



## سنتز تعدادی از مواد رنگزای آزوی جدید مشتق شده از ۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)-آن: تعیین ساختار، حلال پوشی و خواص طیفسنجی

عنایت الله مرادی روفچاهی

استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان، لاهیجان، ایران، صندوق پستی ۱۶۱۶  
تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۸/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۱۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۸/۱

### چکیده

۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)-آن (۲) از واکنش حلقه‌زایی تراکمی گرمایی  $N'$ ،  $N$ -بیس (۲، ۴-دی کلروفنیل) مالونامید (۱) در پلی فسفریک اسید در گستره دمایی  $140-150^{\circ}C$  با بازده مناسب تهیه شد. سپس این ترکیب به عنوان جفت شونده انولی با نمک‌های دی‌آزونیوم با یک سری از آمین‌های آروماتیک جفت و مواد رنگزای آزویی (۳)-(۹) سنتز شدند. تعیین ساختار ترکیبات حاصل با استفاده از روش‌های طیفسنجی FT-IR،  $^1H$  NMR و UV-vis انجام گرفت. اثرات شش حلال آلی (استیک اسید، اتانل، کلروفرم، استونیتریل، دی متیل فرمامید و دی متیل سولفوکسید)، pH و استخلاف‌های اجزای دی آزوته شونده روی طول موج جذبی مواد رنگزای تهیه شده مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسی کینولون، مواد رنگزای آزو، حلالپوشی، اسید پلی فسفریک.

## Synthesis of Some New Azo Dyes from 6, 8-dichloro-4-hydroxyquinolin-2(1H)-one: Structural Elucidation, Solvatochromism and Spectroscopic Properties

E. Moradi Rufchahi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University, Lahijan branch, P.O. Box: 1616, Lahijan, Iran  
Received: 03-11-2016 Accepted: 02-02-2017 Available online: 23-10-2017

### Abstract

6, 8-dichloro-4-hydroxyquinolin-2(1H)-one (2) was prepared by thermal cyclocondensation reaction of  $N$ ,  $N'$ -bis (2,4-dichlorophenyl)malonamide (1) at  $140-150^{\circ}C$  in polyphosphoric acid in a satisfactory yield. This compound as an enol type coupling component was then coupled with diazonium salts of some aromatic amines to synthesis of azo dyes (3)-(9). The structures of the compounds were elucidated using spectral methods FT-IR,  $^1H$  NMR and UV-vis. The effects of six organic solvents (acetic acid, ethanol, chloroform, acetonitrile, dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide), pH and substituents of the diazotizing components on the maximum absorption wavelength of the colorants were discussed and evaluated. J. Color Sci. Tech. 11(2017), 203-213©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Hydroxyl quinolone, Azo dyes, Solvatochromism, Polyphosphoric acid.

## ۱- مقدمه

قطبی پروتون دار اسید استیک و اتانل و حلال های قطبی بدون پروتون کلروفرم، استونیتریل، دی متیل فرمامید و دی متیل سولفوکسید بحث و بررسی شد.

مواد رنگزای آزوی تهیه شده در این پژوهش علاوه بر خصوصیات نمونه های مشابه، از دو جنبه دیگر قابل توجه هستند. نخست اینکه جفت شونده ۶، ۸- دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)-آن که در این مقاله به سنتز آن پرداخته شده است، برای اولین بار در واکنش جفت شدن با نمک های دی آزونیم به کار گرفته شد و دوم اینکه وجود استخلاف های الکترون کشنده کلر بخش کینولین موجب جابجایی باتوکرومیک طول موج جذبی ناحیه مرئی آنها در مقایسه با نمونه های مشابه ذکر شده در مراجع شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

حلال های به کار رفته در این تحقیق از بازارهای داخلی خریداری شدند و پس از تقطیر و خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. مواد اولیه از شرکت های مرک، آلدريج و لوباکم هندوستان خریداری شده و بدون هیچگونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

## ۲-۲- روش کار

پیشرفت واکنش به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شده و برای آشکارسازی از بخار ید یا لامپ UV دستگاه CAMAG استفاده شد. نقاط ذوب با استفاده از لوله موئین و به کمک دستگاه Electrothermal 9100 اندازه گیری شده و تصحیح نشده اند. طیف های زیر قرمز (IR) به وسیله دستگاه طیف سنج PerkinElmer ثبت شدند. طیف های NMR به کمک دستگاه های 400 MHz و 500 MHz شرکت Bruker و با استفاده از تترامتیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی در دمای ۲۵°C اندازه گیری شدند. اندازه گیری های طیف سنجی مرئی (UV-Vis) با استفاده از دستگاه Carey 100 Scan انجام شدند. برای اندازه گیری های pH از pH متر نوع JENWAY مدل ۳۵۰۵ دارای الکترو د شیشه ای استفاده و استاندارد کردن با استفاده از بافرهای خریداری شده از شرکت مرک آلمان انجام شد. محلول های با pH های متفاوت به روش گزارش شده در مراجع ساخته شدند [۲۷]. برای این منظور از محلول های HCl، NaOH، H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>، KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (KHP)، KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>، H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>، NaHCO<sub>3</sub>، KCl و Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> در حلال اتانل ۸۰٪ استفاده شده اند.

### ۲-۲-۱- سنتز N<sup>+</sup>، N<sup>-</sup> بیس (۲، ۴- دی کلرو فنیل) مالونامید (۱)

در یک بالن ته گرد ۱۰۰ ml مجهز به همزن مغناطیسی و مبرد،

مواد رنگزای آزو بزرگ ترین دسته ترکیبات مصنوعی را تشکیل می دهند [۱، ۲]. این گروه از مواد رنگزا کاربردهای فراوانی از رنگرزی مواد و الیاف تا استفاده در حوزه سنتزهای ترکیبات آلی و دارویی را به خود اختصاص داده اند [۳-۵]. توانایی تشکیل کمپلکس به منظور شناسایی کاتیون های فلزات سنگین [۶-۸]، خواص ضدباکتری [۱۰، ۹] و استفاده به عنوان مواد رنگزای خوراکی [۱۱] از جمله کاربردهای دیگر این ترکیبات می باشند. به عنوان مثال مواد رنگزای آزوی مشتق از ۸-هیدروکسی کینولین نقشی اساسی در کاربرد به عنوان دندان در تشکیل کمپلکس و شناسایی بسیاری از یون های فلزی تا فعالیت ضدباکتری را از خود نشان داده اند [۱۲-۱۴]. در این دسته از مواد رنگزا جابجایی هیدروژن یکی از فرآیندهایی است که نقش برجسته ای در شکل گیری بسیاری از خواص آنها بر عهده دارد. از جمله این موارد می توان به ویژگی هایی نظیر قدرت اسیدی، قدرت بازی و تعادلات توتومری آزو-هیدرازون اشاره کرد. در مقالات زیادی به سنتز و تعیین ساختار مواد رنگزای آزو-هیدروکسی کینولین پرداخته شده است و ساختارهای توتومری و قدرت اسیدی و بازی آنها مورد توجه واقع شده اند [۱۵، ۱۶]. از میان این ترکیبات، مواد رنگزای آزو بر پایه جفت شونده های انولی ۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)-آن از اهمیت خاصی برخوردارند. این دسته از جفت شونده ها روی موقعیت ۳ حلقه کینولون دارای چگالی الکترونی کافی برای واکنش با نمک های دی آزونیم می باشند. به عنوان مثال های برجسته از این ترکیبات می توان به مواد رنگزای ۳-آریل آزو-۵، ۶، ۷، ۸-تترا فلوئورو-۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)-آن و ۳-آریل آزو-۱-بوتیل-۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)-آن (C.I. Mordant Yellow 30) اشاره کرد [۱۷، ۱۸]. برخی اختراعات ثبت شده نیز به سنتز، بررسی خواص طیف سنجی و کاربردهای این مواد رنگزا پرداخته اند [۱۹]. آرایش اترتوی گروه آزو با گروه هیدروکسی در این مواد رنگزا و پیوند هیدروژنی درون مولکولی ناشی از آن، پدیده جابجایی پروتون روی هترو اتم های نیتروژن و اکسیژن را در این ساختارها تسهیل می کند [۲۰]. این آرایش ساختاری موجب می شود که این گونه ترکیبات علاوه بر کاربرد به عنوان ماده رنگزا، رفتارهای جالبی را در طیف جذبی ناحیه مرئی و نیز در طیف های رزونانس مغناطیسی هسته ای از خود نشان دهند [۲۱-۲۳]. علاوه بر این، تغییرات توتومری و ساختاری آنها تحت شرایط اسیدی و بازی، pH ها و حلال های مختلف جالب توجه می باشند [۲۴-۲۶]. بر این اساس، در این تحقیق سنتز جفت شونده ۶، ۸- دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)-آن و هفت ماده رنگزای آزویی بر پایه آن مد نظر قرار گرفت. این ترکیب برای نخستین بار با موفقیت به عنوان جفت شونده در واکنش با نمک های دی آزونیم به کار گرفته شد و همچنین حلال پوشی مواد رنگزای جدید سنتز شده در حلال های

کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲-(۱H)-آن (۲) با بازده ۴۷،۸٪ به دست آمد (شکل ۱).

