

Pirazol Bazlı Disazo Boyarmaddelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Çiğdem KARABACAK ATAY*¹, Merve GÖKALP², Tahir TİLKİ²

¹ Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, 15030, Burdur
² Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta

(Alınış / Received: 05.05.2016, Kabul / Accepted: 26.07.2016,
Online Yayınlanma / Published Online: 09.01.2017)

Anahtar Kelimeler

Disazo
Boyar
madde,
Heterosi-
klik
Bileşik,
Pirazol

ÖZET: Çalışmamızda, *o*-, *m*-, *p*-NO₂ süstitüe anilin türevleri diazolanmış ve etilsiyanoasetat ile kenetlenerek etil 2-siyano-2-(2-(nitrofenil)hidrazon)asetat bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen etil 2-siyano-2-(2-(nitrofenil)hidrazon)asetat bileşikleri, hidrazinhidrat ile reaksiyona sokularak bir seri 5-amino-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen 5-amino-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol bileşiklerinin 3,5-dimetil-1H-pirazol ve 3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol bileşikleriyle kenetlenme reaksiyonu sonucunda ise sırasıyla 5-((3,5-dimetil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol ve 5-((3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol disazo boyarmaddeleri elde edilmiştir. Elde edilen bu disazo boyarmaddeleri FT-IR (Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi), ¹H-NMR (Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi) gibi spektral yöntemlerle karakterize edilmiş ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine değişik çözücü etkisi incelenmiştir. Böylece hem diazo hem de kenetlenme bileşeni heterosiklik olan yeni disazo boyarmaddeler sentezlenerek daha batokromik renklerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Synthesis, Characterization and Investigation of Absorption Properties of Pyrazole Based Disazo Dyes

Keywords

Disazo
dye,
Heterocyclic
compound,
Pyrazole

Abstract: In our study, *o*-, *m*-, *p*-NO₂ substituted aniline derivatives were diazotised and coupled with ethylcyanoacetate to give ethyl 2-cyano-2-(2-(nitrophenyl)hydrazono)acetate. Ethyl 2-cyano-2-(2-(nitrophenyl)hydrazono)acetate were then reacted with hydrazinehydrate to give 5-amino-4-(nitrophenyl) diazenyl-1H-pyrazol-3-ol derivatives. As a result of the coupling reactions of synthesized 5-amino-4-(nitrophenyl) diazenyl-1H-pyrazol-3-ol compounds with 3,5-dimethyl-1H-pyrazole and 3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazole, respectively, 5-((3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl) diazenyl)-4-(nitrophenyl) diazenyl-1H-pyrazol-3-ol and 5-((3,5-dimethyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl) diazenyl)-4-(nitrophenyl) diazenyl-1H-pyrazol-3-ol disazo dyes were obtained. The synthesized disazo dyes were characterized by spectral methods such as FT-IR and ¹H-NMR. The effect of varying solvent, upon the absorption ability of dyes was

examined. Thus, disazo dyes were synthesized which is containing heterocyclic cycles both the diazo and coupling components and aimed to obtain more bathochromic dyes.

*Sorumlu yazar: ckatay@mehmetakif.edu.tr

1. Giriş

Azo boyarmaddeler, organik bileşiklerin oldukça önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu azo bileşikler ve azo benzen türevleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları, kararlı olmaları, değişik metal iyonlarına karşı seçici olmaları, elektronik ve geometrik özellikleri ve iyi haslık özellikleri göstermeleri gibi çeşitli özelliklerinden dolayı boyaya duyarlı güneş hücrelerinde [1], lineer olmayan optik sistemlerde [2], metalokromik indikatörlerde [3], sensörlerde [4], fotokromik materyallerde [5], foto duyarlılaştırıcılarda [6], teorik çalışmalarda [7-9], biyolojik ve medikal çalışmalarda [10,11] sıkça kullanılmaktadır.

