



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال چهارم، شماره‌ی ۱۴
بهار ۱۳۹۲، صفحات ۱۳-۷

HCIO₄-SiO₂ به عنوان یک کاتالیست ناهمگن کارآمد و قابل استفاده مجدد برای سنتز تترازول‌های ۱-جایگزین

سیاوش بهاری

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

سید امیر موسوی

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

Seyedamir1984@gmail.com

اکبر رضایی

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

چکیده

پروتکل کارآمد و مستقیمی برای تهیه تترازول‌های h-۱ و ۲ و ۳ و ۴-۱ جایگزین با واکنش آمین‌های اولیه، تری اتیل اورتوفورمات و سدیم آزید در حضور مقدار کاتالیزوری پرکلریک اسید پشتیبانی شده توسط سیلیکا در شرایط ناهمگن بدون حلال شرح داده شده است. روند سبز بدون حلال حرارتی مزایایی مثل روش ساده، روش کار آسان، عملکرد بالا، بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزورها را ارائه می‌کند.

کلید واژه‌ها: آمین‌های اولیه، تری اتیل اورتوفورمات، تترازول ۱-جایگزین، HCIO₄-SiO₂، کاتالیزور ناهمگن.

مقدمه

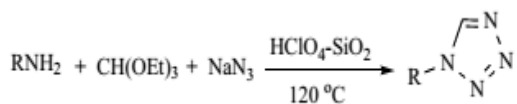
رشد ماده شیمیایی تترازول در طول ۲۵ سال گذشته عمدتاً در نتیجه‌ی نقش ایفا شده توسط تترازول‌ها در شیمی هماهنگ به عنوان لیگاندها، در صنعت دارویی به عنوان جایگزین‌های پایدار برای کربوکسیلیک اسید و در کاربرد مواد، از جمله مواد منفجره، کشاورزی و عکاسی بسیار حائز اهمیت بوده است [۴-۱]. یکی از کاربردهای مهم دیگر تترازول‌ها، تهیه ایمیدیول آزید می‌باشد [۵]. روش متداول سنتز تترازول‌ها با اضافه کردن یون‌های آزید به نیتریل‌های آلی یا سیانامیدها می‌باشد [۶]. روش‌های مختلفی برای سنتز تترازول‌های ۵ جایگزین شناخته شده است اما هنوز هم کمبود روش‌های سینتیک جدید برای سنتز تترازول‌های ۱-جایگزین وجود دارد. در میان مشتقات تترازول، تترازول‌های ۱-جایگزین توجه زیادی را به‌خاطر مطلوبیت گسترده خود به‌دست آورده‌اند [۷]. مسیرها برای تترازول‌های ۱-جایگزین شامل حلقه‌های اسید کاتالیز بین هیدروکلریک اسید و ایزوسیانیدها [۸]، حلقه زایی اسید کاتالیز بین ایزوسیانیدها و تری متیل آزید، حلقه زایی اسید کاتالیز استیک اسید یا تری فلواستیک بین آمین‌های اولیه، یا نمک‌های آن‌ها، با یک اورتوکربوکسیلیک اسید استر و سدیم آزید، و PCl_5 و حلقه زایی yttrium ترفتالات کاتالیز از یک آمین، تری اتیل اورتوفورمات، و سدیم آزید در حلال‌های آلی فرار می‌باشند [۹-۱۱].

هریک از این روش‌ها یک یا چند اشکال زیر را دارا می‌باشند، مثل استفاده از کاتالیزورهای فلزی گران قیمت و سمی، شرایط سخت واکنش، رفلاکس برای یک دوره زمانی طولانی، کار خسته کننده، و حضور اسید هیدرازونیک که بسیار سمی و قابل انفجار و همچنین فرار می‌باشد. استفاده از هیدرازونیک اسید بیان کننده مشکلات تجربی قابل ملاحظه‌ای به‌خاطر سمیت و گرایش آن به انفجار می‌باشد. علاوه بر این، همه روش‌های شناخته شده از حلال‌های آلی بسیار قطبی استفاده می‌کنند که منجر به ایزولاسیون پیچیده و روش‌های بهبودی می‌شود. بنابراین توسعه یک روش بسیار کارآمد و مناسب برای سنتز تترازول

