

نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک با استفاده از N - برموسوکسینیمید، سدیم نیتريت و سیلیکاژل تر به عنوان یک سامانه ملایم و گرینشی

رویا آزادی*⁺، زهرا نظری فر

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک یکی از مهم‌ترین فرایندهای صنعتی است و امروزه موضوع بسیاری از متون علمی می‌باشد. در این پژوهش، کاربرد واکنشگر N - برموسوکسینیمید، در حضور نمک NaNO_2 و سیلیکاژل تر به عنوان یک روش ملایم و ایمن برای نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک مورد مطالعه قرار گرفت. این واکنش‌ها در محیطی ملایم، خنثی و ناهمگن انجام می‌شود. همچنین استفاده از این واکنشگر، در مقایسه با بسیاری از روش‌های دیگر، روشی مناسب برای مواد اولیه حساس به محیط اسیدی به شمار می‌آید.

واژه‌های کلیدی: نیترودار کردن؛ ترکیب‌های آروماتیک؛ N - برموسوکسینیمید؛ سدیم نیتريت؛ نیتروآروماتیک.

KEYWORDS: Nitration; Aromatic compounds; N -Bromosuccinimide; Sodium nitrite; Nitroaromatic.

مقدمه

تولید شده و سپس با ترکیب‌های آروماتیک واکنش جانشینی الکتروفیلی انجام داده و نیتروآروماتیک‌ها سنتز می‌شوند. به منظور غلبه بر محدودیت‌ها و کمبودهای روش‌های کلاسیک مانند محیط اسیدی قوی، جداسازی‌های سخت و ملال‌آور، اکسایش، چندنیتروشدن و مشکل‌های ایمنی مانند انبارکردن و نیز دستیابی به روش‌های با بازده بالا، روش‌های جدیدی برای نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک گزارش شده است. در سال ۲۰۰۰ میلادی، ملر و همکاران^(۱) [۳] نیترودار کردن فنول‌ها و مشتق‌های آن را با استفاده از سربیک آمونیوم نیترات (CAN) در حضور سولفوریک اسید انجام دادند. حاجی پور و همکاران^(۲) [۴] در سال ۲۰۰۵ میلادی با به‌کارگیری نیتريك اسید ۶۵٪ در حضور P_2O_5 نشانده شده روی سیلیکاژل در شرایط بدون حلال، موفق به سنتز نیتروآروماتیک‌ها شدند. ایرانپور و همکاران^(۳) [۵] نیز در سال

نیتروآروماتیک‌ها، امروزه جز مهم‌ترین مواد شیمیایی صنعتی به شمار می‌آیند. این ترکیب‌ها در سنتزهای شیمیایی نیز کاربردهای فراوانی دارند. از جمله‌ی این کاربردها، تولید ترکیب تری نیتروتولون (TNT) است که به عنوان یک ماده منفجره استفاده می‌شود. همچنین دیگر ترکیب‌های نیتروآروماتیک مانند نیتروبنزن، نیتروتولون، نیتروفنول و مشتق‌های هالوژن‌دار آن‌ها، در تهیه‌ی بسیاری از حشره کش‌ها و آفت کش‌ها به کار می‌روند [۱]. مهمترین روش سنتز نیتروآروماتیک‌ها، نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک است. این واکنش‌ها اغلب با مشکل‌هایی همچون انتخاب پذیری پایین، چندنیترو شدن و واکنش‌های رقابتی مانند اکسایش مواد اولیه همراه است [۲]. روش کلاسیک نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک، استفاده از مخلوط نیتريك اسید و سولفوریک اسید غلیظ است. یون نیترونوم (NO_2^+) از واکنش این مخلوط،

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: razadi@scu.ac.ir

(۱) Mellor S. et al.

(۳) Iranpoor N. et al.

(۲) Hajipour A.R. et al.

به دلیل گران بودن نیترات نقره ما در این پژوهش از سدیم نیتريت در حضور N- برموسوکسینیمید و سیلیکاژل تر به عنوان یک سامانه هتروژن و ایمن و ارزان قیمت برای نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک استفاده شد.