Literatürdeki çalışmalar dikkate alındığında, heterosiklik aminlerle sentezlenen azo boyarmaddelerin daha yüksek boyama gücüne sahip olduğu, daha batokromik renkler verdiği ve sarı-turuncu renk aralığında çok iyi ışık, yıkama, ağarma gibi haslık özellikleri gösterdiği görülmektedir [12-14]. Bu nedenle çalışmamızda sentezlemiş olduğumuz disazo boyarmaddelerin heterosiklik bileşenler içermesi ön planda tutulmuş ve heterosiklik bileşen olarak 1,3-dikarbonil bileşiklerinin, hidrazin veya hidrazin türevleriyle tepkimesinden elde edilen pirazol halkaları tercih edilmiştir. İlk olarak, NO₂-süstitüe anilinlerin diazonyum tuzlarının etilsiyanoasetat ile kenetlenmesi ile etil 2-siyano-2-(2-(nitrofenil) hidrazon)asetat (1a-1c) bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bu ürünlerin hidrazin hidrat ile halkalaşması sonucu pirazol halkası

içeren 5-amino-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (2a-2c) mono azo boyaları elde edilmiştir. Elde edilen mono azo boyaların tekrar diazolanıp sentezlediğimiz 3,5-dimetil-1H-pirazol ve 3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol bileşikleri ile kenetlenmesi sonucu sırasıyla 5-((3,5-dimetil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (3a-3c) ve 5-((3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (4a-4c) disazo boyarmaddeleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır ve absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bileşiklerin sentezi için kullanılan kimyasallar Aldrich ve Merck' den temin edilmiştir.

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

FT-IR spektrumları, Shimadzu IR Prestige-21 Fourier Dönüşümü Kızılötesi cihazı ile KBr kullanılarak diskler hazırlanmış ve sonuçlar kaydedilmiştir.

UV-Vis spektrumları, Shimadzu UV-1601 ile DMSO, DMF, metanol, asetik asit ve kloroform olmak üzere beş farklı çözücünün çeşitli konsantrasyonlarda maksimum absorpsiyon dalga boyunda grafik değerleri tespit edilmiştir.

¹H-NMR spektrumları, Bruker-Spectro spin Avance DPX 400 Ultra-Shield cihazı ile dimetilsülfoksit (DMSO-d₆) içinde referans olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak değerler elde edilmiştir.

2.2. Deneysel Kısım

2.2.1. Etil 2-siyano-2-(2-(nitrofenil) hidrazon) asetat (1a-1c) Bileşiklerinin Sentezi

0.02 mol sübtitüe nitroanilin bileşikleri üzerine 10 ml HCl ilave edildi ve çok az suda çözülerek tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine 1.4 g NaNO₂'nin sudaki çözeltisi damla damla ilave edilerek diazonyum tuzu oluşturuldu. Başka bir tuz-buz banyosunda 0,02 mol etilsiyanoasetat, 10 ml su + 10 ml etanol içerisinde çözüldü ve üzerine 4 g NaCH₃COO ilave edilerek tamamen çözüne kadar beklenildi. Sonra bu karışım üzerine buz banyosundayken diğer buz banyosundaki diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Oluşan karışım su ilave edilerek çöktürüldü. Bir gece buzdolabında bekletildi, süzüldü, kurutuldu. Elde edilen bileşikler DMF-su karışımında kristallendirildi. (o-nitroanilin verim: %82; m-nitroanilin verim: %75; p-nitroanilin verim: %70)

2.2.2. 5-amino-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (2a-2c) Bileşiklerinin Sentezi

Sentezlenen etil 2-siyano-2-(2-(nitrofenil) hidrazon) asetat (1a-1c) (5.376 mmol) bileşiklerinin 50 ml etil alkolde çözülerek geri soğutucu altında hidrazinhidrat (30 mmol) ile 4 saat süreyle ısıtılması ile 5-amino-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (2a-2c) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü ve kurutuldu. Elde edilen bileşikler DMF-su

karışımında kristallendirildi. (o-nitroanilin verim: %76; m-nitroanilin verim: %67; p-nitroanilin verim: %86)

