DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.202405006

硝酸锌共晶溶剂中光催化合成 DNAN

梁　栋[1,2],樊晓欣[1],李柔静[1],李彦乐[1],朱泰胜[1],陈　蓓[1],李永祥[1],朱　娜[3]
(1.中北大学 化学与化工学院,山西 太原 030051;2.高能电池材料与器件山西省重点实验室,山西 太原 030051;
3.山西大学 环境与资源学院,山西 太原 030006)

摘　要:以自制的硝酸锌共晶溶剂(nitro-DES)为硝化试剂,合成了 Ag/g-C_3N_4 光催化剂,在温和的非酸体系中与苯甲醚硝化反应制备得到二硝基苯甲醚(DNAN);采用 X 射线粉末衍射(XRD)、紫外光漫反射光谱(UV-Vis DRS)、红外光谱(IR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)与能量色散 X 射线(EDX)光谱等对 Ag/g-C_3N_4 光催化剂进行表征,并对光催化硝化制备二硝基苯甲醚(DNAN)的机理进行了预测。结果表明,以等摩尔比配制的硝酸锌与氯化胆碱可自发形成一种低熔点的透明极性溶剂,便于可见光能量的输入与传递,同时提供硝化反应的硝基来源;贵金属的掺杂可显著提高 C_3N_4 的光催化活性,以氙灯模拟太阳光、反应温度为 55 ℃、光照时间为 3 h,即可使 90% 以上苯甲醚转化为 DNAN,根据自由基抑制实验,推测其中涉及氮氧自由基为中间体的硝化机理。

关键词:应用化学;共晶溶剂;DES;硝酸锌;二硝基苯甲醚;DNAN;光催化;g-C_3N_4;熔铸炸药
中图分类号:TJ55;O76　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7812(2025)01-0033-07

Photosynthesis of DNAN within Zinc Nitrate-containing Deep Eutectic Solvent

LIANG Dong[1,2], FAN Xiao-xin[1], LI Rou-jing[1], LI Yan-le[1], ZHU Tai-sheng[1], CHEN Bei[1], LI Yong-xiang[1], ZHU Na[3]
(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;
2. Shanxi Provincial Key Laboratory for High Performance Battery Materials and Devices, Taiyuan 030051, China;
3. Department of Environmental and Resource Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Ag/g-C_3N_4 photocatalyst was synthesized using self-made zinc nitrate-containing deep eutectic solvent (nitro-DES) as nitrating agent. Utilizing the Ag/g-C_3N_4 as photocatalyst, dinitroanisole (DNAN) was successfully synthesized from the nitration of anisole under a mild and non-acidic process. The photocatalyst Ag/g-C_3N_4 was characterized using X-ray powder diffraction (XRD), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis. The photocatalytic nitration mechanism of dinitroanisole (DNAN) was predicted. Results show that a low-melting, transparent and polar nitro-DES can be formed spontaneously, which is composed of zinc nitrate and choline chloride in equimolar proportions. It can be not only favored for the absorption and propagation of visible-light but also serve as a nitro source in the nitration reaction. The doping of noble metals is observed to remarkably improve the photocatalytic efficiency of C_3N_4. Using xenon lamp to simulate the sunlight irradiation, the conversion of anisole to DNAN is above 90% within a period of 3 h at a temperature of 55 ℃. The inhibition experiments suggest that the mechanism of photo-driven nitration can be involved with the nitroxyl radicals.

Keywords: applied chemistry; deep eutectic solvent; DES; zinc nitrate; dinitroanisole; DNAN; photocatalysis; g-C_3N_4; melt-cast explosive

引　言

低熔点含能化合物 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)是三硝基甲苯(TNT)的一种替代熔铸炸药,也是染料和农药工业的一种精细化工中间体[1]。多采用硝硫混酸硝化氯苯,再与甲醇/氢氧化钠(钾)醚化的

收稿日期:2024-05-11;　　**修回日期**:2024-06-15
基金项目:国家自然科学基金(No.22176117);中北大学大学生创新创业项目(No.2024056)
作者简介:梁栋(1979－),男,博士,副教授。E-mail:liangdong@nuc.edu.cn
通信作者:朱娜(1980－),女,博士,教授。E-mail:zhuna@sxu.edu.cn
引用本文:梁栋,樊晓欣,李柔静,等.硝酸锌共晶溶剂中光催化合成 DNAN[J].火炸药学报,2025,48(1):33-39.
LIANG Dong, FAN Xiao-xin, LI Rou-jing, et al. Photosynthesis of DNAN within Zinc Nitrate-containing Deep Eutectic Solvent[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants(Huozhayao Xuebao),2025,48(1):33-39.

