

## Spectroscopic Evaluation of Azo Coupling Reaction of 4-Aminocoumarin with Aryl Diazonium Chloride Salts: Exclusive Formation of Hydrazone Products

Enayatollah Moradi Rufchahi\*, Atefeh Gholizade Eshkalak, Aliye Kamalipour Shiraz, Sohrab Ghorbani Vajargahi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Lahijan Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 1616, Lahijan, Iran

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received: 03-05-2022

Accepted: 26-06-2022

Available online: 12-03-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

**DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.7.5**

#### Keywords:

4-amino coumarin

Azo coupling

Solvatochromism

Spectroscopic properties

Azo dye

Tautomerism

### ABSTRACT

*This study used aromatic amines 4-aminoacetanilide, 4-ethyl aniline, 4-butyl aniline, 4-acetyl aniline, and 4-nitro aniline were diazotized using sodium nitride in the presence of hydrochloric acid at 0-5 °C and coupled with 4-amino coumarin to afford five corresponding aryl-azo dyes. The precise structures of the synthesized dyes were determined by using Fourier Transform Infrared (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR), and carbon nuclear magnetic resonance (<sup>13</sup>C NMR) spectroscopic techniques. The findings showed that all the dyes have hydrazone tautomeric structures exclusively among the suggested azo and hydrazone structures. Also, there is no evidence for the azo tautomer. In addition, the mass spectrum (MS) of the obtained dyes was recorded and confirmed the proposed structures. The solvatochromic behavior of the dyes was also evaluated in acetic acid, ethanol, chloroform, acetonitrile, dimethyl formamide, and dimethyl sulfoxide. The absorption changes were discussed according to possible electronic transitions in the compounds.*

\*Corresponding author: [moradierufchahi1350@gmail.com](mailto:moradierufchahi1350@gmail.com)  
[moradierufchahi@liau.ac.ir](mailto:moradierufchahi@liau.ac.ir)





## بررسی طیف‌سنجی واکنش جفت‌شدن آزویی ۴-آمینوکومارین با نمک‌های آریل دی‌آزونیوم کلرید: تشکیل انحصاری محصولات هیدرازون

عنایت‌الله مرادی روفچاهی<sup>۱</sup>، عاطفه قلی‌زاده اشکلک<sup>۲</sup>، عالیه کمالی پور شیراز<sup>۲</sup>، سهراب قربانی واجارگاهی<sup>۳</sup>

۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی، لاهیجان، گیلان، صندوق پستی: ۱۶۱۶

۲- دانشجو کارشناسی ارشد شیمی دارویی، گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی، لاهیجان، گیلان، صندوق پستی: ۱۶۱۶

۳- دانشجوی کارشناسی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی، لاهیجان، گیلان، صندوق پستی: ۱۶۱۶

### چکیده

در این مطالعه، آمین‌های آروماتیک ۴-آمینو استانیلید، ۴- بوتیل آنیلین، ۴- اتیل آنیلین، ۴- استیل آنیلین و ۴- نیترو آنیلین با استفاده از سدیم نیتريد در حضور اسید هیدروکلریک در دمای ۵-۰ درجه سانتی‌گراد دی‌آزوت شده و با ۴-آمینو کومارین به منظور تهیه پنج رنگزای آریل آزوی مربوطه جفت شدند. ساختار دقیق رنگزاهای سنتز شده به کمک روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون (<sup>1</sup>H NMR)، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای کربن (<sup>13</sup>C NMR) تعیین شدند. نتایج نشان دادند که از میان دو ساختار پیشنهادی آزو و هیدرازون، همه رنگزاهای حاصل منحصراً دارای ساختار هیدرازون می‌باشند و هیچ شاهده‌ی مبنی بر وجود ساختار آزو مشاهده نمی‌شود. علاوه بر این، طیف جرمی (MS) رنگزاهای حاصل ثبت و ساختار پیشنهادی را تأیید کرد. همچنین رفتار حلال‌پوشی این رنگزاهای در حلال‌های دی‌متیل سولفوکسید، دی‌متیل فرمامید، استونیتریل، کلروفرم، اتانل و استیک اسید مطالعه شد و تغییرات جذبی مشاهده شده با توجه به انتقالات الکترونی محتمل در ترکیبات مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۲/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۴/۵

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۱۲/۲۱

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.7.5

### واژه‌های کلیدی:

۴-آمینوکومارین

جفت‌شدن آزویی

حلال‌پوشی

خواص طیفی

رنگزای آزو

توتومری



## ۱- مقدمه

۴- هیدروکسی کومارین یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین پیش‌ماده‌ها در قلمرو علم سنتز ترکیبات آلی می‌باشد [۱-۴]. طیف گسترده‌ای از واکنشگرهای الکترون‌دوست از طریق واکنش جانشینگی الکترون‌دوستی جایگزین هیدروژن متصل به کربن شماره ۳ (C-3) ۴- هیدروکسی- کومارین می‌شوند و محصولات متنوعی با خواص ضد ویروس [۵]، ضدباکتری [۶]، ضد سرطان [۷]، ضدلخته شدن [۸] و پاداکسنده (آنتی‌اکسیدان) [۹، ۱۰] تولید می‌نمایند. به دلیل تراکم الکترونی کافی روی کربن شماره ۳، نمک‌های آریل و هترآریل دی‌آزونیوم علی‌رغم قدرت الکترون‌دوستی متوسط، به راحتی به این کربن متصل و رنگزاهای آزوی مربوطه با بازده مناسب تشکیل می‌شوند [۱۱-۱۴].

محمد ا. متوالی<sup>۱</sup> با جفت کردن نمک‌های دی‌آزونیوم حاصل از یک سری از آمین‌های آروماتیک با ۴-هیدروکسی کومارین، رنگزاهای آزوی مربوطه را تهیه کرد. نتایج تعیین ساختار این رنگزاهای نشان دادند که آنها در حالت محلول دارای ساختار هیدرازون بوده و به صورت مخلوطی از همپارهای Z و E وجود دارند. وی همچنین قابلیت رنگرزی این ترکیبات را روی الیاف پلی‌استر مورد بررسی قرارداد. نتایج نشان دادند که الیاف رنگرزی شده ثبات مطلوبی در مقابل نور، شستشو، تعریق، سایش و تصعید از خود نشان می‌دهند [۱۵]. برخی از این رنگزاهای خواص ضدباکتری قابل قبولی را از خود نشان دادند [۱۶]. به همین منظور تعدادی از رنگزاهای ۳- هترآریل آزو-۴- هیدروکسی کومارین سنتز و بررسی‌های آزمایشگاهی مقدماتی روی خواص ضدباکتری آنها، نتایج قابل مقایسه‌ای را در مقابل داروی استاندارد آمپی‌سیلین نشان داد [۱۷]. نتایج آزمایشگاهی و محاسبات کامپیوتری نظریه تابع چگالی نشان می‌دهند که رنگزاهای آزو-کومارین دارای استخلاف‌های Ar-N=N- در موقعیت ۳ و N=N-دی‌متیل آمینو در موقعیت ۷ خواص نوری خطی و غیرخطی مناسبی از خود نشان می‌دهند [۱۸]. برای مشتقات ۳- آریل آزو-۴- هیدروکسی کومارین دارای گروه‌های متوکسی و کلر روی حلقه فنیل خاصیت ضد قارچ گزارش شده است [۱۹]. ساده‌ترین عضو این خانواده یعنی رنگزای ۳- فنیل آزو-۴- هیدروکسی کومارین رفتار ترکیبات نیمه‌رسانا را در دماهای مختلف از خود نشان می‌دهد [۲۰]. قراردادن استخلاف‌های مختلف روی حلقه فنیل این ساختار منجر به تشکیل رنگزاهایی می‌شود که می‌توانند به عنوان پوشش روی زمینه‌های شیشه‌ای به کار گرفته شوند [۲۱]. از این دسته از رنگزاهای می‌توان برای تشخیص و شناسایی آسان آنیون‌های استات ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )، فلوئورید ( $\text{F}^-$ ) و دی هیدروژن فسفات ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) با توجه به تغییرات طیفی ناحیه مرئی و یا با چشم غیرمسلح در حضور آنیون‌های دیگر در حلال استونیتریل و محیط آبی استفاده کرد [۲۲، ۲۳]. ۳- (۲، ۳- دی فنیل کینوکسالین-

۶- ایل) آزو-۴- هیدروکسی کومارین سنتز و قابلیت آن به عنوان یک رنگزای حساس به نور در سلول‌های خورشیدی مورد بحث و بررسی قرار گرفت [۲۴]. علاوه بر این تغییرات طیف جذبی این دسته از رنگزاهای در حلال‌های مختلف در ناحیه مرئی و در محیط‌های اسید و بازی و ساختارهای توتومری آنها نیز مورد توجه پژوهشگران ترکیبات رنگزای قرار گرفته است [۲۵، ۲۶]. بر این اساس در ادامه کارهای پژوهشی پیرامون رنگزاهای آزوی دارای جفت شونده‌های هتروسیکل [۲۷-۳۰]، و با توجه به اهمیت ۴- هیدروکسی کومارین و مشتقات آن در حوزه مواد رنگزای آزو، در این پژوهش ابتدا از واکنش ۴- هیدروکسی کومارین با آمونیم استات در شرایط گرمایی و بدون حلال، ۴- آمینوکومارین به عنوان جفت شونده سنتز شد. در ادامه این ترکیب برای نخستین بار با نمک‌های دی‌آزونیوم یک سری از آمین‌های آروماتیک دارای استخلاف‌های الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده وارد واکنش شد. پس از تعیین ساختار ارجح رنگزاهای حاصل، اثر حلال‌های مختلف روی طیف جذبی ناحیه مرئی آنها مطالعه و تغییرات حاصل با توجه به قطبیت حلال‌ها و انتقالات الکترونی ساختارهای رزونانسی مورد مطالعه و بحث و بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