2.2.3. 3,5-dimetil-1H-pirazol Bileşiğinin Sentezi

Asetil aseton (2.1 ml) ve hidrazin hidrat (1 ml) etil alkolde (10 ml) çözüldü. Karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulmuş karışım hazırlanan doymuş tuz çözeltisine (20 ml) döküldü. Bir ayırma hunisine alınarak sarı yağmsı ürün eterle çekildi (2x5 ml). Eterli çözelti MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Eter uçuruldu. 3,5-dimetil-1H-pirazol petrol eteri ile kristallendirildi. (Verim: %77; Beyaz- sarı renkli katı kristal; Erime noktası; 106 °C)

2.2.4. 3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol Bileşiğinin Sentezi

Asetil aseton (2.1 ml) ve hidrazin hidrat (1 ml) etil alkolde (10 ml) çözüldü. Karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulmuş karışım hazırlanan doymuş tuz çözeltisine (20 ml) döküldü. Bir ayırma hunisine alınarak sarı yağmsı ürün eterle çekildi (2x5 ml). Eterli çözelti MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Eter uçuruldu. 3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol petrol eteri ile kristallendirildi. (Turuncu renkli, sıvı; Kaynama Noktası; 144-145°C)

2.2.5. 5-((3,5-dimetil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (3a-3c) Bileşiklerinin Sentezi

Sentezlenen 5-amino-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (2a-2c) (0.005 mol) bileşikleri üzerine 5 ml su ve 1.25 ml HCl ilave edildi ve tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine 5 ml suda çözünmüş 0,36 gram NaNO₂ damla damla (20 dakikada) ilave edilerek diazonyum

tuzunun oluşumu sağlandı. Bir başka beherde 0.48 gram 3,5-dimetil-1H-pirazol bileşiği üzerine 1.2 gram Na₂CO₃ + 0.4 gram NaOH' in sulu çözeltisi hazırlanıp ilave edildi. Hazırlanan bu çözelti üzerine buz banyosundaki diazonyum tuzu ilave edilerek tuz-buz banyosunda bir süre karıştırıldı. Oda sıcaklığında elde edilen bileşiğin pH 'sı asetik asit ile 6 ya ayarlandı. pH ayarlamasından sonra bir süre daha karıştırıldı. Elde edilen çözelti vakumda soğuk su ile süzüldü.

2.2.6. 5-((3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (4a-4c) Bileşiklerinin Sentezi

Sentezlenen 5-amino-4-((nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (2a-2c) (0.005 mol) bileşikleri üzerine 5 ml su ve 1.25 ml HCl ilave edildi ve tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine 5 ml suda çözünmüş 0.36 gram NaNO₂ damla damla (20 dakikada) ilave edilerek diazonyum tuzunun oluşumu sağlandı. Bir başka beherde 0.86 gram 3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol bileşiği üzerine 1.2 gram Na₂CO₃ + 0.4 gram NaOH' in sulu çözeltisi hazırlanıp ilave edildi. Hazırlanan bu çözelti üzerine buz banyosundaki diazonyum tuzu ilave edilerek tuz-buz banyosunda bir süre karıştırıldı. Oda sıcaklığında elde edilen bileşiğin pH 'sı asetik asit ile 6 ya ayarlandı. pH ayarlamasından sonra bir süre daha karıştırıldı. Elde edilen çözelti vakumda soğuk su ile süzüldü.