های ۱-جایگزین در شرایط بدون حلال مطلوب می‌باشد. اخیراً نصرالله‌زاده و همکارانش سنتز تترازول‌های ۱-جایگزین را با استفاده از ناترولیت زئولیت به عنوان یک کاتالیزور طبیعی و ناهمگن توصیف کردند [۱۲a]. ناترولیت زئولیت کاتالیزور مناسبی می‌باشد اما مشکلاتی در تهیه و در دسترس بودن کاتالیزورها وجود دارد. هم‌چنین اخیراً کاندو و همکارانش سنتز تترازول‌های ۱-جایگزین را با استفاده از $In(OTf)_3$ در شرایط بدون حلال شرح دادند [۱۲b]. با این حال، توسعه یک روش کارآمد و چند منظوره برای سنتز تترازول‌های ۱-جایگزین یک حوزه تحقیقاتی در حال انجام فعالی می‌باشد و فرصتی برای بهبود بیش‌تر نسبت به شیمی سبز وجود دارد.

در سال‌های اخیر استفاده از کاتالیزورهای اسیدی جامد مزیت‌های مهمی را در سنتز مواد آلی مثل سادگی عملیاتی، سازگاری با محیط زیست، عدم سمیت، هزینه پایین و سهولت جداسازی ارائه کرده است [۱۳]. خیزش بالای منافع در فرآیندهای مختلف تحولات شیمیایی توسط کاتالیزورها در شرایط ناهمگن رخ داده است. در طول سال‌های اخیر، استفاده از پرکلریک اسید پشتیبانی شده توسط سیلیکا ($HClO_4-SiO_2$) به عنوان کاتالیزور یا بهبود دهنده در سنتز مواد آلی، توجه بسیاری از شیمیدان‌ها را جلب کرده است [۱۴].

ما پروتکل جدیدی را برای تهیه تترازول‌های ۱-جایگزین از آمین‌های اولیه با استفاده از $HClO_4-SiO_2$ به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن مؤثر گزارش می‌کنیم (شکل ۱).



شکل ۱: تبدیل آمین‌های اولیه به تترازول‌های ۱-جایگزین مربوطه با استفاده از $HClO_4-SiO_2$.

بحث و نتایج

روش سینتیک کلی در (شکل ۱) شرح داده شده است. تترازول‌های ۱-جایگزین از واکنش آمین‌های اولیه با سدیم آزید و اورتوفورمات در حضور $HClO_4-SiO_2$ به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن کارآمد در دمای ۱۲۰ درجه

زیست در شرایط حرارتی، ویژگی‌های قابل توجه این روش می‌باشند. فرآورده‌ها با طیف سنجی IR، ¹H NMR و ¹³C NMR و از نقطه ذوب مشخص می‌شدند. ساختار تترازول های ۱- جایگزین در توافق با طیف IR و ¹H NMR آن‌ها بود.

در نهایت، سنتز مقیاس بالای تترازول های ۱- جایگزین نیز در واکنش آنیلین با تری اتیل اورتوفورمات و سدیم آزید در حضور HClO₄-SiO₂ بررسی شده بود. مقدار آنیلین به ۳۰ میلی مول افزایش یافت و واکنش با همان روش و شرایط انجام شده بود. ۱-فنیل-۱،۲،۳،۴-H-تترازول در بازده بالا به دست آمد. پس از اتمام واکنش، کاتالیزور نامحلول از ترکیب واکنش جدا شد و مجدداً مورد استفاده قرار گرفت.

آزمایش

تهیه کاتالیزور

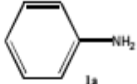
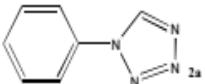
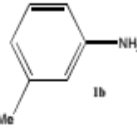
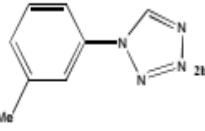
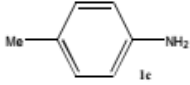
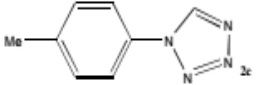
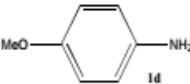
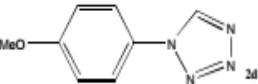
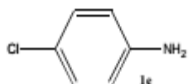
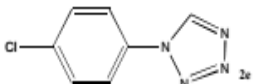
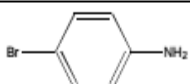
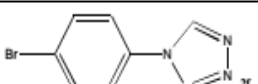
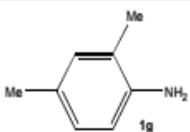
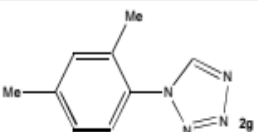
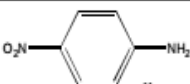
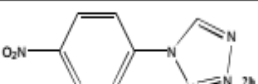
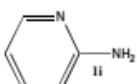
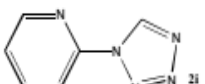
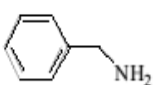
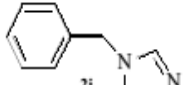
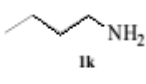
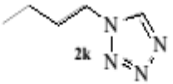
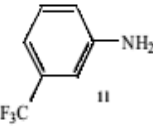
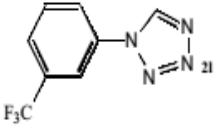
HClO₄-SiO₂ از ژل سیلیکا و پرکلریک اسید به روش اشاره شده مقالات تهیه شده بود [۱۴c].

