

关键词 硝化; 自由基反应; 绿色硝化

中图分类号 O621.3

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.34.013

Advances of Green Radical Nitration

SONG Jinhong¹, ZHOU Zhiming²

1. School of Chemical Engineering and Material Science, Beijing Institute of Technology, Zhuhai, Zhuhai 519088, Guangdong Province, China
2. School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract The nitration reaction is an important reaction in synthesis of medicine, explosives, dyes, pesticides, and it plays a very important role in organic synthesis. Advances of the new green radical nitration are introduced. The new non-traditional nitric acid nitration systems mainly include two types: $\text{NO}_2 + \text{N}$ -hydroxyphthalimide (NHPI) nitration system, and $\text{NO}_2 + \text{O}_3/\text{O}_2 +$ inorganic catalyst nitration systems. The development, mechanism and application of the two nitration systems with different nitrating agents are also introduced. Moreover, the mechanism and application of some recent radical nitration reactions are summarized. Green radical nitration is not only environmentally friendly but also has high atom economy and selectivity, offering the possibility of selective nitration of C atoms in heterocyclic compounds. The new green radical nitration is expected to become a valuable trend in the research of nitration.

Keywords nitration; free-radical reaction; green nitration

0 引言

硝化反应指在硝化剂的作用下, 向有机化合物分子中引入硝基的反应^[1]。硝化反应是最普遍和最早发现的有机反应之一, 是合成医药、炸药、染料、农药等的重要反应。硝基是使含能材料具有爆炸性的最重要的官能团, 因此在含能材料领域中的合成中几乎都涉及到硝化反应。

传统硝化反应^[2]通常使用硝酸混酸或硝酸酐作为硝化剂, 该工艺的缺点主要表现为:

(1) 原子经济性不高。高温和强氧化环境导致副反应不可避免, 严重影响了目标产物的收率。

(2) 环境污染严重。硫酸作为液体酸催化剂, 使硝酸产生具有强硝化活性的 NO_2^+ , 但该方法会产生大量有毒有害的废物和废酸, 造成环境污染。

(3) 能耗大, 流程多, 设备投资费用高。

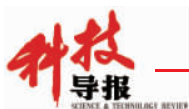
20 世纪 90 年代以来, 硝化反应开始从传统硝化方法向清洁绿色方向发展。希望可以建立新的硝化方法, 提高反应选择性、原子经济性、环境友好性、从源头减少有机副产物产生, 避免大量废酸污染。因此, 寻求环境上较清洁的选择性硝化试剂和催化剂, 并按需求控制所需产品已具有可实现性。

自由基硝化反应体系无酸, 原子经济性高, 副反应少, 可

收稿日期: 2013-06-13; 修回日期: 2013-10-14

基金项目: 北京理工大学珠海学院教师科研基金项目 (2012JS07)

作者简介: 宋靳红, 博士, 研究方向为应用化学, 电子邮箱: song_jh@zhit.com



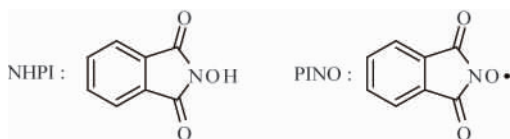
以称得上是一种绿色清洁硝化反应。目前,自由基硝化反应所使用的硝化剂体系主要都以氮氧化物作为核心硝化剂^[10-40],主要有: $\text{NO}_2 + \text{NHPI}$ (有机化合物催化剂), $\text{NO}_2 +$ 无机催化剂 (固体酸、分子筛、沸石等), 以及少数其他可以原位产生 NO_2 自由基的硝化剂等。

1 $\text{NO}_2 + \text{NHPI}$ 硝化体系

1.1 NHPI 催化硝化体系

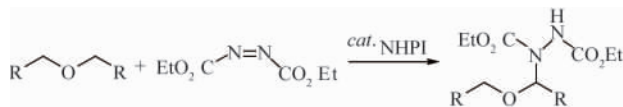
该催化体系是在 N-羟基邻苯二甲酰亚胺 (NHPI) 催化下, NO_2 作为硝化试剂进行硝化的反应, 其中关键催化剂 NHPI 可以原位生成邻苯二甲酰亚胺 N-氧自由基 (PINO), 从而引发整个自由基反应。NHPI 和 PINO 的分子结构为

