

**T.C.  
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KUMARİN HALKASI İÇEREN METAKRİLAT MONOMERLERİNİN  
SENTEZİ**

**Gökhan KOÇAK**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADYAMAN  
2011**

**Her hakkı saklıdır**

## TEZ ONAYI

Gökhan KOÇAK tarafından hazırlanan “Kumarin Halkası İçeren Metakrilat Monomerlerinin Sentezi ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Adıyaman Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Murat KOCA

Jüri Üyeleri :

Doç. Dr. Murat KOCA  
Adıyaman Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ  
Harran Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Yrd. Doç. Dr. Murat YİĞİT  
Adıyaman Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylıyorum**

**Doç.Dr. Mustafa ÖZDEN**

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KUMARİN HALKASI İÇEREN METAKRİLAT MONOMERLERİNİN SENTEZİ

Gökhan KOÇAK

Adıyaman Üniversitesi

Fen Bilimler Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat KOCA

Bu çalışmada, Knoevenagel ve Pechmann yöntemleri kullanılarak kumarin sınıfı bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşikler uygun şartlarda metakriloil klorür veya sodyum metakrilat ile reaksiyona sokularak monomerler ve bu monomerlerin homopolimerleri sentezlendi. Sentezlenen bileşikler FT-IR, NMR ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Asetilkumarin, hidroksikumarin, kumarin, metakrilat monomer, tiyazol, oksim

## ABSTRACT

Master Thesis

### SYNTHESIS OF METHACRYLATE MONOMERS CONTAINING COUMARIN RING

Gökhan KOÇAK

Adıyaman University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Murat KOCA

In this study, class of coumarin compounds were synthesized using Knoevenagel and Pechmann methods. Synthesized compounds were reacted with methacryloyl chloride or sodium methacrylate in order to form novel monomers under suitable conditions and homopolymers of these monomers were synthesized. Synthesized compounds were characterized using FT-IR, NMR and TGA techniques.

**Key Words:** Acetylcoumarin, hydroxycoumarin, coumarin, methacrylate monomer, thiazole, oxime

## **TEŞEKKÜR**

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım çok değerli tez hocam Sayın Doç. Dr. Murat KOCA'ya derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Adnan KURT ve Yrd. Doç. Dr. Murat GENÇ'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarından dolayı Arş. Gör. Gökhan ELMACI'ya ve tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok değerli aileme derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Bu Yüksek Lisans tez çalışması ADYÜBAP tarafından FEFYL2009-11 numaralı "Kumarin Halkasi İçeren Metakrilat Monomerlerinin Sentezi" adlı proje ile desteklenmiştir.

**Gökhan KOÇAK**

**Adıyaman, 2011**

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	<b>3</b>
2.1 Kumarin Türevleri .....	4
2.1.1 Benzen halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler .....	4
2.1.2 Piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler.....	4
2.1.3. Hem benzen hem de piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler ...	5
2.1.4 Benzen halkasına halkalı yapıların kondense olması ile meydana gelen kumarinler .....	5
2.1.4.1 Furanokumarinler.....	5
2.1.4.2 Piranokumarinler.....	5
2.1.4.3 Benzokumarinler .....	6
2.1.5 Piron halkasına halkalı yapıların kondense olması ile meydana gelen kumarinler .....	6
2.1.6 Dimerkumarinler .....	7
2.2 Kumarin Sentez Yöntemleri .....	8
2.2.1 Perkin kumarin sentezi.....	8
2.2.2 Pechmann kumarin sentezi .....	8
2.2.3 Terminal alkinlerden palladyum katalizörü ile kumarinlerin sentezi .....	10
2.2.4 Knoevenagel kumarin sentezi .....	10
2.2.5 Allan-Robinson kumarin sentezi.....	12
2.2.6 Houben-Hoesch kumarin sentezi .....	12
2.2.7 Reformatsky kumarin sentezi.....	12
2.2.8 Wittig kumarin sentezi .....	13

2.2.9 Ponndorf kumarin sentezi .....	13
2.2.10 Raschig kumarin sentezi .....	13
2.2.11. Diğer kumarin sentez çalışmaları.....	14
2.3 Kumarinler Üzerine Yapılan Çalışmalar .....	18
2.3.1 Kumarin halkası içeren polimerler ile ilgili çalışmalar.....	19
2.3.1.1 Sıvı kristal polimerler.....	23
2.3.1.2. Elektrolüminesans çalışmaları .....	25
2.3.1.3 Işık ve enerji toplama .....	26
2.3.1.4 Tersinir foto tersinirlik .....	29
2.3.1.5 Biyomateryaller.....	32
2.3.1.6 HPLC için kiral sabit faz.....	33
2.3.1.7 Polimerizasyon .....	34
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>35</b>
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	35
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar .....	36
3.3 Yöntem .....	37
3.3.1 3-asetil-2H-kromen-2-on (1) Sentezi .....	37
3.3.2 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) Sentezi.....	38
3.3.3 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) Sentezi .....	38
3.3.4 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4) Sentezi .....	39
3.3.5 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) Sentezi .....	40
3.3.6 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6) Sentezi .....	40
3.3.7 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) Sentezi .....	41
3.3.8 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) Sentezi .....	42
3.3.9 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) Sentezi .....	42
3.3.10 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) Sentezi .....	43
3.3.11 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) Sentezi .....	44
3.3.12 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) Sentezi.....	44
3.3.13 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) Sentezi .....	45
3.3.14 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) Sentezi .....	46
3.3.15 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) Sentezi .....	46
3.3.16 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) Sentezi.....	47

3.3.17 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) Sentezi.....	48
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>49</b>
4.1 3-asetil-2H-kromen-2-on (1) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları.....	49
4.2 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	50
4.3 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	51
4.4 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) Bileşigi'nin (4) Deneysel Bulguları .....	52
4.5 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları.. .....	53
4.6 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2h-kromen-2-on (6) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	54
4.7 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	55
4.8 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları.....	56
4.9 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları ...	57
4.10 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	58
4.11 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	59
4.12 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	60
4.13 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	61
4.14 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	62
4.15 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	63
4.16 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	64
4.17 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) Bileşigi'nin Deneysel Bulguları .....	65
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>66</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>70</b>



<b>EKLER.....</b>	<b>86</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>108</b>

## SİMGELER DİZİNİ

### Simgeler

(m/m)%	Kütlece yüzde
(m/v)%	Kütle hacim yüzde
(v/v)%	Hacimce yüzde
g	Gram
K	Kelvin
kJ	Kilojoule ( $1.10^3$ J)
L	Litre
M	Molarite
m	Metre
mJ	Milijoule ( $1.10^{-3}$ J)
mL	Mililitre ( $1.10^{-3}$ L)
mmol	Milimol ( $1.10^{-3}$ mol)
nm	Nanometre ( $1.10^{-9}$ m)
°C	Celcuis
W	Volt

## Kısaltmalar

APT	Attached Proton Test
$\text{CDCl}_3$	Dötero kloroform
$\text{DMSO-d}_6$	Dötero dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier transform infrared
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
LCP	Sıvı kristal polimer
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
SCLCP	Yan zincirli sıvı kristal polimer
TGA	Termogravimetrik analiz
TMS	Tetrametilsilan
UV	Ultraviyole

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Sentezlenen monomerlerin kimyasal yapı formülleri .....	2
Şekil 2.1 Kumarin ve kromon'un yapısı .....	3
Şekil 2.2 Kumarinlerin numaralandırılması .....	3
Şekil 2.3 Benzen halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler .....	4
Şekil 2.4 Piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler .....	4
Şekil 2.5 Hem benzen hemde piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler .....	5
Şekil 2.6 Furanokumarinler .....	5
Şekil 2.7 Piranokumarinler .....	6
Şekil 2.8 Benzokumarinler .....	6
Şekil 2.9 Piron halkasına halkalı yapıların kondense olması ile meydana gelen kumarinler .....	6
Şekil 2.10 Dimerkumarinler .....	7
Şekil 2.11 Perkin kumarin sentezi .....	8
Şekil 2.12 Pechmann kumarin sentezi .....	9
Şekil 2.13 Pechmann kumarin sentez mekanizması .....	9
Şekil 2.14 Terminal alkinlerden palladyum katalizörü ile kumarinlerin sentezi .....	10
Şekil 2.15 Knoevenagel kumarin sentezi .....	11
Şekil 2.16 Knoevenagel kumarin sentez mekanizması .....	11
Şekil 2.17 Allan-Robinson kumarin sentezi .....	12
Şekil 2.18 Houben-Hoesch kumarin sentezi .....	12
Şekil 2.19 Reformatsky kumarin sentezi .....	12
Şekil 2.20 Wittig Kumarin Sentezi .....	13
Şekil 2.21 Ponndorf kumarin sentezi .....	13
Şekil 2.22 Ponndorf kumarin sentezi .....	13
Şekil 2.23 Sunitha ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	14
Şekil 2.24 Buu-Hoi ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	14
Şekil 2.25 Cartwright ve McNab tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	14
Şekil 2.26 Shamsuddin ve Siddiqui tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	15
Şekil 2.27 Hans ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	15
Şekil 2.28 Lee ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	15

Şekil 2.29 Taylor ve Cassell tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	16
Şekil 2.30 Bergmann ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	16
Şekil 2.31 Dann ve Mylius tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	16
Şekil 2.32 Natarajan ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	16
Şekil 2.33 Heilbron ve Hill tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	17
Şekil 2.34 Pauly ve Lockemann tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	17
Şekil 2.35 Weiss ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	17
Şekil 2.36 Smith ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi .....	17
Şekil 2.37 Kumarin ve 7-hidroksikumarinin olası dimer şekilleri.....	21
Şekil 2.38 Kumarinlerin dimerizasyonun reaksiyon şeması .....	22
Şekil 2.39 Kumarin içeren SCLCP'nin foto sıralanması .....	23
Şekil 2.40 Kumarin içeren SPLCP yapıları.....	24
Şekil 2.41 Kumarin içeren sıvı kristal polimerler (I ve II seri) .....	24
Şekil 2.42 Elektrolüminesans polimerler .....	25
Şekil 2.43 Enerji depolama ve transfer etmek için kumarin içeren modifiye poli(p-fenilen etilen) .....	26
Şekil 2.44 Kumarin 2- ve 343- birimlerini içeren fonksiyonel polimerler .....	27
Şekil 2.45 Kumarin 2 ve kumarin 343 ile oluşan dendimer yapısı .....	28
Şekil 2.46 Rutenyum ve Kumarin İçeren Metalpolimerler .....	29
Şekil 2.47 Kumarin içeren modifiye polioksazolinlerin tersinir foto çapraz bağlanması .....	30
Şekil 2.48 Alkil zincirine takılmış kumarin halkası içeren polimerler .....	31
Şekil 2.49 M2'nin tersinir fotodimerizasyonu .....	31
Şekil 2.50 Kumarin içeren polipeptitler .....	32
Şekil 2.51 Witting reaksiyonuyla poli(3-substitue kumarin etilen) sentezi .....	33
Şekil 2.52 Optik olarak aktif polimerler sentez şeması .....	33
Şekil 3.1 3-asetil-2H-kromen-2-on (1) sentezi .....	37
Şekil 3.2 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) sentezi .....	38
Şekil 3.3 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) sentezi .....	38
Şekil 3.4 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4) sentezi .....	39
Şekil 3.5 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) sentezi .....	40
Şekil 3.6 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6) sentezi .....	40

Şekil 3.7 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) sentezi.....	41
Şekil 3.8 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) sentezi.....	42
Şekil 3.9 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) sentezi .....	42
Şekil 3.10 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) sentezi .....	43
Şekil 3.11 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) sentezi.....	44
Şekil 3.12 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) sentezi .....	44
Şekil 3.13 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) sentezi.....	45
Şekil 3.14 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) sentezi.....	46
Şekil 3.15 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) sentezi.....	46
Şekil 3.16 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) sentezi.....	47
Şekil 3.17 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) sentezi .....	48
Şekil 6.1 3-asetil-2H-kromen-2-on (1) FT-IR spektrumu.....	87
Şekil 6.2 3-asetil-2H-kromen-2-on (1) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	87
Şekil 6.3 3-asetil-2H-kromen-2-on (1) <sup>13</sup> C-APT NMR spektrumu .....	87
Şekil 6.4 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) FT-IR spektrumu .....	88
Şekil 6.5 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	88
Şekil 6.6 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	88
Şekil 6.7 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) FT-IR spektrumu.....	89
Şekil 6.8 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ....	89
Şekil 6.9 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) <sup>13</sup> C-APT NMR spektrumu.....	89
Şekil 6.10 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4) FT-IR spektrumu .....	90
Şekil 6.11 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	90
Şekil 6.12 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4) TGA eğrisi.....	91
Şekil 6.13 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) FT-IR spektrumu .....	92
Şekil 6.14 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	92
Şekil 6.15 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	92
Şekil 6.16 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6) FT-IR spektrumu .....	93
Şekil 6.17 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ..	93
Şekil 6.18 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .	93

Şekil 6.19 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) FT-IR spektrumu .....	94
Şekil 6.20 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	94
Şekil 6.21 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) TGA eğrisi.....	95
Şekil 6.22 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) FT-IR spektrumu .....	96
Şekil 6.23 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	96
Şekil 6.24 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	96
Şekil 6.25 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) FT-IR spektrumu .....	97
Şekil 6.26 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	97
Şekil 6.27 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	97
Şekil 6.28 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) FT-IR spektrumu.....	98
Şekil 6.29 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .	98
Şekil 6.30 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) TGA eğrisi.....	99
Şekil 6.31 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) FT-IR spektrumu .....	100
Şekil 6.32 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	100
Şekil 6.33 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) <sup>13</sup> C-APT NMR spektrumu.....	100
Şekil 6.34 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) FT-IR spektrumu .....	101
Şekil 6.35 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	101
Şekil 6.36 4-metil-2-oxo-2H-kromen-7-il asetat (12) <sup>13</sup> C-APT NMR spektrumu.....	101
Şekil 6.37 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) FT-IR spektrumu .....	102
Şekil 6.38 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ...	102
Şekil 6.39 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu ...	102
Şekil 6.40 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) FT-IR spektrumu .....	103
Şekil 6.41 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	103
Şekil 6.42 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	103
Şekil 6.43 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) FT-IR spektrumu .....	104

Şekil 6.44 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	104
Şekil 6.45 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) TGA eğrisi .....	105
Şekil 6.46 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) FT-IR spektrumu.....	106
Şekil 6.47 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .	106
Şekil 6.48 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) $^{13}\text{C- NMR}$ spektrumu	106
Şekil 6.49 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) FT-IR spektrumu.....	107
Şekil 6.50 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	107
Şekil 6.51 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) $^{13}\text{C- NMR}$ spektrumu.....	107



## ÇİZELGELER DİZİNİ

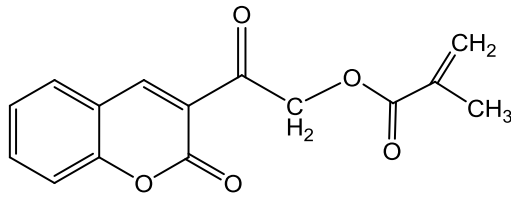
Çizelge 2.1 Kumarin ve türevlerinin biyolojik aktiviteleri .....	18
Çizelge 4.1 3-asetil-2H-kromen-2-on (1) bileşiğinin deneysel bulguları .....	49
Çizelge 4.2 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) bileşiğinin deneysel bulguları .....	50
Çizelge 4.3 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) bileşiğinin deneysel bulguları .....	51
Çizelge 4.4 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4) bileşiğinin deneysel bulguları .....	52
Çizelge 4.5 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) bileşiğinin deneysel bulguları .....	53
Çizelge 4.6 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6) bileşiğinin deneysel bulguları .....	54
Çizelge 4.7 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) bileşiğinin deneysel bulguları .....	55
Çizelge 4.8 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) bileşiğinin deneysel bulguları.....	56
Çizelge 4.9 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) bileşiğinin deneysel bulguları .....	57
Çizelge 4.10 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) bileşiğinin deneysel bulguları .....	58
Çizelge 4.11 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) bileşiğinin deneysel bulguları..	59
Çizelge 4.12 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) bileşiğinin deneysel bulguları	60
Çizelge 4.13 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) bileşiğinin deneysel bulguları .....	61
Çizelge 4.14 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) bileşiğinin deneysel bulguları .....	62
Çizelge 4.15 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) bileşiğinin deneysel bulguları .....	63
Çizelge 4.16 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) bileşiğinin deneysel bulguları .....	64
Çizelge 4.17 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) bileşiğinin deneysel bulguları .....	65

## 1. GİRİŞ

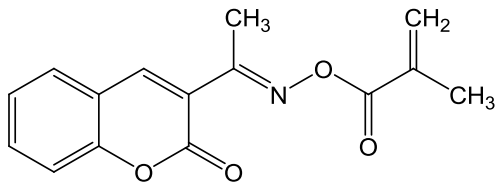
Kumarinlerin ilk kimyasal sentezini 1868 yılında Perkin gerçekleştirmiştir. Zamanla Perkin'in yöntemi dışında da pek çok sentez yöntemi geliştirilmiş ve sentezlenmek istenen kumarin türevi türüne uygun yöntemlerle sentezlenmektedir (Sethna ve Shah 1944).

Kumarin ve türevleri; antibiyotik, antikoagülant, antikanser, antiinflamatuvar ve bakteriostatik etkilere sahip olmaları nedeniyle özellikle biyoloji ve tıp alanında yapılan araştırmalara konu olmuştur. (Soine 1964; Singer ve Kong 1966; Murray 1982; Wolfbeis ve ark. 1983; Sener ve Mutlugil 1987; Takadate ve ark.; O'Kennedy ve Thorne 1997; Manolov 2003; Boğa 2005). Yapılan bu çalışmalarda kumarinlerin birçok özelliği araştırılmıştır. Bu çalışma alanlarından biri de polimerlerdir. Kumarin halkası içeren polimerler ile ilgili pek çok çalışma yapılmış ve özellikleri hakkında geniş bilgiler ortaya konulmuştur.

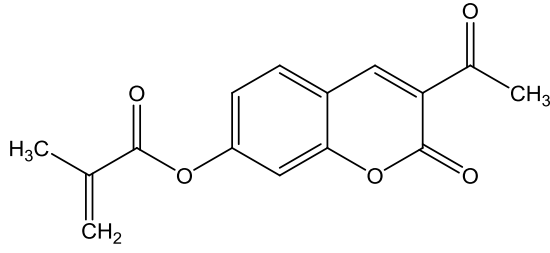
Bu çalışmada; kumarin türevi olan metakrilat monomerleri ve bunların homopolimerlerinin sentezi amaçlanmıştır. Şekil 1.1'de homopolimerlerin sentezinde kullanılan monomerlerin kimyasal yapı formülleri verilmiştir.



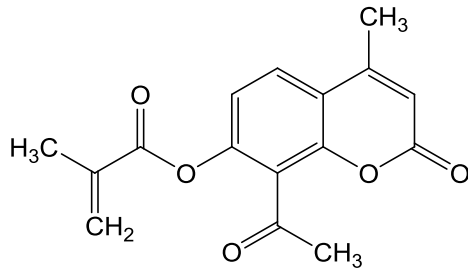
2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3)



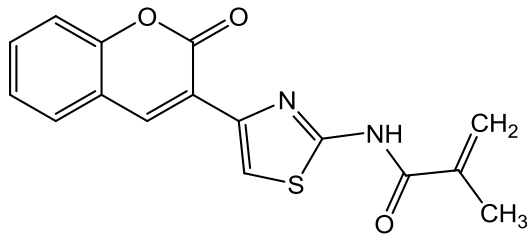
3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6)



3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (**9**)



8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (**14**)



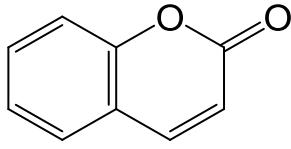
N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (**17**)

Şekil 1.1 Sentezlenen monomerlerin kimyasal yapı formülleri

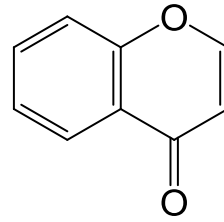
Sentezlenen bileşikler uygun ayırma ve saflaştırma yöntemleri kullanılarak izole edildi ve yapıları FT-IR, NMR ve TGA teknikleriyle karakterize edildi.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Piron halkasının benzen halkası ile kondense olması sonucu benzopiranlar olarak bilinen bir heterosiklik bileşik sınıfı oluşur. Heterosiklik halkadaki karbonil grubunun konumuna göre iki tür benzopiron bileşikler tanımlanır. Birincisi kumarin olarak adlandırılan  $\alpha$ -piron halkasının benzen halkasına kondense olmasıyla oluşan bileşiktir. Diğeri, kromon olarak adlandırılan  $\gamma$ -piron halkasının benzen halkasına kondense olmasıyla oluşan bileşiktir. (Sethna ve Shah 1944; Boğa 2005). IUPAC kumarin birimini 2H-1-benzopiran-2-on olarak adlandırmıştır (Boğa 2005).



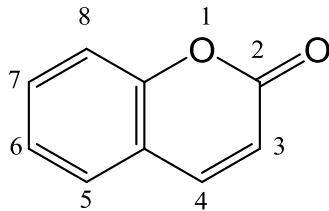
Kumarin (benzo- $\alpha$ -piron)  
(2H-1-benzopiran-2 on)



Kromon(benzo- $\gamma$ -piron)  
(4H-1-ben pi an- -on)

Şekil 2.1 Kumarin ve kromon'un yapısı (Sethna ve Shah 1944; Boğa 2005)

Kumarin bitkilerde yaygın olarak bulunan kimyasal bileşiklerden biridir. Benzo- $\alpha$ -piron grubunun ana bileşiği olan kumarin, ilk defa 1820'de Vogel tarafından tonka baklası (*Dipteryx odorata*) adı verilen ağacın tohumlarından izole edilmiştir. Kumarinin yapısı hakkında çeşitli kimyasal yapılar önerilmiş olup ilk doğru yapı Strecker (1867) ve Fitting (1868) tarafından ortaya konulmuştur (Sethna ve Shah 1944).

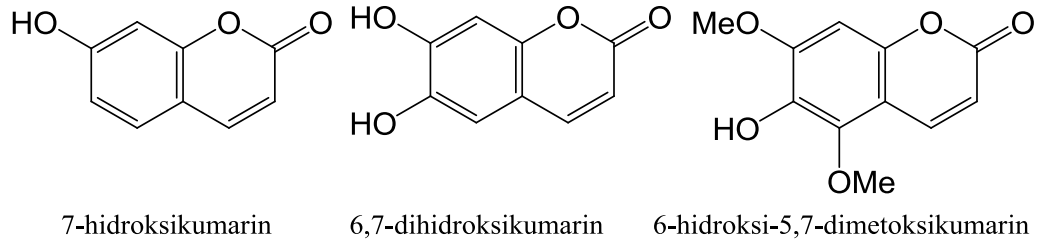


Şekil 2.2 Kumarinlerin numaralandırılması

## 2.1 Kumarin Türevleri

### 2.1.1 Benzen halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler

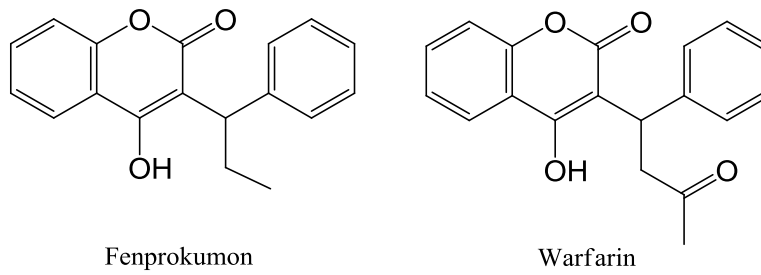
Kumarinlerin benzen halkasına değişik süstitüentlerin bağlanmasıyla mono-, di-, tri-süstitüe kumarinler meydana gelir.



Şekil 2.3 Benzen halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler

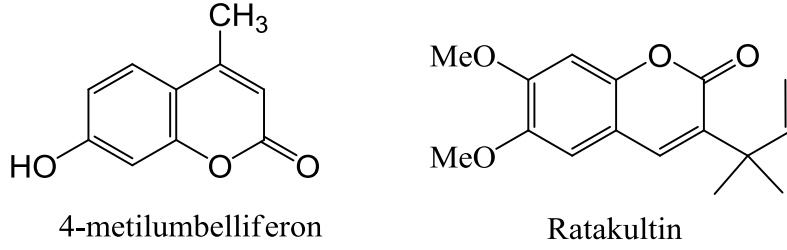
### 2.1.2. Piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler

Kumarinlerin piron halkasına değişik süstitüentlerin bağlanmasıyla mono- ve di-süstitüe kumarinler meydana gelir.



Şekil 2.4 Piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler

### 2.1.3. Hem benzen hem de piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler

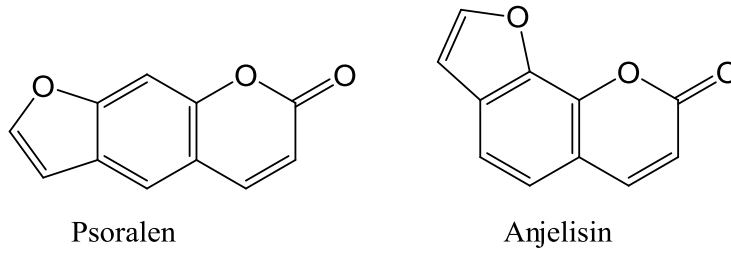


Şekil 2.5 Hem benzen hem de piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler

### 2.1.4 Benzen halkasına halkalı yapıların kondense olması ile meydana gelen kumarinler

#### 2.1.4.1 Furanokumarinler

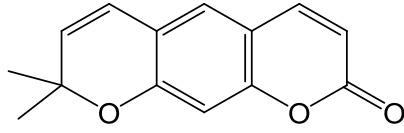
Bu bileşikler kumarine beş üyeli furan halkasının bağlanmasıyla oluşur. Bu grubun üyeleri lineer furanokumarin olan psoralen veya onun daha kararlı açısız izomeri anjelinisindir.



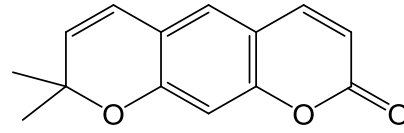
Şekil 2.6 Furanokumarinler

#### 2.1.4.2 Piranokumarinler

Kumarinin benzen halkasına bir piron halkasının kondense olmasıyla pironokumarinler meydana gelir. Bu grubun üyeleri, furanokumarinlerin analoglarıdır ve altı üyeli bir halka içerirler. Furanokumarinler gibi lineer ve açısız çeşitleri mevcuttur.



Ksantiletin

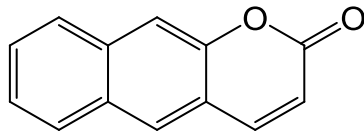


Ksantiletin

Şekil 2.7 Piranokumarinler

### 2.1.4.3 Benzokumarinler

Kumarinin benzen halkasına bir benzen halkasının kondense olmasıyla benzokumarinler meydana gelir.

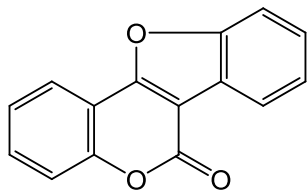


6,7-benzokumarin

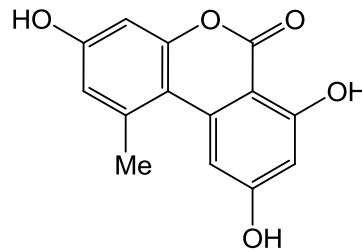
Şekil 2.8 Benzokumarinler

### 2.1.5 Piron halkasına halkalı yapıların kondense olması ile meydana gelen kumarinler

Kumarinin piron halkasının 3 ve 4-konumundaki karbon atomlarına beş veya altı üyeli halkalı yapıların kondense olması sonucu meydana gelen kumarin türevleridir.



Kumestan

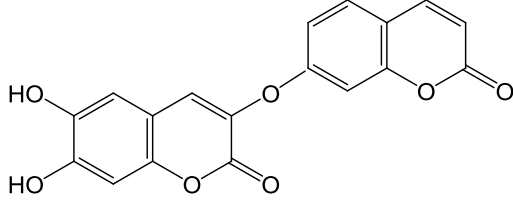


Aeterniyol

Şekil 2.9 Piron halkasına halkalı yapıların kondense olması ile meydana gelen kumarinler

### 2.1.6 Dimerkumarinler

Demetildafnoretin ve dikumarol gibi biskumarinler iki kumarin biriminin birbirine bağlanmasıyla oluşur (O'Kennedy ve Thornes 1997).



Dimetildafnoretin

Şekil 2.10 Dimerkumarinler

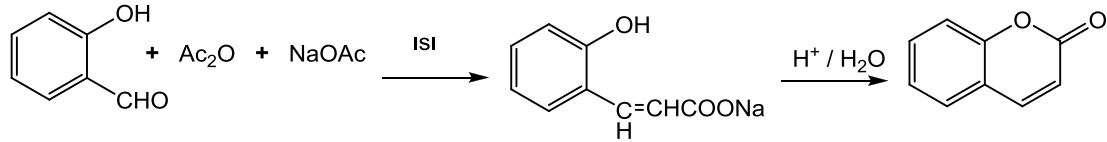


## 2.2 Kumarin Sentez Yöntemleri

Kumarinin kimyasal sentezinde piron halkasının oluşumu en önemli basamaktır. Çeşitli metotlarla bu yapıya fonksiyonel grupların bağlanması amaçlanmıştır. Birinci yaklaşım piron halkası oluşmadan önce kumarinin süstitüentini içeren bir fenol hazırlamaktır. Diğer bir alternatif yaklaşım ise ilk olarak süstitüent taşımayan kumarin çekirdeği sentezlenir ve ardından istenilen bileşiği elde etmek için C- veya O-alkilasyonu gerçekleştirmektir (O’Kennedy ve Thornes 1997).