روش کلی برای سنتز تترازول های ۱- جایگزین

HClO₄-SiO₂ (۰/۰۸ گرم) به ترکیب آمین (۲ میلی مول)، NaN₃ (۲ میلی مول)، تری اتیل اورتوفورمات (۲،۴ میلی مول) اضافه شده بود و در زمان مناسب در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد (جدول ۱). پس از اتمام (که توسط TLC نظارت شده بود)، ترکیب واکنش با آب سرد رقیق شده بود (۵ میلی لیتر) و با اتیل استات استخراج شده بود (۱۰ میلی لیتر × ۳). کاتالیزور با فیلتراسیون برداشته شده بود. لایه‌های آلی ترکیبی با آب نمک شسته شده و در Na₂SO₄ خالص خشک شدند. پس از تغلیظ، مرحله تبلور با استفاده از EtOAc-هگزان به منظور حاصل کردن فرآورده خالص انجام شد. داده‌های فیزیکی (mp, IR, NMR) ترکیبات شناخته شده یکسان با داده‌های گزارش شده در مقالات بود [۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲a، ۱۵].

سانتی‌گراد به مدت زمان مناسب با بازده بالا به دست آمده بودند. در ابتدا، ما انواع آنیلین‌های متفاوت از لحاظ ساختاری را مورد بررسی قرار دادیم که دارای طیف وسیعی از گروه‌های کاربردی برای درک دامنه و کلیت واکنش حلقه زاوی ارتقا یافته HClO₄-SiO₂ برای تشکیل تترازول های ۱- جایگزین می‌باشند و نتایج در (جدول ۱) خلاصه شده است. این یک روش ساده برای سنتز این ترکیبات می‌باشد و در همه موارد واکنش‌ها محصولات خوبی با بازده مناسب ارائه می‌کنند و از مسائلی که بسیار مرتبط با استفاده از حلال مثل هزینه، حمل و نقل، ایمنی و آلودگی می‌باشند جلوگیری می‌کنند. آمین‌های جایگزین آریل از جمله گروه‌های مختلف در موقعیت‌های اورتو، متا و پارا مورد مطالعه قرار گرفتند. واکنش هتروآروماتیک آمین، ۱-آمینوپیریدین در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد پس از ۸ ساعت تکمیل شد و تترازول مربوطه را با بازده عالی ارائه کرد (جدول ۱، ورودی ۹). این پروتکل نیز برای آمین‌های آلیفاتیک به کار برده شده بود (جدول ۱، ورودی‌های ۱۰ و ۱۱). در یک آزمایش معمولی، پس از اینکه واکنش تکمیل شد، HClO₄-SiO₂ به عنوان یک کاتالیزور از ترکیب واکنش با فیلتراسیون ساده در مرحله کار جدا شد. قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزورها پس از فعال سازی کاتالیزورها در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت. HClO₄-SiO₂ برای سه چرخه با فعالیت سازگار مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. علاوه بر این، حتی پس از سه بار استفاده از HClO₄-SiO₂، هیچ‌گونه کاهش در تبدیل و واکنشی محصولات وجود ندارد که نشان دهنده فعالیت بالای کاتالیزور می‌باشد. این قابلیت استفاده مجدد نشان دهنده ثبات بالا و گردش HClO₄-SiO₂ در شرایط عملیاتی می‌باشد. قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور یکی از مهم‌ترین مزایا می‌باشد و آن‌ها را برای کاربردهای تجاری حائز اهمیت می‌کند. سادگی همراه با استفاده از کاتالیزورهای ارزان، غیر سمی و سازگار با محیط

جدول ۱- سنتز مختلف ۱- جایگزین ترازول ها در حضور واکنش HClO₄-SiO₂by از سدیم آزید، اولیه فرمت آمین و تری اتیل ارتو در ۱۲۰ درجه سانتی گراد

Entry	Substrate	Product	Time [h]	Yield [%] ^a
1			4	89
2			6	86
3			6	94
4			6	94
5			8	87
6			6	95
7			6	95
8			8	92
9			8	93
10			8	86
11			9	77
12			8	85

^aYield refer to the pure isolated product.