NHPI 最早作为催化剂应用于有机合成中是在 1977 年,



Grochowski 等^[13]将 NHPI 做为醚与偶氮二甲酸二乙酯加成反应中的催化剂参与反应。

1983 年, Masui 等^[14]将 NHPI 应用于二级醇电化学氧化为



酮的反应中, 随后又将此方法推广应用于苯基化合物、烯烃、胺类、内酰胺等化合物的电化学氧化。

自 1990 年以来, Ishii 等^[5-14]对 NHPI 体系催化自由基反应做了大量研究, 他们最初将 NHPI 应用于催化以 O_2 作为氧化剂的新型自由基有氧氧化体系中, 氧化醇得到酮^[5](图 1)。

近 20 多年来, Ishii 等^[6]除将 NHPI 催化的自由基氧化的

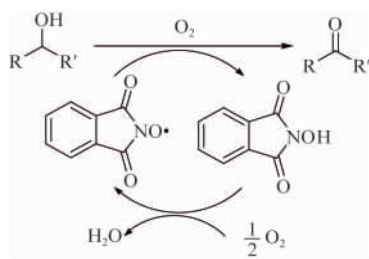


图 1 非电化学条件下 NHPI 催化的有氧氧化
Fig. 1 Aerobic oxidation catalyzed by NHPI under non-electrolytic conditions

底物类型推广到低级链烷烃、金刚烷等多环烷烃、烷基苯、二醇、二芳烃^[7]及异丙基稠环芳烃^[8]等, 还将自由基反应应用于

烷烃与 CO 和 O_2 羧基化^[9], 烷烃与 NO_2 硝化^[10], 烷烃与 SO_2/O_2 磺化氧化^[11], C—C 偶联^[12], 环烷烃合成内酰胺^[13]等。

本文主要关注自由基硝化反应, 这是一种新型绿色硝化技术。传统硝化中使用的硝化剂多数为硝酸混酸, 硝酸酐等, 不仅产生废酸污染环境, 而且还有较大的危险性和不稳定性。自由基硝化过程, 避免了酸的使用, 不会产生废酸, 同时反应条件温和, 原子经济性高, 副反应少, 对那些对酸敏感的底物的硝化提供了适宜的条件。

传统饱和脂肪烃类的硝化使用硝酸作为硝化剂, 相对于芳香烃来说, 脂肪烃不仅反应活性低, 而且选择性差。在硝化过程中, 发生 C—H 键断裂比较困难, 所以往往在较高的温度下进行, 而较高温度又会使 C—C 键也发生断裂, 从而生成杂乱的副产物, 不宜控制。NHPI 催化的自由基硝化则使得硝化反应在温和的条件下实现, 同时提高反应选择性, 减少副产物。

1.2 硝化机理

2001 年, Ishii 等^[10]成功实现了环己烷、正己烷、金刚烷及其衍生物等高级烷烃的自由基硝化, 并经过理论及实验数据分析, 提出了 NHPI 催化的 NO_2 自由基硝化反应机理: NHPI 在 NO_2 条件下原位产生 PINO 自由基和亚硝酸, PINO 再夺去饱和烷烃的氢原子, 产生相应的烷基自由基, 这时烷基自由基与 NO_2 反应生成硝基烷烃, 过程中生成的亚硝酸分解生成 NO , NO 再被 O_2 氧化成 NO_2 从而实现循环利用(图 2)。

用 HNO_3 替代 NO_2 同样可以实现自由基硝化, 而且 HNO_3

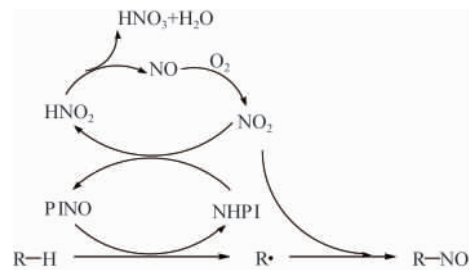


图 2 NHPI 催化的 NO_2 /空气硝化烷烃的可能路径
Fig. 2 A possible pathway for the NHPI-catalyzed alkane nitration with NO_2 under air

比气态或液态 NO_2 易于控制和获得, 适用于那些对酸不敏感的烃类^[14]。此反应机理如图 3 所示。

1.3 应用及改进

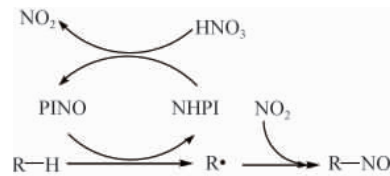


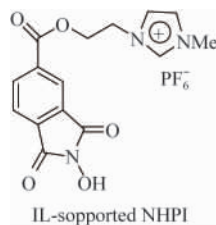
图 3 NHPI 催化 HNO_3 硝化烷烃的可能路径
Fig. 3 Possible nitration path of alkanes with nitric acid catalyzed by NHPI