White solid (47.8 %), Mp: 318-320 °C FT-IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3500-3100 (br, NH and OH), 3080 (Aro.-H), 1691 (C=O); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ <sub>H</sub> 10.72 (1H, b, NH), 7.81 (1H, d, J=2.4 Hz), 7.74 (1H, d, J=2.4 Hz), 5.93 (1H, s).

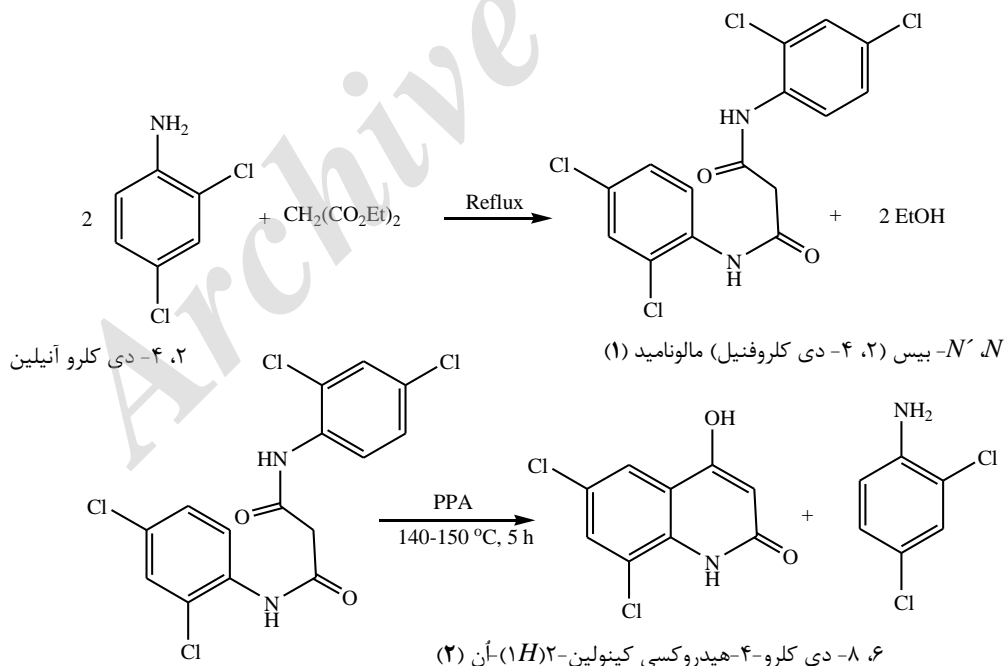
### ۲-۲-۲- روش عمومی تهیه نمک‌های دی آزونیم از آمین‌های آروماتیک

در یک ارلن مایر ۵۰ ml، ۲ mmol) آمین آروماتیک در ۲ ml اسید کلریدریک غلیظ حل گردید و دمای مخلوط ضمن هم‌زدن به کمک حمام یخ - نمک به ۵ °C رسانده شد. سپس محلولی از نیتريت سدیم (۲،۲ mmol، ۰،۱۵ g در ۲ ml آب مقطر) تهیه و در طی مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۵-۰ °C قطره قطره به محلول آمین اضافه شد. مخلوط واکنش برای مدت ۴۰ دقیقه در این دما هم‌زده شد. جریان واکنش به کمک TLC روی سیلیکاژل به عنوان فاز ساکن به کمک مخلوط حلال‌های اتیل استات-هگزان نرمال (۳:۷) ردیابی شد. در پایان به منظور تخریب اسید نیترو مازاد ۵،۰ g اوره به آن اضافه گردید. محلول نمک دی آزونیم تهیه شده بلافاصله در واکنش مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفت.

دی کلرو آنیلین به (۵۰ mmol، ۱۶،۲ g، ۱۰۰ mmol) ۴-دی کلرو آنیلین به (۷،۶ ml) دی اتیل مالونات اضافه شد. مخلوط برای مدت ۳ ساعت بدون جریان آب بازروانی شد. سپس مبرد برداشته شده و به مدت نیم ساعت در دمای ۱۵۰ °C حرارت دادن ادامه یافت. مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد. رسوب‌های سفید رنگ حاصل صاف و با استفاده از اتانل نوبلور شدند. مقدار ۹،۵۰ g ترکیب *N'*، *N*- بیس (۴، ۲-دی کلروفنیل) مالونامید (۱) با بازده ۴۸،۵٪ و با دمای ذوب ۲۱۴-۲۱۶ °C (گزارش شده ۲۱۸ °C [۲۸]) به دست آمد.

### ۲-۲-۲- سنتر جفت شونده ۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲-(۱H)-آن (۲)

در یک بالن ته گرد ۱۰۰ ml، ۱۰۰ mmol) ۴، ۲-دی کلرو آنیلین به (۳،۹۲ g، ۱۰۰ mmol) *N'*، *N*- بیس (۴، ۲-دی کلروفنیل) مالونامید در دمای ۸۰ °C به طور کامل با ۱۹،۶ پلی فسفریک اسید (d=۲،۰۸) مخلوط و به مدت ۵ ساعت در حمام روغن در دمای ۱۴۰-۱۵۰ °C گرما داده شد. به محلول گرانیروی تیره حاصل پس از سرد شدن، آب اضافه شد. پس از گذشت یک شبانه روز، رسوب‌های حاصل صاف و کاملاً با آب شست و شو داده شدند. محصول خام حاصل در ۱۰۰ ml محلول NaOH ۱،۰ مولار حل شد و ناخالصی‌های حل نشده صاف شدند. زیر صافی با افزایش هیدروکلریک اسید غلیظ اسیدی شد (pH=۵-۶). مقدار ۱،۱۰ g ترکیب ۶، ۸-دی



شکل ۱: روش تهیه جفت‌شونده ۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲-(۱H)-آن (۲).

