



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال چهارم، شماره‌ی ۱۴  
بهار ۱۳۹۲، صفحات ۲۸-۲۱

## بالا بردن راندمان سیانودار کردن کاتالیز شده با مس برمواتریل‌ها با استفاده از ۳،۱- بیس فنیلن-(۱H)-تترازول به عنوان یک لیگاند مؤثر

اکبر رضایی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

سید امیر موسوی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

Seyedamir1984@gmail.com

بهزاد حضی زاده

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

سیاوش بهاری

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

### چکیده

یک روش جدید برای سنتز نیتریل آریل‌ها از طریق سیانودار کردن برمواتریل‌ها با  $K_4Fe(CN)_6$  به عنوان منبع سیانید در حضور  $Cu(OAc)_2$  و  $H_2O$  به عنوان یک کاتالیزور ارزان و لیگاند ۳،۱- بیس فنیلن-(۱H)-تترازول توسعه یافته است. این روش دارای مزایای بازده بالا، روش ساده و انجام مجدد آسان است.

**کلید واژه‌ها:** نیتریل آریل، ۳،۱- بیس فنیلن-(۱H)-تترازول، برمید آریل، سیانودار کردن،  $K_4Fe(CN)_6$ ، استات مس.

## مقدمه

نیتریل‌ها به طور گسترده در شیمی سنتزی و در صنعت برای تولید داروها، علف‌کش‌ها، مواد شیمیایی کشاورزی و رنگ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. آن‌ها هم‌چنین ماده میانی چندمنظوره در شیمی آلی سنتزی می‌باشند، چرا که آن‌ها به راحتی قابلیت تبدیل به گروه‌های مختلف ترکیبات مانند هتروسیکل‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک، آمیدها، آمین‌ها و آلدئیدهای دارای نیتروژن را دارند.

تعدادی از روش‌های سنتز نیتریل‌آریل‌ها در مقالات گزارش شده است. با این حال، در بسیاری از منابع سیانیدهای معدنی یا آلی سمی مانند سیانیدهای قلیایی فلزی، تری‌متیل‌سیلیل سیانید یا سیانویدرین استون به این منظور استفاده شده است. روش‌هایی که در گذشته برای سنتز نیتریل‌آریل‌ها گزارش شدند اشکالاتی مانند کاربرد معرف‌ها و کاتالیست‌های گران‌قیمت، سمی و حساس به رطوبت، آلودگی زیست‌محیطی ناشی از تشکیل زباله‌های فلزی سنگین، بازده پایین، زمان واکنش طولانی، شرایط واکنش سخت، دسترس‌پذیری ضعیف یا مشکل تهیه مواد آغازین یا کاتالیزورها، تکرار آزمایش‌های خسته‌کننده، و تشکیل محصولات جانبی می‌باشد. لذا نیاز به یک روش بهینه با کاهش یا حذف کاربرد و تولید ترکیبات خطرناک ضروری است.

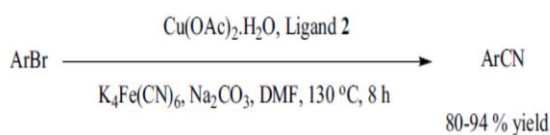
$K_4Fe(CN)_6$  ماده انفجاری یا قابل اشتعال نیست، ارزان، غیرسمی و بسیار غیرفرار است. هم‌چنین یک معرف بسیار مفید و کارآمد می‌باشد و به راحتی در مقیاس تن قابل تهیه است و نسبت به  $KCN$  و  $NaCN$  ارزان‌تر می‌باشد. در صنایع غذایی برای رسوب فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. به این دلایل به عنوان منبع سیانید در سنتز نیتریل‌آریل‌ها توجه بسیاری را به خود جلب نموده است.

