



DOI: 10.22034/ijche.2021.282258.1106



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.120.6.6

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

## Synthesis of Azo Dyes Based on Naphthols, Xanthenes, and Hydroxy Coumarins in the Presence of Nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H

**B. Baghernejad**

Assistant Professor of Chemistry, Payame Noor University

Email: bitabaghernejad@yahoo.com

### Abstract

*In recent decades, organic dye chemistry has advanced greatly due to the use of dyes in various fields such as electronic devices, linear and nonlinear optics, printing and duplication, sensors and biomedical applications. In the present study, the synthesis of azo dyes based on naphthols, xanthenes and hydroxy coumarins in the presence of nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H catalyst was investigated. Avoid harmful solvents for the environment, mild conditions, high speed and short reaction time, simplicity of working up process; high efficiency and purity of the synthesized derivatives and recoverable catalyst utilization were the advantages of the proposed method. The structure of the synthesized compounds was determined by comparing their physical properties with reported and using IR and HNMR spectroscopy data.*

Received: 20 April 2021

Accepted: 31 July 2021

Page Number: 70-91

### Keywords:

Synthesis of Azo Dye  
Nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H,  
Naphthol,  
Xanthen,  
Coumarin

### Please Cite this Article Using:

Baghernejad, B., "Synthesis of Azo Dyes Based on Naphthols, Xanthenes, and Hydroxy Coumarins in the Presence of Nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 120, pp. 70-91, In Persian, (2022).



## کاتالیزگر نانو زیر کونیا سولفوریک اسید به عنوان کاتالیزور قابل بازیافت در همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه زانتن ها و هیدروکسی کومارین ها

بیبا باقرنژاد

استادیار شیمی، دانشگاه پیام نور

پیام نگار: bitabaghernejad@pnu.ac.ir

### چکیده

در دهه های اخیر، شیمی رنگ های آلی پیشرفت زیادی کرده که دلیل آن کاربرد رنگ ها در زمینه های مختلف مانند دستگاه های الکترونیکی، اپتیک های خطی و غیر خطی، چاپ و تکثیر، حسگرها و کاربردهای زیست پزشکی است. در تحقیق حاضر، همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول ها، زانتن ها و هیدروکسی کومارین ها در حضور کاتالیست نانو زیر کونیا سولفوریک اسید بررسی شده است. پرهیز از به کارگیری حلال های مضر برای محیط زیست، شرایط ملایم، سرعت بالا و زمان کوتاه واکنش، سادگی روند جداسازی محصولات، بازده و خلوص بالای مشتقات همنهشت شده از برتری های روش ارائه شده است. هم چنین کاتالیزور قابل بازیافت بود و در پنج مرحله به کار رفت. روش انتخاب شده برای همنهشت مواد رنگزا در حضور کاتالیست زیر کونیا سولفوریک اسید برای تمام مشتقات با گروه های الکترون دهنده و الکترون کشنده با بازده خوب قابل انجام است (۹۸-۸۸٪). همان طور که در جدول های (۹-۷) دیده شده این پژوهش در مقایسه با روش های قبلی با بازده بالاتر و زمان کوتاه تر انجام شده است. ساختار ترکیبات همنهشت شده با مقایسه خواص فیزیکی آن ها با مقادیر گزارش شده قبل و به کمک داده های طیفسنجی زیر قرمز و  $^1\text{H NMR}$  تعیین شد.

### کلیدواژه ها:

همنهشت مواد رنگزای آزو،  
نانو زیر کونیا سولفوریک اسید،  
نفتول،  
زانتن

\* تهران، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی

استناد به مقاله:

باقرنژاد، ب.، "کاتالیزگر نانو زیر کونیا سولفوریک اسید به عنوان کاتالیزور قابل بازیافت در همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه زانتن ها و هیدروکسی کومارین ها"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و یکم، شماره ۱۲۰، صص. ۷۰-۹۱، (۱۴۰۱).

## ۱. مقدمه

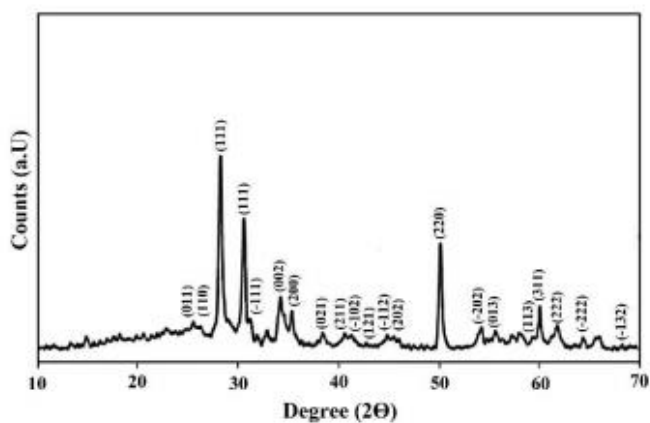
مواد رنگزای طبیعی یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های لازم برای فرایند رنگرزی سنتی و صنعتی هستند؛ بدون وجود مواد رنگزا به هیچ عنوان رنگرزی انجام نمی‌شود. در دهه‌های اخیر، شیمی رنگ‌های آلی پیشرفت زیادی کرده که دلیل آن کاربرد رنگ‌ها در زمینه‌های مختلف مانند دستگاه‌های الکترونیکی، اپتیک‌های خطی و غیر خطی، چاپ و تکثیر، حسگرها و کاربردهای زیست‌پزشکی [۱-۳] است. نمک‌های دی‌آزونیوم آروماتیک، واحدهای ساختاری مهمی در تهیه رنگ‌های آزو هستند که به وسیله دی‌آزوتاسیون آریل آمین‌ها با استفاده از نیتروس اسید همنهشت می‌شوند. روش بدون حلال با استفاده از انواع مختلف ترکیبات تثبیت‌شده بر روی اکسیدهای معدنی، مواد معدنی یا بسپارها، سبب تبدیل انتخاب‌پذیر تبدیل گروه‌های عاملی آلی به صورت انتخابی تر و کارآمدتر می‌شود [۴]. هم‌چنین می‌توان رنگ‌های آزو را در شرایط بدون حلال نیز تهیه کرد [۵]. نمک‌های دی‌آزونیوم حد واسط‌های بسیار مهمی در همنهشت ترکیبات آروماتیک هستند [۶]. از این ترکیبات به عنوان معرف‌های تجزیه‌ای، در صنعت رنگ، به عنوان داروهای شیمی درمانی [۷]، گیرنده‌های کایرال [۸]، بلورهای مایع [۹]، مواد شیشه‌ای جدید [۱۰] و ایجادکننده‌های کایرال در فتوشیمی [۱۱] استفاده می‌شود. رنگ‌های آزو بزرگ‌ترین منبع رنگ هستند 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 راه تصویربرداری از پلاک‌های آمیلوئیدی در مغز بیمار آلزایمری [۱۲] استفاده شده است، البته ترکیبات آزو قابلیت تخریب نیز دارند [۱۳]. زانتن و آنالوگ‌های آن دارای کاربرد وسیعی در صنایع پزشکی و دارویی به عنوان آنتی‌اکسیدان [۱۴]، ضد مالاریا [۱۵]، دافع حشرات [۱۶]، ضد لوسمیک [۱۷]، ضد مالاریا [۱۸]، ضد درد [۱۹]، ضد باکتری و ضد قارچ [۲۰]، ضد ویروس [۲۱]، ضد درد، ضد التهاب [۲۲] ضد HIV [۲۳] و ضد سرطان [۲۴] هستند. هم‌چنین از این ترکیبات در رنگ‌ها و به عنوان حسگرهای لومینسانس (لیانندگی) استفاده می‌شود. به طور کلی، رنگ‌های زانتن دارای خصوصیات مناسبی از قبیل حلالیت زیاد در آب، پایداری نوری زیاد، بازده کوانتومی فلورسانس (شارندگی) بالا و ضریب خاموشی مولی بالا هستند و از آن‌ها به عنوان هسته فلورسانسی برای ردیاب‌های فلورسنت که در طول موج نشر نسبتاً بزرگ کار می‌کنند،

استفاده می‌شود [۲۵]. واکنش جفت‌شدن آزویی، روش مهمی برای همنهشت ترکیبات آزو است؛ زیرا می‌توان از ترکیبات دی‌آزو و جفت‌کننده‌های متنوعی استفاده و طیف عظیمی از ترکیبات آزو را تولید کرد [۲۶]. از آنجایی که همنهشت 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، به‌تازگی از اسیدهای جامد ناهمگن مختلف به منظور تهیه رنگ‌های آزو استفاده شده است [۲۷]. اگرچه معمولاً بازده این محصولات همنهشت‌شده رضایت بخش است؛ اما استفاده از مواد نانو ساختار به دلیل خاصیت فیزیکی و شیمیایی خاص در سال‌های اخیر بسیار با استقبال روبه‌رو شده است. طی چند دهه گذشته، نانوذرات فلزی به دلیل کاربردهای بالقوه به عنوان کاتالیزور، طرفداران بسیاری یافته‌اند [۲۸، ۲۹]. نسبت سطح به حجم بالای نانوذرات فلزی، سبب فعالیت بالای آنان می‌شود.