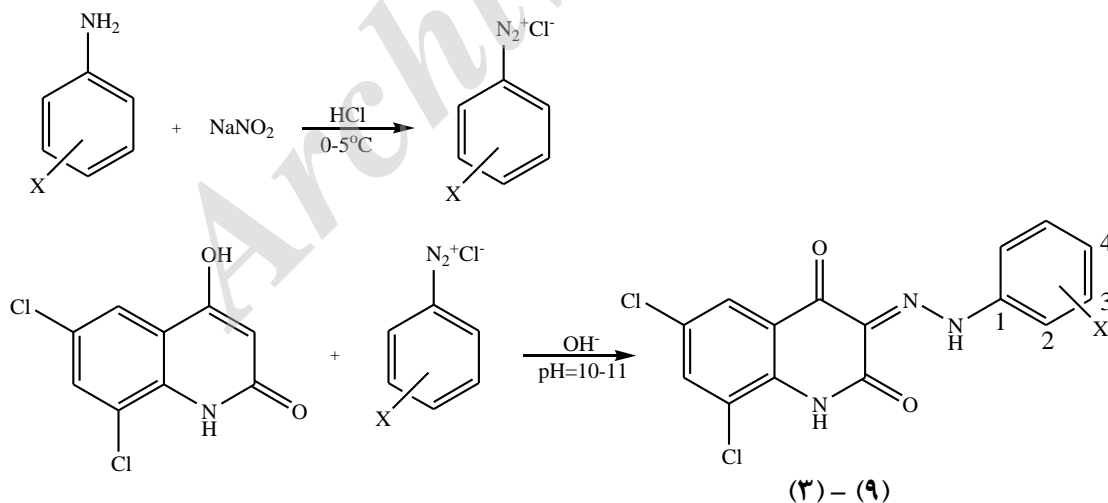
حلقوی کردن مالونودی آنیلیدها با آلومینیم کلرید مذاب، واکنش کربانیون‌ها با ایزوتوییک اسیدها و همچنین حلقوی کردن مالونودی آنیلیدها با پلی فسفریک اسید است. در این پژوهش برای تهیه جفت‌شونده از روش حلقوی کردن با پلی فسفریک اسید استفاده شد. از حلقوی شدن گرمایی  $N, N'$ -بیس (۲، ۴-دی کلروفنیل) مالونامید (۱) در پلی فسفریک اسید در دمای  $140-150^{\circ}\text{C}$  جفت‌شونده انولی ۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)- آن (۲) با بازده مناسب به دست آمد (شکل ۱). از مزایای این روش نسبت به روش‌های دیگر می‌توان به یک مرحله‌ای بودن واکنش، مقرون به صرفه بودن، شرایط آزمایشگاهی سهل‌تر و قابل کنترل، کارهای تکمیلی کمتر و بدون محصولات جانبی مزاحم و عدم نیاز به روش‌های پیچیده خالص‌سازی اشاره کرد. با وجود بازده کم، این فرآیند دارای بازده بسیار بیشتر از روش‌های دیگر است.

ساختار آن به کمک طیف‌سنجی زیر قرمز (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون ( $^1\text{H NMR}$ ) اثبات شد. در طیف زیر قرمز این ترکیب علاوه بر پیام‌های OH و NH در محدوده  $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ ، پیام مربوط به گروه کربونیل آمید در  $1691\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای این ترکیب دو پروتون آروماتیک را در  $7.81\text{ ppm}$  و  $7.74\text{ ppm}$  با  $J = 2.4\text{ Hz}$  نشان می‌دهد. این مقدار ثابت جفت‌شدن به دلیل آرایش متای دو پروتون حلقه آروماتیک می‌باشد. همچنین پروتون اولفینی موقعیت ۳ در  $5.93\text{ ppm}$  به صورت یکتایی ظاهر می‌گردد.

۲-۲-۴- روش عمومی تهیه مواد رنگزای ۳-آریل آزو-۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)- آن (۳-۹)  
در یک ارلن مایر ۵۰ ml مجهز به همزن مغناطیسی محلولی از انحلال ۰،۴ g NaOH در ۱۰ ml آب مقطر تهیه شد. سپس (۲ mmol، ۰،۴۶ g) جفت‌شونده ۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)- آن در چند قسمت به این محلول اضافه و ضمن هم‌زدن کاملاً حل شد. دمای ظرف واکنش در حمام یخ به  $5^{\circ}\text{C}$  رسانده شد. در ادامه نمک دی آزونیم تهیه شده در مرحله ۲-۲-۳ قطره قطره در مدت ۲۰ دقیقه به این محلول اضافه شد. ضمن افزایش pH محیط واکنش به کمک محلول رقیقی از NaOH در محدوده ۱۰-۹ ثابت نگه‌داشته شد. بعد از افزایش کامل نمک دی آزونیم، هم‌زدن برای مدت ۶۰ دقیقه در همین دما ادامه یافت. در خاتمه عمل خنثی‌سازی به کمک یک محلول ۱۰٪ حجمی - حجمی اسید کلریدریک تا  $\text{pH}=4$  انجام گرفت و رسوب‌های زرد تا قرمز حاصل پس از صاف شدن و شستشوی کامل با آب مقطر و الکل سرد از دی متیل فرمامید و یا مخلوط حلال دی متیل فرمامید - آب نوبلور شدند.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز جفت‌شونده انولی ۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)- آن (۲)  
روش‌های متعددی برای سنتز ۴-هیدروکسی کینولین-۲(۱H)- آن‌ها در مراجع معرفی شده‌اند [۲۸-۳۰]. این روش‌ها شامل حلقوی کردن  $N$ -آسیل آنترانیک اسیدها، تراکم مالونات‌ها با مشتقات آنیلین،

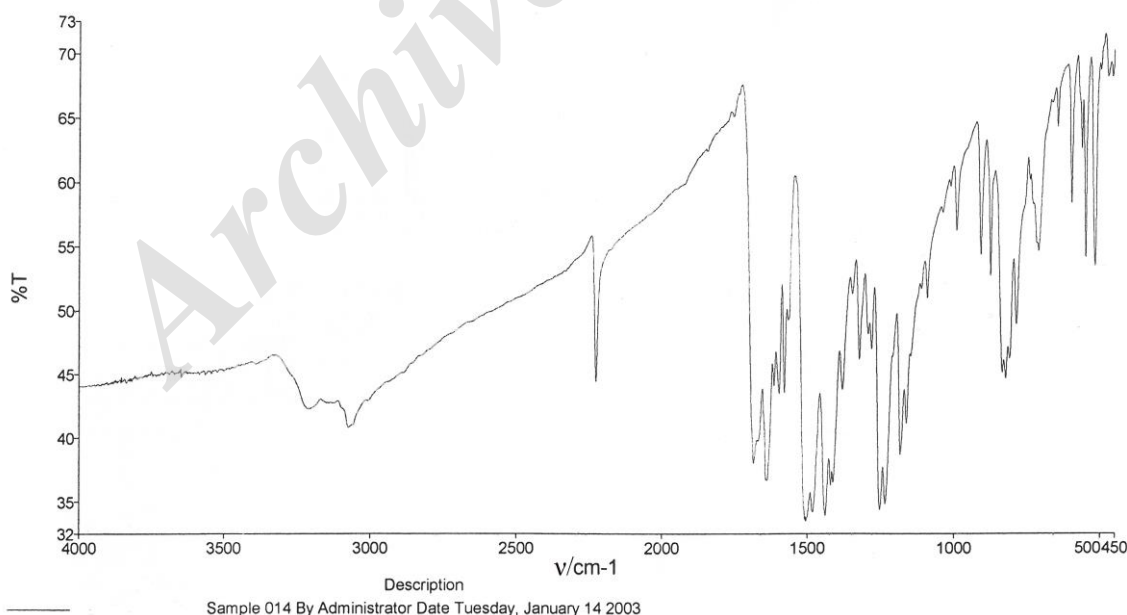


شماره رنگزا	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
X	3, 4-OCH <sub>3</sub>	4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4-Cl	3-NO <sub>2</sub>	4-CN

