

文章编号: 1006-9941(2007)04-0416-05

## 硝酸酯的绿色合成

王庆法, 石 飞, 米镇涛, 张香文, 王 莅

(天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要:** 评述了  $N_2O_5$  为硝化剂制备硝酸酯类含能材料的绿色合成技术, 分析了  $N_2O_5$ -有机溶剂硝化、 $N_2O_5$ -固体载体硝化和引入保护基硝化等三种体系工艺的过程和特点, 展望了各硝化体系的发展前景。并以  $N_2O_5$  为硝化剂考察了环氧丙烷类化合物开环硝化过程, 探讨了取代基的电子效应和立体效应对环氧丙烷类化合物开环硝化过程的影响规律。

**关键词:** 有机化学; 硝酸酯; 绿色合成; 五氧化二氮; 环氧化物; 开环硝化

**中图分类号:** TQ564.2; O621.25; TJ55

**文献标识码:** A

### 1 引 言

硝酸酯是一类重要的有机化合物, 在现代科学领域有着非常广泛的用途, 如医药和糖类化学品的生产, 部分硝酸酯还可被用作强心剂和血管扩张剂。在军事上, 硝酸酯类化合物是固体推进剂和发射药配方中含能增塑剂的主要应用对象, 尤其是硝化甘油(NG), 它是一种常用的高能量增塑剂, 目前在高能推进剂、低特征信号推进剂和硝胺发射药研制中占有一定地位<sup>[1]</sup>。其它多元醇硝酸酯也是不同爆炸剂和高能 NEPE 推进剂的重要组分, 在推进剂中起增塑剂和提高能量的作用<sup>[2]</sup>。

混酸硝化法是制备硝酸酯的传统方法, 但混酸硝化剂原子经济性和选择性差、产物难以分离、环境污染严重, 而且不适用于水敏性和酸敏性物质的硝化。五氧化二氮( $N_2O_5$ , 还可简称为 DNPO) 是一种新型绿色硝化剂, 为克服传统硝化工艺的缺点, 国内外研究者对采用五氧化二氮为硝化剂的新硝化技术进行了一系列研究。由于反应体系中不存在酸等物质, 因而以  $N_2O_5$  作为新型硝化剂具有传统硝化剂无法比拟的优点<sup>[3-6]</sup>: 硝化过程反应热效应小, 温度易于控制; 无需废酸处理; 产物分离简单; 对多官能团反应物硝化选择性高。因而  $N_2O_5$  硝化具有更为广阔的应用前景<sup>[7-9]</sup>, 可用于含能材料如硝化纤维素、三硝基甲苯、三次甲基三硝基胺、奥克托今、高能量密度化合物(二硝酰胺铵、二硝酰胺钾、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷等)、含能增塑剂、含能黏合

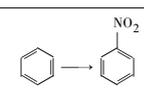
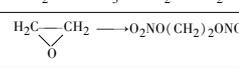
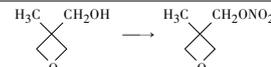
剂等的制备, 还可用于混酸硝化不能制备的一些新的含能材料的制备。本文对采用  $N_2O_5$  为硝化剂的绿色合成硝酸酯技术进行了综述, 并研究了取代基对环氧丙烷类化合物硝化过程的影响规律。

### 2 硝酸酯绿色合成过程

$N_2O_5$  可以进行三种类型硝化反应, 即 C 原子的硝化、杂环原子(N 原子和 O 原子)的硝化和选择性硝化(被硝化物质分子中含有酸敏性官能团), 分别生成芳香烃硝基化合物、硝胺或硝酸酯(如表 1 所示)。 $N_2O_5$  硝化有机化合物一般在纯硝酸体系或有机溶剂体系中进行。 $N_2O_5$ -硝酸体系可提高  $N_2O_5$  离解为  $NO_2^+$  的程度, 增强  $N_2O_5$  硝化活性, 但硝化过程无选择性, 适用于芳香族化合物的硝化和芳香族 N-酰基母体化合物生成硝胺的硝化。而硝酸酯的合成则一般采用  $N_2O_5$ -有机溶剂体系, 且传统法可制备的硝酸酯基本由此体系硝化相应的醇或环氧化物制备得到。采用五氧化二氮为硝化剂制备硝酸酯可以通过三个不同的反应体系进行:  $N_2O_5$ -有机溶剂体系硝化、 $N_2O_5$ -固体载体体系硝化和引入保护基法硝化。