Perkin, Pechmann, Reformatsky, Knoevenagel, Wittig, Allan-Robinson, Terminal alkinlerden palladyum katalizörüyle, Houben-Hoesch, Ponndorf ve Raschig gibi önemli kumarin sentez yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerin dışında kumarin sentezlemek için pek çok çalışma yapılmıştır.

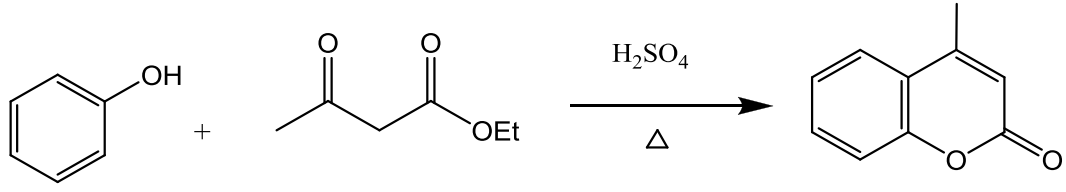
### 2.2.1 Perkin kumarin sentezi (Perkin 1868; Perkin 1877)



Şekil 2.11 Perkin kumarin sentezi (Sethna ve Shah 1944)

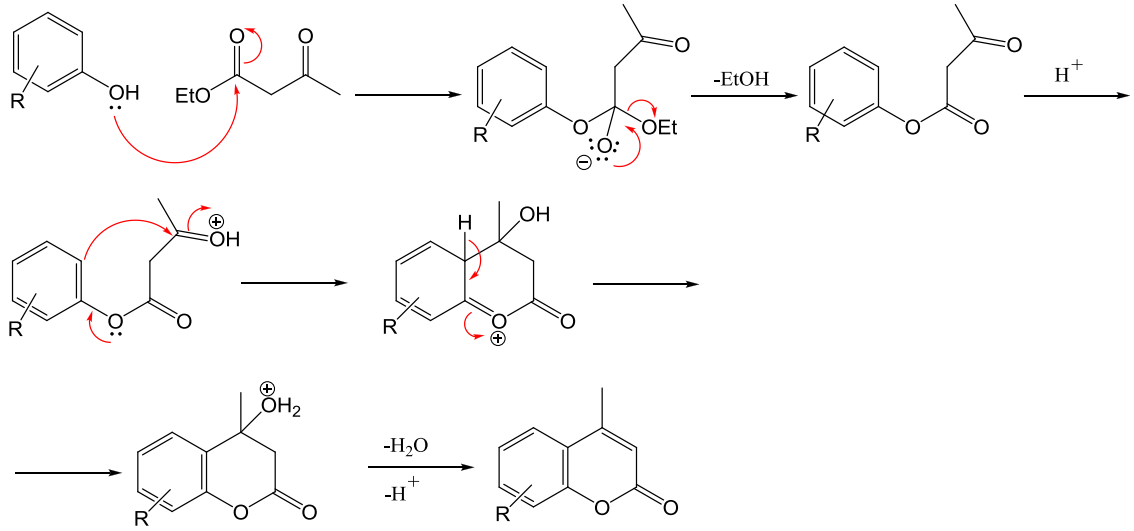
### 2.2.2 Pechmann kumarin sentezi

Ketoester (malik asit, maleik asit veya furamik asit) ile süstitüe fenollerin sülfürik asit katalizölüğündeki kondenzasyonu ile kumarin sentezlenir (Pechmann ve Duisberg 1883; Pechmann 1884; Simonis 1915; Bailey ve Boettner 1921; Russell ve Frye 1941; John ve Sraelstam 1961).



Şekil 2.12 Pechmann kumarin sentezi (Pechmann ve Duisberg 1883)

Pechmann reaksiyonu çok eski bir reaksiyondur ve kumarin üretimi için kullanılan basit bir metottur. Bu yöntemle 4-süstitüe kumarinler yüksek verimle elde edilebilir (Russell ve Frye 1941).



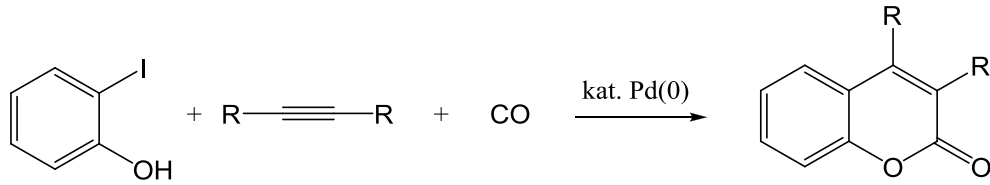
Şekil 2.13 Pechmann kumarin sentez mekanizması

Pechmann reaksiyonu ile kumarinlerin geleneksel sentezinde katalizör olarak derişik sülfürik asit kullanılır (Russell ve Frye 1941). Bu yöntemde ürünlerin oluşması için daha uzun reaksiyon zamanına ihtiyaç duyulur ve korozyon problemleri ortaya çıkar. Üstelik katalizör olarak kullanılan sülfürik asidin aşırısı (10-11 katı) kullanılmalıdır (Russell ve Frye 1941) ancak çok fazla kullanılması çevre kirliliğine neden olur. Pechmann reaksiyonu üzerinde heterojen katalizli sentez yolları ve çevreye zarar vermeyen alternatifler bulmak için birçok çalışma yapılmıştır. Heterojen asit katalizörlerinin kullanımı ekipmanların korozyondan etkilenmesini azaltır ve katalizörlerin tekrar kullanımı ile kirlilik azaltılmış olur. Nafion H (Chaudhari 1983), Zeolit H-BEA Amberlisit 15 15 (Gunnwegh ve ark. 1995), nafion/silica (Laufer ve ark.

2003), Y zeolites (Rao ve ark. 1993), aktif kil ve diğer killer (Li ve ark.),  $\text{InCl}_3$  (Bose ve ark. 2002),  $\text{W/ZrO}_2$  (Reddy ve ark. 2001), polianiline destekli asit katalizör (Palaniappan ve Sekhar), iyonik sıvı (Potdar ve ark. 2001; Potdar ve ark. 2005), heteropoliasit (Romanelli ve ark. 2004), fosfor pentoksit (Simmonis ve Remmert 1914; Robertson ve ark. 1931), alüminyum klorür (Sethna ve ark. 1938), trifloroasetik asit (Woods ve Sapp 1962) gibi katalizörler Pechmann reaksiyonlarında bu amaçla kullanılmaktadır.

### 2.2.3 Terminal alkinlerden palladyum katalizörü ile kumarinlerin sentezi

(Kadnikov ve Larock 2000)



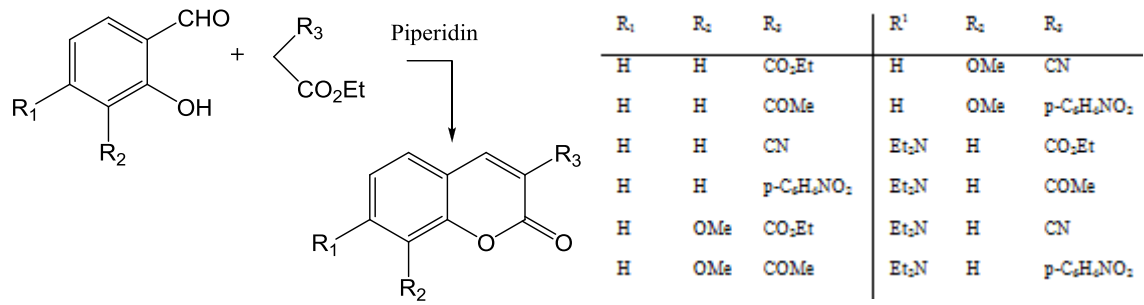
Şekil 2.14 Terminal alkinlerden palladyum katalizörü ile kumarinlerin sentezi

(Kadnikov ve Larock 2000)

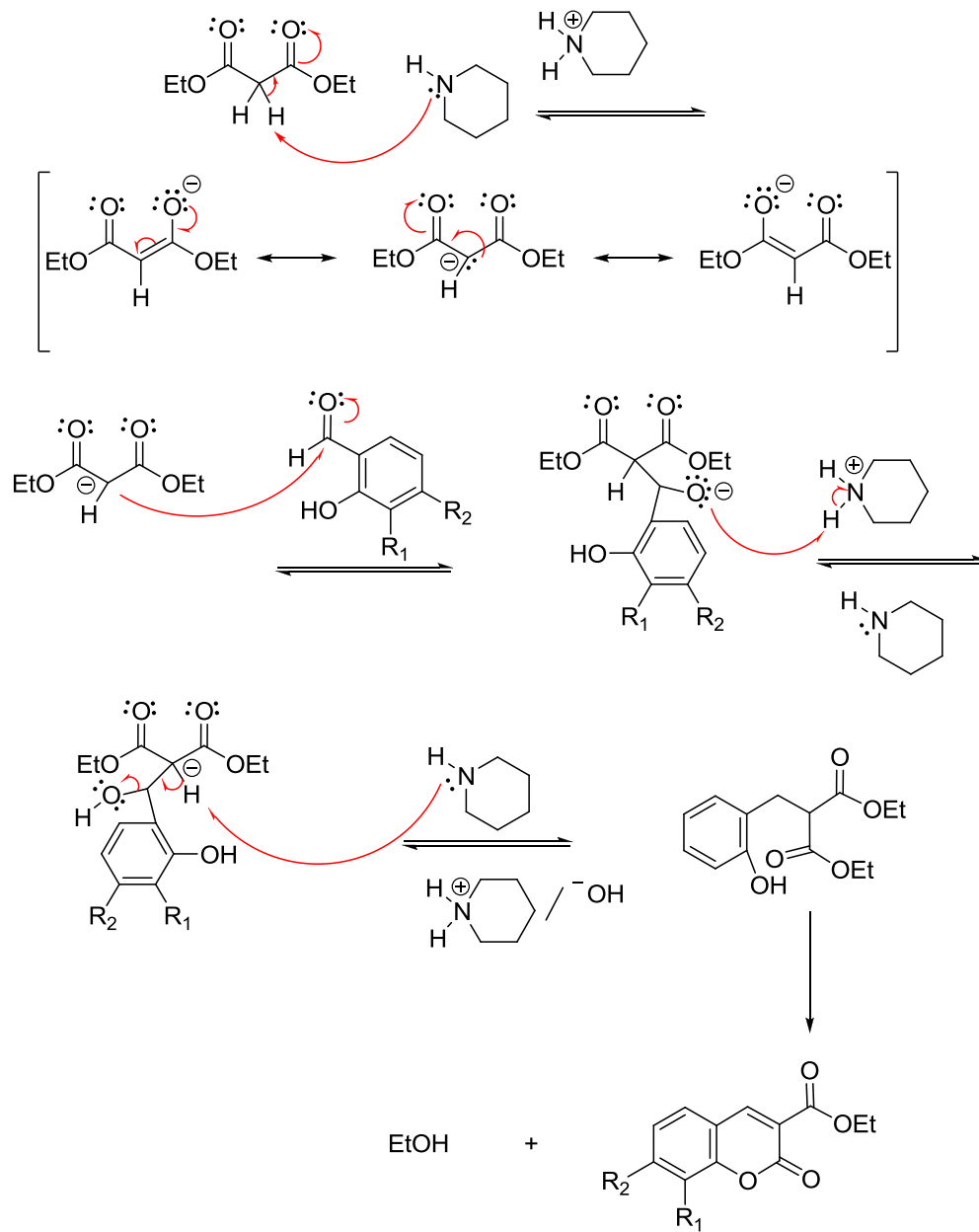
### 2.2.4 Knoevenagel kumarin sentezi

Knoevenagel, piperidin, piridin ve diğer organik bazların varlığında etil malonat, etilasetoasetat, etil siyanoasetat vb. ile o-hidroksialdehitlerin kondenzasyonu ile kumarin türevlerinin sentezlenmesi için bir yöntem geliştirmiştir (Knoevenagel E 1898; Adams ve Bockstahler 1952; Scheimenenez 1962; Kadin 1966; Jones 1967).

Geleneksel Knoevenagel yöntemiyle kumarin sentezlerinin çevre dostu ve daha yüksek verimle elde edilmesine yönelik çalışmalar mevcuttur. Mg–Al hidrotalsit (Ramani ve ark. 1999), mikrodalga ışını (Bogdal 1998) ve piperidinyum asetat (Song ve ark. 2003) bu amaçla Knoevenagel kumarin sentezinde kullanılmıştır.

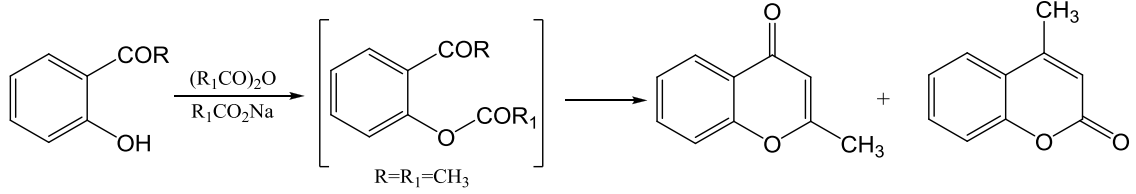


Şekil 2.15 Knoevenagel kumarin sentezi (Bogdal 1998)



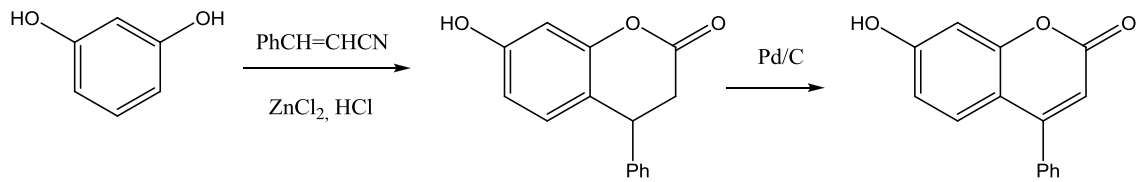
Şekil 2.16 Knoevenagel kumarin sentez mekanizması

**2.2.5 Allan-Robinson kumarin sentezi** (Kostanecki ve Rozycki 1901; Allan ve Robinson 1924; Palmer 1967)



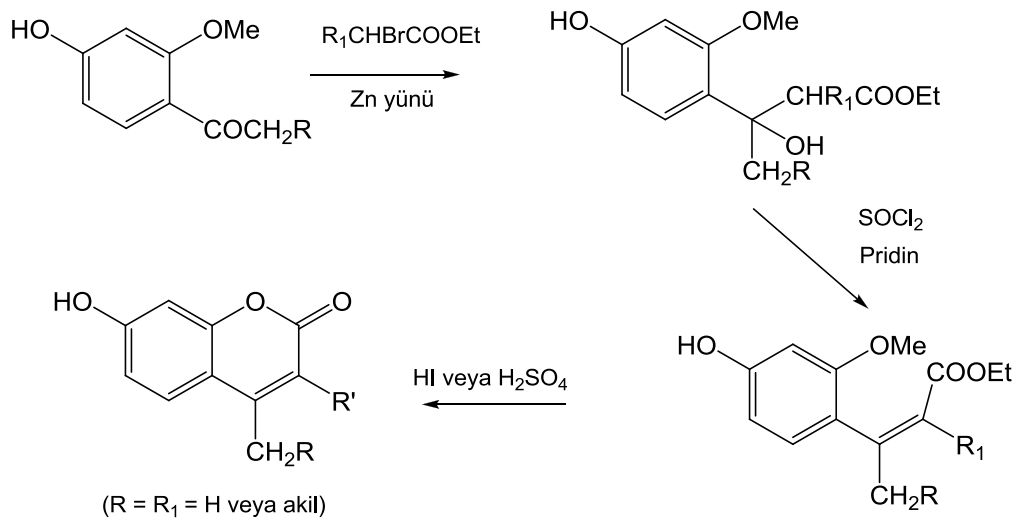
Şekil 2.17 Allan-Robinson kumarin sentezi

**2.2.6 Houben-Hoesch kumarin sentezi** (Bargellini ve Forti-Forti 1911; Hoesch 1915; Ghosh 1916; Ghosh 1916; Emil ve Osman 1917; Sonn 1918; Sonn 1918; Baker 1925; Baker ve Robinson 1925; Sato ve Amakasu 1968; Gupta ve ark. 1970)



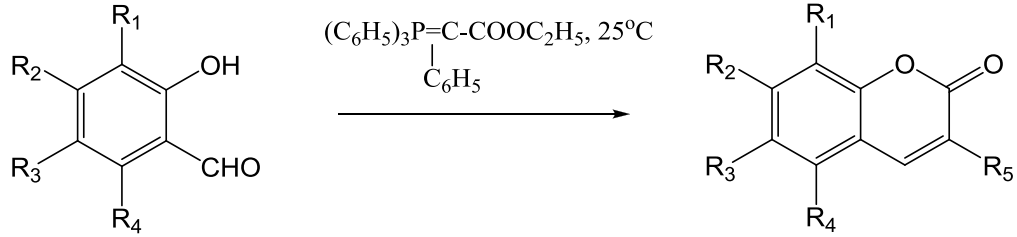
Şekil 2.18 Houben-Hoesch kumarin sentezi

**2.2.7 Reformatsky kumarin sentezi** (Reformatsky 1887)



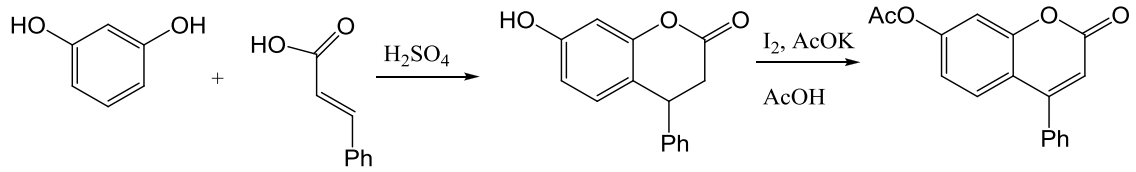
Şekil 2.19 Reformatsky kumarin sentezi (Sethna 1945)

**2.2.8 Wittig kumarin sentezi** (Narasimahan ve ark. 1979; Harayama ve ark. 1993; Yavari ve ark. 1998)



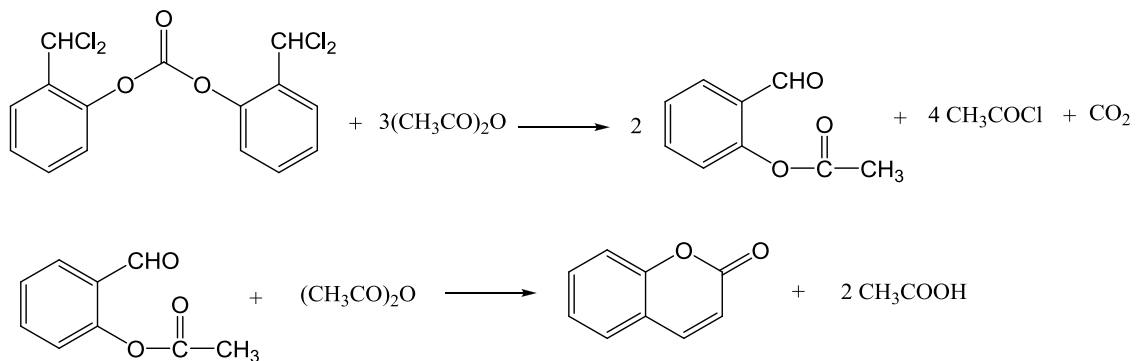
Şekil 2.20 Wittig Kumarin Sentezi (Narasimahan, Mali ve ark. 1979)

**2.2.9 Ponndorf kumarin sentezi** (Simpson 1956; Krajniak, Ritchie ve ark. 1973)



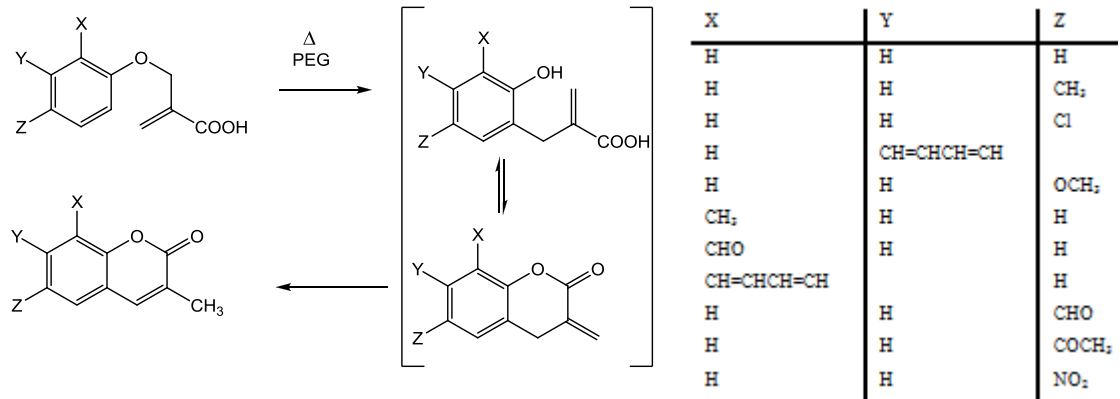
Şekil 2.21 Ponndorf kumarin sentezi

**2.2.10 Raschig kumarin sentezi** (Raschig 1909; Britton ve Reed 1933; Kretchnar ve Collaud 1936)

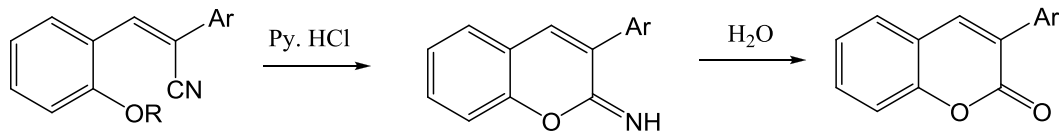


Şekil 2.22 Ponndorf kumarin sentezi

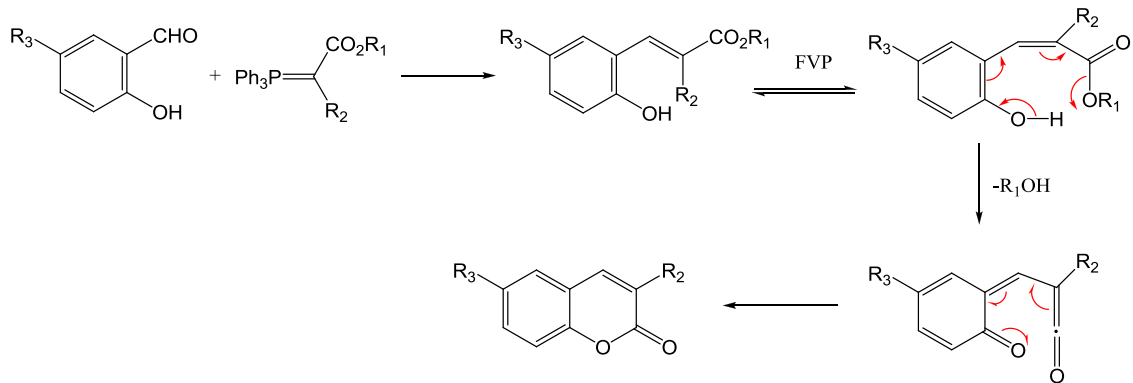
### 2.2.11. Diğer kumarin sentez çalışmaları



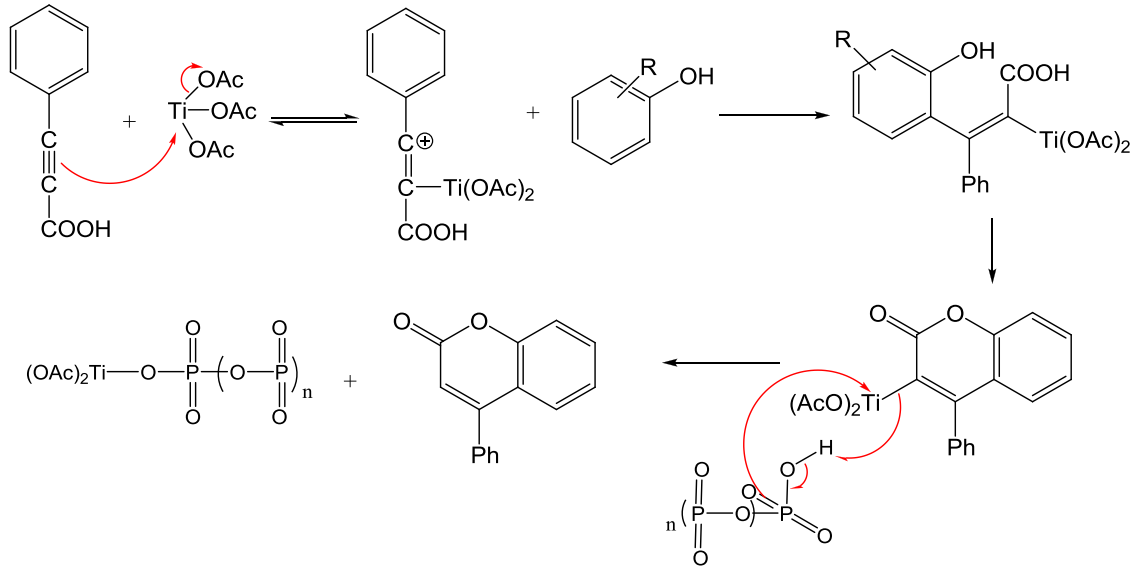
Şekil 2.23 Sunitha ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Sunitha ve ark. 1985)



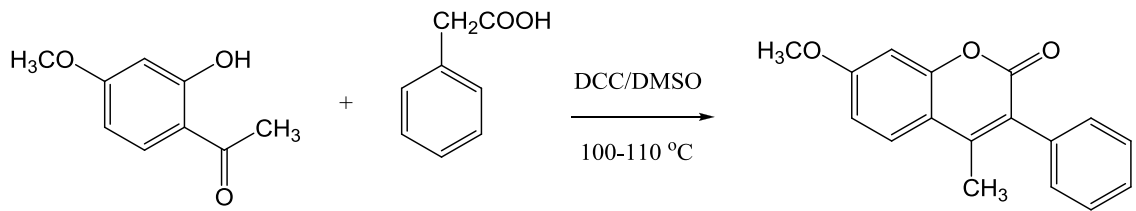
Şekil 2.24 Buu-Hoi ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Buu-Hoi ve ark. 1969)



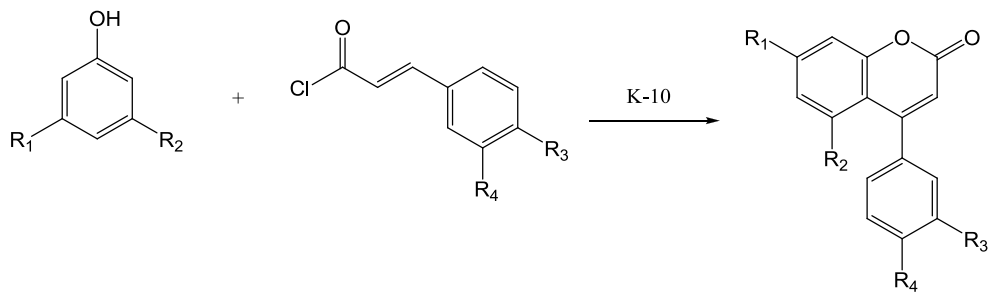
Şekil 2.25 Cartwright ve McNab tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Cartwright ve McNab 1997)



Şekil 2.26 Shamsuddin ve Siddiqui tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Shamsuddin ve Siddiqui 1998)

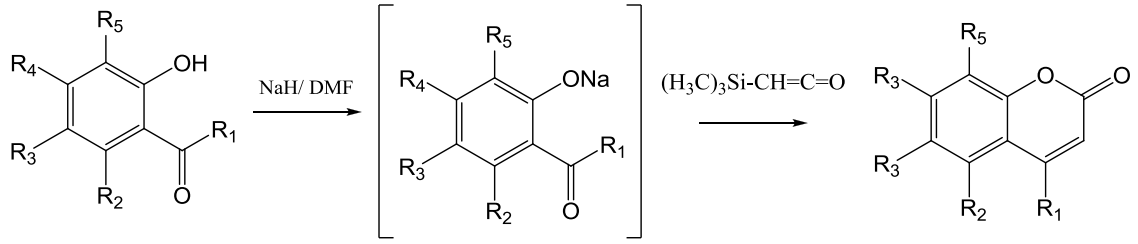


Şekil 2.27 Hans ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Hans ve ark. 1996)

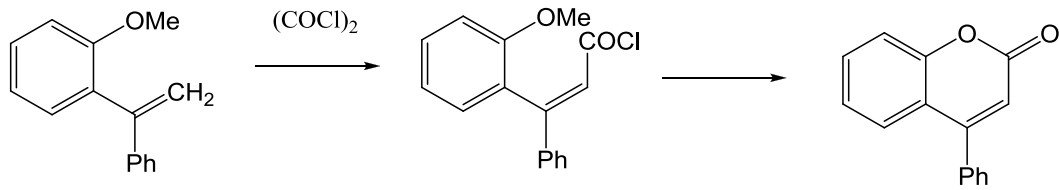


Şekil 2.28 Lee ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Lee ve ark. 2001)

