

سنتز، ساختار و فعالیت کاتالیستی پلی اکسومولیبدات جدید $(C_7H_{15}N_4)_3[CH_2Mo_4O_{15}]$ در واکنش حلقه افزایی آزید-آلکین

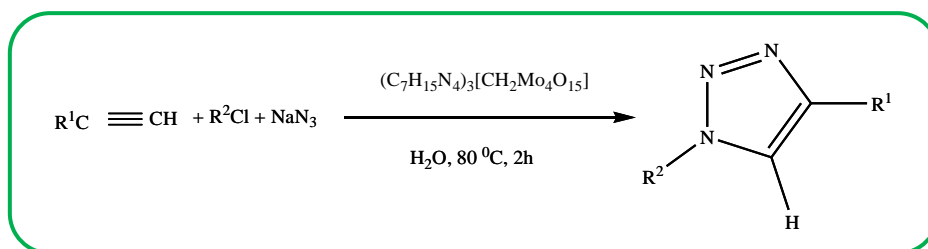
اسماء یوسفوند^۱، مجتبی امینی^{۲*}، سید مجتبی حسینی فرد^۳ و یان یانژاک^۴

^۱گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
^۲گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
^۳دانشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
^۴انستیتو تحقیقات ساختار و مواد دماي پایین، آکادمي علوم لهستان، اوکولنا خیابان دوم، ۴۲۲-۵۰، ورشو، لهستان

تاریخ دریافت: ۸ مرداد ۱۴۰۲ تاریخ پذیرش: ۲۰ شهریور ۱۴۰۲

چکیده: پلی اکسومولیبدات جدید با فرمول $(C_7H_{15}N_4)_3[CH_2Mo_4O_{15}]$ (۱) به روشی ساده در یک مرحله سنتز شد. سپس با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز و بلورشناسی اشعه ایکس مشخصه‌یابی شد. سلول واحد ۱ شامل سه کاتیون N -متیل اروتروپین $(C_7H_{15}N_4)^+$ و پلی آنیون $[CH_2Mo_4O_{15}]^{3-}$ است. در پلی آنیون $[CH_2Mo_4O_{15}]^{3-}$ ، اتم‌های مولیبدن توسط دو اتم اکسیژن انتهایی (O_t) و دو اتم μ_2 -اکسیژن پل‌شده (O_b)، یک لیگاند پل μ_4 -هیدروکسیل و همچنین یک اکسیژن از لیگاند متان‌دیول احاطه شده‌اند. این پلی اکسومولیبدات جدید به عنوان یک کاتالیست همگن کارآمد برای واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین برای تولید ۱،۲،۳-تری آزول‌های مختلف بدون افزودن ماده دیگری با بازده متوسط به بالا (۹۷-۲۲ درصد) در آب به عنوان یک حلال سبز استفاده شد.

کلید واژه: پلی‌اکسو مولیبدات، فعالیت کاتالیستی، حلقه‌افزایی آزید-آلکین، ۱،۲،۳-تری آزول



۱- مقدمه

در ساختار خود هستند تا الکترون‌ها را بدون تغییر ساختار بپذیرند [۱۰]. پلی‌اکسومتالاتها در طراحی و سنتز کاتالیست‌های جدید اکسایش آب نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱ و ۱۲]. علاوه بر برخی از ویژگی‌های دارویی بالقوه پلی‌اکسو متالاتها مانند ویژگی ضدتوموری و ضدویروسی، می‌توان از آنها به عنوان کاتالیست‌های مناسبی برای تهیه ۱،۲،۳-تری آزول‌ها نیز استفاده نمود [۱۷-۱۳]. تری آزول یک ترکیب هتروسیکلیک است که دارای یک حلقه پنج عضوی از دو اتم کربن و سه اتم نیتروژن با فرمول مولکولی $C_2H_3N_3$ است. تری آزول‌ها بسته به موقعیت اتم‌های نیتروژن در حلقه، فعالیت ایزومری قابل توجهی از خود نشان می‌دهند [۲۰-۱۸] و به دلیل ویژگی‌های زیستی خوب