表 1  $N_2O_5$  硝化反应类型

Table 1 Summary of  $N_2O_5$  Nitration classes

reaction type	conditions <sup>1)</sup>	examples	product name
aromatic nitration	A/O		(C-)nitro compound
nitrolysis	A/O	$R_2N-COCH_3 \rightarrow R_2N-NO_2$	nitramine
ring cleavage	O		nitrate ester or nitraminenitrate
selective nitration	O		nitrate ester derivative of strained-ring compound

Note: 1) A is  $N_2O_5$  in anhydrous  $HNO_3$ ; O is  $N_2O_5$  in halogenated solvent (e. g.  $CH_2Cl_2$ ).

收稿日期: 2007-06-04; 修回日期: 2007-07-04

基金项目: 国防科工委民口配套“十五”项目(MKPT-2004-32ZD)

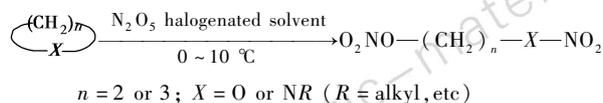
作者简介: 王庆法(1977-), 男, 讲师, 从事含能材料的绿色合成研究。  
e-mail: qingfaw@yahoo.com.cn

通讯联系人: 米镇涛(1941-), 男, 教授, 从事有机化工和新材料开发研究。  
e-mail: zhtmi@tju.edu.cn

## 2.1 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-有机溶剂体系的硝化

N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-有机溶剂体系是一种温和的硝化体系<sup>[5]</sup>,常用的有机溶剂一般是氯代烃(如二氯甲烷)。N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-有机溶剂体系能对酸敏性或水敏性物质进行硝化或多官能团物质的选择性硝化,并可用于带有应力环又有活泼基团的物质的硝化,如对三元、四元氧杂环或醇及它们的衍生物进行硝化,生成相应的硝酸酯<sup>[10,11]</sup>,其反应式如 Scheme 1 所示。Millar 等<sup>[10,12-15]</sup>人发现,环张力的大小对反应过程至关重要,当环张力较大时,很难得到相应的二硝酸酯。大于四元的环醚或直链型醚反应很慢,选择性差,仅生成极少量的硝酸酯,而主要产物是乙醛和羧酸。当高度取代(聚烷基)基体的开环受阻时,会发生氧化降解副反应。

采用环氧乙烷及其衍生物为底物,以 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 为硝化剂,可得到一系列的 1,2-二硝酸酯,反应通式如 Scheme 2 所示,反应结果如表 2 所示,其中 1~9 取代基为烷基或环烷基环氧衍生物。从表中可以看出,除 9 取代产物硝化得到 1,4-二硝酸酯外,其它产物均为 1,2-二硝酸酯,且收率均在 90% 以上。10~14 取代基是 Ph 等官能团,15~18 取代基为聚环氧化合物,此类化合物硝化产物的收率普遍低于 1~9 取代基硝化产物的收率,这是由于硝化过程中发生了低聚副反应。为了提高反应速率,需要在 12 和 16 取代产物硝化过程中加入 AlCl<sub>3</sub> 催化剂。当 R 和 R' 取代基分别是 CH<sub>2</sub>Cl 和 H 时(表中 13 取代产物),由于 Cl 取代基的减活诱导效应,使得产物的收率只有 38%,当反应时间为 60 h 时,产物的收率可提高至 85%。从表中还可看出,17 取代物的硝化产物收率远高于 16 和 18 取代产物,可能是一(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—基团减弱了邻近环氧基团的相互作用。