حلال‌های به کار رفته در این مقاله شامل اتانل، اسید استیک گلاسیال، کلروفرم و استونیتریل از بازارهای داخلی خریداری شدند و پس از تقطیر و خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. مواد اولیه شامل ۴- هیدروکسی کومارین، ۴- اتیل آنیلین، ۴- بوتیل آنیلین، ۴- آمینواستانیلید، پارا آمینو استوفنون (۴- استیل آنیلین)، ۴- نیترو آنیلین و هیدروکلریک اسید غلیظ از شرکت مرک، نیتريت سدیم و حلال‌های دی‌متیل فرامید و دی‌متیل سولفوکسید از شرکت آلدیچ و استات آمونیم از شرکت لوباکم هندوستان خریداری شده و بدون هیچگونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

## ۲-۲- روش‌ها

پیشرفت واکنش به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شده و برای آشکارسازی از بخار ید یا لامپ UV دستگاه CAMAG استفاده شد. برای اندازه‌گیری Rf، رنگزای در دی‌متیل سولفوکسید حل و از مخلوط اتیل استات-ترنفت (۶۰-۴۰) به نسبت ۳:۷ به عنوان فاز متحرک روی صفحات کروماتوگرافی لایه نازک با پوشش سیلیکاژل F256 با مش ۶۰ استفاده شد. نقاط ذوب با استفاده از لوله موئین و به کمک دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شده و تصحیح نشده‌اند. طیف‌های زیر قرمز (IR) به وسیله دستگاه طیف‌سنج PerkinElmer ثبت شدند. طیف‌های رزونانس مغناطیسی کربن ( $^1\text{H NMR}$ ) و کربن ( $^{13}\text{C NMR}$ ) به کمک دستگاه‌های 300 MHz شرکت Bruker و با استفاده از

1- Mohammad A. Metwally

نارنجی رنگ حاصل صاف و پس از شستشوی کامل با آب از اتانل متیلور شدند. مشخصات فیزیکی و داده‌های طیفی ترکیبات سنتز شده در ادامه آورده شده‌اند:

3-(4-acetamidophenylazo)-4-amino-2H-chroman-2-one (1): dark yellow crystals, Yield 45 %; m.p. 335-336 °C;  $R_f = 0.13$ , IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>); 3303(NH), 1708 (C=O), 1666 (C=O), 1603 (C=N), 1543, 1508 and 1438 (Ar-C=C); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 11.31 (br., NH, hydrazone), 10.20(br., NH, amide), 9.16 (br., NH, imine), 8.34 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz), 7.82-7.70 (5H, m, overlapped), 7.48-7.39 (2H, m, overlapped), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 169.04 (C=O), 159.41 (C=O), 152.91, 148.32, 147.27, 141.08, 134.24, 125.38, 124.58, 122.60, 119.67, 117.60, 115.01, 114.58, 24.58; MS  $m/z$  [(C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> found [M]<sup>+</sup> 322.20; requires [M]<sup>+</sup> 322.11.

4-Amino-3-(4-butylphenylazo)-2H-chromen-2-one (2) yellow crystals, Yield 75 %; m.p. 213-215 °C;  $R_f = 0.77$ , IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>); 3293 (NH), 3084 (=C-H), 2925 (-C-H), 1680 (C=O), 1605 (C=N), 1508 and 1421 (Ar-C=C); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 11.38 (br., NH, hydrazone), 9.20 (br., NH, imine), 8.34 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz), 7.73 (2H, d,  $J = 8.1$  Hz), 7.68 (1H, m), 7.44-7.37 (2H, m, overlapped), 7.32 (2H, d,  $J = 8.1$  Hz), 2.63 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 1.68 (2H, quin,  $J = 7.5$  Hz), 1.32 (2H, sex,  $J = 7.2$  Hz), 0.91 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 159.44 (C=O), 152.60, 151.01, 147.33, 144.58, 134.25, 129.48, 125.42, 124.54, 121.82, 117.58, 114.98, 114.66, 35.08, 33.46, 22.25, 14.24; MS  $m/z$  [(C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> found [M]<sup>+</sup> 321.20; requires [M]<sup>+</sup> 321.15.

4-Amino-3-(4-ethylphenylazo)-2H-chromen-2-one (3): orange crystals, Yield 75 %; m.p. 211-213 °C;  $R_f = 0.77$ , IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>); 3304(NH), 3085(=C-H), 2955 (-C-H), 1680 (C=O), 1605 (C=N), 1506 and 1443 (Ar-C=C); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 11.38 (br., NH, hydrazone), 9.21 (br., NH, imine), 8.36 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz), 7.76 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.70 (1H, dd,  $J = 1.2, 8.1$  Hz), 7.46-7.39 (2H, m, overlapped), 7.37 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 2.68 (2H, q,  $J = 7.5$  Hz), 1.24 (3H, t,  $J = 7.5$  Hz); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 159.44(C=O), 152.97, 151.04, 147.36, 145.93, 134.29, 129.00, 125.45, 124.56, 121.90, 117.61, 114.99, 114.56, 28.44, 15.88; MS  $m/z$  [(C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> found [M]<sup>+</sup> 293.10; requires [M]<sup>+</sup> 293.12.

4-Amino-3-(4-acetylphenylazo)-2H-chromen-2-one (4): brick orange crystals, Yield 55 %; m.p. 281-283 °C;  $R_f = 0.58$ , IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>); 3304(NH), 1670 (C=O), 1599 (C=N), 1508 and 1442 (Ar-C=C); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 11.52 (br., NH, hydrazone), 9.49 (br., NH, imine), 8.38 (1H, dd,  $J = 1.6, 8.1$  Hz), 8.1 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz), 7.92(2H, d,  $J = 8.7$  Hz), 7.74 (1H, t,  $J = 8.5$  Hz), 7.46-7.38 (2H, m, overlapped), 2.63(3H, s); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 197.59(C=O), 159.15(C=O), 155.51, 153.14, 148.11, 136.94, 134.81, 129.95, 125.76, 124.67, 121.86, 117.73, 115.69, 114.76, 27.30; MS  $m/z$  [(C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> found [M]<sup>+</sup> 307.10; requires [M]<sup>+</sup> 307.10.

4-Amino-3-(4-nitrophenylazo)-2H-chromen-2-one (5): orange crystals, Yield 75 %; m.p. 294-296 °C;  $R_f = 0.68$ , IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>); 3299 (NH), 3049 (=C-H), 1696 (C=O), 1628 (C=N), 1619 (C=C), 1512 and 1496 (Ar-C=C); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 11.56 (br., NH, hydrazone), 9.66 (br., NH, imine), 8.44 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 8.40 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz), 8.06 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz), 7.71 (1H, t,  $J = 7.3$  Hz), 7.49-7.41 (2H, m, overlapped); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 158.92(C=O), 156.74, 153.28, 148.62, 147.19, 135.17, 125.97, 125.46, 124.78, 122.59, 117.84, 116.28, 114.66; MS  $m/z$  [(C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> found [M]<sup>+</sup> 310.2; requires [M]<sup>+</sup> 310.07.

تترامیتیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شدند. اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی مرئی (UV-Vis) با استفاده از دستگاه Shimadzu 1800 انجام شدند. طیف‌های جرمی با استفاده دستگاه طیف‌سنج مدل 5973 Network Mass Selective Detector Agilent Technology (HP) در ۷۰ eV ثبت شدند.

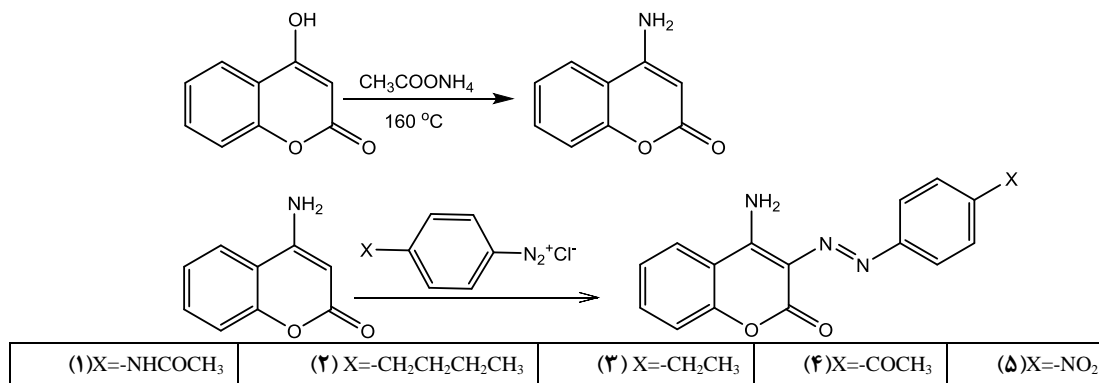
## ۲-۲-۱- سنتز ۴-آمینوکومارین

در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی‌لیتر مجهز به هم‌زن مغناطیسی مخلوطی از ۴- هیدروکسی کومارین (۱۰ میلی‌مول، ۱.۶۲ g) با آمونیم استات (۱۰۰ میلی‌مول، ۷.۷ گرم) برای مدت ۵ ساعت در دمای ۱۸۰-۱۶۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. در این مدت استات آمونیم ذوب و کاملاً با ۴- هیدروکسی کومارین آمیخته می‌شود. در پایان محتویات بالن تا دمای اتاق سرد و ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه و برای مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. رسوب‌های حاصل صاف، با آب و سپس اتانل سرد شستشو داده شدند. برای خالص‌سازی، رسوب‌های حاصل در یک محلول ۵ درصد وزنی- حجمی (۵ w/v) کربنات سدیم برای مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و سپس صاف، با آب مقطر شستشو و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. تبلور مجدد از اتانل ۹۶ درصد منجر به تشکیل ۱.۰۵ گرم محصول ۴-آمینوکومارین به صورت پودر کرم رنگ با بازده ۶۵ درصد شد. مشخصات ساختاری ۴-آمینوکومارین در زیر آورده شده است:

4-amino chroman-2-one (4-amino coumarin): Creamy powder, Yield 65 %; m.p. 234-235 °C; IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>); 3381 and 3203(NH<sub>2</sub>), 1639 (C=O), 1545 and 1461 (Ar-C=C); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 7.99 (1H, dd,  $J = 5.8, 1.4$  Hz), 7.59 (1H, dt,  $J = 5.5, 1.1$  Hz), 7.39 (2H, br., NH<sub>2</sub>), 7.33-7.28 (2H, m, overlapped), 5.21 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm 162.14 (C=O), 156.09, 154.16, 132.60, 123.71, 123.45, 117.28, 114.69, 84.33; MS  $m/z$  [(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> found [M]<sup>+</sup> 161.2; requires [M]<sup>+</sup> 161.05.