工艺进行合成，所用腐蚀性的强酸、强碱为安全生产增加了显著的风险，应开发更为环保的硝化试剂和无酸碱的硝化工艺。

共晶溶剂(DES)是一种类似离子液体的新兴绿色溶剂，通常由季铵盐与多元醇、尿素、羧酸等以氢键作用构成，近年来在冶金电化学、生物化学、分离提纯以及有机合成、纳米材料等领域受到关注[2]。在氯化胆碱和尿素组成的 DES 溶剂中，Maleki A 等[3]以硫酸功能化的磁性硅纳米催化剂和硝酸钠进行了芳烃的超声硝化反应。JARARI M 等用氯化胆碱和硝酸钠通过离子交换合成了一种 DES，与三甲基氯硅烷协同作用，直接氧化苄基氯化物和醇[4]，后续还制备了氯化胆碱与硝酸铝的 DES 溶剂，用于从苄醇或卤化物制备 N-单取代脲[5]。参考以往硝酸离子液体[6]和硝酸季铵盐等硝化试剂[7]，这种含硝酸盐的 DES 或可作为一种潜在有利的硝化试剂。

有机合成中化学键的形成与断裂可经由光能驱动而非传统的加热反应[8, 9]。(亚)硝酸盐和氮氧化物可以与光催化剂作用，被还原并转化为活性的硝基自由基或硝鎓离子，继而被用于从无机氮到有机氮的转化[10]。石墨相氮化碳($g\text{-}C_3N_4$)可通过高氮化合物如尿素和氰胺的简单热解反应制备，被认为是一种生物安全和温和的光催化剂[11]。据报道，修饰 Ag 纳米粒子的 C_3N_4 由于表面等离子体共振(SPR)效应而具有更有效的能量转移[12]。Ag 和 C_3N_4 的组合展示了优异的光催化活性，例如染料和抗生素的光催化降解[13, 14]、抗菌消毒[15, 16]和光解水等[17]。本研究将 $Ag/g\text{-}C_3N_4$ 复合材料用于二硝基苯甲醚(DNAN)的光催化硝化合成，其中氯化胆碱与硝酸锌构成的共晶溶剂兼作 DNAN 的绿色硝化试剂，以期为更安全环保地制备硝基含能材料提供参考。

1 实 验

1.1 试剂

尿素($CO(NH_2)_2$)、氯化胆碱($HOCH_2CH_2N(CH_3)_3Cl$)、硝酸锌($Zn(NO_3)_2$)、硝酸银($AgNO_3$)、苯甲醚(C_7H_8OR)、乙醇(C_2H_6O)、乙酸乙酯($C_4H_8O_2$)，均为分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；二硝基苯甲醚($C_7H_6NO_5$)，纯度 99%，甘肃银光化工集团有限公司。

1.2 硝酸锌共晶溶剂的合成

参考文献[4]，将 18.9 g(0.1 mol)硝酸锌和 13.4 g(0.1 mmol)氯化胆碱在 40～50 ℃下无溶剂搅拌 15 min，二者逐渐相互溶解并形成透明澄清的液体，即为硝酸锌共晶溶剂[$HOCH_2CH_2N(CH_3)_3Cl \cdot Zn(NO_3)_2$]。

1.3 $Ag/g\text{-}C_3N_4$ 光催化剂的制备

称取一定质量的尿素，研磨成较小的颗粒后置于 50 mL 带盖的坩埚中，填充至坩埚 3/4 处。放入马弗炉中以升温速率 10 ℃/min，程序升温至 550 ℃，保持煅烧 2～3 h，自然冷却至室温后，得淡黄色粉末为 $g\text{-}C_3N_4$，研磨备用。

将 0.5 g $g\text{-}C_3N_4$ 分散于 100 mL 无水乙醇中经 80 kHz 超声 4 h，加入 0.085 g $AgNO_3$，55 ℃下避光回流搅拌 24 h，冷却、过滤并用无水乙醇洗涤，经真空避光干燥，得到淡黄色粉末为 $AgNO_3/g\text{-}C_3N_4$，继续分散于 20 mL 蒸馏水中，用 300 W 氙灯光照还原 1 h，过滤、蒸馏水洗涤，经真空避光干燥，得到偏棕色的 $Ag/g\text{-}C_3N_4$，研磨备用。