1-Phenyl-1H-1,2,3,4-tetrazole (2a, Table 1, Entry 1)

M.p. 64–66 °C (lit.¹⁰ 64-65 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 90 MHz): α = 7.40-6.97 (m, 4H), 8.23 (s, 1H).

1-(3-Methylphenyl)-1H-1,2,3,4-tetrazole (2b, Table 1, Entry 2)

M.p. 54-55 °C (lit.¹⁰ 53-54 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 9 MHz): α = 2.32 (s, 1H), 6.84-7.20 (m, 4H), 8.21 (s, 1H).

1-(4-Chlorophenyl)-1H-1,2,3,4-tetrazole (2e, Table 1, Entry 5)

M.p. 157-158 °C (lit.¹⁰ 157-158 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 90 MHz): α = 6.98 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 8.11 (s, 1H).

1-(2,4-dimethylphenyl)-1H-1,2,3,4-tetrazole (2g, Table 1, Entry 7)

M.p. 133-135 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 90 MHz): α = 6.94-7.87 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 7.80 (s, 1H), 8.69 (s, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 22.5 MHz): α = 147.7, 131.3, 130.7, 128.7, 126.7, 122.8, 118.8, 20.2, 17.8; IR (Nujol, cm⁻¹) 2917, 1655, 1606, 1496, 1301, 1204, 1119, 811; Anal. Calcd for C₉H₁₀N₄: C, 68.56; H, 4.79; N, 26.65. Found: C, 68.61; H, 4.70; N, 26.60.

1-(3-Trifluoromethylphenyl)-1H-1,2,3,4-tetrazole (2l, Table 1, Entry 12)

M.p. 124-127 °C; (lit.^{12a} 125-127 °C); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 90 MHz): α = 7.62-7.24 (m, 4H), 8.21 (s, 1H)

سپاس گزاری

ما از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر به خاطر حمایت نسبی از این تحقیقات تشکر می کنیم.

منابع

- 5- Modarresi-Alam, A.R.; Khamooshi, F.; Rostamizadeh, M.; Keykha, H.; Nasrollahzadeh, M.; Bijanzadeh, H.R.; Kleinpeter, E. Dynamic, H NMR spectroscopic study of the restricted S-N rotation in aryl-N-(arylsulfonyl)-N(triphenylphosphorylidene)imidocarbamates. *J. Mol. Struct.*, 2007, 841, 61-66.
- 6- (a) Curran, D.P.; Hadida, S.; Kim, S.Y. Tris(2-perfluorohexylethyl) tin azide: A new reagent for preparation of 5-substituted tetrazoles from nitriles with purification by fluoruous/organic liquid-liquid extraction. *Tetrahedron*, 1999, 55, 8997-9006. (b) Huff, B.E.; Staszak, M.A.; A new method for the preparation of tetrazoles from nitriles using trimethylsilylazide/trimethylaluminum. *Tetrahedron Lett.*, 1993, 34, 8011-8014. (c) Modarresi-Alam, A.R.; Nasrollahzadeh, M. Synthesis of 5-Arylamino-1H(2H)-tetrazoles and 5-Amino-1-aryl-1H-tetrazoles from Secondary Arylcyanamides in Acetic Acid: A Simple and Efficient Method. *Turk. J.Chem.*, 2009, 33, 267-280. (d) Nasrollahzadeh, A.R.; Katritzky, C.W., Ress, E.F.V. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Pergamon: New York, 1996, Vol. 4, pp. 621-674.
- 2- Herr, R. 5-Substituted-1H-tetrazoles as carboxylic acid isosteres: medicinal chemistry and synthetic methods. *Bioorg. Med. Chem.* 2002, 10, 3379-3393.
- 3- Shahroosvand, H.; Najafi, L.; Mohajerani, E.; Janghour, M.; Nasrollahzadeh, M. Unusual electroluminescence in ruthenium(II) tetrazole complexes. *RSC Adv.* 2013, 3, 6323-6326. 58 Letters in Organic Chemistry, 2014, Vol. 11, No. 1 Bahari and Rezaei
- 4- 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.

