



## Hidroksi Benzoik Asit Sübstitüeli Disazo Boyarmaddelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

### Synthesis, Characterization and Investigation of Absorption Properties of Hydroxy Benzoic Acid Substituted Disazo Dyes

Şeyda Yalçın <sup>1</sup>, Barış Sezgin <sup>1</sup>, Tahir Tilki <sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye  
Sorumlu Yazar / Corresponding Author \*: tahirtilki@sdu.edu.tr

Geliş Tarihi / Received: 18.02.2021

Kabul Tarihi / Accepted: 31.02.2022

Araştırma Makalesi/Research Article

DOI:10.21205/deufmd.2022247105

Atıf şekli/How to cite: YALÇIN, Ş., SEZGIN, B., TILKI, T. (2022). Hidroksi Benzoik Asit Sübstitüeli Disazo Boyarmaddelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. DEUFMD, 24(71), 383-393.

#### Öz

Bu çalışmada, çok yönlü uygulamaları nedeniyle dikkat çeken bir araştırma konusu haline gelen heterohalkaya sahip yeni hidroksi benzoik asit sübstitüeli disazo boyarmaddeler sentezlenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında bazı aromatik amin gruplarının diazonyum tuzları elde edilmiş ve 3-aminokrotononitril ile azo kenetlenme reaksiyonu yapılmıştır. Elde edilen **1a-e** bileşiklerinin hidrazinmonahidrat ile halkalaşma reaksiyonu sonucu **2a-e** mono azo boyarmaddeler sentezlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise kenetleme bileşeni olarak 2,4-dihidroksi benzoik asit ve 3,5-dihidroksi benzoik asit bileşikleri kullanılmış olup, elde edilen yeni disazo boyarmaddelerin (**3a-e**, **4a-e**) yapısal özellikleri FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik analiz yöntemleri ile karakterize edilmiş ve erime noktaları belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerindeki çözücü etkisini araştırmak için asetik asit, dimetil formamid, dimetil sülfoksit, kloroform ve metanolde görünür bölge üzerindeki absorpsiyon spektrumları ve bu çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının değişimi araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Disazo boyarmadde, 3-aminokrotononitril, Azo-Kenetlenme reaksiyonu, Dihidroksibenzoik asit

#### Abstract

In this study, new hydroxybenzoic acid substituted disazo dyes with heterocycle, which has become a remarkable research topic due to its versatile applications, were synthesized. In the first stage of the study, diazonium salts of some aromatic amine groups were obtained and azo coupling reaction was carried out with 3-aminocrotonitrile. As a result of the cyclization reaction of the obtained **1a-e** compounds with hydrazinemonahydrate, **2a-e** mono azo dyes were synthesized. In the second stage of the study, 2,4-dihydroxy benzoic acid and 3,5-dihydroxy benzoic acid compounds were used as coupling components and the structural properties of the new disazo dyes (**3a-e**, **4a-e**) were characterized by spectroscopic analysis methods of FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR and melting points were determined. In order to investigate the solvent effect on the absorption spectra of the synthesized compounds, the absorption spectra on the visible region in acetic acid, dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide, chloroform and methanol and the variation of the maximum absorption wavelengths in these solvents were investigated.

**Keywords:** Disazo dye, 3-aminocrotonitrile, Azo-Coupling reaction, Dihydroxybenzoic acid

## 1. Giriş

Azo boyarmaddeler, endüstriyel alanda bakıldığı zaman boyarmadde üretiminin %50'sinden fazlasını oluşturan en önemli boyarmadde sınıfıdır. Bu tür yapılar arasında yer alan boyarmadde ve pigmentler, renklendirici maddeler olarak çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu bileşikler güçlü renkler, başlangıç maddelerinin diğer maddelere göre uygun maliyetli ve kolay bulunabilir olması, iyi haslık özelliklerine sahip olmaları ile de diğer boyarmadde sınıflarının önüne geçmiştir [1-3]. Azo boyarmaddeler, yapısında bulunan azo grubu (-N=N-) ile karakterize edilir ve bu grup üzerinden elde edilenlerinin hepsi sentetik yapıdır. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve kolay yöntemlerle eldesi dışında, başlangıç maddelerinin çeşitlilik göstermesi ile çok sayıda azo boyarmadde sentezi sağlanabilir [4]. Kromofor gruplarının önemli bir sınıfı olan azo boyarmaddeler tekstil endüstrisinde, şelat indikatörü olarak metal analizinde, lazerler, elektro-optik cihazlar, mürekkep püskürtmeli yazıcılar ve sensör uygulamaları gibi ileri teknoloji alanlarında kullanılmaktadır [5-10].

Heterohalkaya sahip azo-bileşiklerle yapılan çalışmalar, analitik, tıbbi, endüstriyel ve farmasötik alanlardaki çok yönlü uygulamaları nedeniyle son kırk yıldır dikkate değer bir araştırma konusu haline gelmiştir [11-14]. Heterohalka içeren azo boyarmaddeler, termal, optik ve tıbbi alanlarda, antiviral, anti-fungal ve antioksidan özellikler gibi yüksek uygulamalarda incelenmiştir [15].

Bu azo boyarmadde ailesi, hayranlık uyandıran rengi ve kozmetik, biyomedikal araştırmalar, terapötikler, boyalar ve pigmentler gibi farklı alanlarda küresel olarak araştırılan uygulamaları nedeniyle araştırmacılar arasında özel ilgi görmektedir. Uygulamaları ayrıca LCD (sıvı kristal ekranlar), gelişmiş malzemeler, optikler, depolama cihazları, polimerler ve gıda renkleri gibi çeşitli alanlarda yer bulmuştur [16]. Bu tip azo boyarmaddeler, mükemmel renk, parlaklık ve kararlılık nedeniyle basit aromatik azo sistemlerine göre tercih edilirler [17]. Ayrıca, azobenzen birimleri içeren yeni kromoforların sentezi ve daha fazla sentetik bağlanma/işlevselleştirme için uygun bir fonksiyonel grup olup, kapsamlı ve çok yönlü uygulamalarla yeni azo bazlı yapıların geliştirilmesi için çok önemlidir. Bu bağlamda,

yüksek düzeyde polar karboksilik asit grubu, umut verici fonksiyonel kısımlardır [18].