3. Bulgular

3.1. Yapı Analizi

Sentezlenen disazo sınıfı boyarmaddelerin yapıları FT- IR ve ¹H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

5-((3,5-dimetil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((2-nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (3a): Koyu kırmızı; Verim: %87; 194-195°C (bozunma noktası); IR (KBr): ν (cm⁻¹)=3440 (=CH_{ger(aryl)}), 2160 (-CH_{ger}), 1500 (N=N); ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ =2.88-3.35 (s, 6H, CH₃, pirazol), 7.24-8.30 (Aro. -H), 10.75 (br, 1H, pirazol OH), 14.31 (br, 1H, pirazol NH)

5-((3,5-dimetil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((3-nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (3b): Kahverengi; Verim: % 46; 215-216°C (bozunma noktası); IR (KBr): ν (cm⁻¹)=3440 (=CH_{ger(aryl)}), 2160 (-CH_{ger}), 1540 (N=N); ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ =2.61-3.34 (s, 6H, CH₃, pirazol), 7.81-8.38 (Aro. -H), 10.60 (br, 1H, pirazol OH), 12.91 (br, 1H, pirazol NH)

5-((3,5-dimetil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((4-nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (3c): Kahverengi; Verim: % 87; 212-213°C (bozunma noktası); IR (KBr): ν (cm⁻¹)=3240 (=CH_{ger(aryl)}), 2480 (-CH_{ger}), 1590 (N=N); ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ =2.48-3.37(s, 6H, CH₃, pirazol), 7.39-8.46 (Aro. -H), 10.67 (br, 1H, pirazol OH), 12.95 (br, 1H, pirazol NH)

5-((3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((2-nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (4a): Koyu kahverengi; Verim: % 97; 177-178°C (erime noktası); IR (KBr): ν (cm⁻¹)=3200 (=CH_{ger(aryl)}), 2160 (-CH_{ger}), 1500 (N=N); ¹H-NMR

(DMSO-d₆): δ =2.60-3.34 (s, 6H, CH₃, pirazol), 7.29-8.30 (Aro. -H), 10.75 (br, 1H, pirazol OH), 14.23 (br, 1H, pirazol NH)

5-((3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((3-nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (4b): Sarı; Verim: % 82; 122-123°C (erime noktası); IR (KBr): ν (cm⁻¹)=3240 (=CH_{ger(aryl)}), 2240 (-CH_{ger}), 1600 (N=N); ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ =2.49-3.38 (s, 6H, CH₃, pirazol), 7.68-8.27

(Aro. -H), 10.60 (br, 1H, pirazol OH), 12.53 (br, 1H, pirazol NH)

5-((3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((4-nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (4c): Kahverengi; Verim: % 82; 188-189°C (bozunma noktası); IR (KBr): ν (cm⁻¹)=3280 (=CH_{ger(aryl)}), 2400 (-CH_{ger}), 1560 (N=N); ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ =2.92-3.35 (s, 6H, CH₃, pirazol), 7.24-8.42 (Aro. -H), 10.67 (br, 1H, pirazol OH), 12.96 (br, 1H, pirazol NH)

3.2. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Bileşiklerin asetik asit, kloroform, metanol, DMF ve DMSO içinde alınan görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve maksimum absorpsiyon dalga boylarının bu çözücüler içindeki değişimi incelenmiştir. Çözünürlükten dolayı her çözücü içindeki derişimler farklı olup, 10⁻⁶-10⁻⁸ M aralığında çalışılmıştır.

Bileşik (3a) ve (3b)'nin asetik asit, DMF ve DMSO içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarda ise iki maksimum görülmektedir DMSO ve DMF içindeki λ_{max} değerleri incelendiğinde çok fazla değişiminin olmadığı, asetik asit içindeki λ_{max} değeri ile metanol ve