1.4 光催化剂的测试表征

采用 Rigaku D/max-2550X 射线衍射仪在 40 kV 电压下通过 Cu-Kα(λ = 1.542 Å)获得 X 射线粉末衍射(XRD)谱图；采用扫描电子显微镜(SEM)测试样品形貌(TESCAN MIRA LMS)；采用透射电子显微镜(TEM)与能量色散 X 射线(EDX)光谱相结合，评估样品的微观结构(JEOL JEM-F200)；使用紫外光漫反射光谱(UV-Vis DRS)评估光催化剂性能(PE lambda 750)；共晶溶剂和 DNAN 的核磁共振(NMR)和红外光谱(IR)分别在 BRUKER AVANCE 400 核磁共振仪和 Thermo Scientific Nicolet iS20 红外光谱仪上进行，共晶溶剂的熔点和黏度则分别用 Mettler DSC3 和 Brookfield DV-2 pro 设备测试。

1.5 光催化硝化制备二硝基苯甲醚(DNAN)

在光催化反应器(北京中教金源 CEL-APR100H)中依次加入 20 mg $Ag/g\text{-}C_3N_4$ 光催化剂、20 mL 硝酸锌共晶溶剂，超声处理 5 min 后分别加入 0.2 mL 苯甲醚，将混合溶液置于 300 W 氙灯下恒温 55 ℃照射 3 h。过程中每隔 1 h 取样 0.2 mL、用乙酸乙酯(EAC)萃取定容至 2 mL，取上层清液用液相色谱(浙江福立 HPLC-5090)进行分析，以面积归一法计算产率和纯度。萃取收集样品、乙醇提纯，由元素分析、IR 和 NMR 等鉴定产物为二硝基苯甲醚(DNAN)。色谱测试条件：采用 Inert Sustain AQ-C18 色谱注(5 μm，4.6 mm×250 mm)，乙腈/水作为流动相(体积比 9∶1)，流速 0.35 mL/min，紫外检测波长设置为 250 nm。

2 结果与讨论

2.1 硝酸锌共晶溶剂的理化鉴定

硝酸锌(熔点 36 ℃)和氯化胆碱(熔点 302 ℃)

构成的共晶溶剂，其物理性质发生了显著的变化。经测试其熔点为 8.64～10.16 ℃，密度为 1.30 g/mL，黏度为 0.062 Pa·s(25 ℃)，不溶于二氯甲烷、乙酸乙酯等非极性溶剂，能与乙醇、乙腈等极性溶剂互溶，表现出类离子液体的特征。图 1 为硝酸锌共晶溶剂的^{1}H NMR 和 IR 谱图。

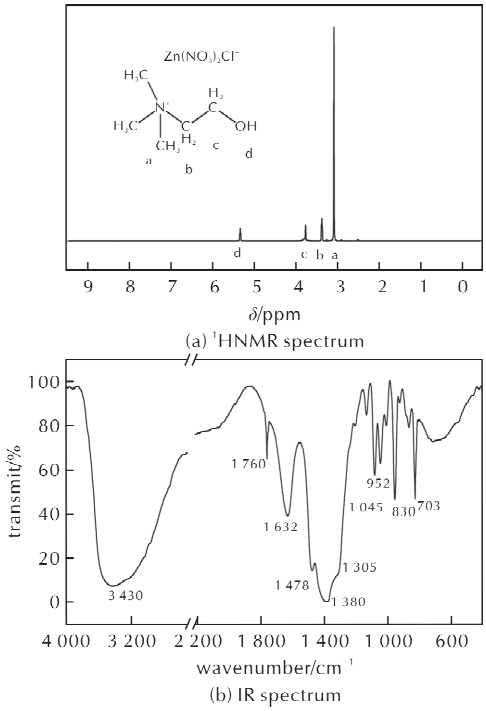


图 1　硝酸锌共晶溶剂的^{1}H NMR 和 IR 谱图

Fig. 1　^{1}H NMR and IR spectra of $Zn(NO_3)_2$-DES

由图 1 可知，其^{1}H NMR 的特征峰在 3.09、3.40、3.77 和 5.35 ppm 处，依次对应硝酸锌共晶溶剂的 a～d 四种氢。又根据 IR 光谱，可确认其化学特征如下：3 430 cm^{-1}的强峰归因于胆碱分子 O—H 伸缩振动，1 632 cm^{-1}源于季铵盐的 C—$N^+(CH_3)_3$ 特征峰，1 478 和 703 cm^{-1}的特征峰分别归属于的 C—H 面内弯曲振动和 O—H 面外弯曲振动，3 000～2 800 cm^{-1}附近弱峰对应胆碱分子 C—H 键的对称和非对称伸缩振动，1 305、952 和 830 cm^{-1}的特征峰依次归属于胆碱分子的 C—O 伸缩振动、C—O 弯曲振动以及 C—C 伸缩振动，而硝酸根的特征峰出现在 1 760、1 380 和 1 045 cm^{-1}，分别归属—N═O 的特征振动峰、NO_3^- 的对称和非对称伸缩振动。