چندین روش سنتز نیتریل‌آریل با استفاده از  $K_4Fe(CN)_6$  با وجود کاتالیزورهای پالادیوم گزارش شده است، در حالی که کاتالیزورهای مس با هزینه اندک با توجه کم‌تری مواجه شدند. هزینه بالای نمک‌های پالادیوم کاربرد آن‌ها را بویژه در فرایندهای در مقیاس بزرگ محدود می‌نماید. با توجه به

این واقعیت که نمک‌های مس نسبت به ترکیبات پالادیوم کم‌هزینه‌تر هستند، توجه ما به سمت توسعه یک روش کاتالیز شده با مس جلب شد.

اولین مثال سیانودار کردن کاتالیز شده با مس هالید‌آریل‌ها توسط پانگراتز (Pongratz) و همکارانش گزارش شد. پس از آن چند سیستم کاتالیزوری مؤثر  $N_4N$ -دی‌متیل‌اتیلن دی‌آمید  $(DMEDA) / CuI$ ،  $(DMEDA) / CuI$ ،  $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$  / اتیلن‌دی‌آمین /  $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$  توسعه یافته است. دی‌آمین‌ها در میان لیگاندهای مختلف توجه بیش‌تری را برای سیانودار کردن کاتالیز شده با مس، هالید‌آریل‌ها با  $K_4Fe(CN)_6$  را به خود جلب نمودند. گویا تاکنون هیچ روشی در مورد هتروسیکل‌های دارای نیتروژن مانند ترازول که در سنتز نیتریل‌آریل‌ها به عنوان لیگاند مورد استفاده قرار می‌گیرد گزارش نشده است. نمونه‌های بسیار کمی وجود دارند که در آن‌ها ترازول‌ها به عنوان لیگاند با  $Ni$  یا  $Ru$  و  $Y$  مورد استفاده قرار گرفته است. لذا توسعه یک سیستم جدید برای سنتز نیتریل‌آریل‌ها هنوز هم یک حوزه پژوهشی فعال باقی مانده است.

علی‌رغم کمبود ترازول‌ها در سیستم‌های طبیعی، شیمی این هتروسیکل توجه روزافزونی را کسب نموده است. ترازول‌ها دارای کاربردهای گسترده‌ای مانند جداکننده‌های چربی‌دوست و جایگزین‌های کربوکسیلیک‌اسید در داروسازی، به عنوان مواد منفجره و سیستم‌های ضبط اطلاعات در مواد، به عنوان لیگاند در شیمی کئوردیناسیون، و به عنوان پیش ماده انواع ترکیبات دارای نیتروژن هستند. ما در این مقاله اولین روش را برای سیانودار نمودن مستقیم برمید‌آریل‌ها با استفاده از  $K_4Fe(CN)_6$  با حضور مقادیر کاتالیزی کاتالیست استات مس و  $۳،۱$ -بیس‌فینیل- $(۱H)$ -ترازول به عنوان لیگاند گزارش نمودیم (شکل ۱).



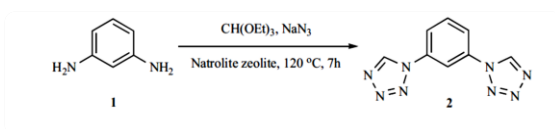
شکل ۱: کاتالیزی کاتالیست استات مس و  $۳،۱$ -بیس‌فینیل- $(۱H)$ -ترازول

## مواد و روش‌ها

ما برای اولین بار راندمان این ترکیب لیگاند  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  را به عنوان یک کاتالیزور برای سیانودار نمودن برمید آریل‌ها بررسی نمودیم. سیانودار کردن ۲- برموتولون به عنوان واکنش الگو برای بررسی تأثیر باز و منبع Cu و میزان لیگاند و  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (جدول ۱) مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به ماهیت الکترونیکی و استری، فعال‌سازی بستر با ۲- برموتولون مشکل است. لذا درجه حرارت‌های بالا و حلال‌های قطبی مانند DMF مورد استفاده قرار گرفت و لازم نیست در واکنش سیانودار نمودن مقدار اضافی  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  استفاده شود. در تحقیق ما استوکیومتری بهینه  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  به میزان ۰/۲۲ میلی‌مول یافت شد. آزمایش‌های کنترلی نشان دادند که واکنش مؤثر در غیاب KI و لیگاند رخ نمی‌دهد. با این حال، افزودن KI به مخلوط به سرعت سیانودار نمودن برمید آریل‌ها را با بازده بالا افزایش می‌دهد. ممکن است تصور شود که KI احتمالاً از طریق تبدیل برومید آریل به یدید آریل بسیار فعال، به سنتز نیتریل آریل‌ها کمک می‌شود. هم‌چنین، راندمان واکنش بسیار پایین است.