## ۲-۲-۲- روش عمومی تهیه رنگ‌زاهای ۴-آمینو-۳-آریل آزو کومارین (۵-۱)

در یک ارلن ۵۰ میلی‌لیتر مجهز به هم‌زن مغناطیسی هریک از آمین‌های آروماتیک (۳ میلی‌مول) در ۲ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید غلیظ حل و دمای این مخلوط در حمام آب یخ به ۵-۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد. سدیم نیتريت (۳.۶ میلی‌مول، ۰.۲۵ گرم) حل شده در ۱ میلی‌لیتر آب مقطر به آرامی و قطره قطره در مدت ۲۰ دقیقه به آن اضافه شد. هم‌زدن برای مدت ۱ ساعت در این دما ادامه پیدا کرد. در ادامه نمک دی‌آزونیم حاصل قطره قطره در مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵-۰ درجه سانتی‌گراد به محلولی از ۴-آمینوکومارین (۳ میلی‌مول، ۰.۵ گرم) حل شده در ۱۵ میلی‌لیتر اتانل حاوی ۲ گرم استات سدیم اضافه شد. پس از افزایش نمک دی‌آزونیم، هم‌زدن برای مدت ۲ ساعت دیگر در همین دما ادامه یافت، و در پایان رسوب‌های



شکل ۱: سنتز ۴-آمینوکومارین و جفت‌کردن آن با نمک‌های آریل دی آزونیم کلرید.

Figure 1: Synthesis of 4-amino coumarin and its coupling with aryl diazonium chloride salts.

رزونانس مغناطیسی کربن، کربن اولفینی در ppm ۸۴,۳ ظاهر و هشت نوع کربن دیگر در ۱۶۲,۱، ۱۵۶,۱، ۱۵۴,۲، ۱۳۲,۶، ۱۲۳,۷، ۱۲۳,۴، ۱۱۷,۳ و ۱۱۴,۷ ppm مشاهده می‌شوند. در طیف جرمی، پیک یون مولکولی در ۱۶۱,۲ تأیید کننده ساختار پیشنهادی است. طیف‌های این ترکیب و سایر ترکیبات تهیه شده به صورت فایل تکمیلی به همراه این مقاله ارائه شده‌اند.

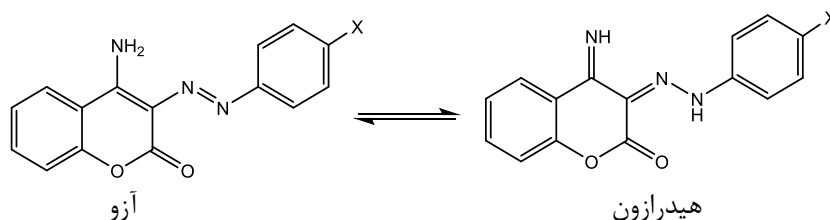
### ۳-۲- تهیه رنگزاهای آزو و تعیین ساختار آنها

از واکنش نمک‌های دی‌آزونیم حاصل از مشتقات آنیلین با ۴-آمینوکومارین مواد رنگزای آزوی جدید ۱-۵ با بازده قابل قبول تهیه شدند (شکل ۱). این رنگزاهای مطابق شکل ۲ می‌توانند دارای دو ساختار آزو و هیدرازون باشند. طیف IR این ترکیبات به صورت قرص در KBr، پیک گروه NH ایمین را حدفاصل  $3304-3290$   $\text{cm}^{-1}$  و  $\text{C}=\text{N}$  هیدرازون را در حد فاصل  $1599-1628$   $\text{cm}^{-1}$  و  $\text{C}=\text{O}$  را در محدوده  $1670-1698$   $\text{cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که رنگزاهای سنتز شده در حالت جامد به شکل توتومر هیدرازون وجود دارند. در شکل ۳ طیف FTIR ترکیب ۳- (۴-استامیدو فنیل آزو)-۴-آمینو-۲H-کرومن-۲-آن (۳- (۴-استامیدو فنیل آزو)-۴-آمینوکومارین) ۱ نشان داده شده است.

## ۳- بحث و نتایج

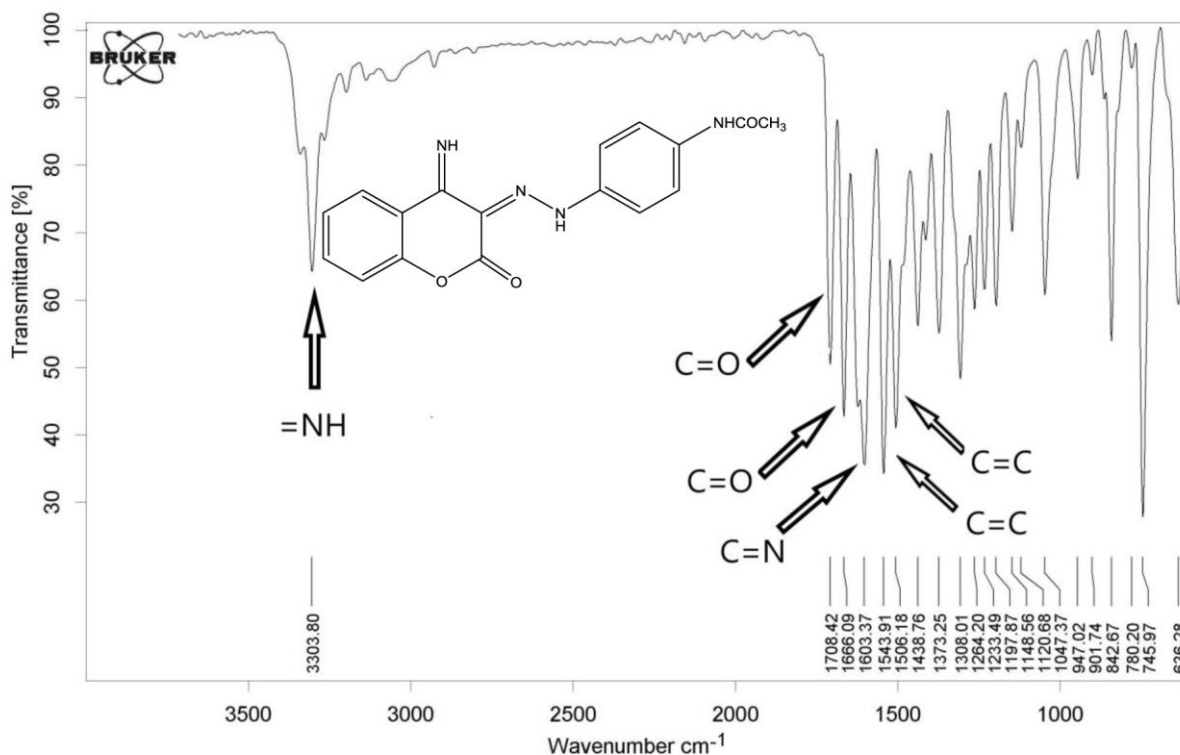
### ۳-۱- سنتز و تعیین ساختار ۴-آمینوکومارین

واکنش ۴-هیدروکسی کومارین با استات آمونیم در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد در شش‌زایط بدون حلال منجر به جایگزینی گروه هیدروکسیل با گروه آمین شده و ۴-آمینوکومارین با بازده مناسب به دست آمد (شکل ۱) [۳۱، ۳۲]. با توجه به اینکه در مراجع تنها به نحوه سنتز این ترکیب و مشتقات آن اشاره شده است، ساختار این ترکیب به کمک طیف‌سنجی زیر قرمز (IR)، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون ( $^1\text{H}$  NMR)، رزونانس مغناطیسی کربن ( $^{13}\text{C}$  NMR) و جرمی (Mass spectrometry) اثبات شد. در طیف زیر قرمز این ترکیب پیک گروه  $\text{NH}_2$  را به صورت دو شاخه در  $3381$   $\text{cm}^{-1}$  و  $3203$   $\text{cm}^{-1}$  و پیک مربوط به گروه  $\text{C}=\text{O}$  را در  $1639$   $\text{cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون این ترکیب چهار پروتون آروماتیک را به ترتیب در ۷,۹۹ ppm (یک پروتون) به صورت دوتایی-دوتایی، ۷,۵۹ ppm (یک پروتون) به صورت تایی-دوتایی، حدفاصل ۷,۳۳ تا ۷,۲۸ ppm (دو پروتون) به صورت چندتایی هم‌پوشانی کرده نشان می‌دهد. همچنین پیک هیدروژن اولفینی موقعیت ۳ به صورت یکتایی در ۵,۲۱ ppm و گروه  $\text{NH}_2$  در ۷,۳۹ ppm به صورت یک‌تایی پهن شده ظاهر می‌گردد. در طیف



شکل ۲: ساختارهای پیشنهادی آزو و هیدرازون برای رنگزاهای ۳-آریل آزو-۴-آمینوکومارین.

