

Aza-Michael Addition of Chalcone with Benzotriazole Catalyzed by MCM-41 Immobilized $H_3PW_{12}O_{40}$

Jinghui Yang, Liuzhuang Xing, Shaolei Xie, Xuejian Xing, Yadong Hou, Yang Wu, Yonghai Hui*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang
Email: hyhai97@126.com

Received: May 17th, 2017; accepted: Jun. 9th, 2017; published: Jun. 12th, 2017

Abstract

In this paper, mesoporous siliceous material MCM-41 supported $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW) could act as an efficient catalyst for the aza-Michael addition reaction of chalcone with benzotriazole. As can be seen from a serial of reaction conditions, the ratio of PW and MCM-41 plays a critical role in the reaction, and the best catalyzed result was achieved when using 50 wt% PW/MCM-41, and the yield was up to 98%. All the products were confirmed by NMR techniques. Moreover, the catalyst was also found to exhibit better recyclability.

Keywords

MCM-41, Phosphoric Acid, Benzotriazole, Chalcone, Michael Addition

介孔分子筛MCM-41固载磷钨酸催化苯并三氮唑与查尔酮的氮杂迈克加成反应研究

杨敬辉, 邢刘庄, 谢绍雷, 邢雪建, 侯亚东, 吴阳, 惠永海*

新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐
Email: hyhai97@126.com

收稿日期: 2017年5月17日; 录用日期: 2017年6月9日; 发布日期: 2017年6月12日

*通讯作者。

文章引用: 杨敬辉, 邢刘庄, 谢绍雷, 邢雪建, 侯亚东, 吴阳, 惠永海. 介孔分子筛 MCM-41 固载磷钨酸催化苯并三氮唑与查尔酮的氮杂迈克加成反应研究[J]. 有机化学研究, 2017, 5(2): 107-113. <https://doi.org/10.12677/jocr.2017.52014>

摘要

以介孔分子筛MCM-41固载磷钨酸为催化剂,对苯并三氮唑与查尔酮进行了氮杂迈克加成的催化研究。经过条件筛选,发现MCM-41中的磷钨酸负载量对该反应体系有很大的影响,其中50 wt%的磷钨酸负载量更有利于反应的进行,产率可达98%。通过NMR对产物结构进行了表征,并且催化剂具有一定的回收再利用效果。

关键词

MCM-41, 磷钨酸, 苯并三氮唑, 查尔酮, 迈克加成

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

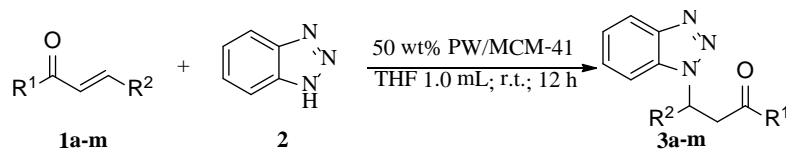
含氮杂环化合物及其衍生物被广泛应用于有机合成、医药和生物等领域。缺电子的唑类化合物是药物中常见的结构片段,如,意大利 A. Carta 研究组合成的 3-芳基-2-(1H-苯并三氮唑-1-基)丙烯腈类化合物具有抗类风湿、抗增生、抗肿瘤和抗结核等作用[1] [2];台湾中央研究院的翁启惠课题组发现苯并三氮唑芳香酯类化合物对 SARS 病毒有很强的抑制效果[3]。氮杂迈克加成是形成 C-N 键的重要方法之一,其中,查尔酮与唑类化合物的共轭加成是生成 C-N 键的很好的反应。据文献报道,有 N-O-Sc [4]、Salen-Al [5]、咪唑啉酮[6]、双氨基硫脲[7]、手性磷酸[8]和纳米金属[9]等类催化剂能够很好地催化氮杂迈克加成,但是寻找简单易得,原子经济型的催化剂依然是人们追求的目标。

随着社会环保意识和能源节约意识的增强,传统催化剂已不符合绿色化学的发展要求,因此,固载型催化剂已成为有机化学的一个研究热点。本课题组前期报道过一系列介孔分子筛 MCM-41 固载型催化剂催化有机反应,取得了较好的结果[10] [11] [12] [13]。在这里,我们研究了 MCM-41 固载磷钨酸为催化剂,催化查尔酮与苯并三氮唑的氮杂迈克加成反应,并得到很高的产率,最高可达 98% (图 1)。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