همان‌طور که در (جدول ۱) نشان داده شده است در میان منابع مختلف مس مورد آزمایش قرار گرفته در حضور،  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  دریافتیم که بازهای معدنی برای سیانودار نمودن با  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  که اثبات شده کارآمدترین است ضروری می‌باشند. بهترین نتیجه با (۰/۲ میلی‌مول)،  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (۰/۲ میلی‌مول)، KI (۵۰٪) و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (۲۵٪) حاصل شد که منجر به بازده محصول خوب (۹۲٪) شد. در مرحله بعد با استفاده از روش

بهینه‌سازی شده، یک سری از برمید آریل‌ها تحت واکنش سیانودار کردن قرار گرفتند (جدول ۲). لیگاند با توجه به مقالات از واکنش بین ۳،۱-فنیل‌دی‌آمین، سدیم‌آزید و تری‌اتیل اورتو فورمات در حضور زئولیت ناترولیت به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن و طبیعی آماده شد (شکل ۲).



شکل ۲: کاتالیز کاتالیست استات مس در حضور زئولیت ناترولیت

جدول ۱- سیانور دار کردن مس استات کاتالیز ۲-با برمو تولن

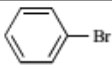
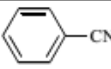
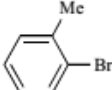
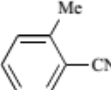
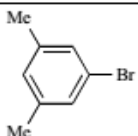
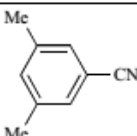
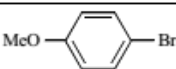
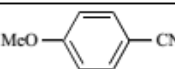
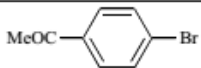
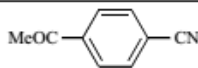
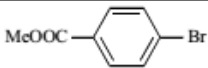
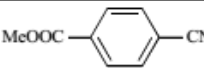
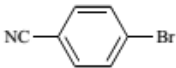
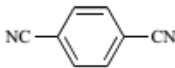
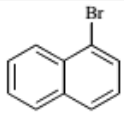
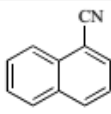
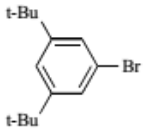
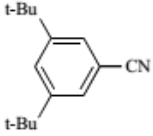
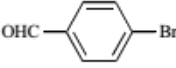
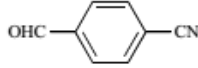
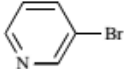
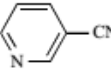
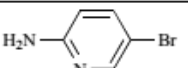
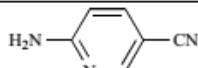
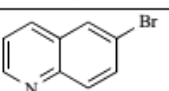
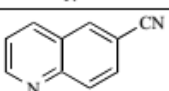
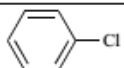
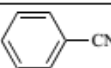
Entry	Cu Source	KI (mol%)	Base	Yield (%) <sup>a</sup>
1	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	-	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5
2	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	50	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	92
3	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	50	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	78
4	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	50	CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	88
5	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	50	Et <sub>3</sub> N	23
6	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	50	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	77
7	CuCN	50	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	86
8	CuCN	-	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4
9	CuI	50	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	72
10	CuI	-	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	13
11	CuBr	50	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	62
12	CuBr	-	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10
13	CuCl	50	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	74
14	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	50	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10 <sup>e</sup>
15	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	50	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10 <sup>d</sup>
16	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	50	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Trace <sup>e</sup>
17	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	50	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	52 <sup>f</sup>
18	Cu(OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	50	-	45 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> General reaction conditions: 2-Bromotoluene (1.0 mmol), Cu source (0.2 mmol), Ligand 2 (0.2 mmol), KI (0.5 mmol), base (0.25 mmol), K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (0.22 mmol), 130 °C, 8 h, pressure tube, N<sub>2</sub> atm. <sup>b</sup> Yields are after work-up. <sup>c</sup> In the absence of ligand 2. <sup>d</sup> In the presence of benzotriazole as ligand. <sup>e</sup> In the presence of 1-*H*-benzotriazolylmethanol as ligand. <sup>f</sup> In the presence of TMEDA as ligand. <sup>g</sup> In the absence of base.

