اصطناع وتوصيف صباغ دي آزو حلقي غير متجانس باستخدام7– هيدروكسي–4– متيل الكومارين كمركب تزاوج

*فاديا الحاج حسين[1]

(الإيداع: 3 آذار 2023 ، القبول: 4 أيار 2023)

الملخص:

تم تحضير أحد أصبغة ثنائي الآزو الحلقية غير المتجانسة الحاوية بنية الكومارين وهو:
الصباغ 7–هيدروكسي –4–متيل –8–(4–نترو فنيل آزو)–6–(4–نترو فنيل آزو) الكومارين
وذلك بديأزة كمية مولية مضاعفة من الأمين العطري :4–نترو الانلين ثم مزاوجة ملح الديآزونيوم الناتج مع مول واحد من 7–هيدروكسي –4–متيل الكومارين، تم التأكد من نقاوة هذا الصباغ بقياس درجة الانصهار وبواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC، أثبتت البنية الجزيئية للصباغ النقي بالطرق المطيافية مثل: مطيافية الطنين النووي المغناطيسي 1H –NMR ومطيافية الأشعة تحت الحمراء IR.

كلمات مفتاحية: كومارين، أصبغة آزو حلقية غير متجانسة، ديأزة، 1H –NMR، IR.

*دكتور في الكيمياء العضوية-كلية الصيدلة –جامعة حماه

Synthesis and characterization of a heterocyclic diazo dye using 7-hydroxy-4-methyl coumarin as a coupling compound

Fadia Alhaj Hussien*

(Received: 3 March 2023, Accepted: 4 May 2023)

Abstract:

Abstract

A heterocyclic diazo dye containing coumarin structure, which is: 7-hydroxy-4-methyl-8-(4-nitrophenylazo)-6-(4-nitrophenylazo) coumarin, has been synthesized by diazotization a double molar amount of the aromatic amine: 4-nitroaniline. Then coupling reaction of diazonium resulting salt with one molar amount of 7-hydroxy -4-methyl coumarin was done ,the purity of this dye was verified by measuring the melting point and TLC, Purified dye was characterized by spectroscopic methods such as : ^{1}HNMR, IR

Key words: Coumarin, Azo dyes, diazotization

Dr.of organic chemistry - Faculty of pharmacy – university of Hama -Hama-Syria.

المقدمة

تعرف الأصبغة بأنها مركبات كيميائية عضوية ملونة قادرة على امتصاص وعكس الضوء بأطوال موجية انتقائية ضمن المجال المرئي، تستخدم لإعطاء اللون إلى ركائز متنوعة كالورق والجلد والفرو والشعر والعقاقير ومستحضرات التجميل والشموع والمزلقات والبلاستيك والمواد النسيجية والزيوت المعدنية وحتى المواد الغذائية، يحتاج الصباغ إلى وسط سائل غالبا ليتمكن من الانتقال إلى المادة الملوّنة، وقد يحتاج إلى مرسخ لوني لتحسين ثباتية اللون في الألياف المصبوغة.

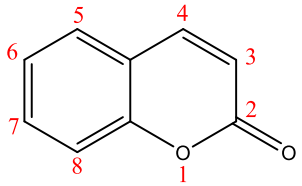
يعود تاريخ استعمال الأصبغة إلى العصور القديمة حيث كانت جميع المواد الملونة المستعملة من مصادر طبيعية كالنباتات او الحيوانات والحشرات.

بدأ تحضير الأصباغ الصناعية صدفة عام 1856 عندما قام الإنكليزي W. H. Perkin بالحصول على صبغة Mauve اثناء تجاربه للحصول على الكينينQuinine (دواء لعلاج الملاريا) باستخدام الانلين المشتق من قطران الفحم والذي حدثت له أكسدة عرضية فأعطى مادة قادرة على الصباغة الأمر الذي لفت اهتمام باقي الباحثين حيث تم اصطناع عدد كبير من الأصبغة في القرن التاسع عشر كالماغنتا magenta وبنفسجي المتيل وأخضر المالكيت والاليزارين (أحد الاصبغة الطبيعية التي صنعت مخبرياً) وكذلك صبغة النيلة وتوسعت الابحاث فيما بعد في كيمياء الأصبغة وتصنيفها وتطبيقاتها[5–1].

تعتبر أصبغة وملونات الآزو هي الصنف الأكبر والأكثر تنوعاً بين الأصبغة الصناعية فهي تمثل ما بين % 60 إلى % 80 منها والتي نالت الجزء الاكبر من اهتمام الباحثين والتي يعود الفضل باكتشافها للعالم Greiss عام 1860 وهي مركبات عضوية حاوية زمرة الآزو(– N = N –) حيث ترتبط ذرتان آزوت ببعضهما برابطة مزدوجة ويرتبط بكل منهما بمجموعات كيميائية عضوية اخرى متنوعة متجانسة وغير متجانسة الأمر الذي يسمح بتنوع بنى هذه الأصبغة وتنوع تطبيقاها ،تسمى وفق IUPAC كمشتقات ديازين (diazene) أو HN=NH(diimide) حيث تستبدل ذرتا الهيدروجين بمجموعتي فنيل مثلا فتسمى عندها diphenyldiazene أو azobenzene [1].

ونظراً لإمكانية تنوع بنى هذا النوع من الأصبغة سواء عن طريق ربط طرفي زمرة الآزو ببنى متنوعة متجانسة وغير متجانسة أو تحضير أصناف متنوعة منها تبعا لعدد زمر الآزو فيها كأحادية الآزو (تحوي زمرة آزو واحدة) وثنائية الآزو (تحوي زمرتي آزو) ومتعددة الآزو (تحوي اكثر من زمرتي آزو) الأمر الذي جعل لها طيف واسع من الألوان والتطبيقات الهامة بمجالات متنوعة كالصناعية والبيولوجية والطبية، الأمر الذي جعلها تشغل موقع هام في الكيمياء العضوية ومن ضمن الأصبغة التي أظهرت طيف واسع من هذه التطبيقات والتي نالت اهتمام واسع من الباحثين هي الأصبغة الحاوية بنية الكومارين الذي يعتبر من المركبات الحلقية غير المتجانسة طبيعية المنشأ، حيث عزل الكومارين من قبل (Vogel) عام (1820) من فاكهة (Dipteryx odorata Wild) والاسم الشائع له (كومارين) يأتي نسبة الى نبتة (Coumarouna odorate) والتي وجد فيها [1].