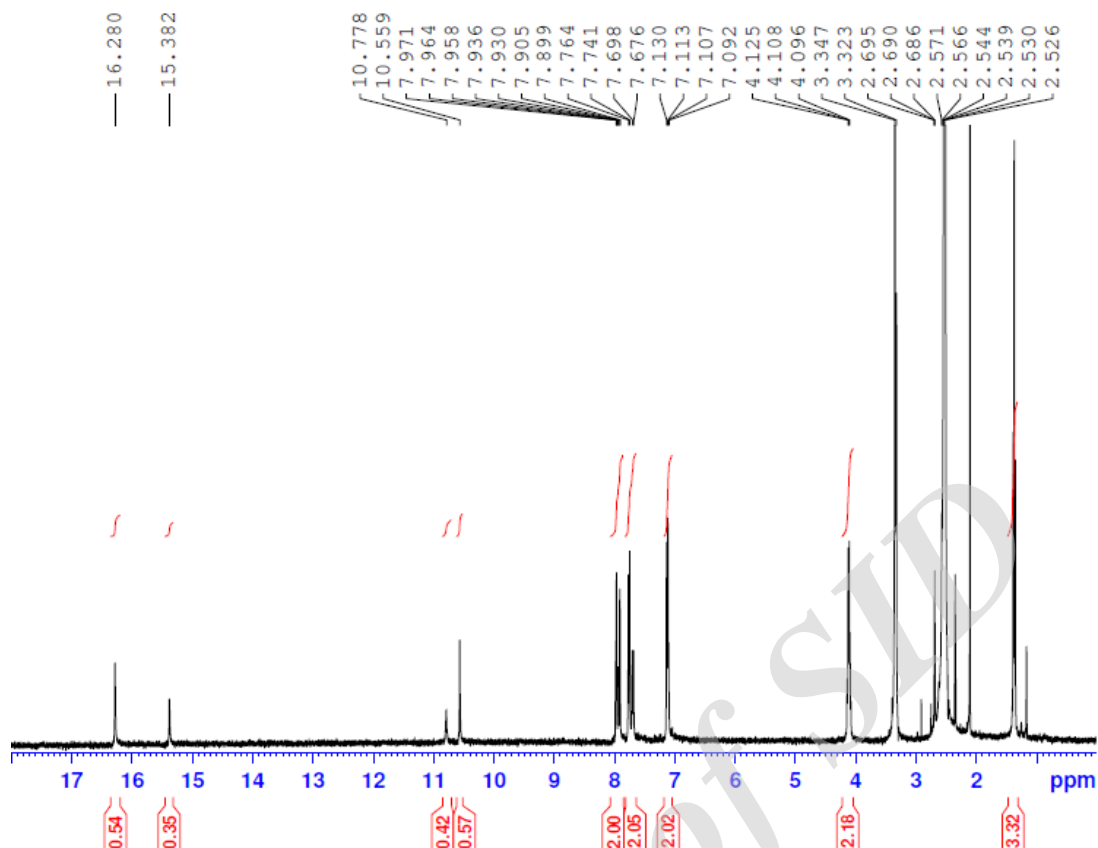
شکل ۲: روش سنتز مواد رنگزای آزویی مورد مطالعه در این پژوهش.

ساختارهای توتومری این ترکیبات را در حالت محلول می توان با استفاده از طیفسنجی رزونانس مغناطیسی پروتون ( $^1\text{H NMR}$ ) و فرابنفش- مرئی (UV-vis) مورد مطالعه قرار داد. طیف  $^1\text{H NMR}$  مواد رنگزای (۳)-(۹) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  دو پیام یکتایی را در حد فاصل  $10,72-11,98$  ppm و  $10,49-10,68$  ppm نشان دادند. این دو پیام یکتایی و پهن مربوط به پروتون های آمیدی ( $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ ) دو شکل  $\text{T}_2$  و  $\text{T}_3$  هستند. علاوه بر این، در تأیید وجود این دو شکل توتومری در حال تعادل، طیف رزونانس مغناطیسی پروتون این ترکیبات در ناحیه میدان پایین  $14$  تا  $17$  ppm دو پیک مجزا مربوط به پروتون های درگیر در پیوند هیدروژنی درون مولکولی را نشان می دهند. مطابق گزارشات منتشر شده در مراجع پروتون های NH هیدرازون مواد رنگزای آزویی دارای گروه های هیدروکسی در موقعیت ارتو و پارا در این ناحیه ظاهر می شوند [۳۱، ۳۲]. بر این اساس دو پیک پهن حد فاصل  $14,81-15,46$  ppm و  $15,32-16,35$  ppm در طیف های  $^1\text{H NMR}$  ترکیبات سنتز شده در این پژوهش می تواند مربوط به پیک پروتون های هیدرازون ( $=\text{N}-\text{NH}-$ ) باشند. این پیک ها را می توان به فرکانس رزونانس توتومرهای هیدرازون - کتو  $\text{T}_2$  و  $\text{T}_3$  نسبت داد. به عنوان مثال برای ماده رنگزای (۴) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای اتاق، این دو پیک در  $15,38$  ppm و  $16,28$  ppm برای پروتون های NH هیدرازون و  $10,56$  ppm و  $10,78$  ppm برای پروتون های NH امید ظاهر می شوند (شکل ۴).

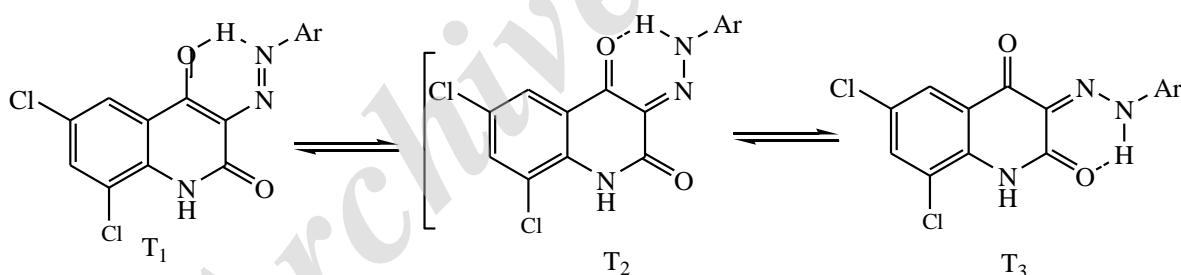
**۲-۳- سنتز و تعیین ساختار مواد رنگزای آزویی (۳)-(۹)**  
مواد رنگزای آزویی (۳)-(۹) از جفت شدن ۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲-(۱H)-آن (۲) با نمک های دی آزونیم حاصل از یک سری از آمین های آروماتیک در  $\text{pH}=10-11$  تهیه شدند (شکل ۲). خالص سازی مواد رنگزای حاصل از طریق نوبلور کردن در دی متیل فرمامید خالص و یا مخلوط دی متیل فرمامید - آب انجام شد. ساختار ترکیبات حاصل به کمک طیفسنجی زیر قرمز (FT-IR)، رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR) و فرابنفش- مرئی (UV-vis) اثبات شدند. برای مواد رنگزای تهیه شده می توان سه ساختار توتومری پایدار  $\text{T}_1$ ،  $\text{T}_2$  و  $\text{T}_3$  پیشنهاد کرد. طیف زیر قرمز مواد رنگزای حاصل پیک های مربوط گروه های OH و NH را در محدوده  $3100-3500$   $\text{cm}^{-1}$  و پیام مربوط به گروه کربونیل آمیدی را در محدوده  $1655-1691$   $\text{cm}^{-1}$  نشان دادند. همچنین پیک مربوط به گروه آزو  $\text{N}=\text{N}$  در حد فاصل  $1560-1610$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شد. این نتایج طیفسنجی IR نشان می دهد که در حالت جامد این مواد رنگزا به صورت شکل آزوی  $\text{T}_1$  وجود دارند. به عنوان نمونه طیف IR ماده رنگزای (۹) در شکل ۳ نشان داده است. همان طور که مشاهده می شود، این طیف برای گروه CN تنها یک پیک در  $2227$   $\text{cm}^{-1}$  نشان می دهد. این پیک در کنار پیک گروه آزو در  $1610$   $\text{cm}^{-1}$  تأیید وجود توتومر  $\text{T}_1$  از ترکیب در حالت جامد است.



شکل ۳: طیف FT-IR، ۶، ۸-دی کلرو-۳-(۴-سیانوفنیل آزو) -۴-هیدروکسی کینولین-۲-(۱H)-آن (ماده رنگزای ۹).



شکل ۴: طیف  $^1\text{H NMR}$  ۶، ۸-دی کلرو-۳- (۴- اتوکسی فنیل آزو)-۴- هیدروکسی کینولین-۲ (۱H)-آن (ماده رنگزای ۴) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای اتاق.



شکل ۵: شکل‌های توتومری ممکن برای مواد رنگزای سنتز شده در این پژوهش و نحوه تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی در آنها.

مشخصات طیفی کلیه مشتقات تهیه شده به شرح زیر می‌باشد:

6, 8-dichloro-3-(3, 4-dimethoxyphenylazo)-4-hydroxyquinolin-2(1H)-one (**dye 3**):

Dark red crystals (Yield: 70 %, Mp: 314-315°). FT-IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3453 (NH), 1675(C=O), 1599 (N=N);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 16.35 (br., NH, hydrazone), 15.36 (br., NH, hydrazone), 10.78 (br., NH, amide), 10.55 (br., NH, amide), 7.95 (1H, d, J=2.4 Hz), 7.89 (1H, d, J= 2.4 Hz), 7.42 (1H, d, J= 2 Hz), 7.36 (1H, dd, J= 8.8, 2Hz), 7.13 (1H, d, J= 8.8 Hz), 3.87(3H, s), 3.83(3H, s).