چندین مکانیسم مشابه برای سیانودار کردن کاتالیز شده با پالادیوم یا مس هالید آریل‌ها با استفاده از لیگاندهای مختلف گزارش شده است. مشابه لیگاندهای دیگر، لیگاند تترازول ۲ دارای قابلیت کنوردینانس شدن با مس از طریق اتم‌های نیتروژن حلقه است.

انواع مختلفی از برمید آریل‌ها به نیتریل آریل‌های جایگزین مربوطه تبدیل شدند. برمید آریل‌های فعال و غیرفعال با موفقیت تحت شرایط استاندارد واکنش دادند. ما هم‌چنین به غیر از برمید آریل‌ها سه برمید هترو آریل را نیز بررسی نمودیم (جدول ۲، شماره‌های ۱۱-۱۳).

جدول ۲- سیانور دار کردن مس استات کاتالیز از آریل و هتروآریل برمیدها

Entry	Substrate	Product	Yield (%) <sup>b</sup>
1			90
2			92
3			91
4			94
5			90
6			91
7			93
8			94
9			93
10			94
11			89
12			87
13			80
14			0

## روش‌های آزمایشگاهی

## تهیه ۳،۱- بیس فیلین-(1H)-تترازول (۲)

زنولیت ناترولیت (۰/۰۴ گرم) به مخلوطی از ۳،۱-فیلین-دی-آمین (۲/۰ میلی‌مول)،  $\text{NaN}_3$  (۴/۰ میلی‌مول)، تری‌اتیل-ارتوفرمات (۴/۸ میلی‌مول) افزوده شد و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت هم زده شد. بعد از اتمام

واکنش (همان‌طور که بوسیله TLC نظارت شد)، مخلوط واکنش با (۸ میلی‌لیتر) آب سرد رقیق شد و با اتیل‌استات (۳×۱۵ میلی‌لیتر) استخراج شد. کاتالیزور از طریق فیلتر نمودن جدا شد و لایه‌های آلی ترکیب شده با آب‌نمک شسته شد و روی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  بدون آب خشک شد. مرحله

### مشخصات طیف های حاصله

MHz, CDCl<sub>3</sub>) \_ (ppm) = 132.6, 132.0, 129.0, 118.6, 112.1.

**2-Methylbenzonitrile** (Table 2, entry 2): 1H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) \_ (ppm) = 7.38-7.43 (m, 1H), 7.34-7.36 (m, 1H), 7.12-7.19 (m, 2H), 2.38 (s, 3H); 13C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) \_ (ppm) = 141.5, 132.5, 132.2, 130.0, 126.1, 117.8, 112.4, 20.1.

**4-Methoxybenzonitrile** (Table 2, entry 4): 1H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) \_ (ppm) = 7.55-7.60 (m, 2H), 6.93-6.96 (m, 2H), 3.85 (s, 3H); 13C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) \_ (ppm) = 162.6, 133.8, 119.0, 114.6, 103.7, 55.3.