Varian inova-400 型核磁共振仪(TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂,单位为 ppm); RV10 型旋转蒸发仪; X-4 数字显示显微熔点测定仪; BRUKER EQUINX55 型红外光谱仪(KBr 压片)测定; ZF-2 型三用紫外仪; 柱层析用硅胶(200-300 目,青岛海洋化工厂); 所用试剂及溶剂均为市售分析纯,用前未经处理。



Scheme 1. The aza-Michael addition reaction

图 1. 氮杂迈克加成反应

2.2. 目标化合物 3a-3m 的合成结构分析

目标化合物的合成(以 **1a** 的合成为例): 将查尔酮(0.1 mmol, 0.0208 g)、苯并三氮唑(0.11 mmol, 0.0131 g)和 MCM-41 固载磷钨酸(0.005 g)溶于 THF (1.0 mL)中, 室温搅拌 12 h, TLC 检测反应。反应完毕后, 柱层析(乙酸乙酯:石油醚 = 1:5 洗涤)分离纯化得目标产物。目标化合物的表征如下:

3a [4]: 3-苯基-3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-2-苯丙酮, 无色油状物, 产率 85%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.88 (dd, $J = 12.8, 5.2$ Hz, 1H), 4.90 (dd, $J = 18.4, 5.2$ Hz, 1H), 6.57 (dd, $J = 8.8, 4.8$ Hz, 1H), 7.32-7.60 (m, 11H), 7.98-8.04 (m, 3H).

3b [4]: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-苯基-1-(4-氯苯基)丙烷-1-酮, 黄色油状物, 92%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.79 (dd, $J = 5.2, 4.8$ Hz, 1H), 4.81 (dd, $J = 9.2, 8.8$ Hz, 1H), 6.55 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 7.30-7.51 (m, 10H), 7.93-8.04 (m, 3H).

3c: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-苯基-1-(4-溴苯基)丙烷-1-酮, 黄色油状物, 85%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.78 (dd, $J = 8.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.08 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H), 4.80 (dd, $J = 8.0, 12.0$ Hz, 1H), 6.52 (dd, $J = 4.0, 8.0$ Hz, 1H), 7.26-7.61 (m, 9H), 7.84-8.03 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ : 44.34, 58.32, 109.85, 119.83, 124.09, 126.64, 127.39, 128.55, 128.87, 129.09, 129.70, 131.99, 134.88, 138.81, 144.57, 146.11, 157.84, 194.95.

3d: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-苯基-1-(4-甲基苯基)丙烷-1-酮, 黄色油状物, 92%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 2.38 (s, 3H), 3.85 (dd, $J = 4.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.79 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H), 6.57 (dd, $J = 4.0, 4.0$ Hz, 1H), 7.22-7.54 (m, 10H), 7.88-8.03 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ : 21.54, 44.15, 58.25, 109.83, 119.67, 123.90, 126.64, 127.19, 128.21, 128.31, 128.90, 129.23, 133.61, 139.02, 144.38, 145.99, 195.32.

3e [4]: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-苯基-1-(4-甲氧基苯基)丙烷-1-酮, 黄色油状物, 84%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.81 (dd, 5.2, 2.4 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 4.76 (dd, $J = 8.8, 8.8$ Hz, 1H), 6.56 (dd, $J = 4.8, 4.8$ Hz, 1H), 6.91-6.93 (m, 2H), 7.26-7.54 (m, 8H), 7.96-8.03 (m, 3H).

3f [4]: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-苯基-1-(咪喃-2-基)丙烷-1-酮, 黄色油状物, 73%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.76 (dd, $J = 5.2, 5.2$ Hz, 1H), 4.66 (dd, $J = 9.2, 9.2$ Hz, 1H), 6.53-6.55 (m, 2H), 7.27-7.40 (m, 5H), 7.41-7.42 (m, 3H), 7.49-7.52 (m, 1H), 7.59-7.60 (m, 1H), 8.02-8.04 (m, 1H).