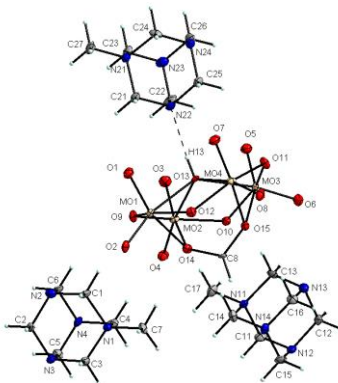
در سال‌های اخیر، طراحی کاتالیست‌ها با عناصر ارزان، فراوان و مقرون به صرفه اقتصادی، برای تامین انرژی و تهیه ساختارهای جدید مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۴-۱]. از جمله این کاتالیست‌ها می‌توان به پلی‌اکسومتالاتها (به اختصار POM)؛ به عنوان ترکیب‌های خوشه‌ای معدنی ایده آل اشاره نمود. پلی‌اکسومتالاتها گروه بزرگی از خوشه‌های چند هسته‌ای آنیونی فلز-اکسیژن، مجزا و بیشتر آنیونی با ساختارهای کاملاً مشخص با اندازه نانو، از مرکزهای W ، Mo ، V ، Nb و Ta با بالاترین حالت اکسایش بیشتر از گروه‌های ۵ و ۶ هستند که با یون‌های اکسیژن مشترک به هم متصل شده‌اند و در معرض انواع تبدیل‌های شیمیایی هستند [۹-۵]. پلی‌اکسو آنیون‌ها دارای اوربیتال‌های خالی d

جزئیات سنج‌های جمع آوری داده‌ها، داده‌های بلورشناسی و سنج‌های توافق نهایی در جدول ۱ جمع آوری شده است. تجسم سازه‌ها با برنامه Diamond 3.0 انجام شده است [۲۹].

۳- بحث و نتیجه گیری

۱-۳ ویژگی کاتالیست

پلی اکسو مولیبدات سنتز شده (۱) در حلال‌های استون و اتیل استات نامحلول است، اما در حلال‌هایی چون اتانول، متانول، استونیتریل و آب به مقدار ناچیزی محلول می‌باشد. به دلیل پایداری بالای پلی‌اکسو مولیبدات (۱)، می‌توان آن را برای چندین ماه در دمای اتاق و محیط آزمایشگاه نگه داشت. داده‌های بلوری و اصلاحات ساختاری پلی اکسو مولیبدات (۱) در جدول ۱ خلاصه شده است. پلی‌اکسو مولیبدات (۱) در گروه فضایی $P2_1/n$ در سامانه مونوکلینیک متبلور می‌شود که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. ساختار بلورنگاری پرتو-X مربوط به کمپلکس $(C_7H_{15}N_4)_3[CH_2Mo_4O_{15}]$ با برجسب گذاری اتم‌ها، سنج‌های جابجایی ناهمسانگرد در سطح احتمال ۵۰ درصد و اتم‌های H با شعاع دلخواه نشان داده شده است.

هر سلول واحد ۱ شامل سه کاتیون N -متیل‌اروپتروپین $(C_7H_{15}N_4)_3^+$ و یک پلی‌انیون $[CH_2Mo_4O_{15}]^{3-}$ است (شکل ۱). در پلی‌انیون $[CH_2Mo_4O_{15}]^{3-}$ ، اتم‌های مولیبدن توسط دو اتم اکسیژن انتهایی (O_t) و دو اتم μ_2 -اکسیژن پل (O_b)، یک لیگاند μ_4 -هیدروکسیل پل و همچنین یک اکسیژن از لیگاند متاندیول احاطه شده است. همچنین، با توجه به طیف FT-IR، نوارهای مشاهده‌شده در ناحیه 953 و 899 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های $Mo=O_t$ و $Mo-O_b-Mo$ در ترکیب ۱ هستند (شکل ۲) [۳۰-۳۲]. توارهای موجود در ناحیه 1025 و 1074 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی

به عنوان بستر در ترکیبات دارویی استفاده می‌شود [۲۳-۲۱] از جمله به عنوان پیش‌ساز در تولید داروهای مانند موتریتینو و تاکزوباکتام استفاده می‌شوند [۲۴].