kloroform içindeki ikinci maksimumlarının değerlerinin birbirine yakın olduğu ve batokromik kaymanın olduğu gözlenmiştir. Bileşik (3c)'nin asetik asit, DMF, DMSO, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenmektedir. DMSO ve DMF içindeki λ_{max} değeri çözücü ile absorpsiyon maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir. Kloroform içinde ise batokromik kayma gözlenmektedir. Bileşik (4a)'nın asetik asit, DMF, kloroform ve DMSO içindeki spektrumlarında tek maksimum gözlenirken, metanol içindeki spektrumda ise iki maksimum görülmektedir. Asetik asit ve kloroform içindeki λ_{max} değerlerinin birbirine yakın olduğu ve batokromik kaymanın olduğu gözlenmiştir. Bileşik (4b)'nin asetik asit, DMF, DMSO, metanol ve kloroform içindeki spektrumlarında tek maksimum ve DMF içinde batokromik kayma gözlenmektedir. Bileşik (4c)'nin metanol içindeki spektrumunda tek maksimum gözlenirken, asetik asit, DMF, kloroform ve DMSO içindeki spektrumlarında ise iki maksimum olduğu fakat birinci maksimumlarının çok fazla değişmediği görülmektedir.

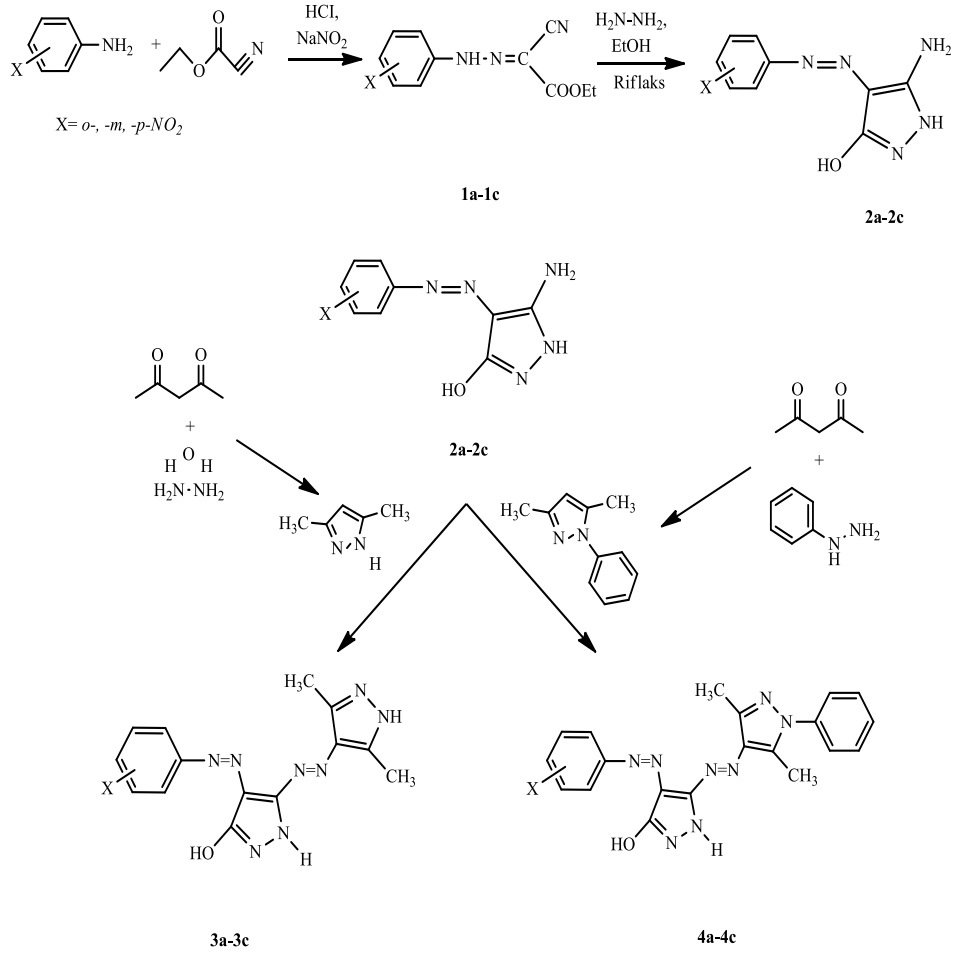
Sonuçlar Tablo 1'de özetlenmektedir.