يسمى الكومارين وفق النظام الدولي للتسمية (2H–1– benzopyran–2–one) ويبين الشكل (1) بنية الكومارين وترقيم الذرات فيه:

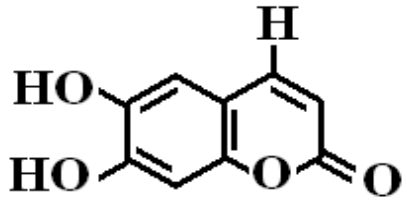


الشكل رقم (1): بنية الكومارين

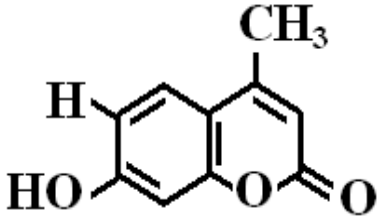
أبدت الأصبغة الحاوية بنية الكومارين كغيرها من أصبغة المركبات الحلقية غير المتجانسة خصائص وقدرة امتصاص وتألق عاليين بالمجال المرئي وكذلك المجال اللوني الواسع الذي تبديه من اللون الأصفر للأزرق المخضر كما تميزت بمواصفات

وخصائص ممتازة من حيث الثباتية الحرارية العالية وثباتية عالية للغسيل والضوء والعوامل الميكانيكية كالتعرق والاحتكاك والانحلالية الجيدة مما أمكن تطبيقها واستخدامها في صباغة ركازات متنوعه وبشكل خاص القطن والبوليستر واستخدمت كملونات للخشب والبلاستيك والأغذية **[9–5]** وكذلك في صناعات الخلايا الشمسية، رقائق افلام التصوير، المرشحات الضوئية وأصبغة الليزر السري **[11–8]** .

كما تعتبر الأصبغة الكومارينية من أوئل الأصبغة التي أبدت فعالية التبييض والسطوع وذلك عندما تم اكتشاف مفعول التبييض من قبل كريز عام 1922م عندما لاحظ هذا المفعول بتشريب الصوف والكتان بخلاصة مركبات قشور الكستناء الحاوية 6,7– دي هيدروكسي كومارين الشكل (2) وكان أول مبيض صناعي تم استخدامه هو 4–متيل 7– هيدروكسي كومارين الشكل (3) وهو المشتق الكومارين الذي يعتبر نواة لأهم المبيضات والمسطعات الضوئية المصنعة حديثاً.



الشكل رقم (2): 6,7– دي هيدروكسي كومارين



الشكل رقم (3): 4–متيل 7– هيدروكسي كومارين

كما أبدت أصبغة الآزو الحاوية على بنية الكومارين أهمية بيولوجية وصيدلانية كبيرة جداً حيث استعملت هذه الأصبغة في وسم البروتينات وال DNA وبعض الميكروبات لمتابعتها في جسم الانسان نظراً للسطوع (الفلورة) الذي تبديه بعض هذه الأصبغة كما أبدت فعالية بيولوجية عالية كمضادات سرطان ومضادات جراثيم وطفيليات، مضادات أكسدة، أدوية مرض السكر، ودورها الكبير في كبح نمو الفطريات والخلايا السرطانية **[18–12]**.

لذلك انطلاقاً من أهمية هذه الأصبغة المذكورة أنفاً ونظراً لقلة الأبحاث التي تناولت اصطناع أصبغة ثنائي الآزو الحاوي بنية الكومارين وضمن هذا الإطار تم في هذا البحث اصطناع أحد أصبغة ثنائي الآزو الحلقية غير المتجانسة وذلك باستخدام 7–هيدروكسي–4– متيل الكومارين كمركب تزاوج وذلك بغية الإفادة من خواصها وتطبيقاتها الواسعة.

2– هدف وأهمية البحث:

تحضير أحد الأصبغة ثنائية الآزو والحاوية بنية حلقية غير متجانسة باستخدام المشتق الكومارين 7–هيدروكسي–4– متيل الكومارين كمكون تزاوج وإثبات بنيته.

3– مواد وطرائق العمل:

3–1 – الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز مطياف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية.
- جهاز طيف الامتصاص الضوئي تحت الأحمر نموذج FT–IR–410 من شركة Jasco اليابانية.
- جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal.
- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكاجل $60F_{254}$ قياس20 X 20 من شركة Merck الألمانية.

3–2– المواد الكيميائية المستخدمة:

4– نترو الأنيلين، 7–هيدروكسي –4– متيل كومارين، نتريت الصوديوم ، يوريا، هيدروكسيد الصوديوم، حمض كلور الماء، دي متيل سلفوكسيد، من إنتاج شركتي SIGMA ALDRICH & MERCK

3–3 – طريقة العمل:

أولا: تحضير الصباغ 8–(فينيل) آزو الكومارين:

(8E)–8–(2–phenyldiazenyl)–2H–chromen–2–one

المرحلة الأولى: تشكيل ملح الديآزونيوم:

يذاب (0.02mol, 2.76 g) من الأمين العطري وهو 4– نترو الانيلين في 12 ml ماء مقطر و12gr من الثلج وذلك في بيشر مجهز بمحرك مغناطيسي وبعد التأكد من تمام الانحلال نضع البيشر في حمام ثلجي ثم نضيف له (12ml) حمض كلور الماء المركز 37% وبعد التأكد من أن درجة حرارة المحلول انخفضت حتى 5°C نضيف له بالتنقيط محلول من (1.4gr,0.02mol) نتريت الصوديوم في10 ml ماء مقطر ثم نضيف القليل من اليوريا للتخلص من حمض الآزوتي الفائض و نترك المزيج بالحمام الثلجي والتحريك لمدة نصف ساعة لاستعماله في مرحلة التزاوج.