در این پژوهش، یک پلی‌اکسو مولیبدات جدید با فرمول $(C_7H_{15}N_4)_3[CH_2Mo_4O_{15}]$ سنتز و سپس از این ترکیب به عنوان کاتالیست در واکنش حلقه‌افزایی آزید-آلکین پس از بهینه‌سازی سنج‌های مختلف موثر بر واکنش همچون مقدار کاتالیست، دما، زمان و حلال، استفاده گردید.

۲- بخش تجربی

۱-۲ مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

سدیم مولیبدات و آمونیوم استات از شرکت مرک خریداری شدند. استیک اسید بی‌آب از شرکت ایرانی ویژن پارس دلتا با گرید USP تهیه شد. طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) با استفاده از یک طیف‌سنج EDAX Pegasus XM4 با آشکارساز SDD Apollo 4D نصب شده بر روی میکروسکوپ FEI Nova NanoSEM 230 به دست آمد. طیف زیرقرمز با استفاده از یک طیف‌سنج پریکن-المر ۱۰۰ با استفاده از قرص KBr از $4000-4500\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد.

۲-۲ سنتز پلی اکسو متالات (۱)

$(C_7H_{15}N_4)_3[CH_2Mo_4O_{15}]$

مقدار ۵/۸۵ میلی‌مول سدیم مولیبدات به محلول حاوی ۲ میلی‌لیتر متانول، ۲۵ میلی‌لیتر آب بدون یون و ۱۵ میلی‌لیتر استیک اسید بدون آب اضافه شد. پس از یک دقیقه، مقدار ۱۲/۹۷ میلی‌مول آمونیوم استات اضافه گردید و چهار ساعت به هم زده شد. محلول رنگی به‌دست آمده پس از صاف شدن در گوشه‌ای برای تشکیل بلور قرار داده شد. پس از دو هفته بلورهای مایل به قهوه‌ای تشکیل شد.

۲-۳ جمع‌آوری داده‌های پرتو ایکس تک بلور ترکیب ۱

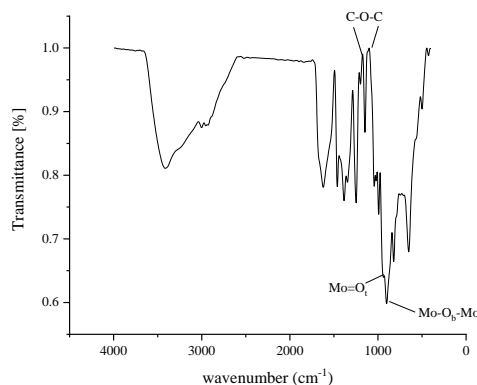
داده‌های پرتو ایکس تک بلور ترکیب ۱؛ با استفاده از تابش تک رنگ گرافیتی $MoK\alpha$ بر روی یک پراش‌سنج چهار دایره‌ای κ با آشکارساز KUMA KM-4 ناحیه دو بعدی CCD در دماهای پایین (100 K) و دمای اتاق (295 K) جمع‌آوری شد. به‌دلیل مشاهده نشدن انتقال فاز ساختاری بین دمای پایین و دمای اتاق؛ اندازه‌گیری‌ها برای تحلیل ساختاری این بلور در 100 K انجام شد. جمع‌آوری داده‌ها با استفاده از برنامه CrysAlis CCD انجام شد [۲۵]. ادغام، مقیاس‌بندی بازتاب‌ها، تصحیح اثرهای لورنز و قطبیده‌شدن و اصلاحات جذب با استفاده از برنامه CrysAlis Red انجام گرفت [۲۶]. ساختارها با روش مستقیم با استفاده از SHLXT-2014/7 حل [۲۷] و با استفاده از برنامه SHELXL-2018/3 پالایش شدند [۲۸].

