

سنتز مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول‌ها، زانتن‌ها و هیدروکسی کومارین‌ها با استفاده از کاتالیزور سلولز سولفونیک اسید

بیبا باقرنژاد

استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷
تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۳/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۴۰۰/۹/۲۰

چکیده

در این تحقیق، سلولز سولفونیک اسید به عنوان یک کاتالیزور جدید برای سنتز مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول‌ها، زانتن‌ها و هیدروکسی کومارین‌ها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین کاتالیزور سلولز سولفونیک اسید قابل بازیافت بوده و در پنج مرحله مورد استفاده قرار گرفت. ساختار ترکیبات سنتز شده از طریق مقایسه خواص فیزیکی آنها با مقادیر گزارش شده قبل و به کمک داده‌های طیف‌سنجی زیر قرمز و $^1\text{H NMR}$ تعیین گردید. نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند که این واکنش‌های سنتزی بسیار ساده بوده و با بازده‌های خوب، مشتقات مواد رنگزای آزو را تولید می‌نمایند. شرایط ملایم، سرعت بالا و زمان کوتاه واکنش، سادگی روند جداسازی محصولات، بازده و خلوص بالای مشتقات سنتز شده از مزایای روش ارائه شده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: سنتز، آزو، سلولز سولفونیک اسید، نفتول، زانتن، کومارین.

Synthesis of Azo Dyes Based on Naphthols, Xanthenes, and Hydroxy Coumarins in the Presence of Cellulose Sulfonic Acid

B. Baghernejad

Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-3697, Tehran, Iran
Received: 31-12-2020 Accepted: 08-06-2021 Available online: 11-12-2021

Abstract

This study used cellulose sulfonic acid as a new catalyst for synthesizing azo dyes based on naphthol, xanthene, and hydroxycoumarin. Also, cellulose sulfonic acid catalyst was recyclable and was used in five steps. The structure of the synthesized compounds was determined by comparing their physical properties with previously reported values using IR and $^1\text{H NMR}$ spectroscopy data. The results showed that these synthetic reactions are elementary and produce azo dyes with good efficiencies. The advantages of the proposed method are the avoidance of environmentally harmful solvents, mild conditions, high speed and short reaction time, simplicity of working up process, high efficiency, and purity of synthesized derivatives. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 225-241©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Synthesis, Azo, Cellulose sulfonic acid, Naphthol, Xanthen, Coumarin.

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، شیمی رنگ‌های آلی پیشرفت زیادی کرده است که دلیل آن کاربرد رنگ‌ها در زمینه‌های مختلف مانند دستگاه‌های الکترونیکی، اپتیک‌های خطی و غیرخطی، چاپ و تکثیر، حس‌گرها و کاربردهای زیست پزشکی است [۱-۳]. نمک‌های دی‌آزونیوم آروماتیک واحدهای ساختاری مهمی در تهیه رنگ‌های آزو هستند که از طریق دی‌آزوتاسیون آریل آمین‌ها با استفاده از نیتروس اسید سنتز می‌شوند. روش بدون حلال با استفاده از انواع مختلف ترکیبات تثبیت شده بر روی اکسیدهای معدنی، مواد معدنی یا پلیمرها، سبب تبدیل انتخاب‌پذیر تبدیل گروه‌های عاملی آلی به صورت انتخابی‌تر و کارآمدتر می‌شود [۴]. همچنین می‌توان رنگ‌های آزو را در شرایط بدون حلال نیز تهیه نمود [۵]. نمک‌های دی‌آزونیوم حد واسط‌های بسیار مهمی در سنتز ترکیبات آروماتیک هستند [۶-۱۰]. از این ترکیبات به عنوان معرف‌های تجزیه‌ای، در صنعت رنگ، به عنوان داروهای شیمی درمانی [۱۱]، گیرنده‌های کایرال [۱۲]، بلورهای مایع [۱۳]، مواد شیشه‌ای جدید [۱۴] و ایجاد کننده‌های کایرال در فتوشیمی [۱۵] استفاده می‌شود. رنگ‌های آزو بزرگ‌ترین منبع رنگ‌ها را تشکیل داده و حداقل ۶۶٪ از کل رنگ‌ها را تشکیل می‌دهند. این ترکیبات دارای رنگ‌های روشن به خصوص قرمز، نارنجی و زرد هستند. همچنین از ترکیبات آزو برای تشخیص قطعی بیماری آلزایمر از طریق تصویربرداری از پلاک‌های آمیلوئیدی در مغز بیمار آلزایمری [۱۶] استفاده شده است، البته ترکیبات آزو قابلیت تخریب نیز دارند [۲۰-۱۷]. زانتن و آنالوگ‌های آن دارای کاربرد وسیعی در صنایع پزشکی و دارویی به عنوان آنتی‌اکسیدان [۲۱]، ضد مالاریا [۲۲]، دافع حشرات [۲۳]، ضد لوسمیک [۲۴]، ضد مالاریا [۲۵]، ضد درد [۲۶]، ضد باکتری و ضد قارچ [۲۷]، ضد ویروس [۲۸]، ضد درد، ضد التهاب [۲۹] ضد HIV [۳۰] و ضد سرطان [۳۱] هستند. همچنین از این ترکیبات در رنگ‌ها و به عنوان حس‌گرهای لومینسانس استفاده می‌شود. به طور کلی، رنگ‌های زانتن دارای خصوصیات مناسبی از قبیل حلالیت زیاد در آب، پایداری نوری زیاد، بازده کوانتومی فلورسانس بالا، و ضریب خاموشی مولی بالا بوده و از آن‌ها به عنوان هسته فلورسانسی برای ردیاب‌های فلورسنت که در طول موج نشر نسبتاً بزرگ کار می‌کنند استفاده می‌شود [۳۲]. واکنش جفت شدن آزویی، روش مهمی برای سنتز ترکیبات آزو است زیرا می‌توان از ترکیبات دی‌آزو و جفت‌کننده‌های متنوعی استفاده کرد و طیف عظیمی از ترکیبات آزو را تولید نمود [۳۳]. از آنجا که سنتز برخی از رنگ‌های آزو بر پایه ۱- یا ۲- نفتول به دمای پایین و اسیدهای مایع غلیظ نیاز دارد که سبب خوردگی راکتورها و تجهیزات می‌شود. اخیراً از اسیدهای جامد ناهمگن مختلف به منظور تهیه رنگ‌های آزو استفاده شده است [۳۴]. ۴- هیدروکسی کومارین یکی از اجزای مهم در بسیاری از محصولات

طبیعی و سنتزی است که دارای فعالیت‌های زیستی گسترده [۳۵] از جمله ضد انعقاد خون [۳۶]، ضد اسپاسم [۳۷] و ضد HIV است [۳۸]. همچنین از این ماده به طور گسترده به عنوان معرف تجزیه‌ای استفاده می‌شود [۳۹]. فعالیت شیمیایی و دارویی مشتقات ۴- هیدروکسی کومارین به دلیل فعالیت بیولوژیکی متنوع از جمله ضد انعقاد، ضد باکتری، ضد قارچ، ضد سرطان، ضد التهابی، ضد ویروسی، ضد اکسید شدن و ضد درد، مورد توجه شیمی دارویی قرار گرفته است. رنگ‌های حاوی اجزای دی‌آزوی هتروسیکل، به دلیل قدرت رنگرزی و درخشندگی زیاد توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. رنگ‌های هیدروکسی آزو به دلیل کاربرد گسترده در زمینه‌های مختلف شیمی دارویی و صنایع رنگرزی، پرکاربردترین نوع از مواد رنگرزی هستند. از این ترکیبات به طور عمده برای رنگ کردن بسترها در مطالعات بیولوژیکی و پزشکی و همچنین در زمینه اپتیک غیرخطی و دستگاه‌های ذخیره‌سازی نوری استفاده می‌شود.

در این مقاله سنتز رنگ‌های آزو بر پایه نفتول و زانتن و هیدروکسی کومارین در حضور کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید در شرایط ملایم گزارش شده است. مقالات مختلفی برای سنتز رنگ‌های آزو ارائه شده است [۹ و ۴۷-۴۰]. اگر چه بسیاری از روش‌های گزارش شده هرکدام مزایایی دارند، اما برخی از آنها شامل معایبی مانند شرایط دشوار واکنش [۴۸]، زمان طولانی واکنش [۴۹]، بازده پایین محصول [۵۰] کاتالیزور گران و سمی [۵۱] و دمای بالا [۵۲] می‌باشند. برای تهیه مواد رنگزا بر پایه نفتول روش‌های مختلفی وجود دارد و از کاتالیزورهای $\text{Silica/H}_2\text{SO}_4$ [۵۳] و $\text{NanoSiO}_2\text{-CrO}_3\text{H}$ [۵۴] و HCl/NaNO_2 [۵۵] و $[\text{H-NMP}]\text{HSO}_4$ [۵۶] و Nano-SCA [۵۷] و Nano-SPA [۵۸] استفاده شده است ولی بازده‌ها بالا نیستند. برای تهیه مواد رنگزا بر پایه هیدروکسی متان نیز از کاتالیزورهای H_3BO_3 و NanoSiO_2 و p-TSA و Cu(OAc)_2 و $[\text{BMIm}]\text{OH}$ و $[\text{BMIm}]\text{Br}$ استفاده شده است و باز هم بازده‌ها خیلی بالا نیستند. برای تهیه مواد رنگزا بر پایه زانتن فقط یک مقاله در حضور کاتالیزور نانو اکسید تیتانیوم انجام شده است که از تابش فراصوت در آن استفاده شده است [۵۹] و بنابراین، هنوز نیاز به ارائه روشی ساده، ملایم و کارآمد بدون نیاز به تابش اولتراسونیک با بازده بالاتر از روش‌های قبلی وجود دارد. در این پژوهش واکنش به راحتی در حضور کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید به عنوان کاتالیزور جدید صورت گرفت. بازده بالای محصولات و زمان کوتاه‌تر واکنش از مزایای این مطالعه می‌باشد. همچنین در تمام مقالات فقط یک پایه برای سنتز مواد رنگزای آزو استفاده شده است، ولی در این پژوهش از سه پایه برای سنتز ترکیبات مختلف استفاده شده است و همچنین در مقایسه با سایر مقالات واکنش در زمان کوتاه‌تر و بازده بالاتر صورت گرفته است.