روش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده

سدیم نیتريت، N- برموسوکسینیمید، ترکیب‌های آروماتیک و حلال‌های ساخت شرکت مرک مورد استفاده قرار گرفتند.

دستگاه‌ها

به منظور تهیه داده‌های اسپکتروسکوپی از دستگاه‌های FT-IR مدل Bomen.MB:102 استفاده شده است.

روش عمومی نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک با استفاده از

NBS/NaNO₂/wet SiO₂

به بالنی دارای ۵ میلی‌لیتر حلال n-هگزان، ۲ میلی‌مول (۰/۳۵۴ گرم) NBS، ۳ میلی‌مول (۰/۲۰ گرم) NaNO₂ و ۰/۴ گرم سیلیکاژل تر افزوده شد. سپس ۱ میلی‌مول از ترکیب آروماتیک به مخلوط واکنش افزوده شد. مخلوط به دست آمده در دمای اتاق هم زده شد. پیشرفت واکنش به کمک TLC و حلال‌های n- هگزان و اتیل استات دنبال شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش صاف شد و رسوب روی صافی چندین بار با حلال n- هگزان شستشو داده شد. سپس حلال تبخیر شد و نیتروآروماتیک‌های مربوطه به دست آمدند. به منظور خالص سازی بیش تر از صفحه‌های کروماتوگرافی و حلال‌های اتیل استات و n- هگزان استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

در گام اول این پژوهش سعی شد نیتروفنول با استفاده از NBS در حضور نمک‌های دارای گروه نیترو، از فنول تهیه شود و اثر متغیرهایی همچون نوع نمک، نوع حلال و میزان نوکلئوفیل مورد بررسی قرار گرفت. واکنش ۱ میلی‌مول فنول، ۲ میلی‌مول NBS و ۴ قطره آب با ۲ میلی‌مول از نمک‌های آمونیوم نیترات (NH₄NO₃).

۲۰۰۶ میلادی با استفاده از مخلوط تری فنیل فسفین، برم و نقره نیترات واکنشگری را تهیه کردند که با استفاده از آن، توانستند آمین‌های آروماتیک را با انتخاب پذیری بالا در شرایط ملایم نیترودارکنند. [۲]. زلفی گل و همکاران^(۱) در سال ۲۰۰۶ میلادی نیترودار کردن مستقیم فنول را با استفاده از ۳،۱ - دی کلرو - ۵،۵ - دی متیل هایدانتوین، ۳،۱ - دی برومو - ۵،۵ - دی متیل هایدانتوین و سیتریک اسید و نمک NaNO₂ در حضور SiO₂ تر در دمای اتاق انجام دادند. [۶] پورعلی و همکاران^(۲) در سال ۲۰۱۰ میلادی نیترودار کردن ترکیب‌های فنولی را با استفاده از سدیم نیتريت در حضور تتراپوتیل آمونیوم دی کرومات (TBAD) و یا تتراپوتیل آمونیوم کرومات (TBAC) در حلال دی کلرومتان گزارش کردند. [۷] همین گروه پژوهشی در سال ۲۰۱۲ میلادی نیز موفق به انجام واکنش نیترودار کردن با استفاده از بیسموت ساب نیترات در حضور تری کلرو سیانوریک اسید در دی کلرو متان در دمای اتاق شدند. نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک توسط ۳-متیل-۱-سولفونیک اسید ایمیدازولیوم نیترات [Msim]NO₂ نیز توسط زلفی گل و همکاران [۸] گزارش شده است. این ترکیب به عنوان یک مایع یونی اسیدی و یک ترکیب نیترودارکننده برای نیترودار کردن مؤثر ترکیب‌های آروماتیک استفاده شده است. در سال ۲۰۱۲ میلادی گودرزئی/افشار^(۳) [۹] یک پلیمر نیتروکننده به نام پلی(۴- وینیل پیریدینیوم نیترات) برای نیترودار کردن انتخابی فنول‌های استخلاف‌دار در دی کلرومتان، در دمای اتاق معرفی کردند. [۱۰] واسینسکا و همکاران^(۴) در سال ۲۰۱۵ میلادی از نیترات بیسموت (III) و آهن (III) برای مونونیترودار کردن مشتق‌های فنول استفاده کردند. بسیاری از این روش‌ها با مشکل‌های فراوانی همچون انتخاب پذیری پایین، چند نیترو شدن، واکنش‌های رقابتی مانند اکسایش مواد اولیه همراه می باشد. همچنین در بسیاری از این روش‌ها، واکنش در شرایط نامناسبی مانند محیط اسیدی قوی و یا در دمای بالا انجام می‌شود که موجب آسیب رساندن به محیط زیست می‌شود. با توجه به مسئله‌های مطرح شده، در این پژوهش تلاش شد تا روشی مناسب، برای نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک ارائه شود. به تازگی روشی توسط نوروزی و همکاران^(۵) گزارش شده که در آن از مخلوط N-برموسوکسینیمید و نقره نیترات برای نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک استفاده شده است [۱۱].