2001年,Ishii等^[10]成功实现了环己烷、正己烷、金刚烷及其衍生物等高级烷烃的自由基硝化。首次将NHPI催化的NO₂硝化应用于高级烷烃,并且是首次在温和的条件下实现这类烷烃的硝化反应。

随后几年中,Ishii等^[11-13]进行了此反应的底物扩展,条件改进等方面的研究。底物从简单烷烃如丙烷、正/异丁烷、环戊烷到较高级的烷烃如环己烷、环辛烷、金刚烷及其衍生物、烷基苯等。在这些烷类的硝化中,二级C比一级C更易于被硝化,具有较高的反应选择性。值得一提的是,在烷基苯类芳香族化合物的硝化中,得到的是侧链硝化产物,而不是传统硝化方法所得到的苯环硝化产物,这也是自由基反应明显区别于传统混酸硝化反应的地方。

在条件改进方面,文献[15]尝试使用了NHPI的类似物N-乙酰氧基邻苯二甲酰亚胺(NAPI)作为催化剂,发现在开始阶段NAPI的催化比NHPI慢,产率低;但是随着反应进行经过一定的时间后,NAPI催化的产率会逐渐提高,最后会高于NHPI。由于反应过程中,NAPI需要缓慢水解变为NHPI才具有催化活性,所以开始阶段会慢于NHPI;但是在NHPI催化时,自由基链传递过程中过多的PINO会分解为邻苯二甲酰亚胺及邻苯二甲酸酐,减少了有效利用,使得产率降低,而NAPI则可以避免这种分解,提高产率。

另外,在催化剂回收和循环利用方面,Kitazume等^[17]报道了将催化剂NHPI与咪唑类离子液体结合,组成离子液体负载的(IL-supported)NHPI作为新的催化剂,在均相催化及催化剂回收循环使用方面有很好的改进。此方法在硝化和氧化反应中均得到较好的效果。离子液体负载的NHPI的结构为:



文献[17]中,硝化反应采用离子液体负载的NHPI复合物(25%)-硝酸-1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐体系,在温和的条件(80℃)下对环己烷、金刚烷等进行硝化,均得到单硝基硝化产物。在环己烷硝化中将催化剂进行回收循环再催化,发现其催化能力只有少许减弱。

2 NO₂+无机催化剂硝化体系

2.1 硝化体系

NO₂+无机催化剂的硝化体系^[18]是近些年来研究较多的绿色清洁硝化技术,是以固体酸、分子筛、沸石等作为催化剂,NO₂+O₃或者NO₂+O₂作为硝化剂进行硝化反应。其中催化剂主要为复合金属氧化物(如氧化硅-氧化铝、氧化锌-氧化钨、

氧化钨-氧化铝等)、沸石、分子筛、杂多酸、黏土等。

2.1.1 NO₂+O₃体系

1980年以来,Suzuki等^[19,20]陆续对许多关于臭氧介质中用NO₂硝化芳香化合物(Kyodai硝化法)的反应进行了探索研究,引起了广泛关注。

吕春绪等^[21]对Kyodai硝化法硝化氯苯进行考查,发现该硝化过程具有明显的诱导期,反应时间过长将导致单硝基氯苯的收率下降;使用不同钛锆比的固体超强酸SO₄²⁻/TiO₂-ZrO₂催化本反应时,发现钛锆比为1:1时转化率最高,而钛含量为零时反应的选择性却最好,此时邻、对位产物的产率比值为0.36。

Peng等^[22]用蒙脱土、HSM-5和HBET-25沸石做催化剂,考查了甲苯、氯苯的二硝化取代,结果发现产物多数为2,4-二硝基异构体。

2011年,Ishibashi等^[23]用亚硝酸叔丁酯(*t*-BuONO)+O₂代替NO₂+O₃成功实现烯烃的自由基氧化硝化得到β硝基醇,反应条件更为温和、操作更为简单。

NO₂+O₃硝化是一种非酸硝化方法,反应条件温和、反应体系腐蚀性小、无废酸产生、可用于硝化对酸敏感的底物,具有很强的区域选择性。但由于臭氧本身是一种较强的氧化剂,因此NO₂+O₃进行硝化反应的同时,伴有相当比例的氧化副反应;另一方面,产生臭氧还需消耗大量的能源。为解决NO₂+O₃硝化反应中的不足,后来又提出了NO₂+O₂体系^[24]。