۲- بخش تجربی

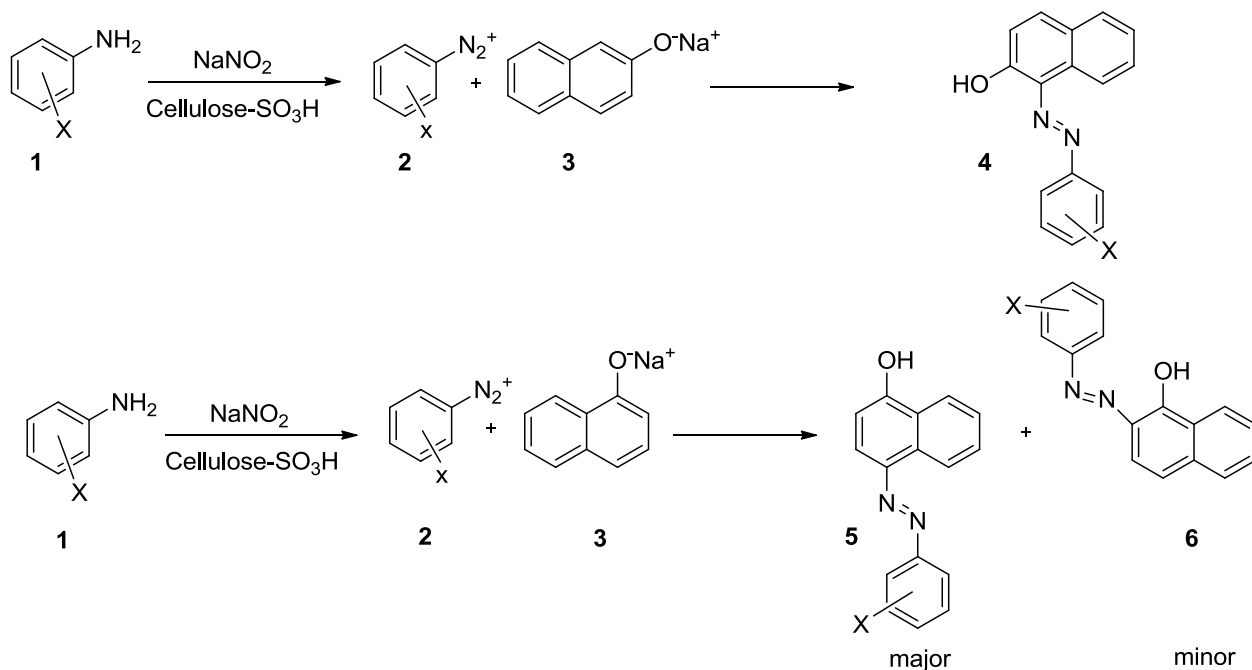
۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک، آلد ریچ و فلوکا تامین شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. برای اندازه‌گیری نقطه ذوب محصولات سنتز شده از روش لوله موبین و با دستگاه Electrothermal 9200 استفاده شده است. طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ توسط دستگاه Bruker Ultrashield $^1\text{H-NMR}$ با حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتره شده و با استفاده از TMS به عنوان استاندارد داخلی، ثبت شده‌اند. طیف‌های IR توسط دستگاه Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR Spectrometer و با استفاده از قرص KBr گزارش شده‌اند. به منظور بررسی چگونگی پیشرفت واکنش و زمان اتمام آن از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیومی و سیلیکاژل Silica Gel 60 F254 و لامپ فرابنفش استفاده شده است.

۲-۲- روش عمومی سنتز مواد رنگزای آزو برپایه نفتول در

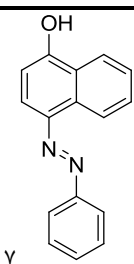
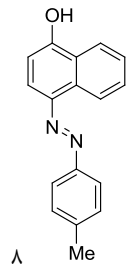
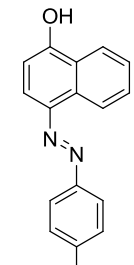
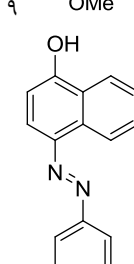
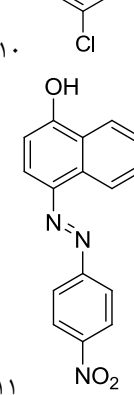
حضور کاتالیزگر سلولز سولفونیک اسید

۱ میلی‌مول آمین آروماتیک با ۲ میلی‌مول سدیم نیتريت در هاون ساییده می‌شود تا یک مخلوط همگن حاصل شود سپس مقدار ۵۰ میلی گرم کاتالیزگر سلولز سولفونیک اسید (۰.۰۲۱۳ مول درصد) به مخلوط اضافه شده و ده دقیقه هم‌زده می‌شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی‌گیری گردید. بعد از کامل شدن واکنش، مخلوطی از ۱ میلی‌مول ۱- نفتول یا ۲- نفتول که در ۲ میلی‌لیتر سود ده درصد حل شده به آن اضافه و به مدت ده دقیقه هم‌زده می‌شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۶:۱ پی‌گیری گردید. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش با آب مقطر (۱۰×۳ میلی‌لیتر) و سپس با استون (۳×۵ میلی‌لیتر) شسته می‌شود. محصول حاصل از ۲- نفتول در اتانول نوبلور می‌گردد. دو محصول حاصل از ۱- نفتول ابتدا توسط ستون کروماتوگرافی با استفاده از مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۹:۱ جداسازی شده و سپس هر کدام در اتانل نوبلور می‌گردند (شکل ۱). نتایج مربوط به آزمایش انجام شده در جدول ۱ آورده شده است و رنگ رسوبات قرمز رنگ است.

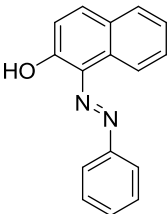
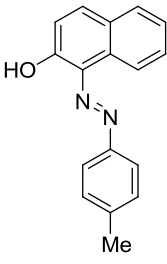
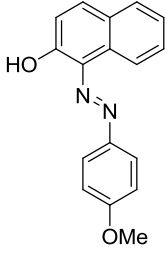
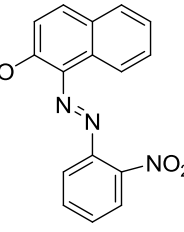
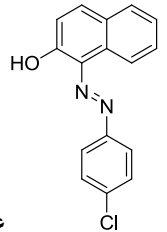


شکل ۱: سنتز مواد رنگزای آزو برپایه نفتول در حضور کاتالیزگر سلولز سولفونیک اسید.

جدول ۱: نتایج سنتز مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول در حضور سلولز سولفونیک اسید.

بازده (%)	نقطه ذوب مشاهده شده (° C)	نقطه ذوب گزارش شده (° C)	محصول	استخلاف X	ماده اولیه	ردیف
۹۳	۲۰۸-۲۱۰	[۴۹]۲۰۷-۲۰۹		H	۱-نفتول	۱
۹۵	۲۱۲-۲۱۳	[۴۹]۲۱۱-۲۱۳		4-methyl	۱-نفتول	۲
۹۴	۱۷۲-۱۷۳	[۴۹]۱۷۳-۱۷۵		4-methoxy	۱-نفتول	۳
۹۸	۲۳۰-۲۳۲	[۴۹]۲۲۹-۲۳۱		4-chloro	۱-نفتول	۴
۹۸	۱۹۰-۱۹۱	[۴۹]۱۸۸-۱۹۰		4-nitro	۱-نفتول	۵

جدول ۱: ادامه.

بازده (%)	نقطه ذوب مشاهده شده (°C)	نقطه ذوب گزارش شده (°C)	محصول	استخلاف X	ماده اولیه	ردیف
۹۳	۱۲۴-۱۳۶	[۴۹]۱۳۳-۱۳۴		H	۲-نفتول	۶
۹۴	۱۳۶-۱۳۴	[۴۹]۱۳۲-۱۳۴		4-met	۲-نفتول	۷
۹۴	۱۴۲-۱۴۱	[۵۰]۱۳۹-۱۴۱		4-methoxy	۲-نفتول	۸
۹۶	۲۰۶-۲۰۴	[۵۰]۲۰۳-۲۰۵		2-nitro	۲-نفتول	۹
۹۶	۱۷۶-۱۶۶	[۵۱]۱۶۵-۱۶۶		4-Chloro	۲-نفتول	۱۰

اطلاعات طیفی دو ترکیب سنتز شده منتخب

ترکیب شماره ۷:

FT-IR (KBr) cm^{-1} : 3295 (O-H), 1621 (C=C), 1583 (NO_2), 1476 (N=N), 1322 (NO_2), 1217 (C-O); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) d (ppm): δ = 8.69 (s, 1H), 8.19 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.13 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.52 (m, 1H), 7.49 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.34 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 6.83 (d, J = 9.6 Hz, 1H) ppm.