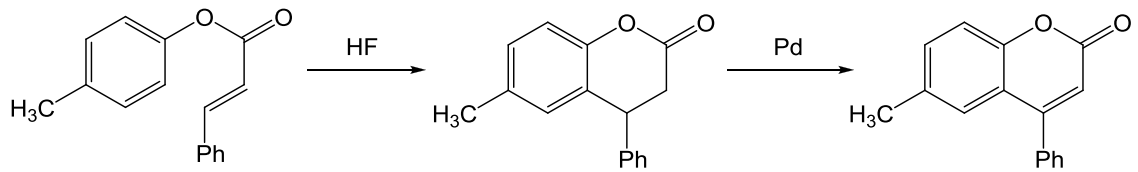




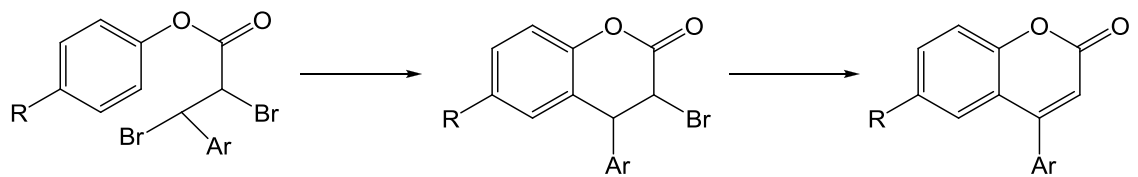
Şekil 2.29 Taylor ve Cassell tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Taylor ve Cassell 1982)



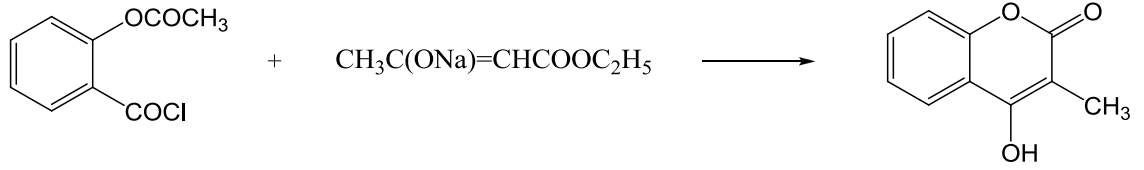
Şekil 2.30 Bergmann ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Bergmann ve ark. 1948)



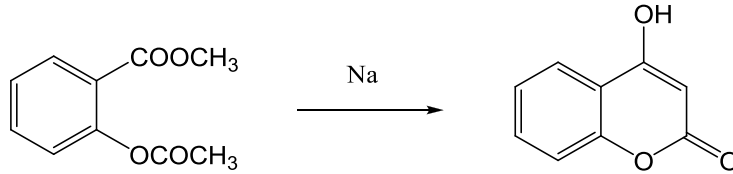
Şekil 2.31 Dann ve Mylius tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Dann ve Mylius 1954)



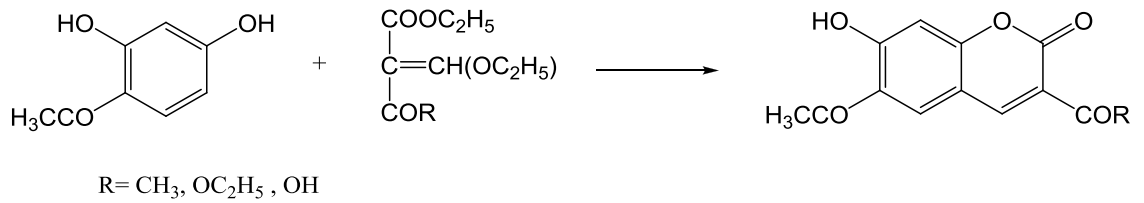
Şekil 2.32 Natarajan ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Natarajan ve ark. 1984)



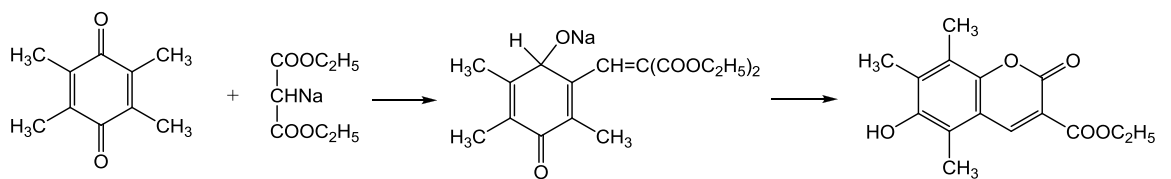
Şekil 2.33 Heilbron ve Hill tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Heilbron ve Hill 1927)



Şekil 2.34 Pauly ve Lockemann tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Pauly ve Lockemann 1915)



Şekil 2.35 Weiss ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Weiss ve Merksammer 1928; Weiss ve Kratz 1929)



Şekil 2.36 Smith ve arkadaşları tarafından yapılan kumarin sentez yöntemi (Smith ve Dobrovolny 1926 ; Smith ve Denyes 1936; Smith ve Byers 1941; Smith ve Austin 1942; Smith ve Nichols 1943)

### 2.3 Kumarinler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Genel olarak kumarin ve türevleri, yiyecek katkı maddesi (O’Kennedy ve Thornes 1997), triplet duyarlaştırıcı (Specht ve ark. 1982; Williams ve ark. 1983; Song, Wang ve ark. 2003), lazer boya (Ziegler ve Kappe 1964; Masilamani ve Sivaram 1982; Fletcher ve ark. 1987; Abdel-Mottaleb ve ark. 1989; Moylan 1994), serbest radikal yok edici (Mora ve ark. 1990), Kromofor (renkyapan) (Mugnier ve ark. 1985), kozmetik katkı maddesi (O’Kennedy ve Thornes 1997; Othmer 2001), floresans maddesi (Wolfbeis, Fuerlinger ve ark. 1983; Düren ve Diehl 1988; Engelke ve ark. 1994; Heldt ve ark. 1995; Takadate, Masuda ve ark. 1995; Peroni ve ark. 2002), polimer ve foto refraktif madde (Moerner ve Silence) gibi alanlarda çalışılmaktadır.

Çizelge 2.1 Kumarin ve türevlerinin biyolojik aktiviteleri

Analjezik (Ağrı kesici)	(O’Kennedy ve Thornes 1997)
Antibakteriel	(Soine 1964; Inoue ve ark. 1994; Kayser ve Kolodziej 1997)
Anti-fungisit	(O’Kennedy ve Thornes 1997)
Anti-helminitik (Solucan düşürücü ilaç)	(Soine 1964)
Anti-HIV	(O’Kennedy ve Thornes 1997; Spino ve ark. 1998; Ivezic ve Trkovnik 2003)
Anti-inflamasyon (İltihaplanma kesici)	(O’Kennedy ve Thornes 1997)
Antikanserojen	(Sener ve Mutlugil 1987; Wang ve ark. 2002; Kempen ve ark. 2003; Reddy ve ark. 2004)
Antikoagülan (Kan sulandırıcı)	(Soine 1964; Singer ve Kong 1966; Murray 1982; Wolfbeis, Fuerlinger ve ark. 1983; Sener ve Mutlugil 1987; Takadate, Masuda ve ark. ; O’Kennedy ve Thornes 1997;

	Manolov 2003)
Antioksidan	(Kontogiorgis ve Hadjipavlou-Litina 2003 )
Diüretik (İdrarı arttıran bir ilaç)	(O’Kennedy ve Thornes 1997)
Hipotermal (Ateş düşürücü)	(Soine 1964)
İltihaplanmayı azaltmak	(Khan ve Sharma 1993)
Koloretik (Karaciğerden safra salgılanmasını uyaran madde)	(Soine 1964)
Lipit düşürücü ajanlar	(Madhavan ve ark. 2003)
Östrojenik	(Soine 1964)
Solunum stimülasyonu	(Soine 1964)
Steroid 5 $\alpha$ -redüktaz’ın inhibesi	(Fan ve ark. 2001)
Vazodilatör (Damar genişletici)	(Soine 1964; Hoult ve Paya 1996; O’Kennedy ve Thornes 1997)

### 2.3.1 Kumarin halkası içeren polimerler ile ilgili çalışmalar

Kumarin ve türevleri üzerinde yapılan çalışmalarda, kumarinlerin lazer boylarında ve organik ışık yayan diotlarda (LED) kullanılan görünür ışık aralığında etkili floresans özellik gösterdiği bildirilmiştir (Jones ve ark. 1985; Becker ve ark. 1993; Jones ve Rahman 1994; Zhang ve ark. 1999; Cohen ve Huppert 2001; Stathatos ve ark. 2001; Ahmad ve ark. 2002; Kovac ve Novak 2002; Trenor ve ark. 2004).

1940’dan beri kumarin bileşiklerinin kısmen absorban ve floresansının ayarlanabilirliğinden dolayı foto fiziksel özellikleri çalışılmıştır (Wheelock 1959; Mantulin ve Song 1973; Moriya ve Anzai 1982; Jones, Jackson ve ark. 1985; Becker, Chakravorti ve ark. 1993; De Melo ve ark. 1994; Jones ve Rahman 1994; Hoshiyama ve ark. 2001; Stathatos, Lianos ve ark. 2001; Oh ve ark. 2002; Singh ve ark. 2002; Tanaka

ve ark. 2002; Aihara ve ark. 2003; Ammar ve ark. 2003; Murase ve ark. 2003; Singh ve ark. 2003; Trenor, Shultz ve ark. 2004; De Melo ve Fernandes 2001).

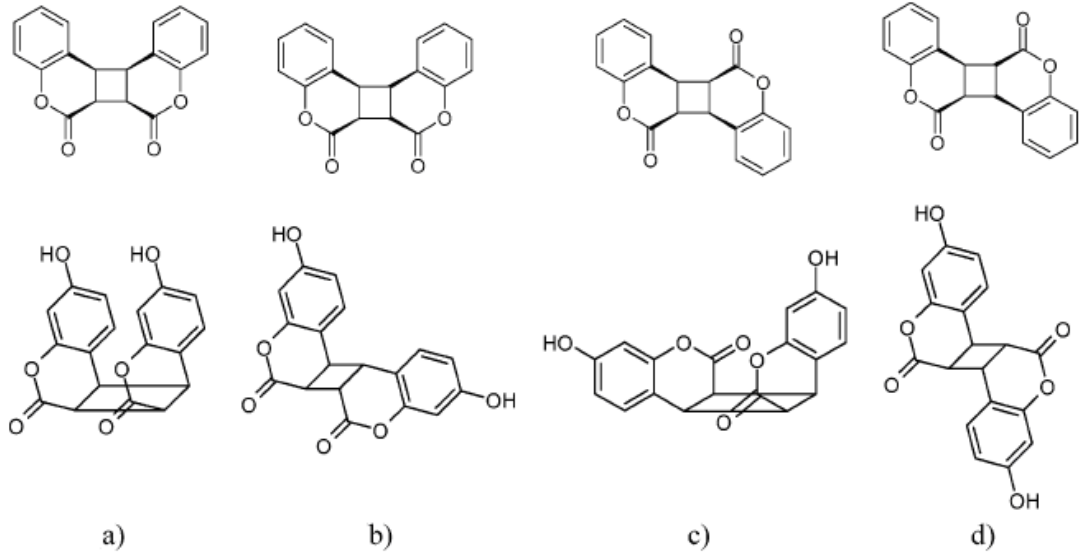
1950'lerin sonlarında Wheelock, kumarin yapılar üzerindeki süstitüentlerin floresans bandında kaymaya sebep olduğunu göstermiştir. Örneğin 7-hidroksi- veya 7-metoksikumarinin 4-konumuna metil grubu eklendiğinde, floresans spektrumu kırmızıya kayar (yani dalga boyu büyür) (Wheelock 1959).

Bundan başka çözücü ve çözelti pH'nin değişimi floresans spektrumunu etkiler. Yapılan çalışmada çözeltinin pH'sı arttığında 7-hidroksi-4-metilkumarinin floresans şiddeti artmıştır (Hoshiyama, Kubo ve ark. 2001; Trenor, Shultz ve ark. 2004).

Ayrıca çözücü polaritesinin kumarin türevleri üzerindeki etkisine bakıldığında, çözücünün polaritesinin artması absorbansın kırmızı alana kaymasına neden olur (Jones, Jackson ve ark. 1985).

Kumarinlerin fotodimerizasyonu, alkolde çözülmüş kumarinin güneş ışığında aydınlatılmasıyla 1902'de keşfedilmiştir (Ciamician ve Silber 1902).

İlk çalışmalarda kumarin dimerinin iki farklı erime noktasının rapor edilmiş olması, Schenck ve arkadaşlarının her iki yapının gerçekte kumarinin farklı dimerleri olduğunu gösterene kadar çözülmemiştir. Bu çalışmada farklı reaksiyon koşullarında kumarinin ışığa maruz bırakılmasıyla elde edilen dört olası dimerin yapısını aydınlatmak için <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi kullanılmıştır (Trenor, Shultz ve ark. 2004; Krauch, Farid ve ark. 1966). Şekil 2.37'de kumarinin UV ışınlarına maruz kalmasıyla şekillenmesi muhtemel dimer yapıları gösterilmektedir.



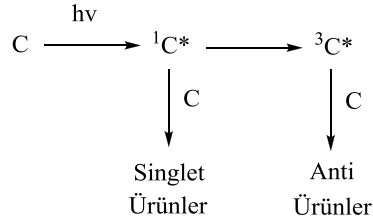
Şekil 2.37 Kumarin ve 7-hidroksikumarinin olası dimer şekilleri

Kumarin ve 7-hidroksikumarin'in UV ışınlarına maruz kalmasıyla şekillenen olası dimer yapıları a) *cis* baş-baş, b) *trans* baş-baş, c) *cis* baş-kuyruk, d) *trans* baş-kuyruk (Hammond ve ark. 1964; Morrison ve ark. 1966; Hoffmann ve ark. 1971; Lewis ve Barancyk 1989; Brett ve ark. 2000; Trenor, Shultz ve ark. 2004; Krauch, Farid ve ark. 1966)

Gerçekte ışık altında oluşan kumarin dimerinin şekli ışının gücü, çözücü ve kumarin konsantrasyonuna bağlıdır. 1960'ların sonları ve 1970'lerin başlarında ışınlamayla ortaya çıkan dimerlerin yapısı Schenck, Morrison, Anet, ve Hammond'ın araştırma grupları tarafından tartışılmıştır. Bu tartışmalar ile  $[2\pi s + 2\pi s]$  siklo katılmayla dimer oluşturduğu sonucuna vardılar. Yapılan bu çalışmaların sonuçları birleştirildiğinde kumarin ışınlanma ürünlerinin *cis* baş-kuyruk, *trans* baş-baş ve *cis* baş-kuyruk dimerleri olmak üzere üç tane olduğunu ortaya çıkmıştır (Anet 1960; Anet 1962; Hammond, Stout ve ark. 1964; Morrison, Curtis ve ark. 1966; Hoffmann, Wells ve ark. 1971; Trenor, Shultz ve ark. 2004; Krauch, Farid ve ark. 1966). Yüksek konsantrasyonlarda bir kumarin temel haldeki kumarinle singlet reaksiyon verirse *cis* baş-baş dimeri oluşur, düşük konsantrasyonlarda triplet reaksiyon verirse *trans* baş-baş dimer oluşur (Lewis ve Barancyk 1989).

Şekil 2.38'deki reaksiyon şeması UV ışığına maruz bırakılan kumarinin fotodimerlerinin oluşmasını özetlemektedir. Polar çözücülerde singlet hal tercih edilip çoğunlukla *cis* fotodimer şekilleri oluşurken, apolar çözücülerde veya eklenen

benzofenon gibi foto uyarlayıcıların varlığında ise çoğunlukla anti fotodimerler oluşur (Hammond, Stout ve ark. 1964; Morrison, Curtis ve ark. 1966; Hoffmann, Wells ve ark. 1971; Lewis ve Barancyk 1989; Shim ve ark. 1992; Chen ve Hong 1997; Brett, Alexander ve ark. 2000; Kawata ve ark. 2002; Trenor, Shultz ve ark. 2004).



Şekil 2.38 Kumarinlerin dimerizasyonun reaksiyon şeması (Hammond, Stout ve ark. 1964; Morrison, Curtis ve ark. 1966; Hoffmann, Wells ve ark. 1971; Lewis ve Barancyk 1989; Chen ve Hong 1997; Trenor, Shultz ve ark. 2004).

Polimere bağlı kumarin gruplarının fotodimerizasyonu ilk kez 1960'ların ortalarında çalışılmıştır (Delzenne ve Laridon 1967).

Kumarinlerin foto ayrılmasını ilk olarak Schenck ve arkadaşları kumarin dimerizasyonu üzerindeki çalışmalarında keşfettiler. Ancak foto bölünme reaksiyonu, dimerizasyon reaksiyonu kadar yoğun şekilde çalışılmamıştır (Chen ve Geh 1996; Chen ve Jean 1996; Trenor, Shultz ve ark. 2004; Krauch, Farid ve ark. 1966).

Kim ve arkadaşları kumarin dimerlerini ayırmak için 532 nm lazerler kullanmıştır. Bu çalışmada 532 nm'de dimerleri ayırmak için yaklaşık olarak 9 kj enerji verilirken, bazı kumarin dimerlerini 266 nm'de ayırmak için gerekli ışın enerjisi 500 mj'den daha azdır (Kim ve ark. 2003).

Kumarinin tersinir fotodimerizasyon kabiliyetinden yararlanılarak kontrollü ilaç salım mekanizması çalışılmıştır (Fujiwara ve ark. 2003; Mal ve ark. 2003; Trenor, Shultz ve ark. 2004).

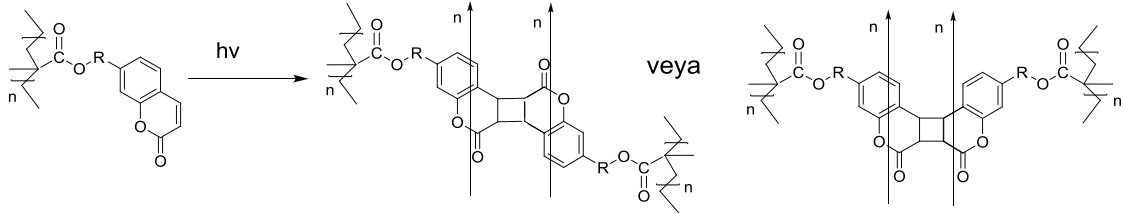
### 2.3.1.1 Sıvı kristal polimerler

Sıvı kristalin eşsiz anizotropik davranışı ve polimerlerin spesifik özelliklerinin birleştirilmesinden dolayı son zamanlarda sıvı kristaller araştırmacıların dikkatini çekmektedir (Trenor, Shultz ve ark. 2004).

Foto-çapraz-bağlı sıvı kristal polimerler (LCP), hem foto aktif gruplar hem de onların yapısındaki mezogenler içermesiyle eklenen avantajlara sahiptirler (Kishore ve Kishore 1995).

Foto-çapraz-bağlı yan zincirli sıvı kristal polimerler (SCLCP) bilgi depolama aletlerinin üretiminde, nonliner optik aletlerde, ilaç ve gazların yayılması için zarlarda, bilgisayar ve flat TV üretiminde kullanılmaktadırlar (Kishore ve Kishore 1995; Yourick ve Bronaugh 1997; Trenor, Shultz ve ark. 2004).

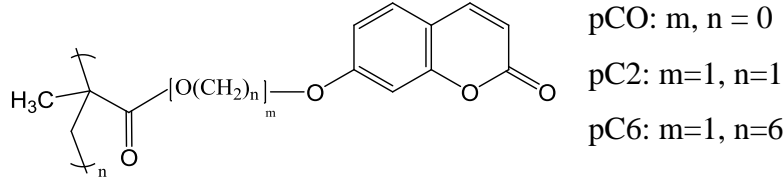
Schadt ve arkadaşları kumarin içeren SCLCP'lerin eğim açılarıyla sıvı kristal sıralanmasını çalışmışlardır. Foto sıralanma reaksiyonu Şekil 2.39'da gösterilmektedir (Schadt ve ark. 1996).



Şekil 2.39 Kumarin içeren SCLCP'nin foto sıralanması (Schadt, Seiberle ve ark. 1996)

Obi ve arkadaşları, SCLCP'lerde yan zincirdeki  $(CH_2)_n$  gruplarının sayısını değiştirerek kumarinlerin sıralanmasını çalışmışlardır.  $(CH_2)_n$  sayısı arttıkça dimerleşme hızı artmıştır. Kumarin içeren SPLCP'ler Şekil 2.40'da gösterilmektedir (Obi ve ark. 1999).

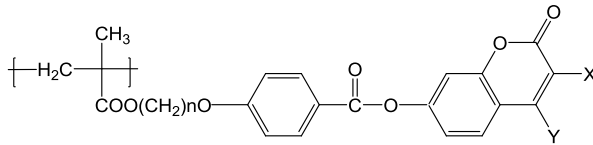




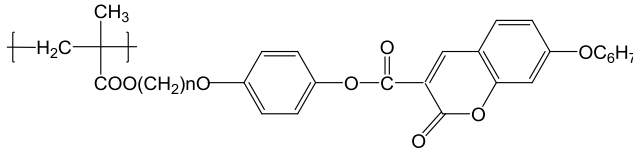
Şekil 2.40 Kumarin içeren SPLCP yapıları (Obi, Morino ve ark. 1999)

Tian ve arkadaşları, bazı akrilat ana zincirlerini kullanarak kumarin içeren blok kopolimerler ve kumarin yan zincirli polimerlerin sıvı kristal özelliklerini çalışmışlardır. Çalışmada kumarin halkasının 3 ve 4-konumuna bağlı yan grupların kimyasal birleşimi, sıvı kristal fazını büyük şekilde etkilediği görülmüştür. Şekil 2.41’de gösterilen iki serinin termal davranışının incelenmesi esnasında yan grupların değişmesi, polimerlerin sıvı kristal özelliklerini önemli şekilde etkilediği görülmüştür. Birinci serideki polimerin kumarin halkasının 3-konumuna bağlı grup varsa yüksek sıcaklık aralığında mezofaz (sıvı kristaller ve plastik kristaller) özellik gösterirken, kumarinin 4-konumuna bağlı grup varsa mezofaz (sıvı kristaller ve plastik kristaller) özellik göstermezler (Tian ve ark. 2003; Trenor, Shultz ve ark. 2004; Tian ve ark. 2000).

### SERİ I



### SERİ II



### SERİ I

P3a, n=6, X=H, Y=H

P3b, n=11, X=H, Y=H

P3c, n=2, X=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Y=H

P3d, n=6, X=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Y=H

P3e, n=11, X=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Y=H

P3f, n=6, X=H, Y=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

P3g, n=6, X=H, Y=CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

P3h, n=6, X=COCH<sub>3</sub>, Y=H

### SERİ II

P8a, n=2

P8b, n=6

P8c, n=11

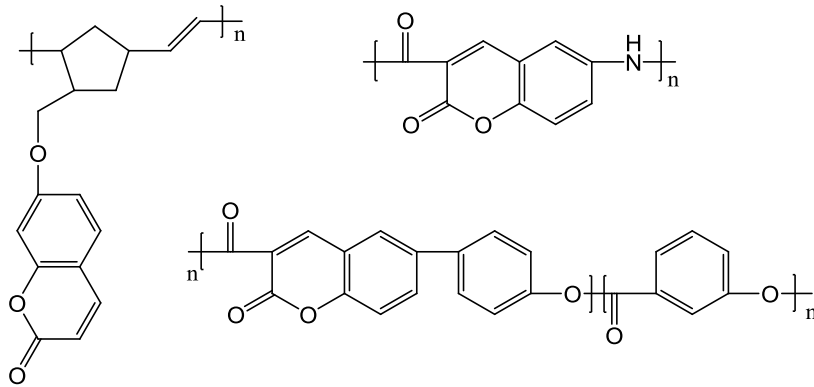
Şekil 2.41 Kumarin içeren sıvı kristal polimerler (I ve II seri) (Tian, Akiyama ve ark. 2000)

### 2.3.1.2. Elektrolüminesans çalışmaları

Polimerik elektrolüminesans maddeler, inorganik elektrolüminesans maddelere göre görünür sprektum bölgede rengin ayarlanması ve filimin kolay hazırlanması gibi farklı avantajlara sahiptir (Tlenkopatchev ve ark. 1997).

Kumarin içeren polimerlerle, kumarin yapısının elektrolüminesans özelliklerinden dolayı hem yayın hem de patent literatüründe ilgilenilmiştir (Fischer ve ark. 1993; Fomine ve ark. 1997; Fomine ve ark. 1997; Tlenkopatchev, Fomine ve ark. 1997; Fomine ve ark. 1998; Cardona ve ark. 2002; Lu ve ark. 2002; Trenor, Shultz ve ark. 2004).

Fomine ve arkadaşları elektrolüminesans aletler için kumarin içeren polimerlerin kullanımını çalışıp ve kumarin grup içeren birçok polimer sentezlendiler (Fomine, Delgado ve ark. 1997; Fomine, Perez ve ark. 1997; Fomine, Rivera ve ark. 1998). Şekil 2.42’de sentezlenen bazı polimerlere örnekler gösterilmiştir.



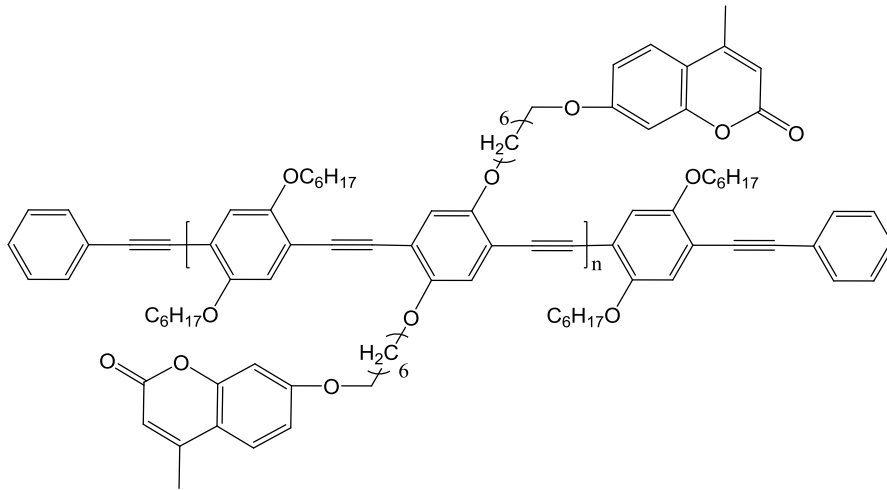
Şekil 2.42 Elektrolüminesans polimerler (Fomine, Delgado ve ark. 1997; Fomine, Perez ve ark. 1997)

### 2.3.1.3 Işık ve enerji toplama

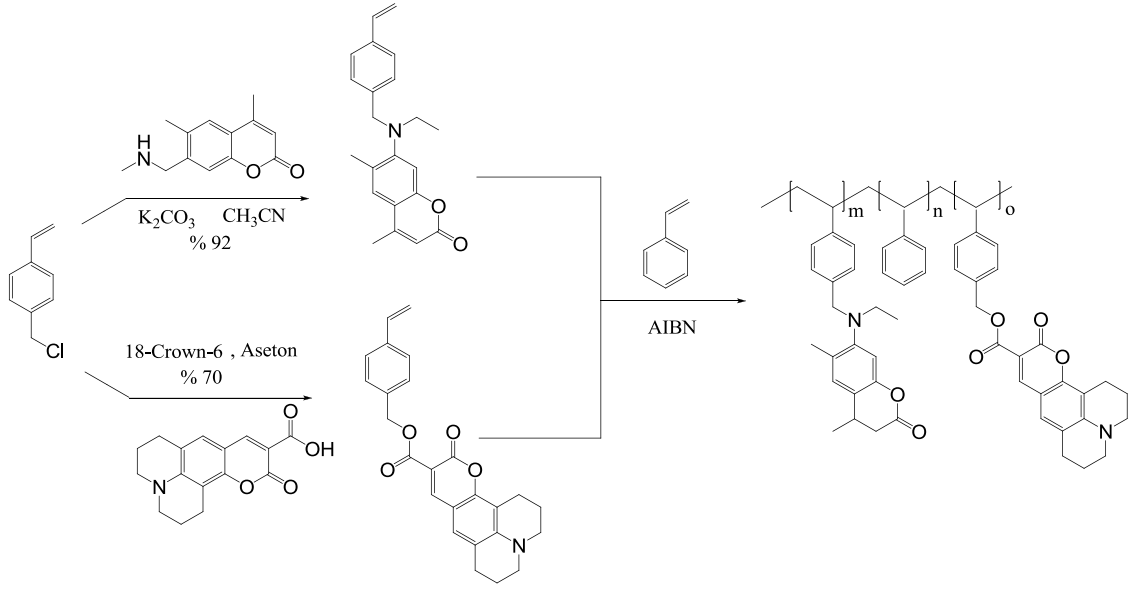
Güneş enerjisinin toplanması uzun süredir ilgi çeken bir konu olmuştur. Kumarin polimerler güneş enerjisini toplama ve transfer etmede kullanılmıştır (Lang ve Drickamer 1993; Gilat ve ark. 1999; Palmans ve ark. 1999; Adronov ve ark. 2001; Serin ve ark. 2002; Trenor, Shultz ve ark. 2004).

Bu alandaki çalışmalar 1990'ların başlarında poli-n(akrilik asit) matriksi içinde kumarin 138 ve rodamin B arasındaki enerji transferinin çalışılmasıyla başlamıştır (Lang ve Drickamer 1993).

Kumarin gruplar kullanılarak enerji toplama üzerine yapılan çalışmalar Şekil 2.43'de gösterilen poli(p-fenilen etilen) ana zincirine kumarin yan gruplar takmasıyla devam etmiştir (Palmans, Smith ve ark. 1999).