(۱) M. A. Zolfigol et al.

(۲) A.R Pourali et al.

(۳) Goudarzi-Afshar H.

(۴) Wasińska M. et al.

(۵) Nowrouzi N. et al.

جدول ۱- نتیجه‌های انتخاب بهترین نمک مورد استفاده.

ردیف	نوع نمک	بازده %
۱	آمونیم نیترات	۰
۲	سدیم نیترات	۰
۳	سدیم نیتريت	۴۵

جدول ۲- نتیجه‌های بهینه سازی حلال واکنش.

ردیف	حلال	زمان (ساعت)	بازده %
۱	-	۰٫۵	۰
۲	استونیترييل	۸	۴۵
۳	آب	۸	۰
۴	آب و استونیترييل	۸	۶۰
۵	n-هگزان	۸	۸۰

در واکنش استفاده کنیم. بنابراین واکنش ۱ میلی‌مول فنول، ۲ میلی‌مول NBS و ۲ میلی‌مول $NaNO_2$ در حلال n - هگزان در حضور ۰٫۴ گرم سیلیکاژل تر انجام شد. نتیجه‌ها همانند با واکنش در حضور آب بود. در نتیجه‌ی استفاده از سیلیکاژل تر، فرآورده جانبی NBS (سوکسینیمید) به آن می‌چسبد و با صاف کردن از مخلوط واکنش، فرآورده‌ی نیترواروماتیک به صورت تقریباً خالص جداسازی می‌شود. به منظور بهینه‌سازی مقادیرهای سدیم نیتريت و N - برموسوکسینیمید واکنش ۱ میلی‌مول فنول، با مقادیرهای مولی متفاوت از NBS و $NaNO_2$ در حضور ۰٫۴ گرم سیلیکاژل مرطوب در حلال n - هگزان و در دمای اتاق انجام شد. نتیجه‌ها در جدول ۳ گزارش شده است.

همان‌گونه که نتیجه‌های جدول ۳ نشان می‌دهد، بهترین نسبت مولی برای کامل شدن واکنش فنول، نسبت ۳:۲:۱ برای فنول / NBS / $NaNO_2$ می‌باشد. پس از بهینه کردن شرایط واکنش، نیتراسیون ترکیب‌های آروماتیک گوناگون در حضور NBS و $NaNO_2$ مورد بررسی قرار گرفت و نیترواروماتیک‌های گوناگون در مدت زمان ۵ دقیقه تا ۶ ساعت با راندمان‌های ۷۰٪ تا ۹۵٪ تهیه شدند. نتیجه‌ها در جدول ۴ ارایه شده است.