Verilen bu bilgiler ışığında bu çalışmada on adet hidroksi benzoik asit sübstitüeli yeni heterohalkalı disazo bileşikler sentezlendi, erime noktaları belirlenerek FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik tekniklerle karakterize edildi. Ayrıca, farklı çözücülerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerindeki etkileri araştırıldı.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bileşiklerin sentezi için kullanılan kimyasal maddeler: anilin, p-nitroanilin, p-kloranilin, p-toluidin, p-metoksi anilin, 2,4-dihidroksi benzoik asit, 3,5-dihidroksi benzoik asit, hidrazin monohidrat, etanol, 3-aminokrotonitril, sodyum nitrit, sodyum asetat, asetik asit, hidroklorik asit, kloroform, metanol, dimetil sülfoksit ve N,N-dimetilformamid olup, bu kimyasal bileşikler Aldrich ve Merck'ten satın alınmış ve yeterli saflıkta oldukları için saflaştırılmadan kullanılmıştır.

### 2.2. Kullanılan cihazlar

FT-IR spektrumları Shimadzu IR Prestige-21 Fourier spektrofotometresi, absorpsiyon spektrumları analizinde Shimadzu UV-1601 UV/Visible spektrofotometre cihazı, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Bruker-SpectrospinAvance DPX 400 Ultra-Shield cihazı, erime noktaları Electrothermal 9100 Erime Noktası cihazında kapiler içinde kaydedilmiştir.

### 2.3. 2-Arilhidrazon-3-Ketiminokrotonitril (1a-e) bileşiklerinin sentezi [8]

20 mmol aromatik amin türevleri üzerine 10 ml HCl ve 10 ml su ilave edildi. Tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı üzerinde 0°C aşmayacak şekilde sıcaklık kontrol edildi. Karışım üzerine 1,4 gram (20 mmol) sodyum nitritin (NaNO<sub>2</sub>) sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi ve diazonyum tuzu oluşumu için 1 saat boyunca karışmaya bırakıldı. Başka bir beherde ise 1,64 gram (20 mmol) 3-aminokrotonitril bileşiği 10 ml su ve 10 ml etanol karışımında çözüldü. Üzerine 4 gram (49 mmol) sodyum asetat (CH<sub>3</sub>COONa) eklenerek kenetleme bileşiği çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan kenetleme bileşeni çözeltisi üzerine elde edilen diazonyum tuzu damla damla ilave edildi ve 3 saat boyunca

tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 3 saatin sonunda elde edilen ürün suyla çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu.

#### 2.4 5-Amino-4-Arilazo-3-Metil-1H - Pirazol (2a-e) bileşiklerinin sentezi [8]

Bölüm 2.3'de belirtilen genel sentez yöntemi kullanılarak sentezlenen 2-arilhidrazon-3-ketiminokrotononitril türevi bileşiklerden (1a-1e) 5 mmol alınarak 250 ml'lik dibi yuvarlak iki boyunlu balon içerisinde 50 ml etanolde çözüldü ve mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında kaynayana kadar ısıtıldı. Kaynadıktan sonra üzerine 10 ml etanolde çözünmüş 0,5 gram (10 mmol) hidrazinmonohidrat çözeltisi eklendi ve 4 saat ısıtmaya devam edilerek reaksiyon gerçekleştirildi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldükten sonra süzülerek kurumaya bırakıldı.

#### 2.5. Disazo boyarmaddelerin (3a-e, 4a-e) sentezi

Bölüm 2.3'de belirtilen genel sentez yöntemi kullanılarak sentezlenen 5-amino-4-arilazo-3-metil-1-fenil-pirazol türevi bileşiklerden (2a-2e) 2,5 mmol alınarak üzerine 5 ml asetik asit ve 5 ml HCl ilave edildi. Tuz-buz banyosunda manyetik karıştırıcı üzerinde 0-(-5) °C sıcaklığı kontrol edilerek karıştırılırken, üzerine 0,26 gram ( 3,75 mmol) NaNO<sub>2</sub>' in sudaki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karıştırmaya bırakılarak 1 saat sonunda diazoniyum tuzu elde edildi. Başka bir beherde ise 0,385 gram (2,5 mmol) 2,4-dihidroksibenzoik asit veya 3,5-dihidroksibenzoik asit üzerine 0,20 gram (5 mmol) NaOH 10 ml sulu çözeltisi eklenerek çözüldü. Hazırlanan kenetleme bileşeni çözeltisi oluşan diazoniyum tuzu ile birleştirildi ve 4 saat süreyle karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü. Ham ürün etanol/su ile kristallendirildi.

#### 2.5.1. 2,4-dihidroksi-5-((E)-(3-metil-4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit (3a) bileşiğin sentezi

0,62 gram (2,5 mmol) 2a bileşiği ve 2,4-dihidroksibenzoik asit kenetleme bileşeni kullanılarak bölüm 2.5'de belirtilen genel sentez yöntemiyle 2,4-dihidroksi-5-((E)-(3-metil-4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit bileşiği sentezlendi. **Verim:** %78; **Renk:** Sarı; **E.n:** 120-122 °C; **M.a:** C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>=411,33 g/mol. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,

DMSO) δ= 13.74 (s, 1H,NH), 11.38 (s,1H,COOH), 8.40 (d, J= 1.7 Hz,2H,Ar-H), 8.30 (s, 1H,Ar-H),7.94 (d, J= 1.6 Hz, 2H,Ar-H), 7.61 (s, 1H,Ar-H), 6.27 (s, 1H,OH), 6.33 (s, 1H,OH), 2.39 (s,3H,CH<sub>3</sub>). **FT-IR** (KBr): ν<sub>max</sub>= (-OH): 3372 cm<sup>-1</sup>; (N-H): 3099 cm<sup>-1</sup>; (C-H): 3099, 2805 ve 2636 cm<sup>-1</sup>; (C=O): 1645 cm<sup>-1</sup>; (N=N): 1522 ve 1346 cm<sup>-1</sup>.