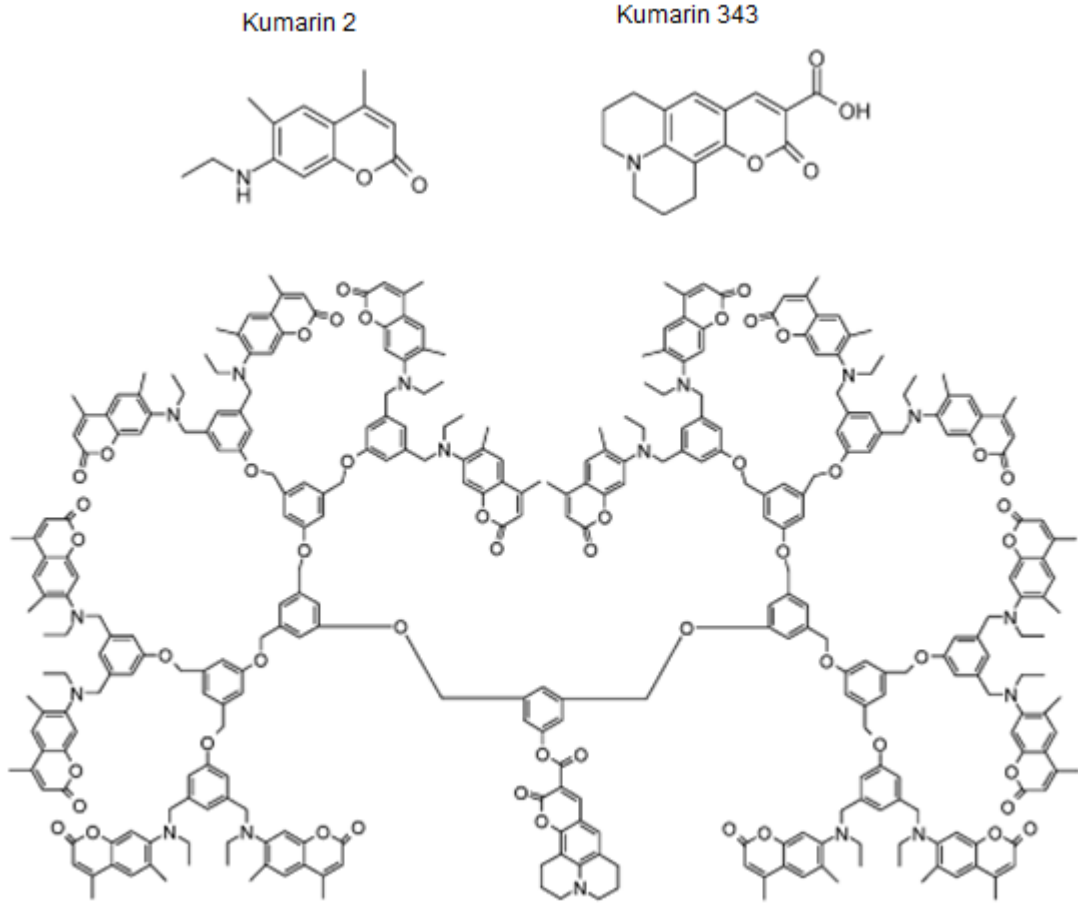


Şekil 2.43 Enerji depolamak ve transfer etmek için kumarin içeren modifiye poli(p-fenilen etilen) (Palmans, Smith ve ark. 1999)



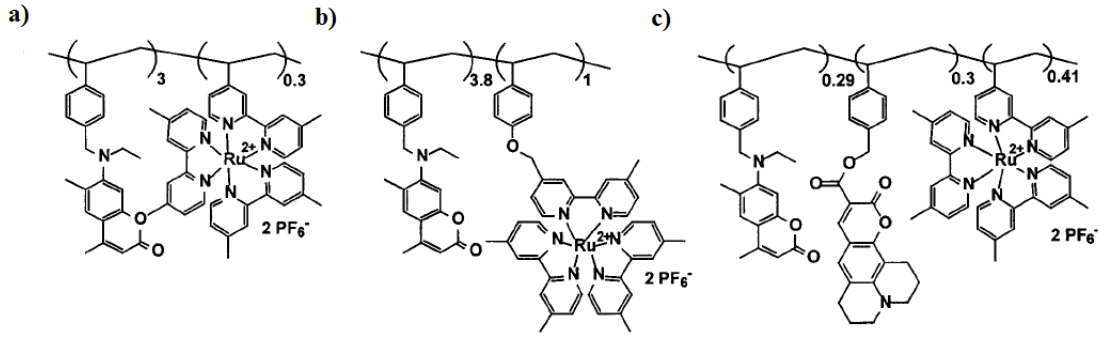
Şekil 2.44 Kumarin 2- ve 343- birimlerini içeren fonksiyonel polimerler (Adronov, Robello ve ark. 2001)

İlk olarak poli(akril eter) dendrimer sentezlenmiş ve bu dimerin kumarin 2 ve kumarin 343 ile modifiye edilmesiyle oluşan dendrimer üzerinde enerji transferi çalışılmıştır. Dendrimer Şekil 2.45’de gösterilmektedir (Gilat ve ark. 1999; Adronov ve ark. 2000).



Şekil 2.45 Kumarin 2 ve kumarin 343 ile oluşan dendrimer yapısı (Gilat, Adronov ve ark. 1999)

Şekil 2.46'da kumarin halkası içeren rutenyum kompleksleriyle çalışılmıştır. Şekil 2.46 a'da gösterilen metalpolimer %70 enerji transfer etkinliği göstermektedir. Ayrıca kumarin grupları uyarıldığı dalga boylarında ışınlandığı zaman rutenyum komplekslerinin floresansında 5 kat artış görülmüştür. Benzer olarak Şekil 2.46 b'de polimerin %95 enerji transfer etkinliğine sahip olduğu ve rutenyum kompleksinin floresansında 3.6 kat artış görülmüştür (Serin, Schultze ve ark. 2002).



Şekil 2.46 Rutenyum ve Kumarin İçeren Metalpolimerler

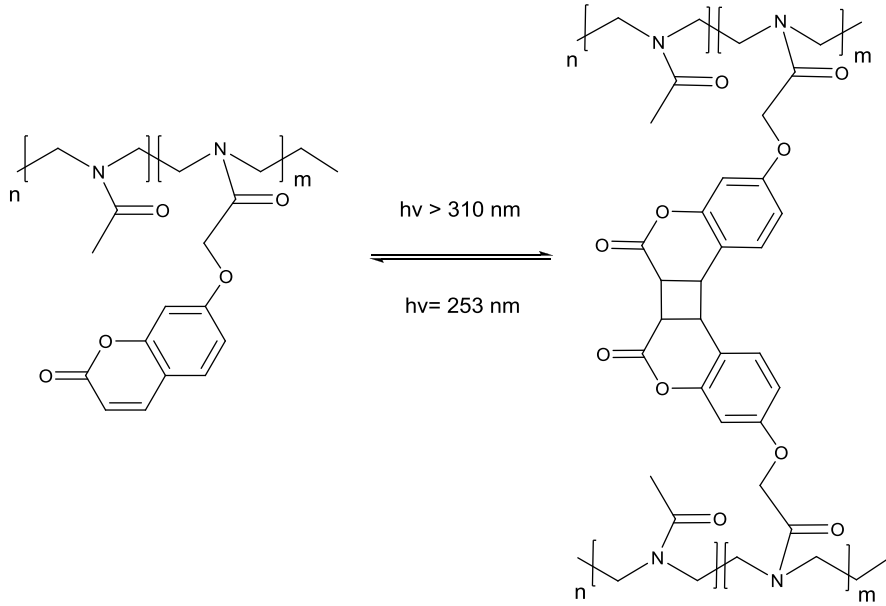
a) % 70 enerji transfer etkinliği, b) %95 enerji transfer etkinliği, c) %95'den daha fazla enerji transfer etkinliği göstermektedir (Serin, Schultze ve ark. 2002)

Şekil 2.46 c'de gösterilen ikinci kumarin 343 eklendiğinde terpolimer oluşmuş ve metalpolimerin lüminesans özelliği ve absorpsiyonu tek kumarin içeren polimerle kıyaslandığında artmıştır. Metal polimerleri foto iyonik ve foto voltaik aletlerde kullanmak için araştırmalar devam etmektedir (Serin, Schultze ve ark. 2002).

### 2.3.1.4 Tersinir foto tersinirlik

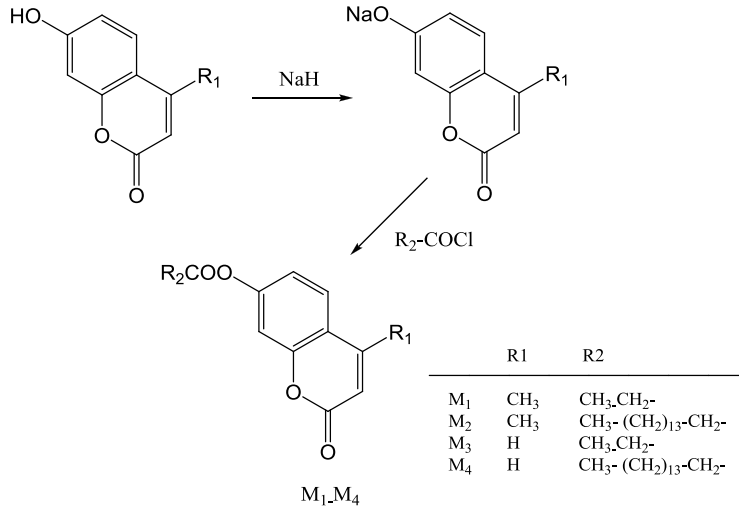
300 nm üzerinde Antrasen gruplarının [4+4] siklo katılma ile dimerleşmesi dışında etilenik grupların [2+2] siklo katılmasıyla fotodimerizasyon işlemi gerçekleşir. Dimerleşmesi dışında 300 nm üzerinde etilenik grupların [2+2] siklokatılması ile fotodimerizasyon ürünleri elde edilir (Trenor, Shultz ve ark. 2004). Ek olarak siklo katılma reaksiyonu foto ayrılma ile bazı dimerlerin orjinal yapılarına dönebilir (Chujo ve ark. 1990; Chujo ve ark. 1990; Chen ve Chou 1995; Chen ve Geh 1996; Chen ve Jean 1996; Chen ve Geh 1996 ; Chen ve Chen 1997; Chen ve Hong 1997; Chen ve Jean 1997; Trenor, Shultz ve ark. 2004). Kumarin dimerleriyle siklobütan halkaları oluşturularak polimerlerde çapraz bağlar veya dallanma noktaları oluşturulur (Trenor, Shultz ve ark. 2004).

Kumarin grupları ilk olarak 1960'ların ortalarında polimerlerde kullanılmışken, 1980'lerin sonlarına kadar tersinirlikleri kullanılmamıştır (Chujo, Sada ve ark. 1990; Yamamoto ve ark. 1999; Trenor, Shultz ve ark. 2004). Chujo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma, kumarin gruplarında kullanılan çapraz bağların foto tersinirliğinin ispat edilmesine yönelik ilk çalışmadır. Bu çalışmada polioksazolinlerin jelleşmesi ve tersinir jelleşmesi gerçekleştirilmiştir.

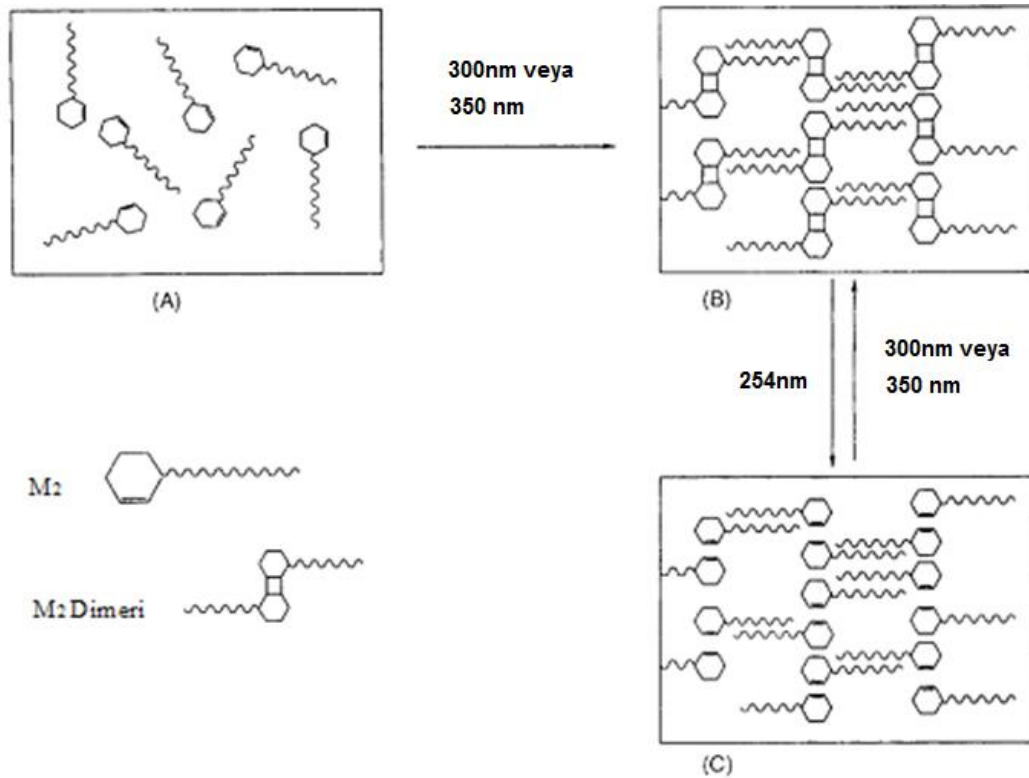


Şekil 2.47 Kumarin içeren modifiye polioksazolinlerin tersinir foto çapraz bağlanması (Chujo, Sada ve ark. 1990)

7-hidroksikumarin ve 7-hidroksi- 4-metil kumarin içeren foto reaktif kumarin türevleri sentezlenip kumarin türevleri farklı alkil zincirine takılmıştır. UV-VİS spektroskopisi kullanılarak bu polimerlerin tersinir fotodimerizasyonu (350 veya 300 nm) ve foto ayrılması (254 nm) çalışılmıştır. Bu çalışmada alkil zincirlerinin uzamasıyla kumarin türevlerinin daha hızlı dimerleştiği ispat edilmiş, 4-konumundaki metil grubu bulunan kumarin türevlerinin dimerizasyonu metil grubu bulundurmeyen kumarine göre 350 nm'de 200 kat ve 300 nm'de ise 2 kat daha hızlı olduğunu bulunmuştur (Chen ve Chou 1995).



Şekil 2.48 Alkil zincirine takılmış kumarin halkası içeren polimerler (Chen ve Chou 1995)

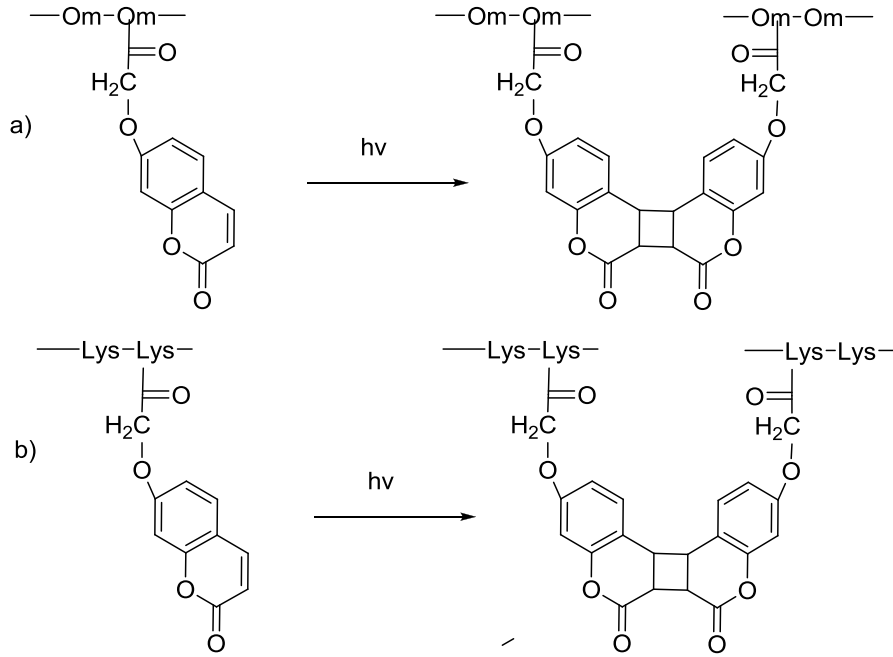


Şekil 2.49 M<sub>2</sub>'nin tersinir fotodimerizasyonu (Chen ve Chou 1995)



### 2.3.1.5 Biyomateryaller

Biyolojik malzemelerdeki ve proseslerdeki foto reaktif biyopolimerler son zamanlarda çekmektedir. Yamamoto ve arkadaşları biyodegradasyona uğrayan çapraz bağlı materyalleri hazırlamak için kumarin içeren polipeptitlerle çalışmıştır. Bu çalışılan iki polipeptit L-ornitin (Orn,  $C_5H_{12}N_2O_2$ ) ve L-lisin (lys,  $C_6H_{14}N_2O_2$ )'dir. Şekil 2.50'de kumarin içeren polipeptitler gösterilmiştir (Yamamoto, Kitsuki ve ark. 1999; Ohkawa ve ark. 2001; Trenor, Shultz ve ark. 2004).

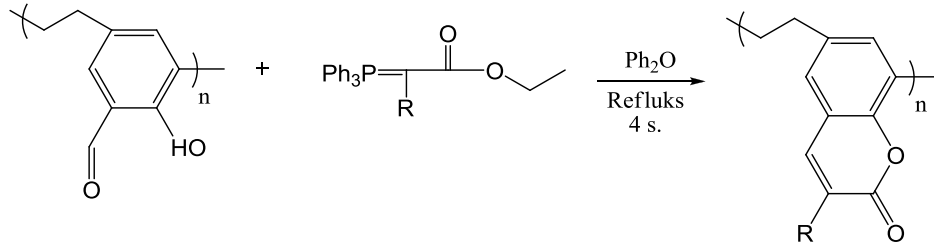


Şekil 2.50 Kumarin içeren polipeptitler

a) Ornitin ve b) Lisin polimerlerin genel ve foto çapraz bağlı yapıları (Yamamoto, Kitsuki ve ark. 1999; Ohkawa, Shoumura ve ark. 2001)

Her iki çalışmada enzimler (tripsin or proteaz XXIII) veya toprak mantarı kullanılmıştır. Polipeptitlerin biyodegradasyon oranı, doğal proteine bağlı kumarin oranıyla ve polipeptitlerin çapraz bağ sayısındaki yoğunlukla kontrol edilerek bulunmuştur (Yamamoto, Kitsuki ve ark. 1999; Ohkawa, Shoumura ve ark. 2001; Trenor, Shultz ve ark. 2004).

Başka bir çalışmada Şekil 2.51'de gösterilen poli(3-substitue kumarin etilen) sentezlenmiş ve biyolojik aktivitesine bakılmıştır.

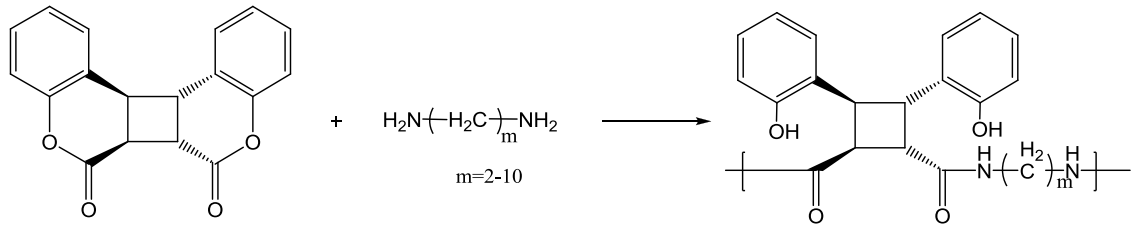


Şekil 2.51 Wittig reaksiyonuyla poli(3-substitue kumarin etilen) sentezi (Brahmbhatt, Singh ve ark. 1999)

Polimerler mantar büyüme ölçümlerinde kullanılarak toksiklikleri test edilmiş ve polimerlerin hepsi *Aspergillus Niger*'in büyümesi üzerine %50'den az inhibisyon sergilerken, *Antrodiella*'nin büyümesi üzerine çok düşük inhibisyon sergilediği gözlenmiştir (Brahmbhatt, Singh ve ark. 1999).

### 2.3.1.6 HPLC için kiral sabit faz

HPLC kolanları için kiral sabit faz tasarlamak için kumarin dimer bileşiklerini içeren optikçe aktif polimerler sentezlenmiştir (Hasegawa ve ark. 1983; Yonezawa ve ark. 1983; Saigo ve ark. 1985; Saigo ve ark. 1986; Chen ve ark. 1987; Saigo ve ark. 1990; Chen ve Lin 1992; Chen ve Shiao 1992; Trenor, Shultz ve ark. 2004).



Şekil 2.52 Optik olarak aktif polimer sentez şeması (Saigo, Shiwaku ve ark. 1990)

### **2.3.1.7 Polimerizasyon**

Son zamanlarda kumarin türevleri serbest radikal ve fotopolimerizasyonlarda uyarıcı olarak kullanılmaktadır (Singh ve ark. 2000; Allonas ve ark. 2001; Yang ve ark. 2002; Yongyuan ve ark. 2002; Trenor, Shultz ve ark. 2004).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Benzoil peroksit kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra diğer kimyasallar ise firmalardan alındığı gibi kullanıldı.

1,4-dioksan (% 99.8, Aldrich)	Metakriloil klorür (% 97, Fluka)
2,4- dihidroksibenzaldehit (% 98, Aldrich)	Metanol (% 99, Fluka)
Asetil klorür (% 98, Merck)	N-hekzan (% 98, Birpa)
Aseton (% 99, Birpa)	Piperidin (% 99, Merck)
Asetonitrilde (% 99.9, Merck)	Piridin (% 98, Merck)
Benzoil peroksit (%75, Merck)	Rezorsinol (% 99, Sigma-Aldrich)
Diklormetan (% 99, Sigma-Aldrich)	Salisilaldehit (% 99, Merck)
Etil alkol (%99, Fluka)	Silikajel 60 (Merck)
Etil asetoasetat (% 99, Fluka)	Sodyum metakrilat (% 99, Aldrich)
Hidrokinon (% 99, Sigma-Aldrich)	Tetrahidrofuran (% 99.5, Fluka)
Hidroksiaminhidroklorür (% 99, Sigma-Aldrich)	Tiyoüre (% 99, Sigma-Aldrich)
İnce tabaka kağıdı (Merck)	Trietilamin (% 99, Merck)
Kloroform (% 99, Merck)	

### 3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

$^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -APT NMR spektrumları, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bitki Araştırma Laboratuvar'ında bulunan 400 MHz BRUKER marka NMR spektrometresinde alınmıştır.

TGA ölçümleri, Hacettepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU DTG 60H cihazıyla elde edilmiştir. Sentezlenen bütün polimerlerin termal bozunma sıcaklıkları TGA ergilerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızıyla oda sıcaklığından  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak yapılmıştır.

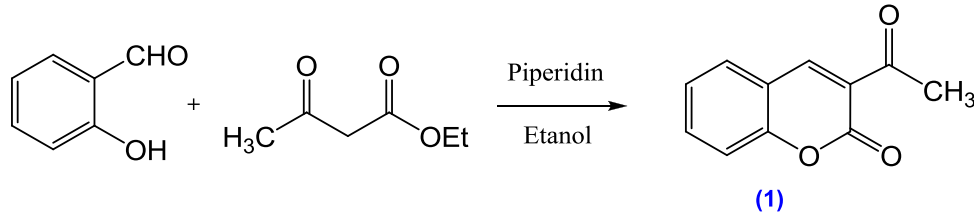
IR Spektrumları, PERKIN ELMER (SPEKTRUM 100) FT-IR spektrometre cihazında ATR ünitesi kullanılarak alınmıştır.

UVP (UVGL-58) marka UV lambası, BUCHI (R-210) marka evaporatör, PRECISA (XB 220A) marka hassas terazi, NÜVE (NS 108) marka saf su cihazı, SCOTSMAN (AF 100) marka buz makinası ve STUART (SMP30) marka erime noktası tayin cihazı kullanıldı.

### 3.3 Yöntem

Başlangıç maddeleri olarak kullanılan 3-asetil-2H-kromen-2-on (**1**), 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (**2**), 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (**5**), 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (**8**), 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (**11**), 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (**12**), 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (**13**) ve 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (**16**) bileşikleri sentez kısmında verilen literatür kullanılarak benzer şekilde sentezlendi.

#### 3.3.1 3-asetil-2H-kromen-2-on (**1**) Sentezi

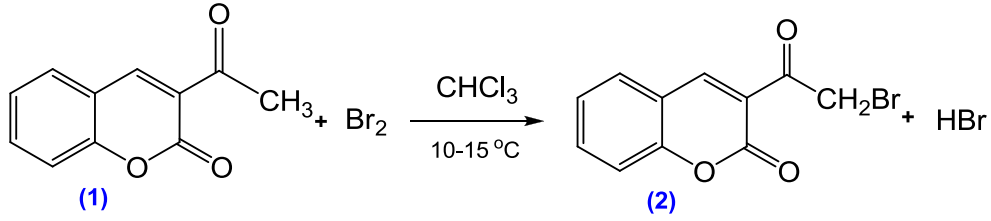


Şekil 3.1 3-asetil-2H-kromen-2-on (**1**) sentezi

12.45 g (94,85 mmol) etil asetoasetat 100 mL'lik tek boyunlu balona alınarak 50 mL susuz etanolde çözüldü ve 1-2 damla piperidin eklenerek iyice karıştırıldı. Daha sonra balona 11.7 g (94,85 mmol) salisilaldehit eklendikten sonra 3-4 saat karıştırılarak ürün (**1**) sentezlendi. Ürün etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı (Bowman ve ark. 2008; Schmink ve ark. 2008; Ranjan 2010). Ürünün kristal şekline göre farklı erime noktaları gözlenmektedir (Munshi ve ark. 2004).

*Verim: 10 g, % 60. Erime noktası: 119-122 °C*

### 3.3.2 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) Sentezi

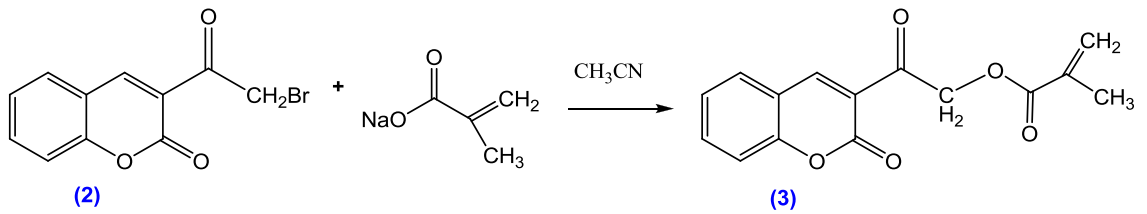


Şekil 3.2 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) sentezi

5 g (26,6 mmol) (1) bileşiği 250 mL'lik üç boyunlu balonda 50-70 mL susuz kloroformda çözüldü ve reaksiyon ortamının sıcaklığı 5 °C'ye düşene kadar buz banyosunda soğutuldu. 20-25 mL kloroformla karıştırılmış olan 4.37g (26,6 mmol) Br<sub>2</sub> 2-2.5 saat boyunca buz banyosunda bulunan balona damlatılarak ürün (2) sentezlendi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra çözücü, evaporatörde ortamdan uzaklaştırıldı. Ürün, aktif kömür varlığında asetik asitte kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen ürünün saflığı, yürütücü faz olarak kloroform kullanılıp ince tabaka kromatografisi yapılarak belirlendi (Koelsch 1950; Ingale ve ark. 2010; Vijesh ve ark. 2010).

Verim: 5 g, % 70. Erime noktası: 163-165 °C

### 3.3.3 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) Sentezi



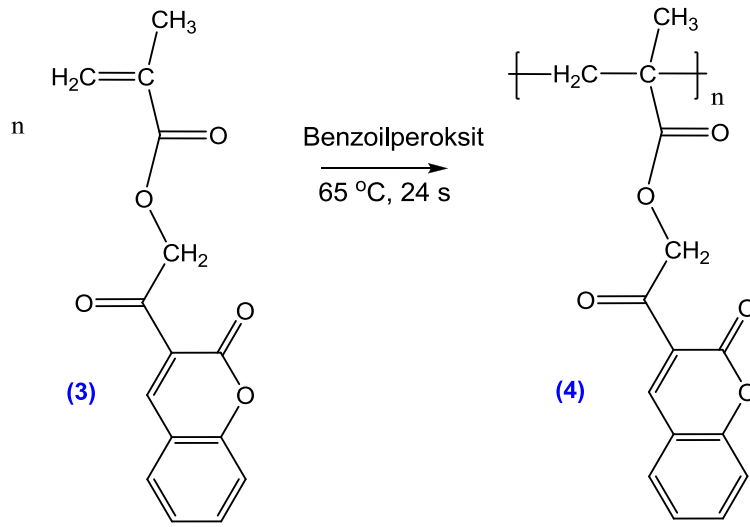
Şekil 3.3 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) sentezi

3,00 g (11,24 mmol) (2) bileşiği, 1,21 g (11,24 mmol) sodyum metakrilat ve 100 ppm hidrokinon konularak 100 mL'lik balonda 25-30 mL susuz asetonitrilde karıştırıldı. Reaksiyon 81°C'de 24 saat boyunca geri soğutucu atkında kaynatılarak (3) sentezlendi. Reaksiyon bittikten sonra asetonitril evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün kloroformda

çözülerek üç kez 50 mL su ile ekstraksiyon yapıldı. Ürün sabit faz olarak silikajel yürütücü faz olarak da kloroform kullanılarak kolon kromatografisinde ayrıldı. Daha sonra elde edilen ürün oda sıcaklığında asetonda çözülerek -46 °C’de kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen ürünün saflığı, yürütücü faz olarak kloroform kullanılıp ince tabaka kromatografisi yapılarak belirlendi.