برای اثبات تشکیل فرآورده‌ها، نخست ویژگی‌های فیزیکی فرآورده‌ها را مورد بررسی قرار دادیم. از جمله‌ی این ویژگی‌ها

سدیم نیترات ($NaNO_3$)، سدیم نیتريت ($NaNO_2$) در حلال استونیترييل در دمای محیط انجام شد. نتیجه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد، واکنش در حضور نمک‌های آمونیم نیترات و سدیم نیترات انجام نمی‌شود ولی با استفاده از نمک سدیم نیتريت واکنش انجام شده اما بازده فرآورده پایین می‌باشد و لازم است با تغییر سایر متغیرها، بازده واکنش را بالا برد. برای بهینه‌سازی حلال به کاربرد شده، واکنش ۱ میلی‌مول فنول، ۲ میلی‌مول NBS، ۴ قطره آب و ۲ میلی‌مول $NaNO_2$ در شرایط بدون حلال (سایشی)، حلال استونیترييل، آب، مخلوط استونیترييل و آب، n-هگزان انجام شد، که نتیجه‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ نشان می‌دهد، واکنش در حلال‌های استونیترييل و مخلوط استونیترييل و آب کامل نمی‌شود و واکنش در شرایط سایشی نیز انجام نمی‌شود که شاید به دلیل خارج شدن گاز HOBBr به دست آمده از واکنش NBS با آب و متوقف شدن ادامه واکنش می‌باشد. واکنش در حلال n - هگزان پس از ۸ ساعت با بازده ۸۰٪ انجام شد. بنابراین این حلال به عنوان حلال مناسب انتخاب گردید. پس از انتخاب حلال n-هگزان، بر آن شدیم که به منظور جداسازی آسانتر فرآورده‌ها و دستیابی به فرآورده‌های خالص‌تر، به جای استفاده از چند قطره آب از سیلیکاژل تر

جدول ۳- نتیجه‌های بهینه سازی مقادیرهای مولی سدیم نیتريت و N- برموسوکسینیمید.

ردیف	سدیم نیتريت (میلی مول)	N- برموسوکسینیمید (میلی مول)	بازده %
۱	۱	۱	۳۰
۲	۲	۱	۴۵
۳	۲	۲	۸۰
۴	۳	۲	۹۵

همان‌گونه که در جدول آمده است مدت زمان انجام واکنش p-کروزول نسبت به o-کروزول و m-کروزول کوتاه‌تر است که این به دلیل وجود دو موقعیت اورتوی خالی در p-کروزول می‌باشد (جدول ۴، ردیف ۵-۷) ایندول نیز به عنوان یک ترکیب آروماتیک فعال مورد واکنش قرار گرفت و پس از ۰/۵ ساعت، ۳-نیتروایندول با بازده ۹۲٪ به دست آمد (جدول ۴، ردیف ۸). واکنش آنیسول نیز تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت اما پس از گذشت ۶ ساعت، فراورده‌ای دیده نشد.

با توجه به فراورده‌های به دست آمده و مکانیسم ارایه شده در منابع [۲]، مکانیسم زیر برای تهیه ی ترکیب‌های نیتروآروماتیک از ترکیب‌های آروماتیک با استفاده از NBS و NaNO₂ پیشنهاد می‌شود (شکل ۱). در مرحله‌ی اول از واکنش آب با NBS، هیپوبرمیت اسید و سوکسینیمید (I) تشکیل می‌شود. سوکسینیمید به دست آمده در n-هگزان نامحلول بوده و جذب سیلیکاژل می‌شود و به راحتی قابل جداسازی از مخلوط واکنش است. اسید تولید شده از این مرحله با سدیم نیتريت واکنش داده و یون NO⁺ تولید می‌شود (مرحله‌های ۲ و ۳). در مرحله‌ی ۴ از دیمر شدن HNO₂ تولید شده، N₂O₃ تولید می‌شود که سپس تبدیل به NO و NO₂ می‌شود (مرحله‌ی ۵). از دیمر شدن NO و واکنش با اکسیژن هوا (مرحله‌ی ۶) و نیز دیمر شدن یون‌های NO₂ (مرحله‌ی ۶) ترکیب N₂O₄ تولید می‌شود که در واکنش، دوباره به NO₂ تجزیه می‌شود. از واکنش یون NO⁺ با حلقه‌ی آروماتیک فعال، حدواسط رادیکال کاتیونی (II) ایجاد می‌شود که در واکنش با NO₂ ترکیب نیتروآروماتیک مربوطه تولید می‌شود.