#### 2.5.2. 5-((E)-(4-((E)-(4-klorofenil) diazenil)-3-metil-1H-pirazol-5-il) diazenil)-2,4-dihidroksi benzoik asit (3b) bileşiğin sentezi

0,60 gram (2,5 mmol) 2b bileşiği ve 2,4-dihidroksibenzoik asit kenetleme bileşeni kullanılarak bölüm 2.5'de belirtilen genel sentez yöntemiyle 5-((E)-(4-((E)-(4-klorofenil) diazenil)-3-metil-1H-pirazol-5-il) diazenil)-2,4-dihidroksi benzoik asit bileşiği sentezlendi. **Verim:** %78; **Renk:** Kırmızı; **E.n:** 118-120 °C; **M.a:** C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>=400,78 g/mol. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO) δ= 13.18 (s,1H,NH), 10.30 (s, 1H, COOH), 7.88 (d, J =6.7 Hz, 2H,Ar-H), 7.78 (s, 1H,Ar-H), 7.66 (d, J = 6.9 Hz, 2H,Ar-H), 7.51 (s, 1H,Ar-H), 6.25 (s, 1H,OH), 6.33 (s,1H,OH), 2.36 (s,3H,CH<sub>3</sub>). **FT-IR** (KBr): ν<sub>max</sub>= (-OH): 3568 cm<sup>-1</sup>; (N-H): 3145 cm<sup>-1</sup>; (C-H): 2330,2356 ve 2180 cm<sup>-1</sup>; (C=O): 1652 cm<sup>-1</sup>; (N=N): 1456, 1248 cm<sup>-1</sup>.

#### 2.5.3. 2,4-dihidroksi-5-((E)-(3-metil-4-((E)-p-tolildiazenil)-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit (3c) bileşiğin sentezi

0,54 gram (2,5 mmol) 2c bileşiği ve 2,4-dihidroksibenzoik asit kenetleme bileşeni kullanılarak bölüm 2.5'de belirtilen genel sentez yöntemiyle 2,4-dihidroksi-5-((E)-(3-metil-4-((E)-p-tolildiazenil)-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit bileşiği sentezlendi. **Verim:** %46; **Renk:** Koyu kırmızı; **E.n:** 102-104 °C; **M.a:** C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>=380,36 g/mol. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO) δ=11.42 (s, 1H, NH), 10.42 (s, 1H, COOH), 8.57 (d, J= 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.81 (s, 1H, Ar-H), 7.62 (d, J= 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (s, 1H, Ar-H), 6.37 (s, 1H, OH), 6.28 (s,1H,OH), 2.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.39 (s,3H, CH<sub>3</sub>). **FT-IR** (KBr): ν<sub>max</sub>= (-OH): 3376 cm<sup>-1</sup>; (N-H): 3132 cm<sup>-1</sup>; (C-H): 2917, 2648 ve 2242 cm<sup>-1</sup>; (C=O): 1644 cm<sup>-1</sup>; (N=N): 1454, 1251cm<sup>-1</sup>.

**2.5.4. 2,4-dihidroksi-5-((E)-(3-metil-4-((E)-fenildiazenil)-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit (3d) bileşiğinin sentezi**

0,50 gram (2,5 mmol) 2d bileşiği ve 2,4-dihidroksibenzoik asit kenetleme bileşeni kullanılarak bölüm 2.5'de belirtilen genel sentez yöntemiyle 2,4-dihidroksi-5-((E)-(3-metil-4-((E)-fenildiazenil)-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit bileşiği sentezlendi. **Verim:** %78; **Renk:** Sarı; **E.n:** 82-84 °C; **M.a:** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>=366,33 g/mol. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO) δ=11.41 (s, 1H, NH), 10.39 (s, 1H, COOH), 7.80 (s, 1H, Ar-H), 7.78 (s, 1H, Ar-H), 7.63 (s, 1H, Ar-H), 7.61 (s, 1H, Ar-H), 7.57 (s, 1H, Ar-H), 7.55 (s, 1H, Ar-H), 7.51 (s, 1H, Ar-H), 6.34 (s, 1H, OH), 6.28 (s, 1H, OH), 2.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **FT-IR** (KBr): ν<sub>max</sub>= (-OH): 3523 cm<sup>-1</sup>; (N-H): 3300 cm<sup>-1</sup>; (C-H): 3014, 2838 ve 2245 cm<sup>-1</sup>; (C=O): 1620 cm<sup>-1</sup>; (N=N): 1437, 1320 cm<sup>-1</sup>.

**2.5.5. 2,4-dihidroksi-5-((E)-(4-((E)-(4-metoksifenil) diazenil)-3-metil-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit (3e) bileşiğinin sentezi**

0,58 gram (2,5 mmol) 2e bileşiği ve 2,4-dihidroksibenzoik asit kenetleme bileşeni kullanılarak bölüm 2.5'de belirtilen genel sentez yöntemiyle 2,4-dihidroksi-5-((E)-(4-((E)-(4-metoksifenil) diazenil) -3-metil-1H-pirazol -5-il) diazenil) benzoik asit bileşiği sentezlendi. **Verim:** %26; **Renk:** Kahverengi; **E.n:** 180-182 °C; **M.a:** C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>=396,36 g/mol. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO) δ=13.74 (s, 1H, NH), 10.32 (s, 1H, COOH), 7.89 (d, 2H, Ar-H), 7.77 (s, 1H, Ar-H), 7.16 (d, 2H, Ar-H), 7.10 (s, 1H, Ar-H), 6.32 (s, 1H, OH), 6.25 (s, 1H, OH), 4.28 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **FT-IR** (KBr): ν<sub>max</sub>= (-OH): 3412 cm<sup>-1</sup>; (N-H): 3086 cm<sup>-1</sup>; (C-H): 2840, 2356 ve 2180 cm<sup>-1</sup>; (C=O): 1600 cm<sup>-1</sup>; (N=N): 1502, 1437 cm<sup>-1</sup>.

**2.5.6. 3,5-dihidroksi-2 - ((E) -(3-metil-4 -((E) -(4-nitrofenil) diazenil) -1 H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit (4a) bileşiğinin sentezi**

0,62 gram (2,5 mmol) 2a bileşiği ve 3,5-dihidroksibenzoik asit kenetleme bileşeni kullanılarak bölüm 2.5'de belirtilen genel sentez yöntemiyle 3,5-dihidroksi-2-((E) -(3-metil-4-((E)-(4-nitrofenil) diazenil) 1H-pirazol-5-il)

diazenil) benzoik asit bileşiği sentezlendi. **Verim:** %78; **Renk:** Kırmızı; **E.n:** 202-204 °C; **M.a:** C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>=411,33 g/mol. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO) δ= 16.00 (s, 1H, NH), 15.34 (s, 1H, COOH), 8.41 (s, 1H, Ar-H), 8.32 (d, J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 8.08 (s, 1H, Ar-H), 7.94 (d, J = 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.78 (s, 1H, OH), 6.50 (s, 1H, OH), 2.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **FT-IR** (KBr): ν<sub>max</sub>= (-OH): 3400 cm<sup>-1</sup>; (N-H): 3266 cm<sup>-1</sup>; (C-H): 3105, 2814 ve 2276 cm<sup>-1</sup>; (C=O): 1659 cm<sup>-1</sup>; (N=N): 1524, 1344 cm<sup>-1</sup>.