2.2　Ag/g-C_3N_4 光催化剂的组成与形貌

图 2 为 Ag/g-C_3N_4 光催化剂的 XRD 谱图。参考 JCPDS：87-1526 的 XRD 谱图，在 27.8°的强衍射峰对应于 g-C_3N_4 的(0 0 2)晶面特征，属于层间堆积结构，在 Ag/g-C_3N_4 复合催化剂中还出现了 12.7°的衍射峰，对应于 g-C_3N_4 的(1 0 0)晶面，属于晶间结构堆积[18]。另参考 JCPDS：04-0783 的 XRD 谱图，在 38.1°、44.2°、64.4°和 77.4°中分布的衍射峰，依次对应于 Ag 纳米颗粒的(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)和(3 1 1)晶面[19]，表明已成功获得 Ag/g-C_3N_4 的复合光催化剂。

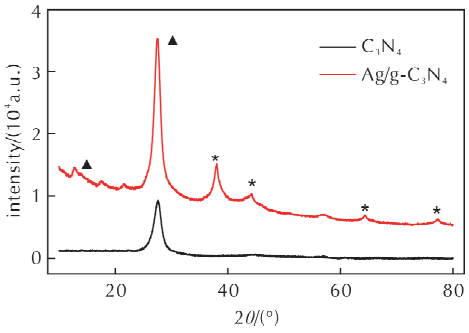
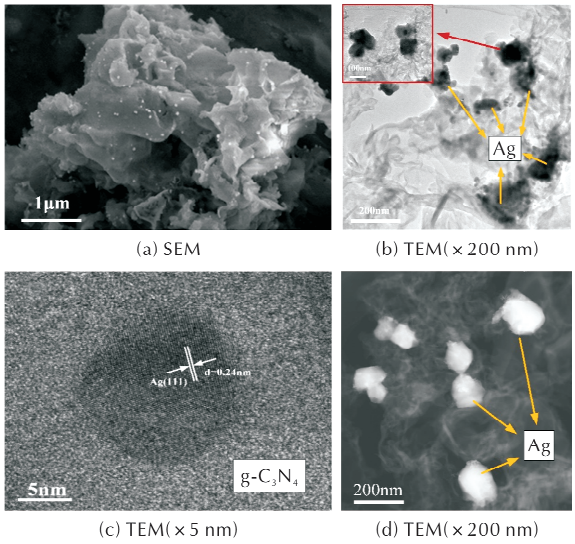


图 2　Ag/g-C_3N_4 光催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of Ag/g-C_3N_4 photocatalyst

图 3 为 Ag/g-C_3N_4 光催化剂的扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)谱图。由图 3(a)可以观察到，g-C_3N_4 的形态主要是片层状且碎片化，这与之前的研究报道[19]是一致的，银(Ag)纳米粒子呈现出约 100 nm 的不规则颗粒，并且装饰在 g-C_3N_4 的表面。图 3(b)TEM 图像清晰地展示了微米级碳基底物上分布着金属纳米粒子，在图 3(c)中，银的晶格间距测量为 d=0.24 nm，符合零价银(1 1 1)晶面特征[20]，进一步由图 3(d)的 HAADF 暗场扫描中还可发现一些白色的金属纳米粒子。



(a) SEM　(b) TEM(×200 nm)

(c) TEM(×5 nm)　(d) TEM(×200 nm)