ترکیب شماره ۱۱:

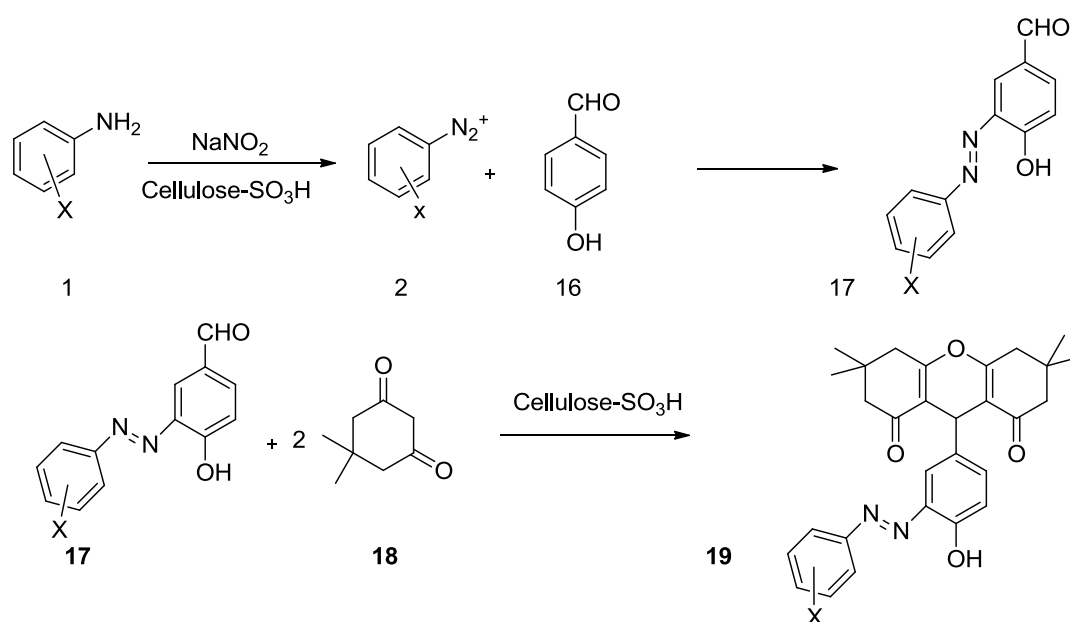
FT-IR (KBr) cm^{-1} : 3325 (O-H), 1622 (C=C), 1465 (N=N), 1235 (C-O); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) d (ppm): 8.53 (s, 1H), 8.4 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.33 (d, J = 8.41 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 7.77 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.58 (t, J = 9.2 Hz, 1H), 7.42 (t, J = 9.2 Hz, 1H), 7 (d, J = 8.41 Hz, 2H), 6.7 (d, J = 9.6 Hz, 1H) ppm.

حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی‌گیری گردید. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط آب اضافه و رسوب حاصل صاف شده و در اتانل نوبلور می‌گردد. به محصول ۲ میلی‌مول دیمدون، ۵۰ میلی‌گرم کاتالیزگر سلولزسولفونیک اسید اضافه کرده و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده می‌شود. بعد از کامل شدن واکنش، به مخلوط ۱۰ میلی‌لیتر اتانول داغ اضافه کرده و صاف نموده و به حلال زیرصافی آب مقطر اضافه کرده و رسوب صاف شده و در اتانل نوبلور می‌گردد (شکل ۲). نتایج مربوط به آزمایش انجام شده در جدول ۲ آورده شده است. رنگ رسوبات زرد تا قهوه‌ای رنگ است.

۳-۲- روش عمومی سنتز مواد رنگزای آزو برپایه زانتن در

حضور سلولزسولفونیک اسید

۱ مول آمین آروماتیک با ۲ میلی‌مول سدیم نیتريت در هاون ساییده می‌شود تا یک مخلوط همگن حاصل شود سپس ۵۰ میلی‌گرم کاتالیزگر سلولزسولفونیک اسید (۰.۰۲۱۳ مول درصد) به مخلوط اضافه شده و ده دقیقه هم‌زده می‌شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی‌گیری گردید. بعد از کامل شدن واکنش، ۱ میلی‌مول ۴-هیدروکسی بنزالدهید به آن اضافه و در ۵ میلی‌لیتر اتانل رفلاکس می‌شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از

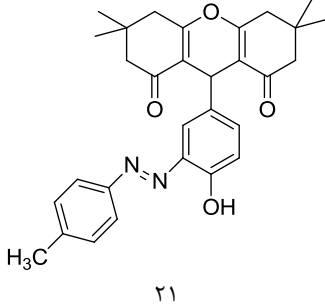
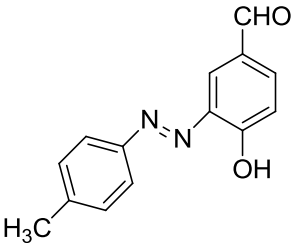
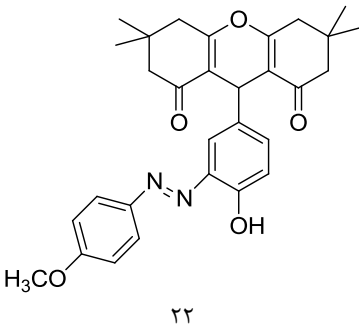
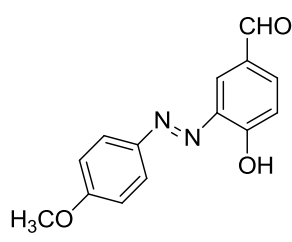
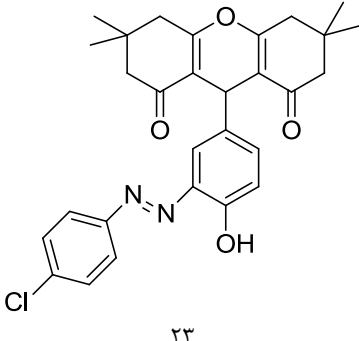
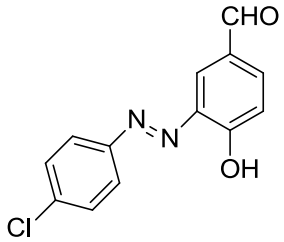
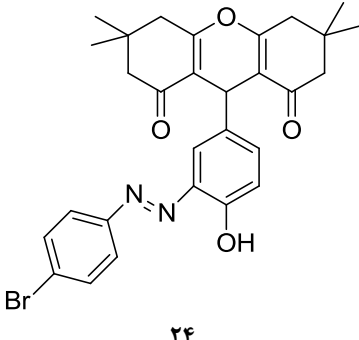
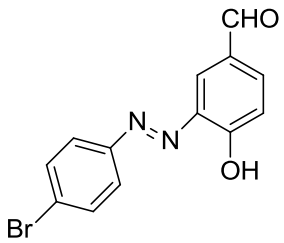


شکل ۲: سنتز مواد رنگزای آزو برپایه زانتن در حضور کاتالیست سلولزسولفونیک اسید.

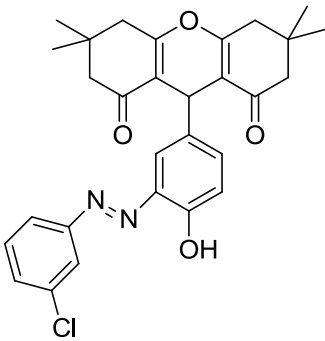
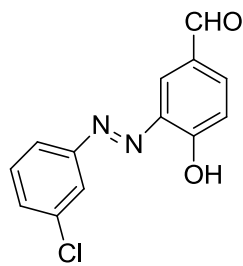
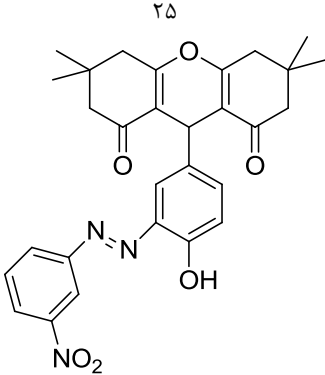
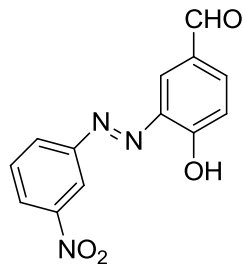
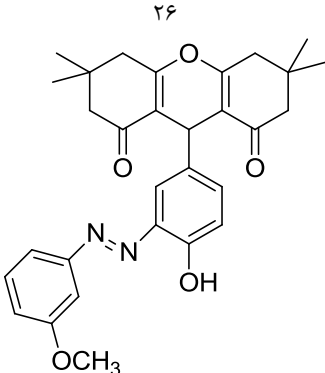
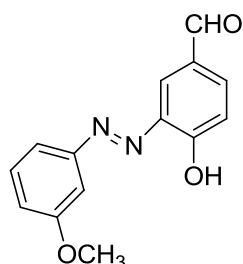
جدول ۲: نتایج سنتز مواد رنگزای آزو برپایه زانتن در حضور کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید.