Tablo 1. (3a-3c) ve (4a-4c) bileşiklerinin maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri (λ_{max})

Molekül	DMSO	DMF	Metanol	Asetik Asit	Kloroform
3a	322	324	332-390	392	338-392
3b	320	316	350-374	376	354-380
3c	382	380	392	390	396
4a	332	334	334-396	408	406
4b	344	382	338	370	340
4c	320-392	320-400	392	320-384	322-396

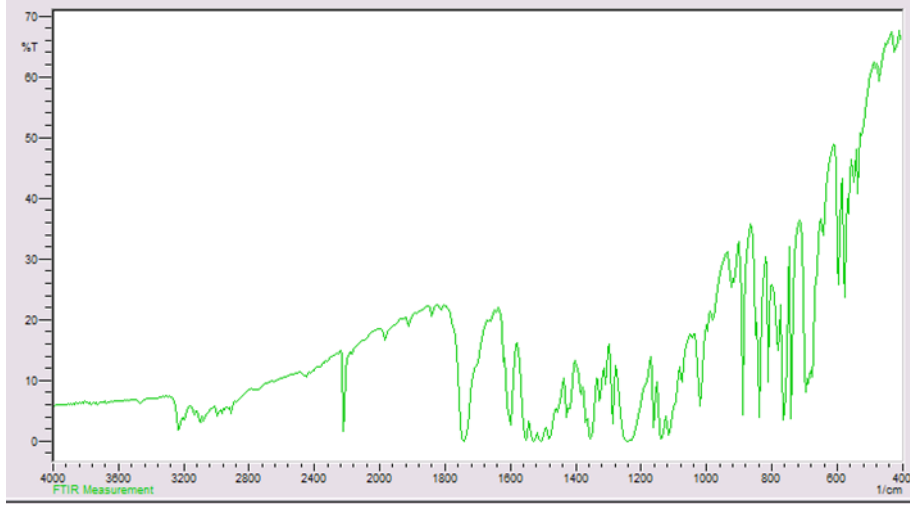
Elde edilen boyarmaddelerin genel sentez şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.

Ç. Karabacak Atay vd. / Pirazol Bazlı Disazo Boyarmaddelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

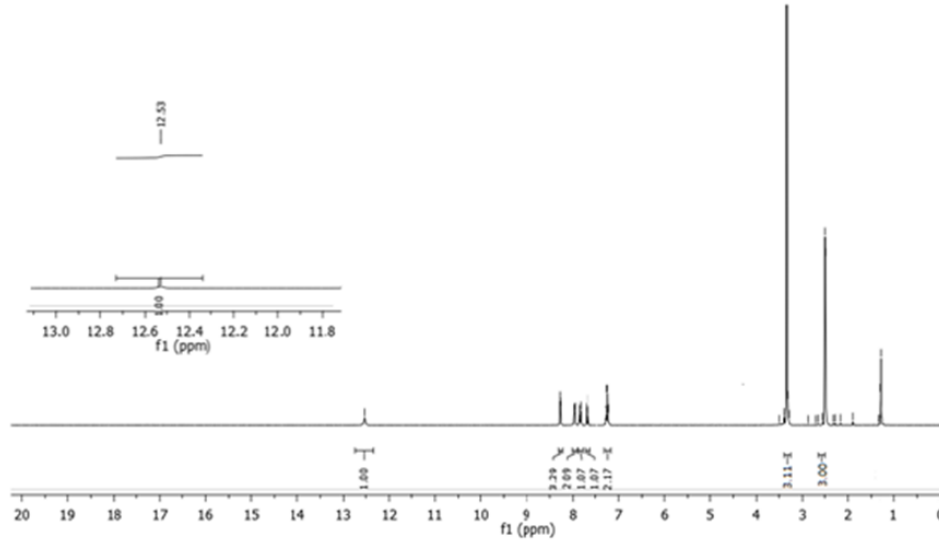


Şekil 1. Genel sentez şeması

5-((3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol-4-il)diazenil)-4-((3-nitrofenil)diazenil)-1H-pirazol-3-ol (4b) bileşiğine ait FT-IR ve 1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmiştir.