۲-۳- اثر کاتالیست

برای انجام واکنش کاتالیستی با پلی‌اکسومتالات ۱، شرایط واکنش مانند زمان واکنش، مقدار کاتالیست و نوع حلال در واکنش تشکیل ۳،۲،۱-تری آزول‌ها بهینه‌سازی شد. بدین منظور، واکنش بنزیل کلراید با فنیل استیلن و سدیم آزید به عنوان واکنش الگو انتخاب شد (جدول ۳). در غیاب کاتالیست، واکنش بین واکنش دهنده‌ها رخ نمی‌دهد (ردیف ۱) در حالی که با افزودن مقدار ۰/۰۰۴ میلی‌مول از کاتالیست، واکنش پس از ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در حلال آب انجام و محصول با بازده ۹۷ درصد به دست آمد. حلال‌های دیگری مانند متانول، اتانول، تولوئن و استونیتریل نیز استفاده شدند (ردیف‌های ۱۲-۹). نتایج نشان داد که آب به عنوان یک حلال "سبز" بالاترین بازده را به دلیل حلالیت عالی سدیم آزید در آن تولید کرد (ردیف ۴) در حالی که در حلال‌های دیگر بازده کم تا متوسط به دست آمد. مقایسه کارایی پلی‌اکسومولیدات ۱ با نمک مورد استفاده برای سنتز آن، کارایی بالای کاتالیست ۱ را در مقایسه با آنها نشان می‌دهد (ردیف ۸).

تمام واکنش‌ها در جو هوا بدون هیچ گونه افزودنی انجام شد. بررسی واکنش الگو در دماهای مختلف نشان داد که با افزایش دما، بازده محصول واکنش افزایش می‌یابد، به طوری که در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، پس از ۲ ساعت، ۳،۲،۱-تری آزول مربوطه با بازده ۹۷ درصد به دست آمد (ردیف‌های ۱۵-۱۳). البته واکنش حلقه‌افزایی در زمان‌های کمتر از دو ساعت و بیشتر از دو ساعت نیز مورد بررسی قرار گرفت که بازده آنها کمتر از ۹۷ درصد شده است (ردیف‌های ۷-۲).

مقارن و نامقارن (C-O-C) لیگاند متاندیول در ساختار پلی‌اکسو مولیدات سنتز شده است (شکل ۲) [۳۳].



شکل ۲. طیف زیرقرمز برای پلی‌اکسو متالات سنتز شده ۱.

طول‌ها و زاویه‌های برخی از پیوندهای انتخابی در جدول ۲ آورده شده است. در پلی‌انیون $[\text{CH}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}]^{3-}$ فاصله‌های هر یک از پیوندهای $\text{Mo}-\text{O}_t$ از ۱/۷۰۹ (۴) تا ۱/۷۳۰ (۴) آنگستروم با طول متوسط ۱/۷۱۸ آنگستروم $\text{Mo}-\text{O}-\text{C}-\text{O}$ متغیر می‌باشد. زاویه‌های پیوند بین کربن و مولیبدن شامل اتم‌های اکسیژن اطراف آن از ۵۵/۱ (۶) تا ۶۰/۵ (۶) درجه و زاویه‌های پیوندی بین $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ از ۸۰/۵۱ (۲) تا ۱۴۰/۰۱ (۱۷) درجه است.