بازده (%)	نقطه ذوب مشاهده شده (°C)	نقطه ذوب گزارش شده (°C)	زمان (ساعت)	محصول	ماده اولیه	ردیف
۹۱	۱۸۸-۱۹۰	[۵۲]۱۸۶-۱۸۸	۱			۱

جدول ۲: ادامه.

بازده (%)	نقطه ذوب مشاهده شده (° C)	نقطه ذوب گزارش شده (° C)	زمان (ساعت)	محصول	ماده اولیه	ردیف
۹۰	۱۷۲-۱۷۴	[۵۲]۱۷۱-۱۷۳	۱			۲
۹۱	۲۶۳-۲۶۴	[۵۲]۲۶۲-۲۶۴	۱			۳
۹۲	۲۸۷-۲۸۹	[۵۲]۲۸۵-۲۸۷	۱			۴
۹۳	۲۸۹-۲۹۱	[۵۲]۲۸۷-۲۸۹	۱			۵

جدول ۲: ادامه.

بازده (%)	نقطه ذوب مشاهده شده (°C)	نقطه ذوب گزارش شده (°C)	زمان (ساعت)	محصول	ماده اولیه	ردیف
۹۲	۲۷۴-۲۷۶	[۵۲]۲۷۳-۲۷۵	۱			۶
۹۴	۲۶۶-۲۶۴	[۵۲]۲۶۵-۲۶۷	۱			۷
۹۰	۲۵۸-۲۵۶	[۵۲]۲۵۳-۲۵۵	۱			۸

اطلاعات طیفی دو ترکیب سنتز شده منتخب:

ترکیب شماره ۲۳:

FT-IR (KBr) cm-1: 3433 (O-H), 1711 (C=O), 1581 (C=N), 1441 (N=N), 1222 (C-O); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.96 (s, 6H), 1.04 (s, 6H), 2.07 (dd, J = 16.0 and 4.0 Hz, 2H), 2.29 (dd, J = 16.0 and 4.0 Hz, 4H), 2.52 (d, J = 12.0 Hz, 4H), 4.67 (s, 1H), 6.82 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 7.6 and 1.6 Hz, 1H), 7.79-7.85 (m, 4H), 10.67 (s, 1H) ppm.

ترکیب شماره ۲۴:

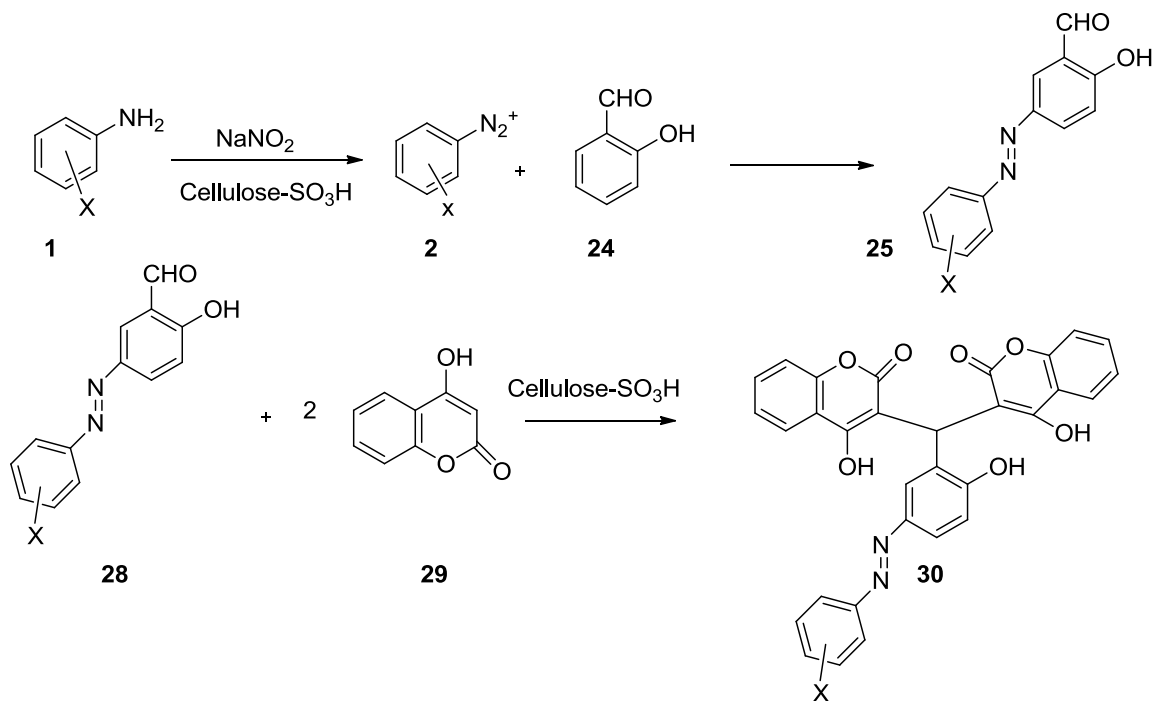
FT-IR (KBr) cm-1: 3441 (O-H), 1722 (C=O), 1587 (C=N), 1449 (N=N), 1218 (C-O); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.86 (s, 6H), 1.09 (s, 6H), 2.07-2.53 (m, 8H), 5.15 (s, 1H), 7.19 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.67 (dd, J = 8.4 and 2.2 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.84 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 10.87 (s, 1H) ppm.

استات و n-هگزان به نسبت ۶:۱ پی‌گیری گردید. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط آب اضافه و رسوب حاصل صاف شده و در اتانل نوبلور می‌گردد. به محصول ۲ میلی‌مول ۴-هیدروکسی کومارین و ۵۰ میلی‌گرم کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید اضافه کرده و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده می‌شود. بعد از کامل شدن واکنش، به مخلوط ۱۰ میلی‌لیتر اتانل داغ اضافه کرده و صاف نموده و به حلال زیرصافی آب مقطر اضافه کرده و رسوب صاف شده و در اتانول نوبلور می‌گردد. (شکل ۳). نتایج مربوط به آزمایش انجام شده در جدول ۳ آورده شده است. رنگ رسوبات قرمز رنگ است.

۴-۲- روش عمومی سنتز مواد رنگزای آزو بر پایه هیدروکسی

کومارین در حضور کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید

۱ میلی‌مول آمین آروماتیک با ۲ میلی‌مول سدیم نیتريت در هاون ساییده می‌شود تا یک مخلوط همگن حاصل شود سپس ۵۰ میلی‌گرم کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید به مخلوط اضافه شده و ده دقیقه هم‌زده می‌شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پیگیری گردید. بعد از کامل شدن واکنش، یک میلی‌مول سالیسیل آلدهید به آن اضافه و در ۵ میلی‌لیتر اتانل تقطیر برگشتی می‌شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل

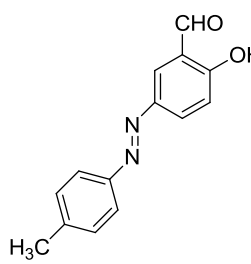
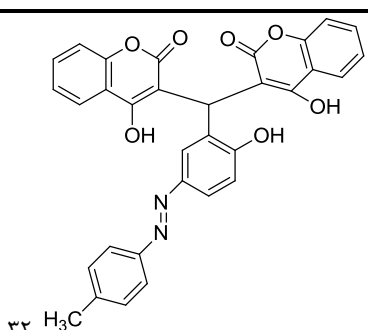
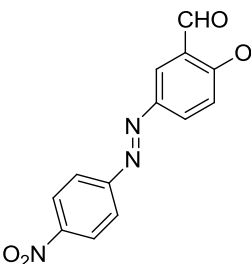
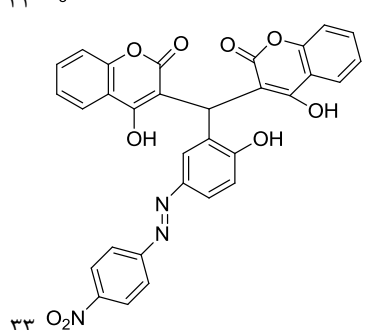
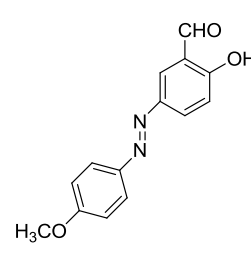
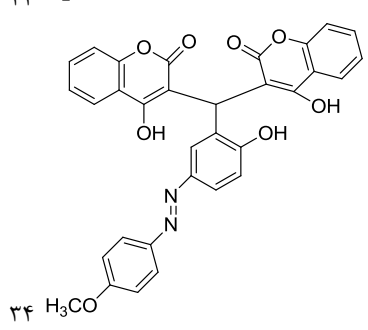
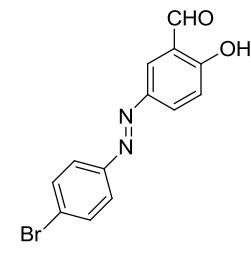
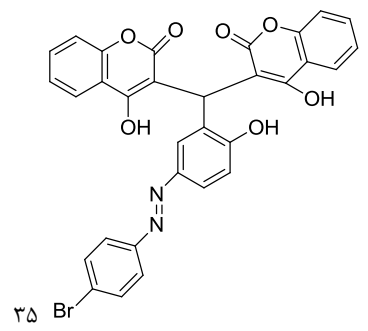
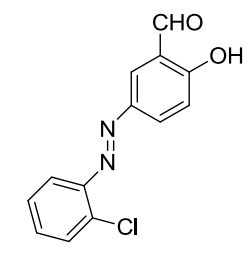
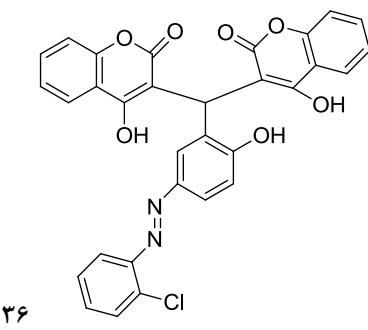


شکل ۳: سنتز مواد رنگزای آزو بر پایه هیدروکسی متان در حضور کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید.