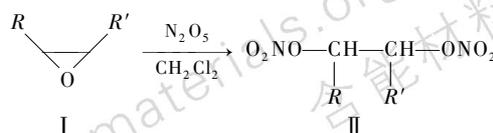


Scheme 1

由于惰性有机溶剂如氯代烃等一般为有毒试剂,Naufflett 等人<sup>[16]</sup>对 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/有机溶剂硝化体系进行了改进,以超临界 CO<sub>2</sub> (L-CO<sub>2</sub>) 为溶剂进行硝化,在 5.07~15.20 MPa、-30~0 °C 条件下制备 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/L-CO<sub>2</sub> 溶液,生成硝酸酯。在 3-甲基-3-氧杂环丁烷-甲醇、缩水甘油的硝化过程中,产率可达 90% 以上。

使用 L-CO<sub>2</sub> 为溶剂的硝化,最大的特点是硝酸酯产品的分离简单,只需降低压力使 CO<sub>2</sub> 气化即可,避免了硝酸酯的精馏操作,且 CO<sub>2</sub> 不可燃,使硝化过程

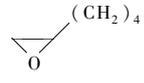
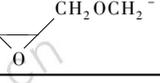
更加安全可靠。但由于 CO<sub>2</sub> 需要较高的压力,对设备的要求也相对较高。



Scheme 2

表 2 环氧化物与 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 反应<sup>[13]</sup>

Table 2 Reactions of epoxides with N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

No.	R	R'	molar ratio of N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : I	reaction time/min	T /°C	yield /%
1	H	H	1.1:1	5	10~15	96
2	Me	H	1.1:1	5	10~15	96
3	Me	Me	1.1:1	5	15~20	94
4	Et	H	1.1:1	5	15~20	96
5	Et	Me	1.1:1	10	0~5	90
6	Et	Et	1.1:1	5	15~20	91
7 <sup>1)</sup>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	1.1:1	12	10±2	89
8 <sup>1)</sup>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	1.1:1	5	15~20	93
9 <sup>1)</sup>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	1.1:1	15	12±4	77 <sup>2)</sup>
10	Ph	H	1.1:1	15	-5~5	96
11	Ph	Ph	1.1:1	15	-5~5	94
12	CH <sub>2</sub> OH	H	3.0:1	240	0~10	73
13a	CH <sub>2</sub> Cl	H	1.1:1	240	10~15	38
13b	CH <sub>2</sub> Cl	H	1.1:1	3600	5	85
14	Bu <sup>n</sup> O	H	1.1:1	960	0~5	74
15	Bu <sup>t</sup> O	H	1.1:1	960	0~5	77
16		H	3.0:1	270	0~10	55
17		H	2.2:1	30	10±2	91
18		H	2.15:1	270	5~15	31

Note: 1) The 7,8 and 9 are cyclic compounds, the structure is 

2) the yield is for 1,4-dinitrate esters, a transannular reaction product.

## 2.2 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-固体载体体系的硝化

在反应体系中加入固体载体,通过细粒载体表面的非均质反应可以简化产品与反应物(和其它副产物)的分离过程,并且反应较安全。例如,酰基硝化的过程是很不稳定的,但将硝化反应在黏土孔中进行时反应稳定。早在 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-固体载体研究之前,许多研究者就对其它固体硝化剂作了较多研究,如 Laszlo 等人<sup>[17-20]</sup>提出使用乙酸酐-金属和黏土的混合物作为固体硝化剂,如黏土/Cu(II)硝化载体(Claycop)和黏土/Fe(III)硝化载体(Clayfen),这些固体载体可以促进芳香族的硝化,且可进行选择性硝化。