**4-Acetylbenzonitrile** (Table 2, entry 5): 1H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) \_ (ppm) = 8.03-8.06 (m, 2H), 7.76-7.79 (m, 2H), 2.65 (s, 3H); 13C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) \_ (ppm) = 196.3, 139.7, 132.3, 128.5, 117.6, 116.2, 26.6.

**Methyl-4-cyanobenzoate** (Table 2, entry 6): 1H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) \_ (ppm) = 8.11-8.14 (m, 2H), 7.72-7.76 (m, 2H), 3.96 (s, 3H); 13C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) \_ (ppm) = 165.1, 133.7, 132.1, 130.0, 117.8, 116.2, 52.6.

**1,4-Dicyanobenzene** (Table 2, entry 7): FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3097, 2232, 1504, 1401, 1200, 845, 643, 560; 1HNMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): \_ = 7.78 (4H, aromatic).

**2-Amino-5-cyanopyridine** (Table 2, entry 12): 1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) \_ (ppm) = 8.30 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.04 (s, 2H), 6.50 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H); 13C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) \_ (ppm) = 161.6, 153.3, 139.5, 119.0, 107.8, 94.7.

**Quinoline-6-carbonitrile** (Table 2, entry 13): 1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) \_ (ppm) = 9.09 (dd, *J* = 1.9, 4.3 Hz, 1H), 8.67 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 8.50 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.05 (dd, *J* = 1.9, 8.6 Hz, 1H), 7.70 (dd, *J* = 4.3, 8.5 Hz, 1H); 13C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) \_ (ppm) = 153.7, 148.5, 136.8, 135.1, 130.5, 130.2, 127.3, 123.1, 118.6, 109.1

تبلور پس از تغلیظ با استفاده از EtOAc-هگزان برای تهیه محصول خالص انجام شد.

مخلوطی از استات مس (۰/۲ میلی مول) در DMF (۲ میلی لیتر) تحت اتمسفر نیتروژن خشک در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه برای به دست آوردن محلول همگن هم زده شدند. سپس هالید آرل (۱ میلی مول)، باز (۰/۲۵ میلی مول)، KI (۰/۵ میلی مول)، K<sub>4</sub>Fe (CN)<sub>6</sub> (۰/۲۲ میلی مول) و DMF (۲ میلی لیتر) اضافه شدند و مخلوط در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت هم زده شد (جدول ۲). مخلوط واکنش در دمای اتاق سرد شد، با اتیل استات (۳×۱۵ میلی لیتر) استخراج شده، با ۱۵ میلی لیتر آب نمک شسته شده و خشک شد (MgSO<sub>4</sub>). مخلوط واکنش فیلتر شد. محلول صاف شده تحت حالت فشار کاهش یافته تحت تبخیر قرار گرفت و باقی مانده برای به دست آوردن محصول خالص در کروماتوگرافی ژل تراوا قرار داده شد. داده های فیزیکی محصولات (mp, IR, NMR) در تطابق با مقالات گزارش شده است.

### بحث و نتایج

در نتیجه گیری ما یک پروتکل کلی برای سنتز نیتریل آرل ها از طریق سیانودار نمودن برمید آرل ها با منبع سیانید K<sub>4</sub>Fe (CN)<sub>6</sub> تحت شرایط گرمایی توسعه دادیم. این واکنش به وسیله Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O در حضور لیگاند کارآمد و ارزان ۳،۱- بیس فینیل- (۱H)-تترازول، باز Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و KI برای تبدیل برمید آرل به یدید آرل فعال تر در حلال پایدار DMF پیش رفت. هم چنین جداسازی و خالص سازی محصولات نیتریل تا حد زیادی ساده شد. ممکن است این لیگاند کاربرد وسیعی در واکنش های کاتالیز شده با استات پلادیوم یا مس برای تهیه ترکیبات آلی بیابد.