Figure 2: Proposed azo and hydrazone structures of 3-arylaazo-4-amino coumarin dyes.



شکل ۳: طیف FTIR رنگزای ۱ به صورت قرص KBr.

Figure 3: FTIR spectrum of dye 1 on KBr pellet.

پانزده نوع کربن متفاوت را در ۱۶۹,۰ ppm، ۱۵۹,۴۱ ppm، ۱۵۲,۹۱ ppm، ۱۴۸,۳۲ ppm، ۱۴۷,۲۷ ppm، ۱۴۱,۰۳ ppm، ۱۳۴,۲۴ ppm، ۱۲۵,۳۸ ppm، ۱۲۴,۵۸ ppm، ۱۲۲,۸۰ ppm، ۱۱۹,۸۷ ppm، ۱۱۷,۶۰ ppm، ۱۱۵,۰۲ ppm و ۱۱۴,۵۹ ppm نشان می‌دهد.

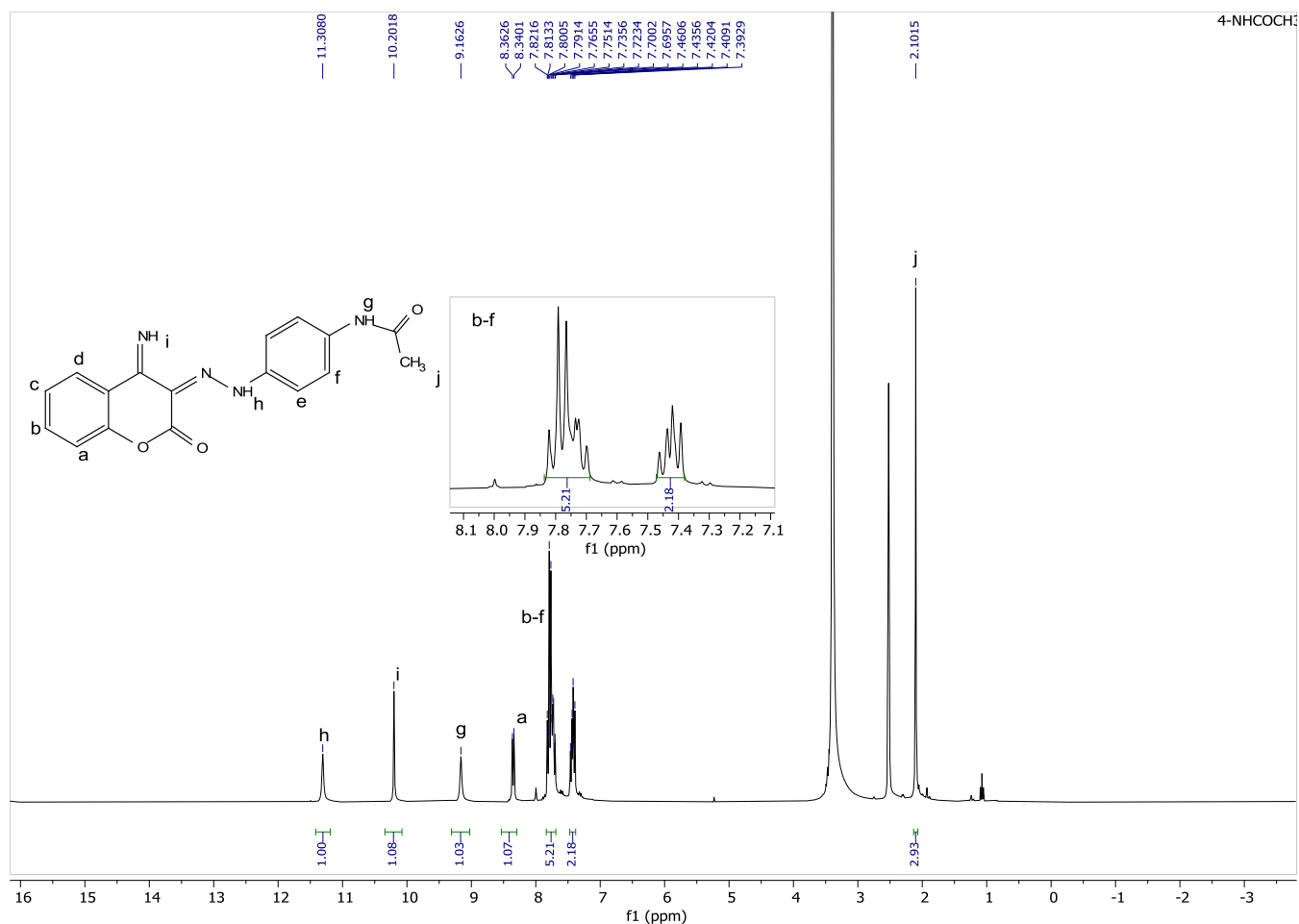
طیف‌سنجی جرمی روش مناسبی برای تعیین وزن مولکولی دقیق ترکیبات آلی می‌باشد. داده‌های طیف جرمی نه تنها دربرگیرنده پیک یون مولکولی هستند، بلکه اطلاعات مفیدی در ارتباط با قطعه‌قطعه شدن ترکیبات و در نتیجه تعیین ساختار آنها به دست می‌دهند. لذا در این پژوهش طیف جرمی رنگزاهای سنتز شده ثبت و جهت شناسایی ساختار آنها استفاده شد. در طیف جرمی رنگزای ۱ (شکل ۶) پیک یون مولکولی آن در  $m/e$  ۳۲۲,۲ ظاهر شده است که با توجه به جرم مولکولی دقیق آن (۳۲۲,۱۱) تشکیل رنگزای با ساختار پیشنهادی را مجدداً تأیید می‌نماید. همچنین نحوه قطعه‌قطعه شدن احتمالی این ترکیب در شکل ۷ آورده شده است. پیک برجسته با  $m/e$  ۲۹۳,۱ می‌تواند ناشی از خروج قطعه HCO با جرم ۲۹ باشد. پیک  $m/e$  ۱۸۸,۱ ناشی از حذف گروه ۴-استامیدو فنیل (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NHC(=O)CH<sub>3</sub>) از مولکول اصلی است. به همین ترتیب قطعه با  $m/e$  ۱۶۰,۱ ناشی از کاهش ۴-استامیدو فنیل فنیل آزو

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، پیک گروه NH ایمین به صورت پهن در  $cm^{-1}$  ۳۳۰۴، گروه آمید در  $cm^{-1}$  ۱۷۰۷، حلقه C=O لاکتون در  $cm^{-1}$  ۱۶۶۶ و C=N در  $cm^{-1}$  ۱۶۰۳ ظاهر شده‌اند. همچنین طیف <sup>1</sup>H NMR تمامی ترکیبات در حلال DMSO-d<sub>6</sub> پروتون‌های ناحیه آروماتیک را در حد فاصل ۷,۳۲ - ۸,۴۴ نشان می‌دهد. پیک مربوط به NH گروه عاملی هیدرازون (=N-NH-) در محدوده ۱۱,۵۶-۱۱,۳۸ ppm و پیک مربوط به NH ایمین (=NH) در ۹,۲۰-۹,۶۶ ppm ظاهر می‌شوند. به عنوان یک نمونه از ترکیبات سنتز شده، طیف رزونانس مغناطیسی پروتون (<sup>1</sup>H NMR) رنگزای ۱ در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل پیک پروتون هیدرازون (H<sub>B</sub>) به صورت یک‌تایی پهن شده در ۱۱,۳۱ ppm، پروتون گروه ایمین (H<sub>I</sub>) به صورت پهن شده در ۱۰,۲۰ ppm مشاهده می‌شود. پیک پروتون g (NH آمید) به صورت پهن در ۹,۱۶ ppm دیده می‌شود. پیک H<sub>a</sub> در ۸,۳۵ ppm به صورت دوتایی با ثابت شکافتگی J=۶,۷۵ Hz ظاهر شده است. سایر پروتون‌های ناحیه آروماتیک این ترکیب به صورت هم‌پوشانی کرده در محدوده ۷,۸۲-۷,۳۹ ppm دیده می‌شوند. طیف رزونانس مغناطیس کربن (<sup>13</sup>C NMR) این ترکیب در حلال DMSO-d<sub>6</sub> در شکل ۵ دیده می‌شود. ساختار این ترکیب دارای ۱۷ کربن می‌باشد که به دلیل وجود تقارن در حلقه فنیل در مجموع

## ۳-۳- حلال‌پوشی رنگزهای ۱-۵

طیف‌های جذبی رنگزهای سنتز شده در دمای اتاق در شش حلال کلروفرم، اتانل، استیک‌اسید، استونیتریل، دی‌متیل فرمامید و دی‌متیل سولفوکسید ثبت و در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. برای ثبت طیف جذبی محلول با غلظت تقریبی  $10^{-5} \times 4$  مول از هر یک از رنگزها در حلال‌های ذکر شده تهیه شد. برای این منظور ابتدا یک محلول مادر با غلظت  $0.01$  مول از آنها در حلال DMSO ساخته شد و سپس  $0.2$  میلی‌لیتر از این محلول مادر به  $5$  میلی‌لیتر حلال اضافه و بلافاصله طیف گرفته شد. شکل ۸ رفتار جذبی پنج رنگزای سنتز شده را حلال‌های مختلف نشان می‌دهد.