المرحلة الثانية: التزاوج:

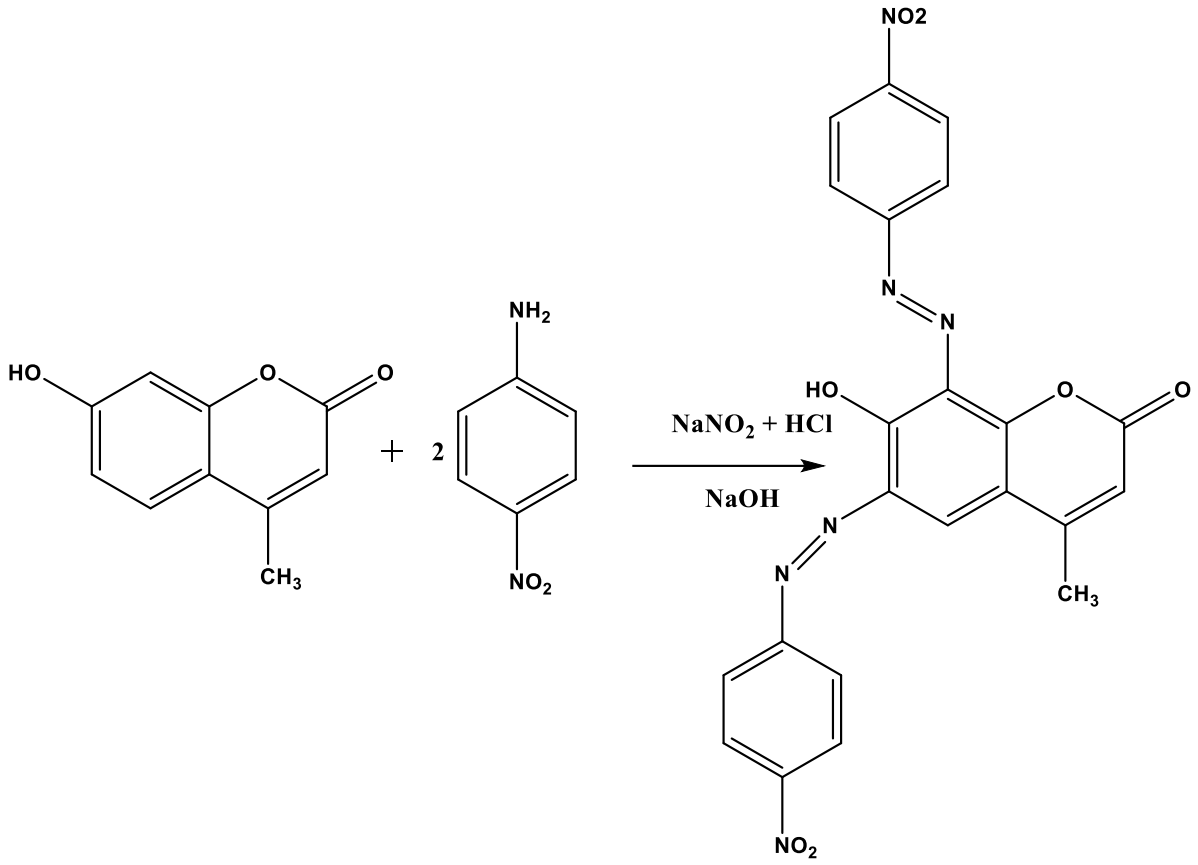
نحل في بيشر سعة 100 مل (0.01mol,1.76 gr) من 7–هيدروكسي –4– متيل الكومارين في 20ml من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم ثم نضع المحلول في حمام ثلجي وبعد وصول درجة الحرارة بين (5–9°C) نضيف لهذا المحلول محلول ملح الديآزونيوم المحضر بالمرحلة الأولى وبعد الانتهاء من الاضافة ندع المزيج مع التحريك المستمر مدة ربع ساعة ثم نرشح الراسب ونغسله بمحلول HCL 20% لإزالة الأمين غير المتفاعل ثم نغسل بماء مقطر لتعديل الحموضة ونجفف ونتأكد من نقاوة الصباغ الناتج بالبلورة بالإيثانول.

4–النتائج والمناقشة:

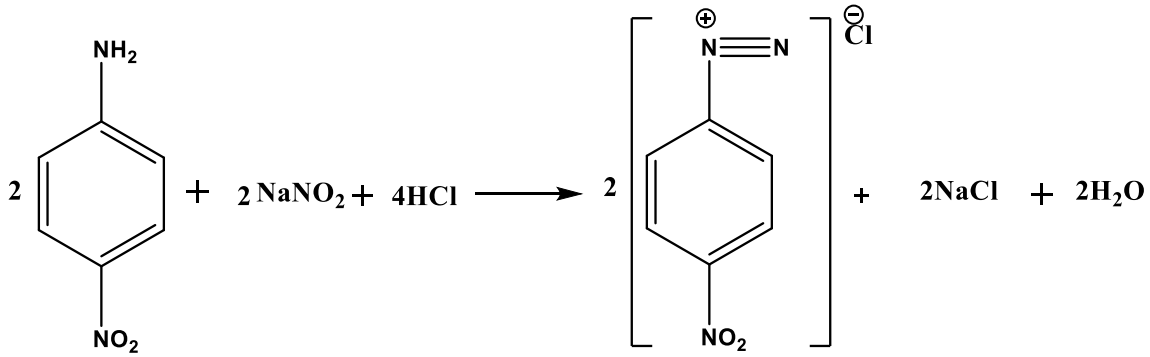
اصطناع الصباغ 7–هيدروكسي –4–متيل –8–(4–نترو فنيل آزو)–6–(4–نترو فنيل آزو) الكومارين:

7–hydroxy–4–methyl–8–(4–nitrophenylazo)–6–(4–nitrophenylazo) coumarin

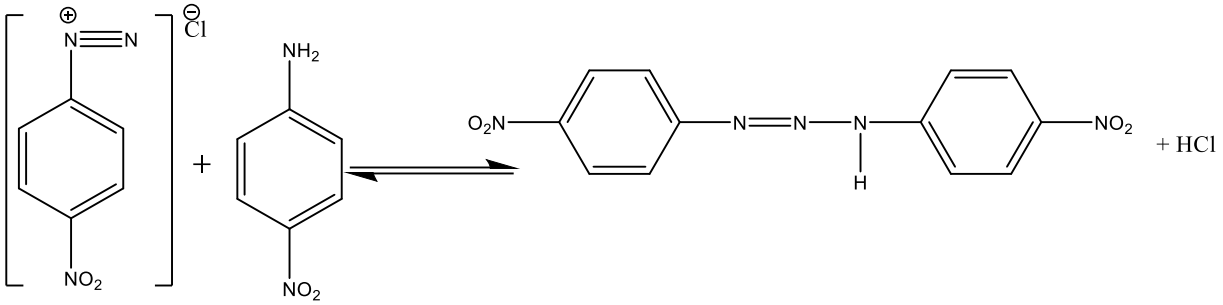
حضر هذا الصباغ وفق المعادلة وذلك بطريقة الديأزة التقليدية (طريقة تكوين ملح الدايآزونيوم) التي تتم بخطوتين الخطوة الأولى هي خطوة تكوين ملح الدايآزونيوم Diazotisation والخطوة الثانية فهي عملية التزاوج



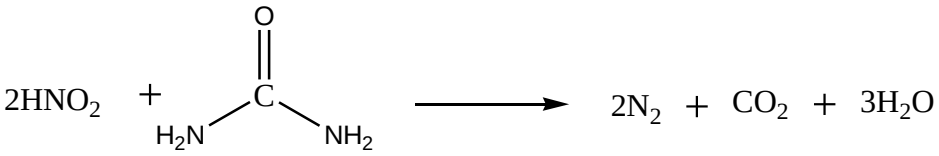
المرحلة الأولى خطوة تكوين ملح الدايآزونيوم Diazotisation حيث تم في هذه المرحلة تشكيل ملح الديآزونيوم وذلك نتيجة التأثير المتبادل بين الأمين العطري (4–نترو الأنيلين) وحمض الآزوتي بوسط حمضي كما هو موضح:



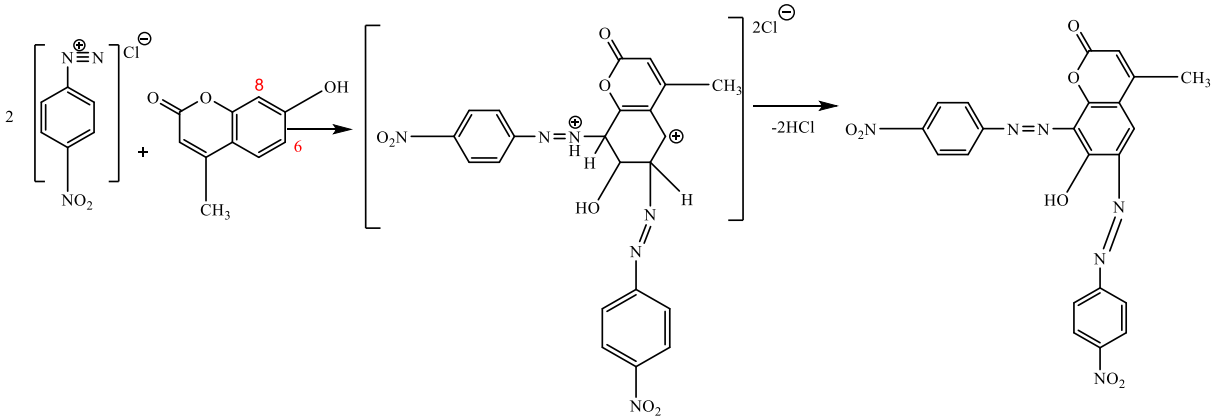
حيث تم استعمال حمض الآزوتي المتحرر من تأثير حمض كلور الماء على نتريت الصوديوم لأن حمض الآزوتي الحر غير ثابت، تم ضبط درجة الحرارة بين (0–5°C) بسبب قلة ثباتية أملاح الديآزونيوم وتفككها وانطلاق غاز الآزوت عند درجات حرارة أعلى كما قمنا باستعمال كمية فائضة من حمض كلور الماء لزيادة ثباتية أملاح الديآزونيوم المتشكلة من جهة ولمنع حدوث التفاعل الثانوي بين ملح الديآزونيوم والأمين المستخدم والذي يحدث بوسط حمضي ضعيف.



كما تمت إضافة اليوريا في نهاية مرحلة الديأزة للتخلص من الكمية الفائضة من حمض الآزوتي التي قد تكون موجودة بوسط التفاعل والتي تدخل بتفاعلات ثانوية مع أيون الديآزونيوم المتشكل أو مع نواتج التزاوج مؤدية لنواتج ثانوية غير مرغوبة قد يصعب التخلص منها.