- substituted 1-R-tetrazoles and their 5-amino derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2005, 41, 999-1004. (c) Gaponik, P.N.; Karavai, V.P.; Grigorev, Yu.V. Synthesis of 1-substituted tetrazoles by heterocyclization of primary amines, orthoformic ester, and sodium azide. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1985, 21, 1255-1258.
- 12- (a) 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. (b) Kundu, D.; Majee, A.; Hajra, A. Indium triflate-catalyzed one-pot synthesis of 1-substituted-1H-1,2,3,4-tetrazoles under solvent-free conditions. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 2668-2670.
- 13- (a) George, S.M. Introduction: heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.*, 1995, 95, 475-476. (b) Zaera, F. Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 2746-2762. (c) Rosenthal, D. Functional surfaces in heterogeneous catalysis: A short review. *Phys. status solidi (a)*, 2011, 208, 1217-1222. (d) Mohammadi, B.; Hosseini Jamkarani, S.M.; Kamali, T.A.; Nasrollahzadeh, M.; Mohajeri, A. Sulfonic acid functionalized silica: a remarkably efficient heterogeneous reusable catalyst for the one-pot synthesis of 1,4-dihydropyridines. *Turk. J. Chem.*, 2010, 34, 613-619. (e) 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. (f) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. Green synthesis of formamides using the Natrolite zeolite as a natural, efficient and recyclable catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, 378, 148-155. (g) Nasrollahzadeh, M.; Ehsani, A.; Rostami-Vartouni, A. Ultrasound promoted green approach for the synthesis of sulfonamides using natural, stable and reusable Natrolite nanozeolite catalyst at room temperature. *Ultrason. Sonochem.*, 2014, 21, 275-282. (h) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M.; Sahebkhitiari, H. and Parish, R.V. Ultrasound-promoted synthesis of novel 2-imino-3-aryl-2,3-dihydrobenzo[d]oxazol-5-yl 2-iminooxazolidines derivatives. *Tetrahedron*, 2013, 69, 3082-3087. (i) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. An ultrasound-promoted green approach for the N-formylation of amines under solvent- and catalyst-free conditions at room temperature. *C. R. Chim.*, 2013, DOI: 10.1016/j.crci.2013.02.020. (j) Habibi, D.; Sahebkhitiari, H.; Nasrollahzadeh, M. and Taghipour, A. A very simple, highly efficient and catalyst-free procedure for the N-formylation of amines using triethyl orthoformate in water under ultrasound-irradiation. *Lett. Org. Chem.*, 2013, 10, 209-212. (k) Kamali, T.A.; Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. Synthesis of 6-Substituted Imidazo[2,1-b][1,3]thiazoles and 2-Substituted Imidazo [2,1-b] [1,3] benzothiazoles via Pd/Cu-Mediated Sonogashira Coupling. *Synlett*, 2009, 2601-2604.
- 14- (a) Kamble, V. T.; Jamode, V. S.; Joshi, N. S.; Biradara, A. V.; Deshmukh, R. Y. An efficient method for the synthesis of acylals from aldehydes using silica-supported perchloric acid (HClO₄-SiO₂). *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 5573-5576. (b) Das, B.; Venkateswarlu, K.; Majhi, A.; Reddy, M. R.; Reddy, K. N.; Rao, Y. K.; Ravikumar, K.; Sridhar, B. Highly efficient, mild and chemo- and stereoselective synthesis of enamines and enamino esters using silica supported perchloric acid under solvent-free conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 246, 276-281. (c) Modarresi-Alam, A. R.; Khamooshi, F.; Nasrollahzadeh, M.; Amirazizi, H. A. Silica supported perchloric acid (HClO₄-SiO₂): an efficient reagent for the preparation of primary carbamates under solvent-free conditions. *Tetrahedron*, 2007, 63, 8723-8726.