2.1.2 NO₂+O₂体系

NO₂+O₂体系中,NO₂是真正的硝化剂,氧气的加入是为了使NO₂与芳烃作用后生成的NO被原位氧化成NO₂,提高NO₂的利用率。

蔡春等^[25]考查了不同固体酸催化剂对甲苯硝化的影响,发现γ-氧化铝、ZSM-5沸石和高岭土反应活性较高,产率均超过90%。与NO₂+O₃体系相比,硝化产物收率大幅提高,提高了NO₂的利用率,且产物的区域选择性也有明显提高。

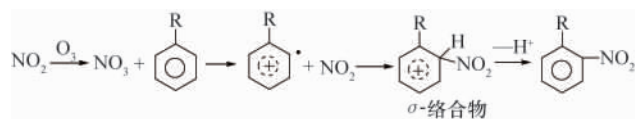
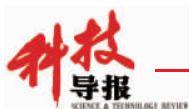
Lee等^[26]将该反应置于高压釜中进行(0.13~0.18MPa),使用硅胶、矾土、硅酸镁、沸石、高岭土、硅土等多孔无机氧化物或负载Fe、Cu、Co离子作催化剂,反应的速率、转化率和选择性都有明显改善。

2.2 硝化机理

NO₂本身为弱亲核试剂,这些无机催化剂都存在酸性中心,活化NO₂生成具有较强亲电性的NO₂⁺,对促进芳香族亲电取代反应十分有效^[18];由于其具有规整的结构,其孔径近似于有机分子(如苯)的动力学直径,对异构体分配造成空间制约,从而有利于提高芳香族硝化反应中的对位异构体的区域选择性。

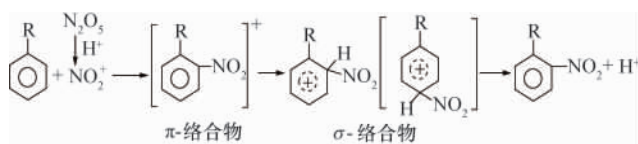
2.2.1 NO₂+O₃体系

Suzuki推测Kyodai硝化即NO₂+O₃硝化的机理存在2种形式,即电子转移亲核机理、亲电取代机理^[19]。电子转移亲核取代机理:

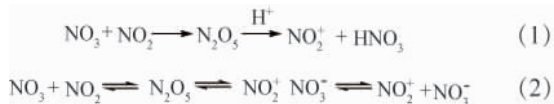


首先, NO₂ 被 O₃ 氧化为 NO₃, NO₃ 具有强氧化性, 将芳环氧化为自由基正离子, 该自由基正离子受另一分子 NO₂ 亲核进攻形成 σ -络合物, 该络合物再失去一个质子形成硝基芳烃。

从上述机理可以看出, NO₂ 的利用率只有 50%, 另 50% 则形成 HNO₃, 芳烃的氧化性直接影响反应进程, 如果芳烃为一种不易氧化的物质, 则 NO₃ 被另一分子 NO₂ 捕获形成 N₂O₅, N₂O₅ 在酸催化剂存在下为一强硝化剂, 机理为经典亲电取代机理, 进攻的活性质点为 NO₂⁺, 中间经过 π -络合物和 σ -络合物。

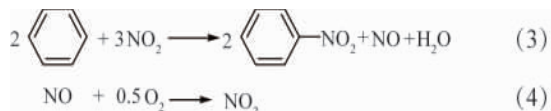


在 Kyodai 硝化体系中亲电取代机理与电子转移机理相互竞争, 哪一种机理占优势取决于反应条件和芳烃的氧化性。氧化势低的芳烃倾向电子转移机理, 反应在极性条件下进行(加入金属盐或质子酸), 反应式(1)和(2)向右移动, 利于亲电取代反应机理; 在非极性条件下, 利于(1)和(2)向左移动, 电子转移机理占优势。

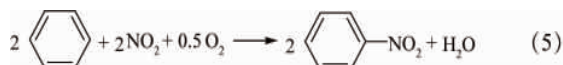


2.2.2 NO₂+O₂ 体系

Sato 等^[26]通过实验, 得出 NO₂+O₂ 硝化芳烃的反应方程式, 并验证了体系中氧气的作用。反应过程可以用方程式(3)和(4)表示, 苯与 NO₂ 反应, 得到硝基苯、NO 和 H₂O, 随后 NO 与 O₂ 发生氧化反应得到 NO₂, NO₂ 可以再次硝化苯, 循环利用。