**Benzonitrile** (Table 2, entry 1): 1H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): \_ (ppm) = 7.55-7.60 (m, 2H), 7.52-7.54 (m, 1H), 7.38-7.43 (m, 2H); 13C NMR (100

- recyclable catalyst for cyanation of aryl bromides. *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 2401-2404. (d) Littke, A.; Soumeillant, M.; Kaltenbach, R.F., III; Cherney, R.J.; Tarby, C.M.; Kiau, S. Mild and general methods for the palladium-catalyzed cyanation of aryl and heteroaryl chlorides. *Org. Lett.*, 2007, 9, 1711-1714. (e) Nasrollahzadeh, M.; Ehsani, A.; Maham, M. Coppercatalyzed N-arylation of sulfonamides with boronic acids in water under ligand-free and aerobic conditions. *Synlett*, 2014, 25, 505-508. (f) Fakhri, P.; Jaleh, B.; Nasrollahzadeh, M. Synthesis and characterization of copper nanoparticles supported on reduced graphene oxide as a highly active and recyclable catalyst for the synthesis of formamides and primary amines. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, 383-384, 17-22. (g) Ehsani, A.; Jaleh, B.; Nasrollahzadeh, M. Electrochemical properties and electrocatalytic activity of conducting polymer/copper nanoparticles supported on reduced graphene oxide composite. *J. Power. Sources*, 2014, 257, 300-307.
- 8- Pongratz, A. *Monatsh. Chem.* 1927, 48, 585-591.
- 9- Zanon, J.; Klapars, A.; Buchwald, S.L. Copper-catalyzed domino halide exchange-cyanation of aryl Bromides. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 2890-2891.
- 10- Schareina, T.; Zapf, A.; Beller, M. An environmentally benign procedure for the Cu-catalyzed cyanation of aryl bromides. *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, 2585-2588.
- 11- Ren, Y.L.; Liu, Z.F.; Zhao, S.A.; Tian, X.Z.; Wang, J.J.; Yin, W.P.; He, S.B. Ethylenediamine/Cu(OAc)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O-catalyzed cyanation of aryl halides with K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. *Catal. Commun.*, 2009, 10, 768-771.
- 12- (a) Shahroosvand, H.; Najafi, L.; Mohajerani, E.; Khabbazi, A.; Nasrollahzadeh, M. Green, near-infrared electroluminescence of novel yttrium tetrazole complexes. *J. Mater Chem. C*, 2013, 1, 1337-1344. (b) Shahroosvand, H.; Najafi, L.; Mohajerani, E.; Janghour, M.; Nasrollahzadeh, M. Unusual electroluminescence in ruthenium(II) tetrazole complexes. *RSC Adv.*, 2013, 3, 6323-6326. (c) Nasrollahzadeh, M.; Rostami-varooni, A.; Ehsani, A.; Moghadam, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014, 387, 123-129.
- 13- (a) Nasrollahzadeh, M.; Habibi, D.; Shahkarami, Z.; Bayat, Y. A general synthetic method for the formation of arylaminotetrazoles using natural natrolite zeolite as a new and reusable heterogeneous catalyst. *Tetrahedron*, 2009, 65, 10715-10719. (b) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. Silica-Supported Ferric Chloride (FeCl<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>): An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Preparation of Arylaminotetrazoles. *Synth. Commun.*, 2010, 40, 3159-3167. (c) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. ZnO as an Effective and Reusable Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Arylaminotetrazoles. *Synth. Commun.* 2012, 42, 2023-2032. (d) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. Bayat, Y. AlCl<sub>3</sub> as an Effective Lewis Acid for the Synthesis of Arylaminotetrazoles. *Synth. Commun.*, 2011, 41, 2135-2145. (e) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. Synthesis of arylaminotetrazoles by ZnCl<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>/silica as an efficient heterogeneous catalyst. *Monatsh. Chem.*, 2012, 143, 925-930. (f) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M.; Mehrabi, L. and Mostafae, S. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> as an efficient heterogeneous catalyst for the solvent-free synthesis of 1-substituted 1H-1,2,3,4-tetrazoles under conventional and ultrasound irradiation conditions. *Monatsh. Chem.*, 2013, 144, 725-728. (g) Habibi, D.; Nabavi, H.; Nasrollahzadeh, M. Silica sulfuric acid as an efficient heterogeneous catalyst for the solvent-free synthesis of 1-substituted 1H-1,2,3,4-tetrazoles. *Journal of Chemistry*, 2013, Article ID 645413. (h) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M.; Kamali, T.A. Green synthesis of the 1-substituted 1H-1,2,3,4-tetrazoles by application of the Natrolite zeolite as a new and reusable heterogeneous catalyst. *Green Chem.*, 2011, 13, 3499-3504. (i) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M.; Sahebkhari, H.; Sajadi, S.M. Ultrasound Promoted Regioselective Synthesis of 1-Aryl-5-amino-1H-tetrazoles. *Synlett*, 2012, 23, 2795-2798. (j) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M.