۴- هیدروکسی کومارین یکی از اجزای مهم در بسیاری از محصولات طبیعی و همنهشتی است که دارای فعالیت‌های زیست‌شناختی گسترده [۳۰] از جمله ضد انعقاد خون [۳۱]، ضد اسپاسم [۳۲] و ضد HIV است [۳۳]. هم‌چنین از این ماده به عنوان معرف تجزیه‌ای به طور گسترده استفاده می‌شود [۳۴]. فعالیت شیمیایی و دارویی مشتقات ۴- هیدروکسی کومارین به دلیل فعالیت زیست‌شناختی متنوع از جمله ضد انعقاد، ضد باکتری، ضد قارچ، ضد سرطان، ضد التهابی، ضد ویروسی، آنتی‌اکسیدان و ضد درد، مورد توجه شیمی دارویی قرار گرفته است. رنگ‌های حاوی اجزای دی‌آزوی هتروسیکل، به دلیل قدرت رنگرزی بالا و درخشندگی زیاد طرفدار پیدا کرده است. رنگ‌های هیدروکسی آزو به دلیل کاربرد گسترده در زمینه‌های گوناگون شیمی دارویی و صنایع رنگرزی، پرکاربردترین نوع از مواد رنگرزی هستند. از این ترکیبات به طور عمده برای رنگ کردن بسترها در مطالعات زیست‌شناختی و پزشکی و هم‌چنین در زمینه اپتیک غیرخطی و دستگاه‌های ذخیره‌سازی نوری استفاده می‌شود.

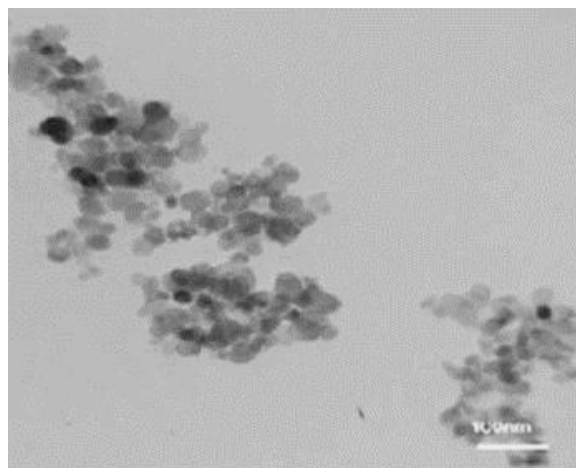
کاتالیزگرهای نانو کاربردهای فراوانی در همنهشت‌های اخیر ایفا می‌کنند [۳۵-۳۷] و با توجه به اهمیت ترکیبات روش‌های مختلفی برای تهیه آن‌ها ابداع شده است [۳۸-۴۲]. در روش‌های معمولی همنهشت رنگ‌های آزو، به شرایط خاصی نیاز است و محدودیت‌هایی از قبیل سمیت زیاد، خوردگی، ضایعات کاتالیزوری،





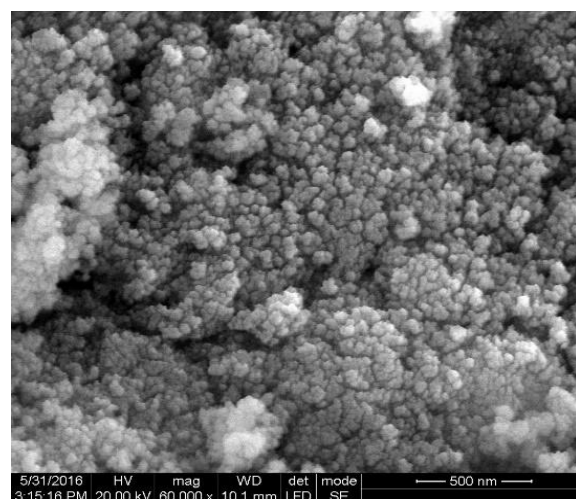
شکل ۱. طیف ایکس آر دی کاتالیزور نانو زیرکونیا سولفوریک اسید.

Figure 1. XRD Spectra of nano- ZrO<sub>2</sub> sulfuric acid.



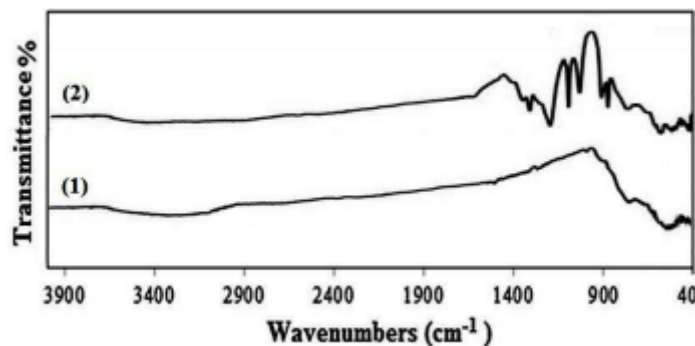
شکل ۲. طیف تی ای ام کاتالیزور نانو زیرکونیا سولفوریک اسید.

Figure 2. TEM Spectra of Nano-ZrO<sub>2</sub> sulfuric acid.



شکل ۳. طیف اس ای ام کاتالیزور نانو زیرکونیا سولفوریک اسید.

Figure 3. SEM Spectra of Nano-ZrO<sub>2</sub> sulfuric acid.



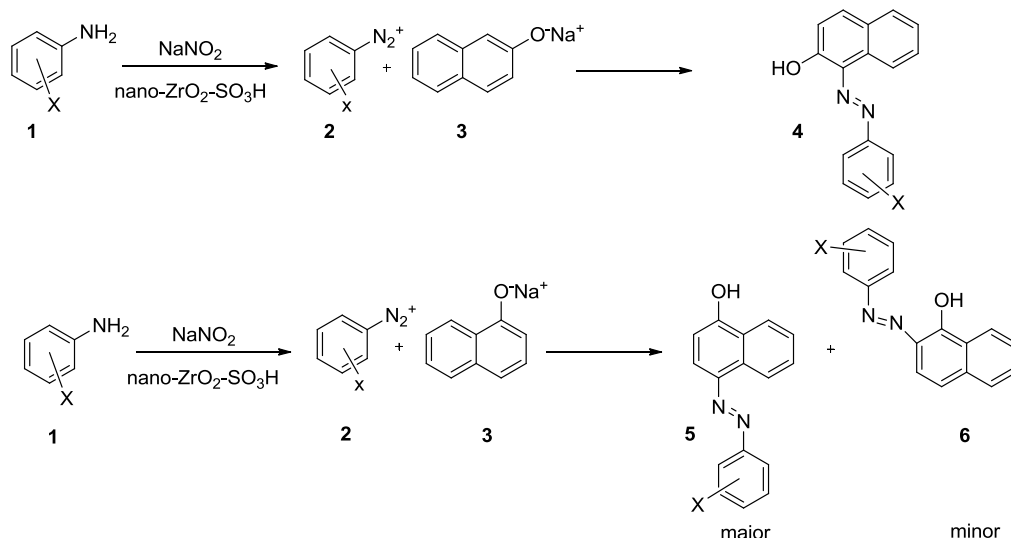
شکل ۴. طیف اف تی آر آی کاتالیزور نانو زیر کونیا سولفوریک اسید.

Figure 4. FTIR Spectra of Nano-ZrO<sub>2</sub> sulfuric acid.

پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۶:۱ پی گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش با آب مقطر (۳×۱۰ میلی لیتر) و سپس با استون (۳×۵ میلی لیتر) شسته می شود. محصول حاصل از ۲- نفتول در اتانول نوبلور می شود. دو محصول حاصل از ۱- نفتول ابتدا به وسیله ستون کروماتوگرافی با استفاده از مخلوطی از حلال های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۹:۱، جداسازی و سپس هر کدام در اتانول نوبلور می شوند (شکل ۵)). نتایج مربوط به آزمایش انجام شده در جدول (۱) آمده و رنگ رسوبات قرمز است.

۲-۳ روش عمومی همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول در حضور نانو زیر کونیا سولفوریک اسید

۱ میلی مول آمین آروماتیک با ۲ میلی مول سدیم نیتريت در هاون ساییده می شود تا یک مخلوط همگن حاصل شود، سپس مقدار ۵۰ میلی گرم کاتالیزگر نانو زیر کونیا سولفوریک اسید به مخلوط اضافه و ده دقیقه هم زده می شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی گیری شد. بعد از کامل شدن واکنش، مخلوطی از ۱ میلی مول ۱- نفتول یا ۲- نفتول که در ۲ میلی لیتر سود ده درصد حل شده به آن اضافه و به مدت ده دقیقه هم زده می شود. میزان



شکل ۵. همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول در حضور نانو زیر کونیا سولفوریک اسید.

Figure 5. Synthesis of Azo Dyes Based on Naphthols in the Presence of nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.

جدول ۱. نتایج هم‌نهشت مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول در حضور نانو زیرکونیا سولفوریک اسید.

Table 1. Results of synthesis of Azo Dyes Based on Naphthols in the Presence of nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.