将两个方程式相加, 得到方程式(5):

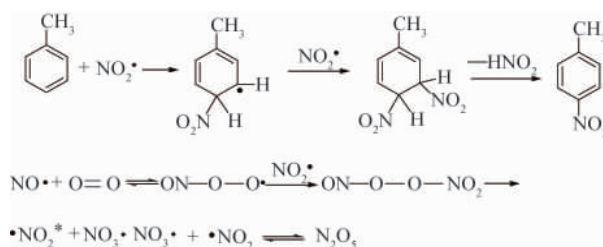


由此方程式可以看出, 体系中氧气的加入是为了使 NO₂ 得到充分利用, 在硝化反应过程中, NO₂ 与芳烃作用后, 其中 1/3 变成了 NO, 加入氧气使 NO 被原位氧化成 NO₂, 这样 NO₂ 的利用率有了较大提高。

2.2.3 自由基机理

氮氧化物气相中, 反应机理一直是备受争议的内容, 不同的体系、不同的实验数据分析推理, 得到不同的机理解释,

这其中包括经典的亲电取代机理、单电子转移机理、碰撞机理等, 当然也有自由基反应机理。Titov^[27]于 1963 年提出, 芳烃经氮氧化物气相硝化的自由基机理首先是 NO₂· 与芳环作用形成硝基环己二烯基自由基, 氧的存在能加速氮氧化物与芳环的作用, 部分原因是用于和 NO 和 NO₂ 转化, 但主要原因是通过 NO₃· 产生 N₂O₅:



2.3 应用

上述 NO₂+O₃ 或 O₂ 在固体酸、分子筛、沸石等无机催化剂的作用下的硝化, 目前主要应用于芳烃类化合物的硝化。

(1) 苯及烷基苯的硝化^[28]。采用此方法硝化烷基苯, 得到高产量的硝基烷基苯, 其邻、间、对硝基产物的比例接近于混酸硝化的结果。

(2) 卤苯^[29]及卤代苯酚^[30]的硝化。硝化卤苯, 几乎定量得到单硝基卤苯, 其邻对位产物比例随条件变化而改变, 这一条件也可以硝化多卤代苯。

(3) 芳烃羰基、芳烃羧基及羧酸酯类化合物的硝化^[31]。芳酮被硝化成邻位及间位硝基化合物, 带两个吸电基团的苯二羧酸酯及萘二羧酸酯类同样可以被硝化成间位硝基化合物。

(4) 萘、蒽等多聚环类芳烃的硝化^[32,33]。NO₂ 在惰性溶剂中通过自由基硝化机理, 硝化萘、蒽等多环类芳烃, 可以得到单硝基和多硝基硝化产物(图 4)。同样, 多环类芳烃的羧酸及羧酸酯, 也可以被硝化为单硝基和多硝基产物。

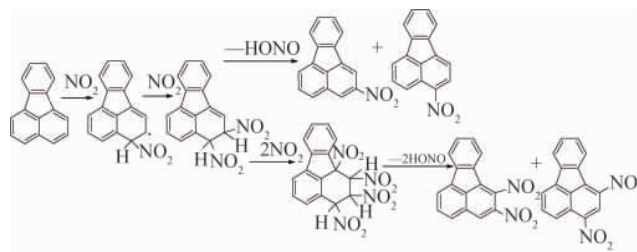


图 4 NO₂ 硝化多环类芳烃

Fig. 4 Nitration of polycyclic aromatic hydrocarbon with NO₂

在催化剂改进方面, 彭新华等^[34,35]将分子印迹技术引入 NO₂+O₂ 硝化体系中, 研究以 NO₂ 作为硝化试剂, 在印迹聚合物仿生催化剂作用下芳烃发生硝化反应的特性和区域选择性特性。由于分子印迹模板催化效应具有专一性, 有独特的底物识别功能, 使得硝化反应只对特定底物的特定位置进行, 从而减少副反应的发生。甲苯的单硝化产物中, 对位选择

性比硝磺混酸硝化有明显的提高。该方法还可以通过改变分子印迹模板的结构,或者将模块与不同基团连接,来适应不同硝化的要求。另外该方法中催化剂具有可再生性,可以循环使用,提高环境和经济效益。但是,目前分子印迹催化的机理还有待进一步研究。