نتیجه گیری

روش ارایه شده در این پروژه، دارای مزایایی از جمله: بازده‌های بسیار خوب، ناحیه گزینی بالای واکنش و تولید فراورده‌های مونونیترو،

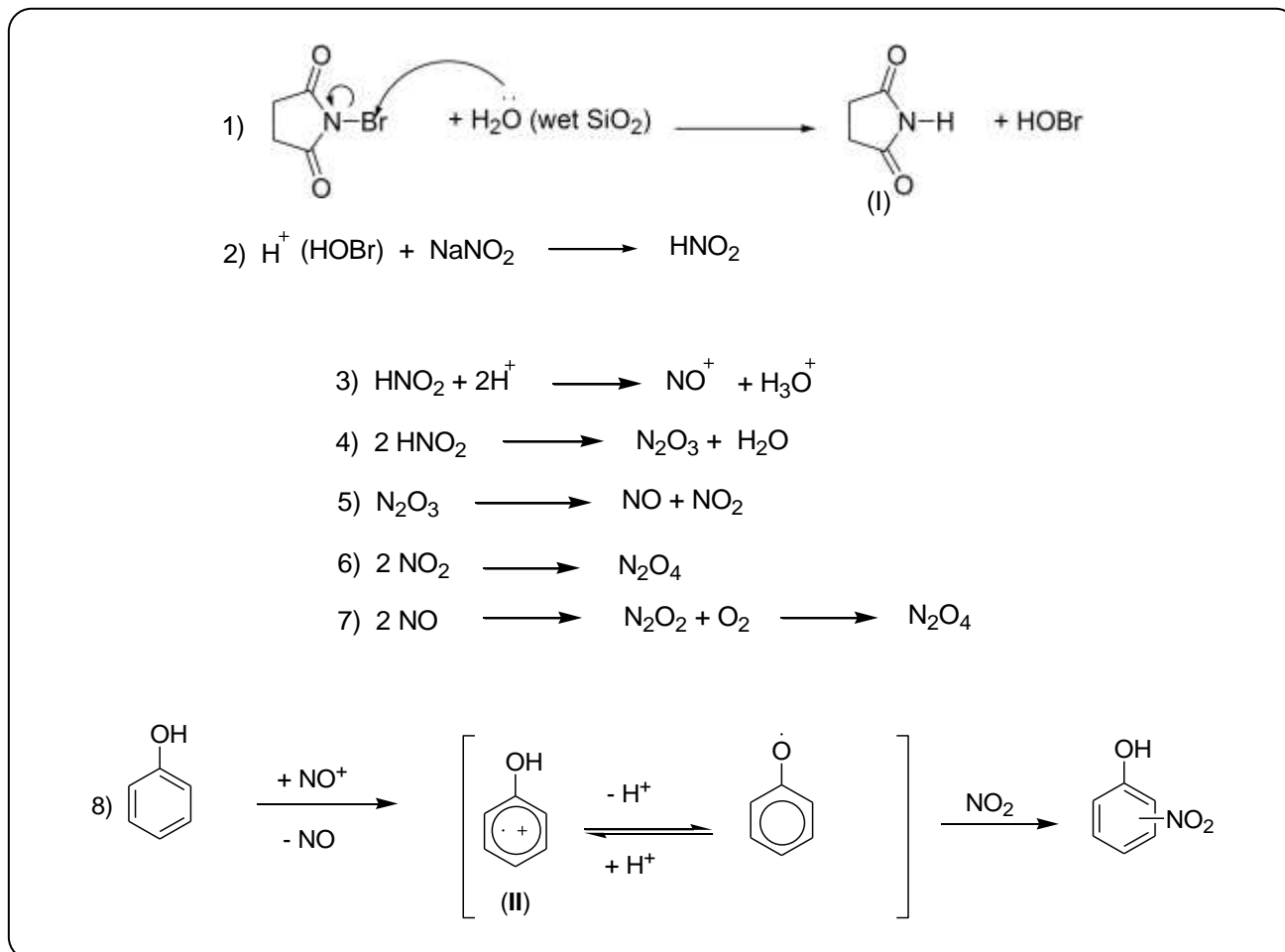
نقطه‌ی ذوب فراورده‌های به دست آمده می‌باشد. همان‌گونه که در جدول ۴ آمده است، نقطه‌های ذوب به دست آمده با آنچه در منابع گزارش شده مطابقت دارد. پس از تطبیق نقطه‌های ذوب، از طیف سنجی IR برای اثبات تشکیل فراورده‌ها استفاده شد. در طیف IR فراورده‌های خالص، پیک کششی C=C مربوط به حلقه‌ی آروماتیک به صورت جفتی در حدود ناحیه ۱۶۰۰ cm⁻¹ و ۱۴۷۵ cm⁻¹، پیک کششی =C-H مربوط به حلقه آروماتیک در حدود ناحیه ۳۰۰۰ cm⁻¹ و پیک خمشی آن در حدود ناحیه ۶۹۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود. همچنین پیک کششی نامتقارن گروه NO₂ در حدود ناحیه‌ی ۱۵۱۸ cm⁻¹ - ۱۵۶۳ cm⁻¹ و پیک کششی متقارن آن در ناحیه‌ی ۱۳۰۶ cm⁻¹ - ۱۳۹۰ cm⁻¹ دیده می‌شود.