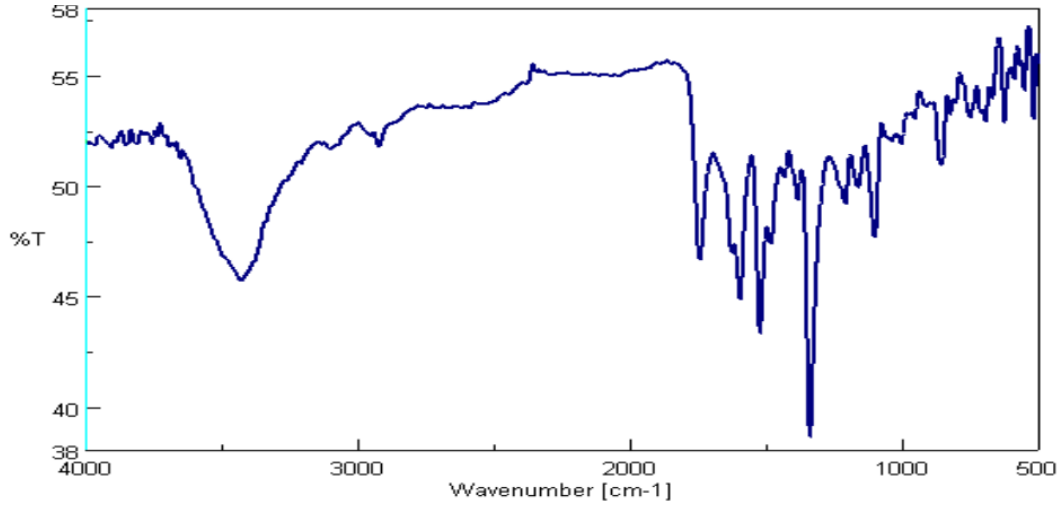
يلي ذلك مرحلة التزاوج والتي هي عبارة عن تفاعل استبدال الكتروفيلي بين ملح الديآزونيوم المتشكل بالمرحلة الأولى ومركب نكليوفيلي وهو7–هيدروكسي –4– متيل الكومارين.



حيث تم الاستبدال على ذرة الكربون C_8 و C_6 اللتان تملكان الكثافة الالكترونية الأعلى نظراً لمجاورتهما لزمرة الهيدروكسيل ، تم التأكد من نقاوة الصباغ بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بجملة جرف (دي كلورو ايتان 8/هكسان2) وبقياس درجة انصهاره والتي بلغت 260–265°C.

دُرست بنية الصباغ الناتج باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الطنين المغناطيسي النووي البروتوني.

حيث يبين طيف الاشعة تحت الحمراء للصباغ الشكل (4) امتصاص الامتطاط الواضح لرابطة الآزو N=N عند 1522 cm^{-1} وكذلك امتطاط زمرة كربونيل حلقة الكومارين عند 1743 cm^{-1} ،ونبين في الجدول (1) أهم الامتصاصات للروابط الكيميائية الموجودة في الصباغ.