Entry	Primary Substance	X substituted (° C)	Product	Observed Melting Point (° C)	Theory Melting Point (° C)	Yields (%)
1	1-naphthol	H	7	208-210	207-209[44]	96
2	1-naphthol	4-methyl	8	212-213	211-213[44]	95
3	1-naphthol	4-methoxy	9	172-173	173-175[44]	95
4	1-naphthol	4-chloro	10	230-232	229-231	98
5	1-naphthol	4-nitro	11	190-191	188-190	97

Entry	Primary Substance	X substituted (° C)	Product	Observed Melting Point (° C)	Theory Melting Point (° C)	Yields (%)
6	1-naphthol	H	12	134-136	133-134[44]	95
7	2-naphthol	4-met	13	134-136	132-134[44]	94
8	2-naphthol	4-methoxy	14	141-142	139-141[44]	94
9	2-naphthol	2-nitro	15	204-206	203-205[44]	96
10	2-naphthol	4-Chloro	16	166-167	165-166[44]	96

بازدهه‌ها از راه اندازه‌گیری وزنی به دست آمده است.



اطلاعات طیفی دو ترکیب همزهشت شده منتخب

ترکیب شماره ۷:

FT-IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3295 (O-H), 1621 (C=C), 1583 ( $\text{NO}_2$ ), 1476 (N=N), 1322 ( $\text{NO}_2$ ), 1217 (C-O);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d (ppm):  $\delta$  = 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. Mass spectra: 249 ( $M^+ + 1$ , 22), 248 ( $M^+$ , 95), 171 (25), 144 (14), 145 (88), 115 (59), 77 (31), 51 (10) m/z.

ترکیب شماره ۱۱:

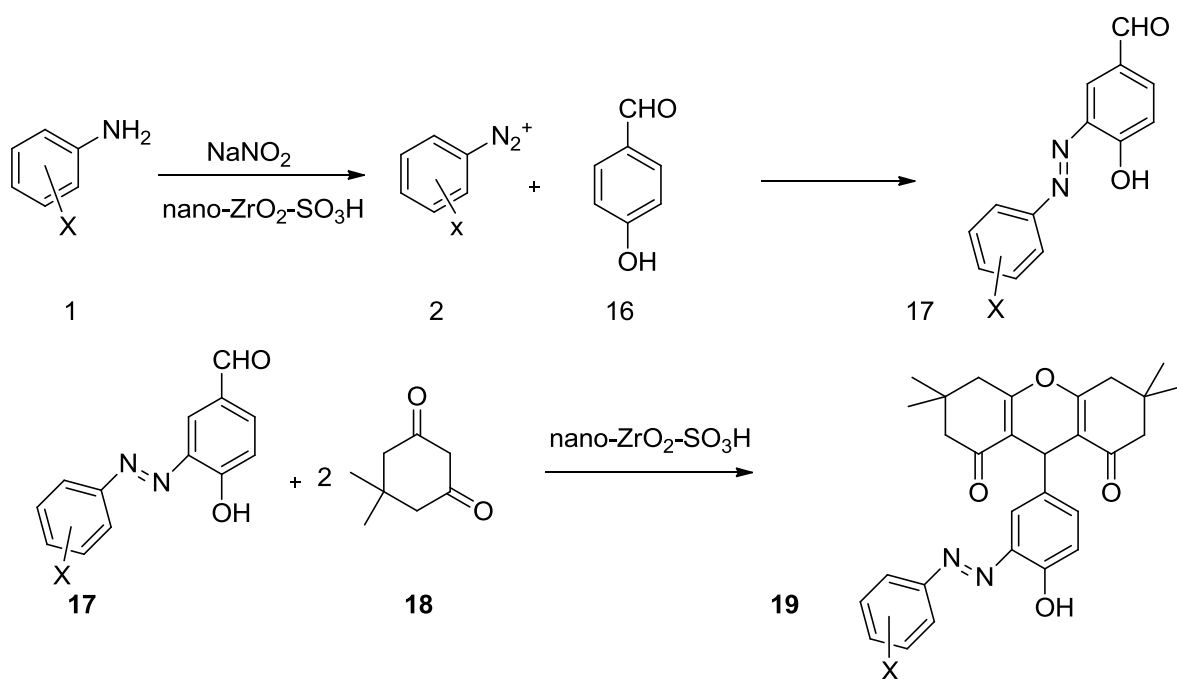
FT-IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3325 (O-H), 1622 (C=C), 1465 (N=N), 1235 (C-O);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d (ppm): 8.53 (s, 1H), 8.4 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 8.33 (d,  $J$  = 8.41 Hz, 2H), 8.09 (d,  $J$  = 9.6 Hz, 1H), 7.77 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 7.58 (t,  $J$  = 9.2 Hz, 1H), 7.42 (t,  $J$  = 9.2 Hz, 1H), 7 (d,  $J$  = 8.41 Hz, 2H), 6.7 (d,  $J$  = 9.6 Hz, 1H) ppm; mass spectra: 294 ( $M^+ + 1$ , 10), 293 ( $M^+$ , 48), 263 (12), 171 (10), 143 (92), 115 (61), 92 (17), 76 (9), 65 (12) m/z.

می شود تا یک مخلوط همگن حاصل شود؛ سپس ۵۰ میلی گرم کاتالیزگر نانو زیرکونیا سولفوریک اسید به مخلوط اضافه و ده دقیقه هم زده می شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی گیری شد. بعد از کامل شدن واکنش، ۱ میلی مول ۴-هیدروکسی بنزالدهید به آن اضافه و در ۵ میلی لیتر اتانول رفلکس می شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط آب اضافه و رسوب حاصل، صاف و در اتانول نوبلور می شود. به محصول ۲ میلی مول دیمدون، ۵۰ میلی گرم کاتالیزگر نانو زیرکونیا سولفوریک اسید، اضافه و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس هم زده می شود. بعد از کامل شدن واکنش، به مخلوط ۱۰ میلی لیتر اتانول داغ، اضافه و صاف می شود و به حلال زیرصافی آب مقطر، اضافه و رسوب صاف شده و در اتانول نوبلور می شود (شکل (۶)). نتایج مربوط به آزمایش انجام شده در جدول (۲) آورده شده است. رنگ رسوبات زرد تا قهوه ای است.

۲-۴ روش عمومی همزهشت مواد رنگزای آزو بر پایه زانتن در

حضور نانو زیرکونیا سولفوریک اسید

۱ مول آمین آروماتیک با ۲ میلی مول سدیم نیتريت در هاون ساییده

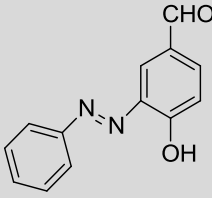
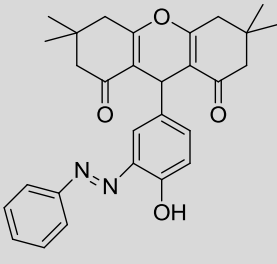
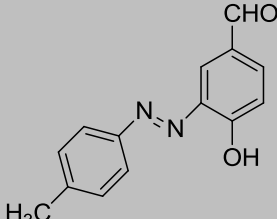
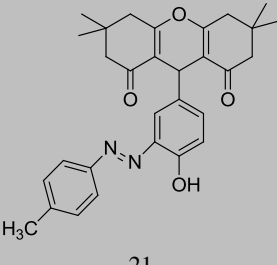
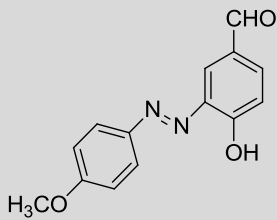
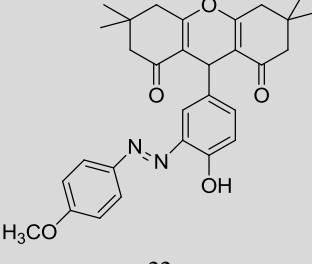
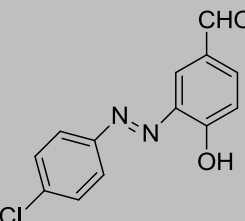
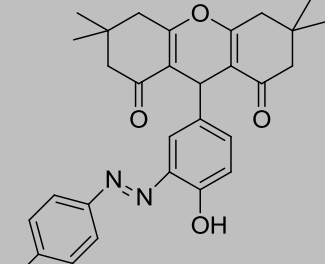
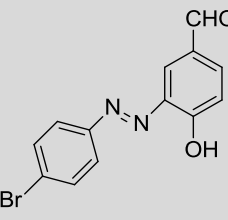
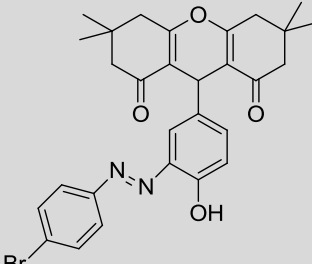


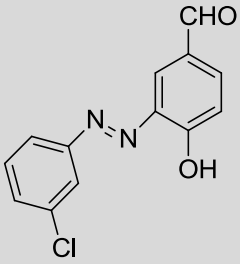
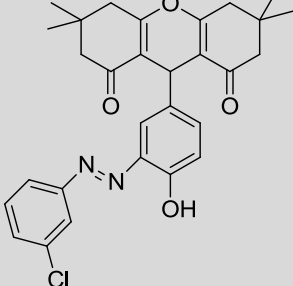
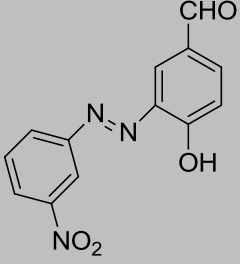
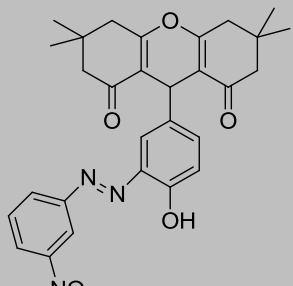
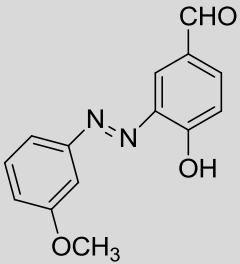
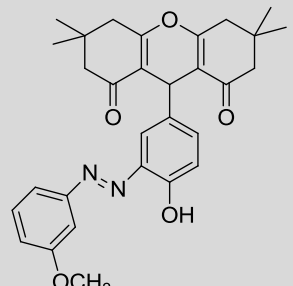
شکل ۶. همزهشت مواد رنگزای آزو بر پایه زانتن در حضور نانو زیرکونیا سولفوریک اسید.