6, 8-dichloro-3-(4-ethoxyphenylazo) -4-hydroxyquinolin-2(1H)-one (**dye 4**):

Clear red crystals (Yield: 65 %, Mp: 248-249°C). FT-IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3185 (NH), 3082 (Aro.-H), 1655(C=O), 1560

علت اینکه پیک این پروتون‌ها در مقایسه با پروتون‌های مشابه در سایر ترکیبات آلی دارای جایایی شیمیایی نسبتاً بالاتری هستند، وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی با گروه‌های کربونیل مجاور می‌باشد. به این ترتیب می‌توان گفت که هیچکدام از مواد رنگزای سنتز شده در حالت محلول به شکل توتومر آزو- هیدروکسی  $\text{T}_1$  وجود ندارند. از طرف دیگر می‌توان نتیجه گرفت که در حالت محلول، مواد رنگزای ۳-۹ به صورت مخلوطی از دو شکل توتومری هیدرازون- کتو دارای ساختارهای هیدرازون  $\text{T}_2$  و  $\text{T}_3$  وجود دارند (شکل ۵).

طیف UV-vis تمام مواد رنگزای تهیه شده، دو پیام جذبی را در ناحیه مرئی نشان می‌دهند که یکی از آنها به صورت شانه‌ا ظاهر می‌شود (جدول ۱). این دو پیام دلیل بر وجود دو ساختار توتومری در حال تعادل برای هریک از مواد رنگزا در حلال‌های ذکر شده می‌باشد. این نتیجه در کنار آنچه که در طیف  $^1\text{H NMR}$  این ترکیبات مشاهده می‌شود، تایید کننده وجود دو شکل توتومری هیدرازون  $\text{T}_2$  و  $\text{T}_3$  مطابق شکل ۳ می‌باشد.

با توجه به نتایج جدول ۱ تأثیر قطبیت حلال‌ها در تغییرات طول موج جذبی چندان قابل توجه نمی‌باشد و تغییرات طول موج برجسته‌ای در طیف جذبی هریک از مواد رنگزا با تغییر قطبیت حلال‌ها دیده نمی‌شود. تغییرات اندک بیشینه طول موج جذبی ضمن تغییرات قطبیت و خاصیت حلال‌ها وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی را با توجه به ساختارهای توتومری  $\text{T}_2$  و  $\text{T}_3$  در این ترکیبات قویاً تایید می‌کند. به عنوان مثال شکل ۶ طیف ناحیه مرئی ماده رنگزای (۷) را در حلال‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نمایان است، این ماده رنگزا دو بیشینه جذب در ۴۰۲ nm و ۴۳۵ nm (DMSO)، ۴۰۴ nm و ۴۳۲ nm (DMF)، ۳۹۴ nm و ۴۲۹ nm ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )، ۳۹۹ nm و ۴۳۹ nm ( $\text{CHCl}_3$ )، ۴۰۲ nm و ۴۳۴ nm (EtOH) و ۴۰۱ nm و ۴۳۷ nm ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) نشان می‌دهد.

تفاوت در مقدار  $\lambda_{\text{max}}$  محلول‌های مواد رنگزای مختلف را می‌توان به الکترون‌کشدگی و یا الکترون‌دهندگی استخلاف‌های روی حلقه فنیل بخش دی آزوته شونده آنها نسبت داد. جدول ۱ بیشینه طول موج جذبی در ناحیه مرئی برای مواد رنگزای ۹-۳ را نشان می‌دهد. همچنانکه دیده می‌شود وجود گروه‌های الکترون دهنده متوکسی و اتوکسی روی حلقه بنزن برای مواد رنگزای ۳، ۴ و ۵ موجب جابجایی باتوکرومیک طول موج جذبی در تمام حلال‌ها در مقایسه با گروه‌های الکترون‌کشنده کلرو (ماده رنگزای ۶)، نیترو (ماده رنگزای ۸) و سیانو (ماده رنگزای ۹) شده است. به عنوان مثال ماده رنگزای ۴ با استخلاف متوکسی در موقعیت پارای حلقه بنزن، دارای  $\Delta\lambda = +29$  nm نسبت به ماده رنگزای ۷،  $\Delta\lambda = +65$  nm نسبت به ماده رنگزای ۸ و  $\Delta\lambda = +43$  nm نسبت به ماده رنگزای ۹ در حلال کلروفرم می‌باشد. همچنین ماده رنگزای ۳ با دو گروه الکترون‌دهنده قوی متوکسی بیشینه طول موج جذبی بالاتری را نسبت به سایر ترکیبات در شش حلال به کار برده شده از خود نشان می‌دهد. در این ساختار از یک طرف الکترون‌دهندگی دو گروه متوکسی روی بخش دی آزوته شونده و از طرف دیگر الکترون‌کشدگی بخش کینولین-۲(۱H)-آن با دو گروه الکترون‌کشنده کلر موجب می‌شود که آن در مقایسه با ساختارهای مشابه، جابجایی باتوکرومیک قابل توجهی از خود نشان دهد [۲۳-۱۸].

(N=N);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ); 16.28(br., NH, hydrazone), 15.38 (br., NH, hydrazone), 10.78(br., NH, amide), 10.56(br., NH, amide), 7.95 (1H, d, J=2.4 Hz), 7.89 (1H, d, J= 2.4 Hz), 7.75 (2H, d, J= 9 Hz), 7.01 (2H, d, J= 9Hz), 4.10 (2H, q, J= 6.8 Hz), 1.37(3H, t, J=6.8 Hz).

6, 8-dichloro-3-(4-methoxyphenylazo) -4-hydroxyquinolin-2(1H)-one (dye 5):

Clear red crystals (Yield: 75 %, Mp: 256-258°C). FT-IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3199 (NH), 1683(C=O), 1560 (N=N);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ); 16.26( br., NH, hydrazone), 15.34 ( br., NH, hydrazone), 10.72( br., NH, amide), 10.49(br., NH, amide), 7.95 (1H, d, J=2.4 Hz), 7.89 (1H, d, J= 2.4 Hz), 7.66(2H, d, J= 8.5 Hz), 7.10 (2H, d, J= 8.5Hz), 3.85 (3H, s).

6, 8-dichloro-3-(4-methylphenylazo) -4-hydroxyquinolin-2(1H)-one (dye 6):

Clear red crystals (Yield: 60 %, Mp: 298-300°C). FT-IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3185 (NH), 3082 (Aro.-H), 1655(C=O), 1578 (N=N);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ); 16.04(br., NH, hydrazone), 15.23 (br., NH, hydrazone), 11.98( br., NH, amide), 10.67(br., NH, amide), 7.95 (1H, d, J=2.4 Hz), 7.88 (1H, d, J= 2.4 Hz), 7.37(2H, d, J= 8.0 Hz), 7.15 (2H, d, J= 8.0 Hz), 2.37 (3H, s).

6, 8-dichloro-3-(4-chlorophenylazo) -4-hydroxyquinolin-2(1H)-one (dye 7):

Clear yellow crystals (Yield: 65 %, Mp: 294-295 °C). FT-IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3450(OH), 3210(NH), 3082 (Aro.-H), 1691(C=O), 1599 (N=N);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ); 15.68( br., NH, hydrazone), 15.02 ( br., NH, hydrazone), 10.85( br., NH, amide), 10.63(br., NH, amide), 7.99 (1H, d, J=2.4 Hz), 7.83 (1H, d, J= 2.4 Hz), 7.78(2H, d, J= 8.0 Hz), 7.60 (2H, d, J= 8.0 Hz).

6, 8-dichloro-3-(4-Nitrophenylazo)-4-hydroxyquinolin-2(1H)-one (dye 8):

Deep yellow crystals (Yield: 75 %, Mp: 315-316 °C). FT-IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3500(OH), 3272(NH), 3056 (Aro.-H), 1667(C=O), 1596 (N=N);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ); 15.46( br, NH, hydrazone), 14.87 ( b, NH, hydrazone), 10.90( 1H, NH, amide), 10.68(1H, NH, amide), 8.60 (1H, s), 8.19-8.13(2H, m, overlapped), 8.00 (1H, d, J= 2.4 Hz), 7.91(1H, d, J= 2.4 Hz), 7.81 (1H, t, J= 8.0 Hz).