在前人研究的基础上,Claridge 等人<sup>[21]</sup>以固体物如

黏土和沸石作为载体吸附五氧化二氮,将制得的黏土-五氧化二氮 (clay-DNPO) 和沸石-五氧化二氮 (zeolite-DNPO) 作为固体硝化剂合成硝酸酯。其特点是反应不是在溶剂中进行,而是在载体表面进行。Clay-DNPO 体系和 zeolite-DNPO 体系均是将  $N_2O_5$  沉积到固体载体的微孔中,一般质量分数可达 10~20%,然后在己烷中与相应的醇反应生成硝酸酯。两种体系硝化醇的产物和收率列于表 3。从表中可以看出,对于不同的醇硝化制备相应的硝酸酯时,固体硝化剂的选择很重要。

### 2.3 引入保护基硝化

在硝酸酯的制备过程中,若反应物中含有酸,酸会与

醇反应生成单硝酸酯,通常在硝化前要除去反应物中的酸。为了简化操作步骤,也使反应在友好的环境中进行,可用不同的保护基对醇羟基进行保护,然后用  $N_2O_5$  脱除保护基,从而制得硝酸酯,得到收率较高的产物。

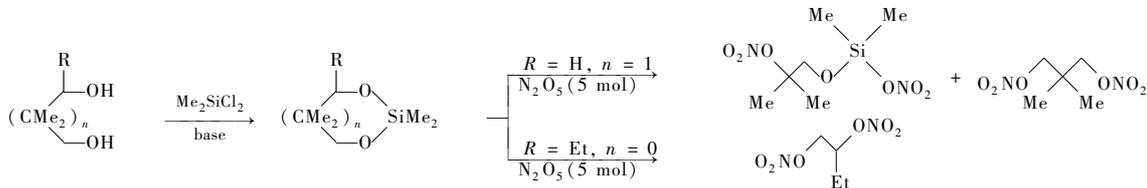
Millar 等人<sup>[22]</sup>利用醇与烷基硅胺或氯化烷基硅反应生成具有烷基硅醚结构的化合物,然后与  $N_2O_5$  反应, O—Si 键断裂,生成硝酸酯,典型的反应如 Scheme 3。对于 2,2-二甲基-1,3-丙二醇,反应得到的主要是开环硝化产物—硅氧烷硝酸酯,而只得到少量期望的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇二硝酸酯。

表 3 Clay-DNPO 体系和 zeolite-DNPO 体系的硝化

Table 3 The reaction using Clay-DNPO and zeolite-DNPO as nitrating agents

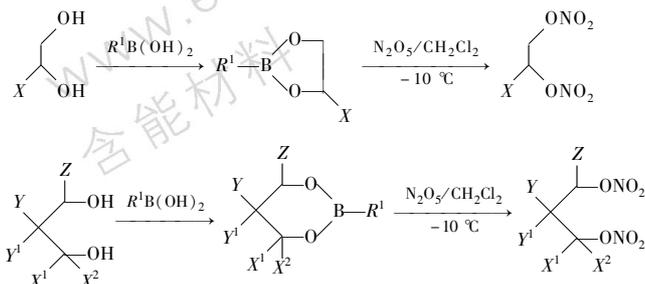
substances	substitution	product	yield/%	
			Clay-DNPO <sup>1</sup>	Zeolite-DNPO <sup>2</sup>
R—OH	R = Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(Et)CH <sub>2</sub>	R—O—NO <sub>2</sub>	99	77
	R = Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH(Me)		69	86
HO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH		O <sub>2</sub> NO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	37	84
HOCH <sub>2</sub> —C(R <sup>1</sup> )(R <sup>2</sup> )—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH	R <sup>1</sup> = Et, R <sup>2</sup> = H, n = 4	O <sub>2</sub> NOCH <sub>2</sub> —C(R <sup>1</sup> )(R <sup>2</sup> )—(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ONO <sub>2</sub>	83	44

Note: 1) The temperature for clay-DNPO was -5 ~ 0 °C; 2) The temperature for zeolite-DNPO was -5 ~ 5 °C; 3) DNPO is dinitrogen pentoxide.