Figure 6. Synthesis of Azo Dyes Based on Xanthenes in the Presence of nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.

جدول ۲. نتایج هم‌نهشت مواد رنگزای آزو بر پایه زانتن در حضور نانو زیر کونیا سولفوریک اسید.

Table 2. Results of synthesis of Azo Dyes Based on Xanthenes in the Presence of nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.

Entry	Primary Substance	Product	Time (h)	Observed Melting Point (°C)	Theory Melting Point (°C)	Yield (%)
1		 20	1	188-190	186-188[47]	91
2		 21	1	172-174	171-172[47]	90
3		 22	1	263-264	262-264[47]	91
4		 23	1	287-289	285-287[47]	94
5		 24	1	289-291	287-289[47]	94

Entry	Primary Substance	Product	Time (h)	Observed Melting Point (° C)	Theory Melting Point (° C)	Yield (%)
6		 25	1	274-276	273-275[47]	92
7		 26	1	264-266	265-267[47]	94
8		 27	1	256-258	253-255[47]	91

بازدها از راه اندازه گیری وزنی به دست آمده است.

Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 7.6 and 1.6 Hz, 1H), 7.79-7.85 (m, 4H), 10.67 (s, 1H) ppm; Anal. Calcd. for C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 68.97; H, 5.79; N, 5.55; Found: C, 68.94; H, 5.74; N, 5.53.

ترکیب شماره ۲۴:

FT-IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3441 (O-H), 1722 (C=O), 1587 (C=N), 1449 (N=N), 1218 (C-O); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) d

اطلاعات طیفی دو ترکیب هم نهشت شده منتخب:

ترکیب شماره ۲۳:

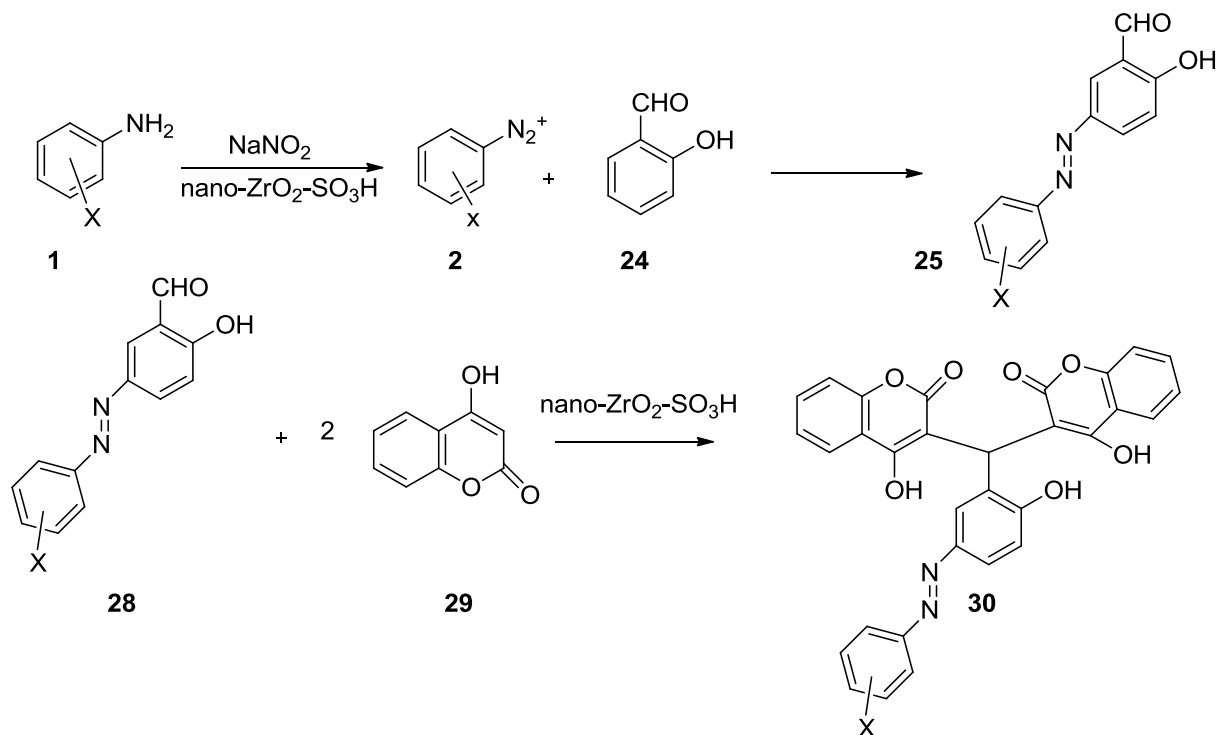
FT-IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3433 (O-H), 1711 (C=O), 1581 (C=N), 1441 (N=N), 1222 (C-O); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) d (ppm): 0.96 (s, 6H), 1.04 (s, 6H), 2.07 (dd, J = 16.0 and 4.0 Hz, 2H), 2.29 (dd, J = 16.0 and 4.0 Hz, 4H), 2.52 (d, J = 12.0 Hz, 4H), 4.67 (s, 1H), 6.82 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 1.6

به نسبت ۳:۱ پی گیری شد. بعد از کامل شدن واکنش، یک میلی مول سالیسیل آلدهید به آن اضافه و در ۵ میلی لیتر اتانول رفلاکس می شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۶:۱ پی گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط آب اضافه و رسوب حاصل، صاف و در اتانول نوبلور می شود. به محصول ۲ میلی مول ۴- هیدروکسی کومارین و ۵۰ میلی گرم کاتالیزگر نانو زیر کونیا سولفوریک اسید، اضافه و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس هم زده می شود. بعد از کامل شدن واکنش، به مخلوط ۱۰ میلی لیتر اتانول داغ، اضافه و صاف می شود و به حلال زیر صافی آب مقطر اضافه کرده، رسوب صاف شده و در اتانول نوبلور می شود. (شکل ۷). نتایج مربوط به آزمایش انجام شده در جدول (۳) آورده شده است. رنگ رسوبات قرمز است.

(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; Anal. Calcd. for  $C_{29}H_{29}BrN_2O_4$ : C, 63.39; H, 5.32; N, 5.10; Found: C, 63.35; H, 5.29; N, 5.03.

## ۲-۵ روش عمومی همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه هیدروکسی کومارین در حضور نانو زیر کونیا سولفوریک اسید

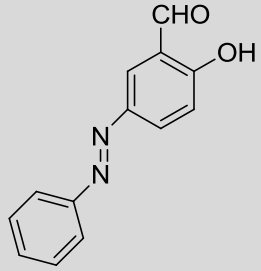
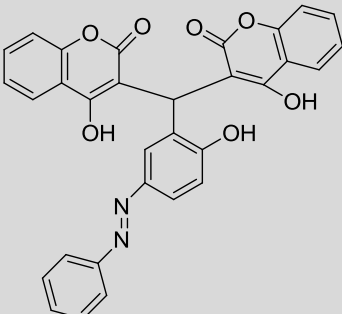
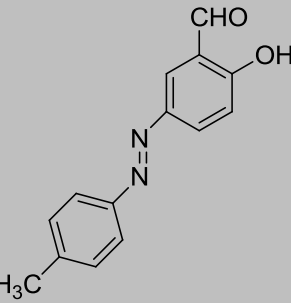
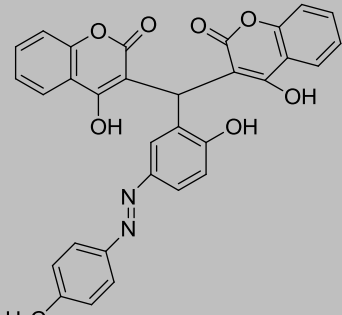
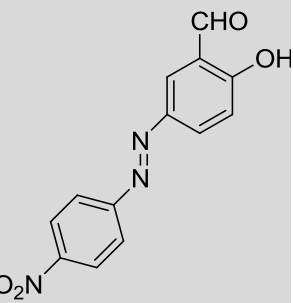
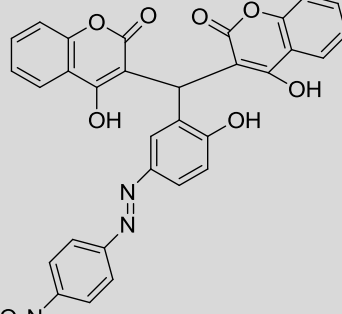
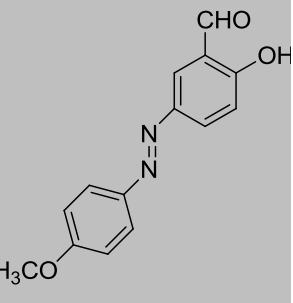
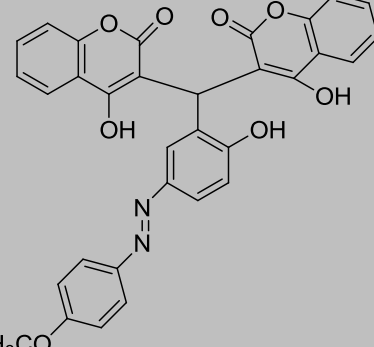
۱ میلی مول آمین آروماتیک با ۲ میلی مول سدیم نیتريت در هاون ساییده می شود تا یک مخلوط همگن حاصل شود، سپس ۵۰ میلی گرم کاتالیزگر نانو زیر کونیا سولفوریک اسید به مخلوط، اضافه و ده دقیقه هم زده می شود. میزان پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال های اتیل استات و n-هگزان