3g [4]: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-(4-氟苯基)-1-苯基丙烷-1-酮黄色油状物, 96%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.90 (dd, $J = 4.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.76 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H), 6.54 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H), 7.01 (m, 1H), 7.43-7.57 (m, 8H), 7.98-8.04 (m, 3H).

3h [4]: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-(4-氯苯基)-1-苯基丙烷-1-酮, 黄色油状物, 77%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.86 (dd, $J = 4.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.83 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H), 6.56 (dd, $J = 4.0, 4.0$ Hz, 1H), 7.26-7.58 (m, 10H), 7.98-8.04 (m, 3H).

3i [4]: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-(4-溴苯基)-1-苯基丙烷-1-酮, 黄色油状物, 80%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.85 (dd, $J = 4.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.79 (dd, $J = 8.0, 5.2$ Hz, 1H), 6.55 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H), 7.26-7.54 (m, 10H), 7.88-7.95 (m, 2H), 8.00-8.03 (m, 1H).

3j [4]: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-(4-甲氧基苯基)-1-苯基丙烷-1-酮, 黄色油状物, 90%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.75 (s, 3H), 3.79 (dd, $J = 4.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.75 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H), 6.47 (dd, $J = 4.0, 4.0$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.31-7.51 (m, 8H), 7.92-8.03 (m, 3H).

3k [4]: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-(4-氟苯基)-1-(2-萘基)丙烷-1-酮, 黄色油状物, 87%, $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.98 (dd, $J = 5.2, 5.2$ Hz, 1H), 4.94 (dd, $J = 8.8, 8.8$ Hz, 1H), 6.73-6.79 (m, 1H), 7.28-7.36

(m, 1H), 7.37-7.57 (m, 8H), 7.77-7.81 (m, 3H), 7.86-7.87 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 8.00-8.05 (m, 3H).

3l: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-(4-氯苯基)-1-(4-甲氧基苯基)丙烷-1-酮, 黄色油状物, 87%, ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): δ 3.85 (s, 3H), 3.85 (dd, $J = 4.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.88 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H), 6.53 (dd, $J = 4.0, 4.0$ Hz, 1H), 6.90-6.93 (m, 2H), 7.26-7.53 (m, 7H), 7.94-8.04 (m, 3H); ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 43.95, 55.50, 57.76, 109.70, 113.87, 119.91, 124.17, 127.51, 128.22, 129.13, 129.19, 130.55, 132.91, 134.34, 137.66, 163.97, 194.02.

3m: 3-(1H-苯并[1,2,3]三氮唑-1-基)-3-(4-甲氧基苯基)-1-(4-氯苯基)丙烷-1-酮, 黄色油状物, 83%, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 3.85 (s, 3H), 3.86 (dd, $J = 8.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.68 (dd, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 1H), 6.53 (dd, $J = 4.0, 4.0$ Hz, 1H), 6.90-6.93 (m, 2H), 7.26-7.52 (m, 7H), 7.94-8.03 (m, 3H); ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 43.90, 55.46, 57.72, 109.68, 113.83, 119.86, 124.13, 127.47, 128.19, 129.08, 129.15, 130.51, 132.87, 134.29, 137.64, 146.05, 163.92, 193.98.