( $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5\text{N}_2$ ) از مولکول مادر است. کاهش هم‌زمان مولکول‌های کوچک و پایداری مانند  $\text{CH}_4$ ،  $\text{N}_2$  و قطعه HCO از مولکول رنگزا، منجر به تشکیل قطعه دیگر با  $m/e$  ۲۵۱،۱ می‌شود. برجسته‌ترین قطعه‌ای که در طیف جرمی ترکیب دیده می‌شود مربوط به قطعه یون آسیلیم ( $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}^+$ ) با مشخصات  $m/e$  ۴۳،۱ می‌باشد. این یون در صورتی که با توجه به ساختار مولکول امکان تشکیل آن باشد، همواره یکی از برجسته‌ترین پیک‌های طیف‌های جرمی را به خود اختصاص می‌دهد. نحوه تشکیل برخی دیگر از قطعات حاصل از این رنگزا و جرم آنها در شکل ۷ نشان داده شده است.



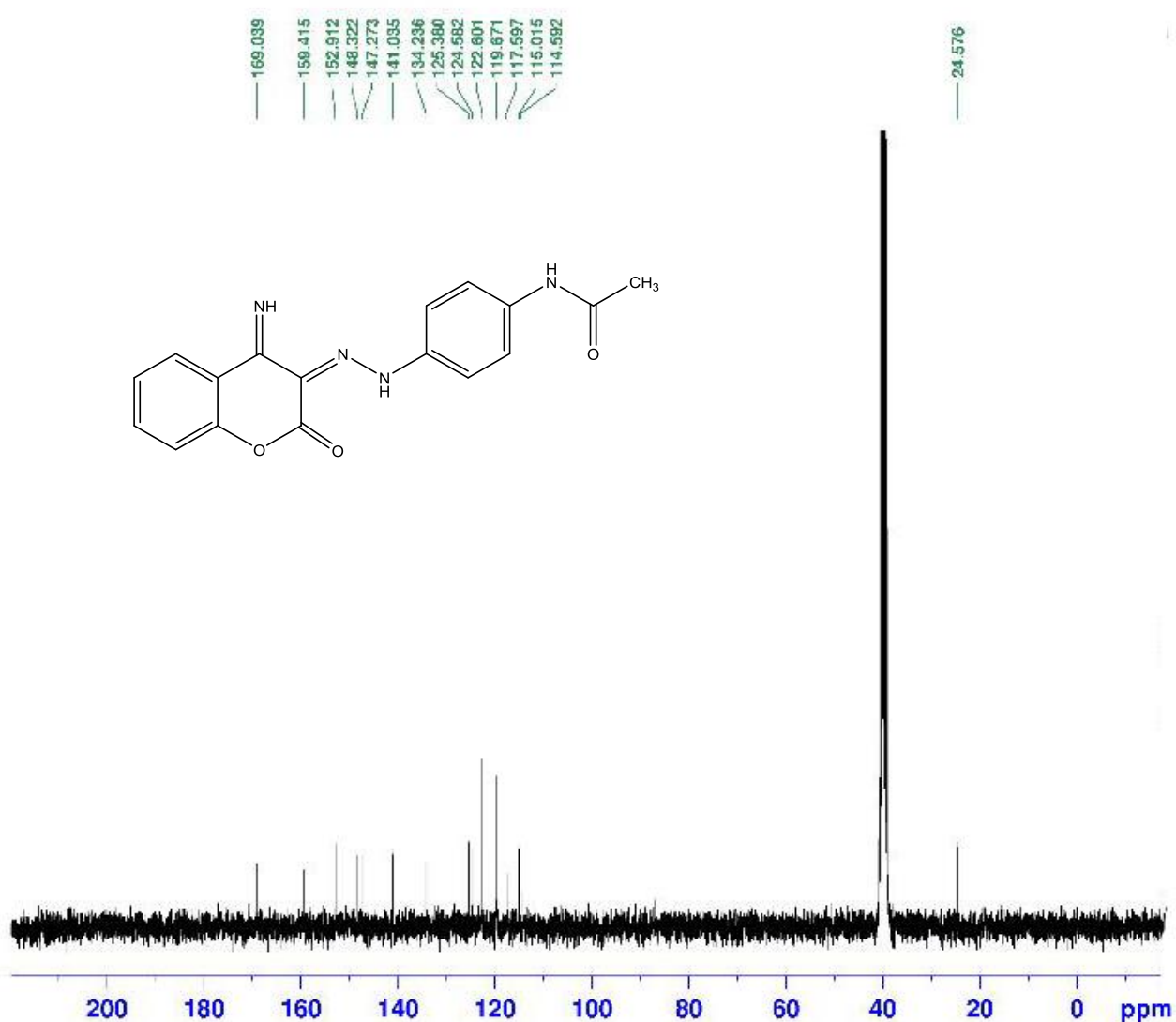
شکل ۴: طیف  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz) رنگزای ۱ در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25$  درجه سانتی‌گراد.

Figure 4:  $^1\text{H}$  NMR spectrum (300 MHz) of dye 1 in  $\text{DMSO-d}_6$  at  $25$  °C.

جدول ۱: بیشینه طول موج جذبی رنگزاهای تهیه‌شده در حلال‌های مختلف بر حسب نانومتر.

Table 1: Maximum absorption wavelength of prepared dyes in different solvents in nm.

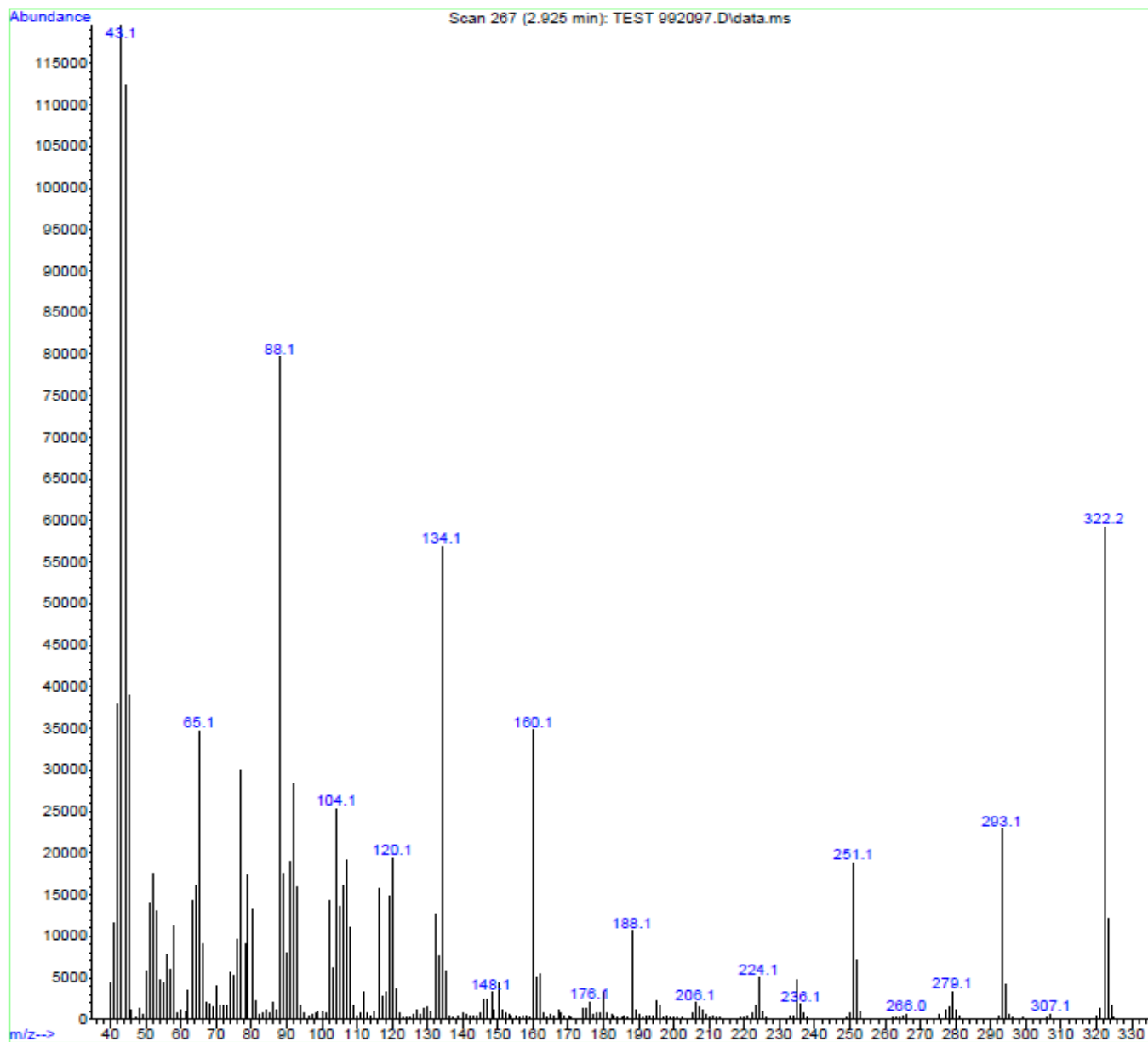
Dye	DMSO	DMF	CH <sub>3</sub> CN	CHCl <sub>3</sub>	EtOH	CH <sub>3</sub> COOH
1	407, 445s	404, 446s	404, 447s	402, 445s	402, 442s	395, 480
2	397, 442s	395, 440s	393, 433s	394, 435s	391, 442s	393, 455
3	398, 439s	396, 441s	395, 430s	395, 428s	390, 430s	393, 455
4	407, 450s	405, 445s	402, 442s	400, 445s	399, 438s	401, 455s
5	419	418	411	413	410	410



شکل ۵: طیف <sup>13</sup>C NMR (75 MHz) رنگزای ۱ در حلال DMSO-d<sub>6</sub> در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