3 其他自由基硝化

使用 NO_2 直接硝化具有一定的不稳定性及操作复杂性,在实际生产中受到一定制约。近几年,一些较为稳定的在反应中能原位生成 NO_2 的自由基硝化方法得到开发。这些方法具有试剂稳定易得、条件温和、操作简单等优点。

3.1 过氧化亚硝酸硝化

2009年, Houk 等^[26]利用过氧化亚硝酸(HOONO)在反应过程中原位生产 OH 和 NO_2 自由基,与对甲基苯酚反应,得到2-硝基-4-甲基苯酚。其自由基反应机理如图5所示。

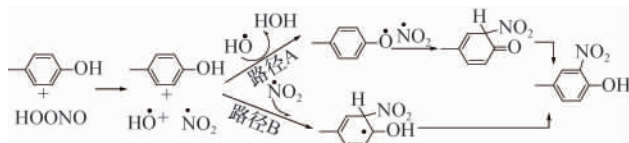


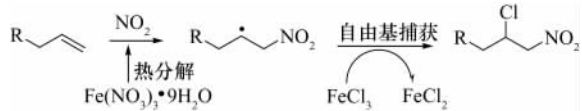
图5 HOONO 自由基硝化机理

Fig. 5 Plausible mechanism of radical nitration by HOONO

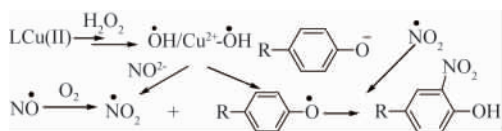
利用该硝化反应可以在较为温和中性的条件下成功硝化酪氨酸,为其进一步衍生化提供了可行的方法。

3.2 金属催化硝化

2010年, Ishibashi 等^[27]利用金属铁离子催化的硝化方法对多种烷基、芳基、酯基取代的烯烃进行自由基硝化。利用硝酸铁分解释放 NO_2 与底物烯烃反应,生产硝基烷基自由基,再与氯化铁作用,捕获氯自由基得到最终产物:



2011—2013年, Girault 等^[28,29]陆续报道了铜催化的酪氨酸硝化,提供了一种新的硝化酪氨酸的方法:



该类自由基硝化中 Cu 离子起到关键作用,作为自由基源产生 $\text{OH}/\text{Cu}^{2+}/\text{OH}$ 自由基,催化自由基硝化。

3.3 亚硝酸叔丁基酯硝化

2011年, Ishibashi 等^[23]利用液态亚硝酸叔丁基酯($t\text{-BuONO}$)+ O_2 体系在温和条件下对烯烃进行C-硝化,反应机理如图6所示。利用该反应体系可以在室温成功实现多种苯乙烯类和酯烯类化合物的硝化,得到 β -硝基醇。

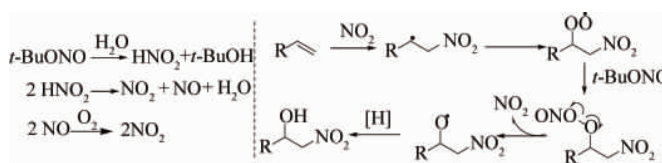


图6 $t\text{-BuONO}$ 自由基硝化机理

Fig. 6 Plausible mechanism of radical nitration by $t\text{-BuONO}$

2013年, Maiti 等^[30]利用 $t\text{-BuONO}$ 对反式 α, β -不饱和羧基进行脱羧硝化,得到反式硝基烯烃。该反应同样在较为温和的条件下进行。

使用 $t\text{-BuONO}$ 进行硝化,相对直接使用 NO_2 进行硝化,具有条件温和、试剂稳定、操作简单等优点。可以应用于诸多芳香族烯烃的硝化,为C-硝化提供了一种有效的新方法。

4 结论

硝化反应在医药、炸药、染料、农药等领域有着非常广泛的应用和不可替代的重要作用,传统硝化方法环境污染严重,原子经济性不高以及能耗大,不能满足现今科技和环境发展的要求,所以改进和研究新型绿色硝化反应成为近些年来被关注的热点问题之一。

本文综述的硝化体系主要针对绿色自由基硝化,这些新型硝化体系虽然经过多年研究,取得了一定的成果,但是仍有一些需要进一步改进完善的地方。

NO_2/NHPI 体系中,目前研究的范围还不够广泛,仅局限在烃类的C-硝化,而含有杂原子的杂环类化合物中的C-硝化,以及杂原子的硝化则未见报道。传统硝化反应是硝酰阳离子进攻的亲电取代反应,优先进攻电子云密度较高的杂原子。自由基反应中,则可能优先生成C自由基,选择性地生成C-硝基化合物,从而为杂环化合物选择性C-硝化提供一种有效的方法。在 NHPI 催化的 NO_2/HNO_3 硝化体系中这样的杂环化合物的硝化会得到什么样的结果,目前国内文献中还未见报道。进一步研究确定该体系的反应活性及选择性,可能是未来研究的一个发展方向。