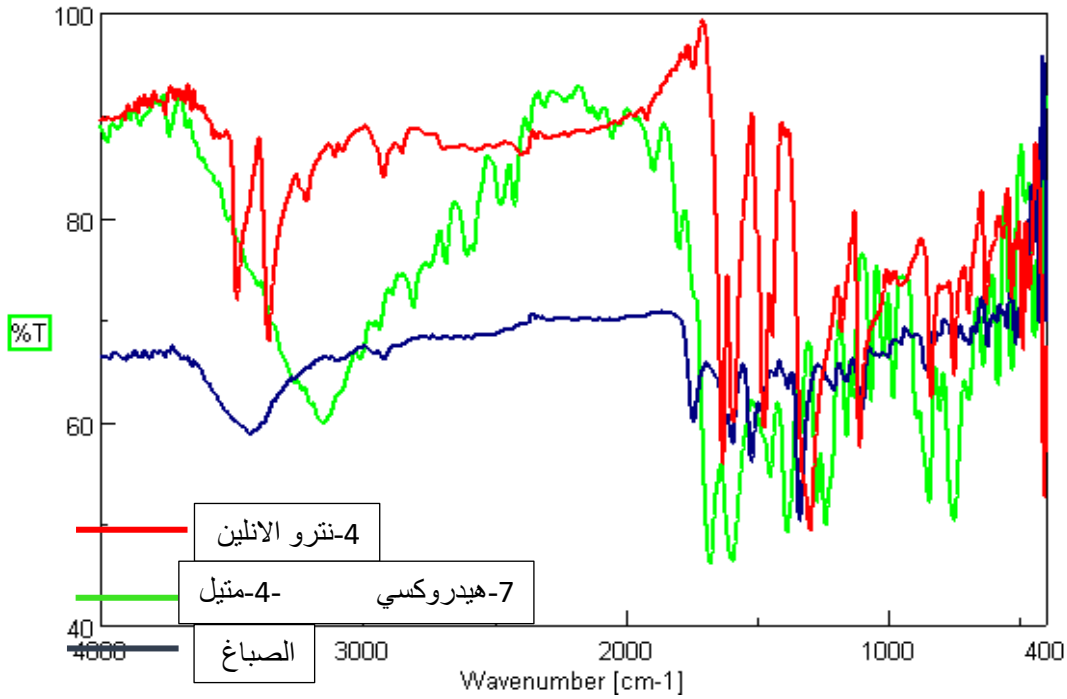


الشكل رقم (4): طيف الأشعة تحت الحمراء للصباغ

الجدول رقم (1): تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء للصباغ

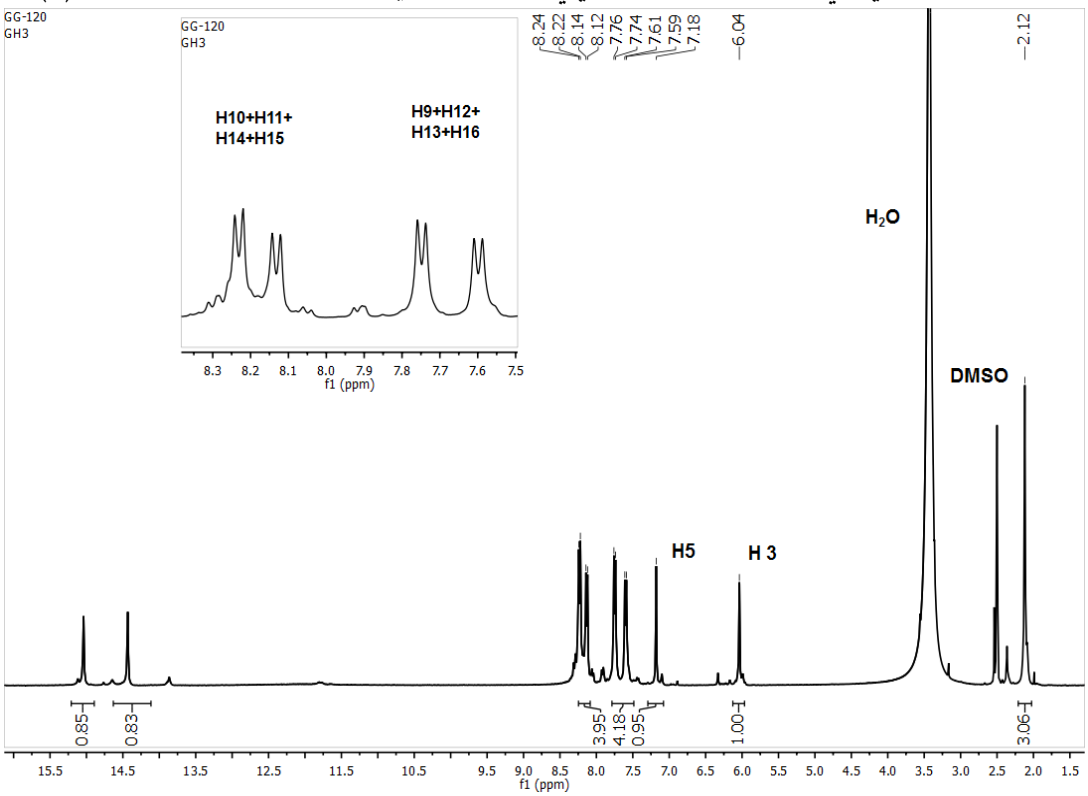
المجموعة الوظيفية	NO_2	O-H (stretch)	C=O (stretch)	C=C (stretch)	N=N (stretch)
الامتطاط الموافق(cm^{-1})	1338+1482	3428	1743	1625	1522

يبين تراكب أطياف الاشعة تحت الحمراء لكل من الصباغ والمشتق الاميني والمشتق الكوماريني المستعمل الشكل (5) ظهور الاشارة الجديدة العائدة لامتطاط زمرة لآزو عند 1522 cm^{-1} ونلاحظ بشكل واضح انزياح عصابة الامتطاط العائدة لزمرة الكربونيل من 1678 cm^{-1} بالمشتق الكوماريني الى 1743 cm^{-1} بالصباغ أي انزاحت للأعداد الموجية الاكبر نتيجة للسحب الناجم عن دخول 4–نترو فنيل آزو في كل من الموقعين 6 و 8.



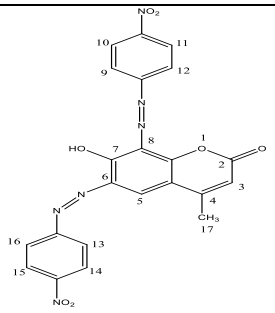
الشكل رقم (5): تراكب أطياف الاشعة تحت الحمراء لكل من الصباغ والمشتق الاميني والمشتق الكوماريني

وكذلك تم تسجيل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني باستخدام مذيب (DMSO) في الشكل (6). حيث يظهر في الطيف البروتوني إشارة المذيب المستعمل (DMSO) عند 3.5ppm وكذلك إشارة للمذيب المستعمل بالتفاعل وهو الماء عند 2.5ppm وإشارة أحادية تعود لبروتون حلقة البيرون في جزئ الكومارين (H_3) عند القيمة 6.04 ppm وباقي الاشارات التي تعود للبروتونات العطرية في كل من المشتق الكومارين والامين العطري المستعمل والموضحة بالجدول (2)



الشكل رقم (6): طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO) للصباغ

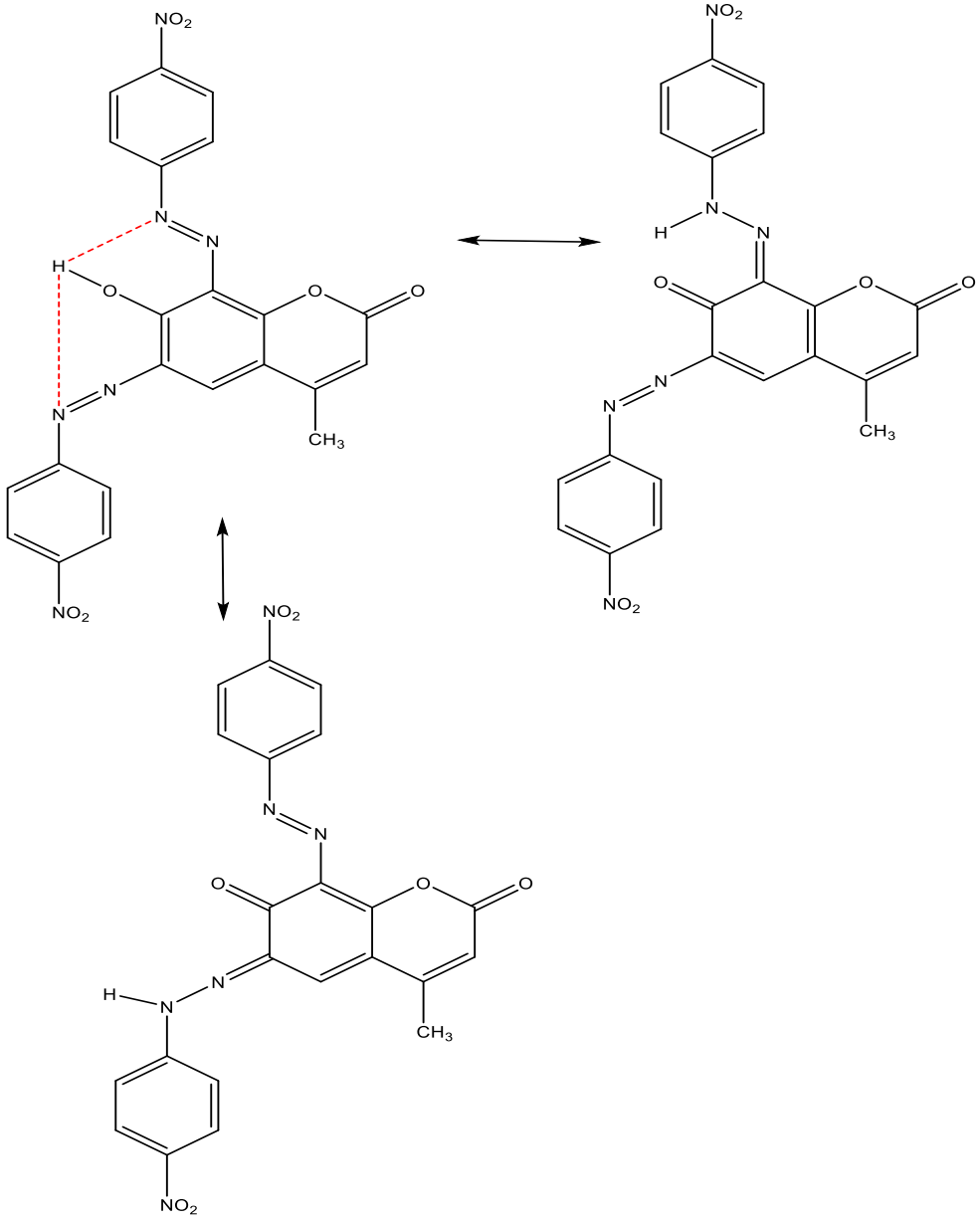
الجدول رقم (2): تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني للصباغ