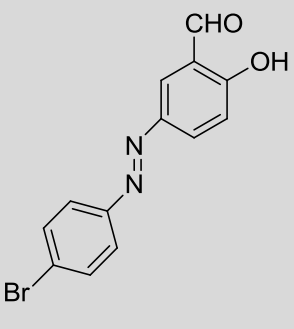
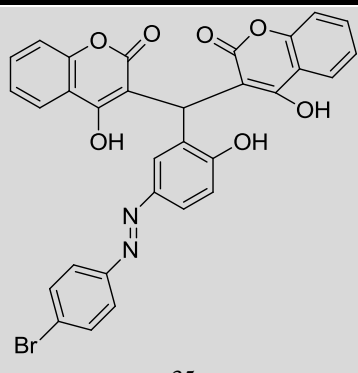
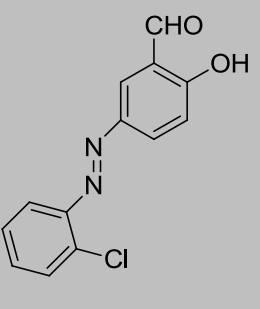
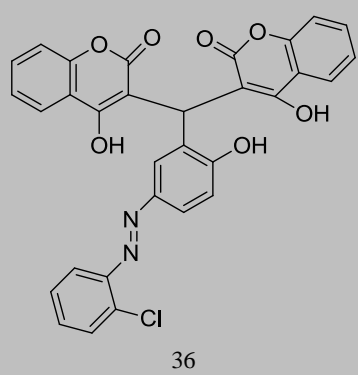
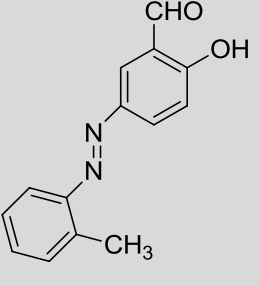
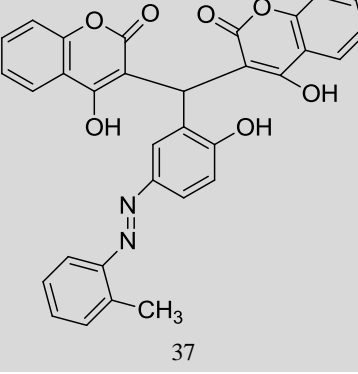
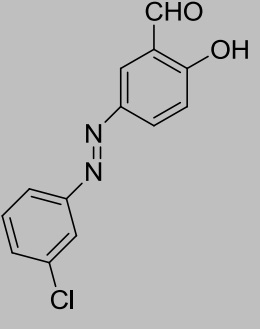
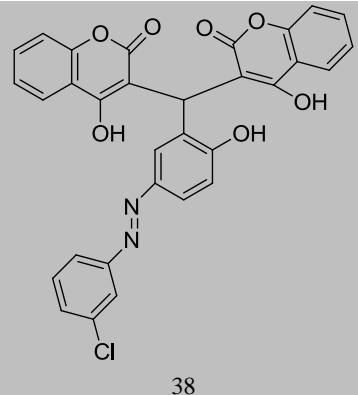


شکل ۷. همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه هیدروکسی کومارین در حضور نانو زیر کونیا سولفوریک اسید.  
Figure 7. Synthesis of Azo Dyes Based on Hydroxy Coumarins in the Presence of  $nano-ZrO_2-SO_3H$ .

جدول ۳. نتایج هم‌نهشت مواد رنگزای آزو بر پایه هیدروکسی متان در حضور نانو زیرکونیا سولفوریک اسید.

Table 3. Results of synthesis of Azo Dyes Based on Hydroxy Coumarins in the Presence of nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.

Entry	Primary Substance	Product	Time(h)	Yield (%)
1		 31	1	94
2		 32	1	90
3		 ۳۳	1	96
4		 34	1	91

Entry	Primary Substance	Product	Time(h)	Yield (%)
5		 35	1	96
6		 36	1	96
7		 37	1	91
8		 38	1	95

بازدها از راه اندازه گیری وزنی به دست آمده است.

اطلاعات طیفی دو ترکیب هم‌نهشت‌شده منتخب

ترکیب شماره ۳۱:

FT-IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3422 (N-H), 1675 (C=O), 1473 (N=N), 1227 (C-O); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) d (ppm): 1H NMR (400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): d 6.39 (s, 1H, CH), 6.90 (d, 1H, J ¼ 8.4 Hz, ArH), 7.22-7.29 (m, 4H, ArH), 7.34-7.48 (m, 5H, ArH), 7.62 (d, 1H, J ¼ 8.4 Hz, ArH), 7.74 (d, 2H, J ¼ 8.0 Hz, ArH), 7.96-7.98 (m, 3H, ArH).

ترکیب شماره ۳۲:

(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3418 (N-H), 1683 (C=O), 1465 (N=N), FT-IR (s, CDCl<sub>3</sub>) d (ppm): d 2.39 1219 (C-O); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.45 (s, 1H, CH), 6.85 (d, 1H, J ¼ 7.2 Hz, ArH), (m, 2H, ArH), 7.16-7.19 (m, 4H, ArH), 7.32-7.39 6.93-7.01 (d, 1H, J ¼ 8.0 Hz, ArH), 7.58 (d, 1H, J (m, 3H, ArH), 7.54 J ¼ 8.0 Hz, ArH), 8.06 (s, 1H, ¼ 8.0 Hz, ArH), 7.98 (d, 2H, ArH)

### ۳. بحث و نتایج

برای بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور واکنش سنتز ترکیب ۳۱ به‌عنوان نمونه انتخاب شد؛ جدول (۴) نتایج آزمایش انجام‌شده را برای بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور در حضور مقادیر مختلف کاتالیزور نانو زیرکونیا سولفوریک اسید نشان می‌دهد. نتایج ارائه‌شده در جدول نشان می‌دهد که مقدار ۰/۰۵ گرم (۰/۰۲۱۳ مول درصد) از کاتالیزور نانو زیرکونیا سولفوریک اسید بهترین عمل‌کرد را از نظر بازده داشته است. همان‌طور که از بازده‌ها پیداست با افزایش مقدار کاتالیزور از ۰/۰۵ به ۰/۱ گرم، تغییری در بازده حاصل نمی‌شود؛ یعنی افزایش کاتالیزور تأثیری در افزایش بازده واکنش ندارد و بنابراین مقدار ۰/۰۵ گرم مقدار مناسب و بهینه برای کاتالیزور است. برای انتخاب حلال واکنش سنتز ترکیب ۳۱ با حلال‌های مختلفی انجام شده که نتایج در جدول (۵) درج شده است. این آزمایش‌ها نتایج بهتری را در حلال اتانول به دست آورد.

جدول ۴. مقدار بهینه‌سازی کاتالیزور نانو زیرکونیا سولفوریک اسید.

Table 4. Optimization value of nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H catalyst.

Entry	Product	Amount of Catalyst(g)	Yield(%)
1	<p style="text-align: center;">31</p>	0.02	77
2		0.03	81
3		0.05	91
4		0.1	91

بازده‌ها از راه اندازه‌گیری وزنی به دست آمده است.

جدول ۵. واکنش انتخاب حلال مناسب در حضور نانو زیر کونیا سولفوریک اسید با حلال‌های مختلف.

Table 5. Selection of suitable solvent in the presence of nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H with different solvents.

Entry	Solvent	Time(min)	Yield(%)
1	water	1	87
2	acetonitrile	1	88
3	methylene chloride	1	70
4	methanol	1	83
5	ethanol	1	91
6	Solvent-free	1	85

بازدها از راه اندازه‌گیری وزنی به دست آمده است.

سولفوریک اسید بازیابی شده، واکنش مذکور در حضور کاتالیست بازیابی شده پنج مرتبه دیگر استفاده شد. نتایج به دست آمده حاکی از نداشتن تغییر قابل ملاحظه در توان کاتالیزوری نانو زیر کونیا سولفوریک اسید بود.

از نقاط قوت این تحقیق قابلیت بازیابی کاتالیست نانو زیر کونیا سولفوریک اسید است. پس از اتمام واکنش، نانو زیر کونیا سولفوریک اسید با صاف کردن از مخلوط واکنش، جداسازی و با حلال دی‌اتیل اتر شسته شد و به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. به منظور بررسی توان کاتالیستی مجدد نانو زیر کونیا

جدول ۶. نتایج بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور در سنتر ترکیب ۳۱.

Table 6. Results of reuse of the nano nano-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H for synthesis of (31 compound).