- 1- Larock, R.C. In *Comprehensive Organic Transformations*, VCH: New York, 1989.
- 2- (a) Rappoport, Z. In *Chemistry of the Cyano Group*, John Wiley & Sons: London, 1970. (b) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M.; Sahebkhari, H. and Parish, R.V. Ultrasound-promoted synthesis of novel 3-imino-3-aryl-2,3-dihydrobenzo[d]oxazol-5-ol 2-iminooxazolidines derivatives. *Tetrahedron*, 2013, 69, 3082-3087. (c) Ehsani, A.; Nasrollahzadeh, M.; Mahjani, M.G.; Moshrefi, R.; Mostaanzadeh, H. Electrochemical and quantum chemical investigation of inhibitory of 1,4-Ph(OX)<sub>2</sub>(Ts)<sub>2</sub> on corrosion of 1005 aluminum alloy in acidic medium. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.045>.
- 4- (a) Habibi, D.; Heydari, S. and Nasrollahzadeh, M. Synthesis of aryl nitriles using the stable aryl diazonium silica sulfates. *J. Chem. Res.*, 2012, 36, 573-574. (b) Sundermeier, M.; Mutyala, S.; Zapf, A.; Spannenberg, A.; Beller, M. A New Convenient and Efficient Procedure for the Palladium-catalyzed Cyanation of Aryl Halides. *J. Organomet. Chem.* 2003, 684, 50-55.
- 5- Sundermeier, M.; Zapf, A.; Beller, M. Development of a new general and efficient procedure for cyanation of aryl halides. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 1661-1664.
- 6- (a) Zanon, J.; Klapars, A.; Buchwald, S.L. Copper-Catalyzed Domino Halide Exchange-Cyanation of Aryl Bromides. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 2890-2891. (b) Chatani, N.; Hanafusa, T. Transition-metal-catalyzed reactions of trimethylsilyl cyanide. 4. Palladium-catalyzed cyanation of aryl halides by trimethylsilyl cyanide. *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 4714-4716. (c) Zieger, H.E.; Wo, S. Titanium(IV) chloride-catalyzed cyanation of benzylic halides with trimethylsilyl cyanide. *J. Org. Chem.*, 1994, 59, 3838-3840. (d) Efficient Copper-catalyzed Cyanation of Aryl Bromides Using 1,3-phenylene-bis-(1H)-tetrazole. *Letters in Organic Chemistry*, 2014, Vol. 11, No. 7 523. Chobanian, H.R.; Fors, B.P.; Lin, L.S. A facile microwave-assisted palladium-catalyzed cyanation of aryl chlorides. *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 3303-3305. (e) Jensen, R.S.; Gajare, A.S.; Toyota, K.; Yoshifujia, M.; Ozawab, F. A convenient procedure for palladium catalyzed cyanation using a unique bidentate phosphorus ligand. *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, 8645-8647. (f) Hatsuda, M.; Seki, M. A practical synthesis of highly functionalized aryl nitriles through cyanation of aryl bromides employing heterogeneous Pd/C: in quest of an industrially viable process. *Tetrahedron*, 2005, 61, 9908-9917.
- 7- (a) Schareina, T.; Zapf, A.; Beller, M. potassium hexacyanoferrate(II)-A new cyanating agent for the palladium-catalyzed cyanation of aryl halides. *Chem. Commun.*, 2004, 1388-1389. (b) Schareina, A.; Zapf, A.; Beller, M. Improving palladium-catalyzed cyanation of aryl halides: development of a state-of-the-art methodology using potassium hexacyanoferrate(II) as cyanating agent. *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689, 4576-4583. (c) Schareina, T.; Zapf, A.; Cotte, A.; Muller, N.; Beller, M. A bio-inspired copper catalyst system for practical catalytic cyanation of aryl bromides. *Synthesis*, 2008, 3351-3355. (d) Schareina, T.; Zapf, A.; Mägerlein, W.; Müller, N.; Beller, M. Copper-catalyzed cyanation of hetero-aryl halides: A new, simple and versatile biomimic Catalyst System. *Synlett*, 2007, 555-558.
- 7- (a) Nandurkar, N.S.; Bhanage, B.M. Palladium bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) catalyzed Suzuki, Heck, Sonogashira, and cyanation reactions. *Tetrahedron*, 2008, 64, 3655-3660. (b) Cheng, Y.-N.; Duan, Z.; Yu, L.; Li, Z.; Zhu, Y.; Wu, Y. Palladium-catalyzed three-component arylation of internal alkynes with aryl bromides and K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. *Org. Lett.*, 2008, 10, 901-904. (c) Zhu, Y.-Z.; Cai, C. Pd/C: A