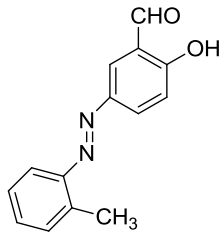
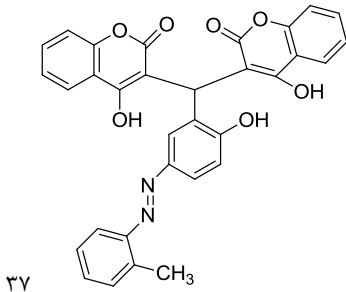
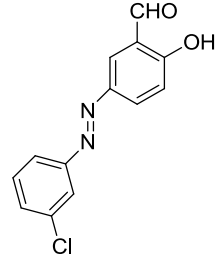
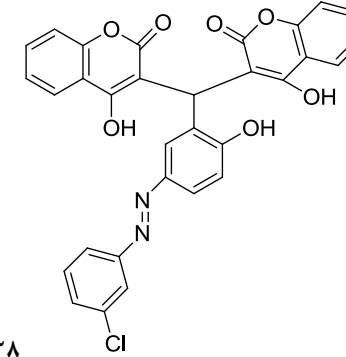
جدول ۳: نتایج سنتز مواد رنگزای آزو بر پایه هیدروکسی متان در حضور کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید.

ردیف	ماده اولیه	محصول	زمان (ساعت)	بازده (%)
۱			۱	۹۰
۳۱				

جدول ۳: ادامه.

ردیف	ماده اولیه	محصول	زمان (ساعت)	بازده (%)
۲			۱	۸۸
۳			۱	۹۳
۴			۱	۸۷
۵			۱	۹۲
۶			۱	۹۳

جدول ۳: ادامه.

ردیف	ماده اولیه	محصول	زمان (ساعت)	بازده (%)
۷			۱	۸۷
۸			۱	۹۳

اطلاعات طیفی دو ترکیب سنتز شده منتخب

ترکیب شماره ۳۱:

FT-IR (KBr) cm^{-1} : 3422 (N-H), 1675 (C=O), 1473 (N=N), 1227 (C-O); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): d 6.39 (s, 1H, CH), 6.90 (d, 1H, J $\frac{1}{4}$ 8.4 Hz, ArH), 7.22-7.29 (m, 4H, ArH), 7.34-7.48 (m, 5H, ArH), 7.62 (d, 1H, J $\frac{1}{4}$ 8.4 Hz, ArH), 7.74 (d, 2H, J $\frac{1}{4}$ 8.0 Hz, ArH), 7.96-7.98 (m, 3H, ArH).

ترکیب شماره ۳۲:

FT-IR (KBr) cm^{-1} : 3418 (N-H), 1683 (C=O), 1465 (N=N), 1219 (C-O); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): d 2.39 (s, 3H, CH_3), 6.45 (s, 1H, CH), 6.85 (d, 1H, J $\frac{1}{4}$ 7.2 Hz, ArH), 6.93-7.01 (m, 2H, ArH), 7.16-7.19 (m, 4H, ArH), 7.32-7.39 (m, 3H, ArH), 7.54 (d, 1H, J $\frac{1}{4}$ 8.0 Hz, ArH), 7.58 (d, 1H, J $\frac{1}{4}$ 8.0 Hz, ArH), 7.98 (d, 2H, J $\frac{1}{4}$ 8.0 Hz, ArH), 8.06 (s, 1H, ArH)

۳- نتایج و بحث

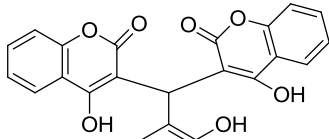
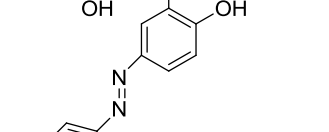
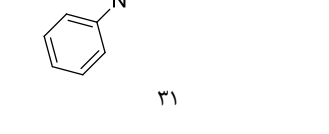
در ادامه تحقیقات خود در زمینه سنتز ترکیبات هتروسیکلی، یک روش ساده برای سنتز مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول‌ها، زانتن‌ها و هیدروکسی کومارین‌ها در حضور سلولزسولفونیک اسید ارایه می‌شود. به منظور نشان دادن کارایی واکنش، انواع مواد اولیه دارای گروه‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت که نتایج خوبی به دست آمد. و همان‌طور که در جداول ۱-۳ نشان داده شده است این واکنش در حضور تمام مشتقات با گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده به خوبی انجام می‌شود و گروه عاملی بر حلقه آرومانیک تاثیر چندانی بر واکنش ندارد.

در بررسی‌های اولیه یک واکنش به عنوان واکنش مدل انتخاب گردید تا بهینه‌سازی‌های مورد نظر برای این واکنش مورد آزمایش قرار گیرد. واکنش در غیاب کاتالیزور به صورت جزئی پیش می‌رود، بنابراین حضور کاتالیزور برای واکنش الزامی است. برای بهینه‌سازی

مقدار کاتالیزور واکنش سنتز ترکیب ۳۱ به عنوان نمونه انتخاب گردید. جدول ۴ نتایج آزمایش انجام شده برای بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور در حضور مقادیر مختلف کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید را نشان می‌دهد. نتایج ارائه شده در جدول نشان می‌دهد که مقدار ۰.۰۵ گرم (۰.۲۱۳ مول درصد) از کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید بهترین عملکرد را از نظر بازده داشته است. مقادیر بیشتر کاتالیزور نقش قابل توجهی در بازده واکنش نداشت (جدول ۴).

در گام بعدی، جهت مطالعه اثر حلال در واکنش مدل، (سنتز ترکیب ۳۱) اثر حلال‌های مختلف با استفاده از نانو کاتالیزور بر پیشرفت واکنش تحت شرایط هم‌زدن مغناطیسی بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۵ خلاصه شده‌اند. در میان حلال‌های به کار رفته، اتانل به‌عنوان بهترین محیط برای واکنش تشخیص داده شد، چون بهترین بازده در حلال اتانل به دست آمده است (جدول ۵).

جدول ۴: مقدار بهینه‌سازی کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید.

ردیف	مقادیر مختلف کاتالیزور (گرم)	بازده (%)	محصول
۱	۰,۰۲	۷۷	
۲	۰,۰۳	۸۱	
۳	۰,۰۵	۹۰	
۴	۰,۱	۹۰	۳۱

راندمان‌ها از طریق اندازه‌گیری وزنی به دست آمده است.

جدول ۵: واکنش انتخاب حلال مناسب در حضور کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید با حلال‌های مختلف.

ردیف	حلال	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	آب	۱	۸۷
۲	استونیتریل	۱	۸۸
۳	متیلن کلراید	۱	۷۰
۴	متانل	۱	۸۳
۵	اتانل	۱	۹۰
۶	بدون حلال	۱	۸۵

بازده‌ها از طریق اندازه‌گیری وزنی به دست آمده است.

از نقاط قوت این تحقیق قابلیت بازیابی کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید می‌باشد. پس از اتمام واکنش، کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید به وسیله صاف کردن از مخلوط واکنش، جداسازی و با حلال دی اتیل اتر شسته شد و به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. به منظور بررسی توان کاتالیزوری مجدد کاتالیست سلولزسولفونیک اسید بازیابی شده، واکنش کاتالیزور بازیابی شده پنج مرتبه دیگر مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده حاکی از عدم تغییر قابل ملاحظه در توان کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید بود (جدول ۶).

جدول ۶: نتایج بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور در سنتز ترکیب ۳۱

تعداد دفعات استفاده	بهره واکنش %
۱	۹۰
۲	۹۰
۳	۸۸
۴	۸۷
۵	۸۵

جدول ۷: مقایسه سنتز مواد رنگزای آزو برپایه هیدروکسی متان در حضور کاتالیزورهای مختلف.