Number of Use	Yield(%)
1	90
2	90
3	88
4	87
5	85

بازدها از راه اندازه‌گیری وزنی به دست آمده است.



مقایسه با سایر روش‌ها، واکنش در زمان کمتر و بازده بالاتر انجام می‌شود (جدول (۷)).  
همین‌طور برای پی‌بردن به برتری این کاتالیزور، درمقایسه با کاتالیست‌های دیگر، همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول نیز بررسی شد و همان‌طور که در جدول (۸) پیداست، بهترین بازده ۹۶٪ و کمترین زمان ۳۰ دقیقه در حضور کتالیزور زیرکونیا سولفوریک اسید به دست آمده است، که در مقایسه با سایر روش‌ها، واکنش در زمان کمتر و بازده بالاتر انجام می‌شود (جدول (۸)).

به‌منظور پی‌بردن به برتری این کاتالیزور، در مقایسه با کاتالیست‌های دیگر، همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه هیدروکسی متان بررسی شد و زمان و بازده واکنش با یکدیگر مقایسه شد. چنان‌که که در جدول (۶) نشان داده شده، روش‌های قبلی که برای همنهشت مواد رنگزا ارائه شده بودند، هر یک دارای مشکلاتی مانند طولانی‌بودن زمان واکنش و بهره‌پایین واکنش بودند. در روش حاضر واکنش در حضور کاتالیست زیرکونیا سولفوریک اسید در زمان کوتاه ۶۰ دقیقه و بهره‌واکنش بالای ۹۴٪ انجام می‌گیرد، که در

جدول ۷. مقایسه همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه هیدروکسی متان در حضور کاتالیست‌های مختلف.

Table 7. Comparison of various catalysts for the synthesis of Azo Dyes Based on Hydroxy Coumarins.

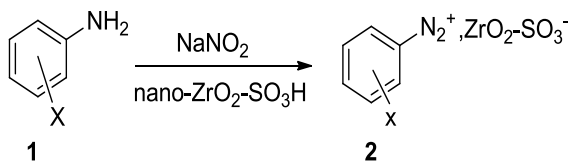
Entry	Catalyst	Yield(%)	Time
1	Without catalyst[49]	45	48h
2	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> [49]	52	12h
3	Nano SiO <sub>2</sub> [49]	65	360min
4	p-TSA[49]	63	12h
5	Cu(OAc) <sub>2</sub> [49]	60	12h
6	[BMIm]OH[49]	80	120min
7	[BMIm]Br[49]	70	120min
8	Nano-ZrO <sub>2</sub> sulfuric acid	94	60min

جدول ۸. مقایسه همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول در حضور کاتالیست‌های مختلف.

Table 8. Comparison of various catalysts for the synthesis of Azo Dyes Based on Naphthols.

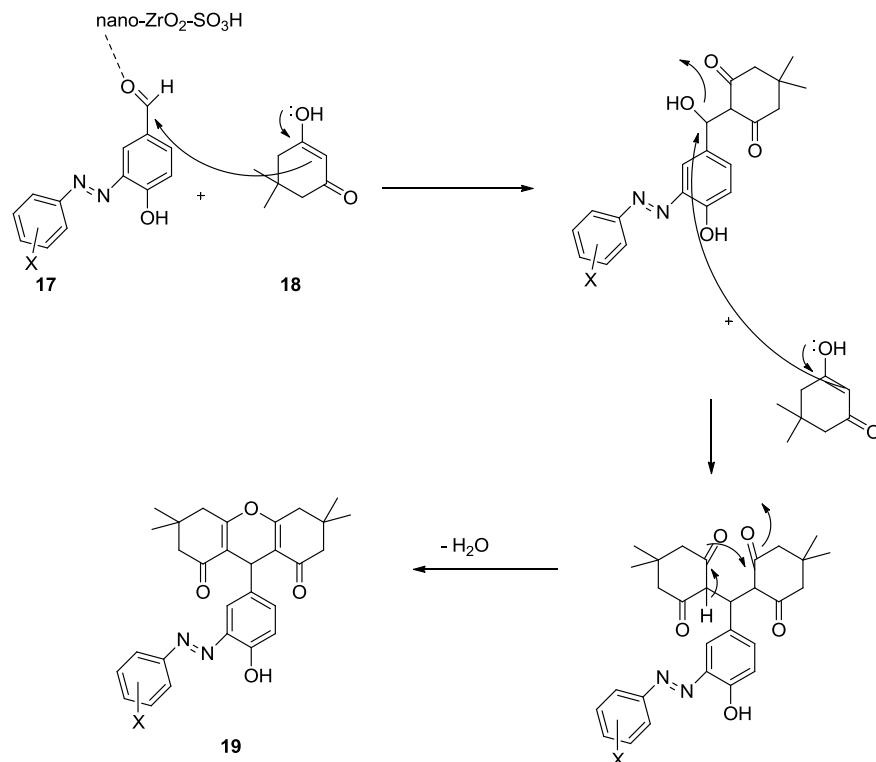
Entry	Catalyst	Yield(%)	Time
1	Silica/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [50]	83	120min
2	Nano SiO <sub>2</sub> -CrO <sub>3</sub> H[51]	80	120min
3	HCl/NaNO <sub>2</sub> [52]	67	90min
4	[H-NMP]HSO <sub>4</sub> [53]	88	90min
5	Nano-SCA[54]	90	60min
6	Nano-SPA[55]	85	30min
7	Nano-ZrO <sub>2</sub> sulfuric acid	96	30min

باعث می‌شود که نمک‌های آریل دیازونیوم در حضور زیرکونیا سولفوریک اسید پایدار و غیرقابل انفجار شوند و بتوانند در دمای اتاق با نفتول‌ها واکنش دهند و محصولات با بازده بالا تهیه کنند (شکل ۸)).



شکل ۸. تولید نمک‌های آریل دیازونیوم.  
 Figure 8. Synthesis of Aryl diazonium salt.

در واکنش همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه زانتن، کاتالیست نانو زیرکونیا سولفوریک اسید به دلیل داشتن اوربیتال خالی نقش اسید لوویس دارد و گروه کربونیل آلدهید را فعال می‌کند تا حمله هسته دوستی دیمدون توتومریزه شده با سرعت بیشتری پیش رود. حد واسط حاصله پس از حمله مجدد دیمدون توتومریزه شده دوم و حذف آب، محصول مورد نظر را حاصل می‌کند (شکل ۹) [۵۷].



شکل ۹. سازوکار همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه زانتن.  
 Figure 9. Mechanism of synthesis of Azo Dyes Based on Xanthenes.

فقط یک مقاله برای همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه زانتن انجام شده و مقالات دیگری برای بررسی موجود نیست و بنابراین فقط مقایسه بین همین مقاله انجام گرفته است. در ضمن در این پژوهش از تابش فراصوت استفاده نشده؛ ولی در مقاله پیشین از تابش فراصوت استفاده شده و این از برتری‌های روش کاربردی این پژوهش است، همچنین بازده واکنش نیز در مقایسه با روش قبلی بالاتر و زمان کوتاه‌تر است (جدول ۹)).

جدول ۹. مقایسه همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه زانتن در حضور کاتالیست‌های مختلف.

Table 9. Comparison of various catalysts for the synthesis of Azo Dyes Based on Xanthenes.

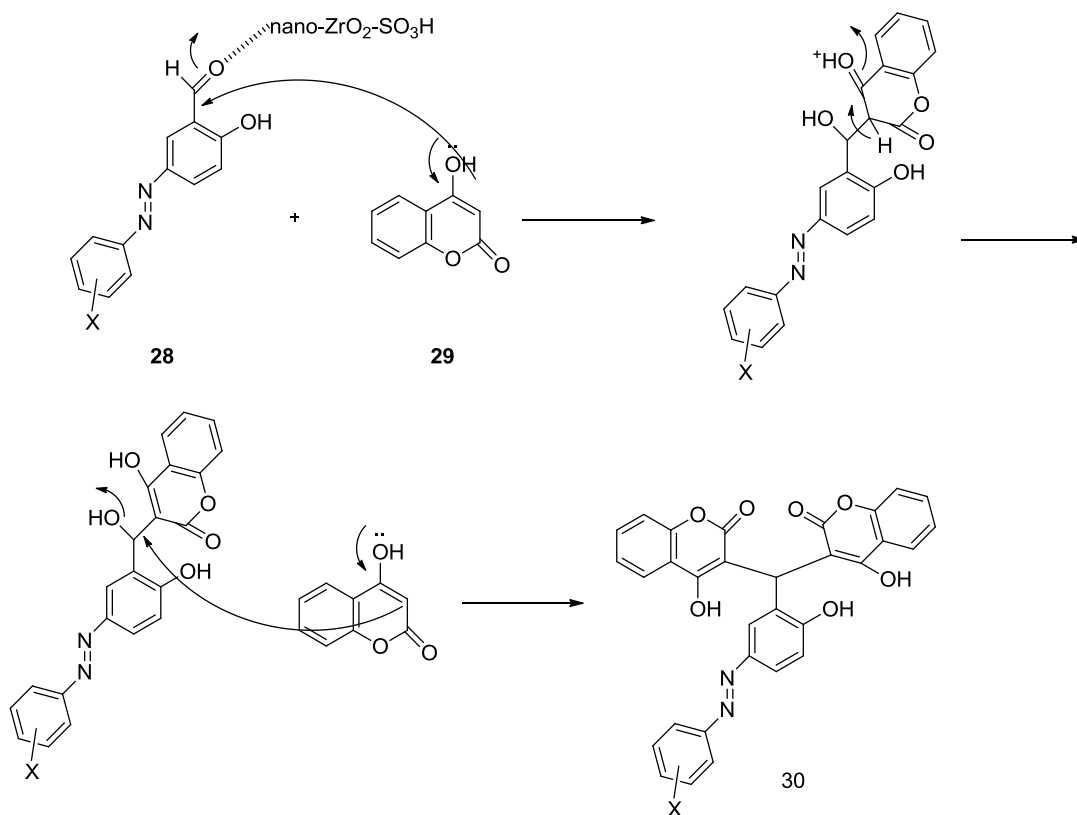
Entry	Catalyst	Yield (%)	Time
1	Nano-TiO <sub>2</sub> [56]	82	90min
2	Nano-ZrO <sub>2</sub> sulfuric acid	91	60min

### ۱-۳ سازوکار واکنش

در واکنش همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول‌ها، کاتالیزور

سرعت بیشتری پیش‌رود. حد واسط حاصله پس از سیگماتروپی ۱ و ۳ هیدروژن و حمله مجدد ۴- هیدروکسی کومارین دوم، محصول مورد نظر را حاصل می‌کند (شکل ۱۰) (۵۸).