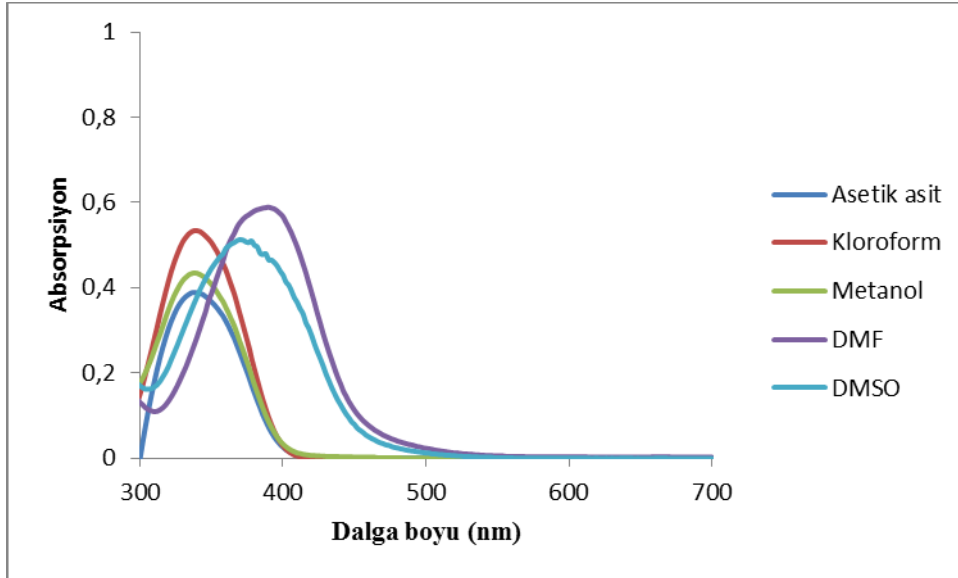


Şekil 2. 5-((3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((3-nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (4b) türevinin FT-IR spektrumu



Şekil 3. 5-((3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((3-nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (4b) türevinin ¹H-NMR spektrumu

Bileşik (4b)'nin farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4'de görülmektedir.



Şekil 4. 5-((3,5-dimetil-1-fenil-1H-pirazol-4-il) diazenil)-4-((3-nitrofenil) diazenil)-1H-pirazol-3-ol (4b) türevinin beş çözücü içinde Uv-Vis absorpsiyon spektrumları

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmamızda literatüre katkıda bulunacak, birden fazla pirazol halkası içeren yeni iki ayrı seri, disazo boyar maddeler sentezlendi. Sentezlenen dispers boyar maddelerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR gibi spektral yöntemlerle karakterize edildi ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine değişik çözücü etkisi incelendi. Boyaların UV-vis spektrumları; DMF, DMSO, asetik asit, kloroform ve metanol içinde, dalga boyu 300-700 nm aralığında, çözünürlük farkından dolayı farklı konsantrasyonlarda alındı. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi incelendiğinde, bazı türevlerin çözücü ortamında birden fazla tautomerik formun bir arada dengede bulunduğu düşünülmektedir.

Literatürde bu tür boyarmaddelerin antimikrobiyal özellikler gösterdiği bilinmektedir [11,15]. Bu çalışma sonucunda da sentezlediğimiz boyarmaddelerin antimikrobiyal

özellikler gösterebileceği düşünülmektedir.