جدول ۱. داده‌های بلورو گرافی برای ترکیب $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_4)_3[\text{CH}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}]$

| | |
|--|--|
| Empirical formula | $\text{CH}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_4)_3$ |
| Formula weight (g mol^{-1}) | 1103.47 |
| Crystal system, space group | Monoclinic, $P2_1/n$ |
| Data completeness | 0.912 |
| a, b, c (\AA) | 9.9638 (3), 22.1425 (6), 15.4516 (3) |
| $\alpha = \gamma, \beta$ ($^\circ$) | 90, 91.029 (2) |
| V (\AA^3) | 3408.44 (15) |
| Z | 4 |
| Dcalc (g cm^{-3})(Dx) | 2.150 |
| μ (mm^{-1}) | 1.53 |
| Crystal size (mm) | 0.25 × 0.22 × 0.20 |
| Radiation type wavelength, λ (\AA) | Mo K α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ |
| Temperature (K) | 100 |
| θ range ($^\circ$) | 3.0-29.2 $^\circ$ |
| $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1}) | 0.693 |
| Absorption correction | Multi-scan |
| $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ | 0.944, 1.000 |
| Reflections/parameters/restraint | 8666/484/1 |
| R_{int} | 0.042 |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ | 0.051 |
| wR (F^2 all reflections) ^a | 0.119 |
| Goodness-of-fit, S | 1.00 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3}) | 1.84, -1.12 |
| $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ | 0.001 |

a) $w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}_2) + (0.0114\text{P})^2 + 74.2931\text{P}]$, where $\text{P} = (\text{Fo}_2 + 2\text{Fc}_2)/3$.

جدول ۲. طول پیوندهای [Å] انتخابی و زوایه‌ها [°] در ساختار $(C_7H_{15}N_4)_3[CH_2Mo_4O_{15}]$

| طول پیوند [Å] | زاویه پیوند [°] | طول پیوند |
|---------------|-----------------|-----------|
| ۱/۷۰۹(۴) | Mo2-O9-Mo1 | O2-Mo1 |
| ۱/۷۳۰(۴) | Mo4-O13-Mo1 | O1-Mo1 |
| ۱/۹۲۱(۴) | Mo1-O12-Mo4 | O9-Mo1 |
| ۱/۹۲۸(۴) | Mo2-O13-Mo1 | O12-Mo1 |
| ۲/۳۹۷(۴) | Mo1-Mo2-O10 | O13-Mo1 |
| ۲/۲۱۵(۴) | O15-C8-O14-Mo2 | O14-Mo1 |
| ۲/۱۳۲(۷) | O14-C8-O15-Mo4 | Mo2-Mo1 |

از طریق واسطه‌های **B** و **C** منجر به تشکیل محصول ۳،۲،۱-تری آزول می‌گردد [۲۰].

جدول ۳. بهینه‌سازی شرایط واکنش بنزیل کلراید با فنیل استیلان و سدیم آزید

| بازده (%) | زمان (h) | دما (°C) | حلال | کاتالیست | ردیف |
|-----------|----------|----------|------------|----------------------------------|------|
| ۰ | ۲ | ۸۰ | آب | - | ۱ |
| ۷۳ | ۰/۵ | ۸۰ | آب | ۱ | ۲ |
| ۷۳ | ۱ | ۸۰ | آب | ۱ | ۳ |
| ۹۷ | ۲ | ۸۰ | آب | ۱ | ۴ |
| ۷۵ | ۴ | ۸۰ | آب | ۱ | ۵ |
| ۷۵ | ۶ | ۸۰ | آب | ۱ | ۶ |
| ۷۵ | ۸ | ۸۰ | آب | ۱ | ۷ |
| ۵۶ | ۲ | ۸۰ | آب | Na ₂ MoO ₄ | ۸ |
| ۲۶ | ۲ | ۸۰ | اتانول | ۱ | ۹ |
| ۳۷ | ۲ | ۸۰ | متانول | ۱ | ۱۰ |
| ۶۸ | ۲ | ۸۰ | تولون | ۱ | ۱۱ |
| ۶۳ | ۲ | ۸۰ | استونیتریل | ۱ | ۱۲ |
| ۱۹ | ۲ | ۲۵ | آب | ۱ | ۱۳ |
| ۳۰ | ۲ | ۴۰ | آب | ۱ | ۱۴ |