در واکنش همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه هیدروکسی کومارین، کاتالیست نانو زیرکونیا سولفوریک اسید به دلیل داشتن اوربیتال خالی نقش اسید لوویس دارد و گروه کربونیل آلدهید را فعال می‌کند تا حمله هسته دوستی ۴- هیدروکسی کومارین با



شکل ۱۰. سازوکار همنهشت مواد رنگزای آزو بر پایه هیدروکسی کومارین.

Figure 10. Mechanism of synthesis of Azo Dyes Based on Hydroxy Coumarins.

امکان بازیابی کاتالیزور و استفاده مجدد آن از برتری‌های مهم این روش جدید است که آن را به یک روش کارآمد برای همنهشت 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، از نو استفاده می‌شود. روش انتخاب شده برای همنهشت مواد رنگزا در حضور کاتالیست زیرکونیا سولفوریک اسید برای تمام مشتقات با گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده با بازده خوب انجام پذیر است (۹۸-۸۸٪). چنان که در جدول‌های (۹-۷) دیده شده این پژوهش در مقایسه با روش‌های قبلی با بازده بالاتر و زمان کوتاه‌تر انجام شده

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از کاتالیست نانو زیرکونیا سولفوریک اسید، دسته‌ای از رنگزای آزو با بازده و خلوص بالا همنهشت شد. در مقالات گذشته فقط یک پایه در همنهشت 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 همنهشت مواد رنگزای بر پایه زانتن نیازی به استفاده از تابش فراصوت نیست؛ در صورتی که در مقاله پیشین از تابش فراصوت، استفاده و محصولات با بازده کمتری حاصل شده‌اند. انجام واکنش در شرایط سازگار با محیط زیست و

- Chemical. Communications, 9, pp. 598-599, (2003).
- [12] Węglarz-Tomczak, E., Górecki, L., "Azo dyes-biological activity and synthetic strategy", *Chemik*, 66, pp. 298-307, (2012).
- [13] Shokoofehpoor, F., Mousavi, S. H., Mohammadi, A., Zanjanchi, M. A., " $\gamma$ -CD-Functionalized  $TiO_2$  Nanoparticles For the Photocatalytic Degradation of Organic", *The Progress in Color, Colorants and Coatings Journal (pccc)*, 13, pp. 23-39, (2020).
- [14] Hay, A. E., Aumond, M. C., Mallet, S., Dumontet, V., Litaudon, M., Rondeau, D., Richomme, P., "Antioxidant xanthenes from *Garcinia vieillardii*", *Journal of Natural Products*, 67, pp. 707-709, (2004).
- [15] Zelefack, F., Guilet, D., Fabre, N., Bayet, C., Chevalley, S. V., Ngouela, S. R., Lenta, B. N., Valentin, A., Tsamo, E., Dijoux-Franca, M. G. V. "Cytotoxic and antiplasmodial xanthenes from *Pentadesma butyracea*", *Journal of Natural Products*, 72, pp. 954-957, (2009).
- [16] Khurana, J. M., Magoo, D., Aggarwal, K., Aggarwal, N., Kumar, R., Srivastava, C., "Synthesis of novel 12-aryl-8, 9, 10, 12-tetrahydrobenzo[a]xanthene-11-thiones and evaluation of their biocidal effects", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 58, pp. 470-477, (2012).
- [17] Niu, S. L., Li, Z. L., Ji, F., Liu, G. Y. Zhao, N., Liu, X. O., Jing, Y. K., Hua, H. M., "Xanthenes from the stem bark of *Garcinia bracteata* with growth inhibitory effects against HL-60 cells", *Phytochemistry*, 77, pp. 280-286, (2012).
- [18] Laphookhieo, S., Syers, J. K., Kiattansakul, R., Chantrapromma, K., "Cytotoxic and antimalarial prenylated xanthenes from *Cratogeomys cochinchinense*", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin (Tokyo)*, 54, pp. 745-747, (2006).
- [19] Liama, E. F., del Campo, C., Capo, M., Anadon, M., "Synthesis and antinociceptive activity of 9-phenyloxy or 9-acyloxy derivatives of xanthene, thioxanthene and acridine", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 24, pp. 391-396, (1989).
- [20] Omolo, J. J., Johnson, M. M., Van Vuuren, S. F., De Koning, C.B. "The synthesis of xanthenes, xanthenediones, and spirobenzofurans: their antibacterial and antifungal activity", *Bioorganic Medical Chemical Letters*. 21, pp. 7085-7088, (2011).
- [21] Jamison, J. M., Krabill, K., Hatwalkar, A., Jamison, E., Tsai, C. C., "Potentiation of the antiviral activity of poly r(A-U) by xanthenes dyes", *Cell Biology International Reports*, 14, pp. 1075-1084, (1990).
- [22] Hafez, H. N., Hegab, M. I., Ahmed-Farag, I. S., El-Gazzar, A. B. A., "A facile regioselective synthesis of novel spiro-thioxanthene and spiroxanthene-9',2-[1,3,4]thiadiazole derivatives as potential analgesic and anti-inflammatory agents", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 18, pp. 4538-4543, (2008).
- است. انجام ساده واکنش، جداسازی آسان، تشکیل نمک دی آزونیم پایدار، امکان همبند رنگینه‌های آزو در دمای محیط، استفاده از مقدار کم کاتالیست و قابلیت بازیابی آن از برتری‌های این روش است.
- ۵. تشکر و قدردانی**
- نویسنده از حمایت‌های دانشگاه پیام نور در انجام این کار تحقیقاتی بسیار سپاسگزار است.
- مراجع**
- [1] Zollinger, H., "Color Chemistry, Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments", Wiley-VCH: Weinheim, (2003).
- [2] Gregory, P., "High-Technology Applications of Organic Colorants", Plenum Press: New York, (1991).
- [3] Viscardi, G., Quagliotto, P., Barolo, C., Caputo, G., Digilio, G., Degani, I., Barni, E., "Highly bright and photostable cyanine dye-doped silica nanoparticles for optical imaging", *Dyes and Pigments*, 57, pp. 87-91, (2003).
- [4] Tanaka, K., "Solvent-free Organic Synthesis". Wiley-VCH GmbH & Co. KgaA: Weinheim, Germany. (2003).
- [5] Noroozi-Pesyan, N., Khalafy, J., Malekpoor, Z., "Diazotization of aniline derivatives and diazo Couplings in the Presence of p-Toluenesulfonic Acid by Grinding Color", *Color, Colorants and Coatings Journal*, 2, pp. 61-65, (2009).
- [6] Roglans, A., Pla-Quintana, A., Moreno-Manas, M., "Diazonium salts as substrates in palladium-catalyzed cross-coupling reaction", *Chemical Review*, 106, pp. 4622-4643, (2006).
- [7] Mandic, Z., Nigovic, Z., Simunic, B., "The mechanism and kinetics of the electrochemical cleavage of azo bond of 2-hydroxy-5-sulfophenyl-azo-benzoic acids", *Electrochimica Acta*, 49, pp. 607-615, (2004).
- [8] Kub, Y., Maeda, S., Tokita, S., Kubo, M., "Colorimetric chiral recognition by a molecular sensor", *Nature*, 382, pp. 522-524, (1996).
- [9] Steinstrasser, R., Pohl, L., "Chemistry and applications of liquid crystals", *Angewandte Chemie International Edition*, 12, pp. 617-630, (1973).
- [10] He, Y., Gu, X., Guo, M., Wang, X., "Dendritic azo compounds as a new type amorphous molecular material with quick photoinduced surface-relief-grating formation ability", *Optical Materials*, 31, pp. 18-27, (2008).
- [11] Pieraccini, S., Masiero, S., Spada, G. P., Gottarelli, P., "A new axially-chiral photochemical switch",