Kaynakça

- [1] Mikroyannidis, J.A., Tsagkournos, D.V., Balraju, P., Sharma, G.D. 2011. Low band gap dyes based on 2-styryl-5-phenylazo-pyrrole: Synthesis and application for efficient dye-sensitized solar cells: *Journal of Power Sources*, Cilt.196, s.4152-4161.
- [2] Al-Ahmad, A.Y., Hassan, Q.M.A., Badran, H.A., Hussain, K.A. 2012. Investigating some linear and nonlinear optical properties of the azo dye (1-amino-2-hydroxy naphthalin sulfonic acid-[3-(4-azo)]-4-amino diphenyl sulfone): *Optics & Laser Technology*, Cilt. 44, s.1450-1455.
- [3] Pevzner, E., Ehrenberg, B. 2000. Principal component analysis of the absorption and resonance Raman spectra of the metallochromic indicator antipyrylazo III: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and*

- Biomolecular Spectroscopy*, Cilt. 556, s.637–651.
- [4] Adegoke, O.A., Adesuji, T.E., Thomas, O.E. 2014. Novel colorimetric sensors for cyanide based on azo-hydrazone tautomeric skeletons: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Cilt.128, s.147–152.
- [5] Coelho, P.J., Carvalho, L.M., Fonseca, A.M.C., Raposo, M.M.M. 2006. Photochromic properties of thienylpyrrole azo dyes in solution: *Tetrahedron Letters*, Cilt. 47, s.3711–3714.
- [6] Ruyffelaere, F., Nardello, V., Schmidt, R., Aubry, J.M. 2006. Photosensitizing properties and reactivity of aryl azo naphthol dyes towards singlet oxygen: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Cilt.183, s.98–105.
- [7] Uçun, F., Sağlam, A., Kara, I., Karıcı, F. 2008. Investigation of ground state tautomeric form of a heterocyclic disazo dye derived from barbituric acid by ab initio Hartree–Fock and density functional theory calculations: *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Cilt.868, s.94–100.
- [8] Karabacak Atay, Ç., Kara, Y., Gökalp, M., Kara, İ., Tilki, T., Karıcı, F. 2016. Disazo dyes containing pyrazole and indole moieties: Synthesis, characterization, absorption characteristics, theoretical calculations, structural and electronic properties: *Journal of Molecular Liquids*, Cilt.215, s.647–655.
- [9] Karıcı, F., Demircali, A., Karıcı, F., Kara, I., Uçun, F. 2009. The synthesis, spectroscopic properties and theoretical calculation of some novel disperse disazo dyes derived from 3-amino-5-hydroxy-1-phenyl pyrazole: *Journal of Molecular Structure*, Cilt.935, s.19–26.
- [10] Yousefi, H., Yahyazadeh, A., Moradi Rufchahi, E.O., Rassa, M. 2013. Synthesis, spectral properties, biological activity and application of new 4-(benzyloxy)phenol derived azo dyes for polyester fiber dyeing: *Journal of Molecular Liquids*, Cilt.180, s.51–58.
- [11] Karabacak, Ç., Tilki, T., Tuncer Özden, B., Cengiz, M. 2015. Antimicrobial Pyrazole Dyes: Synthesis, Characterization and Absorption Characteristics: *Research on Chemical Intermediates*, Cilt.41(4), s.1985–1999.
- [12] Karıcı, F. 2005. Synthesis of disazo dyes derived from heterocyclic components: *Coloration Technology*, Cilt.121, s.275–282.
- [13] Sabnis, R.W., Rangnekar, D.W. 1990. Synthesis of 2-azo-3-cyano-5-carbethoxy thiophene derivatives and their application on polyester fibres: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Cilt.47, s.39–46.
- [14] Mohammadi, A., Khalili, B., Tahavor, M. 2015. Novel push-pull heterocyclic azo disperse dyes containing piperazine moiety: Synthesis, spectral properties, antioxidant activity and dyeing performance on polyester fibers: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Cilt.150, s.799–805.
- [15] Rizk, H.F., Ibrahim, S.A., El-Borai, M.A. 2015. Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety: *Dyes and Pigments*, 112, s.86–92.