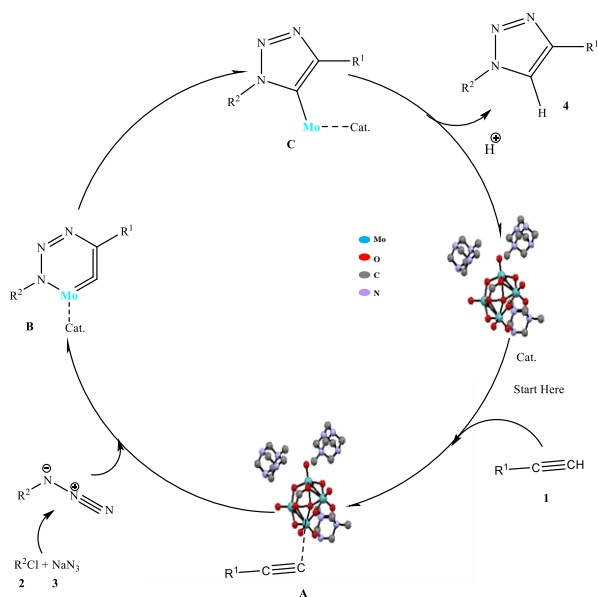
برای ارزیابی بیشتر فعالیت کاتالیستی ترکیب ۱، همان فرآیند با موفقیت برای دامنه‌ای از آلکین‌های مختلف و بنزیل هالیدهای گوناگون در شرایط بهینه اعمال شد (جدول ۴). همان‌طور که در جدول ۴ نشان داده شده است، محصول ۳،۲،۱-تری آزول‌ها با بازده ۲۲ تا ۷۸ درصد به دست آمدند (ردیف‌های ۵-۱). همچنین وجود گروه الکترون‌دهنده یا الکترون‌کشنده بر روی حلقه آریل در بازده واکنش تأثیر می‌گذارد.

با جایگزین نمودن بنزیل کلراید با بنزیل برامید، بازده محصول کمتر شد به طوری که بازده واکنش پروپاژیل با بنزیل کلراید بیشتر از بازده آن با بنزیل برامید می‌باشد (ردیف‌های ۱ و ۶). همچنین بازده واکنش فنیل استیلان با بنزیل کلراید نسبت به بنزیل برامید تقریباً ۳۲ درصد بیشتر است (ردیف‌های ۳ و ۴). موقعیت‌های اورتو نسبت به پارا واکنش پذیری کمتری به دلیل ممانعت فضای در اطراف حلقه آروماتیک در واکنش‌های حلقه افزایی از خود نشان دادند (ردیف‌های ۲ و ۵).

به منظور بررسی همگن یا ناهمگن بودن کاتالیست ۱ در واکنش حلقه افزایی، واکنش الگو در شرایط بهینه؛ به مدت یک ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام و پس از آن، واکنش متوقف شد. پس از سانتریفیوژ و جدا نمودن کامل کاتالیست از محیط واکنش، محلول سرریز شده بدون افزودن کاتالیست یا سوپسترای تازه‌ی دیگری به مدت یک ساعت دیگر در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. پس از استخراج بازده محصول بدست آمده ۱۵ درصد شد. این نتایج نشان می‌دهد که کاتالیست در حلال واکنش حل شده و در نتیجه تابیدی بر همگن بودن کاتالیست است.

۳-۳- سازوکار واکنش

سازوکار پیشنهادی برای این واکنش، شامل یک سازوکار چند مرحله‌ای است که در آن Mo(V) نقش اساسی را در مرحله‌ی تشکیل پیوند C-N بازی می‌کند (شکل ۳). در ابتدا، آلکین انتهایی (۱) در حضور گونه‌های Mo(V) به استیلان-مولیبیدن که یک ترکیب فعال است تبدیل می‌شود (A). سپس این واسطه فعال با آلکیل آزید که از واکنش بنزیل هالید (۲) و سدیم آزید (۳) بوجود می‌آید؛ واکنش می‌دهد. در نتیجه یک واکنش حلقه افزایی ۳،۲،۱-دوقطبی



شکل ۳. سازوکار واکنش سنتز ۳،۲،۱-تری آزول‌ها در حضور کاتالیست $(C_7H_{15}N_4)_3[CH_2Mo_4O_{15}]$.