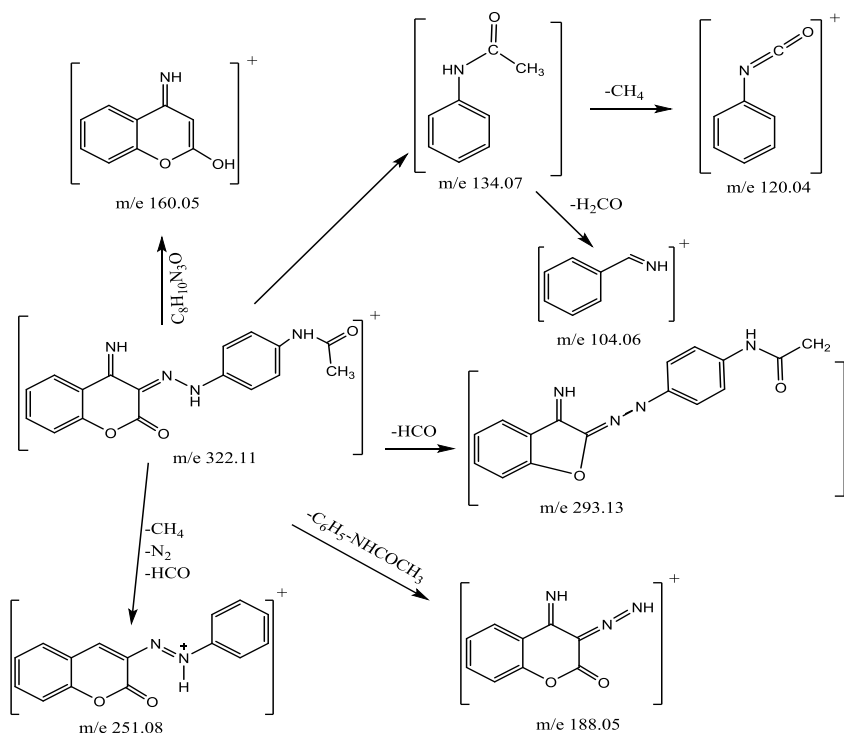
Figure 5: <sup>13</sup>C NMR spectrum (75 MHz) of dye 1 in DMSO-d<sub>6</sub> at 25 °C.





شکل ۶: طیف جرمی (Mass) رنگزای ۱.

Figure 6: Mass spectrum of dye 1.



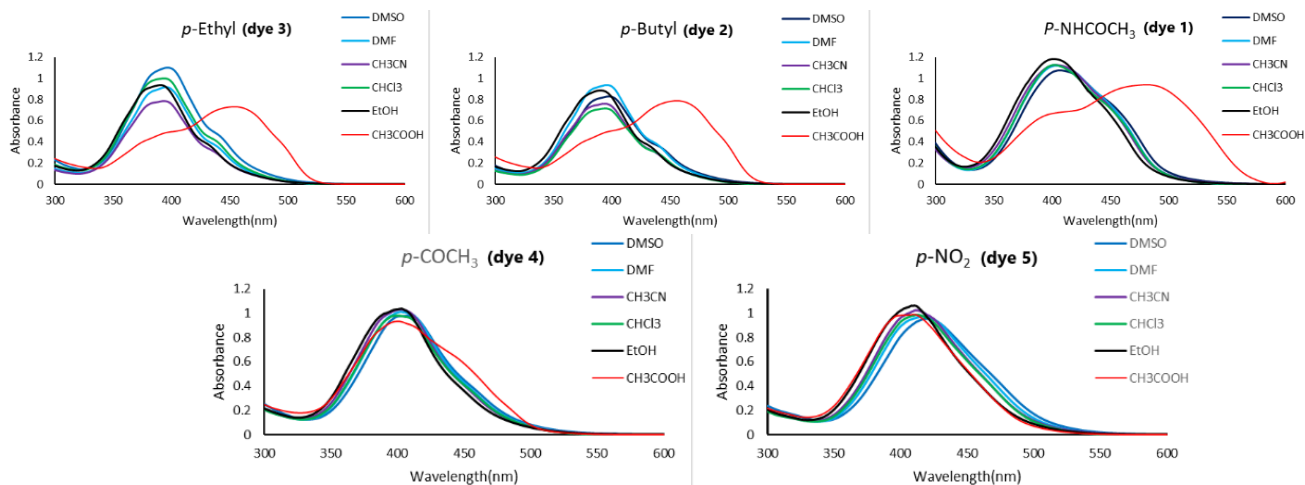
شکل ۷: الگوی قطعه قطعه شدن احتمالی رنگزای ۱ در طیف جرمی.

Figure 7: Expected fragmentation pattern of dye 1 in mass spectroscopy.

می‌باشد (شدت بالاتر)، ولی نیاز به انرژی بیشتری دارد (طول موج کوتاه‌تر). در نتیجه پیک با طول موج بالاتر را می‌توان ناشی از انتقالات در طول سیستم  $\pi$  حاصل از مشارکت گروه ایمین دانست. این نظریه با رفتاری که رنگزاهای در حلال استیک اسید از خود نشان می‌دهند، تأیید می‌شود. رفتار رنگزاهای در حلال اسیدی مانند اسید استیک تا حدودی متفاوت با رفتار آنها در حلال‌های دیگر است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، در حلال اسید استیک، پیک جذبی نخست در طول موج‌هایی مشابه با حلال‌های دیگر ظاهر شده است. اما طیف جذبی دوم به طول موج‌های بالاتر جابجا شده است. به عنوان مثال برای رنگزای ۱، این پیک به اندازه ۳۸ نانومتر در مقایسه با پیک جذبی دوم در DMSO در طول موج بالاتر ظاهر شده است. این رفتار را می‌توان ناشی از پروتون‌دار شدن نیتروژن گروه عاملی ایمین و افزایش کشندگی آن و در نتیجه کاهش سطح انرژی انتقال الکترون از گروه هیدرازون به ایمین دانست (مسیر ۲). در شکل ۹ اثر جلال استیک اسید بر ساختارهای رزونانسی رنگزاهای نشان داده شده است. باید توجه کرد که این اثر می‌تواند از طریق پروتون‌دار کردن نیتروژن آنیونی یا پروتون‌دار کردن نیتروژن ایمین صورت پذیرد که در هر دو حالت به نتیجه مشابهی ختم خواهد شد.

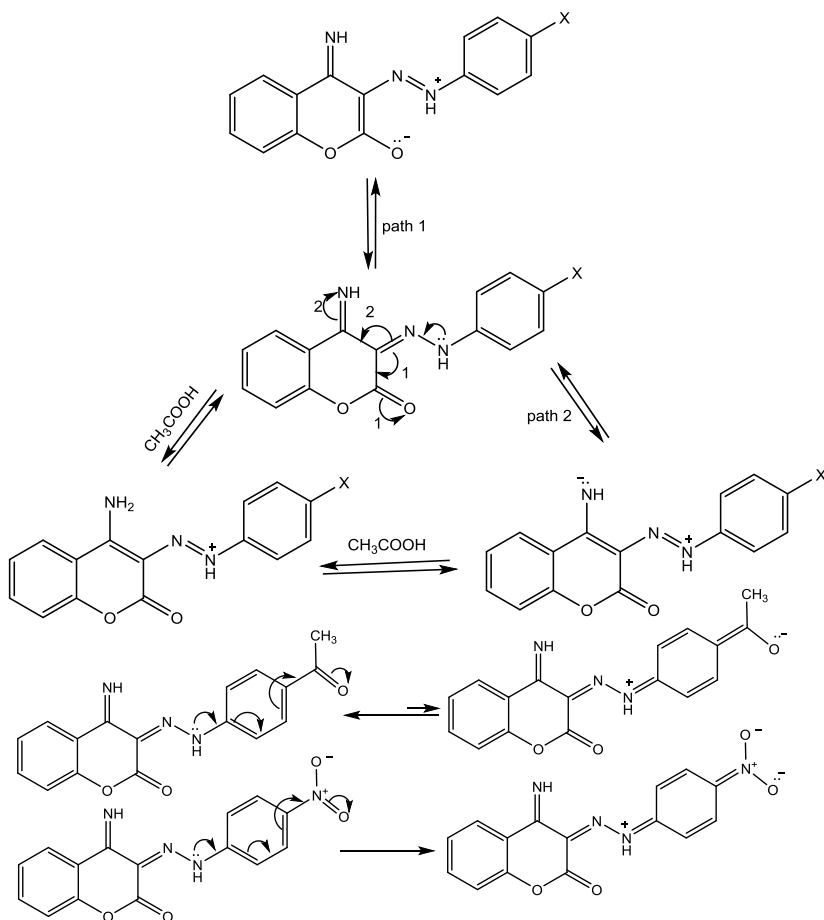
#### 1- Charge Transfer

با توجه به داده‌های جدول، طیف جذبی رنگزاهای سنتز شده تغییرات قابل توجهی در حلال‌های مختلف از خود نشان نمی‌دهد و ارتباطی بین بیشینه طول موج جذبی و قطبیت حلال دیده نمی‌شود. رنگزاهای مورد مطالعه دو پیک جذبی در محدوده ۳۹۰-۴۰۷ و ۴۲۸-۴۸۰ نانومتر نشان می‌دهند. با توجه به اینکه این رنگزاهای مطابق نتایج طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌های پروتون و کربن در حالت محلول فقط دارای یک ساختار توتومری به شکل هیدرازون می‌باشند، این دو پیک جذبی را می‌توان ناشی از انتقالات  $\pi-\pi^*$  و  $n-\pi^*$  در مولکول رنگزاهای دانست [۳۳، ۳۴]. به این ترتیب این بیشینه‌های جذبی می‌توانند ناشی از انتقال چگالی الکترونی از گروه NH هیدرازون به گروه کربونیل یا گروه ایمین بخش کومارین باشند (شکل ۹). به عبارت دیگر این انتقال بار (CT) از گروه هیدرازون یک سیستم الکترونی  $\pi$  در مولکول ایجاد می‌کند که در دو جهت گسترش می‌یابد (مسیر ۱ و مسیر ۲) و امکان انتقالات الکترونی  $\pi-\pi^*$  را در سرتاسر مولکول رنگزاهای فراهم می‌نماید. باید توجه داشت که اکسیژن پیوند یگانه گروه استر (لاکتون) در بخش کومارین دارای زوج الکترون ناپیوندی است و از طریق رزونانس موجب تراکم بار منفی روی اکسیژن گروه کربونیل می‌شود (مسیر ۱). این پدیده باعث خواهد شد که انتقال بار به سمت گروه کربونیل در مقایسه با انتقال مشابه به سمت گروه ایمین دشوارتر شود. بنابراین انتقالات جذبی مربوط به این سیستم  $\pi$  اگرچه به دلیل کشندگی بیشتر کربونیل نسبت به ایمین، انتقال اصلی