6, 8-dichloro-3-(4-cyanophenylazo)-4-hydroxyquinolin-2(1H)-one (dye 9):

Clear red crystals (Yield: 60 %, Mp: 317-318°C). FT-IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3500(OH), 3200(NH), 3074 (Aro.-H), 2227(CN), 1685(C=O), 1610 (N=N);  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ); 15.32( br., NH, hydrazone), 14.81 ( br., NH, hydrazone), 10.92( br., NH, amide), 10.68(br., NH, amide), 8.00- 7.86 (6H, m, overlapped).

### ۳-۳- خواص حلال پوشی مواد رنگزای ۹-۳

حلال پوشی مواد رنگزای سنتر شده با توجه به تغییرات طول موج جذبی بیشینه آنها در چهار حلال قطبی بدون پروتون (DMSO، DMF،  $\text{CHCl}_3$  و  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) و دو حلال قطبی پروتون دار ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  و  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) در غلظت‌های تقریبی  $10^{-5}$  مولار مورد بررسی قرار گرفتند. مواد رنگزای تهیه شده در DMSO کاملاً محلول می‌باشند. بنابراین یک محلول غلیظ از هر ماده رنگزا در DMSO تهیه و سپس محلول‌های رقیق تر در حلال‌های مختلف از این محلول مادر تهیه شدند. اندازه‌گیری‌ها در گستره طول موج ۳۰۰-۶۰۰ nm انجام شدند. نتایج در جدول ۱ آورده شده‌اند.

1- Shoulder

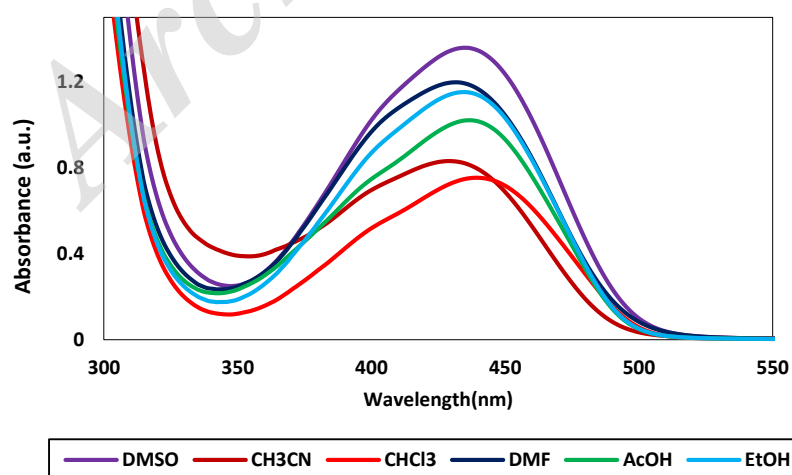
مواد رنگزا با استخلاف الکترون دهنده اتوکسی (ماده رنگزای ۳) و متوکسی (ماده رنگزای ۴) و یا سیانو (ماده رنگزای ۹) در موقعیت پارای بخش دی آزوته شونده ضرایب جذب مولی بالایی را به خود اختصاص می دهند. بالاترین ضریب جذب مولی مشاهده شده نیز مربوط به ماده رنگزای ۴ ( $\log \epsilon = 5,19$ ) در حلال دی متیل سولفوکسید است.

شکل ۷ طیف جذبی مواد رنگزای تهیه شده و شکل ۸ فام محلول‌های با غلظت  $10^{-5}$  آنها را در کلروفورم نشان می‌دهد. ضریب جذب مولی مربوط به جذب اصلی مواد رنگزای تهیه شده در حلال‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده‌اند. نظیر آنچه در مورد بیشینه طول موج جذبی دیده می‌شود، ضرایب جذب مولی نیز تحت تاثیر حلال و استخلاف قرار می‌گیرند. همان‌طور که مشاهده می‌شود،

جدول ۱: تاثیر حلال‌های مختلف بر روی طول موج ( $\lambda_{max}$ , nm) جذبی ماده رنگزای ۹-۳.

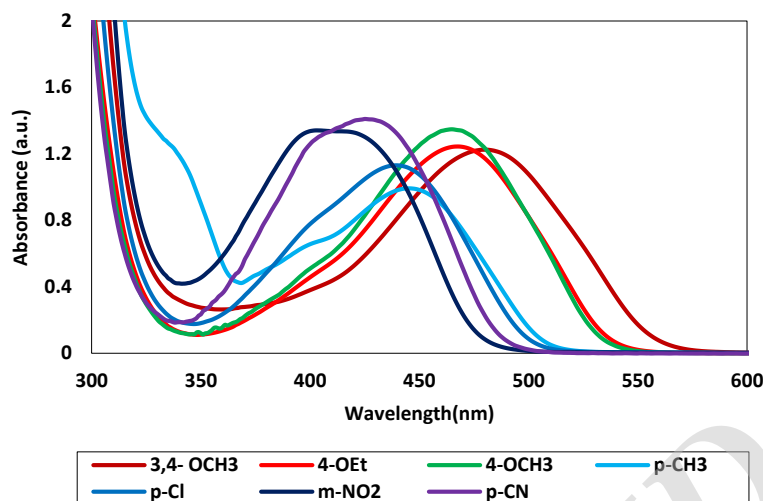
Acetic acid	Ethanol	Chloroform	Acetonitrile	DMF	DMSO	Dye no.
$\lambda_{max}(\log \epsilon^a)$						
s, ۴۰۸ (۴,۷۱) ۴۸۰	s, ۴۰۳ (۴,۷۴) ۴۷۷	s, ۳۹۸ (۴,۸۵) ۴۸۰	s, ۴۰۴ (۴,۷۹) ۴۶۹	s, ۴۰۱ (۴,۸۱) ۴۷۳	s, ۴۰۹ (۴,۷۸) ۴۷۷	۳
s, ۴۰۱ ۴۶۵ (۴,۹۳)	s, ۳۹۴ ۴۶۴ (۵,۰۹)	s, ۴۰۱ (۵,۰۹) ۴۶۸	s, ۴۰۲ (۵,۱۰) ۴۵۷	s, ۴۰۲ (۵,۰۴) ۴۶۲	s, ۴۰۷ (۵,۱۹) ۴۶۴	۴
s, ۴۰۷ ۴۶۲ (۵,۰۸)	s, ۴۰۶ ۴۶۲ (۵,۲۶)	s, ۴۰۹ ۴۶۵ (۵,۱۳)	s, ۴۰۵ ۴۵۵ (۴,۸۴)	s, ۴۰۲ (۵,۰۱) ۴۶۰	s, ۳۹۷ ۴۶۲ (۵,۱۲)	۵
s, ۳۹۹ ۴۴۲ (۴,۵۲)	s, ۳۹۷ ۴۴۲ (۴,۵۷)	s, ۴۰۱ ۴۴۵ (۴,۵۸)	s, ۴۰۲ ۴۳۶ (۴,۳۴)	s, ۳۹۹ ۴۴۰ (۴,۲۵)	s, ۴۰۰ ۴۴۳ (۴,۳۵)	۶
s, ۴۰۱ ۴۳۷ (۵,۰۱)	s, ۴۰۲ ۴۳۴ (۵,۰۲)	s, ۳۹۹ ۴۳۹ (۴,۹۲)	s, ۳۹۴ ۴۲۹ (۴,۹۶)	s, ۴۰۴ ۴۳۲ (۵,۰۳)	s, ۴۰۲ ۴۳۵ (۵,۰۵)	۷
s, ۳۹۷ ۴۱۷ (۴,۷۳)	s, ۴۰۲ ۴۰۷ (۴,۶۸)	s, ۴۲۲ ۴۰۳ (۴,۷۵)	s, ۴۲۰ ۳۹۹ (۴,۸۷)	s, ۴۰۷ ۴۰۵ (۴,۶۱)	s, ۴۰۷ ۴۱۲ (۴,۷۲)	۸
s, ۳۹۸ ۴۲۷ (۵,۰۲)	s, ۴۰۲ ۴۲۰ (۵,۰۰)	s, ۳۹۹ ۴۲۵ (۵,۱۵)	s, ۳۹۷ ۴۱۵ (۵,۰۱)	s, ۴۰۷ ۴۲۱ (۵,۰۸)	s, ۴۰۷ ۴۲۳ (۵,۰۶)	۹

<sup>a</sup> $\epsilon$  = molar absorption coefficient,  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ . s=Shoulder

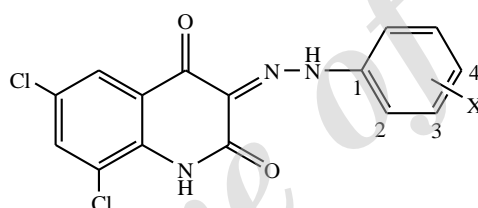


شکل ۶: طیف جذبی ماده رنگزای ۷ در حلال‌های مختلف.