图 3　Ag/g-C_3N_4 光催化剂的 SEM 和 TEM 图

Fig. 3　SEM and TEM images of Ag/g-C_3N_4 photocatalyst

2.3　光催化剂的光学性能分析

通过 UV-vis DRS 光谱可分析光催化剂的响应区间和能带间隙，如图 4 所示。

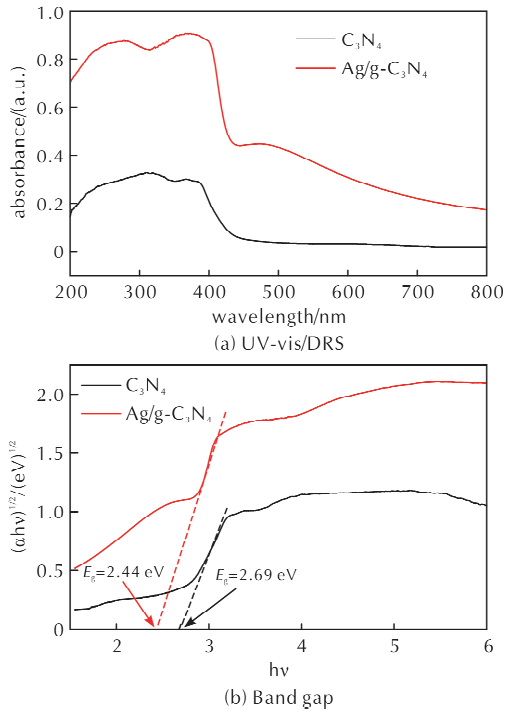


图 4 纯 g-C_3N_4 和 Ag/g-C_3N_4 复合材料的紫外-可见漫反射谱图和带隙图

Fig. 4 UV-vis/DRS and band gap spectra of g-C_3N_4 and Ag/g-C_3N_4

由图 4(a)可知，未修饰 g-C_3N_4 的响应边缘约为 450 nm，表明 g-C_3N_4 在紫外、可见光区域均有吸收，只是在可见光区相对较弱。而复合光催化剂的响应边缘延伸到 480～700 nm 的宽范围，这种可利用光容量的扩展表明 Ag 和 g-C_3N_4 之间可能存在异质结[21]。由于 Ag 纳米颗粒会诱发局部表面等离子体共振效应(LSPR)，使 Ag/g-C_3N_4 光催化剂比 g-C_3N_4 更容易捕集可见光的能量，促进光催化剂的反应活性[22]。如图 4(b)所示，g-C_3N_4 的带隙为 2.69 eV，复合光催化剂的带隙能量(E_g)减少到 2.44 eV，狭窄的带隙可使半导体利用更多的光子能量，显示出更优越的催化性能。

2.4 二硝基苯甲醚(DNAN)的光催化合成

以苯甲醚为原料、Ag/g-C_3N_4 为光催化剂，应用氯化胆碱与硝酸锌合成的 DES 兼做溶剂和硝化试剂，在适宜的工艺条件下可得二硝基苯甲醚(DNAN)，结果见表 1。

表 1 中第 1 行是无催化剂、有光的实验，最后一行(第 12 行)为无光、有催化剂的实验，这两个对照实验与第 3 行数据相比，相同的反应参数时均可发生一定的反应，但远不如有光、有催化剂的实验，这表明光照和催化剂都是必不可少的关键参数，而没有用硝酸锌共晶溶剂时(第 5 行)没有任何硝化产物。考察催化剂用量(第 2～4 行)，光催化剂用量在 20 mg 时硝化产率达到最高，过量时溶液中悬浮颗粒太多、反而阻碍光线的传播和利用。考察硝酸锌 DES 的用量(第 6 行和第 7 行)，硝化试剂偏少时产率较低，硝化试剂用量为 5 mL 和 7.5 mL 的差异并不大。考察反应温度的影响(第 8 行和第 9 行)，证明升高一定的温度有利于 DNAN 的转化，但是过高的温度和延长反应时间(第 10 行和 11 行)并未显著增加 DNAN 的产率，均会导致深色副产物的生成。究其原因，硝基苯还可能在 C_3N_4 光催化剂上发生光催化还原反应而得到苯胺，苯胺与硝基苯趋向转化深色的偶氮芳烃[23]。

表 1 苯甲醚光催化硝化合成 DNAN

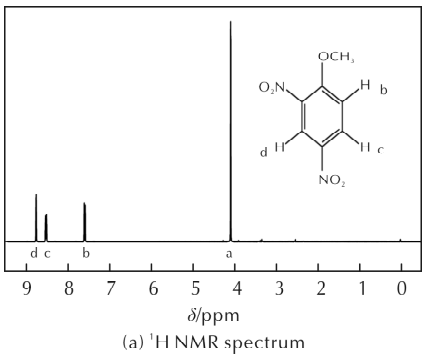
Table 1 Synthesis of DNAN from anisole by photocatalytic nitration

row	m(catalyst)/mg	V(DES)/mL	T/℃	t/h	yield/%
1	0	5	55	3	41.2
2	10	5	55	3	79.4
3	20	5	55	3	93.5
4	30	5	55	3	81.6
5	20	0	55	3	0
6	20	2.5	55	3	68.7
7	20	7.5	55	3	95.9
8	20	5	25	3	57.2
9	20	5	85	3	83.3
10	20	5	55	5	94.3
11	20	5	55	8	87.8
12	20	5	55	3	35.6*

注：* 无光、有催化剂的对照实验

以最佳工艺条件进行二硝基苯甲醚的合成，反应结束后萃取收集、提纯产物，纯度大于 95%(HPLC)，元素分析(CHNS 模式)测试结果为：C，71.18%；H，5.12%；N，23.70%，近乎理论值(C，71.15%；H，5.11%；N，23.74%)。由 NMR 和 IR 可鉴定产物结构为 DNAN，结果如图 5 所示。