**2.5.7. 2-((E)-(4 - ((E) - (4-klorofenil) diazenil) -3-metil-1H-pirazol-5-il) diazenil) -3,5-dihidroksi benzoik asit (4b) bileşiğinin sentezi**

0,60 gram (2,5 mmol) 2b bileşiği ve 3,5-dihidroksibenzoik asit kenetleme bileşeni kullanılarak bölüm 2.5'de belirtilen genel sentez yöntemiyle 2-((E)-(4-((E)-(4-klorofenil) diazenil) -3-metil-1H-pirazol-5-il) diazenil)-3,5-dihidroksi benzoik asit bileşiği sentezlendi. **Verim:** %77; **Renk:** Sarı; **E.n:** 134-136 °C; **M.a:** C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>=400,78 g/mol. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO) δ= 16.05 (s, 1H, NH), 15.39 (s, 1H, COOH), 8.72 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (s, 1H, Ar-H), 7.82 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (s, 1H, Ar-H), 6.80 (s, 1H, OH), 6.42 (s, 1H, OH), 2.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **FT-IR** (KBr): ν<sub>max</sub>=(-OH):3376 cm<sup>-1</sup>; (N-H): 3213 cm<sup>-1</sup>; (C-H): 3068, 2721 ve 2256 cm<sup>-1</sup>; (C=O): 1682 cm<sup>-1</sup>; (N=N): 1593 ve 1423 cm<sup>-1</sup>.

**2.5.8. 3,5-dihidroksi-2-((E)-(3-metil-4-((E)-p-tolildiazenil)-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit (4c) bileşiğinin sentezi**

0,60 gram (2,5 mmol) 2c bileşiği ve 3,5-dihidroksibenzoik asit kenetleme bileşeni kullanılarak bölüm 2.5'de belirtilen genel sentez yöntemiyle 3,5-dihidroksi-2-((E)-(3-metil-4-((E)-p-tolildiazenil)-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit bileşiği sentezlendi. **Verim:** %76; **Renk:** Kırmızı; **E.n:** 128-130 °C; **M.a:** C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>=380,36 g/mol. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO) δ=16.08 (s, 1H, NH), 15.41 (s, 1H, COOH), 8.03 (d, J=8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (s, 1H, Ar-H), 7.66 (s, 1H, Ar-H), 7.40 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (s, 1H, OH), 6.41 (s, 1H, OH), 2.62 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **FT-IR** (KBr): ν<sub>max</sub>=(-OH): 3390 cm<sup>-1</sup>; (N-H): 3213 cm<sup>-1</sup>; (C-H): 3062, 2834 ve 2250 cm<sup>-1</sup>; (C=O): 1685 cm<sup>-1</sup>; (N=N): 1593 ve 1416 cm<sup>-1</sup>.

### 2.5.9. 3,5-dihidroksi-2- ((E)-(3-metil-4-((E)-fenildiazenil) -1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit (4d) bileşiğin sentezi

0,54 gram (2.5 mmol) 2d bileşiği ve 3,5-dihidroksibenzoik asit kenetleme bileşeni kullanılarak bölüm 2.5'de belirtilen genel sentez yöntemiyle 3,5-dihidroksi-2-((E)-(3-metil-4-((E)-fenildiazenil)-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit bileşiği sentezlendi. **Verim:** %53; **Renk:** Koyu kahverengi; **E.n:** 184–186 °C; **M.a:** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>=366,33 g/mol. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO) δ=14.49 (s, 1H, NH), 13.68 (s, 1H, COOH), 8.11 (s, 1H, Ar-H), 7.92 (s, 1H, Ar-H), 7.90 (s, 1H, Ar-H), 7.61 (s, 1H, Ar-H), 7.59 (s, 1H, Ar-H), 7.57 (s, 1H, Ar-H), 7.53 (s, 1H, Ar-H), 6.72 (s, 1H, OH), 6.42 (s, 1H, OH), 2.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **FT-IR** (KBr): ν<sub>max</sub>(-OH): 3343 cm<sup>-1</sup>; (N-H): 3062 cm<sup>-1</sup>; (C-H): 2018, 2635 ve 2200 cm<sup>-1</sup>; (C=O): 1613 cm<sup>-1</sup>; (N=N): 1514 ve 1462 cm<sup>-1</sup>.

### 2.5.10. 3,5-dihidroksi-2 - ((E)-(4-((E)-(4-metoksifenil) diazenil)-3-metil-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit (4e) bileşiğin sentezi

0,58 gram (2.5 mmol) 2e bileşiği ve 3,5-dihidroksibenzoik asit kenetleme bileşeni kullanılarak bölüm 2.5'de belirtilen genel sentez yöntemiyle 3,5-dihidroksi-2-((E)-(4-((E)-(4-metoksifenil) diazenil)-3-metil-1H-pirazol-5-il) diazenil) benzoik asit bileşiği sentezlendi. **Verim:** %71; **Renk:** Kahverengi; **E.n:** 204–206 °C; **M.a:** C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>=396,36 g/mol. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO) δ=16.13 (s, 1H, NH), 15.40 (s, 1H, COOH), 8.09 (s, 1H, Ar-H), 7.90 (s, 1H, Ar-H), 7.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d, J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.49 (s, 1H, OH), 6.42 (s, 1H, OH), 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). **FT-IR** (KBr): ν<sub>max</sub>(-OH): 3340 cm<sup>-1</sup>; (N-H): 3183 cm<sup>-1</sup>; (C-H): 3074, 2834 ve 2250 cm<sup>-1</sup>; (C=O): 1685 cm<sup>-1</sup>; (N=N): 1595 ve 1415 cm<sup>-1</sup>.

### 3. Bulgular

Sentezlenen disazo bileşikler FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiş olup, ayrıca beş farklı çözücü (asetik asit, DMF, DMSO, kloroform ve metanol) içinde 1x10<sup>-5</sup> M olarak hazırlanan örneklerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelenmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'den elde edilen maksimum absorpsiyon değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Bileşik 3a'nın DMF ve DMSO çözücüleri içindeki spektrumlarında iki farklı maksimum absorpsiyon (λ<sub>max</sub>) değeri gözlenmektedir. Asetik asit, kloroform ve metanol çözücüleri içindeki spektrumlarında ise tek maksimum absorpsiyon değeri gözlenmiştir. DMF ve DMSO içinde alınan spektrumda, λ<sub>max</sub> değerleri asetik asit, kloroform ve metanoldeki λ<sub>max</sub> değerlerine göre batokromik kayma göstermiştir. Ayrıca DMF ve DMSO çözücüleri içerisindeki iki farklı λ<sub>max</sub> değerleri incelendiğinde, çözücü etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir.