شکل ۷: مقایسه طیف جذبی مواد رنگزای تهیه شده در حلال کلروفرم.



(X=3, 4-OMe) ۳

(X=4-OEt) ۴

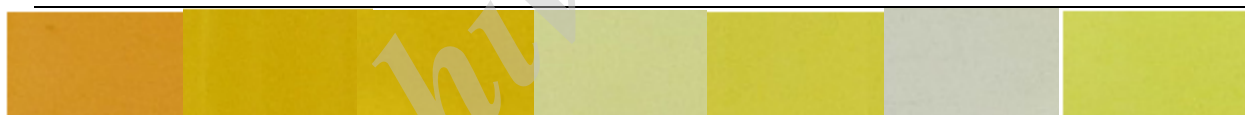
(X=4-OMe) ۵

(X=4-CH<sub>3</sub>) ۶

(X=4-Cl) ۷

(X=3-NO<sub>2</sub>) ۸

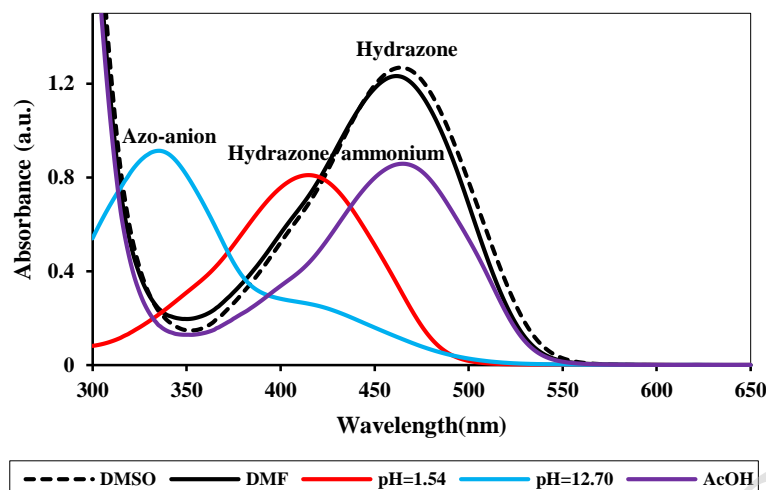
(X=4-CN) ۹



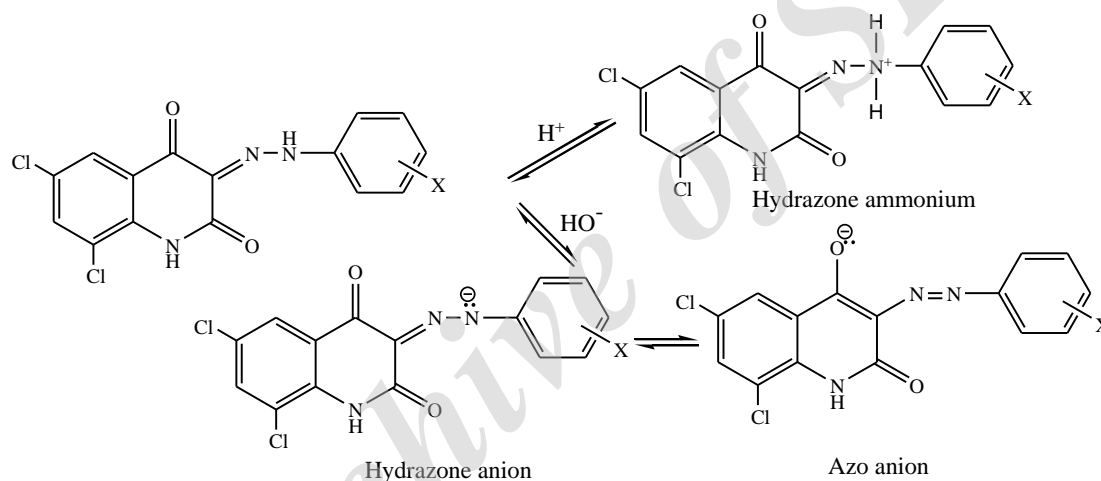
شکل ۸: فام محلول هریک از مواد رنگزای تهیه شده در کلروفرم.

یک از مواد رنگزا در حلال‌های مختلف ناپدید شده و بیشینه جذبی جدیدی با طول موج پایین‌تر ظاهر می‌شوند. این تغییرات برای ماده رنگزای ۴ در شکل ۹ نشان داده شده است. این جابجایی هیپسوکرومیک در محیط بازی را می‌توان ناشی از پروتون‌زدایی OH انولی و یا NH هیدرازون دانست که منجر به تشکیل شکل‌های آنیونی هیدرازون- آنیون و آزو- آنیون دانست. براساس گزارشات مراجع، جذب آزو در طول موج جذبی پایین‌تری نسبت به ساختار هیدرازون ظاهر می‌شود [۶]. از آنجاییکه ساختار آزو به دلیل قرار گرفتن بار منفی روی اتم اکسیژن پایدارتر است، گونه غالب در شرایط بازی را به خود اختصاص می‌دهد (شکل ۱۰).

اثر محیط اسیدی و بازی نیز بر روی طیف جذبی مواد رنگزای سنتر شده مورد بررسی قرار گرفت. وقتی که طیف جذبی مواد رنگزای در یک محلول بافر تهیه شده در اتانل ۸۰٪ با pH=۱٫۵۴ اندازه‌گیری شدند، برای منحنی‌های جذبی جابجایی هیپسوکرومیک مشاهده شد. علت این پدیده را می‌توان پروتون‌دار شدن نیتروژن گروه هیدرازون و تشکیل ساختار هیدرازون- آمونیم دانست که موجب می‌شود انتقالات الکترونی (انتقال بار) در طول سیستم مزدوج با مشکل مواجه شود. از طرف دیگر  $\lambda_{max}$  مواد رنگزا ۳-۹ در محلول بافر تهیه شده از اتانل ۸۰٪ با pH=۱۲٫۷۰ به طور قابل توجهی به سمت طول موج‌های پایین‌تر جابجا می‌شود. تحت این شرایط، دو بیشینه جذبی ظاهر شده برای هر



شکل ۹: طیف جذبی ماده رنگزای ۴ در حلال‌های اسیدی (اسید استیک)، بازی (DMF و DMSO)، محیط اسیدی (pH=۱,۵۴) و بازی (pH=۱۲,۷۰).



شکل ۱۰: نحوه پروتون‌دار شدن در محیط اسیدی و پروتون‌زدایی در محیط بازی مواد رنگزای آزوی تهیه شده.

ماده رنگزای ۳ با دو گروه الکترون‌دهنده متوکسی روی حلقه فنیل بالاترین طول جذبی را به خود اختصاص می‌دهد. همچنین بررسی نتایج طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته‌ای در کنار طیف‌های مرئی مواد رنگزای ذکر شده نشان داد که این ترکیبات در حالت محلول به شکل توتومرهای هیدرازون T<sub>2</sub> و T<sub>3</sub> وجود دارند. در حالی که شکل تفکیک شده آنها در محیط بازی به شکل آزو- آنیون دیده می‌شود.