^{1}H NMR (400 MHz, DMSO)

نوع ذرة الهيدروجين	δ_H (ppm)	N°
زمرة المتيل	2.12 (s, 3H)	**17**
بروتون الكن حلقة البيرون	6.04 (s, 1H),	**3**
البروتون العطري بجزيء المشتق الكومارين	7.18 (s, 1H),	**5**
تراكب البروتونات العطرية	7.67 (d, *J* =8 Hz, 4H)	**16+13+12+9**
تراكب البروتونات العطرية	8.18 (d, *J* =8 Hz 4H)	**10+11+14+15**
N-H	14.43 (s, 1H)	
N-H	15.04 (s, 1H)	

أما الاحاديتان التي ظهرتا في الحقل الضعيف من الطيف فنعزوهما للرابطة N–H المتشكلة نتيجة التماكب آزو–هيدرازون بين كل من بروتون زمرة الهيدروكسيل وذرتي ازوت مجموعتي الآزو في الموقع 6 والموقع 8 وبشكل متساو ونتيجة حل العينة بمذيب دي متيل سلفوكسيد والذي يكون فيه الهيدرازون الأكثر تفضيلاً [28–20] كما هو موضح بالشكل (7)



الشكل رقم (7): التماكب آزو – هيدرازون في الصباغ

- الاستنتاجات والمقترحات:

- ✓ تم اصطناع صباغ دي آزو حاوي بنية الكومارين ذات الأهمية البيولوجية والصناعية وذلك بديأزة أحد مشتقات الأنيلين ومزاوجتها مع المشتق الكومارين.
- ✓ أبدى الصباغ المصنع لون ثابت (الاحمر)
- ✓ يعتبر الصباغ المصنع مرتبطة جيدة لتشكيل معقدات مع الشوارد المعدنية والكشف عنها.
- ✓ أثبتت بنية الصباغ الناتج بمطيافيات الأشعة تحت الحمراء والطنين النووي البروتوني.
- ✓ نقترح دراسة الفعالية البيولوجية لهذا الصباغ نظراً لكونه من أصبغة الآزو غير المتجانسة الحاوية بنية الكومارين ذات الفعالية البيولوجية العالية.
- ✓ نقترح كذلك دراسة تطبيقات هذا الصباغ على الأنسجة المختلفة ودراسة خصائص الثباتية للغسيل والضوء والحرارة والتعرق والعومل الميكانيكية.
- ✓ نقترح اصطناع المزيد من أصبغة آزو الكومارين وذلك انطلاقا من مشتقات أمينة متنوعة ومن مشتقات كومارينية متنوعة للحصول على العديد من الأصبغة ذات المجال اللوني الواسع.

6-المراجع:

1- Teimouri1 . A , Chermahini . A. N , Ghorbani . M. H , *The green synthesis of new azo dyes derived from salicylic acid derivatives catalyzed via baker's yeast and solid acid catalysis*, **chemija,. (2013), 24, 59–66**

2-Cai . K , He . H , Chang . Y , Xu. W *,An Efficient and Green Route to Synthesize Azo Compounds through Methyl Nitrite,* **Green and Sustainable Chemistry, (2014), 4, 111-119**

3-HUNGER, K. *Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications, Frankfurt,Germany*, **(2003), 685**

4 -Bamoniri1. A , Pourali . A.R, and Nazifi . S.M.R, *Nano Silica/ HI4as a Green and Reusable Catalyst for Synthesis of 2-Naphthol Azo Dyes under GrindingConditions*, **Int. J. Nanosci. Nanotechnol., 10, ,(2014), 197-203**

5- **Karami1. B , Kiani1. M** , *Application of 7-amino coumarins for the synthesis of nove and thermally stable water-insoluble azo-coumarin dyes* **Iranian Chemical Society ,6, 2015**

6- **L .Hongqi , L. Cai, J. Li, Y.Hu, P. Zhou, J.Zhang,** *Novel coumarin fluorescent dyes: Synthesis, structural characterization and recognition behavior towards Cu(II) and Ni(II),* **Dyes and Pigments (2011), 91, 309-316**

7-**S. B. Phadtare, K. J. Jarag, G. S. Shankarling ,** *Greener protocol for one pot synthesis of coumarin styryl dyes,* **Dyes and Pigments, (2013) , 97, 105-112**