- U. Kortz, J. Wang, Chem. Eur. J., **20**, 9852 (2014).
- [9] P. Huang, C. Qin, Z. M. Su, Y. Xing, X. L. Wang, K. Z. Shao, Y. Q. Lan, E. B. Wang, J. Am. Chem. Soc., **34**, 14004 (2012).
- [10] H. Park, W. Choi, J. Phys. Chem. B., **107**, 3885 (2003).
- [11] N. L. Laronze, J. Marrot, G. Herve, R. Thouvenot, E. Cadot, Chemistry, **13**, 7234 (2007).
- [12] J. Zhang, J. Hao, Y. G. Wei, F. P. Xiao, P. C. Yin, L. S. Wang, J. Am. Chem. Soc., **132**, 5 (2010).
- [13] A. Müller, M. Luban, R. Modler, P. Kögerler, M. Axenovich, J. Schnack, P. Canfield, S. Bud'ko, N. Harrison, ChemPhysChem., **2**, 517 (2001).
- [14] J. Schnack, M. Brüger, M. Luban, P. Kögerler, E. Morosan, R. Fuchs, R. Modler, H. Nojiri, R. C. Rai, J. Cao, J. L. Musfeldt, X. Wei, Phys. Rev. (2006).
- [15] M. Amini, E. Hajipour, A. Akbari, K. H. Chae, Appl. Organomet. Chem., **34**, 5959 (2020).
- [16] M. M. Najafpour, M. H. Ska, A. N. Shamkhali, M. Amini, S. H. Kazemi, S. Zaynalpoor, R. Mohamadi, M. Bagherzadeh, T. Polyhedron **34**, 202 (2012).
- [17] H. Naslhajian, M. Amini, M. Hosseinfard, S. M. F Farnia, J. Janczak, App. Organomet. Chem., **36**, 6511 (2022).
- [18] K. T. Potts, Chem. Rev., **61**, 87 (1961).
- [19] S. G. Agalave, S. R. Maujan, V. S. Pore, Chem. Asian J., **6**, 2696 (2011).
- [20] A. Yousofvand, M. Amini, M. Hosseinfard, J. Janczak, Polyhedron **236**, 116367 (2023).
- [21] U. F. Röhrig, S. R. Majjigapu, A. Grosdidier, S. Bron, V. Stroobant, L. Pilotte, D. Colau, P. Vogel, B. J. V.d. Eynde, Zoete, V. Michielin, O. Rational, J. Med. Chem., **55**, 5270 (2015).
- [22] A. Stefanucci, F. Pinnen, F. Feliciani, I. Cacciatore, G. Lucente, A. Mollica, Int. J. Mol. Sci., **12**, 2853 (2011).
- [23] H. Mossaraf, N. K. Ashis, Sci. J. Chem., **6**, 83 (2018).
- [24] A. Albert, P. J. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1903 (1989).
- [25] CrysAlis CCD and CrysAlis Red 1.171.38.43, Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, UK. (2015).
- [26] G. M. Sheldrick, SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination, Acta Crystallogr Sect. A: Found. Adv. **71**, 3 (2015).
- [27] G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL Acta Crystallogr, Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **71**, 3 (2015).
- [28] K. Brandenburg, H. Putz, DIAMOND Version 3.0, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, (2006).
- [29] W. Chen, X. Liu, H. Zheng, X. Fu, Y. Yuan, One-Pot Synthesis of Hexamethylenetetramine Coupled with H₂ Evolution from Methanol and Ammonia by a Pt/TiO₂ Nanophotocatalyst, ACS Omega **7**, 19614 (2022).
- [30] B. Ashok, N. Hariram, S. Siengchin, A.V. Rajulud,