^{1}H NMR 谱图中的 4.08、7.61、8.54、8.76 ppm 依次对应 DNAN 的 a～d 四种氢，与文献[24，25]相同；IR 谱图中也体现了二硝基苯甲醚的主要特征峰，3085、2952、1605、1524、1344、1281、1150、1006、835 和 743 cm^{-1} 等与文献[1]相同。



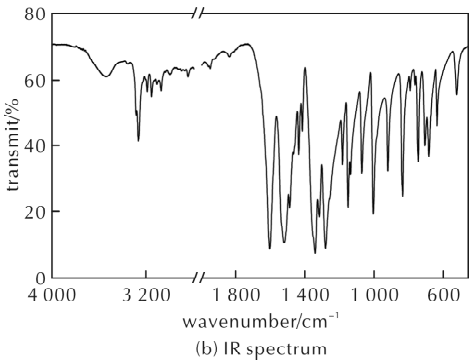


图 5　DNAN 的 ^{1}H NMR 和 IR 谱图

Fig. 5　^{1}H NMR and IR spectra of DNAN

应用新的硝化试剂和非酸硝化体系是降低当前硝化工艺高风险性的有效途径之一。本研究所尝试的硝酸锌共晶溶剂，兼为一种低熔点的极性溶剂和富硝酸根的硝基来源，与其他经典的硝化试剂相比，在苯甲醚光催化硝化体系中表现较为优异。采用经典的硝酸反应体系固然可以较好地得到硝化产品，但是不能避免强酸体系引起的工艺风险。比较各种硝酸盐为硝化试剂（水为溶剂），硝酸铁的表现最佳，收率达到 42%，硝酸铜次之为 35%，硝酸钠的表现最差为 24%，无机硝酸盐的应用效果均不如有机硝酸盐，如以硝酸锌为硝化试剂收率为 38%，但与氯化胆碱形成低熔点的有机盐后，收率显著提高到 95%以上。由此可以推断，无水的有机硝酸盐溶剂能同时溶解芳烃底物和分散纳米光催化剂颗粒，有利于硝化主产物的生成，避免因 g-C_3N_4 光解水而导致的氧化降解和羟基化等副反应[26, 27]。

2.5　光催化硝化机理

通过自由基抑制实验，探究在光催化硝化过程的主要活性物质。自由基捕获剂依次为乙二胺四乙酸二钠（EDTA-Na_2）、对苯醌（PBQ）和异丙醇（IPA），分别用于捕获溶液体系中的 h^+、$\cdot O^{2-}$ 和 ·OH等自由基。结果表明：不加捕获剂的一组为空白对照，硝化反应转化率为 90%以上，当在光催化体系中加入乙二胺四乙酸二钠（EDTA-Na_2）和对苯醌（PBQ）后，反应转化率仅为 3%和 8%，二者的加入大幅抑制了苯甲醚的硝化，这说明 $\cdot O^{2-}$ 和 h^+ 在整个反应过程中发挥了重要作用。但是异丙醇（IPA）的引入对硝化产率影响并不大，转化率可达到 79%，这说明 ·OH 在反应中没有发挥太大的作用。

根据自由基抑制实验，参考（亚）硝酸盐的光化学行为，合理推测光催化硝化反应机理如图 6 所示。硝酸盐在可见光照射下会产生处于激发态的不稳定硝酸盐（$[NO_3^-]^*$），$[NO_3^-]^*$ 随后可能有两种进化途径[28]，一种是直接转化为二氧化氮自由基（$\cdot NO_2$），另一种是还原为亚硝酸盐（NO_2^-），而后者的能垒更小、更容易发生。表面 Ag 纳米粒子作为局部表面等离子体共振激发的电子转移的桥梁[12]，能够通过单电子转移过程促进光生电子（e^-）与 O_2 形成超氧自由基，与亚硝酸盐反应生成过氧亚硝酸（ONOO—），处于光催化剂价带上的光生空穴（h^+）与过氧亚硝酸反应并释放有效的硝基自由基（$\cdot NO_2$）[29]，可用于合成转化相应的硝基芳烃，例如酪氨酸的硝化[30]。