3. 结果与讨论

3.1. 反应条件的优化

以苯亚甲基苯乙酮和苯并三氮唑的反应来优化反应条件, 选择水作为溶剂, 考察不同催化剂对反应的影响(表 1)。我们发现无催化剂和介孔分子筛 MCM-41 催化反应都得不到目标产物; 当以磷钨酸(PW)和磷钼酸(PM)为催化剂时, 反应能顺利进行, 但是反应产率不高。将 MCM-41 固载不同量的杂多酸时, 其催化效果有很大差别。当磷钨酸在 MCM-41(PW/MCM-41)中的负载量为 50 wt%时, 反应产率提高到 36%, 而继续提高磷钨酸的负载量, 分子筛的孔道空间缩小, 不利反应的进行, 从而使产率有所下降; 同样的 50 wt%的 PMA/MCM-41 催化反应时, 只能得到 25%的产率。然后, 考察了不同溶剂对反应的影响(表 1, Entries 11-16)。甲醇、甲苯和乙酸乙酯为溶剂时, 均得不到反应产物。醚类溶剂有利于反应的进行, 其中在 THF 中, 反应产率最高, 79%。在调节反应底物配比中, 当 $n(\text{查尔酮}):n(\text{苯并三氮唑}) = 1:1.1$ 时, 产率可以达到 82%, 增加和降低查尔酮的量都不能提高反应产率。而改变反应体系浓度(THF 量为 1 mL)时, 反应产率最高。最后考察了反应时间对反应的影响, 缩短反应时间会使产率降低, 而延长反应时间并没有提高产物的产率。最终确定的最佳反应条件为: 查尔酮(0.1 mmol)、苯并三氮唑(0.11 mmol)及 50 wt% PW/MCM-41 (0.005 g)在 THF (1.0 mL)中室温反应 12 h。

3.2. 反应底物的扩展

在最优条件下研究了 50 wt% PW/MCM-41 催化不同查尔酮与苯并三氮唑的迈克加成反应(表 2)。对于查尔酮, 苯环上 R^1 和 R^2 不论是供电子还是吸电子取代基, 反应都能得到很高的产率(Entries 1-13)。当 R^1 或 R^2 上的取代基为同一主族元素时, 如 F、Cl 和 Br, 随着原子电负性的降低, 原子半径的增大, 反应活性逐渐降低(Entries 2-3, 7-9); 当 R^1 是杂环取代基时, 反应可以得到 73%的产率(Entry 6); 当 2-萘醛制备的查尔酮参与此反应时, 反应也可以得到很好的产率, 87% (Entry 11)。最后, 我们进行了反应放大实验研究, 所有反应物均放大到克级, 反应产率没有明显变化(entry14)。

3.3. 催化剂的重复使用

介孔分子筛属于非均相催化剂, 其最大特点就是能够重复再利用。在对 PM/MCM-41 催化剂进行催化循环实验考察中, 从表 3 结果所示, 催化剂在前三次的循环实验中催化活性保持很好, 但从循环第四次实验就有明显的失活, 循环到六次时, 反应只能得到 34%的产率。导致产率急剧下降的原因可能是由于有机溶剂 THF 能够溶解一部分磷钨酸, 使介孔分子筛的孔道空间变大, 催化剂的活性位点减少造成的。

Table 1. Different condition effect on the reaction
表 1. 不同反应条件的优化^a

Entry	Cat.	Solvent	t/h	Yield ^b /%
1	None	H ₂ O	12	-
2	MCM-41	H ₂ O	12	-
3	PW	H ₂ O	12	15
4	PM	H ₂ O	12	10
5	20 wt% PW/MCM-41	H ₂ O	12	25
6	50 wt% PW/MCM-41	H ₂ O	12	36
7	60 wt% PW/MCM-41	H ₂ O	12	36
8	70 wt% PW/MCM-41	H ₂ O	12	29
9	80 wt% PW/MCM-41	H ₂ O	12	30
10	50 wt% PM/MCM-41	H ₂ O	12	25
11	50 wt% PW/MCM-41	CH ₂ Cl ₂	12	10
12	50 wt% PW/MCM-41	CH ₃ OH	12	trace
13	50 wt% PW/MCM-41	THF	12	79
14	50 wt% PW/MCM-41	Et ₂ O	12	76
15	50 wt% PW/MCM-41	toluene	12	-
16	50 wt% PW/MCM-41	AcOEt	12	-
17 ^c	50 wt% PW/MCM-41	THF	12	82
18 ^d	50 wt% PW/MCM-41	THF	12	86
19	50 wt% PW/MCM-41	THF	6	56
20	50 wt% PW/MCM-41	THF	24	87

^a反应条件: 查尔酮 **1** (0.10 mmol), 苯并三氮唑 **2a** (0.10 mmol), 0.005 g 催化剂在 0.5 mL 溶剂中室温反应。^b柱层析产率。^cn(查尔酮):n(苯并三氮唑) = 1:1.1。^dTHF (1 mL)。

Table 2. Aza-Michael addition reaction by PWA/MCM-41
表 2. PWA/MCM-41 催化氮杂迈克加成反应^a