*Verim: 1 g, % 22. Erime noktası: 149-151 °C*

### 3.3.4 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4) Sentezi



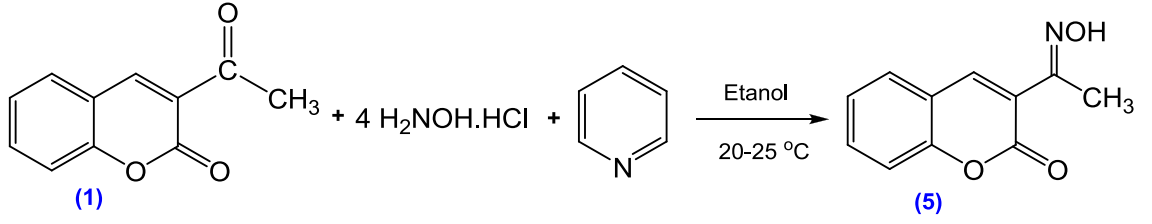
Şekil 3.4 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4) sentezi

1 g (3,67 mmol) (3) bileşiği polimerizasyon tüpüne konularak 4 mL dioksan içinde çözüldü ve monomerin (m/m)% 0,2’si kadar benzoilperoksit konuldu. Tüp 2-3 dakika azot geçirildi. 65 °C’de 24 saat boyunca polimerizasyon sürdürüldü. Elde edilen ürün (4) etanolde çöktürüldü. Elde edilen ürünün çözünürlüğü çok düşüktür. Ürün öğütülerek bir gün boyunca kloroformda karıştırıldı ve süzülerek saflaştırıldı. Elde edilen ürünün saflığı, IR spektrumunda çift bağın kaybolmasını gözlemleyerek belirlendi.

*Verim: 0,6 g, % 60*



### 3.3.5 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) Sentezi

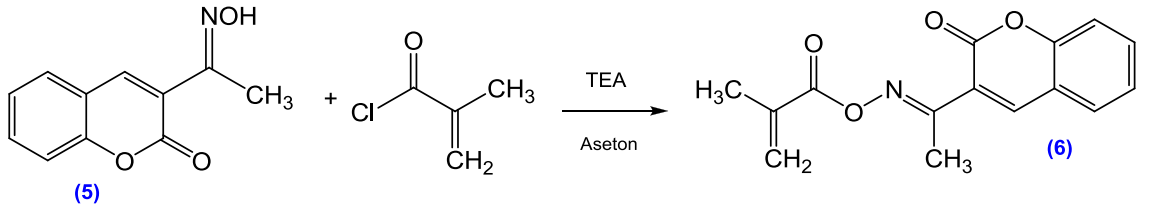


Şekil 3.5 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) sentezi

5 g (26,6 mmol) (1) bileşiği, 7,34g (106,4 mmol) hidroksiamin hidroklorür, 2.16 g (26,6 mmol) piridin ve 60 mL etanol karışımı 250 mL'lik balonda 24 saat 20-25 °C karıştırıldı. Reaksiyon sonlandıktan sonra üzerine 50 mL su döküldü ve ürün (5) süzülerek kurutuldu. Ürün kloroform ile yıkanarak reaksiyona girmeyen ürün ortamdan uzaklaştırıldı. Ürün etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen ürünün saflığı, yürütücü faz olarak kloroform kullanılıp ince tabaka kromatografisi yapılarak belirlendi (Khalil ve ark. 1988; Emami ve ark. 2008).

Verim: 4,85 g, % 90. Erime noktası: 184-185 °C

### 3.3.6 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6) Sentezi



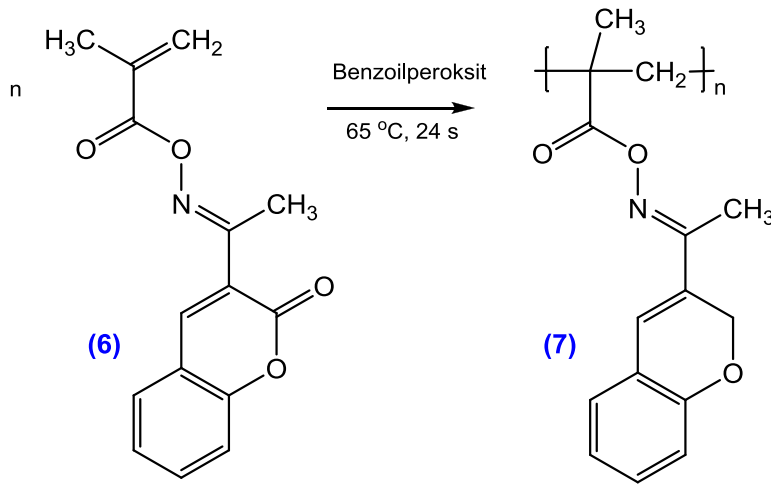
Şekil 3.6 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6) sentezi

5 g (24,6 mmol) (5) bileşiği 250 mL'lik iki boyunlu balonda ürünün tamamı asetonda çözülerek üzerine 2.54 g (24,6 mmol) trietilamin eklendi ve tuz-buz banyosunda sıcaklık 0 °C'ye düşene kadar soğutuldu. Damlatma hunisindeki 2,7 g (24,6 mmol) metakriloil klorür reaksiyon balonuna sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde eklendi ve buz banyosunda 1-2 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 24 saat herhangi bir işleme tabi tutulmadan bir kenarda bekletildi. Oluşan trietilamin tuzu süzülere ayrıldı ve çözücü

evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün (6) kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürüldü ve çöken kısım (reaksiyona girmeden kalan) süzülerek uzaklaştırıldı. N-hekzan evaporatörde uzaklaştırıldı ve ürün asetonda çözülerek buzlu su-alkol karışımında çöktürüldü. Elde edilen ürünün saflığı, yürütücü faz olarak kloroform kullanılıp ince tabaka kromatografisi yapılarak belirlendi.

*Verim: 5 g, % 90. Erime noktası: 97-99 °C*

### 3.3.7 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) Sentezi

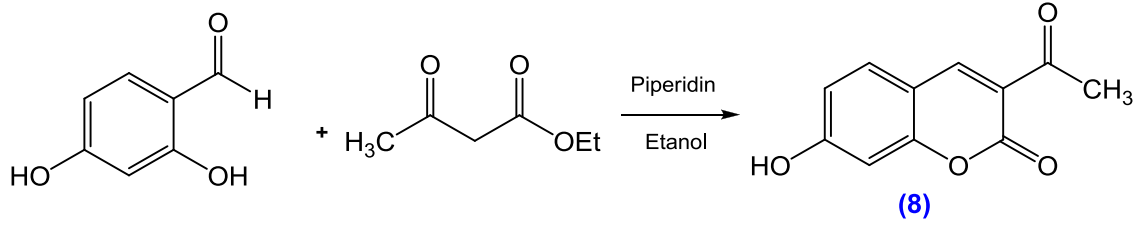


Şekil 3.7 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) sentezi

1 g (3,86 mmol) (6) bileşiği polimerizasyon tüpüne konularak 3 mL dioksan içinde çözüldü ve monomerin (m/m)% 0,2'si kadar benzoilperoksit konuldu. Tüp 2-3 dakika azot geçirildi. 65 °C'de 24 saat boyunca polimerizasyon sürdürüldü. Elde edilen ürün (7) etanolde çöktürüldü. Ürün üç kez kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek saflaştırıldı. Elde edilen ürünün saflığı, IR spektrumunda çift bağı kaybolmasını gözlemleyerek belirlendi.

*Verim: 0,7 g, % 70*

### 3.3.8 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) Sentezi

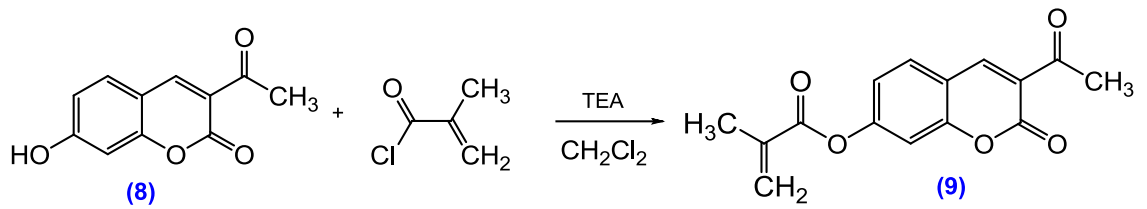


Şekil 3.8 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) sentezi

Etil asetoasetat 0,41 g (3,62 mmol) 20-25 mL etanol içine ilave edildi ve üzerine 1 damla piperidin eklenerek 1-2 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiye 0,5 g (3,62 mmol) 2,4-dihidroksibenzaldehit yavaşça eklendi. Reaksiyon 2 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı ve ürün (8) sentezlendi. Reaksiyon ilerledikçe çözelti ortamında sarı renkte katı çökmeye başladı. Reaksiyon sonlandırıldı ve etanol içinde ürün kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen ürünün saflığı, yürütücü faz olarak kloroform kullanılıp ince tabaka kromatografisi yapılarak belirlendi (Fry ve ark. 2004; Peggy ve ark. 2006; Starčević ve ark. 2010).

Verim: 0.37 g, % 60. Erime noktası: 237-238 °C

### 3.3.9 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) Sentezi



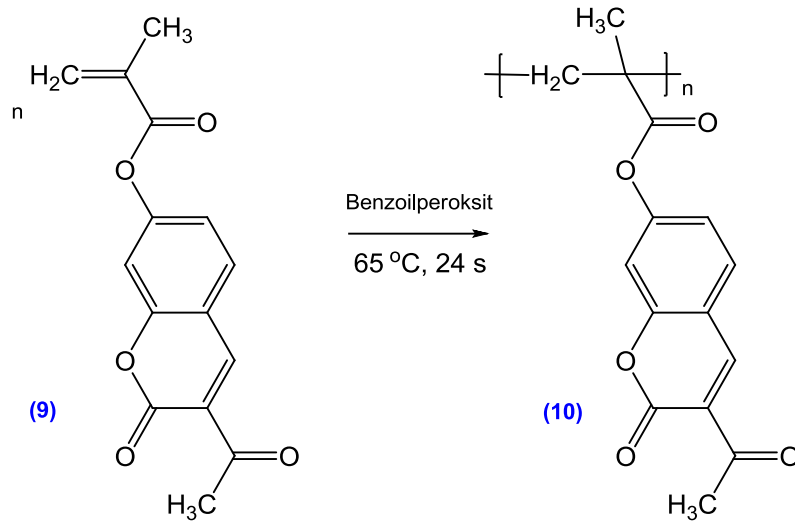
Şekil 3.9 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) sentezi

0,5 g (2,45 mmol) (8) bileşiği 100 mL'lik üç boyunlu balonda ürünün 20-25 mL diklormetanda çözülerek üzerine 0,25 g (2,45 mmol) trietilamin eklendi ve tuz-buz banyosunda 0 °C'ye kadar karıştırılarak soğutuldu. Damlatma hunisindeki 2,64 g (2,45 mmol) metakriloil klorür reaksiyon balonuna 5 °C'yi geçmeyecek şekilde eklendi ve

balonun ağzı kapatılarak 1-2 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 24 saat herhangi bir işleme tabi tutulmadan bir kenarda bekletildi. Oluşan trietilamin tuzu süzülere ayrıldı ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün (9) üç kez kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürülerek saflaştırıldı.

*Verim: 0.5 g, % 75. Erime noktası: 150-152 °C*

### 3.3.10 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) Sentezi

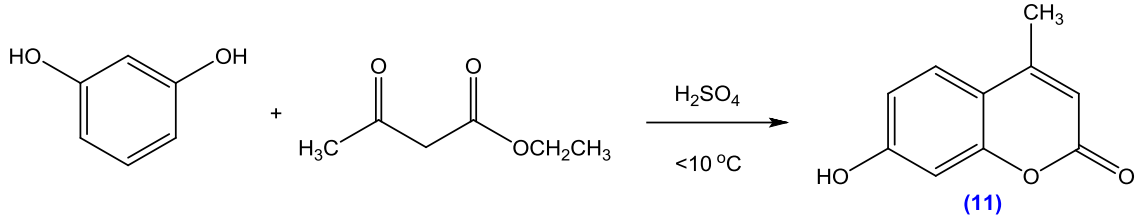


Şekil 3.10 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) sentezi

0,5 g (1,85 mmol) (9) bileşiği polimerizasyon tüpüne konularak 1,5 mL dioksan içinde çözüldü ve monomerin (m/m)% 0,2'si kadar benzoilperoksit konuldu ve tüp 2-3 dakika azot geçirildi. 65 °C'de 24 saat boyunca polimerizasyon sürdürüldü. Elde edilen ürün (10) etanolde çöktürüldü. Elde edilen ürünün çözünürlüğü çok düşüktür. Ürün öğütülerek bir gün boyunca kloroformda karıştırıldı ve süzülerek saflaştırıldı. Elde edilen ürünün saflığı, IR spektrumunda çift bağın kaybolmasını gözlemleyerek belirlendi.

*Verim: 0.35 g, % 70*

### 3.3.11 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) Sentezi

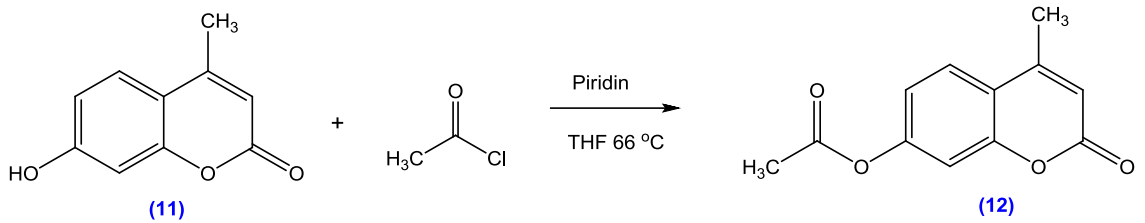


Şekil 3.11 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) sentezi

10,00 g (90.81 mmol) rezorsinol ve 134.4 g (1816 mmol)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  250 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna konuldu ve tuz-buz banyosunda  $-5^{\circ}\text{C}$ 'ye düşene kadar soğutuldu. Daha sonra damlatma hunisine 12 g (90.81 mmol) etil asetoasetat konulup reaksiyon ortamının sıcaklığı  $10^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde eklendi. Yaklaşık 1-2 saat sürede bütün çözelti ekledikten sonra, ürün 12-24 saat herhangi bir işleme tabi tutulmadan bir kenarda bekletildi. Bekletilen ürün su-buz karışımı içine hızlı bir şekilde karıştırılarak döküldü. Çökelek vakumda süzüldü ve soğuk su ile yıkandı. Ürün daha sonra (m/v)% 5'lik NaOH içerisinde çözüldükten sonra çözelti süzüldü. (m/v)% 9'luk sülfürik asit ile süzüntü nötralleştirildi ve ürünün (11) çökmesi sağlandı. Ürün süzülerek soğuk su ile yıkandı ve kurutuldu. Ürün etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı (Russell ve Frye 1941; Kalita ve ark. 2010).

Verim: 10 g, % 53. Erime noktası:  $185-187^{\circ}\text{C}$

### 3.3.12 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) Sentezi

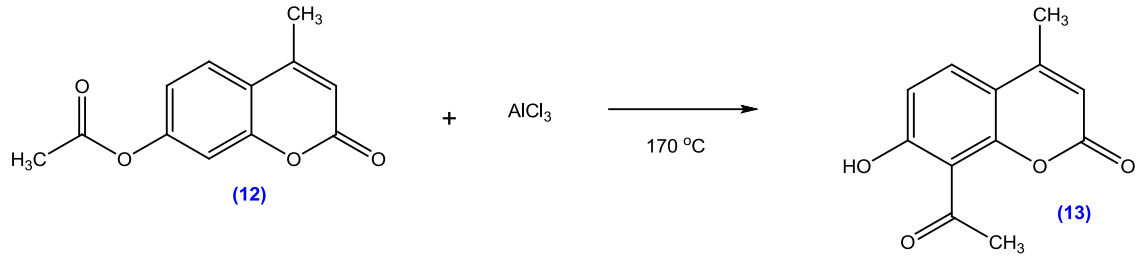


Şekil 3.12 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) sentezi

10 g (56,81 mmol) **(11)** bileşiği ve 4,51 g (56,81 mmol) piridin 250 mL'lik balona konulup 100 mL tetrahidrofuranda çözüldü. Ortama yavaşça 4.51 g (56,81 mmol) asetil klorür eklenip 3-4 saat 66 °C'de geri soğutucu altında kaynatılarak ürün **(12)** sentezlendi. Ürün buz-su karışımına dökülüp hızlı şekilde karıştırılarak çöktürüldü. Daha sonra ürün süzülerek kurutulduktan sonra etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı (Aist ; Russell ve Frye 1941).

*Verim: 11,14 g, % 90. Erime noktası: 150-151 °C*

### 3.3.13 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on **(13)** Sentezi

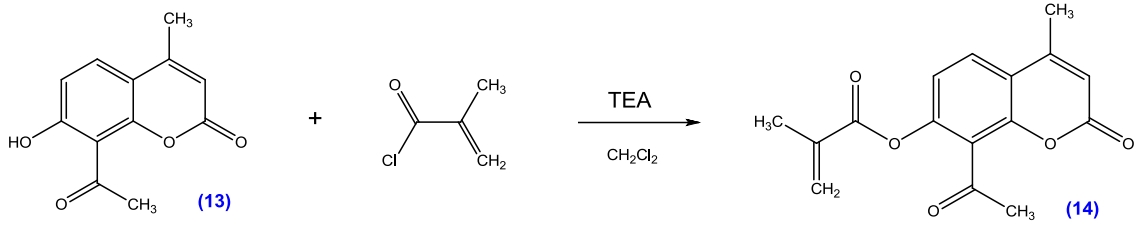


Şekil 3.13 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on **(13)** sentezi

10 g (45,87 mmol) **(12)** bileşiği ve 20,73 g (156 mmol) susuz AlCl<sub>3</sub> 250 mL'lik balona konuldu ve karışım 3-5 dakika boyunca hızlı bir şekilde karıştırıldı. Balon geri soğutucu sistemine takılıp ortamdan azot gazı geçirildikten sonra yağ banyosuna yerleştirildi. Banyonun sıcaklığı 125°C'ye hızlı bir şekilde, 125°C'den 170 °C'ye yavaşça çıkarılarak bu sıcaklıkta reaksiyon 5 saat sürdürüldü. Ürün soğutulduktan sonra içersine buzlu su döküldü ve 120 mL (m/v)% 6'lık HCl ortama 2-3 saat sürecek şekilde eklenerek karıştırıldı. Karışımın tamamının bozulmasını sağlamak için 1-2 saat 40-50 °C'de banyosunda karıştırıldı. Karışım süzüldü ve ürün **(13)** soğuk su ile yıkandı. Bu reaksiyonda az miktarda da olsa 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on'un **(13)** izomeri olan 6-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on oluşmaktadır. Bu yüzden ürün aşırı etanolde kristallendirilerek ürün saflaştırıldı. Literatürde farklı erime noktaları verilmiştir (Russell ve Frye 1941; Bender ve ark. 1983; Lacova ve ark. 1998; Traven ve ark. 2000; Sibirtsev ve ark. 2003; Traven 2004; Ramesh ve ark. 2008)

*Verim: 5 g, % 50. Erime noktası: 165-168 °C*

### 3.3.14 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) Sentezi

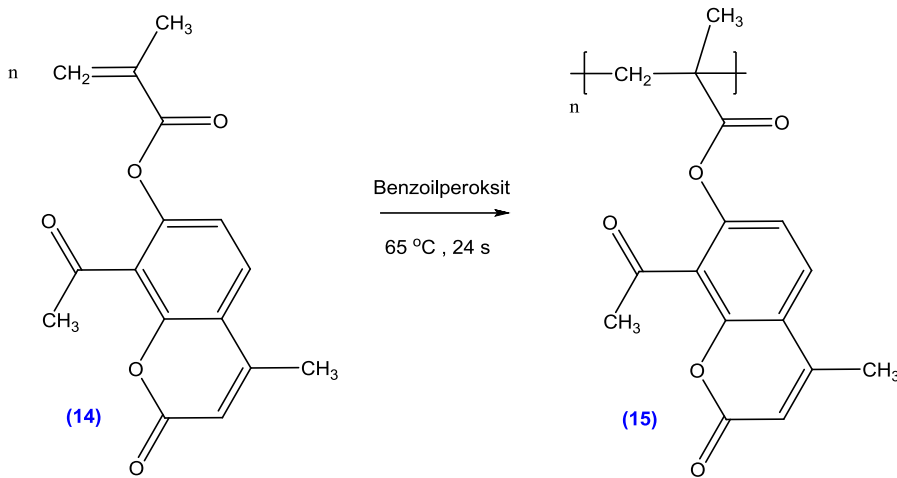


Şekil 3.14 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) sentezi

5 g (22,93 mmol) (13) bileşiği 250 mL'lik üç boyunlu balonda 50-70 mL susuz diklormetanda çözüldü ve üzerine 2.32 g (22,93 mmol) trietilamin eklendi. Reaksiyon ortamının sıcaklığı tuz-buz banyosunda 0 °C'ye düşene kadar karıştırılarak soğutuldu. Damlatma hunisine 2,48 g (22,93 mmol) metakriloil klorür konularak reaksiyon balonuna sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde eklendi ve balonun ağzı kapatılarak 1-2 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 24 saat herhangi bir işleme tabi tutulmadan bir kenarda bekletildi ve ürün (14) sentezlendi. Organik faz 50 mL'lik su ile üç kez su ekstraksiyon yapıldı. Ürün 3 kez diklormetanda çözülerek n-hekzanda çöktürüldü ve saflaştırıldı.

Verim: 5 g, % 76. Erime noktası: 121-124 °C

### 3.3.15 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) Sentezi

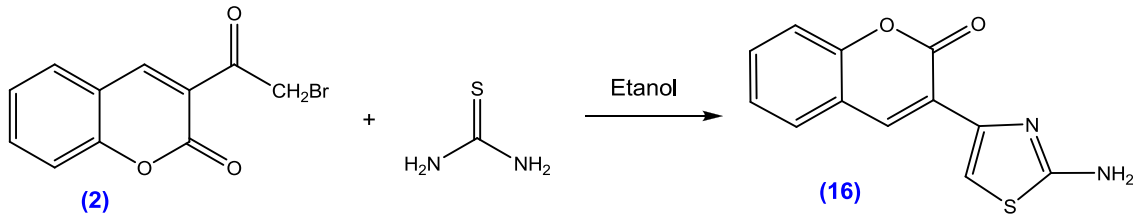


Şekil 3.15 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) sentezi

1 g (3,67 mmol) **(14)** bileşiği polimerizasyon tüpüne konularak 3 mL dioksan içinde çözüldü ve monomerin (m/m)% 0,2'si kadar benzoilperoksit konuldu ve tüp 2-3 dakika azot geçirildi. 65 °C'de 24 saat boyunca polimerizasyon sürdürüldü. Elde edilen ürün **(15)** etanolde çöktürüldü. Ürün kloroformda süzülerek n-hekzanda çöktürülerek saflaştırıldı. Elde edilen ürünün saflığı, IR spektrumunda çift bağı kaybolmasını gözlemleyerek belirlendi.

*Verim: 0,5 g, % 50. Erime noktası: 121-124 °C*

### 3.3.16 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on **(16)** Sentezi



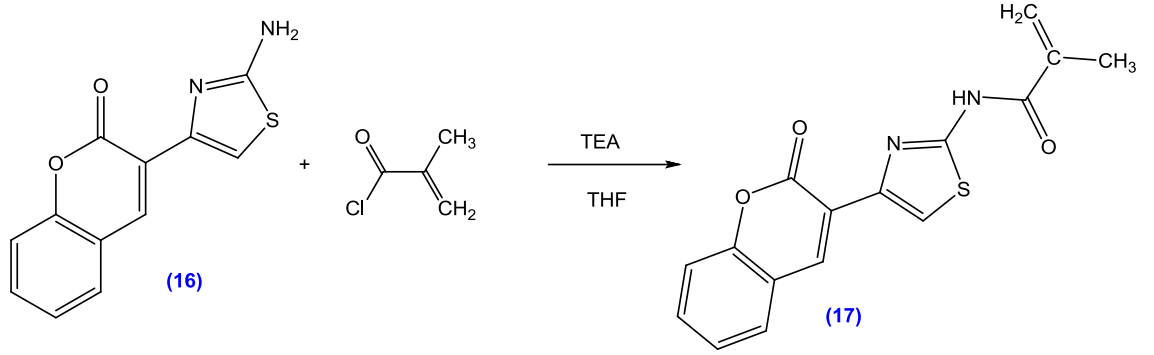
Şekil 3.16 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on **(16)** sentezi

5 g (18,7 mmol) **(2)** bileşiği ve 1,44 g (18,7 mmol) tiyüre 250 mL'lik balona konulup 60 mL etanolde karıştırıldı ve 78 °C'de 3 saat soğutucu altında kaynatılarak reaksiyon sürdürüldü. Karışım soğutuldu ve (m/v)% 5'lik amonyak ile nötralleştirildi. Ürün **(16)** süzülüp kuruduktan sonra kloroform ile yıkanıp reaksiyona girmeden kalan maddeler uzaklaştırıldı. Ürün saflığı yürütücü faz olarak kloroform kullanılıp ince tabaka kromatografisiyle kontrol edildi. Ürün etanolde kristalendirilerek saflaştırıldı (Koelsch 1950; Zhuravel ve ark. 2005; Ranjan 2010).

*Verim: 4,2 g, % 91. Erime noktası: 225-227 °C*



### 3.3.17 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) Sentezi



Şekil 3.17 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) sentezi

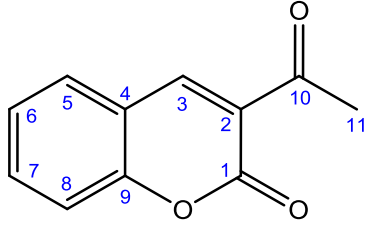
1 g (4,1 mmol) (16) bileşiği, 0,44 g (4,1 mmol) trietilamin ve 100 ppm hidrokinon 100 mL'lik iki boyunlu balona konuldu ve karışımın tamamı çözüneneye kadar tetrahidrofuran eklendi. Tuz-buz banyosunda sıcaklık 0 °C'ye düşene kadar soğutuldu. Damlatma hunisindeki 0,43 g (4,1 mmol) metakriloil klorür reaksiyon balonuna ortamın sıcaklığı 5 °C'yi geçmeyecek şekilde eklendi ve buz banyosunda 1-2 saat karıştırıldı. Daha sonra 2-3 saat 68 °C'de soğutucu altında kaynatılarak ürün sentezlendi. Oluşan trietilamin tuzu süzülere ayrıldı ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün (17) kloroformda çözüldü ve n-hekzanda çöktürüldü. Çöken ve çözünen ürün birbirinden ayrıldı. Çöken ürün iki kez asetonda çözülüp suda çöktürüldü ve süzülerek kurutuldu. Ürün asetonda -46 °C'de kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürünün saflığı, yürütücü faz olarak kloroform kullanılıp ince tabaka kromatografisi yapılarak belirlendi.