ردیف	کاتالیزور	بازده (%)	زمان
۱	[۹] بدون کاتالیزور	۴۵	۴۸ ساعت
۲	H ₃ BO ₃ [9]	۵۲	۱۲ ساعت
۳	Nano SiO ₂ [9]	۶۵	۳۶۰ دقیقه
۴	p-TSA[9]	۶۳	۱۲ ساعت
۵	Cu(OAc) ₂ [9]	۶۰	۱۲ ساعت
۶	[BMIm]OH[9]	۸۰	۱۲۰ دقیقه
۷	[BMIm]Br[9]	۷۰	۱۲۰ دقیقه
۸	Cellulose sulfonic acid	۹۳	۶۰ دقیقه

جدول ۸: مقایسه سنتز مواد رنگزای آزو برپایه نفتول در حضور کاتالیزورهای مختلف.

ردیف	کاتالیزور	بازده (%)	زمان
۱	Silica/H ₂ SO ₄ [53]	۸۳	۱۲۰ دقیقه
۲	Nano SiO ₂ -CrO ₃ H[54]	۸۰	۱۲۰ دقیقه
۳	HCl/NaNO ₂ [55]	۶۷	۹۰ دقیقه
۴	[H-NMP]HSO ₄ [56]	۸۸	۹۰ دقیقه
۵	Nano-SCA[57]	۹۰	۶۰ دقیقه
۶	Nano-SPA[58]	۸۵	۳۰ دقیقه
۷	Cellulose sulfonic acid	۹۶	۳۰ دقیقه

جدول ۹: مقایسه سنتز مواد رنگزای آزو برپایه زانتن در حضور کاتالیزورهای مختلف.

ردیف	کاتالیزور	بازده (%)	زمان
۱	Nano-TiO ₂ [59]	۸۲	۹۰ دقیقه
۲	Cellulose sulfonic acid	۹۰	۹۰ دقیقه

در واکنش سنتز مواد رنگزای آزو برپایه هیدروکسی کومارین، کاتالیست سلولز سولفونیک اسید گروه کربونیل آلدهید را فعال نموده تا حمله هسته دوستی ۴-هیدروکسی کومارین با سرعت بیشتری پیش رود. حد واسطه حاصله پس از سیگماتروپی ۱ و ۳ هیدروژن و حمله مجدد ۴-هیدروکسی کومارین دوم محصول مورد نظر را حاصل می‌نماید (شکل ۶) [۶۱].

به منظور پی بردن به مزیت این کاتالیزور، درمقایسه با کاتالیزورهای دیگر، سنتز مواد رنگزای آزو برپایه هیدروکسی متان بررسی گردید و زمان و بازده واکنش با یکدیگر مقایسه گردید. همان‌طور که در جدول ۶ نشان داده شده روش‌های قبلی که برای سنتز مواد رنگزای آرایه شده بودند، هریک دارای مشکلاتی مانند طولانی بودن زمان واکنش و بهره پایین واکنش بودند. در روش حاضر واکنش در حضور کاتالیزور سلولز سولفونیک اسید در زمان کوتاه ۶۰ دقیقه و بهره واکنش بالای ۹۳٪ صورت می‌گیرد، که در مقایسه با سایر روش‌ها، واکنش در زمان کمتر و بازده بالاتر انجام می‌شود (جدول ۷).

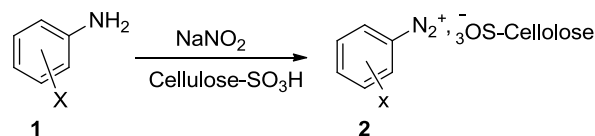
همین‌طور برای پی بردن به مزیت این کاتالیزور، درمقایسه با کاتالیزورهای دیگر، سنتز مواد رنگزای آزو برپایه نفتول نیز بررسی گردید و همان‌طور که از جدول ۸ مشخص است، بهترین بازده ۹۶٪ و کمترین زمان ۳۰ دقیقه در حضور کاتالیزور سلولز سولفونیک اسید بدست آمده است، که در مقایسه با سایر روش‌ها، واکنش در زمان کمتر و بازده بالاتر انجام می‌شود (جدول ۸).

فقط یک مقاله برای سنتز مواد رنگزای آزو برپایه زانتن انجام شده است و مقالات دیگری برای بررسی موجود نیست و بنابراین فقط مقایسه با همین مقاله صورت گرفته است. در ضمن در این پژوهش از تابش فراصوت استفاده نشده است ولی در مقاله کار شده قبلی از تابش فراصوت استفاده شده است و این از مزایای روش کاربردی این پژوهش می‌باشد، همچنین بازده واکنش نیز در مقایسه با روش قبلی بالاتر است (جدول ۹).

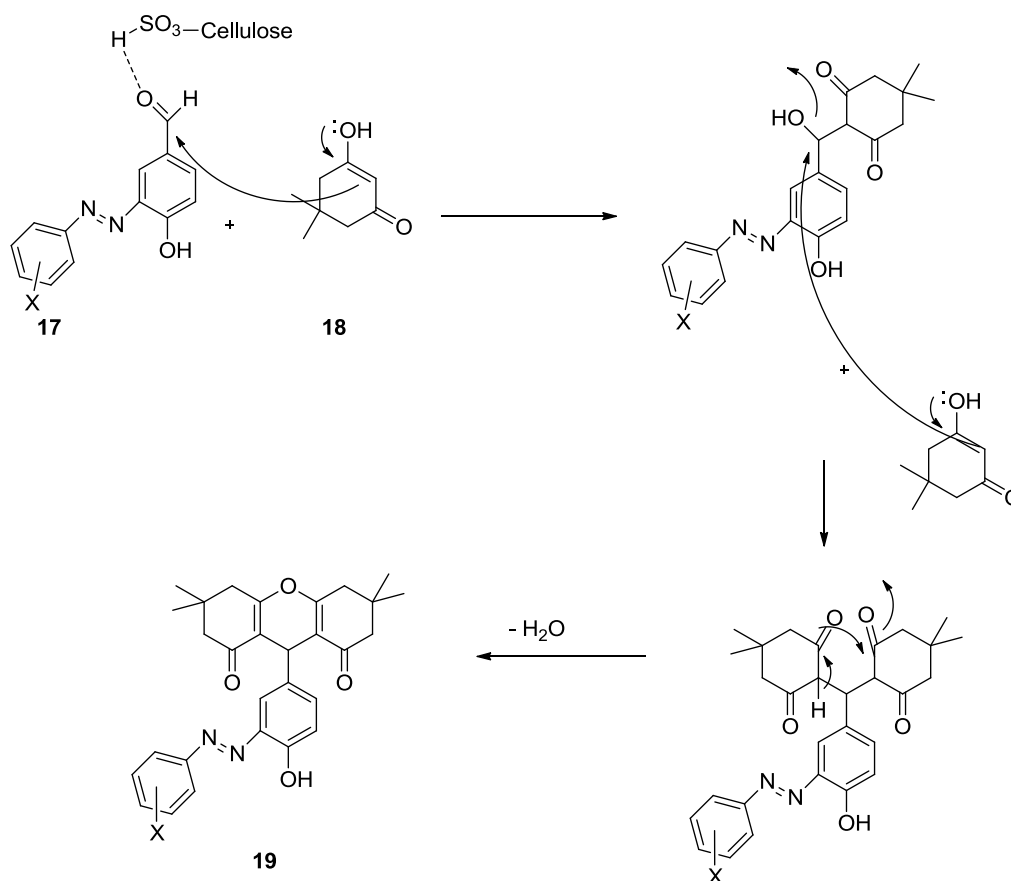
۳-۱- سازوکار واکنش

در واکنش سنتز مواد رنگزای آزو برپایه نفتول‌ها، کاتالیزور باعث می‌شود که نمک‌های آریل دیازونیم در حضور سلولز سولفونیک اسید پایدار و غیرقابل انفجار شده و بتوانند در دمای اتاق با نفتول‌ها واکنش داده و محصولات با بازده بالا تهیه نمایند (شکل ۴).

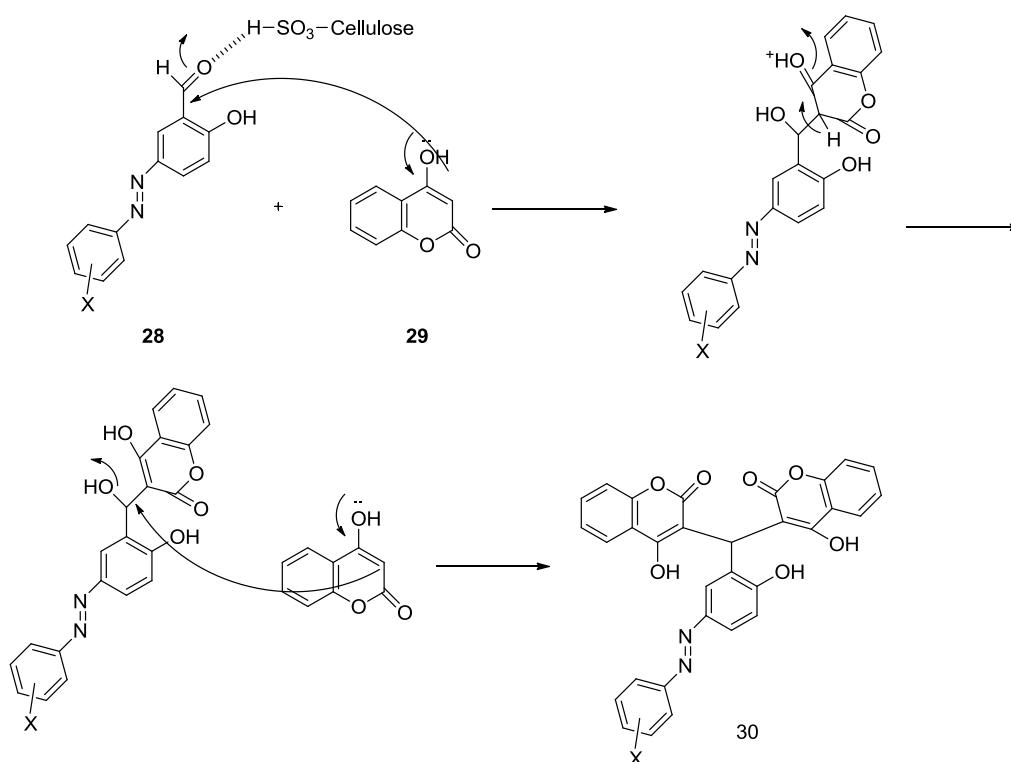
در واکنش سنتز مواد رنگزای آزو برپایه زانتن، نفتول‌ها کاتالیزور سلولز سولفونیک اسید گروه کربونیل آلدهید را فعال نموده تا حمله هسته دوستی دیمدون توتومریزه شده با سرعت بیشتری پیش رود. حد واسطه حاصله پس از حمله مجدد دیمدون توتومریزه شده دوم و حذف آب محصول مورد نظر را حاصل می‌نماید [۶۰] (شکل ۵).