Bileşik 3b'nin asetik asit, DMF, DMSO, kloroform ve metanol çözücüleri içindeki spektrumlarında iki farklı maksimum absorpsiyon değeri gözlenmektedir. Bu çözücüleri içerisindeki λ<sub>max</sub> değerleri incelendiğinde asetik asitin diğer çözücülere göre hipsokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca DMF ve DMSO içerisindeki iki farklı λ<sub>max</sub> değerleri incelendiğinde, çözücü etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerinin çok fazla değişmediği ve diğer çözücülerdeki λ<sub>max</sub> değerlerine göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

Bileşik 3c'in asetik asit ve kloroform çözücüleri içindeki spektrumlarında iki ayrı maksimum absorpsiyon değeri gözlenmektedir. DMF, DMSO ve metanol çözücüleri içindeki spektrumlarında ise tek maksimum absorpsiyon değeri gözlenmektedir. Bütün çözücüleri içerisindeki λ<sub>max</sub> değerleri incelendiğinde asetik asit içinde alınan absorpsiyonun diğer çözücülere göre daha fazla batokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir.

Bileşik 3d'nin DMF, DMSO, kloroform ve metanol çözücüleri içindeki spektrumlarında tek, asetik asit çözücüsü içerisinde ise iki ayrı maksimum absorpsiyon değeri gözlenmektedir. Bu çözücüleri içerisindeki λ<sub>max</sub> değerleri incelendiğinde asetik asitin diğer çözücülere göre daha fazla batokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca DMF, DMSO, kloroform ve metanol içerisindeki λ<sub>max</sub> değerleri incelendiğinde, çözücü etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerinin bu dört çözücü arasında çok fazla değişmediği görülmektedir.

Bileşik 3e'nin asetik asit, DMF, DMSO, kloroform ve metanol çözücüleri içindeki spektrumlarında iki ayrı maksimum absorpsiyon değeri gözlenmektedir. DMF ve DMSO çözücülerinde diğer çözücülere kıyasla λ<sub>max</sub> değerleri biraz

daha fazla batokromik kayma göstermiştir. Bu çözücüler içerisindeki  $\lambda_{\max}$  değerleri incelendiğinde, çözücü etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir.

Bileşik **4a**'nın kloroform dışındaki asetik asit, DMF, DMSO ve metanol çözücülerinde iki ayrı maksimum absorpsiyon değeri gözlenmektedir. Bu çözücüler içerisindeki  $\lambda_{\max}$  değerleri incelendiğinde asetik asit ve kloroform çözücülerinin diğer çözücülere göre hipsokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca DMF ve DMSO içerisindeki iki farklı  $\lambda_{\max}$  değerleri incelendiğinde, çözücü etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerinin çok fazla değişmediği ve diğer çözücülerdeki  $\lambda_{\max}$  değerlerine göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

Bileşik **4b**'nin asetik asit, kloroform ve metanol çözücülerinde iki ayrı maksimum absorpsiyon değeri gözlenmektedir. Bu çözücüler içerisindeki  $\lambda_{\max}$  değerleri incelendiğinde asetik asit ve metanol çözücülerinin diğer çözücülere göre hipsokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca DMF ve DMSO içerisindeki iki farklı  $\lambda_{\max}$  değerleri incelendiğinde, çözücü etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerinin çok fazla değişmediği ve diğer çözücülerdeki  $\lambda_{\max}$  değerlerine göre batokromik kayma gösterdiği görülmektedir.

Bileşik **4c**'nin kloroform içindeki spektrumunda tek maksimum absorpsiyon değeri gözlenirken asetik asit, DMF, DMSO ve metanol çözücülerinde iki ayrı maksimum absorpsiyon değeri gözlenmektedir. Bu çözücüler içerisindeki  $\lambda_{\max}$  değerleri incelendiğinde kloroform, DMSO ve DMF diğer çözücülere göre daha fazla batokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir.

Bileşik **4d**'nin asetik asit, DMF, DMSO, kloroform ve metanol çözücülerinde iki ayrı maksimum absorpsiyon değeri gözlenmektedir. Bu çözücüler içerisindeki  $\lambda_{\max}$  değerleri incelendiğinde, çözücü etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. DMF çözücüsü içerisinde alınan  $\lambda_{\max}$  değerinin diğer çözücülere göre biraz daha fazla batokromik kayma, asetik

asitte ise diğer çözücülere göre hipsokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir.

Bileşik **4e**'nin asetik asit, DMF, DMSO, kloroform ve metanol çözücülerinde iki ayrı maksimum absorpsiyon değeri gözlenmektedir. Bütün çözücülerde  $\lambda_{\max}$  değerleri batokromik kayma göstermiştir. Bu çözücüler içerisindeki  $\lambda_{\max}$  değerleri incelendiğinde, çözücü etkisi ile maksimum absorpsiyon değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. DMF çözücüsü içerisinde alınan  $\lambda_{\max}$  değerinin diğer çözücülere göre biraz daha fazla batokromik kayma gösterdiği gözlenmiştir.