Scheme 3

聚合物多元醇在水或普通溶剂中的溶解度很低,用一般的混酸很难完全硝化,即使溶解在适当的溶剂中,硝化产率也相当低。同时,由于混酸的选择性不高,易产生副产物。Coldough 等人<sup>[23]</sup>采用在反应中加入烷基或芳基硼酸将 1,2-或 1,3-二元醇酯化得到相应的硼酸酯,然后硼酸酯与  $N_2O_5$  在有机溶剂中直接反应,生成相应的二硝酸酯产品,硼酸盐回收利用。反应通式如 Scheme 4,两步都有较高的收率。



Scheme 4

### 3 取代基对 $N_2O_5$ 绿色硝化环氧化物的影响

本课题组在 Millar 等人的研究基础上,对环氧丙烷类化合物开环硝化反应的规律进行了考察<sup>[24]</sup>。环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、环氧氯丙烷和缩水甘油硝酸酯可以被看作是与环氧基相连碳上的氢分别被氢(—H)、甲基(—CH<sub>3</sub>)、氯(—Cl)和硝酸酯基(—ONO<sub>2</sub>)取代产物,这些取代基对化合物的反应性质的影响可以从两个方面来考虑:取代基电子效应和取代基立体效应<sup>[25,26]</sup>。—CH<sub>3</sub> 是推电子基团,它取代环氧基邻位碳上的氢后,环氧基环的张力能增大,这将使得开环反应更容易进行;而—Cl 和—ONO<sub>2</sub> 是吸电子基团,这些基团取代环氧基邻位碳上的氢后,使环氧基环的张力能降低,环变得更稳定,环氧基开环反应将会变得困难。电负性是化学基团吸引电子能力的标

志,由 Bratsch 法<sup>[27]</sup>计算可知—Cl 和—ONO<sub>2</sub> 的电负性分别为 3.09 和 2.96,因此环氧氯丙烷上的环具有更低的张力能。从取代基电子效应考虑,上述不同取代基产物的反应活性顺序应为:1,2-环氧丁烷 > 环氧丙烷 > 缩水甘油硝酸酯 > 环氧氯丙烷。

环氧基开环反应是一个 S<sub>N</sub>2 反应,其反应速率随环邻位碳上的取代基体积的增大而降低<sup>[25]</sup>。在上述不同取代基中,—H、—Cl、—CH<sub>3</sub> 和—ONO<sub>2</sub> 的取代基半径分别为 0.032, 0.099, 0.109, 0.190 nm,—ONO<sub>2</sub> 体积较大,因而从取代基立体效应考虑,上述不同取代基产物的反应活性顺序应为:环氧丙烷 > 环氧氯丙烷 > 1,2-环氧丁烷 > 缩水甘油硝酸酯。

这些基团对环氧丙烷开环硝化的影响如表 4 所示,从表中可以看出不同取代基化合物的开环硝化反应活性为:环氧丙烷 > 环氧丁烷 > 环氧氯丙烷 > 缩水甘油硝酸酯。这表明吸电子基团—Cl 和—ONO<sub>2</sub> 取代后,取代产物的硝化反应活性明显下降,需要加入催化剂并延长反应时间来得到较高的选择性和收率。缩水甘油硝酸酯硝化制备硝化甘油反应比环氧氯丙烷硝化更困难;而推电子基团—CH<sub>3</sub> 取代后取代产物的活性也略有下降。综合以上实验结果可以看出,不同取代基环氧丙烷化合物的开环硝化反应活性大小是取代基电子效应和立体效应综合影响的结果。推电子基团—CH<sub>3</sub> 取代后的反应活性远大于吸电子基团—Cl 和—ONO<sub>2</sub> 取代产物,这表明取代基的电子效应对环氧丙烷类化合物的环氧基开环反应活性影响较大;当取代基电子效应相近时如吸电子基团—Cl 和—ONO<sub>2</sub>,取代基立体效应对反应活性影响占据主导地位,取代基体积越大取代产物反应活性越低,因而相同条件下 NG 的收率比 CPDN 低。

表 4 取代基对环氧丙烷类化合物硝化过程的影响  
Table 4 The influence of substituents on nitration of propylene oxide compounds by N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