همان‌گونه که در جدول آمده است، حلقه‌های آروماتیک فعال با گروه‌های الکترون دهنده‌ی قوی مانند هیدروکسی و دی‌آمینو و همچنین ایندول، در مدت زمان به نسبت کوتاه و با بازده بالایی در دمای محیط به نیتروآروماتیک‌های مربوطه تبدیل شدند اما آنیسول در شرایط یاد شده، واکنش نیترودار کردن را انجام نداد. به عنوان نمونه، در اثر واکنش فنول در شرایط بهینه، پس از ۴ ساعت دو فراورده اورتو - نیتروفنول و پارا - نیتروفنول به ترتیب با بازده‌های ۷۲٪ و ۲۳٪ به دست آمدند. (جدول ۴، ردیف ۱).

واکنش ۱- نفتول و ۲- نفتول، نیز تحت شرایط بهینه انجام شد و به ترتیب به ۲- نیترو - ۱- نفتول و ۱- نیترو - ۲- نفتول تبدیل شدند. بازده پایین در واکنش ۱- نفتول به دلیل تشکیل فراورده‌ی جانبی ۴- نیترو - ۱- نفتول است. در مقایسه مدت زمان انجام واکنش این دو ترکیب، دیده می‌شود که سرعت انجام واکنش ۲- نفتول از ۱- نفتول کمتر است که این موضوع ناشی از فعالیت زیاد موقعیت ۱ در ۲- نفتول است (جدول ۴، ردیف ۳-۴). در ادامه بررسی واکنش نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک، ترکیب‌های o-کروزول، m-کروزول و p-کروزول مورد آزمایش قرار گرفتند.

جدول ۴- نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک گوناگون توسط سدیم نیتريت و *N*-برموسوکسینیمید.

ردیف	ماده اولیه	محصول	زمان (ساعت)	بازده (%)	نقطه ذوب (درجه سلسیوس) گزارش شده تجربی [ref]
۱			۴	۲۳ و ۷۲	۴۴ [۸] ۱۱۳-۱۱۴ [۸] ۳۳-۴۷ = ارتو ۱۱۳-۱۱۵ = پارا
۲			۰٫۷۵	۹۰	۱۶۱-۱۶۳ ۱۶۳-۱۶۵ [۸]
۳			۴	۶۵	۱۲۲-۱۲۴ ۱۲۳-۱۲۵ [۸]
۴			۰٫۵	۹۲	۱۰۱-۱۰۳ ۱۰۳ [۸]
۵			۴	۸۸	۱۴۶-۱۴۸ ۱۴۷ [2]
۶			۴	۸۰	۵۱-۵۳ ۵۳-۵۶ [2]
۷			۰٫۲۵	۹۰	۳۱-۳۳ ۳۲-۳۵ [2]
۸			۰٫۵	۹۲	۲۰۹-۲۱۱ ۲۱۰ [2]
۹		-	۶	۰	



شکل ۱- مکانیسم پیشنهادی نیترودار کردن ترکیب‌های آروماتیک.

قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی و تشکر خویش را از دانشگاه شهید چمران اهواز در پرداخت کلیه هزینه‌های این پروژه (گرنه سال ۱۳۹۵) اعلام می‌دارند.

استفاده از واکنشگر ارزان NBS و استفاده از نمک $NaNO_2$ به جای $AgNO_3$ و $NaNO_2$ می‌باشد. ضمن این‌که در این روش به دلیل استفاده از سیلیکاژل تر به منظور جذب فراورده‌های جانبی، جداسازی و خالص‌سازی فراورده‌های واکنش نیز، به سادگی امکان پذیر خواهد بود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۱

مراجع

- [1] San Ju K., Parales R., [Nitroaromatic Compounds, from Synthesis to Biodegradation](#), *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **74**(2): 250-272 (2010).
- [2] Niknam K., Zolfigol M.A., Madrakian E., Ghaemi E., [Tribromoisocyanuric Acid/NaNO: A New Reagent for Mononitration of Phenols under Mild and Heterogeneous Conditions](#), *S. Afr. J. Chem.*, **60**: 109-112 (2007).

- [3] Mellor J.M., Mittoo S., Parkes R., Millar R., [Improved Nitrations Using Metal Nitrate–Sulfuric Acid Systems](#), *Tetrahedron*, **56**(40): 8019-8024 (2000).
- [4] Hajipour A.R., Ruoho A., [Nitric Acid in the Presence of P₂O₅ Supported on Silica Gel-A Useful Reagent for Nitration of Aromatic Compounds Under Solvent-Free Conditions](#), *Tetrahedron Lett.*, **46**(48): 8307-8310 (2005).
- [5] Iranpoor N., Firouzabadi H., Nowrouzi N., Firouzabadi D., [Highly Chemoselective Nitration of Aromatic Amines Using the Ph₃P/Br₂/AgNO₃ System](#), *Tetrahedron Lett.*, **47**: 6879-6881 (2006).
- [6] Pourali A.R., Goli A., [Nitration of Phenolic Compounds and Oxidation of Hydroquinones Using Tetrabutyl ammonium Chromate and Dichromate Under Aprotic Conditions](#), *J. Chem. Sci.*, **123**(1) 63-67 (2011).
- [7] Pourali A.R., Fatemi F., [Selective Nitration of Phenols Using Bismuth Subnitrate/Charcoal in the Presence of Trichloroisocyanuric Acid under Aprotic Conditions](#), *Chin. Chem. Lett.*, **21**: 1283-1286 (2010).
- [8] Zolfigol M.A., Khazaei A., Moosavi-Zare A., Zare A., Kruger H.G., Asgari Z., Khakyzadehad V., Rostami M.K., [Design of Ionic Liquid 3-Methyl-1-Sulfonic Acid Imidazolium Nitrate as Reagent for the Nitration of Aromatic Compounds by in Situ Generation of NO₂ in Acidic Media](#), *J. Org. Chem.*, **77**(7): 3640-3645 (2012).
- [9] Goudarzi-Afshar H., [A New Method for the Mononitration of Phenol Derivatives by Poly\(4-vinylpyridinium Nitrate\) and Silica Sulfuric Acid Under Mild Conditions](#), *Chin. Chem. Lett.*, **23**: 458-461 (2012).
- [10] Waśnińska M., Korczewska A., Giurg M., Skarzewski J., [Improved Protocol for Mononitration of Phenols with Bismuth\(III\) and Iron\(III\) Nitrates](#). *Synth. Commun.*, **45**: 143-150 (2015).
- [11] Nowrouzi N., Mehranpoor A.M., Bashiri E., Shayan Z., [Aromatic Nitration Under Neutral Conditions Using N-Bromosuccinimide/Silver\(I\) Nitrate](#), *Tetrahedron Lett.*, **53**: 4841-4842 (2012).