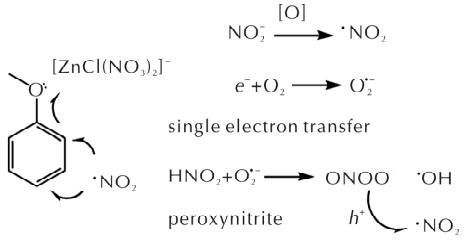


图 6　自由基硝化机理推测

Fig. 6　Prediction of nitration mechanism

2.6　催化剂和共晶溶剂的回收利用

反应结束后，将催化剂从反应体系中过滤分离，用无水乙醇进行洗涤以去除残留物、回收催化剂。硝酸锌共晶溶剂在用乙酸乙酯萃取有机物后，也可用于下一反应周期。回收实验结果显示：经过 4 个循环使用后，Ag/g-C_3N_4 复合光催化剂维持了较好的循环稳定性，硝酸锌共晶溶剂同时作为溶剂和硝化试剂，也能确保二硝基苯甲醚的产率，二者构成的光催化硝化体系，即使经过 4 次循环也能与初始催化体系相比保持近乎一致的水平。因此，硝酸锌共晶溶剂的光催化硝化反应具有较为可靠的稳定性和重复性。

3　结　论

（1）由硝酸锌和氯化胆碱构成的透明共晶溶剂，经 NMR、IR 和 DSC 等鉴定，表现出类离子液体性质，不仅能促进硝化试剂与芳烃底物之间的反应，便于光线的传播，也能为硝化反应提供硝基源。

（2）以 Ag 掺杂 g-C_3N_4 获得 Ag/g-C_3N_4，用 XRD、UV-vis DRS、SEM、TEM 和 EDX 等表征 g-C_3N_4 和 Ag/g-C_3N_4 的物理结构、光学性质、微观形貌和化学组成，证明光催化剂改性成功且性能得到改善。

（3）利用 Ag/g-C_3N_4 捕获的可见光能量，（亚）硝酸根在光催化剂表面电子和空穴的作用下，定向转化为有效的氮氧自由基，55 ℃下氙灯照射 3h 即可实现二硝基苯甲醚（DNAN）的光催化合成，且在反应

过程中避免了传统硝化所用腐蚀性强酸和强氧化剂。

参考文献：

[1] 刘燕，安崇伟，王晶禹. 一步法合成 2,4-二硝基苯甲醚[J].合成化学，2016，24(10)：907-910.
LIU Yan，AN Chong-wei，WANG Jing-yu. One-step synthesis of 2,4-dinitroanisole[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*，2016，24(10)：907-910.

[2] HANSEN B B，SPITTLE S，CHEN B，et al. Deep eutectic solvents：A review of fundamentals and applications[J]. *Chemical Reviews*，2021，121(3)：1232-1285.

[3] MALEKI A，AGHAIE M. Ultrasonic-assisted environmentally- friendly synergetic synthesis of nitroaromatic compounds in core/shell nanoreactor：A green protocol[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*，2017，39：534-539.

[4] JAFARI M，HEYDARI A. Using choline nitrate as solvent and oxidant in direct oxidation of organic halides and alcohols to aldehyde and its derivatives[J]. *Journal of Molecular Structure*，2022，1264：133267.

[5] JAFARI M，DARVISHI A，HEYDARI A. et al. Synthesis of N-monosubstituted ureas in a mixture of choline chloride and aluminum nitrate as a simple，efficient，and selective process [J]. *Monatshefte für Chemie*，2023，154：1295-1306.

[6] SUN W Z，YU S T，XIAN M. A green and efficient trinitration system for aromatic compounds with $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$/[HMIM]ClO_4 as catalyst in HNO_3/Ac_2O [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*，2015，31：761-765.

[7] STEPHAN P B，CHRISTEAN N，LUKAS S，et al. Electrochemical nitration with nitrite[J]. *ChemSusChem*，2021，14：4936-4940.

[8] KONIG B. Photocatalysis in organic synthesis - past，present，and future[J]. *European Journal of Organic Chemistry*，2017(15)：1979-1981.

[9] GISBERTZ S，PIEBER B. Heterogeneous photocatalysis in organic synthesis [J]. *ChemPhotoChem*，2020，4(7)：456-475.

[10] LIANG D，ZHANG X Y，LI Y L，et al. Photocatalytic ipso-nitration of bromophenol intermediates on Ag/g-C_3N_4[J]. *Sustainable Chemistry Pharmacy*，2023，33：101077.

[11] ONG W J，TAN L L，NG Y H，et al. Graphitic carbon nitride (g C_3N_4) based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation：Are we a step closer to achieving sustainability? [J]. *Chemical Reviews*，2016，116 (12)：7159-7329.

[12] PATNAIK S，SAHOO D P，PARIDA K. An overview on Ag modified g-C_3N_4 based nanostructured materials for energy and environmental applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*，2018，82：1297-1312.

[13] FU Y S，HUANG T，ZHANG L L，et al. Ag/g-C_3N_4 catalyst with superior catalytic performance for the degradation of dyes：A borohydride-generated superoxide radical approach [J]. *Nanoscale*，2015，7：13723-13733.