*Verim: 0,4 g, % 40. Erime noktası: 207-209 °C*

## 4. BULGULAR

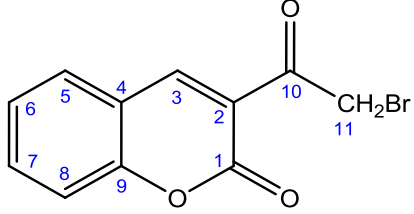
### 4.1 3-asetil-2H-kromen-2-on (1) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.1 3-asetil-2H-kromen-2-on (1) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b> : 10 g					
<b>Verim</b> : % 60					
<b>Erime noktası</b> : 119-122 °C					
<b>Renk</b> : Sarı					
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3026	Ar,C-H, gerilme	1674	C=O, gerilme, keton		
2983	C-H, gerilme	1612, 1555	Ar ,C=C, gerilme		
1740	C=O, gerilme, kumarin	1160	C-O, gerilme		
<b><sup>13</sup>C-APT NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS)</b>					
C <sub>10</sub>	195.4	C <sub>1</sub>	159.2	C <sub>9</sub>	155.3
C <sub>3</sub>	147.4	C <sub>7</sub>	134.4	C <sub>5</sub>	130.2
C <sub>6</sub>	124.9	C <sub>2</sub>	124.5	C <sub>4</sub>	118.2
C <sub>8</sub>	116.9	C <sub>11</sub>	30.5		
* çözücü piki					
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS):</b>					
H <sub>3</sub>	8.52	H <sub>6,8</sub>	7.69-7.64	H <sub>5,7</sub>	7.39-7.33
s, 1H		m, 2H		m, 2H	
H <sub>11</sub>	2.73				
s, 3H					
* çözücü piki					

#### 4.2 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.2 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b> : 5 g					
<b>Verim</b> : % 70					
<b>Erime noktası</b> : 163-165 °C					
<b>Renk</b> : Açık sarı					
					
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3025	Ar,C-H, gerilme	1613, 1555	Ar,C=C, gerilme		
2958	C-H, gerilme	1150	C-O, gerilme		
1729	C=O, gerilme, kumarin	551	(C-Br, gerilme)		
1684	C=O, gerilme, keton				
<b><sup>13</sup>C-NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS)</b>					
C <sub>10</sub>	188.8	C <sub>1</sub>	158.8	C <sub>9</sub>	155.4
C <sub>3</sub>	149.5	C <sub>7</sub>	135.1	C <sub>5</sub>	130.4
C <sub>6</sub>	125.3	C <sub>2</sub>	122.1	C <sub>4</sub>	118.1
C <sub>8</sub>	116.8	C <sub>11</sub>	35.7		
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
H <sub>3</sub> s, 1H	8.84	H <sub>5</sub> d, 1H	8.00 (J= 7.6 Hz)	H <sub>7</sub> t, 1H	7.790 (J=7.8 Hz)
H <sub>6,8</sub> m, 2H	7.52-7.43	H <sub>11</sub> s, 2H	4.90		
* çözücü piki ve su piki					

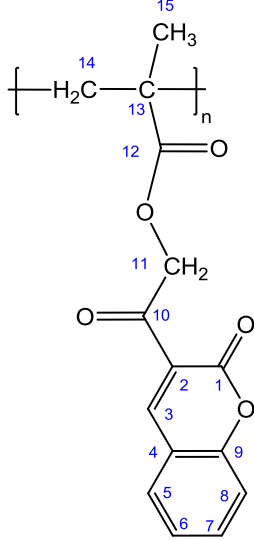
### 4.3 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.3 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b>	: 1 g				
<b>Verim</b>	: % 22				
<b>Erime noktası</b>	: 149-151 °C				
<b>Renk</b>	: Açık sarı				
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3043	Ar,C-H, gerilme	1637	C=C, gerilme		
2967	C-H, gerilme	1602, 1559	Ar ,C=C, gerilme		
1717	C=O, gerilme	1162, 1154	C-O, gerilme		
1694	C=O, gerilme				
<b><sup>13</sup>C-APT NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS):</b>					
C <sub>10</sub>	190.2	C <sub>12</sub>	166.8	C <sub>1</sub>	159.2
C <sub>9</sub>	155.3	C <sub>3</sub>	148.9	C <sub>13</sub>	135.5
C <sub>7</sub>	135.0	C <sub>5</sub>	130.5	C <sub>14</sub>	126.6
C <sub>6</sub>	125.2	C <sub>2</sub>	122.1	C <sub>4</sub>	118.1
C <sub>8</sub>	116.8	C <sub>11</sub>	69.3	C <sub>15</sub>	18.3
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS):</b>					
H <sub>3</sub> s, 1H	8.66	H <sub>5,7</sub> m, 2H	7.74-7.70	H <sub>6,8</sub> m, 2H	7.43-7.39
H <sub>14b</sub> s, 1H	6.28	H <sub>14a</sub> s, 1H	5,70	H <sub>11</sub> s, 2H	5.48
H <sub>15</sub> s, 3H	2.04				
* çözücü piki					

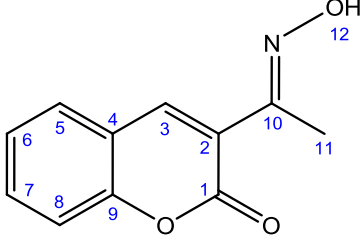
#### 4.4 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) Bileşiği'nin (4) Deneysel Bulguları

Çizelge 4.4 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b> : 0,6 g					
<b>Verim</b> : % 60					
<b>Renk</b> : Sarı					
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3056	Ar,C-H, gerilme	1604, 1561	Ar ,C=C, gerilme		
2943	C-H, gerilme	1138	C-O, gerilme		
1722	C=O, gerilme				
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
H <sub>3</sub> s, 1H	8.71	H <sub>5,7</sub> d, 2H	7.70	H <sub>6,8</sub> s, 2H	7.27
H <sub>11</sub> s, 2H	5.42	H <sub>14,15</sub> m, 5H	2.51-0.20		
* çözücü ve su piki					

#### 4.5 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.5 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b>	: 4,85 g				
<b>Verim</b>	: % 90				
<b>Erime noktası</b>	: 184-185 °C				
<b>Renk</b>	: Beyaz				
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3297	OH, gerilme	1697	C=N, gerilme		
3043	Ar,C-H, gerilme	1606, 1568	Ar ,C=C, gerilme		
2927	C-H, gerilme	1126	C-O, gerilme		
1718	C=O, gerilme, kumarin				
<b><sup>13</sup>C- NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
C <sub>10</sub>	159.5	C <sub>1</sub>	153.7	C <sub>9</sub>	152.1
C <sub>3</sub>	141.2	C <sub>7</sub>	132.5	C <sub>5</sub>	129.3
C <sub>6</sub>	125.6	C <sub>2</sub>	125.1	C <sub>4</sub>	119.2
C <sub>8</sub>	116.4	C <sub>11</sub>	13.9		
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
H <sub>12</sub> s, 1H	11.48	H <sub>3</sub> s, 1H	8.07	H <sub>5</sub> d,1H (J=7.6 Hz)	7.79
H <sub>7</sub> t,1H (J=7.6 Hz)	7.60	H <sub>8</sub> d,1H (J=8 Hz)	7.39	H <sub>6</sub> t,1H (J=7.6 Hz)	7.34
H <sub>11</sub> s, 3H	2.08				
* çözücü ve su piki					

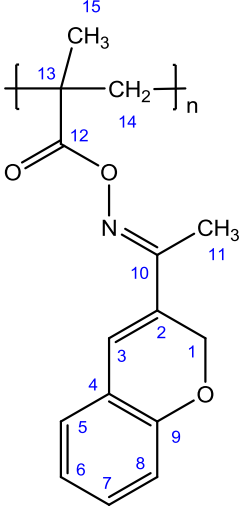
#### 4.6 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2h-kromen-2-on (6) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.6 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b>	: 5 g				
<b>Verim</b>	: % 75				
<b>Erime noktası</b>	: 97-99 °C				
<b>Renk</b>	: Açık sarı				
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3043	Ar,C-H, gerilme	1704	C=N, gerilme		
2952	C-H, gerilme	1628	C=C, gerilme		
1750	C=O, gerilme	1605, 1572	Ar ,C=C, gerilme		
1717	C=O, gerilme	1108	C-O, gerilme		
<b><sup>13</sup>C- NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
C <sub>12</sub>	163.8	C <sub>10</sub>	163.2	C <sub>1</sub>	159.0
C <sub>9</sub>	154.1	C <sub>3</sub>	143.7	C <sub>7</sub>	135.0
C <sub>13</sub>	133.6	C <sub>14</sub>	130.0	C <sub>5</sub>	127.6
C <sub>6</sub>	125.4	C <sub>2</sub>	123.5	C <sub>4</sub>	118.8
C <sub>8</sub>	116.6	C <sub>15</sub>	18.5	C <sub>11</sub>	16.1
* çözücü piki					
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
H <sub>3</sub> s, 1H	8.32	H <sub>5</sub> d,1H (J=8 Hz)	7.90	H <sub>7</sub> t,1H (J=8 Hz)	7.71
H <sub>8</sub> d,1H (J= 8.4 Hz)	7.49	H <sub>6</sub> t,1H (J=7.6 Hz)	7.42	H <sub>14a</sub> s, 1H	6.21
H <sub>14b</sub> s, 1 H	5.85	H <sub>11</sub> s, 3H	2.35	H <sub>15</sub> s, 3H	2.20
* çözücü ve su piki					

#### 4.7 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

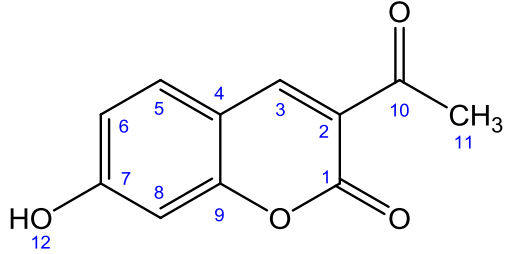
Çizelge 4.7 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b> : 0,7 g			
<b>Verim</b> : % 70			
<b>Renk</b> : Sarı-turuncu			
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>			
3056	Ar,C-H, gerilme	1612	Ar ,C=C, gerilme
2987	C-H, gerilme	1090	C-O, gerilme
1731	C=O, gerilme		
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>			
H <sub>3</sub> s, 1H	8.14	H <sub>5,7</sub> s, 2H	7.70
H <sub>6,8</sub> s, 2H	7.36	H <sub>11,14,15</sub> m, 8H	2.51-0.20
* çözücü ve su piki			



#### 4.8 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.8 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b>	: 0,37 g				
<b>Verim</b>	: % 50				
<b>Erime noktası</b>	: 238 °C				
<b>Renk</b>	: Sarı				
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3482	OH, gerilme	1665	C=O, gerilme		
3068	Ar,C-H, gerilme	1603, 1563	Ar ,C=C, gerilme		
2923-2592	C-H, gerilme	1124	C-O, gerilme		
1717	C=O, gerilme, kumarin				
<b><sup>13</sup>C- NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
C <sub>10</sub>	195.3	C <sub>1</sub>	164.6	C <sub>7</sub>	159.9
C <sub>9</sub>	157.7	C <sub>3</sub>	149.2	C <sub>2</sub>	132.0
C <sub>5</sub>	119.2	C <sub>6</sub>	114.7	C <sub>4</sub>	111.0
C <sub>8</sub>	102.5	C <sub>11</sub>	30.4		
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
H <sub>12</sub>	10.41	H <sub>3</sub>	8.21	H <sub>5</sub>	7.25
s, 1H		s, 1H		d,1H	(J=8.4 Hz)
H <sub>6</sub>	6.58	H <sub>8</sub>	6.52	H <sub>11</sub>	2.39
dd ,1H	(J= 8.4, 2 Hz)	d, 1H	(J= 0.5 Hz)	s, 3H	
* çözücü ve su piki					

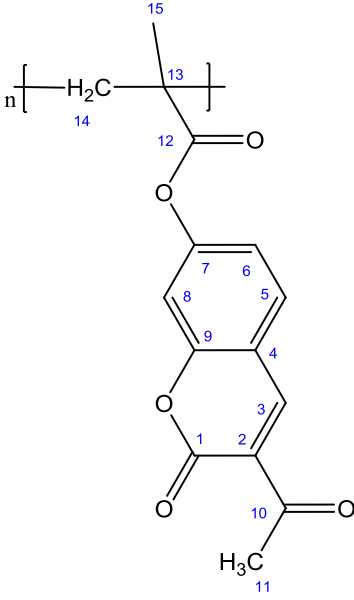
#### 4.9 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.9 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b> : 0,5 g					
<b>Verim</b> : % 75					
<b>Erime noktası</b> : 150-152 °C					
<b>Renk</b> : Parlak krem					
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3083	Ar,C-H, gerilme	1637	C=C, gerilme		
2935	C-H, gerilme	1609, 1557	Ar ,C=C, gerilme		
1724	C=O, gerilme	1130	C-O, gerilme		
1685	C=O, gerilme				
<b><sup>13</sup>C- NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub>)</b>					
C <sub>10</sub>	195.3	C <sub>12</sub>	164.7	C <sub>1</sub>	158.9
C <sub>9</sub>	156.1	C <sub>7</sub>	155.6	C <sub>3</sub>	146.9
C <sub>13</sub>	135.1	C <sub>2</sub>	131.0	C <sub>5</sub>	128.6
C <sub>14</sub>	123.6	C <sub>6</sub>	119.2	C <sub>4</sub>	115.9
C <sub>8</sub>	110.2	C <sub>11</sub>	30.5	C <sub>15</sub>	18.3
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub> /TMS):</b>					
H <sub>3</sub> s, 1H	8.53	H <sub>5</sub> d,1H (J=8.4 Hz)	7.69	H <sub>8</sub> d, 1H (J=1.6 Hz)	7.23
H <sub>6</sub> dd ,1H (J= 8.4, 2 Hz)	7.17	H <sub>14b</sub> s, 1H	6.42	H <sub>14a</sub> s, 1H	5.87
H <sub>11</sub> s, 3H	2.75	H <sub>15</sub> s, 3H	2.10		
* çözücü ve su piki					

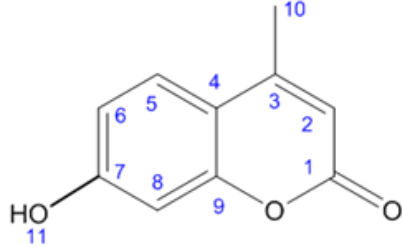
#### 4.10 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.10 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b> : 0,35 g					
<b>Verim</b> : % 70					
<b>Renk</b> : Beyaz-sarı					
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3077	Ar,C-H, gerilme	1687	C=O, gerilme		
2966	C-H, gerilme	1606, 1557	Ar ,C=C, gerilme		
1730	C=O, gerilme	1118	C-O, gerilme		
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
H <sub>3</sub> s, 1H	8.60	H <sub>5</sub> s, 1H	7.81	H <sub>8,6</sub> s, 2H	6.87
Alifatik bölgede (2.5-0.0 ppm) piklerin üst üste çakışmasından dolayı integrasyon değerleri net olarak yapıyı desteklememektedir.					
* çözücü ve su piki					

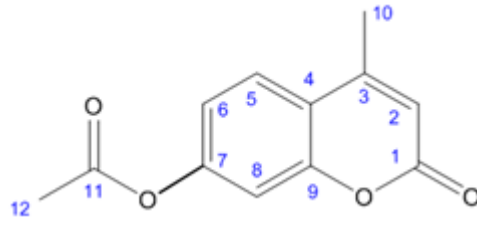
#### 4.11 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.11 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b> : 10 g					
<b>Verim</b> : % 53					
<b>Erime noktası</b> : 185-187 °C					
<b>Renk</b> : Beyaz					
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3126	OH, gerilme	1672	C=O, gerilme, kumarin		
3011	Ar,C-H, gerilme	1587	Ar ,C=C, gerilme		
2944	C-H, gerilme	1126	C-O, gerilme		
<b><sup>13</sup>C-APT NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
C <sub>1</sub>	161.6	C <sub>7</sub>	160.7	C <sub>3</sub>	155.3
C <sub>9</sub>	154.0	C <sub>5</sub>	127.0	C <sub>6</sub>	113.3
C <sub>4</sub>	112.4	C <sub>2</sub>	110.7	C <sub>8</sub>	102.6
C <sub>10</sub>	18.5				
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
H <sub>11</sub> s, 1H	10.54	H <sub>5</sub> d,1H (J= 8.4 Hz)	7.58	H <sub>6</sub> dd,1H (J= 8.8, 2 Hz)	6.79
H <sub>8</sub> s, 1H	6.70	H <sub>2</sub> s, 1H	6.12	H <sub>10</sub> s, 3H	2.35
* çözücü piki					

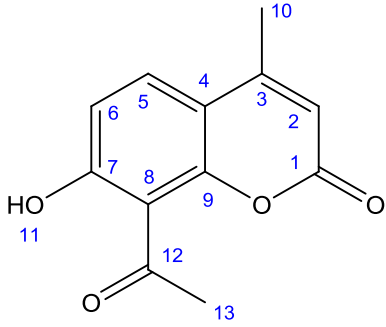
#### 4.12 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.12 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b>	: 11,14 g				
<b>Verim</b>	: % 90				
<b>Erime noktası</b>	: 150-151 °C				
<b>Renk</b>	: Beyaz				
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3052	Ar,C-H, gerilme	1725	C=O, gerilme		
2937	C-H, gerilme	1622	Ar ,C=C, gerilme		
1755	C=O, gerilme, kumarin	1130	C-O, gerilme		
<b><sup>13</sup>C-APT NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS):</b>					
C <sub>11</sub>	168.7	C <sub>1</sub>	160.4	C <sub>9</sub>	154.1
C <sub>7</sub>	153.0	C <sub>3</sub>	151.9	C <sub>5</sub>	125.3
C <sub>6</sub>	118.0	C <sub>4</sub>	117.8	C <sub>2</sub>	114.5
C <sub>8</sub>	110.4	C <sub>12</sub>	21.1	C <sub>10</sub>	18.7
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS):</b>					
H <sub>5</sub>	7.62	H <sub>6,8</sub>	7.18-7.02	H <sub>2</sub>	6.28
dd,1H	(J=8.8, 2 Hz)	m, 2H		s, 1H	
H <sub>10</sub>	2.44	H <sub>12</sub>	2.35		
s, 3H		s, 3H			
* çözücü piki					

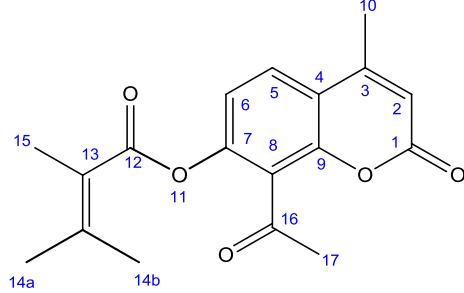
#### 4.13 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.13 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b> : 5 g					
<b>Verim</b> : % 50					
<b>Erime noktası</b> : 165-168 °C					
<b>Renk</b> : Sarı					
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3088	Ar,C-H, gerilme	1707	C=O, gerilme		
2925	C-H, gerilme	1633	Ar ,C=C, gerilme		
1734	C=O, gerilme, kumarin	1169	C-O, gerilme		
<b><sup>13</sup>C- NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS):</b>					
C <sub>12</sub>	204.4	C <sub>7</sub>	166.7	C <sub>1</sub>	159.4
C <sub>9</sub>	155.2	C <sub>3</sub>	153.1	C <sub>5</sub>	131.3
C <sub>6</sub>	115.1	C <sub>4</sub>	111.9	C <sub>2</sub>	111.1
C <sub>8</sub>	109.3	C <sub>13</sub>	34.0	C <sub>10</sub>	19.2
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS):</b>					
H <sub>11</sub>	13.60	H <sub>5</sub>	7.68	H <sub>6</sub>	6.92
s, 1H		d,1H	(J=9.2 Hz)	d,1H	(J=8.8 Hz)
H <sub>2</sub>	6.17	H <sub>13</sub>	2.96	H <sub>10</sub>	2.43
s, 1H		s, 3H		s, 3H	
* çözücü piki					

#### 4.14 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.14 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b>	: 5 g				
<b>Verim</b>	: % 76				
<b>Erime noktası</b>	: 121-124 °C				
<b>Renk</b>	: Beyaz				
<b><sup>13</sup>C- NMR Sonuçları (100 MHz, δ(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS):</b>					
C <sub>16</sub>	197.8	C <sub>12</sub>	165.1	C <sub>1</sub>	159.1
C <sub>7</sub>	151.9	C <sub>9</sub>	150.9	C <sub>3</sub>	149.6
C <sub>13</sub>	134.8	C <sub>14</sub>	128.8	C <sub>5</sub>	126.4
C <sub>8</sub>	123.5	C <sub>6</sub>	119.0	C <sub>4</sub>	118.0
C <sub>2</sub>	114.7	C <sub>17</sub>	32.0	C <sub>10</sub>	18.9
C <sub>15</sub>	18.2				
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, δ(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS):</b>					
H <sub>8</sub>	7.70	H <sub>6</sub>	7.17	H <sub>14a</sub>	6.35
d, 1H	(J= 8.4 Hz)	d,1H	(J=8.8 Hz)	s, 1H	
H <sub>2</sub>	6.32	H <sub>14b</sub>	5.82	H <sub>17</sub>	2.67
s, 1H		s, 1H		s, 3H	
H <sub>10</sub>	2.47	H <sub>15</sub>	2.05		
s, 3H		s, 3H			
* çözücü piki					

#### 4.15 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

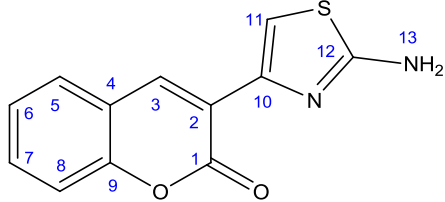
Çizelge 4.15 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b> : 0,5 g			
<b>Verim</b> : % 50			
<b>Renk</b> : Beyaz			
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>			
3085	Ar,C-H, gerilme	1705	C=O, gerilme
2969	C-H, gerilme	1630	Ar ,C=C, gerilme
1737	C=O, gerilme	1100	C-O, gerilme
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), CDCl<sub>3</sub>/TMS):</b>			
H <sub>5</sub> s, 1H	7.59	H <sub>6</sub> s, 2H	7.37
H <sub>2</sub> s, 2H	6.21	H <sub>10,11,15,14</sub> m, 11H	2.70-1.00
* çözücü ve su piki			



#### 4.16 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları

Çizelge 4.16 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b> : 4,2 g					
<b>Verim</b> : % 91					
<b>Erime noktası</b> : 225-227 °C					
<b>Renk</b> : Sarı					
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3377	N-H, gerilme	1695	C=O, gerilme, kumarin		
3154	Ar,C-H, gerilme	1603, 1535	Ar ,C=C, gerilme		
2963	C-H, gerilme	1096	C-O, gerilme		
<b><sup>13</sup>C- NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
C <sub>12</sub>	167,8	C <sub>1</sub>	159,2	C <sub>9</sub>	152,5
C <sub>10</sub>	143,7	C <sub>3</sub>	138,5	C <sub>7</sub>	131,8
C <sub>5</sub>	129,0	C <sub>6</sub>	125,0	C <sub>4</sub>	120,9
C <sub>8</sub>	119,7	C <sub>11</sub>	116,2	C <sub>2</sub>	109,2
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
H <sub>3</sub> s, 1H	8.48	H <sub>5</sub> d, 1H	7.79 (J= 7.6 Hz)	H <sub>7</sub> t, 1H	7.57 (J=7.6 Hz)
H <sub>11</sub> s, 1H	7.51	H <sub>8</sub> d, 1H	7.40 (J=8.4 Hz)	H <sub>6</sub> t, 1H	7,33 (J=7.6 Hz)
H <sub>13</sub> s, 2H	7.18				
* çözücü ve su piki					

**4.17 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) Bileşiği'nin Deneysel Bulguları**

Çizelge 4.17 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) bileşiğinin deneysel bulguları

<b>Ürün</b>	: 0,4 g				
<b>Verim</b>	: % 40				
<b>Erime noktası</b>	: 207-209 °C				
<b>Renk</b>	: Açık sarı				
<b>İnfrared Sonuçları (<math>\gamma</math> max/cm<sup>-1</sup>, ATR):</b>					
3133	Ar,C-H, gerilme		1628	C=C, gerilme	
3074	C-H, gerilme		1609, 1541	Ar ,C=C, gerilme	
1727	C=O,gerilme, kumarin		1093	C-O, gerilme	
<b><sup>13</sup>C- NMR Sonuçları (100 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
C <sub>14</sub>	166.9	C <sub>12</sub>	159.2	C <sub>1</sub>	158.5
C <sub>9</sub>	152.9	C <sub>3</sub>	142.6	C <sub>10</sub>	138.9
C <sub>15</sub>	138.0	C <sub>2</sub>	132.2	C <sub>7</sub>	129.2
C <sub>5</sub>	125.2	C <sub>6</sub>	123.8	C <sub>4</sub>	120.9
C <sub>16</sub>	119.5	C <sub>8</sub>	116.4	C <sub>11</sub>	114.9
C <sub>17</sub>	18.8				
<b><sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (400 MHz, <math>\delta</math>(ppm), DMSO-d<sub>6</sub>/TMS):</b>					
H <sub>13</sub> s, 1H	12.33	H <sub>11</sub> s, 1H	8.64	H <sub>3</sub> s, 1H	8.01
H <sub>5</sub> d, 1H (J=7.6 Hz)	7.81	H <sub>7</sub> t, 1H (J=7.6 Hz)	7.64	H <sub>8</sub> d, 1H (J=7.6 Hz)	7.46
H <sub>6</sub> t, 1H (J=7.6 Hz)	7.39	H <sub>16b</sub> s, 1H	6.14	H <sub>16a</sub> s, 1H	5.72
H <sub>17</sub> s, 3H	2.00				
* çözücü ve su piki					

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada kumarin halkası içeren monomerlerin sentezi için gerekli olan (2), (5), (8), (13), (16) bileşikler sentezlendikten sonra (3), (6), (9), (14) ve (17) metakrilat monomerleri sentezlendi. Bu monomerlerden de (4), (7), (10) ve (15) homopolimerleri sentezlendi.

(2) nolu bileşik sodyum metakrilat ile uygun şartlarda reaksiyona sokularak monomer (3) sentezlendi. (2) nolu bileşiğin IR spektrumunda (C-Br, gerilme)  $450\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik kaybolmuş ve (3) nolu bileşiğin IR spektrumunda (C=C, gerilme)  $1637\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni pik oluşmuştur. (3) nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (s, H, =CH<sub>2</sub>) 5.70 ppm ve (s, H, =CH<sub>2</sub>) 6.28 ppm'de alken karbonuna ait sinyaller ile (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) 2.04 ppm'de yeni sinyaller oluşmuştur. (3) nolu bileşiğin  $^{13}\text{C-APT NMR}$  spektrumunda (=CH<sub>2</sub>) 126.6 ppm ve (=C) 135.5 ppm'de alken karbonuna ait sinyaller ile (C=O, ester) 166.8 ppm ve (-CH<sub>3</sub>) 18.3 ppm'de yeni sinyaller oluşmuştur. Tüm veriler (3) nolu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

(3) nolu bileşikten, serbest radikal polimerizasyonu ile homopolimer (4) sentezlendi. (3) nolu bileşiğin IR spektrumunda (C=C, gerilme)  $1637\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik kaybolmuştur. (3) nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (s, H, =CH<sub>2</sub>) 5.70 ppm ve (s, H, =CH<sub>2</sub>) 6.28 ppm'de alkene ait sinyaller kaybolmuştur. Alifatik bölgede (2.50-0.20 ppm) toplamda 5 proton yayvan şekilde gözlenmiştir. TGA sonucunda termal bozunma sıcaklığı  $279\text{ }^\circ\text{C}$  olarak bulunmuştur. Tüm veriler (4) nolu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

(5) nolu bileşik metakriloil klorür ile uygun şartlarda reaksiyona sokularak monomer (6) sentezlendi. (5) nolu bileşiğin IR spektrumunda (OH, gerilme)  $3297\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik kaybolmuş ve (6) nolu bileşiğin IR spektrumunda (C=C, gerilme)  $1628\text{ cm}^{-1}$ 'de pik oluşmuştur. (6) nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda alken karbonuna ait (s, H, =CH<sub>2</sub>) 5.70 ppm ve (s, H, =CH<sub>2</sub>) 6.28 ppm'deki sinyaller ile (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) 2.35 ppm'deki sinyal oluşmuş ve (5) nolu bileşikteki (s, H, -OH) 11.48 ppm'deki sinyal kaybolmuştur. (6) nolu bileşiğin  $^{13}\text{C-APT NMR}$  spektrumunda alken karbonuna ait (=CH<sub>2</sub>) 130.0 ppm

ve (=C) 133.6 ppm'de sinyaller ile (-CH<sub>3</sub>) 18.5 ppm ve (C=O, ester) 163.8 ppm'de yeni sinyaller oluşmuştur. Tüm veriler (6) nolu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

(6) nolu bileşikten, serbest radikal polimerizasyonu ile homopolimer (7) sentezlendi. (6) nolu bileşiğin IR spektrumunda (C=C, gerilme) 1628 cm<sup>-1</sup>'deki pik kaybolmuş ve (7) nolu bileşiğin spektrumunda piklerin bazıları kayıp yayvanlaşmıştır. (6) nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (s, H, =CH<sub>2</sub>) 5.85 ppm ve (s, H, =CH<sub>2</sub>) 6.21 ppm'de alkene ait sinyaller kaybolmuştur. (7) nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda alifatik bölgede 2.51-0.20 toplamda 5 proton yayvan şekilde gözlenmiştir. TGA sonucunda termal bozunma sıcaklığı 201 °C olarak bulunmuştur. Tüm veriler (7) nolu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

(6) nolu bileşiğin radikal başlatıcı olarak benzoilperoksit kullanılarak yapılmak istenilen polimerizasyonu UV ışığı altında da gerçekleşmektedir.