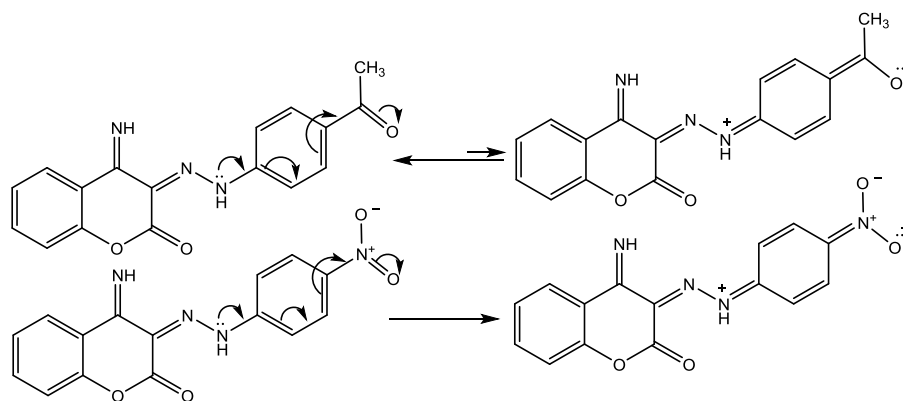
شکل ۸: تغییرات طول موج جذبی رنگزاهای ۴-آمینو-۳-آریل-آزو-کومارین ۱-۵ دارای استخلاف‌های مختلف روی حلقه فنیل در حلال‌های مختلف.

Figure 8: Absorption wavelength changes of 4-amino-3-arylamino-coumarin dyes 1-5 having different substituents on the phenyl ring in different solvents.



شکل ۹: ساختارهای رزونانسی حاصل از انتقال الکترونی از گروه عاملی هیدرازون به گروه کربونیل (مسیر ۱) یا ایمین (مسیر ۲) و برهم کنش حلال اسید استیک با این ساختارها.

Figure 9: Resonance structures resulted from electron transfer of hydrazone functional group to the carbonyl (path 1) or imine (path 2) and interaction of acetic acid solvent with these structures.



شکل ۱۰: اثرات گروه‌های کشنده استیل و نیترو روی ساختار رزونانسی رنگزاهای ۴ و ۵.

Figure 10: The effects of electron withdrawing groups acetyl and nitro on the resonance structures of dyes 4 and 5.

۵ به طور کلی از بین می‌رود. دلیل این پدیده کشندگی رزونانسی گروه‌های استیل و مخصوصاً نیترو می‌باشد و مطابق شکل ۱۰ از طریق رزونانس زوج الکترون NH هیدرازون به سمت حلقه فنیل کشیده می‌شود و امکان انتقال بار به سمت گروه‌های ایمین و کربونیل از بین می‌رود و با ایجاد یک ساختار غالب برای مولکول، تنها یک انتقال  $\pi-\pi^*$  در طول سیستم مزدوج حاصل امکان‌پذیر می‌شود که منجر به یک پیک جذب خواهد شد. این اتفاق در رفتار رنگزای ۵ به طور برجسته‌ای مشاهده می‌شود به طوری‌که این رنگزا در تمام حلال‌های استفاده شده فقط یک بیشینه جذب نشان می‌دهد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش ابتدا ۴-آمینو کومارین به عنوان یک جفت شونده آمینی از واکنش گرمایی و بدون حلال ۴-هیدروکسی کومارین با استات آمونیم تهیه و شناسایی شد. این ترکیب با موفقیت در شرایط بافری حاصل از حضور استات سدیم در حلال اتانل با نمک‌های دی‌آزونیوم یک سری از مشتقات آنیلین دارای استخلاف پارا وارد واکنش شده و رنگزاهای آروبی مربوطه سنتز شدند. صحت ساختار رنگزاهای آروبی حاصل به کمک طیف‌سنجی جرمی (Mass spectroscopy) و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) و زیر قرمز (IR) بررسی شد. نتایج طیف‌سنجی زیر قرمز (IR)، رزونانس مغناطیسی هیدروژن ( $^1H$  NMR) و رزونانس مغناطیسی کربن ( $^{13}C$  NMR) نشان دادند که رنگزاهای سنتز شده تنها دارای یک ساختار غالب هیدرازون در حالت جامد و محلول هستند. همچنین نتایج طیف فرابنفش- مرئی (UV-visble) دو پیک جذب را برای رنگزاهای مورد اشاره نشان دادند که براساس داده‌های حاصل به انتقالات  $\pi-\pi^*$  در سیستم رزونانس  $\pi$  مربوط به ساختارهای منتج از جریان الکترون از گروه عاملی هیدرازون به سمت کربونیل یا ایمین

داده‌های جدول ۱ نشان می‌دهند که گروه‌های دهنده استامیدو و بوتیل در مقایسه با دیگر گروه‌های استخلافی مطالعه شده، بالاترین طول موج جذبی را نشان می‌دهند. اما تفاوت طول موج‌های جذبی چندان قابل توجه نیست. به طور کلی بجز در اسید استیک، تفاوت طول موج‌های جذبی رنگزاهای ۱ و ۲ که به ترتیب دارای گروه‌های الکترون دهنده استامیدو و بوتیل هستند با رنگزاهای ۳ (دارای استخلاف اتیل) و ۴ (دارای استخلاف استیل) در محدوده ۱۱-۱ نانومتر قرار دارند. این روند به این دلیل است که گروه‌های دهنده الکترونی روی حلقه فنیل به طور مستقیم با بخش هیدرازون ساختار رنگزا در رزونانس نیستند و تأثیر آنها فقط از طریق افزایش چگالی الکترونی روی حلقه فنیل و هدایت جریان الکترونی به سمت گروه هیدرازون و بخش کومارین از طریق اثر القایی است. همان‌طور که می‌دانیم اثر القایی نمی‌تواند تأثیر قابل توجهی در جابجایی طول موج جذبی داشته باشد [۳۵، ۳۶].

از طرف دیگر تفاوت طول موج جذبی رنگزاهای در مقایسه با رنگزای ۵ که دارای گروه الکترون کشنده قوی نیترو است، قابل توجه بوده و علاوه بر اسید استیک که به دلیل اثر ویژه آن تا ۷۰ نانومتر نیز می‌رسد، در مورد سایر حلال‌ها تفاوتی تا ۳۶ نانومتر را نیز در بر می‌گیرد. در اینجا کشندگی بسیار زیاد گروه نیترو مانع از هدایت جریان الکترونی از طریق گروه هیدرازون به سمت بخش لاکتون کومارین شده و به این ترتیب جریان الکترونی عادی موجود در رنگزاهای دارای گروه‌های الکترون دهنده با اختلال مواجه می‌شود. این رویداد موجب جابجایی آبی طول موج جذبی در همه حلال‌های مورد مطالعه می‌گردد.

نکته جالب توجه در رفتار رنگزاهای ۴ و ۵ حامل گروه‌های کشنده استیل و نیترو در موقعیت پارای حلقه فنیل، دیده می‌شود. در رنگزای ۴ شدت پیک جذبی دوم تقریباً کاهش یافته و در رنگزای

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

### تشکر و قدردانی

بخشی از هزینه‌های این پروژه از طریق پژوهانه دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان به شماره قرارداد ۱۷/۲۰/۵/۳۷۰۴ تامین اعتبار شده است.

بخش کومارین نسبت داده شدند. در حلال با خاصیت اسیدی مانند استیک اسید، با پروتون دار شدن گروه ایمین، طول موج جذبی سیستم رزونانسی حاصل از جریان الکترونی به سمت این گروه از نظر شدت و طول موج جذبی افزایش نشان می‌دهد. حضور گروه الکترون کشنده قوی مانند نیترو روی حلقه فنیل بخش دی‌آزوته شونده، با ایجاد یک سیستم رزونانسی مجزا و غالب موجب می‌شود که رنگزا فقط یک بیشینه جذبی نشان دهد.