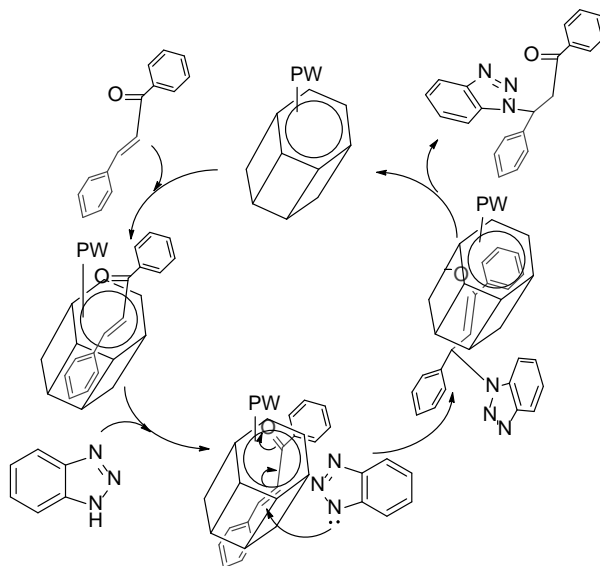
Entry	R ¹	R ²	Product	Yield ^b /%
1	Ph	Ph	3a	86
2	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	Ph	3b	94
3	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	Ph	3c	90
4	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	Ph	3d	94
5	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	Ph	3e	86
6	2-furyl	Ph	3f	73
7	Ph	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	3g	98
8	Ph	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	3h	92
9	Ph	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	3i	89
10	Ph	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	3j	85
11	Ph	2-naphthyl	3k	87
12	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	3l	79
13	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	3m	82
14 ^c	Ph	Ph	3a	85

^a反应条件: 查尔酮 **1** (0.10 mmol), 苯并三氮唑 **2a** (0.11 mmol), 0.005 g 催化剂在溶剂 THF 中室温反应。^b柱层析产率。^c反应规模扩大 100 倍。

Table 3. The reusability of PW/MCM-41
表 3. PMA/MCM-41 的重复使用性^a

Reuse	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6th
Yield ^b /%	86	80	78	63	44	34

^a 反应条件: 查尔酮 **1** (0.10 mmol), 苯并三氮唑 **2a** (0.11 mmol), 0.005 g 催化剂在溶剂 THF 中室温反应。^b 柱层析产率。



Scheme 2. Proposed reaction mechanism for the reaction
图 2. 反应可能机理

3.3. 反应机理

我们对 MCM-41 固载杂多酸催化有机反应的研究中发现[12], 我们提出了可能反应机理, 见图 2。介孔分子筛吸附杂多酸后, 形成了一个微反应器, 当查尔酮进入微反应器后, 形成包结络合物[14], 苯并三氮唑的 NH 对查尔酮乙烯基表现出较强的亲核进攻性, 形成了氮杂迈克加成产物。该反应机理中, MCM-41 中固载的杂多酸产生催化诱导作用有待于进一步研究, 目前课题组还无法对在微反应器中以自包结状态进行优化计算, 以后会开展此项工作。

4. 结论

本文利用介孔分子筛 MCM-41 固载杂多酸作为催化剂, 有效催化了苯并三氮唑和查尔酮的氮杂迈克加成反应。通过反应条件优化, 发现 MCM-41 固载 50 wt% 负载量的磷钨酸时, 能够得到良好的收率, 最高可达 98%。最后, 我们考察了催化剂的回收再利用, 发现催化剂具有一定的循环再催化效果。

致 谢

国家自然科学基金(Nos. 21362036, 21161026)。

参考文献 (References)

- [1] Carta, A., Palomba, M., Boatto, G., Busonera, B., Murreddu, M. and Loddo, R. (2004) Synthesis and Antiproliferative Activity of 3-aryl-2-[1H(2H)-benzotriazol-1(2)-yl]acrylonitriles Variesly Substituted: Part 4. *IL Farmaco*, **59**, 637-644.
- [2] Carta, A., Palomba, M., Paglietti, G., Mollicotti, P. and Paglietti, B. (2007) [1,2,3]Triazolo[4,5-h]quinolones. A New