#### تشکر و قدردانی

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

#### ۴- نتیجه‌گیری

جفت‌شونده انولی ۶، ۸- دی کلرو-۴- هیدروکسی کینولین-۲(۱H)- آن از حلقه‌زایی تراکمی N, N'- بیس (۲، ۴- دی کلروفنیل) مالونامید در پلی‌فسفریک با بازده مناسب تهیه شد. سپس این ترکیب جداگانه با هفت نمک دی‌آزونیوم حاصل از مشتقات آنیلین در شرایط بازی وارد واکنش شده و مواد رنگزای مونوازویی دیسپرس ۳-۹ با بازده ۶۰-۷۵٪ تهیه شدند. ساختار شیمیایی تمام ترکیبات سنتز شده با استفاده از داده‌های طیفی تعیین شدند. در ادامه اثرات حلال‌های قطبی پروتون‌دار و بدون پروتون و pH روی طیف جذبی این مواد رنگزای در ناحیه مرئی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که استخلاف‌های روی بخش دی‌آزوتی شونده تأثیر قابل توجهی روی بیشینه طول موج جذبی ماده رنگزای نشان می‌دهند. به طوری که

## ۵- مراجع

- G. R. Chatwal, Synthetic Dyes. A to Z Printers. Daryaganj, Himalaya Publishing House. New Delhi-1100002, 2009, 4.2.
- ک. قرنجیگ، ف. عامری، ف.س. دادرس، ع. خسروی، سنتر و کاربرد ماده رنگزای دیسپرس ۳-(۶-۴-اتیل-۲-هیدروکسی اتیل)آمینوفنیل) دی آزینیل-۱، ۳-دی اکسو-H1-بنزو [de] ایزوکوئینولین-۲-(3 H) ایل) پروپانوثیک اسید. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۸۸) ۳، ۲۶۶-۲۵۷.
- J. Shore, Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties. Second ed. Society of Dyers and Colourists, 2002.
- A. S. Freeman, A. T. Peters, Colorants for non-textile applications. Elsevier Science B.V. Sara Burgerhartstraat, 1000 AE Amsterdam, the Netherlands, 2000.
- م. دودانگه، ک. قرنجیگ، م. محمدیان، م. صادقی کیاخانی، سنتر، شناسایی و بررسی خواص ماده رنگزای دیسپرس جدید بر پایه آزو با قابلیت حذف شدن در محیط قلیایی، بر روی الیاف پلی استر رنگرزی شده. پروپانوثیک اسید. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۱) ۶، ۵۸-۵۱.
- R. Price, The chemistry of metal complex dyestuffs. In: The chemistry of synthetic dyes, Venkataraman, K. (ed.), Vol. III, pp. 303-383. New York, London: Academic Press 1970.
- R. L. M. Allen, Colour chemistry. 46-52. London: Nelson 1971.
- P. F. Gordon, P. Gregory, Organic chemistry in Colour. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1983.
- H. F. Rizk, S.A. Ibrahim, M. A. El-Borai, Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety. *Dyes Pigm.* 122(2015), 86-92.
- آ. آ. یحیی زاده، ح. یوسفی، ز. نژاد مهدی پور، سنتر، شناسایی طیفی و فعالیت ضد میکروبی رنگرهای هتاریل آزو ایندول جدید از برخی مشتقات ۲-آمینوبنزیلازول. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۴) ۹، ۱۳۳-۱۲۵.
- O. R. Fennema, Food Chemistry, Marcel Dekker Inc. New York, 3<sup>rd</sup> edition, 1996, 706-714.
- R. N. Shreve, R. B. Bennet, Studies in Azo Dyes. II. Preparation and bacteriostatic properties of azo derivatives of 8-quinolinol1a, b, c. *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943), 2243-2245.
- B. K. Patel, J. M. Pandya, Co-ordination polymers of 1, 3 - Bis (8-hydroxy-5-quinolinyl)methyleneoxy) phenylene (BHQP). *Ultra Sci. Phys. Sci.* 15 (2003), 373-376 (Absrtact).
- A. K. A. Hadi, Medium effect on pK values of some 8-hydroxyquinoline azo dyes. *Pol. J. Chem.* 68(1994), 803-806.
- G. A. Ghanadzadeh, M. Moghadam, M. S. Zakerhamidi, E. Moradi, Solvatochromism, tautomerism and dichroism of some azoquinoline dyes in liquids and liquid crystals. *Dyes Pigm.* 92 (2012), 1320-1330.
- A. Ghanadzadeh Gilani, E. Moradi, S. Binay, M. Moghadam, Tautomeric behavior of some azoquinoline dyes in liquid and liquid crystalline media. *Spectrochimica Acta Part A.* 87 (2012) 112-118.
- T. Tanabe, N. Ishikawa, Preparation of 5, 6, 7, 8-tetrafluoro-2, 4-quinolinediol and some azo colors derived therefrom. *Nippon. Kagaku Kaishi.* 7 (1972) 1255-1258.
- T. Clark, Handbook of textile and industrial dyeing, Sawston, first Ed., Woodhead Publishing Limited, Cambridge CB22 3HJ, UK, 2011.
- U. Buhler, Hydroxy quinolone monoazo dyestuffs, their preparation and use. US Patent no. 5760197, 1998.
- K. Hunger, Industrial dyes: chemistry, properties, applications. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, 97.
- E. O. Moradi Rufchahi, Synthesis of 6-chloro and 6-fluoro-4-hydroxyl-2-quinolone and their azo disperse dyes. *Chin. Chem. Lett.* 21(2010) 542-546.
- E. O. Moradi Rufchahi, H. Pouramir, M.R. Yazdanbakhsh, H. Yousefi, M. Bagheri, M. Rassa, Novel azo dyes derived from 8-methyl-4-hydroxyl-2-quinolone: Synthesis, UV-vis studies and biological activity. *Chin. Chem. Lett.* 24 (2013) 425-428.
- ع. مرادی روفچاهی، م. ر. یزدانبخش، سنتر جفت شونده های انولی ۶-هالو-۴-هیدروکسی-۲-کینولون و مواد رنگزای آزوی جدید بر پایه آنها. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۸۹) ۴، ۹۰-۸۳.
- E. O. Moradi Rufchahi, A. Ghanadzadeh Gilani, Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some new azo disperse dyes derived from 4-hydroxybenzo[h]quinolin-2-(1H)-one as a new synthesized enol type coupling component. *Dyes Pigm.* 95 (2012) 632-638.
- E. O. Moradi Rufchahi, A. Ghanadzadeh, A study of solvatochromism in diazonium coupling products of 6-flouro 4-hydroxyl-2-quinolone. *J. Mol. Liq.* 160 (2011) 160-165.
- E. O. Moradi Rufchahi, A. Ghanadzadeh Gilani, V. Taghvaei, R. Karimi, N. Ramezanzade, Synthesis, structural elucidation, solvatochromism and spectroscopic properties of some azo dyes derived from 6-chloro-4- hydroxyquinoline-2(1H)-one. *J. Mol. Struc.* 1108 (2016) 623-630.
- C. Cooper, Organic chemist's desk reference, Second Ed., CRC Press, Taylor and Francis Group, 2011, 243.
- T. Kappe, A. S. Karem, W. Stadlbauer, Synthesis of benzo-halogenated 4-hydroxy-2(1H) quinolones. *J. Heterocyclic Chem.* 25(1988) 857-861.
- Su-J. Park, J-Ch. Lee, K-I. Lee, A facile synthesis of 4-hydroxycoumarin and 4-hydroxy-2-quinolone. *Bull. Korean Chem. Soc.* 28 (2007) 1203-1205.
- Yi-F. Chen, Yi-C. Lin, S. L. Morris-Natschke, Ch-F. Wei, T-Ch. Shen, H-Y. Lin, M-Hu. Hsu, Li-Ch. Chou, Y. Zhao, Sh-Ch. Kuo, K-H. Lee, Li-J. Huang, Synthesis and SAR studies of novel 6, 7, 8-substituted 4-substituted benzyloxyquinolin-2(1H)-one derivatives for anticancer activity. *British J. Pharmacology* 172 (2015), 1195-1221.
- C. H. Yoder, R. C. Barth, W. M. Richter, F. A. Snavelly, A nuclear magnetic resonance study of some nitrogen-15 substituted azo heterocycles. *J. Org. Chem.* 37 (1972) 4121-4123.
- G. J. Lestina, T. H. Regan, Determination of the azo-hydrazone tautomerism of some 2- pyrazolin-5-one dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy and <sup>15</sup>N-labeled compounds. *J. Org. Chem.* 34(1969), 1685-1686.