جدول ۴. سنتز ۳،۲،۱-تری آزولهای استخلاف شده در موقعیت‌های ۱ و ۳

| بازده (%) | آلکین | بنزیل هالید | ردیف |
|-----------|---------------------|---------------------|------|
| ۷۸ | پروپاژیل الکل | بنزیل کلراید | ۱ |
| ۲۲ | ۲-متین-۳-بوتین-۲-ال | بنزیل کلراید | ۲ |
| ۶۵ | فنیل استیلین | بنزیل برماید | ۳ |
| ۹۷ | فنیل استیلین | بنزیل کلراید | ۴ |
| ۴۴ | فنیل استیلین | ۲-نیتروبنزیل کلراید | ۵ |
| ۲۹ | پروپاژیل الکل | بنزیل برماید | ۶ |

۴- نتیجه گیری

در این کار، یک پلی اکسومولیبیدات جدید با فرمول $(C_7H_{15}N_4)_3[CH_2Mo_4O_{15}]$ سنتز شد. تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس تک بلوری تایید کرد که این ترکیب حاوی سه کاتیون *N*-متیل اروپتروپین⁺ $(C_7H_{15}N_4)_3^+$ و یک پلی-آنیون $[CH_2Mo_4O_{15}]^{3-}$ است؛ این پلی اکسومولیبیدات جدید به عنوان یک کاتالیست همگن کارآمد برای واکنش حلقه افزایشی آزید-آلکین برای تولید ۳،۲،۱-تری آزولهای مختلف بدون افزودن ماده دیگری با بازده متوسط به بالا (۲۲-۹۷ درصد) در آب به عنوان یک حلال سبز استفاده شد.

سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه تبریز از این کار پژوهشی تشکر می‌کنند.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی

مراجع

- [1] M. Ammam, B. Keita, L. Nadjo, I. M. Mbomekalle, M. D. Ritorto, T. M. Anderson, W. A. Neiwert, C. L. Hill, J. Fransaer, Electroanal., **23**, 1427 (2011).
- [2] J. J. Chen, M. D. Symes, S. C. Fan, M. S. Zheng, H. N. Miras, Q. F. Dong, L. Cronin, Advanced Materials, Adv. Mater., **27**, 4649 (2015).
- [3] S. Zhang, F. Ou, S. Ning, P. Cheng, Inorg. Chem. Front., **8**, 1865 (2021).
- [4] X. Liu, F. Xia, R. Guo, M. Huang, J. Meng, J. Wu, L. Mai, Adv. Funct. Mater. **31**, 2101792 (2021).
- [5] M. T. Pope, A. Müller (Eds.), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 421 (2001).
- [6] F. P. Xiao, J. Hao, J. Zhang, C. L. Lv, P. C. Yin, L. S. Wang, Y. G. Wei, J. Am. Chem. Soc., **132**, 5956 (2010).
- [7] C. Lydon, M. M. Sabi, M. D. Symes, D. L. Long, M. Murrie, S. Yoshii, H. Nojiri, L. Cronin, Chem. Commun., **48**, 9819 (2012).
- [8] J. Niu, F. Li, J. Zhao, P. Ma, D. Zhang, B. S. Bassil,

-
- J. Bioresour. Bioprod. **5**, 180 (2020).
- [31] R. Xiong, R. X. Xu, C. Huang, S. De Smedt, K. Braeckmans, Chem Soc. Rev. **50**, 5746 (2021).
- [32] D. Hua, A. Harizaj, M. Wels, T. Brans, S. Stremersch, H. De Keersmaecker, E. BoleaFernandez, F. Vanhaecke, D. Roels, K. Braeckmans, R. Xiong, C. Huang, S.C. De Smedt, F. Sauvage, Adv. Mater. **33**, 2008379 (2021).
- [33]. H. Y. Jian, C. T. Yang, L. K. Chu, Phys. Chem. Chem. Phys., **23**, 14699 (2021).