شکل ۴: تولید نمک‌های آریل دی‌آزونیم.



شکل ۵: سازوکار سنتز مواد رنگزای آزو بر پایه زانتن



شکل ۶: سازوکار سنتز مواد رنگزای آزو بر پایه هیدروکسی کومارین.

مورد استفاده مجدد قرار می‌گیرد. روش انتخاب شده برای سنتز مواد رنگزا در حضور کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید برای تمام مشتقات با گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده با بازده خوب قابل انجام می‌باشد (۹۸-۸۸٪). همان‌طور که در جداول ۷-۹ دیده شده این پژوهش در مقایسه با روش‌های قبلی با بازده بالاتر و زمان کوتاه‌تر حاصل شده‌اند. این روش مزایای قابل توجهی از جمله شرایط ملایم، پایداری حرارتی و جداسازی آسان کاتالیزور، بازده عالی، زمان واکنش کوتاه، جداسازی و خالص‌سازی آسان محصول دارد که باعث می‌شود این روش جایگزین سودمندی برای روش‌های قبلی باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت‌های دانشگاه پیام نور جهت انجام این کار تحقیقاتی کمال تشکر را دارند.

۴- نتیجه گیری

در مجموع مواد رنگزای آزو برای اولین بار با استفاده از کاتالیزور سلولزسولفونیک اسید با بازده و خلوص بالا سنتز گردید. در مقالات گذشته فقط یک پایه در سنتز مواد رنگزا استفاده میشد ولی در این تحقیق از پایه‌های مختلف استفاده شده است که در مقایسه با روش‌های قبلی واکنش در زمان کوتاه‌تر و با بهره بالاتر انجام شده است. همچنین در روش سنتز مواد رنگزای بر پایه زانتن نیازی به استفاده از تابش فراصوت نیست، در صورتی که در مقاله قبلی از تابش فراصوت استفاده شده و محصولات با بازده کمتری حاصل شده اند. انجام واکنش در شرایط سازگار با محیط زیست و امکان بازیابی کاتالیزور و استفاده مجدد آن از مزایای مهم این روش جدید بوده که آن را به یک روش کارآمد برای سنتز مشتقات مواد رنگزا در مقایسه با سایر روش‌ها تبدیل می‌کند. در واقع، کاتالیزور استفاده شده به راحتی بازیافت می‌شود و حداقل پنج بار بدون کاهش قابل توجه در فعالیت

۵- مراجع

- H. Zollinger, Color chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments, Wiley-VCH: Weinheim; 2003.
- P. Gregory, High-Technology Applications of Organic Colorants, Plenum Press: New York. 1991.
- G. Viscardi, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Caputo, G. Digilio, I. Degani, E. Barni, "Highly bright and photostable cyanine dye-doped silica nanoparticles for optical imaging. Dyes.Pigm. 57 (2003), 87-91.
- K. Tanaka, Solvent-free Organic Synthesis. Wiley-VCH GmbH & Co. KgaA: Weinheim, Germany; 2003.
- N. Noroozi-Pesyan, J. Khalafy, Z. Malekpoor, Couplings in the Presence of p-Toluenesulfonic acid by grinding. Color Colorant. Coat. 2 (2009), 61-65.
- A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Manas. Diazonium salts as substrates in palladium-catalyzed cross-coupling reactions. Chem Rev. 106 (2006), 4622-4643.
- م. حسین نژاد، سنتز، کاربرد و بررسی خواص دو ماده رنگزای اسیدی جدید بر پایه نفتالیمید. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۸)، ۴، ۲۴۳-۲۳۳.
- ع. اکبری، تهیه ماده رنگزای دی‌آزو با استفاده از کاتالیزور اسید دوست‌دار محیط‌زیست. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۸)، ۱، ۸-۱.
- ل. زارع فکری، م. نیک‌پسند، سنتز بیس کومارینیل متان‌های دارای اتصال آزو با استفاده از مایع یونی [DBU]OAc و در دمای اتاق. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۶)، ۲، ۱۳۷-۱۴۳.
۱۰. احمدی، ع. بامنیری، ع. شایاتفر، سنتز رنگینه‌های دانه‌ای آزو با استفاده از بستر نانو سیلیکا کرومیک اسید. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۰)، ۵، ۳۹-۳۴.
- Z. Mandic Z, Nigovic B, Simunic. The mechanism and kinetics of the electrochemical cleavage of azo bond of 2-hydroxy-5-sulfophenyl-azo-benzoic acids. Electrochim. Acta. 49(2004), 607-615.
- Y. Kub, S. Maeda, S. Tokita, M. Kubo. Colorimetric chiral recognition by a molecular sensor. Nature. 382(1996), 522-524.
- R. Steinstrasser, L. Pohl. Chemistry and applications of liquid crystals. Ang. Chem. Int. Ed. 12(1973), 617-630.
- Y. He. X. Gu, M. Guo, X. Wang, Dendritic azo compounds as a new type amorphous molecular material with quick photoinduced surface-relief-grating formation ability. Opt. Mater. 31(2008), 18-27.
- S. Pieraccini, S. Masiero, GP. Spada, G. Gottarelli, A new axially-chiral photochemical switch. Chem. Commun. 9(2003), 598-599.
- E. Węglarz-Tomczak, L. Górecki, Azo dyes -biological activity and synthetic strategy. Chemik. 66 (2012) 1298-307.
- آ. حاجی بابا، مروری بر استفاده از نانوذرات سیلیکا در بهبود خواص رنگ و پوشش. مجله علمی مطالعات در دنیای رنگ. (۱۳۹۷)، ۲، ۳۷-۴۴.
- م. قائمی زاده، م. خواجوی مهریزی، کاربرد فتوکاتالیست‌ها و عوامل موثر بر آن‌ها در تصفیه پساب‌های رنگی. مجله علمی مطالعات در دنیای رنگ. (۱۳۹۸)، ۲، ۹-۲۱.
- F. Shokoofehpoor; S. H. Mousavi; A. Mohammadi, M. A. Zanjanchi. γ -CD-Functionalized TiO₂ Nanoparticles For the Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. Prog. Color Colorants. Coat. 13 (2020), 23-39.
- AD. Bokare, RC. Chikate, CV. Rode, KM. Paknikar. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. Appl. Catal. B. 79(2008), 270-278.
- A. E. Hay, M. C. Aumond, S. Mallet, V. Dumontet, M. Litaudon, D. Rondeau, P. Richomme, Antioxidant xanthenes from *Garcinia vieillardii*. J. Nat. Prod. 67 (2004) 707-709
- F. Zelefack, D. Guilet, N. Fabre, C. Bayet, S. V. Chevalley, S. R. Ngouela, B. N. Lenta, A. Valentin, E. Tsamo, M. G. V. Dijoux-Franca, Cytotoxic and antiplasmodial xanthenes from *Pentadesma butyratea*. J. Nat. Prod. 72 (2009) 954-957.
- J. M. Khurana, D. Magoo, K. Aggarwal, N. Aggarwal, R.