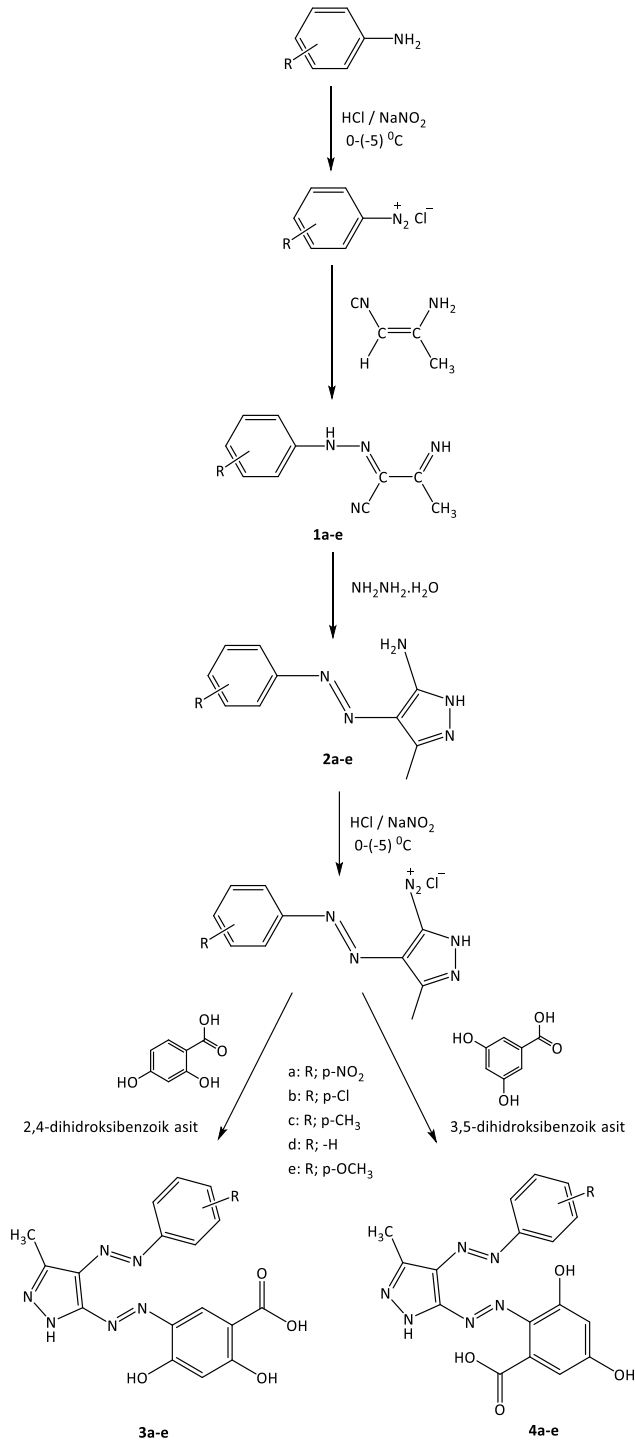
**Tablo 1.** Sentezlenen bileşiklerin farklı çözücüler içindeki maksimum dalga boylarının değişimi (nm)

	HOAc	DMF	DMSO	CHCl <sub>3</sub>	MeOH
<b>3a</b>	346	360-455	358-455	349	352
<b>3b</b>	331-410	342-391	342-402	335-398	332-389
<b>3c</b>	348-410	337	336	334-414	332
<b>3d</b>	327-413	328	332	328	329
<b>3e</b>	342-434	349-430	349-428	345-431	342-428
<b>4a</b>	348-416	361-455	359-458	353	354-415
<b>4b</b>	335	337-414	340-412	345	324
<b>4c</b>	336-420	340-482	340-462	340	332-436
<b>4d</b>	326-436	338-463	336-452	327-420	330-445
<b>4e</b>	344-430	351-476	349-454	342-417	344-446

Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrum kimyasal kayma değerleri incelendiğinde 2,4-dihidroksi benzoikasit kullanılarak sentezlenen **3a-e** serisinin -NH, -COOH ve -OH gruplarının içerdiği prontonların 3,5-dihidroksi benzoikasit kullanılarak sentezlenen **4a-e** serisine göre daha yüksek alanda rezonans olduğu gözlemlenmiştir ve değerleri Tablo 2'de kaydedilmiştir.

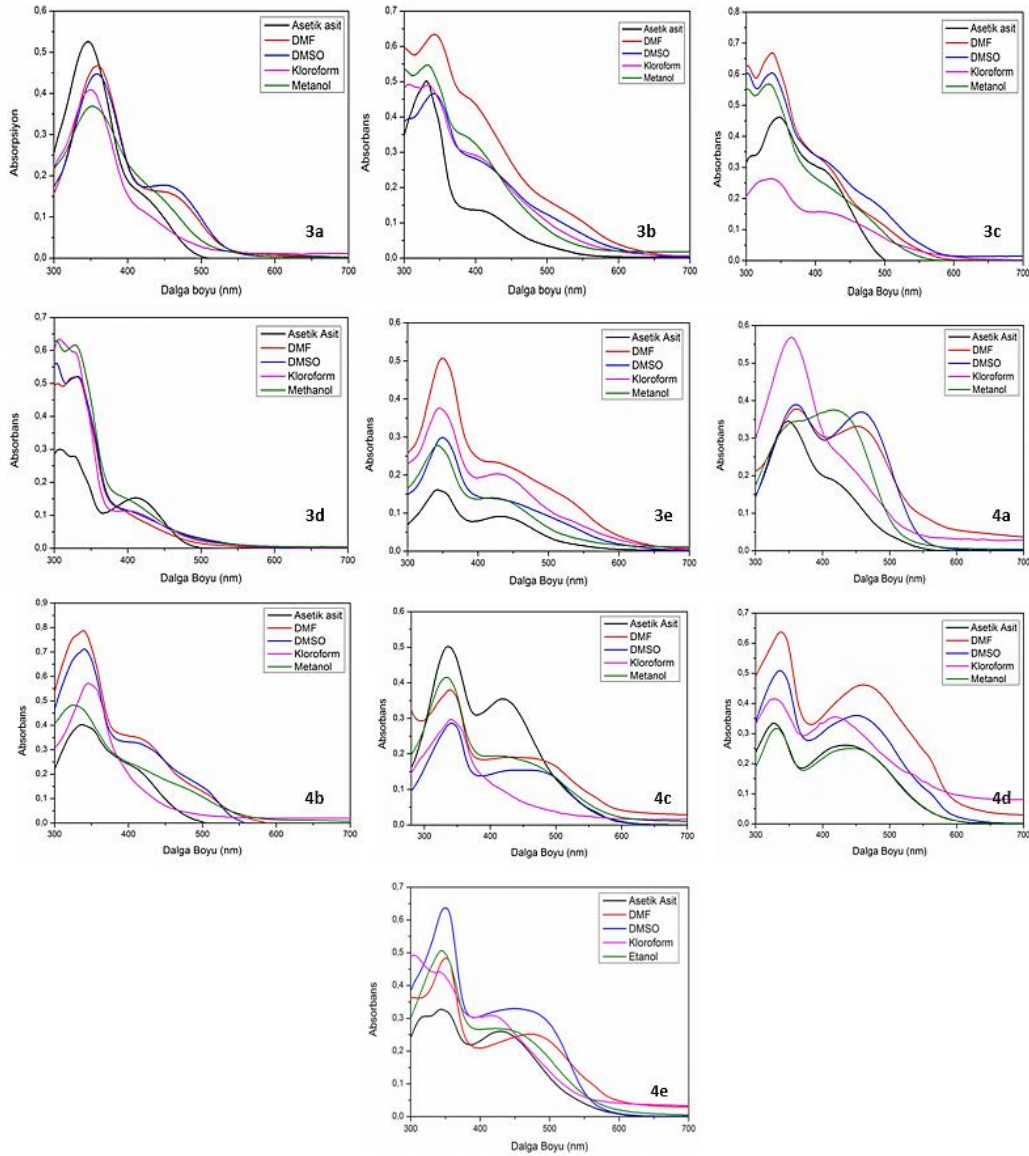
**Tablo 2.** Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)