Faraji, A.R.; Bayat, Y. Efficient synthesis of arylaminotetrazoles in water. *Tetrahedron*, 2010, 66, 3866-3870. (k) Nasrollahzadeh, M.; Bayat, Y.; Habibi, D.; Moshae, S. FeCl<sub>3</sub>-SiO as a reusable heterogeneous catalyst for the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles via [2+3] cycloaddition of nitriles and sodium azide. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 4435-4438. (l) ModarresiAlam, A.R.; Nasrollahzadeh, M. Synthesis of 5-Arylamino-1H(2H)-tetrazoles and 5-Amino-1-aryl-1H-tetrazoles from Secondary Arylcyanamides in Glacial Acetic Acid: A Simple and Efficient Method. *Turk. J. Chem.*, 2009, 33, 267-280. (m) ModarresiAlam, A.R.; Khamooshi, F.; Rostamizadeh, M.; Keykha, H.; Nasrollahzadeh, M.; Bijanzadeh, H.R.; Kleinpeter, E. Dynamic <sup>1</sup>HNMR spectroscopic study of the restricted S-N rotation in aryl-N-(arylsulfonyl)-N-(triphenylphosphoranylidene) imidocarbamates. *J. Mol. Struct.*, 2007, 841, 61-66. (n) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M.; Sahebkhitiari, H. Green synthesis of formamides using the Natrolite zeolite as a natural, efficient and recyclable catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, 378, 148-155.

14- (a) Ren, Y.; Wang, W.; Zhao, S.; Tian, X.; Wang, J.; Yin, W.; Cheng, L. Microwave-enhanced and ligand-free copper-catalyzed cyanation of aryl halides with K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] in water. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 4595-4597. (b) Azath, I.A. Suresh, P.; Pitchumani, K. Per-6-amino--cyclodextrin/CuI catalysed cyanation of aryl halides with K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. *New J. Chem.*, 2012, 36, 2334-2339.

15- (a) Saha, D.; Adak, L.; Mukherjee, M.; Ranu, B.C. Hydroxyapatite supported Cu(I)-catalysed cyanation of styrenyl bromides with K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]: an easy access to cinnamonitriles. *Org. Biomol. Chem.*, 2012, 10, 952-957. (b) Hajipour, A.R.; Rafiee, F.; Ruoho, R.E. Microwave-enhanced synthesis of aryl nitriles using dimeric orthopalladated complex of tribenzylamine and K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. *Tetrahedron Lett.*, 2012, 5526-52