总之,绿色自由基硝化技术环境友好,反应选择性好、原子经济性高,由于自由基反应的特性,可以得到常规硝化不易得到的产物。进一步研究和开发性能优良、活性更高、选择性更好的催化剂有望成为未来绿色自由基硝化的研究和发展趋势。

参考文献 (References)

[1] 张青山. 有机合成反应基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
Zhang Qingshan. The basis of organic synthesis reactions [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004.

[2] 任永利, 王莅, 米镇涛. 清洁硝化工艺的研究与发展 [J]. 含能材料, 2003, 11(1): 50-54.
Ren Yongli, Wang Li, Mi Zhentao. Energetic Materials, 2003, 11(1): 50-54.

[3] Grochowski E, Boleslawska T, Jurczak J. Reaction of diethyl azodicarboxylate with ethers in the presence of *N*-hydroxyimides as catalysts[J]. Synthesis,

- 1977, 1977(10): 718-720.
- [4] Masui M, Ueshima T, Ozaki S. *N*-hydroxyphthalimide as an effective mediator for the oxidation of alcohols by electrolysis[J]. *Chemical Communications*, 1983(8): 479-480.
- [5] Ishii Y, Nakayama K, Takeno M, et al. Novel catalysis by *N*-hydroxyphthalimide in the oxidation of organic substrates by molecular oxygen[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1995, 60(13): 3934-3935.
- [6] Ishii Y, Sakaguchi S, Iwahama T. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2001, 343(5): 393-427.
- [7] Nakamura R, Obora Y, Ishii Y. Selective one-pot synthesis of various phenols from diarylethanes [J]. *Chemical Communications*, 2008 (29): 3417-3419.
- [8] Nakamura R, Obora Y, Ishii Y. Synthesis of 6-hydroxy-2-naphthoic acid from 2, 6-diisopropyl-naphthalene using NHPI as a key catalyst [J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(18): 3577-3581.
- [9] Kato S, Iwahama T, Ishii Y. *N*-hydroxyphthalimide-catalyzed carboxylation of polycyclic alkanes with carbon monoxide in the presence of dioxygen [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1998, 63(2): 222-223.
- [10] Sakaguchi S, Nishiwaki Y, Kitamura I Y. Efficient catalytic alkane nitration with NO₂ under air assisted by *N*-hydroxyphthalimide [J]. *Angewandte Chemie*, 2001, 113(1): 228-230.
- [11] Ishii Y, Matsunaka K, Sakaguchi S. The first catalytic sulfoxidation of saturated hydrocarbons with SO₂/O₂ by a vanadium species[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(30): 7390-7391.
- [12] Iwahama T, Sakaguchi S, Ishii Y. Catalytic radical addition of ketones to alkenes by a metal-dioxygen redox system [J]. *Chemical Communications*, 2000(23): 2317-2318.
- [13] Hashimoto M, Sakaguchi S, Ishii Y. One-pot synthesis of lactams from cycloalkanes and tert-butyl nitrite by using *N*-hydroxyphthalimide as key catalyst[J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2006, 1(5): 712-716.
- [14] Isozaki S, Nishiwaki Y, Ishii Y, et al. Nitration of alkanes with nitric acid catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide [J]. *Chemical Communications*, 2001(15): 1352-1353.
- [15] Nishiwaki Y, Sakaguchi S, Ishii Y. An efficient nitration of light alkanes and the alkyl side-chain of aromatic compounds with nitrogen dioxide and nitric acid catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(16): 5663-5668.
- [16] Shinachi S, Yahiro H, Yamaguchi K, et al. Nitration of alkanes with nitric acid by vanadium-substituted polyoxometalates[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2004, 10(24): 6489-6496.
- [17] Koguchi S, Kitazume T. Synthetic utilities of ionic liquid-supported NHPI complex[J]. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47(16): 2797-2801.
- [18] 吕早生, 吕春绪. 一种新的绿色硝化技术 [J]. *火炸药学报*, 2000, 23(4): 9-12.
Lü Zaosheng, Lü Chunxu. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(4): 9-12.
- [19] Suzuki H, Murashima T, Tatsumi A. Ortho enhancement in the ozone-mediated nitration of some aromatic carbonyl compounds with nitrogen dioxide[J]. *Chemistry Letters*, 1993(8): 1421-1424.
- [20] Suzuki H, Murashima T. Ozone-mediated nitration of aromatic ketones and related compounds with nitrogen dioxide[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1994(7): 903-908.