- Kumar, C. Srivastava, Synthesis of novel 12-aryl-8,9,10,12-tetrahydrobenzo[a]xanthene-11-thiones and evaluation of their biocidal effects. *Eur. J. Med. Chem.* 58 (2012) 470–477.
24. S.L. Niu, Z.L. Li, F. Ji, G.Y. Liu, N. Zhao, X.O. Liu, Y.K. Jing, H.M. Hua, Xanthenes from the stem bark of *Garcinia bracteata* with growth inhibitory effects against HL-60 cells. *Phytochemistry*. 77 (2012), 280–286
 25. S. Laphookhieo, J.K. Syers, R. Kiattansakul, K. Chantrapromma, Cytotoxic and antimalarial prenylated xanthenes from *Cratogeomys cochinchinense*. *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 54 (2006), 745–747.
 26. E. F. Llana, C. del Campo, M. Capo, M. Anadon, Synthesis and antinociceptive activity of 9-phenyl-oxy or 9-acyl-oxy derivatives of xanthene, thioxanthene and acridine. *Eur. J. Med. Chem.* 24 (1989) 391–396.
 27. J. J. Omolo, M. M. Johnson, S. F. Van Vuuren, C.B. De Koning, The synthesis of xanthenes, xanthenediones, and spirobenzofurans: their antibacterial and antifungal activity. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 21 (2011) 7085–7088.
 28. J.M. Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar, E. Jamison, C.C. Tsai, Potentiation of the antiviral activity of poly r(A–U) by xanthenes dyes. *Cell Biol. Int. Rep.* 14 (1990) 1075–1084.
 29. H. N. Hafez, M. I. Hegab, I. S. Ahmed-Farag, A. B. A. El-Gazzar, A facile regioselective synthesis of novel spirothioxanthene and spiroxanthene-9',2'-[1,3,4]thiadiazole derivatives as potential analgesic and anti-inflammatory agents. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 18 (2008) 4538–4543.
 30. E. Merino, Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials. *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3835–3853.
 31. R. Giri, J. R. Goodell, C. Xing, A. Benoit, H. Kaur, H. Hiasa, D.M. Ferguson, Synthesis and cancer cell cytotoxicity of substituted xanthenes. *Bioorg. Med. Chem.* 18 (2010) 1456–1463.
 32. X. Chen, T. Pradhan, F. Wang, J. S. Kim, J. Yoon, Fluorescent chemosensors based on spiroring-opening of xanthenes and related derivatives. *Chem. Rev.* 112 (2011) 1910–1956.
 33. W. Zhen, H. Han, M. Anguiano, C. Lemere, C. G. Cho, P.T. Lansbury, Synthesis and amyloid binding properties of rhenium complexes: preliminary progress toward a reagent for SPECT imaging of Alzheimer's disease brain. *J. Med. Chem.* 42 (1999) 2805–2815.
 34. B.F. Mirjalili, A. Bamoniri, A. Akbari, BF₃.SiO₂: an efficient catalyst for the synthesis of azo dyes at room temperature. *Curr. Chem. Lett.* 1(2012), 109–114
 35. M. Li, J. Li, B. Liu, Y. Zhou, X. Li, X. Xue, Z. Hou, X. Luo, Eur. J. Synthesis, Crystal Structures, and Anti-Drug-Resistant *Staphylococcus Aureus* Activities of Novel 4-hydroxycoumarin Derivatives. *Pharmacol.* 721 (2013) 151–157.
 36. R. O. Reilly, J. Ohms, C. Motley, J. Synthesis of furo[3,2-c]benzopyran-4-one through acid catalysed 1,2- elimination". *Biol. Chem.* 244 (1969) 1303–1305.
 37. H. Zhao, N. Neamati, H. Hong, A. Mazumder, S. Wang, S. Sunder, G.W.A. Milne, Y. Pommier, T.R. Burke Jr., Coumarin-based inhibitors of HIV integrase. *J. Med. Chem.* 40 (1997) 242–249.
 38. P. Marcal de Queiroz. synthesis of benzopyranobenzopyrans and monocoumarin derivatives. Italy PCT Int Appl WO 98 25,608 (Cl. A61K31/37), 18 Jun 1998.
 39. K. Sen, P. Bagchi, Studies on the Ultraviolet Absorption Spectra of Coumarins and Chromones. *J. Org. Chem.* 24 (1959) 316–319.
 40. A. Bamoniri, B. B. F. Mirjalili, N. Moshtael-Arani, Environmentally green approach to synthesize azo dyes based on 1-naphthol using nano BF₃.SiO₂ under solvent-free conditions, *Green. Chem. Lett. Rev.* 7 (2014) 393–403.
 41. A. Bamoniri, N. Moshtael-Arani, Nano-Fe₃O₄ encapsulated-silica supported boron trifluoride as a novel heterogeneous solid acid for solvent-free synthesis of arylazo-1-naphthol derivatives, *RSC Adv.* 5 (2015) 16911–16920.
 42. A. Bamoniri, A. R. Pourali, S. M. R. Nazifi, Facile synthesis of 1-naphthol azo dyes with nano SiO₂/HClO₄ under solvent-free conditions. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 27 (2013) 439–445.
 43. S. Benkhaya, S. Mrabet, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, *Heliyon*, 6 (2020) e03271.
 44. J. Kwasi Adu, C. D. K. Amengor, N. J. Mohammed, Synthesis and In Vitro Antimicrobial and Anthelmintic Evaluation of Naphtholic and Phenolic Azo Dyes. *Tropical. Medicin.* 2 (2020) 1–8.
 45. M. A. Davasaz Rabbani, B. Khalili, H. Saeidian, Novel edaravone-based azo dyes: efficient synthesis, characterization, antibacterial activity, DFT calculations and comprehensive investigation of the solvent effect on the absorption spectra, *RSC Adv.* 10 (2020) 35729–35739.
 46. M. Gur, Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties of New 1,3,4-Thiadiazoles Derived from Azo Dyes, *J. Het. Chem.* 56 (2019) 980–987.
 47. N. Noroozi Pesyana, V. Gholsanamlooa, M. Moradi Parb, Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new azo dyes derived from aniline derivatives based on acetylacetone and azo-metal (II) complexes and singular value decomposition (SVD) investigation, *Iran. Chem. Commun.* 7 (2019) 1–9.
 48. A. Bamoniri, F. Mirjalili, S. Fouladgar, N. Moshtael-Arani, Nano Silica Phosphoric Acid: A Highly Efficient and Heterogeneous Catalyst for Synthesis of Azo Dyes Based on 1- and 2-Naphthol at Room Temperature. *Natl. Acad. Sci. Lett.* 39 (2015) 1–4.
 49. A. Bamoniri, N. Moshtael-Arani, Nano-Fe₃O₄ encapsulated-silica supported boron trifluoride as a novel heterogeneous solid acid for solvent-free synthesis of arylazo-1-naphthol derivatives. *RSC Adv.* 5(2015),16911–16920.
 50. A. Bamoniri, B. B. Mirjalili, Nano Silica Phosphoric Acid: A Highly Efficient and Heterogeneous Catalyst for Synthesis of Azo Dyes Based on 1- and 2-Naphthol at Room Temperature. *National. Acad. Sci. Lett.* 39(2016) 25–28.
 51. M. Rahimizadeh, H. Eshghi, A. Shiri, Z. Ghadamyari, M.M. Matin, F. Oroojalian, P. Pordeli, Fe(HSO₄)₃ as an Efficient Catalyst for Diazotization and Diazo Coupling Reactions. *J. Korean. Chem. Soc.* 56(2012), 716–719.
 52. N. Ghaffari, Sh. Abd Hamid, H. Hazarkhanic. TiO₂ nanotubes and sonication: Synthesis of azo-linked xanthenes. *Inorg. Nano. Metal. Chem.* 47 (2017) 1–26.
 53. A. Zarei, A. R. Hajipour, L. Khazdooz, B.F. Mirjalili, A. Najafi. Dye. Pigment., 81(2009) 40–244.
 54. A. Bamoniri, B. F. Mirjalili, A. Ghorbani-Choghamarani, A. Akbari, M. E. Yazdanshenas, A. Shayanfar. *Iran. J. Org. Chem.*, 3 (2011) 603–606.
 55. S. Ginni, R. Karnawat, I. K. Sharma, P. S. Verma. *Int. J. A. Bio. Pharm. Technol.*, 2 (2011) 332–338
 56. A. Bamoniri, A. R. Pourali, S. M. R. Nazifi. *Iran. J. Catal.* 4 (2012) 185–189.
 57. A. Bamoniri, B.B.F. Mirjalili, A. Ghorbani-Choghamarani, M.E. Yazdanshenas, A. Shayanfar, A. Akbari, Nanosilica chromic acid/wet SiO₂ and NaNO₂ as an efficient reagent system for synthesis of azo dyes based on 1-naphthol at room temperature and solvent-free conditions. *Iran. J. Catal.* 1 (2011)

- 51-54.
58. A. Bamoniri, B. B. F. Mirjalili, S. Fouladgari, N. Moshtael-Arani, Nano Silica Phosphoric Acid: A Highly Efficient and Heterogeneous Catalyst for Synthesis of Azo Dyes Based on 1- and 2-Naphthol at Room Temperature. *Natl. Acad. Sci. Lett.* 39 (2016) 25-28.
59. N. Ghaffari Khaligh, Sh. B. Abd Hamid, T. Mihankhah, TiO₂ nanotubes catalyzed the synthesis of azo-linked xanthenes under ultrasonic conditions. *Inorg. Nano. Metal. Chem.* 47 (2017) 1057-1063.
60. T. T. Khatab, A. El-Mekabaty, Z. M. Gamala, E. M. Kandil, An Efficient Catalytic Synthesis of 1,8-Dioxo-octahydroxanthene Derivatives with Anti-oxidant Scanning. *Egypt. J. Chem.* 61 (2018) 661-666.
61. S. N. Deshmukh, M. S. Shingare, Phosphotungstic acid an efficient catalyst for the synthesis of Bis(4-Hydroxycoumarine) derivatives under ultrasound irradiation. *Chem. Biol. Interface.* 5 (2015) 219-225.