	-CH <sub>3</sub>	Ar-H	-NH & -COOH	-OH
<b>3a</b>	2.39 (s,3H ,CH <sub>3</sub> )	7.61- 8.40 (m, 6H)	13.74 (s,1H,NH)  11.38 (s,1H,COOH)	6.27 (s,1H,OH)  6.33 (s,1H,OH)
<b>3b</b>	2.36 (s,3H ,CH <sub>3</sub> )	7.51- 7.88 (m, 6H)	13.18 (s,1H,NH)  10.30 (s,1H,COOH)	6.25 (s,1H,OH)  6.33 (s,1H,OH)
<b>3c</b>	2.58 (s,3H , <i>p</i> - CH <sub>3</sub> ) 2.39 (s,3H ,CH <sub>3</sub> )	7.32- 8.57 (m, 6H)	11.42 (s,1H,NH)  10.42 (s,1H,COOH)	6.28 (s,1H,OH)  6.37 (s,1H,OH)
<b>3d</b>	2.63 (s,3H ,CH <sub>3</sub> )	7.51- 7.80 (m, 7H)	11.41 (s,1H,NH)  10.39 (s,1H,COOH)	6.28 (s,1H,OH)  6.34 (s,1H,OH)
<b>3e</b>	4.28( s,3H, OCH <sub>3</sub> ) 2.69 (s,3H ,CH <sub>3</sub> )	7.10- 7.89 (m, 6H)	13.74 (s,1H,NH)  10.32 (s, 1H,COOH)	6.25 (s,1H,OH)  6.32 (s,1H,OH)
<b>4a</b>	2.42 (s,3H ,CH <sub>3</sub> )	7.94- 8.41 (m, 6H)	16.00 (s,1H,NH)  15.34 (s, 1H,COOH)	6.50 (s,1H,OH)  6.78 (s,1H,OH)
<b>4b</b>	2.41( s,3H, CH <sub>3</sub> )	7.56- 8.72 (m, 6H)	16.05 (s,1H,NH)  15.39 (s, 1H,COOH)	6.42 (s,1H,OH)  6.80 (s,1H,OH)
<b>4c</b>	2.62 (s,3H , <i>p</i> - CH <sub>3</sub> ) 2.39 (s,3H ,CH <sub>3</sub> )	7.40- 8.03 (m, 6H)	16.08 (s,1H,NH)  15.41 (s,1H,COOH)	6.41 (s,1H,OH)  6.80 (s,1H,OH)
<b>4d</b>	2.63 (s,3H ,CH <sub>3</sub> )	7.53- 8.11 (m, 7H)	14.49 (s,1H,NH)  13.68 (s,1H,COOH)	6.42 (s,1H,OH)  6.72 (s,1H,OH)
<b>4e</b>	3.87( s,3H, OCH <sub>3</sub> ) 2.60( s,3H, CH <sub>3</sub> )	6.80- 8.09 (m, 6H)	16.13 (s,1H,NH)  15.40 (s,1H,COOH)	6.42 (s,1H,OH)  6.49 (s,1H,OH)



Şekil 1. Hidroksi benzoik asit süstitüeli disazo bileşiklerinin genel sentez şeması





Şekil 2. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Benzoik asit sübtitüeli yeni heterosiklik disazo bileşikleri sentezlendi ve erime noktaları belirlenerek FT-IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopik tekniklerle karakterize edildi. Ayrıca, farklı çözücülerin görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerindeki etkileri araştırıldı.  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi sonucunda 2,4-dihidroksi benzoik asit kullanılarak sentezlenen serinin -NH, -COOH ve -OH gruplarının içerdiği

protonların 3,5-dihidroksi benzoik asit kullanılarak sentezlenen seriye göre daha yukarı alanda rezonans olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun kenetleme bileşeninin yapısında bulunan -COOH grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir. 3,5-dihidroksi benzoik asit kenetleme bileşeninin -COOH grubu azo (-N=N-) grubuna göre orto konumunda bulunurken, 2,4-dihidroksi benzoik asit kenetleme bileşeninin -COOH grubu azo (-N=N-) grubuna meta konumunda bulunmaktadır. R-COOH asit

protonu gibi etrafındaki elektron yoğunluğu az olan hidrojen atomlarının kimyasal kayması da oldukça fazladır. Bileşiklerin DMSO-d<sub>6</sub>'daki <sup>1</sup>H NMR spektral verileri ağırlıklı olarak azo-hidrazo tautomerik formula tutarlıdır [19].

Oksokrom grupların (-OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH) varlığı bileşiklerin yapısında bileşiğe renk veren kromofor grupların (-N=N-, C=O) ışığı emme yeteneğini değiştirerek kırmızıya kayma olarak da bilinen bir batokromik kaymaya neden olmuştur. Bileşik yapılarında *p*- konumda bulunan elektron sağlayıcı (-CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>) ve elektron çekici (-Cl, -NO<sub>2</sub>) sübstitüentlerin absorpsiyon spektrumları üzerine etkisi incelenmiştir. Genel olarak sübstitüentlerin varlığı batokromik etki gösterirken elektron sağlayıcı özelliği ile metoksi (-OCH<sub>3</sub>) grubu içeren bileşiklerin diğer yapılara göre daha fazla batokromik kayma gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi, oksijenin mezomerik olarak serbest elektronlarının konjugasyon ile halka üzerinde dağılmasıdır. Ayrıca maksimum

absorpsiyon değerlerinin çalışılan DMF, DMSO, metanol ve kloroform çözücülerinde asetik asit çözücüsüne kıyasla daha fazla batokromik kayma gösterdiği gözlemlenmiştir. Yeni sentezlenen boyarmaddelerde gözlemlenen iki maksimum absorpsiyon bandı, bu çözücülerde en az iki tautomerik formun bir karışımı olarak var olabileceğini göstermektedir. Ayrıca çözücü içerisinde gözlemlenen omuzlar, yüksek sönüm katsayısına sahip absorpsiyon maksimumları olarak ortaya çıkarak ve azo ve hidrozon formlarını temsil etmektedir [20].