- [21] 吕早生, 吕春绪. 绿色硝化技术在硝基氯苯合成中的应用[J]. *火炸药学报*, 2000, 23(4): 19-30.
Lü Zaosheng, Lü Chunxu. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(4): 19-30.
- [22] Peng X, Suzuki H. Regioselective double Kyodai nitration of toluene and chlorobenzene over zeolites. High preference for the 2, 4-dinitro isomer at the second nitration stage[J]. *Organic Letters*, 2001, 3(22): 431-434.
- [23] Taniguchi T, Yajima A, Ishibashi H. Oxidative nitration of alkenes with tert-butyl nitrite and oxygen [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2011, 353(14-15): 2643-2647.
- [24] 李小青, 杜晓华, 郑鹏, 等. 绿色硝化反应研究进展 [J]. *化工进展*, 2005, 24(10): 1073-1078.
Li Xiaoqing, Du Xiaohua, Zheng Mei, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(10): 1073-1078.
- [25] 蔡春, 吕春绪. NO₂-O₂ 对甲苯硝化反应的影响 [J]. *火炸药学报*, 2003, 26(2): 1-2.
Cai Chun, Lü Chunxu. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(2): 1-2.
- [26] Sato H, Hirose K. Vapor-phase nitration of benzene over solid acid catalysts (1). Nitration with nitric oxide (NO₂) [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 174(1-2): 77-81.
- [27] Titov A I. The free radical mechanism of nitration [J]. *Tetrahedron*, 1963, 19(4): 557-580.
- [28] Suzuki H, Murashima T, Kozai I. Ozone-mediated nitration of alkylbenzenes and related compounds with nitrogen dioxide [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1993(14): 1591-1597.
- [29] Suzuki H, Mori T. Ozone-mediated nitration of chloro- and bromobenzenes and some methyl derivatives with nitrogen dioxide. High ortho-directing trends of the chlorine and bromine substituents [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1994(3): 479-484.
- [30] Bedini A, Maurino V, Minero C. Theoretical and experimental evidence of the photolysis pathway of phenol and 4-chlorophenol: A mechanistic study of environmental significance [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2012, 11(2): 418-424.
- [31] Nose M, Suzuki H. Nonacid nitration of benzenedicarboxylic and naphthalenecarboxylic acid esters [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2001, 66(12): 4356-4360.
- [32] Squadrito G, Fronczek F, Church D. Free-radical nitration of naphthalene with nitrogen dioxide in carbon tetrachloride and implications for environmental nitrations [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1989, 54(3): 548-552.
- [33] Squadrito G, Fronczek F, Church D, et al. A dichotomy in the nitration of fluoranthene with nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide: Mechanistic and toxicological implications [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1990, 55(9): 2616-21.
- [34] 陆霜. 二氧化氮中芳烃的催化选择性硝化 [D]. 南京: 南京理工大学, 2005.
Lu Shuang. *Catalytic and regioselective nitration of mono-substituted aromatic hydrocarbons with nitrogen dioxide* [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2005.
- [35] 余婧岚. 芳烃在 NO₂ 中的选择性硝化 [D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
Yu Jinglan. *Selective nitration of of toluene on molecular in printed Polymers* [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [36] Gunaydin H, Houk K N. Mechanisms of peroxy nitrite mediated nitration of tyrosine [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2009, 22(5): 894-898.
- [37] Taniguchi T, Fujii T, Ishibashi H. Iron-mediated radical halo-nitration of alkenes [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2010, 75(23): 8126-8132.
- [38] Qiao L, Lu Y, Liu B, et al. Copper-catalyzed tyrosine nitration [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(49): 19823-19831.
- [39] Qiao L, Liu B, Girault H. Antioxidant promotion of tyrosine nitration in the presence of copper(II) [J]. *Metallomics*, 2013, 5(6): 686-692.
- [40] Manna S, Jana S, Saboo T, et al. Synthesis of (E)-nitroolefins via decarboxylative nitration using *t*-butyl nitrite (*t*-BuONO) and TEMPO [J]. *Chemical Communications*, 2013(49): 5286-5288.