### ۵- مراجع

1. M. A. Velasco-Velázquez, J. Agramonte-Hevia, D. Barrera, A. Jiménez-Orozco, M. J. García-Mondragón, N. Mendoza-Patiño, A. Landa, J. Mandoki, 4- Hydroxycoumarin disorganizes the actin cytoskeleton in B16-F10 melanoma cells but not in B82 fibroblasts, decreasing their adhesion to extracellular matrix proteins and motility. *Cancer Lett.* 198 (2003), 179-186.
2. M. Ghate, R. A. Kusanur, M. V. Kulkarni, Synthesis and in vivo analgesic and anti-inflammatory activity of some bi heterocyclic coumarin derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* 40(2005), 882-887.
3. D. Završnik, S. Muratovic, D. Makuc, J. Plavec, M. Cetina, A. Nagl, E. D. Clercq, J. Balzarini, M. Mintas, Benzylidene-bis-(4-hydroxycoumarin) and benzopyranocoumarin derivatives: synthesis, <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-NMR conformational and X-ray crystal structure studies and in vitro antiviral activity evaluations. *Molecules.* 16(2011), 6023-6040.
4. T. Oualid, S. Michael, P. Jana, G. C. P. Diana, A. F. José, A. A. P. Filipe, J. Claus, D. Marc, M. S. S. Artur, Bis(4-hydroxy-2H-chromen-2-one): synthesis and effects on leukemic cell lines proliferation and NF-B regulation. *Bioorg. Med. Chem.*, 22(2014), 3008-3015.
5. R. Garg, S.P. Gupta, H. Gao, M.S. Babu, A.K. Debanath, C.Hansch, Comparative quantitative structure minus sign activity relationship studies on anti-HIV drugs. *Chem. Rev.* 99 (1999), 3525-3602.
6. P. Laurin, D. Ferrond, M. Klich, C.D. Hamelin, P. Mavais, P. Lassaigne, A. Bonnefoy, B. Musicks, Synthesis and in vitro evaluation of novel highly potent coumarin inhibitors of gyrase B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 9 (1999), 2079-2084.
7. N. Tamer, B. Samir, Y. Mahmoud, Anticancer activity of new coumarin substituted hydrazide-hydrazone derivatives, *Eur. J. Med. Chem.* 76 (2014), 539-548.
8. J. Jae-Chul, P. Oee-Sook, Synthetic approaches and biological activities of 4-hydroxycoumarin derivatives. *Molecules* 14(2009), 4790-4803.
9. A. S. Al-Ayed, N. Hamdi, A new and efficient method for the synthesis of novel 3-acetyl coumarins oxadiazoles derivatives with expected biological activity. *Molecules.* 19 (2014), 911-924.
10. N. Hamdi, F. Bouabdallah, A. Romerosa, Expedient synthesis for  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated coumarin derivatives using boron chelates: A novel class of potential antibacterial and antioxidant agents. *C. R. Chim.* 13 (2010), 1261-1268.
11. V. F. Traven, V.N. Negrebetasky, L.I. Vorobjeva, E.A. Carberry, keto-enol tautomerism, NMR spectra, and H-D exchange of 4-hydroxycoumarins. *Can. J. Chem.* 75(1977), 377-383.
12. M.R. Yazdanbakhsh, A. Ghanadzadeh, E. Moradi, Synthesis of some new azo dyes derived from 4-hydroxy coumarin and spectrometric determination of their acidic dissociation constants. *J. Mol. Liq.* 136 (2007) 165-168.
13. Shawali AS, Harb NMS, Badahdah KO. A study of tautomerism in diazonium coupling products of 4-hydroxy coumarin. *J. Heterocycl. Chem.* 22(1985), 1397-1403.
14. F. Karci, N. Ertan, Synthesis of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one (4-hydroxycoumarin) as coupling component and investigation of their absorption spectra. *Dyes Pigm.* 64(2005) 243-249.
15. M. A. Metwally, S. Bondock, El-S. I. El-Desouky, M. M. Abdou, Synthesis, structure elucidation and application of some new azo disperse dyes derived from 4-hydroxycoumarin for dyeing polyester fabrics. *Amer. J. Chem.* 2(2012) 347-354.
16. P. Sudhir Kumar, G. Ghosh, S. K. Rout, D. Paul, Synthesis and antimicrobial evaluation of some novel 4-hydroxy coumarin derivatives bearing azo moiety. *RASAYAN J. Chem.* 6(2013), 147-152.
17. J. Sahoo, S. K. Mekap, P. S. Kumar, Synthesis, spectral characterization of some new 3-heteroaryl azo-4-hydroxy coumarin derivatives and their antimicrobial evaluation. *J. Taibah Univ. Sci.* 9 (2015) 187-195.
18. A. B. Tathe, N. Sekar, Red emitting coumarin-azo dyes: synthesis, characterization, linear and non-linear optical properties-experimental and computational approach. *J. Fluoresc.* 26(2016)1279-1293.
19. S. Giri, A.K.Mishra, Fungicidal and molluscicidal activity of some 3-substituted 4-hydroxycoumarin derivatives. *J. Agric. Food. Chem.* 32(1984)759-762.
20. M. M. Makhlof, H. M. Zeyada, Synthesis, structural analysis, spectrophotometric measurements and semiconducting properties of 3-phenyl azo-4-hydroxycoumarin thin films. *Synthetic Metals* 211(2016), 1-13.
21. S. Hisham, M. F. Zaqwan Salim, F. Z. Chaibi, L. Sulaiman, A. A. Bakar, H. A. Tajuddin, N. M. Sarih, Z. H. Abidin, Influence of PMVEMA-ES and 4-hydroxycoumarin hydrazone dyes on the physico-optical properties of PMMA coating films. *Polymer Bulletin.* 10(2021), 1-25.
22. M. Chandel, S. M. Roy, D. Sharma, S. K. Sahoo, A. Patel, P. Kumari, R. S. Dhale, S. K. Kumar, K. S. K. Ashok, J. P.

- Nandre, U. D. Patil, Anion recognition ability of a novel azo dye derived from 4-hydroxycoumarin. *J. Luminesc.* 154 (2014), 515–519.
23. A. Panitsiri, S. Tongkhan, W. Radchatawedchakoon, U. Sakee, Synthesis and anion recognition studies of novel bis (4-hydroxycoumarin) methane azo dyes. *J. Mol. Struc.* 1107 (2016), 14–18.
24. R. Ahmad Toor, H. S. Muhammad, A. S. Syed Afaq, N. Nasr, F. Fatima Ijaz, M. A. Munawar, Synthesis, computational study and characterization of a3-[[2,3-diphenylquinoxalin-6-yl]diazanyl]-4-hydroxy-2H-chromen-2-one azo dye for dye-sensitized solar cell applications. *J. Comp. Electronics* 17(2018), 821–829.
25. F. Karıcı, N. Ertan, Synthesis of some novel hetarylazo disperse dyes derived from 4-hydroxy-2H-1-benzopyran-2-one (4-hydroxycoumarin) as coupling component and investigation of their absorption spectra. *Dyes Pigm.* 64 (2005) 243–249.
26. F. Yıldırırma, A. Demirçali, F. Karıcı, A. Bayrakdar, P. T. Taşlı, H. H. Kart, New coumarin-based disperse disazo dyes: Synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculations. *J. Mol. Liq.* 223 (2016), 557–565.
27. E. Moradi-e-Rufchahi, M. R. Yazdanbakhsh, Synthesis of 6-halo - 4- hydroxyl- 2- quinolone and their azo disperse dyes. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 83–90. [In Persian]
28. E. Moradi Rufchahi, Synthesis of some new azo dyes from 6, 8-dichloro-4-hydroxyquinolin-2(1H)-one: Structural elucidation, solvatochromism and spectroscopic properties. *J. Color Sci. Tech.* 11(2017), 203–213. [In Persian]
29. E. Moradi Rufchahi\*, M. Alidoost, Synthesis of some new benzothiazolyl azo dyes based on 6-amino-1, 3-dimethyl pyrimidine-2,4(1H,3H)-Dione and examination of their spectroscopic and antimicrobial properties. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 61–73. [In Persian]
30. F. Ashouri Mirsadeghi, E. Moradi Rufchahi, S. Zarrabi, Synthesis, spectroscopic evaluation and density functional theory calculation of some new azo dyes based on 5-chloro-8-hydroxyquinoline. *J. Color Sci. Tech.*, 15(2022), 329–342. [In Persian]
31. M. Sadeghpour, A. Olyaei, A. Adl, 4-Aminocoumarin derivatives: synthesis and applications. *New J. Chem.* 45 (2021) 5744–5763.
32. I. C. Ivanov', S. K. Karagiosov, I. Manolov, Synthesis of 4-(Monoalkylamino)-coumarins. *Arch. Pharm. (Weinheim)* 324 (1991), 61–62.
33. B. Đ. Božić, A. S. Alimmari, D. Ž. Mijin, N. V. Valentić, G. S. Ušćumlić, Synthesis, structure and solvatochromic properties of novel dyes derived from 4-(4-nitrophenyl)-3-cyano-2-pyridone. *J. Mol. Liq.* 196 (2014), 61–68.
34. C. Toro, A. Thibert, L. de Boni, A. E. Masunov, F. E. Hernandez, Fluorescence Emission of Disperse Red 1 in Solution at Room Temperature. *J. Phys. Chem.* B112 (2008) 929–937.
35. I. Sıdır, E. Taşal, Y. Gülseven, T. Gungor, H. Berber, C. Öğretir, Studies on solvatochromic behavior of some monoazo derivatives using electronic absorption spectra. *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009), 5267–5273.
36. Y. G. Sıdır a, , I Sıdır a, H. Berber b, E. Tasal, An experimental study on relationship between hammett substituent constant and electronic absorption wavelength of some azo dyes. *BEU J SCI & TECHNOL.* 1 (2011), 7–11.

#### How to cite this article:

E. Moradi Rufchahi, A. Gholizade Eshkalak, A. Kamalipour Shiraz, S. Ghorbani Vajargahi, Spectroscopic Evaluation of Azo Coupling Reaction of 4-Aminocoumarin with Aryl Diazonium Chloride Salts: Exclusive Formation of Hydrazone Products. *J. Color Sci. Tech.* 16, 4(2023), 359–372.

**DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.7.5**