(8) nolu bileşik metakriloil klorür ile uygun şartlarda reaksiyona sokularak monomer (9) sentezlendi. (9) nolu bileşiğin IR spektrumunda 1637 cm<sup>-1</sup>'de pik oluşmuştur. (9) nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (s, H, -OH) 10.41 ppm'deki sinyal kaybolup alken karbonuna ait (s, H, =CH<sub>2</sub>) 6.42 ppm ve (s, H, =CH<sub>2</sub>) 5.87 ppm'deki sinyaller ile (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) 2.10 ppm'de yeni bir metil sinyali oluşmuştur. (9) nolu bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda alken karbonuna ait (=CH<sub>2</sub>) 123.6 ppm ve (=C) 135.1 ppm'de sinyaller ile (-CH<sub>3</sub>) 18.3 ppm ve (C=O, ester) 164.7 ppm'de yeni sinyaller oluşmuştur. Tüm veriler (9) nolu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

(9) nolu bileşikten, serbest radikal polimerizasyonu ile homopolimer (10) sentezlendi. (10) nolu bileşiğin IR spektrumunda (C=C, gerilme) 1637 cm<sup>-1</sup>'deki pik kaybolmuştur. (9) nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (s, H, =CH<sub>2</sub>) 6.42 ppm ve (s, H, =CH<sub>2</sub>) 5.87 ppm'de alkene ait sinyaller kaybolmuştur. Alifatik bölgedeki protonların çözücü pikleri ile çakışmasından dolayı tam olarak proton sayısı tespit edilememiştir. Fakat çift bağ piklerinin kaybolmasından, polimerin sentezlendiği anlaşılmaktadır. TGA sonucunda termal bozunma sıcaklığı 165 °C olarak bulunmuştur. Tüm veriler (10) nolu bileşiğin yapısını doğrular niteliktedir

(13) nolu bileşik metakriloil klorür ile uygun şartlarda reaksiyona sokularak monomer (14) sentezlendi. (14) nolu bileşiğin IR spektrumunda (C=O, gerilme)  $1745\text{ cm}^{-1}$ , (C=O, gerilme, kumarin)  $1725\text{ cm}^{-1}$  ve  $1705\text{ cm}^{-1}$  (C=O, gerilme) olmak üzere üç tane karbonil piki gözlemlenmiştir. Ayrıca (13) nolu bileşiğin IR spektrumunda  $1633\text{ cm}^{-1}$ 'de pik gözlemlendiğinden, piklerin üst üste gelmesinden dolayı (14) nolu bileşiğindeki C=C gerilme piki gözlemlenememiştir. (14) nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (s, H, -OH)  $13.60\text{ ppm}$ 'deki sinyal kaybolup alken karbonuna ait (s, H, =CH<sub>2</sub>)  $5.82\text{ ppm}$  ve (s, H, =CH<sub>2</sub>)  $6.63\text{ ppm}$ 'deki sinyaller ile (s, 3H, -CH<sub>3</sub>)  $2.05\text{ ppm}$ 'de yeni bir metil sinyali oluşmuştur. (14) nolu bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (=CH<sub>2</sub>)  $128.8\text{ ppm}$  ve (=C)  $134.8\text{ ppm}$ 'de alken karbonuna ait sinyaller ile (C=O, ester)  $165.1\text{ ppm}$  ve (-CH<sub>3</sub>)  $18.2\text{ ppm}$ 'de yeni sinyaller oluşmuştur. Tüm veriler (14) nolu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

(14) nolu bileşikten, serbest radikal polimerizasyonu ile homopolimer (15) sentezlendi. (13) nolu bileşiğin IR spektrumunda  $1633\text{ cm}^{-1}$ 'de pik gözlemlendiğinden piklerin üst üste gelmesinden dolayı (14) nolu bileşikte ekstra görülmesi gereken C=C gerilme piki gözlemlenememiştir. Polimerizasyon sonucunda (15) nolu bileşiğin IR spektrumunda  $1633\text{ cm}^{-1}$ 'de pik kaybolması gözlenmemiştir. (14) nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (s, H, =CH<sub>2</sub>)  $5.82\text{ ppm}$  ve (s, H, =CH<sub>2</sub>)  $6.63\text{ ppm}$ 'de alkene ait sinyaller kaybolmuştur. TGA sonucunda termal bozunma sıcaklığı  $318\text{ }^\circ\text{C}$  olarak bulunmuştur. Tüm veriler (15) nolu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

(16) nolu bileşiği metakriloil klorür ile uygun şartlarda reaksiyona sokularak monomer (17) sentezlendi. (16) nolu bileşiğin IR spektrumunda (N-H, gerilme)  $3377\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik kaymış ve pik şiddeti azalmıştır. Ayrıca (17) nolu bileşiğin IR spektrumunda (C=C, gerilme)  $1628\text{ cm}^{-1}$ 'de pik oluşmuştur. (17) nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda alken karbonuna ait (s, H, =CH<sub>2</sub>)  $5.72\text{ ppm}$  ve (s, H, =CH<sub>2</sub>)  $6.04\text{ ppm}$ 'deki sinyaller ile (s, 3H, -CH<sub>3</sub>)  $2,00\text{ ppm}$ 'deki sinyal oluşmuş ve (16) nolu bileşikteki (s, 2H, -NH<sub>2</sub>)  $7.18\text{ ppm}$ 'deki sinyalin kaybolup yerine (s,1H, -NH-)  $12.33\text{ ppm}$ 'de yeni sinyal oluşmuştur. (17) nolu bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda alken karbonuna ait (=CH<sub>2</sub>)  $119.5\text{ ppm}$  ve

(=C) 138.0 ppm'de sinyaller ile (-CH<sub>3</sub>) 18.8 ppm ve (C=O, ester) 166.9 ppm'de yeni sinyaller oluşmuştur. Tüm veriler (17) nolu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

Sonuç olarak (3), (6), (9), (14) ve (17) monomer ile bu monomerlerin (4), (7), (10) ve (15) homopolimerlerinin sentezleri gerçekleştirildi. Serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle (17) nolu bileşiğin polimerizasyonu gerçekleştirilememiştir. İlerleyen zamanda polimerizasyon için farklı teknikler kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilmeye çalışılacaktır. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonuna ait veriler yapıları desteklemektedir.

Yapılan bu tezde, nükleofilik ve elektrofilik yer değiştime tepkimelerinin yanı sıra kondenzasyon ve çevrilme reaksiyonlarını da çalışılmıştır. Yan grup olarak bulunan kumarin halkalarıyla polimerin ana zinciri arasındaki mesafenin uzatılması ve kumarin halkasına bağlı grupların değiştirilmesiyle polimerlere ait farklı özelliklerin ortaya çıktığı görülmüştür.

## KAYNAKLAR

Abdel-Mottaleb, M. S. A., Antonious, M. S., Abo-Aly, M. M., Ismaiel, L. F. M., El-Sayed, B. A. and Sherief, A. M. K. 1989. Photophysics and dynamics of rigidized coumarin laser dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 50(2); 259-273.

Adams, R. and Bockstahler, T. E. 1952. Preparation and reactions of o-hydroxycinnamic acids and esters. *J. Am. Chem. Soc.*, 74; 5346-5348.

Adronov, A., Gilat, S. L., Frechet, J. M. J., Ohta, K., Neuwahl, F. V. R. and Fleming, G. R. 2000. Light Harvesting and energy transfer in laser-dye-labeled poly(aryl ether) dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.*, 122; 1175.

Adronov, A., Robello, D. R. and Fre'chet, J. M. J. 2001. Light harvesting and energy transfer within coumarin- labeled polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 39; 1366-1373.

Ahmad, M., King, T. A., Ko, D. K., Cha, B. H. and Lee, J. M. 2002. Highly photostable laser solution and solid-state media based on mixed pyrromethene and coumarin. *Opt. Laser Technol.*, 34; 445-448.

Aihara, S., Hirano, Y., Tajima, T., Tanioka, K., Abe, M., Saito, N., Kamata, N. and Terunuma, D. 2003. Wavelength selectivities of organic photoconductive films: Dye-doped polysilanes and zinc phthalocyanine /tris-8-hydroxyquinoline aluminum double layer. *Appl. Phys. Lett.*, 82; 511-513.

Aist. 2011." Retrieved [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).

Allan, J. and Robinson, R. 1924. Accessible derivative of chromonol. *J. Chem. Soc.*, 2192

Allonas, X., Fouassier, J. P., Kaji, M., Miyasaka, M. and Hidaka, T. 2001. Two and three component photoinitiating systems based on coumarin derivatives. *Polymer*, 42; 7627-7634.

Ammar, H., Fery-Forgues, S. and El Gharbi, R. 2003. UV/vis absorption and fluorescence spectroscopic study of novel symmetrical biscoumarin dyes *Dyes Pigments* 57(3); 259-265.

Anet, R. 1960. *Chem. Ind.*, 897.

Anet, R. 1962. The photodimers of coumarin and related compounds. *Can. J. Chem.*, 40; 1249-1257.

Bailey, G. C. and Boettner, F. 1921. Production of coumarins from maleic and malic acids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13; 905-906.

- Baker, W. 1925. *J. Chem. Soc.*, 127; 2354.
- Baker, W. and Robinson, R. 1925. *J. Chem. Soc.*, 127; 1981
- Bargellini, L. and Forti-Forti. 1911. *Gazz. Chim. Ital.*, 41(I); 750.
- Becker, R. S., Chakravorti, S., Gartner, C. A. and Miguel, M. D. 1993. Photosensitizers: comprehensive photophysics/photochemistry and theory of coumarins, chromones, their homologues and thione analogues. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89; 1007-1009.
- Bender, D. R., Kanne, D., Frazier, J. D. and Rapoport, H. 1983. Synthesis and derivitization of 8-acetylpsoralens. acetyl migrations during claisen rearrangement. *J. Org. Chem.*, Vol., 48(16); 2709-2719.
- Bergmann, F., Weizmann, M., Dimant, E., Patai, J. and Szmuszkowicz, J. 1948.  $\beta,\beta$ -Diarylacrylic acids. Synthesis and Properties of symmetrical and unsymmetrical  $\beta,\beta$ -diarylacrylic acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 70; 1612-1617.
- Bogdal, D. 1998. Coumarins: fast synthesis by Knoevenagel condensation under microwave irradiation. *Journal of Chemical Research (S)* 468-469.
- Boğa, M. 2005. Kumarin Türevi Yeni 14:4 Taç Eter Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Kimya. İstanbul, Marmara Üniversitesi.
- Bose, D. S., Rudradas, A. P. and Babu, M. H. 2002. The indium (III) chloride-catalyzed von Pechmann reaction: a simple and effective procedure for the synthesis of 4-substituted coumarin. *Tetrahedron Letters*, 43(50); 9195-9197.
- Bowman, M. D., Schmink, J. R., McGowan, C. M., Kormos, C. M. and Leadbeater, N. E. 2008. Scale-up of microwave-promoted reactions to the multigram level using a sealed-vessel microwave apparatus. *Organic Process Research & Development*, 12; 1078-1088.
- Brahmbhatt, D. I., Singh, S. and Patel, K. C. 1999. Synthesis, characterization and biological activity of some poly(coumarin ethylene)s. *Eur. Polym. J.*, 35; 317-324.
- Brett, T. J., Alexander, J. M. and Stezowski, J. J. 2000. Chemical insight from crystallographic disorder-structural studies of supramolecular photochemical systems. Part 3. The  $\beta$ -cyclodextrin-7-hydroxy-4-methylcoumarin inclusion complex: direct observation of photodimerization by X-ray crystallography. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2, 6(1105-1111).
- Britton, E. C. and Reed, W. R. (1933). Manufacture of coumarin. U.S. Pat. : 1-3.
- Buu-Hoi, N. P., Saint-Ruf, G. and Lobert, B. 1969. Oxygen Heterocycles. Part XIV. Hydroxylated 3-aryl- and 3-pyridyl-coumarins. *Journal Chemical Society (C)*, 2069-2070.



Cardona, C. M., Jannach, S. H., Huang, H., Itojima, Y., Leblanc, R. M., Gawley, R. E., Baker, G. A. and Brauns, E. B. 2002. Spatially resolved derivatization of solid-phase-synthesis beads with fluorescent dendrimers: creation of localized microdomains. *Helv. Chim. Acta Pharmaceutica*,85; 3532.

Cartwright, G. A. and McNab, H.1997.Synthesis of coumarins by flash vacuum pyrolysis of 3-(2-hydroxyaryl)propenoic esters. *J. Chem. Research (Synopsis)* 296–297.

Chaudhari, D. A.1983.*Chem. Ind.*,14; 568.

Chen, Y. and Chen, K. H. 1997. Synthesis and reversible photocleavage of novel polyurethane containing coumarin dimer components. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* ,35; 613.

Chen, Y. and Chou, C. F. 1995. Reversible photodimerization of coumarin derivatives dispersed in poly(vinyl acetate). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* ,33; 2705.

<sup>a</sup>Chen, Y. and Geh, J. L. 1996. Copolymers derived from 7-acryloyloxy- 4-methylcoumarin and acrylates: 1. Copolymerizability and photocrosslinking behaviours. *Polymer* 37; 4473-4480.

<sup>b</sup>Chen, Y. and Geh, J. L.1996 Copolymers derived from 7-acryloyloxy-4-methylcoumarin and acrylates: 2. Reversible photocrosslinking and photocleavage. *Polymer* 37; 4481.

Chen, Y. and Hong, R.-T. 1997. Photopolymerization of 7,7'-coumarinyl polymethylene dicarboxylates: fluorescence and kinetic study. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*,35; 2999.

Chen, Y. and Jean, C. S. 1996. Polyethers containing coumarin dimer components in the main chain. ii. reversible photocleavage and photopolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* ,64; 1759-1768.

Chen, Y. and Jean, C. S.1997.*J. Appl. Polym. Sci.*,64; 1749.

Chen, Y. and Lin, J. J. 1992. Optically-active polyurethanes containing coumarin dimer component: synthesis, characterization, and chiral recognition ability. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*,30; 2699-2707.

Chen, Y., Saigo, K., Yonezawa, N., Tachibana, K. and Hasegawa, M.1987.*Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,60; 3341.

Chen, Y. and Shiao, M. T. 1992. *Bull. Chem. Soc. Jpn* 65; 3423.

<sup>a</sup>Chujo, Y., Sada, K. and Saegusa, T. 1990. Polyoxazoline having a coumarin moiety as a pendant group. synthesis and photogelation. *Macromolecules* 23; 2693.

<sup>b</sup>Chujo, Y., Sada, K. and Saegusa, T. 1990. reversible gelation of polyoxazoline by means of diels-alder reaction. *Macromolecules*, 23; 2636.

- Ciamician, G. and Silber, P. 1902. Ber. Dtsch. Chem. Ges. Berlin 35; 4128.
- Cohen, B. and Huppert, D. 2001. Excited state proton-transfer reactions of coumarin 4 in protic solvents. *J. Phys. Chem. A*, 105; 7157-7164.
- Cohen, B. and Huppert, D. 2001. Excited State Proton-Transfer Reactions of Coumarin 4 in Protic Solvents. *J. Phys. Chem. A*, 105(7157-7164).
- Dann, O. and Mylius, G. 1954. Rearrangements of phenol esters in hydrogen fluoride. Condensation of  $\beta$ -oxo esters with phenols in HF. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 587; 1-15.
- De Melo, J. S. and Fernandes, P. F. 2001. Spectroscopy and photophysics of 4- and 7-hydroxycoumarins and their thione analogs. *Journal of Molecular Structure* 565; 69-78.
- De Melo, J. S. S., Becker, R. S. and Macanita, A. L. 1994. Photophysical behavior of coumarins as a function of substitution and solvent: experimental evidence for the existence of a lowest lying ( $n, \pi^*$ ) state. *J. Phys. Chem.*, 98; 6054-6058.
- Delzenne, G. A. and Laridon, U. 1967. 36th Congress International De Chimie Industrielle 3; 373.
- Düren, R. and Diehl, H. 1988. Quantitative structure-activity relationship of coumarin derivatives. Involvement of partition between aqueous and membrane phase. *Journal of chromatography* 445(1); 49-58.
- Emami, S., Foroumadi, A., Faramarzi, M. A. and Samadi, N. 2008. Synthesis and antibacterial activity of quinolone-based compounds containing a coumarin moiety. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 341; 42-48.
- Emil, F. and Osman, N. 1917. Formation of hydrocoumarin derivatives from phloroglucinol. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 50; 693-701.
- Engelke, M., Behmann, T., Ojeda, F. and Diehl, H. A. 1994. Heterogeneity of microsomal membrane fluidity: evaluation using intrinsic tryptophan energy transfer to pyrene probes. *Chemistry and Physics of Lipids* 72(1); 35-40.
- Fan, G.-j., Mar, W., Park, M. K., Choi, E. W., Kim, K. and Kim, S. 2001. A novel class of inhibitors for steroid  $5\alpha$ -reductase: synthesis and evaluation of umbelliferone derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 11; 2361-2363.
- Fischer, J., Henry, R., Hoover, J., Lindsay, G., Stenger-Smith, J. and Chafin, A. P. 1993. Main chain chromophoric polymers with second order nonlinear optical properties.
- Fletcher, A. N., Pietrak, M. E. and Bliss, D. E. 1987. Laser dye stability, Part 11. The fluorinated azacoumarin dyes. *Applied Physics B: Photophysics and Laser Chemistry*, 42(2); 79-83.

<sup>a</sup>Fomine, S., Delgado, C., Fomina, L., Gavino, R. and Ogawa, T. 1997. Polymers from coumarins, 3<sup>a</sup>) Design and synthesis of novel fully aromatic coumarin-containing polyesters. *Macromol. Chem. Phys.*, 198; 3065.

<sup>b</sup>Fomine, S., Perez, H., Fomina, L., Tlenkopatchev, M. and Ogawa, T. 1997. Polymers from coumarins, 2<sup>a</sup>) Design and synthesis of novel main- and side-chain coumarin-containing polymers. *Macromol. Chem. Phys.*, 198; 1679.

Fomine, S., Rivera, E., Fomina, L., Ortiz, A. and Ogawa, T. 1998. Polymers from coumarins: 4. Design and synthesis of novel hyperbranched and comblike coumarin-containing polymers. *Polymer*, 39; 3551.

Fry, J. R., Hammond, A. H., Jassi, K. L., Bass, A. E., Bruce, G., Laughton, C., Shaw, P. N., Bylov, I. E. and Kovalenko, S. M. 2004. Selectivity of 7-alkoxycoumarins as probe substrates for rat hepatic cytochrome P450 forms is influenced by the substitution pattern on the coumarin nucleus. *Xenobiotica*, 34(8); 707-722.

Fujiwara, M., Shiokawa, K., Kawasaki, N. and Tanaka, Y. 2003. Photodimerization of coumarin-derived. pentacyclo[9.5.1.13,9.15,15.17,13]octasiloxane to fabricate a three-dimensional organic inorganic hybrid material. *Adv. Funct. Mater.*, 13; 371.

<sup>a</sup>Ghosh, B. N. 1916. *J. Chem. Soc.*, 109; 105.

<sup>b</sup>Ghosh, B. N. 1916. *J. Chem. Soc.*, 109; 120.

<sup>a</sup>Gilat, S. L., Adronov, A. and Fréchet, J. M. J. 1999. Modular Approach to the accelerated convergent growth of laser dye-labeled poly(aryl ether) dendrimers using a novel hypermonomer. *J. Org. Chem.*, 64; 7474-7484.

<sup>a</sup>Gilat, S. L., Adronov, A. and Fréchet, J. M. J. 1999. Modular approach to the accelerated convergent growth of laser dye-labeled poly(aryl ether) dendrimers using a novel hypermonomer. *J. Org. Chem.*, 64; 7474.

Gnanaguru, K., Ramasubbu, N., Venkatesan, K. and Ramamurthy, V. 1985. A study on the photochemical dimerization of coumarins in the solid state. *J. Org. Chem.*, 50; 2337-2346.

Gunnewegh, E. A., Hoefnagel, A. J. and Bekkum, H. 1995. Zeolite catalysed synthesis of coumarin derivatives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 100 ; 87-92.

Gupta, D., K., A. and Paul, M. S. 1970. Coumarin and related compounds. XII. A novel approach to phenylcoumarins. *Journal of the Indian Chemical Society*, 47(17); 1017-1018.

Hammond, G. S., Stout, C. A. and Lamola, A. A. 1964. Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXV. The photodimerization of coumarin. *J. Am. Chem. Soc.*, 86; 3103-3106.

Hans, N., Singhi, M., Sharma, V. and Grover, S. K. 1996. A novel one-step synthesis of 3-phenyl-4-methyl- and 3-phenyl-4-styrylcoumarins using DCC-DMSO. *Indian Journal of Chemistry*, 35B; 1159-1112.

Harayama, T., Nakatsuka, K., Katsuro, K., Nishioka, H., Murakami, K. and Fuji, M. 1993. *Chem. Express*, 8; 245

Hasegawa, M., Saigo, K., Katsuki, H., Yonezawa, N. and Kanoe, T. 1983. Preparation and photolysis of polyamides having coumarin dimer component. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21; 2345.

Heilbron, I. M. and Hill, D. W. 1927. *J. Chem. Soc.*, 1705

Heldt, J. R., Heldt, J., Ston, M. and Diehl, H. A. 1995. Photophysical properties of 4-alkyl- and 7-alkoxycoumarin derivatives. Absorption and emission spectra, fluorescence quantum yield and decay time. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51(9); 1549-1563.

Hoesch, K. 1915. A new synthesis of aromatic ketones. I. Preparation of some phenol ketones. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 48; 1122-1133.

Hoffmann, R., Wells, P. and Morrison, H. 1971. *Organic Photochemistry*. XII. Further studies on the mechanism of coumarin photodimerization. *J. Org. Chem.*, 36; 102-106.

Hoshiyama, M., Kubo, K., Igarashi, T. and Sakurai, T. 2001. Complexation and proton dissociation behavior of 7-hydroxy-4-methylcoumarin and related compounds in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 138; 227-233.

Hoult, J. R. S. and Paya, M. 1996. Pharmacological and biochemical actions of simple coumarins: natural products with therapeutic potential. *General Pharmacology*, 27(4); 713-722.

Ingale, N., Maddi, V., Palkar, M., Ronad, P., Mamledesai, S., Vishwanathswamy, A. and Satyanarayana, D. 2010. Synthesis and evaluation of anti-inflammatory and analgesic activity of 3-[(5-substituted-1,3,4-oxadiazol-2-yl-thio)acetyl]-2H-chromen-2-ones. *Medicinal Chemistry Research*, 1-11.

Inoue, Y., Kondo, H., Taguchi, M., Jinbo, Y., Sakamoto, F. and Tsukamoto, G. 1994. Synthesis and antibacterial activity of thiazolopyrazine-incorporated tetracyclic quinolone antibacterials. *J. Med. Chem.*, 37; 586-592.

Ivezic, Z. and Trkovic, M. 2003. *PCT Int. Appl.*, 41.

John, E. V. O. and Sraelstam, S. S. I. 1961. Use of cation exchange resins in organic reactions. I. The von Pechmann reaction. *J. Org. Chem.*, 26; 240-242.

Jones, G. 1967. *Org. React.*, 15; 204.

Jones, G., Jackson, W. R., Choi, C.-y. and Bergmark, W. R. 1985. Solvent effects on emission yield and lifetime for coumarin laser dyes. requirements for a Rotatory Decay Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry*, 89; 294-300.

Jones, G. and Rahman, M. A. 1994. Fluorescence properties of coumarin laser dyes in aqueous polymer media. chromophore isolation in poly(methacrylic acid) hypercoils. *J. Phys. Chem.*, 98; 13028-13037.

Kadin, S. B. 1966. Reduction of conjugated double bonds with sodium borohydride. *J. Org. Chem.*, 31; 620-622.

Kadnikov, D. V. and Larock, R. C. 2000. Synthesis of coumarins via palladium-catalyzed carbonylative annulation of internal alkynes by o-iodophenols. *Organic Letters*, 2(23); 3643-3646.

Kalita, P., Sathyaseelan, B., Mano, A., Zaidi, S. M. J., Chari, M. A. and Vinu, A. 2010. Synthesis of superacid-functionalized mesoporous nanocages with tunable pore diameters and their application in the synthesis of coumarins. *Chemistry-A European Journal*, 16(9); 2843-2851.

Kawata, H., Ichikawa, S., Kumagaib, T. and Niizumaa, S. 2002. A new type of photodimerization reaction for coumarin derivatives. *Tetrahedron Letters*, 43; 5161-5163.

Kayser, O. and Kolodziej, H. 1997. Antibacterial activity of extracts and constituents of *Pelargonium sidoides* and *Pelargonium reniforme*. *Planta Medica*, 63(6); 508-510.

Kempen, I., Papapostolou, D., Thierry, N., Pochet, L., Counerotte, S., Masereel, B., Foidart, J.-M., Reboud-Ravaux, M., Noel, A. and Pirotte, B. 2003. 3-Bromophenyl 6-acetoxymethyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-3-carboxylate inhibits cancer cell invasion in vitro and tumour growth in vivo. *British Journal of Cancer*, 88; 1111 - 1118.

Khalil, Z. H., Abdel-Hafez, A. A., Yanni, A. S. and Moharam, A. M. 1988. Studies on Metal Chelates of 8-Hydroxy-5-quinolyl Ketone Oxime, O-Carbamoyl and O-Thiocarbamoyl Derivatives as Bactericides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 61(11); 4143-4146.

Khan, M. S. Y. and Sharma, P. 1993. Synthesis of new  $\alpha$ -pyronoflavones and related products. Part II. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* 32B(8); 817-821.

Kim, H. C., Kreiling, S., Greiner, A. and Hampp, N. 2003. Two-photon-induced cycloreversion reaction of coumarin photodimers. *Chemical Physics Letters* 372 ; 899-903.

Kishore, G. and Kishore, K. 1995. A New Class of photo-cross-linkable side chain liquid crystalline polymers containing bis(benzylidene)cyclohexanone units. *Macromolecules*, 28; 806-815.

- Knoevenagel E.1898. Chem. Ber.,31; 2585- 2596
- Koelsch, C. F. 1950. Bromination of 3-acetocoumarin. J. Am. Chem. Soc. ,72; 2993-2995.
- Kontogiorgis, C. and Hadjipavlou-Litina, D. 2003. Biological evaluation of several coumarin derivatives designed as possible anti-inflammatory/antioxidant agents. Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry,18 (1); 63-69.
- Kostanecki, S. v. and Rozycki, A. 1901. A formation of chromone derivatives. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft,34 ; 102-109.
- Kovac, B. and Novak, I. 2002. Electronic structure of coumarins. Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.,58; 1483–1488.
- Krajniak, E. R., Ritchie, E. and Taylor, W. C.1973. Synthesis of some coumarin derivatives. Australian Journal of Chemistry, 26(4); 899-906.
- Krauch, C., Farid, S. and Schenck, G. 1966. Chem. Ber., 99; 625.
- Kretchnar, G. and Collaud, C. 1936. Process for the preparation of coumarin. U.S. Pat. 2,062,364.
- Lacova, M., Loos, D., Furdik, M., Matulova, M. and El-Shaer, H. 1998. Synthesis and reactions of new 4-oxo-4h-benzopyran-3-carboxaldehydes containing hydroxy groups or 2-oxopyran cycles. Molecules, 3(6); 149-158.
- Lang, J. M. and Drickamer, H. G. 1993. High-pressure study of energy transfer between coumarin 138 and rhodamine b in a solid polymeric matrix. J. Phys. Chem. ,97; 5058-5064.
- Laufer, M. C., Hausmann, H. and Hölderich, W. F. 2003. Synthesis of 7-hydroxycoumarins by Pechmann reaction using Nafion resin/silica nanocomposites as catalysts. Journal of Catalysis,218; 315-320.
- Lee, J.-M., Tseng, T.-H. and Lee, Y.-J. 2001. An efficient synthesis of neoflavonoid antioxidants based on montmorillonite K 10 catalysis. . Synthesis,15; 2247-2254.
- Lewis, F. D. and Barancyk, S. V. 1989. Lewis acid catalysis of photochemical reactions. 8. Photodimerization and cross-cycloaddition of coumarin. J. Am. Chem. Soc.,111; 8653-8661.
- Li, T.-S., Zhang, Z.-H., Yang, F. and Fu, C.-G. 1998. Montmorillonite clay catalysis. Part 7.1 An environmentally friendly procedure for the synthesis of coumarins via pechmann condensation of phenols with ethyl acetoacetate. J. Chem. Research (S),,38-39.

- Lu, Z. Y., Yuan, T. S., Chen, Y. L., Wei, X. Q., Zhu, W. G. and Xie, M. G. 2002. Synthesis of a novel blue- light- emitting polymer material bearing coumarin pendants. *Chinese Chemical Letters*,13; 674.
- Madhavan, G. R., Balraju, V., Mallesham, B., Chakrabarti, R. and Lohray, V. B. 2003. Novel coumarin derivatives of heterocyclic compounds as lipid-lowering agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 13 ; 2547-2551.
- Mal, N. K., Fujiwara, M. and Tanaka, Y. 2003. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarinmodified mesoporous silica. *Nature*, 421; 350-353
- Manolov, I. D. 2003. Synthesis and pharmacological investigations of some 4-hydroxycoumarin derivatives. *Arch. Pharm.*, 336; 83.
- Mantulin, W. and Song, P. 1973. Excited states of skin-sensitizing coumarins and psoralens. spectroscopic studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 95; 5122-5129.
- Masilamani, V. and Sivaram, B. M. 1982. The laser gain characteristics of some substituted coumarins. *Journal of Luminescence*, 27(2); 137-145.
- Moerner, W. E. and Silence, S. M. 1994. Polymeric photorefractive materials. *Chemical Reviews*, 94(1); 127-155.
- Mora, A., Paya, M., Rios, J. L. and Alcaraz, M. J. 1990. Structure-activity relationships of polymethoxyflavones and other flavonoids as inhibitors of nonenzymic lipid peroxidation. *Biochemical Pharmacology*, 40(4); 793-797.
- Moriya, T. and Anzai, H. 1982. *Bull. Electrotechnical Lab.*, 46; 431.
- Morrison, H., Curtis, H. and McDowell, T. 1966. Solvent effects on the photodimerization of coumarin. *J. Am. Chem. Soc.*, 88; 5415-5419.
- Moylan, C. R. 1994. Molecular hyperpolarizabilities of coumarin dyes. *Journal of Physical Chemistry*, 98(51); 13513-13516.
- Mugnier, J., Pouget, J., Bourson, J. and Valeur, B. 1985. Efficiency of intramolecular electronic energy transfer in coumarin bichromophoric molecules. *Journal of Luminescence*, 33(3); 273-300.
- Munshi, P., Venugopala, K. N., Jayashree, B. S. and Row, T. N. G. 2004. Concomitant polymorphism in 3-acetylcoumarin: Role of weak C-H...O C-H... $\pi$  Interactions. *Crystal Growth & Design*, 4(6); 1105-1107.
- Murase, S., Teramoto, M., Furukawa, H., Miyashita, Y. and Horie, K. 2003. Photochemically induced fluorescence control with intermolecular energy transfer from a fluorescent dye to a photochromic diarylethene in a polymer film. *Macromolecules*, 36(964-966); 964.

Murray, R. D. H., Mendez, J., Brown, S. A. 1982. The natural coumarins: Occurrence, chemistry and biochemistry. New York, John Wiley & Sons.