Sentezlenen dihidroksi benzoik asit sübstitüeli yeni disazo boyarmaddeler, 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazollerden türetilen pirazol ve pirazolon içeren disazo boyarmaddelere göre batokromik etkiye sahiptir [21]. Bu yeni bileşiklerin sentezi ile azo boyarmaddelerin çeşitliliği ve kullanım alanlarında artış sağlanacaktır.

### Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için gerekli finansal destekleri için Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (FYL-2019-7397) teşekkür ederiz.

### Kaynakça

- [1] Gordon, P.F., Gregory, P. 1987. Azo dyes. In Organic chemistry in colour. Springer, Berlin, Heidelberg, 95-162s.
- [2] Başer, İ., İnanıcı Y. 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, İstanbul, 482s.
- [3] Karıcı, F., & Karıcı, F. 2012. Synthesis and tautomeric structures of some novel thiophene-based bis-heterocyclic monoazo dyes. Journal of Molecular Structure, 1024, 117-122. DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.05.021
- [4] Hunger, K. 2003. Industrial dyes: chemistry, properties, applications. Wiley-VCH Weinheim, 653s.
- [5] Youssef, Y. A., Kamel, M. M., Taher, M. S., Ali, N. F., & Abd El Megiede, S. A. 2014. Synthesis and application of disazo reactive dyes derived from sulfatoethylsulfone pyrazolo [1, 5-a] pyrimidine derivatives. Journal of Saudi Chemical Society, 18(3), 220-226. DOI: 10.1016/j.jscs.2011.06.015
- [6] Yazdanbakhsh, M. R., Ghanadzadeh, A., & Moradi, E. 2007. Synthesis of some new azo dyes derived from 4-hydroxy coumarin and spectrometric determination of their acidic dissociation constants. Journal of Molecular Liquids, 136(1-2), 165-168. DOI: 10.1016/j.molliq.2007.03.005
- [7] Ramugade, S. H., Warde, U. S., & Sekar, N. 2019. Azo dyes with ES IPT core for textile applications and DFT study. Dyes and Pigments, 170, 107626. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107626
- [8] Demirçali, A., Karıcı, F., Avinc, O., Kahrıman, A. U., Gedik, G., & Bakan, E. 2019. The synthesis, characterization and investigation of absorption properties of disperse disazo dyes containing pyrazole and isoxazole. Journal of Molecular Structure, 1181, 8-13. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.12.033
- [9] Yıldırım, F., Demirçali, A., Taşlı, P. T., & Karıcı, F. 2021. New disazo dyes derived from aminopyrazoles: synthesis, spectroscopic properties, computational study and structural properties. Coloration Technology. DOI: 10.1111/cote.12524
- [10] Maliyappa, M. R., Keshavayya, J., Mahanthappa, M., Shivraj, Y., & Basavarajappa, K. V. 2020. 6-Substituted benzothiazole based dispersed azo dyes having pyrazole moiety: synthesis, characterization, electrochemical and DFT studies. Journal of Molecular Structure, 1199, 126959. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.126959
- [11] Gökalp, M., Dede, B., Tilki, T., & Atay, Ç. K. 2020. Triazole based azo molecules as potential antibacterial agents: Synthesis, characterization, DFT, ADME and molecular docking studies. Journal of Molecular Structure, 1212, 128140. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128140
- [12] Atay, Ç. K., Tilki, T., & Dede, B. 2018. Design and synthesis of novel ribofuranose nucleoside analogues as antiproliferative agents: a molecular docking and DFT study. Journal of Molecular Liquids, 269, 315-326. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.08.009
- [13] Yıldırım, F., Demirçali, A., Kiraz, A. Ö., & Karıcı, F. 2020. Synthesis of some new pyrazolo [5, 1-c][1, 2, 4] triazine derivatives and computational study.

- Journal of Molecular Structure, 1222, 128850. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128850
- [14] Sezgin, B., Tilki, T., Karabacak Atay, Ç., & Dede, B. 2020. Comparative in vitro and DFT antioxidant studies of phenolic group substituted pyridine-based azo derivatives. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1-12. DOI: 10.1080/07391102.2020.1863264.
- [15] Jarad, A. J., Majeed, I. Y., & Hussein, A. O. 2018. Synthesis and spectral studies of heterocyclic azo dye complexes with some transition metals. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1003, No. 1, p. 012021). IOP Publishing. DOI: 10.1088/1742-6596/1003/1/012021.
- [16] Keshavayya, J., Pushpavathi, I., Keerthikumar, C. T., Maliyappa, M. R., & Ravi, B. N. 2020. Synthesis, characterization, computational and biological studies of nitrothiazole incorporated heterocyclic azo dyes. *Structural Chemistry*, 31(4), 1317-1329. DOI: 10.1007/s11224-020-01493-0.
- [17] Qiu, J., Xiao, J., Tang, B., Ju, B., & Zhang, S. 2019. Facile synthesis of novel disperse azo dyes with aromatic hydroxyl group. *Dyes and Pigments*, 160, 524-529. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.08.052.
- [18] Darabut, A. M., Purikova, O. H., & Lobko, Y. V. 2020. Synthesis of bis-azobenzene derivatives with reactive bromohexyl unit and carboxylic acid group based on Disperse Yellow 7. *European Journal of Chemistry*, 11(4), 298-303. DOI: 10.5155/eurjchem.11.4.298-303.2032.
- [19] Eyduran, F., & Yüzükırmızı, F. 2021. Synthesis and spectroscopic investigation of azo derivatives of 4, 6-dihydroxy-2-methylpyrimidine. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 1-7. DOI: 10.1007/s00706-021-02857-w
- [20] Otutu, J. O., & Osabohien, E. 2013. Synthesis and absorption spectra of monoazo dyes derived from 2-methoxy-5-nitroaniline. *Asian J. Mater. Sci*, 5, 1-8. DOI: 10.3923/ajmskr.2013.1.8.
- [21] Demirçalı, A., Karcı, F., & Sari, F. 2021. Synthesis and absorption properties of five new heterocyclic disazo dyes containing pyrazole and pyrazolone and their acute toxicities on the freshwater amphipod *Gammarus roeseli*. *Coloration Technology*, 137(3), 280-291. DOI: 10.1111/cote.12530.