[14] SONG Y L，QI J Y，TIAN J Y，et al. Construction of Ag/g-C_3N_4 photocatalysts with visible-light photocatalytic activity for sulfamethoxazole degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*，2018，341：547-555.

[15] MA S L，ZHAN S H，JIA Y N，et al. Enhanced disinfection application of Ag-modified g-C_3N_4 composite under visible light[J]. *Applied Catalysis B：Environmental*，2016，186：77-87.

[16] XU J，GAO Q Z，BAI X J，et al. Enhanced visible-light-induced photocatalytic degradation and disinfection activities of oxidized porous g-C_3N_4 by loading Ag nanoparticles[J]. *Catalysis Today*，2019，332：227-235.

[17] CHEN T J，QUAN W，YUu L B，et al. One-step synthesis and visible-light-driven H_2 production from water splitting of Ag quantum dots/g-C_3N_4 photocatalysts[J]. *Journal of Alloys Compounds*，2016，686：628-634.

[18] 李娟，赵丹，管首江，等. Ag/g-C_3N_4 纳米片的制备及可见光催化抗菌性能研究[J].人工晶体学报，2020，49(10)：1841-1847.
LI Juan，ZHAO Dan，GUAN Shou-jiang，et al. Preparation and photocatalytic antibacterial property under visible light of Ag/g-C_3N_4 nanosheets[J]. *Journal of Synthetic Crystals*，2020，49(10)：1841-1847.

[19] MIN C Y，SHEN C，LI R，et al. In-situ fabrication of Ag/g-C_3N_4 composite materials with improved photocatalytic activity by coordination-driven assembly of precursors [J]. *Ceramics International*，2016，42(4)：5575-5581.

[20] LI S Y，ZHANG M，QU Z H，et al. Fabrication of highly active Z-scheme Ag/g-C_3N_4-Ag-Ag_3PO_4(110) photocatalyst photocatalyst for visible light photocatalytic degradation of levofloxacin with simultaneous hydrogen production[J]. *Chemical Engineering Journal*，2020，382：122394.

[21] ZHANG W，ZHOU L，DENG H P. Ag modified g-C_3N_4 composites with enhanced visible-light photocatalytic activity for diclofenac degradation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A：Chemical*，2016，423：270-276.

[22] SUN T，JIANG H Y，MA C C，et al. Ag/g-C_3N_4 photocatalysts：microwave-assisted synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Catalysis Communications*，2016，79：45-48.

[23] DAI Y T，LI C，SHEN Y B，et al. Light-tuned selective photosynthesis of azo- and azoxy-aromatics using graphitic C_3N_4 [J]. *Nature Communications*，2018，(9)：60.

[24] GOPALAKRISHNAN A, KENNETH K L. Ethylammonium nitrate (EAN)/Tf_2O and EAN/TFAA: Ionic liquid-based systems for aromatic nitration[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76(19): 8088-8094.

[25] YANG T, LI X Q, DENG S, et al. From N-H nitration to controllable aromatic mononitration and dinitration - The discovery of a versatile and powerful n-Nitropyrazole nitrating reagent[J]. *Journal of American Chemistry Society Au*, 2022, 2(9): 2152-2161.

[26] 朱娜，张洁，吴潇潇，等. g-C_3N_4/TiO_2 可见光催化降解硝基苯废水[J]. 火炸药学报，2018，41(1)：66-71.
ZHU Na, ZHANG Jie, WU Xiao-xiao, et al. Visible-light photocatalytic degradation of nitrobenzene wastewater by g-C_3N_4/TiO_2[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2018, 41(1): 66-71.

[27] 陈福山，杨涛. VO@g-C_3N_4-T 高效可见光催化苯羟基化制苯酚[J]. 精细化工，2018，35(9)：1535-1541.
CHEN Fu-shan, YANG Tao. Photocatalytic synthesis of phenol by hydroxylation of benzene over VO@g-C_3N_4-T under visible light [J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(9): 1535-1541.

[28] TUGAOEN H O N, GARCIA-SEGURA S, HRISTOVSKI K, et al. Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599: 1524-1551

[29] RADI R. Peroxynitrite, a stealthy biological oxidant[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2013, 288(37): 26464-26472.

[30] LI J Y, WEI J J, GGAO Z H, et al. The oxidative reactivity of three manganese (III) porphyrin complexes with hydrogen peroxide and nitrite toward catalytic nitration of protein tyrosine[J]. *Metallomics*, 2021, 13(3): DOI: 10.1093/mtomcs/mfab005.