- Class of Potent Antitubercular Agents against Multidrug Resistant Mycobacterium Tuberculosis Strains. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **17**, 4791-4794.
- [3] Lakshman, M.K., Singh, M.K., Kumar, M., Chamala, R.R., Yedulla, V.R., Wagner, D., Leung, E., Yang, L.J., Matin, A. and Ahmad, S. (2014) Facile Synthesis of 1-alkoxy-1*H*-benzo- and 7-azabenzotriazoles from Peptide Coupling Agents, Mechanistic Studies, and Synthetic Applications. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **10**, 1919-1932. <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.200>
- [4] Wang, J., Wang, W.T., Liu, X.H., Hou, Z.R., Lin, L.L. and Feng, X.M. (2011) Highly Enantioselective Direct Michael Addition of 1*H*-Benzotriazole to Chalcones Catalyzed by Sc(OTf)₃/N,N'-Dioxide Complex. *European Journal of Organic Chemistry*, **11**, 2039. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201100021>
- [5] Vanderwal, C.D. and Jacobsen, E.N. (2004) Enantioselective Formal Hydration of α,β -Unsaturated Imides by Al-Catalyzed Conjugate Addition of Oxime Nucleophiles. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 14724. <https://doi.org/10.1021/ja045563f>
- [6] Uria, U., Vicario, J.L., Badia, D. and Carrillo, L. (2007) Organocatalytic Enantioselective Aza-Michael Reaction of Nitrogen Heterocycles and α,β -Unsaturated Aldehydes. *Chemical Communication*, **24**, 2509. <https://doi.org/10.1039/B700831G>
- [7] Hua, Q.L., Li, C., Wang, X.F., Lu, L.Q., Chen, J.R. and Xiao, W.J. (2011) Enantioselective Synthesis of Chromans with a Quaternary Stereogenic Centre through Catalytic Asymmetric Cascade Reactions. *ACS Catalysis*, **1**, 221. <https://doi.org/10.1021/cs100161k>
- [8] Cai, Q., Zheng, C., Zhang, J.W. and You, S.L. (2010) Enantioselective Intramolecular Aza-Michael Additions of Indoles Catalyzed by Chiral Phosphoric Acids. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 8666. <https://doi.org/10.1002/anie.201003919>
- [9] Mokhtar, M., Saleh, T.S. and Basahel, S.N. (2012) Mg-Al hydrotalcites as Efficient Catalysts for Aza-Michael Addition Reaction: A Green Protocol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **353-354**, 122.
- [10] Dong, X.Z., Hui, Y.H., Xie, S.L., Zhang, P., Zhou, G.P. and Xie, Z.F. (2013) Schiff Base Supported MCM-41 Catalyzed the Knoevenagel Condensation in Water. *RSC Advances*, **3**, 3222. <https://doi.org/10.1039/c3ra00138e>
- [11] 惠永海, 石伟, 谢绍雷, 王长春, 解正峰. 水溶液中介孔分子筛 MCM-41 负载磷钨酸(PW)催化三组分 Mannich 反应研究[J]. 有机化学, 2014, 34(6): 1212.
- [12] Kui, F., Hui, Y.H., Hu, X.M., Shi, W., Pang, H.X. and Xie, Z.F. (2015) PMoA/MCM-41 Catalyzed Aza-Michael Reaction: Special Effects of Mesoporous Nanoreactor on Chemical Equilibrium and Reaction Rate through Surface Energy Transformation. *New Journal of Chemistry*, **39**, 5916. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01507C>
- [13] 邢雪建, 樊馗, 庞海霞, 吴阳, 杨敬辉, 石伟, 解正峰, 惠永海. 介孔分子筛 MCM-41 负载席夫碱与醋酸锌共催化“一锅法”合成噻唑啉酮衍生物[J]. 有机化学, 2016, 36(8): 1942.
- [14] 朱庆英, 沈海民, 纪红兵. β -环糊精衍生物诱导 H₂O₂ 水相不对称环氧化 *trans*-查尔酮[J]. 有机化学, 2016, 36(8): 1907.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网覆盖推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>期刊邮箱: jocr@hanspub.org