- [23] Merino, E., "Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials", *Chemical Society Review*, 40, pp. 3835–3853, (2011).
- [24] Giri, R., Goodell, J. R., Xing, C., Benoit, A., Kaur, H., Hiasa, H., Ferguson, D.M. "Synthesis and cancer cell cytotoxicity of substituted xanthenes", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18, pp. 1456–1463, (2010).
- [25] Chen, X., Pradhan, T., Wang, F., Kim, J. S., Yoon, J., "Flourescent chemosensors based on spiroring-opening of xanthenes and related derivatives", *Chemical. Reviw*, 112: pp.1910- 1956, (2011).
- [26] Zhen, W., Han, H., Anguiano, M., Lemere, C., Cho, C. G., Lansbury, P. T. "Synthesis and amyloid binding properties of rhenium complexes: preliminary progress toward a reagent for SPECT imaging of Alzheimer's disease brain", *Journal of Medical Chemistry*, 42, pp. 2805–2815, (1999).
- [27] Mirjalili, B. F., Bamoniri, A., Akbari, A., "BF<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>: an efficient catalyst for the synthesis of azo dyes at room temperature", *Current Chemistry Letters*, 1, pp. 109–114, (2012).
- [28] Bokare, A. D., Chikate, R. C., Rode, C. V., Paknikar, K. M., "Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution", *Applied Catalysis. B*, 79, pp. 270-278, (2008).
- [29] Qian, H., Jiang, D. E., Li, G., Gayathri, C., Das, A., Gil, R. R., Jin, R. Monoplatinum doping of gold nanoclusters and catalytic application. *Journal of American Chemical Society*, 134, pp. 16159-62, (2012).
- [30] Li, M., Li, J., Liu, B., Zhou, Y., Li, X., Xue, X., Hou, Z., Luo, X., "Crystal Structures, and Anti-Drug-Resistant Staphylococcus Aureus Activities of Novel 4-hydroxycoumarin Derivatives", *European Journal of Pharmacol*, 721, pp. 151-157 (2013).
- [31] Reilly, R. O., Ohms, J., Motley, C., "Synthesis of furo[3,2-c] benzopyran-4-one through acid catalysed 1,2- elimination", *Journal of Biology Chemical*, 244, pp. 1303-1305, (1969).
- [32] Zhao, H., Neamati, N., Hong, H., Mazumder, A., Wang, S., Sunder, S., Milne, G.W.A., Pommier, Y., Burke Jr, T. R., "Coumarin-based inhibitors of HIV integrase", *Journal of Medical Chemistry*, 40, pp. 242-249, (1997).
- [33] Marcal de Queiroz, P., "synthesis of benzopyrano benzopyrans and monocoumarin derivatives", *Italy PCT Int Appl WO 98 25, 608, (Cl. A61K31/37)*, 18 Jun, (1998).
- [34] Sen, K., Bagchi, P., "Studies on the Ultraviolet Absorption Spectra of Coumarins and Chromones", *Journal of Organic Chemistry*, 24, pp. 316-319, (1959).
- [35] Bamoniri, A., Mirjalili, B. B. F., Moshtael-Arani, N., "Environmentally green approach to synthesize azo dyes based on 1-naphthol using nano BF<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub> under solvent-free conditions", *Green Chemistry Letters Reviews*, 7, pp. 393–403, (2014).
- [36] Bamoniri, A., Moshtael-Arani, N., "Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> encapsulated-silica supported boron trifluoride as a novel heterogeneous solid acid for solvent-free synthesis of arylazo-1-naphthol derivatives", *RSC Adv*, 5, pp. 16911-16920, (2015).
- [37] Bamoniri, A., Pourali, A. R., Nazifi, S. M. R., "Facile synthesis of 1-naphthol azo dyes with nano SiO<sub>2</sub>/HClO<sub>4</sub> under solvent-free condition", *Bulletin Chemical Society Ethiopia*, 27, pp. 439-445, (2013).
- [38] Benkhaya, S., M'rabet, S., "Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes", *Heliyon*, 6, p. e03271, (2020).
- [39] Kwasi Adu, H., Amengor, C. D. K., Mohammed, N. J., "Synthesis and In Vitro Antimicrobial and Anthelmintic Evaluation of Naphtholic and Phenolic Azo Dyes", *Tropical Medicine*, 2, pp. 1-8, (2020).
- [40] Davasaz Rabbani, M. A., Khalili, B., Saeidian, H., "Novel edaravone-based azo dyes: efficient synthesis, characterization, antibacterial activity, DFT calculations and comprehensive investigation of the solvent effect on the absorption spectra", *RSC Advanced*, 10, pp. 35729-35739, (2020).
- [41] Gur, M., "Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties of New 1,3,4-Thiadiazoles Derived from Azo Dyes", *Journal of Heterocyclic chemistry*, 56, pp. 980-987, (2019).
- [42] Noroozi Pesyana, N., Gholsanamlooa, V., Moradi Parb, M., "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", *Iranian Chemical Communications*, 7, pp. 1-9, (2019).
- [43] Bamoniri, A., Mirjalili, F., Fouladgar, S., Moshtael-Arani, N., "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 Academy Science Letters*, 39, pp. 1-4, (2015).
- [44] Bamoniri, A., Moshtael-Arani, N., "Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> encapsulated-silica supported boron trifluoride as a novel heterogeneous solid acid for solvent-free synthesis of arylazo-1-naphthol derivatives", *RSC Adv*, 5, pp. 16911–16920, (2015).
- [45] Bamonori, A., Mirjalili, B. B., "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 Academy Science Letters*, 39, pp. 25-28, (2016).

- [46] Rahimizadeh, M., Eshghi, H., Shiri, A., Ghadamyari, Z., Matin, M. M., Oroojalian, F., Pordeli, P., "Fe(HSO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as an Efficient Catalyst for Diazotization and Diazo Coupling Reactions", *Journal of Korean Chemical Society*, 56, pp. 716-719, (2012).
- [47] Ghaffari, N., Abd Hamid, Sh., Hazarkhanic, H., "TiO<sub>2</sub> nanotubes and sonication: Synthesis of azo-linked xanthenes", *Inorganic Nano Metal Chemistry*, 47, pp. 1-26 (2017).
- [48] Kolvari, E., Koukabi, N., Hosseini, M. M., Vahidian, M., Ghobadi, E., "Nano-ZrO<sub>2</sub> sulfuric acid: a heterogeneous solid acid nano catalyst for Biginelli reaction under solvent free conditions", *RSC Advances*, 6, pp. 7419-7425, (2016).
- [49] Zare Fekri, L., Nikpasand, M., "Synthesis of bis(coumarinyl) methanes-aza linked using ionic liquid[DBU]OAc", *Journal of Color Science and Technology*, Vol. 2, pp. 137-143, In Persian, (2017).
- [50] Zarei, A., Hajipour, A. R., Khazdooz, L., Mirjalili, B.F., "Najafi A Rapid and efficient diazotization and diazo coupling reactions on silica sulfuric acid under solvent-free conditions", *Dye & Pigments*, 81, pp. 240-244, (2009).
- [51] Bamoniri, A., Mirjalili, B. F., Ghorbani-Choghamarani, A., Akbari, M. E., Yazdanshenas, A., Shayanfar, A., "Nano silica chromic acid/Wet SiO<sub>2</sub> and NaNO<sub>2</sub> as an efficient reagent for one-pot synthesis of azo dyes based on 2-naphthol at room temperature under solvent-free conditions", *Iranian Journal of Organic Chemistry*, 3, pp. 603-606, (2011).
- [52] Ginni, S., Karnawat, R., Sharma, I. K., Verma, P. S., "Synthesis, Characterisation and Antimicrobial Screening of Some Azo Compounds", *International Journal A. Biology Pharmaceutical Technology*, 2, pp. 332-338, (2011).
- [53] Bamoniri, A., Pourali, A. R., Nazifi, S. M. R., "Solvent-free synthesis and characterization of antibacterial azo dyes in the presence of Bronsted-acid ionic liquid as a green catalyst", *Iranian Journal of Catalysis*, 4, pp. 185-189, (2012).
- [54] Bamoniri, A., Mirjalili, B. B. F., Ghorbani-Choghamarani, A., Yazdanshenas, M.E., Shayanfar, A., Akbari, A., "Nanosilica chromic acid/wet SiO<sub>2</sub> and NaNO<sub>2</sub> as an efficient reagent system for synthesis of azo dyes based on 1-naphthol at room temperature and solvent-free conditions", *Iranian Journal of Catalyst*, 1, pp. 51-54, (2011).
- [55] Bamoniri, A., Mirjalili, B. B. F., Fouladgari, S., Moshtael-Arani, N., "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 Academy Science Letters*, 39, pp. 25-28, (2016).
- [56] Ghaffari Khaligh, N., Abd Hamid, Sh. B., Mihankhah, T., "TiO<sub>2</sub> nanotubes catalyzed the synthesis of azo-linked xanthenes under ultrasonic conditions", *Inorganic Nano Metal Chemistry*, 47, pp. 1057-1063, (2017).
- [57] Deshmukh, S. N., Shingare, M. S., "Phosphotungstic acid an efficient catalyst for the synthesis of Bis (4-Hydroxycoumarine) derivatives under ultrasound irradiation". *Chemical Biology Interface*, 5, pp. 219-225, (2015).
- [58] Khatab, T. T., El-Mekabaty, A. M., Gamala, Z., Kandil E. M., "An Efficient Catalytic Synthesis of 1,8-Dioxo-octahydroxanthene Derivatives with Anti-oxidant Scanning", *Egypt Journal of Chemistry*, 61, pp. 661-66, (2018).