8-**Ibrayeva . N. Kh , Seliverstovaa .E. V , Alekseevab V. I , Marininab L. E. , and L. P. Savvina***, Preparation and Photophysical Properties of Thin Films of Coumarin Dyes,* **Russian Journal of Physical Chemistry 2013, 87, pp 1234–1238**

9-**Oprea . C. I , Panait . P , Cimpoesu . F, Ferbinteanu . M and Gîrţu . M. A** , *Density Functional Theory (DFT) Study of Coumarin-basedn Dyes Adsorbed on TiO2 Nanoclusters Applications ton Dye-Sensitized Solar Cells*, ***Materials*** , **(2013), *6*, 2372-2392**

10-**F. Z. Haquea, M. Husain ,** *Synthesis and spectroscopic characterization of coumarin 440 dyedoped silica gel rods*, **Optik 125 (2014) ,2308–2312**

11-**Talebniaa . F , Nourmohammadiana .F , Bastanib . S,** *Development of novel fluorescent offset ink based on coumarin dyes:Synthesis and properties*, **Progress in Organic Coatings (2014) , 77 , 1351–1359**

12-**M.Ozkütük , E.Ipek, B.Aydıner, S. Mamas, Z. Sefero_glu,** *Synthesis, spectroscopic, thermal and electrochemical studies on thiazolyl azo based disperse dyes bearing coumarin*, **Journal of Molecular Structure (2016), 1108, 521-532**

13-**T. V. Soumya, P. Thasnim, D. Bahulayan,** *Step-economic and cost effective synthesis of coumarin based blueemitting fluorescent dyes*, **Tetrahedron Letters , (2014), 55, 4643–4647**

14-**Gopi . C and Dhanaraju . M .D** , *Synthesis, characterization and anti-microbial action of novel azo dye derived from 4-Methyl 7- OH 8 Nitro coumarin*,**Journal of Pharmacy Research , (2011),4,1037-1038**

15-**Sahooa . J , Mekapb . S. K , Kumara . P. S** *, Synthesis, spectral characterization of some new 3-heteroaryl azo4-hydroxy coumarin derivatives and their antimicrobial evaluation,* **Journal of Taibah University for Science , (2015) , 9,187–195**

16-**Edward G. Hagop S, Irina H and Ion S**,*Synthesis and Characterization of new azo coumarin dye*, **Sci. Bull., Series B, (2011) ,Vol. 73, Iss. 4**

17-**Ibrahim M.Al Sabea and Saour Y.K**,*Synthesis of Nitrocoumarian Derivation and Separation of its Isomers* **AJPSvo**l , **(2005),1,No.2**

18-Swayam Sourav Sahoo, Smita Shukla , Subhangankar Nandy and Himanshu Bhusan Sahoo, *Synthesis of novel coumarin derivatives and its biological evaluations* , **European Journal of Experimental Biology**, **(2012)**, **2 (4):899-908**

19-P. S. Song and W.H. Gordon., J. Phys. Chem., (1970), 74 (24), 4234

20- Qinji Peng, Mujie Li, Kuriyu Gao & Lubai Cheng , *Hydrazone-Azo Tautomerism of Pyridone Azo Dyes: Part I-NMR Spectra of Tautomers* , **Dyes and Pigments** ***14*** **(1990) 89-99**

21-Metwally, M.A.; Bondock, S.; El-Desouky, E.I.; Abdou, M. M. A, *facile synthesis, tautomeric structure of novel 4-arylhydrazono-3-(2-hydroxyphenyl)-2-pyrazolin-5-ones and their application as disperse dyes*, **Color. Technol**., **(2013)**, 129 (6), 418-424. (DOI: 10.1111/cote. 12052).

22-Abdou, M. M.; Bondock, S.; El-Desouky, E.I.; Metwally, M.A. *Synthesis, spectroscopic studies and technical evaluation of novel disazo disperse dyes derived from 3-(2-hydroxyphenyl)-2-pyrazolin-5-ones for dyeing polyester fabrics*.,Am. J. Chem., **(2013)**, 3 (4), 59-67. (DOI: 10.5923/j. chemistry .20130303.04).

23- Abdou, M. M., *Thiophene-based azo dyes and their applications in dyes chemistry,* **Am. J. Chem**., **(2013)**, 3(5): 126-135. (DOI: 10.5923/j.chemistry. 20130305.02).

24- Metwally, M. A.; Bondock, S; El-Desouky, S.I.; Abdou, M.M,. *Synthesis, structure investigation and dyeing assessment of novel bisazo disperse dyes derived from 3-(2-hydroxyphenyl)-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ones for dyeing polyester fabrics.*, **J. Korean Chem. Soc., (2012)**, 56(3), 348-56. (DOI: 10.5923/j.chemistry.20130303.04).

25-Abdou, M. M.; Bondock, S.; El-Desouky, E.I.; Metwally, M.A. A, *worthy insight into the dyeing applications of azo pyrazolyl dyes*., **Int. J. Modern Org. Chem**., **(2012)**, 1(3): 165-92.

26- Abdou, M.M; Bondock, S.; El-Desouky, E.I.; Metwally, M.A., *Synthesis, structure elucidation and application of some new azo disperse dyes derived from 4-hydroxycoumarin for dyeing polyester fabrics.*, **Am. J. Chem., (2012)**, 2 (6), 347-54. (DOI: 10.5923/j.chemistry.20120206. 09).

27- **Abdou, M. M.; Bondock, S.; El-Desouky, E.I. Metwally, M.A.**, *Pyrazol-5-ones: tautomerism, synthesis and reactions*. **Int. J. Modern Org. Chem.**, **(2012)**, 1(1): 19-54.

28- **Metwally, M.A.; Bondock, S.; El-Desouky, E.I.; Abdou, M.M.**, *Synthesis, tautomeric structure, dyeing characteristics, and antimicrobial activity of novel4-(2-arylazophenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ones*., **J. Korean. Chem. Soc**., **(2012)**, 56(1), 82-91. (Doi: 10.5012/jkcs.2012.56.1.082).