- M.; Bayat, Y.; Habibi, D.; Moshaei, S. FeCl₃-SiO₂ 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. (e) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. Bayat, Y. AlCl₃ as an Effective Lewis Acid for the Synthesis of Arylamino-tetrazoles. *Synth. Commun.*, 2011, 41, 2135-2145. (f) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. ZnO as an Effective and Reusable Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Arylamino-tetrazoles. *Synth. Commun.*, 2012, 42, 2023-2032. (g) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. Silica Supported Ferric Chloride (FeCl₃-SiO₂): An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Preparation of Arylamino-tetrazoles. *Synth. Commun.*, 2010, 40, 3159-3167. (h) Nasrollahzadeh, M.; Habibi, D.; Shahkarami, Z.; Bayat, Y. A general synthetic method for the formation of arylamino-tetrazoles using natural natrolite zeolite as a new and reusable heterogeneous catalyst. *Tetrahedron*, 2009, 65, 10715-10719. (i) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. Faraji, A.R.; Bayat, Y. Efficient synthesis of arylamino-tetrazoles in water. *Tetrahedron*, 2010, 66, 3866-3870. (j) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M.; Sahebkhitiari, H.; Sajadi, S.M. Ultrasound-promoted regioselective synthesis of 1-aryl-5-amino-1H-tetrazoles. *Synlett*, 2012, 23, 2795-2798. (k) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. Synthesis of arylamino-tetrazoles by ZnCl₂/AlCl₃/silica as an efficient heterogeneous catalyst. *Monatsh. Chem.*, 2012, 143, 925-930.
- 7- (a) Genin, M. J.; Allwine, D. A.; Anderson, D. J.; Barbachyn, M. R.; Emmert, D. E.; Garmon, S. A.; Graber, D. R.; Grega, K. C.; Hester, J. S.; Hutchinson, D. K.; Morris, J.; Reischer, R. J.; Ford, C. W.; Zurenko, G. E.; Hamel, J. C.; Schaadt, R. D.; Stapert, D.; Yagi, B. H. Substituent effects on the antibacterial activity of nitrogen-carbon-linked (azolyphenyl)oxazolidinones with expanded activity against the fastidious gram-negative organisms *Haemophilus influenzae* and *Moraxella catarrhalis*. *J. Med. Chem.*, 2000, 43, 953-970. (b) Ward, P.; Armour, D. R.; Bays, D. E.; Evans, B.; Giblin, G. M. P.; Hennon, N.; Hubbard, T.; Liang, K.; Middlemiss, D.; Mordaunt, J.; Naylor, A.; Pegg, N. A.; Vinader, M. V.; Watson, S. P.; Bountra, C.; Evans, D. C. Discovery of an orally bioavailable NK1 receptor antagonist, (2S,3S)-(2-methoxy-5-tetrazol-1-ylbenzyl)(2-phenylpiperidin-3-yl)amine (GR203040), with potent antiemetic activity. *J. Med. Chem.*, 1995, 38, 4985-4992.
- 8- Zimmerman, D.M.; Olofson, R.A. The rapid synthesis of 1-substituted tetrazoles. *Tetrahedron Lett.*, 1969, 10, 5081-5084.
- 9- (a) Satoh, Y.; Marcopulos, N. Application of 5-lithiotetrazoles in organic synthesis. *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 1759-1762. (b) Gupta, A. K.; Oh, C. H. 1-(2-Iodophenyl)-1H-tetrazole as a ligand for Pd(II) catalyzed Heck reaction. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 4113-4116.
- 10- Su, W.; Hong, Z.; Shan, W.; Zhang, X. A facile synthesis of 1-substituted-1H-1,2,3,4-tetrazoles catalyzed by Ytterbium triflate hydrate. *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, 12, 2723-2726.
- 11- (a) Dighe, S.N.; Jain, K.S.; Srinivasan, K.V. A novel synthesis of 1-aryl tetrazoles promoted by employing the synergy of the combined use of DMSO and an ionic liquid as the solvent system at ambient temperature. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 6139-6142. (b) Voitekhovich, S.V.; Vorob'ev, A.N.; Gaponik, P.N.; Ivashkevich, O.A. Synthesis of new functionally

Nabavi, H.; Nasrollahzadeh, M. Silica sulfuric acid as an efficient heterogeneous catalyst for the -free synthesis of 1-substituted 1H-1,2,3,4-tetrazoles. J. Chem.,2013,2013, Article ID 645313.

15- (a) Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M.; Mehrabi, L. and Mostafae, S. P2O5-SiO2as an efficient heterogeneous catalyst for the solventfree synthesis of 1-substituted 1H-1,2,3,4-tetrazoles under conventional and ultrasound irradiation conditions. Monatsh. Chem., 2013,144, 725-728. (b) Habibi, D.;