R	molar ratio of epoxide to N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	reaction temperature/°C	reaction time /min	product	yield /%
—H	1.1:1	15	15	PGDN	96.5
—CH <sub>3</sub>	1.1:1	20	15	BTDN	96.0
—Cl	1.1:1	15~20	15	CPDN	5.8
—Cl	1.1:1	15	240	CPDN	95.1
—ONO <sub>2</sub>	2.0:1	15	240	NG	68.4

Note: 1) the general formula of propylene oxide compounds is  $\begin{matrix} \text{CH}_2 & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{R} \\ & & \diagdown & & / & & \\ & & \text{O} & & & & \end{matrix}$ ; 2) PGDN is 1,2-propanediol dinitrate; BTDN is 1,2-butanediol dinitrate; CPDN is 3-chloro-1,2-propanediol dinitrate; NG is nitroglycerin.

## 4 结论

采用五氧化二氮为硝化剂的新型绿色硝化技术可以克服传统混酸硝化工艺的缺点,在合成硝酸酯类含能材料方面突显出明显的优势。N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-有机溶剂硝化、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-固体载体硝化和引入保护基硝化三种反应体系中,N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-有机溶剂硝化体系操作条件温和、简单,适应范围广,因而 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-有机溶剂体系的硝化具有更广阔的应用前景。

环氧丙烷类化合物开环硝化反应活性的大小取决于邻位碳上取代基电子效应和立体效应综合影响,取代基电子效应占主导地位。推电子基团取代的反应活性远大于吸电子基团取代产物;当取代基电子效应具有相近时,取代基立体效应对反应活性影响占据主导地位,取代基体积越大取代产物开环反应活性越低。

### 参考文献:

- [1] 姬月萍,李普瑞,汪伟,等.含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报,2005,28(4):47-51.  
JI Yue-ping, LI Pu-rui, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 47-51.
- [2] 孙亚斌,周集义.含能增塑剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2003,1(5):20-25.  
SUN Ya-bin, ZHOU Ji-yi. Advance in research of energetic plasticizers[J]. *Chemical Propellants & Polymer Materials*, 2003,1(5): 20-25.
- [3] 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):29-30.  
LÜ Zao-sheng, LÜ Chun-xu. A new green nitration [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(4): 29-30.
- [4] 葛忠学,李高明,洪峰,等.绿色硝化技术合成 HMX 的小试工艺研究[J]. 火炸药学报,2002,25(1):45-47.  
GE Zhong-xue, LI Gao-ming, HONG Feng, et al. Study on the Lab. synthesis of HMX using dinitrogen pentoxide as the nitrating agent[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(1): 45-47.
- [5] 吴强,谢洪涛,袁伟,等.硝酸酯绿色硝化工艺研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2004,2(3):5-10.  
WU Qiang, XIE Hong-tao, YUAN Wei, et al. Research progress of green nitration in synthesis of nitric esters[J]. *Chemical Propellants & Polymer Materials*, 2004, 2(3): 5-10.
- [6] Talawar M B, Sivabalan R, Polke B G, et al. Establishment of process technology for the manufacture of dinitrogen pentoxide and its utility for the synthesis of most powerful explosive of today—CL-20 [J]. *Journa of Hazard Materials*, 2005, 124: 153-164.
- [7] Latypov N V, Wellmar U, Goede P, et al. Synthesis and Scale-Up of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane from 2,6,8,12-Tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (HNIW, CL-20) [J]. *Organic Process Research & Development*, 2000, 4: 156-158.
- [8] Zhang M A, Eaton E, Gilardi R. Hepta- and Octanitrocubanes [J].

- Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39: 401–404.
- [9] Feuer H, Nielsen A T. Nitro compounds[M]. West Lafayette, Indiana: Purdue University Press, 1990, 268–365.
- [10] Millar R W, Paul N C, Richards D H. A Process For The production of high energy material [P]. EP 0223440, 1987–05–27.
- [11] Colclough M. E., Hamid J., Pelter A., et al. Process for the production of glycerol dinitrates[P]. GB 2352239, 2001–01–24.
- [12] Golding P, Millar R W, Paul N C, et al. Nitration by oxides of nitrogen, part 1: preparation of nitrate esters by reaction of strained-ring oxygen heterocycles with dinitrogen pentoxide [J]. *Tetrahedron Letters*, 1988, 29(22): 2731–2734.
- [13] Golding P, Millar R W, Paul N C, et al. Preparation di-and polynitrates by ring-opening nitration of oxetanes by dinitrogen pentoxides ( $N_2O_5$ ) [J]. *Tetrahedron*, 1993, 49(32): 7051–7062.
- [14] Millar R W, Paul N C, Richards D H. Process for producing high energy materials[P]. GB 2181124, 1987–04–15.
- [15] Millar R W, Paul N C, Richards D H. Process for the production of high energy materials[P]. US 4820859, 1989–04–11.
- [16] Naulflett G W, Earncomb R E. Nitration of organics in carbon dioxide [P]. US 6177033, 2001–01–23.
- [17] Laszlo P (Ed.). Preparative chemistry using supported reagents[M]. San. Diego-New Work: Academic Press, 1987.
- [18] Laszlo P, Cornelis A. Clay-supported cupric nitrite CLAYCOP, a user-friendly oxidizing and nitrating reagent [J]. *Aldrichimica Acta*, 1988, 21: 97–103.
- [19] Gigante B, Prazeres A O, Marcelo-Curto M J, et al. Mild and selective nitration by Claycop[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1995, 60(11): 3445–3447.
- [20] Cornelis A, Laszlo P. Clay-supported Copper (II) and Iron (III) nitrates: novel multi-purpose reagents for organic synthesis[J]. *Synthesis*, 1985: 909–918.
- [21] Claridge R P, Millar R W, Philbin S P. Solid nitrating reagent [P]. WO 0058261, 2000–10–05.
- [22] Millar R W, Philbin S P. Clean nitration: novel syntheses of nitramines and nitrate esters by nitrodesilylation reaction using dinitrogen pentoxide ( $N_2O_5$ ) [J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(12): 4371–4386.
- [23] Colclough M E, Pelter A. Process for the production of dinitrate esters [J]. US 6072071, 2000–06–06.
- [24] 石飞, 王庆法, 张香文, 等. 1,2-丙二醇二硝酸酯的绿色合成 [J]. *火炸药学报*, 2007, 30(2): 75–77.  
SHI Fei, WANG Qing-fa, ZHANG Xiang-wen, et al. The green synthesis of 1,2-propylene glycol dinitrate [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(2): 75–77.
- [25] 曹晨忠. 有机化学中的取代基效应[M]. 北京: 科学出版社, 2003  
CAO Chen-zhong. Substituent effects in organic chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [26] 王其华, 孙祥玉, 赵瑶兴. 有机反应机制导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991.  
WANG Qi-hua, SUN Xiang-yu, ZHAO Yao-yu. Organic reaction mechanisms and principles[M]. Beijing: Higher Education Press, 1991.
- [27] Bratsch S G. A group electronegativity method with Pauling units [J]. *Journal of chemical education*, 1985, 62: 101–103.

## Review on Green Synthesis of Nitrate Esters

WANG Qing-fa, SHI Fei, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen, WANG Li

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The green synthesis of nitrate esters using dinitrogen pentoxide ( $N_2O_5$ ) as nitrating agent was briefly summarized. Three green nitration systems,  $N_2O_5$ -organic solvent,  $N_2O_5$ -solid support and introduction of blocking group were introduced. The characteristic and prospect of each nitration system were analyzed. The ring-open nitration of propylene oxide compounds was investigated using dinitrogen pentoxide as nitrating agent. The electronic effect and steric effect of substituent on nitration of propylene oxide compounds were discussed.

**Key words:** organic chemistry; nitrate esters; green synthesis; dinitrogen pentoxide; epoxides; ring-open nitration