Narasimhan, N. S., Mali, R. S. and Barve, M. V. 1979. Synthetic Application of lithiation reactions; Part XIII. Synthesis of 3-phenylcoumarins and Their benzo derivatives synthesis, 906-909.

Natarajan, M., Manimaran, T. and Ramakrishnan, V. T. 1984. Synthesis of 3-arylcoumarins, thiocoumarins and carbostyrils. Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, 23(6); 529-534.

O'Kennedy, R. and Thornes, R. D. (1997). Coumarins biology, Applications and Mode of Action. England, John Wiley & Sons Ltd.

Obi, M., Morino, S. and Ichimura, K. 1999. Factors affecting photoalignment of liquid crystals induced by polymethacrylates with coumarin side chains. Chemistry of Materials, 11(3); 656-664.

Oh, J. K., Wu, J., Winnik, M. A., Craun, G. P., Rademacher, J. and Farwaha, R. 2002. Emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate in the presence of fluorescent dyes. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 40; 1594-1607.

Ohkawa, K., Shoumura, K., Yamada, M., Nishida, A., Shirai, H. and Yamamoto, H. 2001. Photoresponsive peptide and polypeptide systems, biodegradation of photocrosslinkable copolypeptide hydrogels containing L-ornithine and  $\delta$ -7-coumaryloxyacetyl-L-ornithine residues. Macromol. Biosci., 1; 149-156.

Othmer, K. (2001). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York, John Wiley & Sons, Inc. .

Palaniappan, S. and Sekhar, R. C. 2004. Synthesis of 7-hydroxy-4-methyl coumarin using polyaniline supported acid catalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 209; 117-124.

Palmans, A. R. A., Smith, P. and Weder, C. 1999. Polarizing energy transfer in photoluminescent conjugated polymers with covalently attached sensitizers. Macromolecules, 32; 4677-4685.

Palmer, M. H. 1967. The structure and reactions of heterocyclic compounds.

Pauly, H. and Lockemann, K. 1915. Methods of formation of monophenol ketones and a new synthesis of benzotetronic acid. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 48; 28-32.

Pechmann, H. V. 1884. Chem. Ber., 117; 929-936.

Pechmann, H. V. and Duisberg, C. 1883. Ber. Dtsh. Chem. Ges., 16; 2119-2128.



Peggy, S., Richard, S., Patrick, S. and Yonetatsu, M. 2006. Polymerizable copolymers for alignment layers E. P. Specification.

Perkin, W. H. 1868. On the artificial production of coumarin and formation of its homologues. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 21; 53-63.

Perkin, W. H. 1877. On the formation of coumarin and of cinnamic and of other analogous acids from the aromatic aldehydes. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 31; 388-427.

Peroni, E., Caminati, G., Baglioni, P., Nuti, F., Chelli, M. and Papini, A. M. 2002. A New lipophilic fluorescent probe for interaction studies of bioactive lipopeptides with membrane mode. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 12; 1731- 1734.

Potdar, M. K., Mohile, S. S. and Salunkhe, M. M. 2001. Coumarin synthesis via Pechmann condensation in Lewis acidic chloroaluminate ionic liquid. *Tetrahedron Letters*, 42; 9285-9287.

Potdar, M. K., Rasalkar, M. S., Mohile, S. S. and Salunkhe, M. M. 2005. Convenient and efficient protocols for coumarin synthesis via Pechmann condensation in neutral ionic liquids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235(1-2); 249-252.

Ramani, A., Chanda, B. M., Velu, S. and Sivasanker, S. 1999. One-pot synthesis of coumarins catalysis by the solid base, calcined Mg–Al hydrotalcite. *Green Chemistry*, 163-165.

Ramesh, P., Das, A. T., Mohandass, P. and Nagasathya, R. 2008. The structure of Hantzsch coumarin. *Indian Journal of Chemistry.*, 47B; 1447-1450.

Ranjan, A. 2010. Design, Synthesis and biological activity of substituted 2H - benzopyran-2-one derivative,. *Pharmaceutical Chemistry. Karnataka, Rajiv Gandhi University of Health Sciences*: 112.

Rao, Y. V. S., Kulkarni, S. J., Subrahmanyam, M. and Rao, A. V. R.1993.A novel acylative cyclization reaction of phenol over modified Y zeolites. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 18; 1456-1457.

Raschig, F. (1909). *Verfahren zur Derstellung von Coumarin*.

Reddy, B. M., Reddy, V. R. and Giridhar, D. 2001. Synthesis of coumarins catalyzed by eco-friendly W/ZRO<sub>2</sub> solid acid catalyst. *Synth. Commun.*, 31; 3603–3607.

Reddy, N. S., Mallireddigari, M. R., Cosenza, S., Gumireddy, K., Bell, S. C., Reddy, P. and Reddy, M. V. 2004. Synthesis of new coumarin 3-(N-aryl) sulfonamides and their anticancer activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14(14);4093-4097.

Reformatsky.1887 *Ber.*,20; 1210.

Robertson, A., Sandrock, W. F. and Henry, C. B. 1931. Hydroxy-carbonyl Compounds. Part V. The preparation of coumarins and 1 : 4 -pyrones from Phenol, p-cresol, quinol, and a-naphthol. J. Chem. Soc., 2426-2432.

Romanelli, G. P., Bennardi, D., Ruiz, D. M., Baronetti, G., Thomas, H. J. and Autino, J. C. 2004. A solvent-free synthesis of coumarins using a Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst. Tetrahedron Letters, 45; 8935-8939.

Russell, A. and Frye, J. R. 1941. 2,6-Dihydroxyacetophenone. Org. Synth., 21; 22.

Saigo, K., Chen, Y., Yonezawa, N., Kanoe, T., Tachibana, K. and Hasegawa, M. 1986. Optically active polyamides having an (-)-anti head-to-head coumarin dimer component. 1. Synthesis, characterization, and optical properties. Macromolecules, 19; 1552-1558.

Saigo, K., Shiwaku, T., Hayashi, K., Fujioka, K., Sukegawa, M., Chen, Y., Yonezawa, N., Hasegawa, M. and Hashimoto, T. 1990. Macromolecules, 23; 2830.

Saigo, K., Yonezawa, N., Sekimoto, K., Hasegawa, M., Ueno, K. and Nakanishi, H. 1985. Bull. Chem. Soc. Jpn., 58; 1000.

Sato, K. and Amakasu, T. 1968. J. Org. Chem., 33; 2446.

Schadt, M., Seiberle, H. and Schuster, A. 1996. Optical patterning of multi-domain liquid crystal displays with wide viewing angles. Nature, 381; 212-215.

Scheimenenez. 1962. Chem. Ber., 95; 483.

Schmink, J. R., Holcomb, J. L. and Leadbeater, N. E. 2008. Use of raman spectroscopy as an in situ tool to obtain kinetic data for organic transformations. Chem. Eur. J., 14; 9943-9950.

Sener, B. and Mutlugil, A. 1987. Naturally occurring coumarins and their biological activities. Farmasotik Bilimler Dergisi, 12(2); 99-114.

Serin, J., Schultze, X., Adronov, A. and Fre'chet, J. M. J. 2002. Synthesis and Study of the Absorption and Luminescence Properties of Polymers Containing Ru(BpyMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>2+</sup> Chromophores and Coumarin Laser Dyes. Macromolecules, 35; 5396-5404.

Sethna, S. M. and Shah, N. M. 1944. The Chemistry of Coumarins. 36; 1-62.

Sethna, S. M., Shah, N. M. and Shah, R. C. 1938. Aluminium chloride, a new reagent for the condensation of  $\beta$ -ketonic esters with phenols. part I. The condensations of methyl  $\beta$ -resorcyate,  $\beta$ -resorcylic acid, and resacetophenone with ethyl acetoacetate. J. Chem. Soc., 228-232.

Shamsuddin, K. M. and Siddiqui, M. J. A. 1998. One-pot synthesis of 4-phenylcoumarins. J. Chem. Res. (Synopsis), 392-393.

- Shim, S. C., Jeong, B. M. and Paik, Y. H. 1992. Bull. Kor. Chem. Soc.,13; 684.
- Sibirtsev, V. S., Tolmachev, A. Y., Suslov, V. V., Garabadzhiu, A. V. and Traven, V. F. 2003. Dependence of fluorescence properties of compounds from psoralen, angelicin, and carbazole series on the character of their terminal substituents. russian journal of organic chemistry, 39(6); 881-889.
- Simmonis, H. and Remmert, P. 1914. Chem. Ber, 47; 2229.
- Simonis, H. 1915. 3-Methylcoumarin. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 48;1583-1585.
- Simpson, J. D. S., Henry. 1956. Reaction between cinnamic acid and phenols in presence of hydrochloric acid. Preparation of 3,4-dihydro-4-phenylcoumarins. journal of the Chemical Society, 1382 1386.
- Singer, L. A. and Kong, N. P. 1966. Vinyl Radicals. Stereoselectivity in Hydrogen Atom Transfer to Equilibrated Isomeric Vinyl Radicals. J. Am. Chem. Soc., 88; 5213-5219.
- Singh, A., Ma, D. C. and Kaplan, D. L. 2000. Enzyme-mediated free radical polymerization of styrene. Biomacromolecules,1; 592-596.
- Singh, S., Kanetkar, V. R., Sridhar, G., Muthuswamy, V. and Raja, K. 2003. Solid-state polymeric dye lasers. Journal of Luminescence, 101; 285–291.
- Singh, T. S., Rao, B. S. M., Mohan, H. and Mittal, J. P. 2002. A pulse radiolysis study of coumarin and its derivatives. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 153; 163–171.
- Smith, L. I. and Austin, F. L. 1942. The Reaction between quinones and enolates. XVI. Dibromo-o-xyloquinone and sodium malonic ester J. Am. Chem. Soc., 528-533
- Smith, L. I. and Byers, D. J. 1941. The Reaction between quinones and metallic enolates. XII. Dibromo-m-xyloquinone and sodium malonic ester J. Am. Chem. Soc. , 612-617
- Smith, L. I. and Denyes, R. O. 1936. The Reaction between duroquinone and sodium malonic ester. III. Reduction products J. Am. Chem. Soc., 304-309.
- Smith, L. I. and Dobrovolny, F. J. 1926. The Reaction Between Duroquinone And Sodium Malonic Esters. J. Chem. Am. Soc.,1693-1709.
- Smith, L. I. and Nichols, J. 1943. The reaction between quinones and metallic enolates. XVII. Dibromo-p-xyloquinone and sodiomalonic ester. J. Am. Chem. Soc.,1739-1747.
- Soine, T. O. 1964. Naturally occurring coumarins and related physiological activities. Journal of Pharmaceutical Sciences, 53(3); 231-264.

Song, A., Wang, X. and Lam, K. S. 2003. A convenient synthesis of coumarin-3-carboxylic acids via Knoevenagel condensation of Meldrum's acid with ortho-hydroxyaryl aldehydes or ketones. *Tetrahedron Letters*, 44(9); 1755-1758.

Sonn, A. 1918. *Chem. Ber.*, 51; 1829.

Sonn, A. 1918. 2-phenylcoumarins. 51; 821-827.

Specht, D. P., Martic, P. A. and Farid, S. 1982. A new class of triplet sensitizers. *Tetrahedron*, 38; 1203-1211.

Spino, C., Dodier, M. and Sotheeswaranaude, S. 1998. Anti-Hiv coumarins from calophyllum seed oil. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 8; 3475-3478).

Starčević, S. t., Brožič, P., Turk, S., Cesar, J. k., Lanišnik Rižner, T. and Gobec, S. 2010. Synthesis and biological evaluation of (6- and 7-phenyl) coumarin derivatives as selective nonsteroidal inhibitors of 17 $\beta$ -hydroxysteroid dehydrogenase type 1. *Journal of Medicinal Chemistry*, 54(1); 248-261.

Stathatos, E., Lianos, P., Stangar, U. L. and Orel, B. 2001. Study of laser action of coumarine-153 incorporated in sol-gel silica/poly(propylene oxide) nanocomposite gels. *Chem. Phys. Lett.*, 345; 381-385.

Sunitha, K., Balasubramanian, K. K. and Rajagopalan, K. 1985. Thermal rearrangement of  $\alpha$ -(aryloxy)methylacrylic acids: A facile synthesis of 3-methylcoumarins. *J. Org. Chem.*, 50; 1530-1531.

Takadate, A., Masuda, T., Murata, C., Tanaka, T., Irikura, M. and Goya, S. 1995. Fluorescence characteristics as novel fluorophores of methoxycoumarins. *Anal. Sci.*, 11; 97.

Tanaka, I., Inoue, Y., Ishii, N., Tanaka, K., Izumi, Y. and Okamoto, S. 2002. Selective heat-transfer dye diffusion technique using laser irradiation for polymer electroluminescent devices. *Displays*, 23; 249-253.

Taylor, R. T. and Cassell, R. A. 1982. Trimethylsilylketene: synthesis of coumarins via cyclization-elimination. *Synthesis*, 8; 672-673.

Tian, Y. Q., Akiyama, E., Nagase, Y., Kanazawa, A., Tsutsumi, O. and Ikeda, T. 2000. Liquid crystalline coumarin polymers, synthesis and properties of side-group liquid crystalline polymers with coumarin moieties. *Macromol. Chem. Phys.*, 201; 1640-1652.

Tian, Y. Q., Kong, X. X., Nagase, Y. and Iyoda, T. 2003. Photocrosslinkable liquid-crystalline block copolymers with coumarin units synthesized with atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41; 2197-2206.

Tlenkopatchev, M. A., Fomine, S., Fomina, L., Gavino, R. and Ogawa, T. 1997. *Polym. J.*, 29; 622.

Traven, V. F. 2004. New Synthetic routes to furocoumarins and their analogues. *ChemInform*, 35(48).

Traven, V. F., Podhaluzina, N. Y., Vasilyev, A. V. and Manaev, A. V. 2000. Unusual Fries rearrangement of 7-acyloxyquinolin-2-ones- A new way to linear and angular furoquinolin-2-ones. *Arkivoc*, 6; 931-938.

Trenor, S. R., Shultz, A. R., Love, B. J. and Long, T. E. 2004. Coumarins in polymers: From light harvesting to photo-cross-linkable Tissue Scaffolds. *Chemical Reviews*, 104; 3059-3077.

Vijesh, A. M., Isloor, A. M., Prabhu, V., Ahmad, S. and Malladi, S. 2010. Synthesis, characterization and anti-microbial studies of some novel 2,4-disubstituted thiazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 ; 5460-5464.

Wang, C. J., Hsieh, Y. J., Chu, C. Y., Lin, Y. L. and Tseng, T. H. 2002. Inhibition of cell cycle progression in human leukemia HL-60 cells by esculetin. *Cancer Letters*, 183; 163-168.

Weiss, R. and Kratz, A. 1929. New syntheses of coumarin derivatives. II. *Monatshefte fuer Chemie* 51 ; 386-396.

Weiss, R. and Merksammer, E. 1928. New synthesis of coumarin derivatives. . *Monatshefte fuer Chemie*, 50; 115-122.

Wheelock, C. 1959. The Fluorescence of some coumarins. *J. Am. Chem. Soc.*, 81; 1348-1352.

Williams, J. L. R., Specht, D. P. and Farid, S. 1983. Ketocoumarins as photosensitizers and photoinitiators. *Polym. Eng. Sci.*, 23; 1022-1024.

Wolfbeis, O. S., Fuerlinger, E., Kroneis, H. and Marsoner, H. 1983. Fluorimetric analysis. 1. A study on fluorescent indicators for measuring near neutral ("physiological") pH values. *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 314(2); 119-124.

Woods, L. L. and Sapp, J. 1962. A New one-step synthesis of substituted coumarins. *J. Org. Chem.*, 27; 3703-3705.

Yamamoto, H., Kitsuki, T., Nishida, A., Asada, K. and Ohkawa, K. 1999. Photoresponsive peptide and polypeptide systems. 13. Photoinduced cross-linked gel and biodegradation properties of copoly(L-lysine) Containing  $\epsilon$ -7-Coumaryloxyacetyl-L-lysine residues. *Macromolecules* 32; 1055-1061.

Yang, Y. Y., Feng, S. J., Li, C. D., Lao, L., Wang, S. F., Huang, T., W. and Gong, Q. H. 2002. Two-photon Microstructure-polymerization Initiated By A Coumarin Derivative, Titanocene and N-phenylglycine System. *J. Photopolym. Sci. Technol.* ,15; 83-87.

Yavari, I., Hekmat-Shoar, R. and Zonouzi, A. 1998. A New and efficient route to 4-carboxymethylcoumarins mediated by vinyltriphenylphosphonium salt. *Tetrahedron Lett.*, 39; 2391-2392.

Yonezawa, N., Yoshida, T. and Hasegawa, M. 1983. Symmetric and asymmetric photocleavage of the cyclobutane rings in head-to-head coumarin dimers and their lactone-opened derivatives. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1083-1086.

Yongyuan, Y., Shujing, F., Chengde, L., Le, L., Shufeng, W., Wentao, H. and Qihuang, G. 2002. Two-photon microstructure-polymerization Initiated by a coumarin Derivative, Titanocene and N-phenylglycine System. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 15; 83-87.

Yourick, J. J. and Bronaugh, R. L. 1997. Percutaneous absorption and metabolism of coumarin in human and rat skin. *J. Appl. Toxicol.*, 17(3); 153-158.

Zhang, R. F., Zheng, H. P. and Shen, J. C. 1999. A new coumarin derivative used as emitting layer in organic light-emitting diodes. *Synth. Met.*, 106; 157-160.

Zhuravel, I. O., Kovalenko, S. M., Vlasov, S. V. and Cher, V. P. 2005. Solution-phase synthesis of a combinatorial library of 3-[4-(Coumarin-3-yl)-1,3-thiazol-2-ylcarbamoyl]propanoic acid amides. *Molecules*, 10; 444-456.

Ziegler, E. and Kappe, T. 1964. New indigo synthesis. *Angewandte Chemie*, 76(22); 921.

## **EKLER**

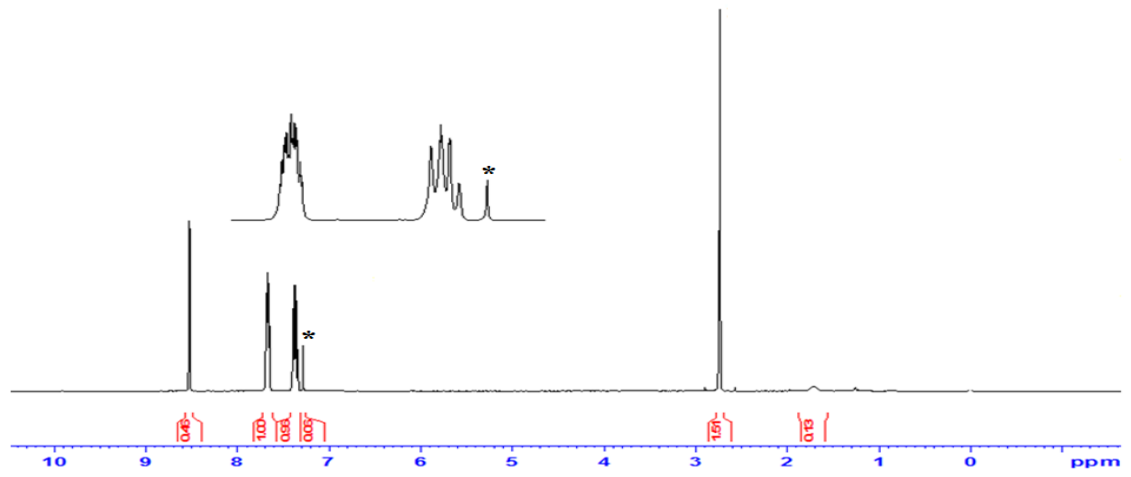
### **SENTEZLENEN BİLEŐIKLERE AİT**

**FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>13</sup>C-APT NMR SPEKTRUMLARI ve TGA**

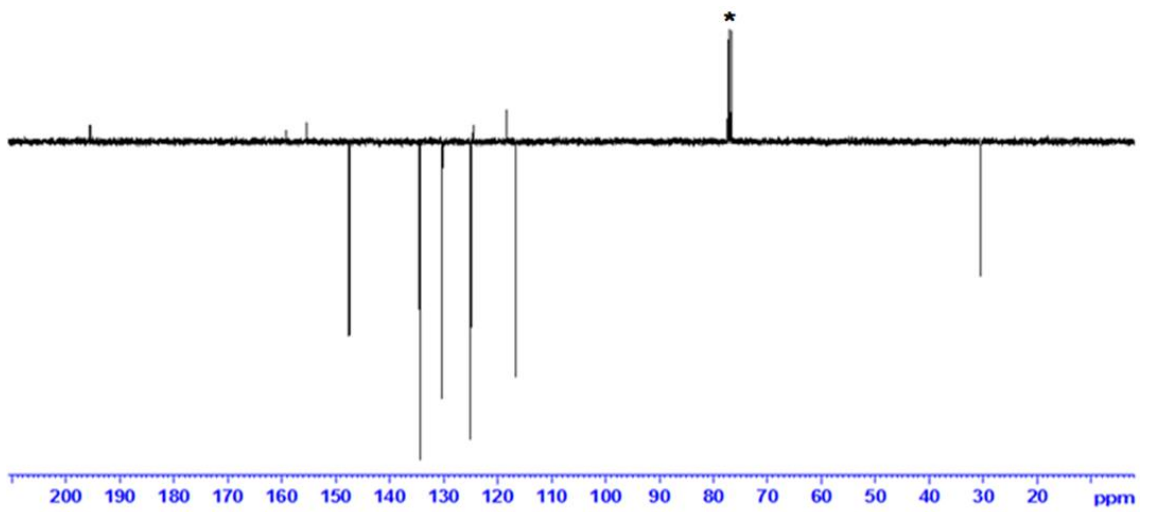
### **EĞRİLERİ**



Şekil 6.1 3-asetil-2H-kromen-2-on (1) FT-IR spektrumu

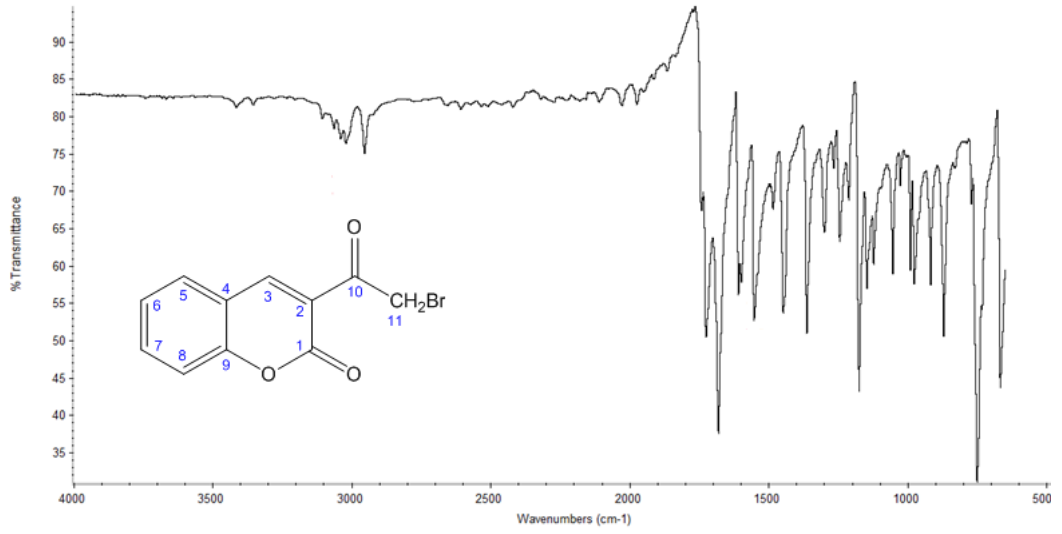


Şekil 6.2 3-asetil-2H-kromen-2-on (1)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

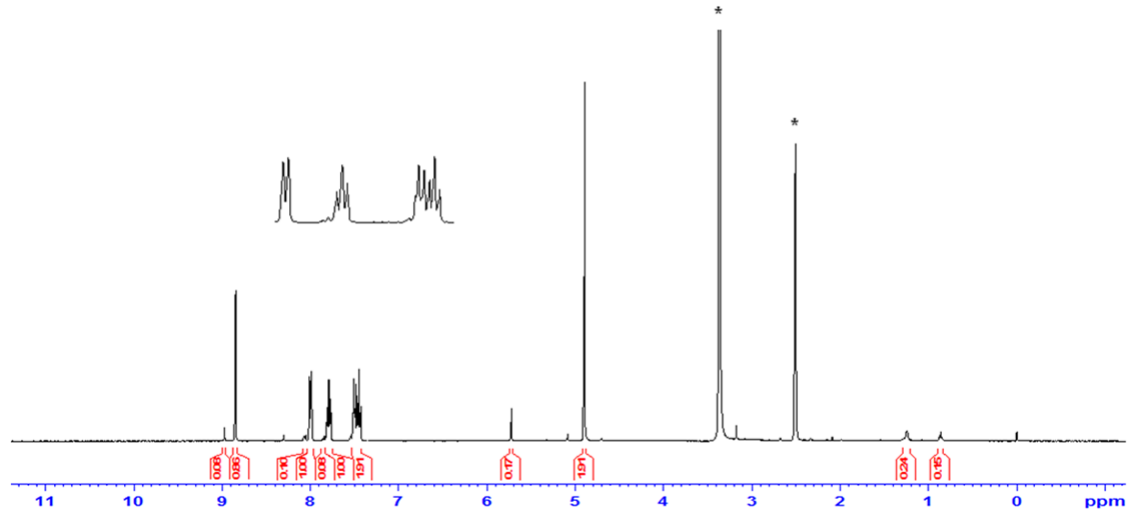


Şekil 6.3 3-asetil-2H-kromen-2-on (1)  $^{13}\text{C}$ -APT NMR spektrumu

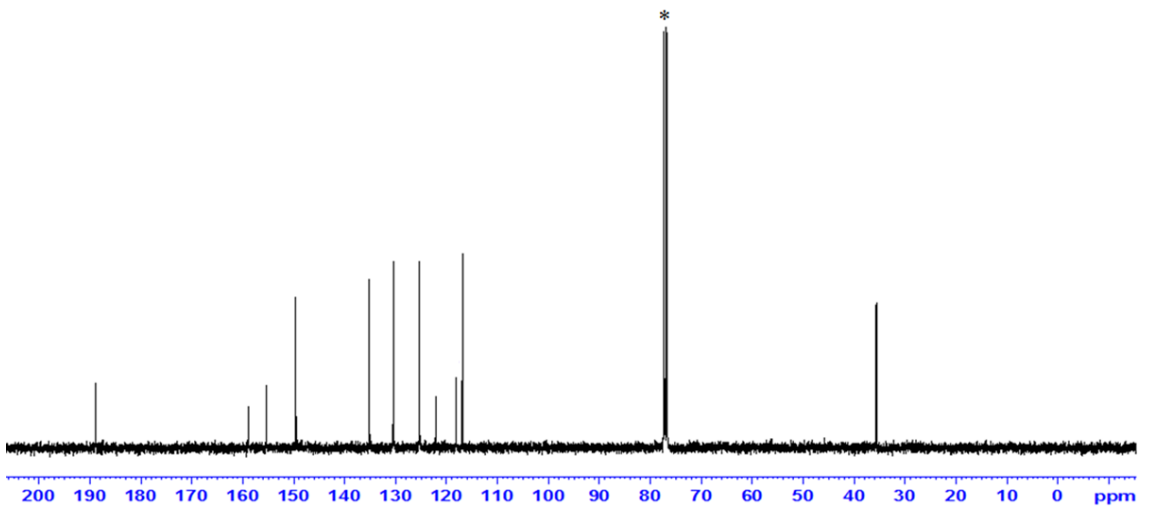




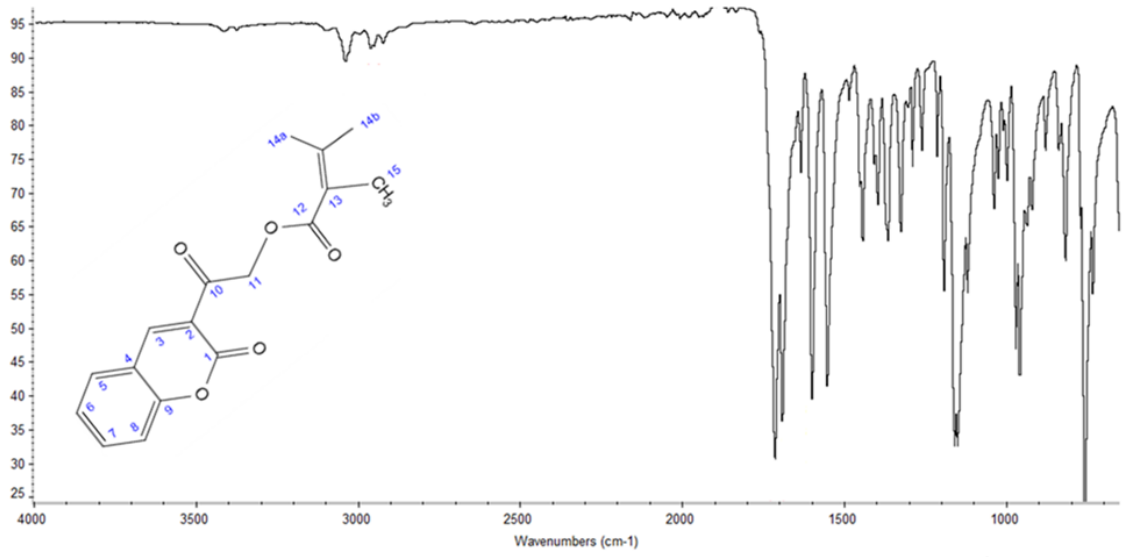
Şekil 6.4 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2) FT-IR spektrumu



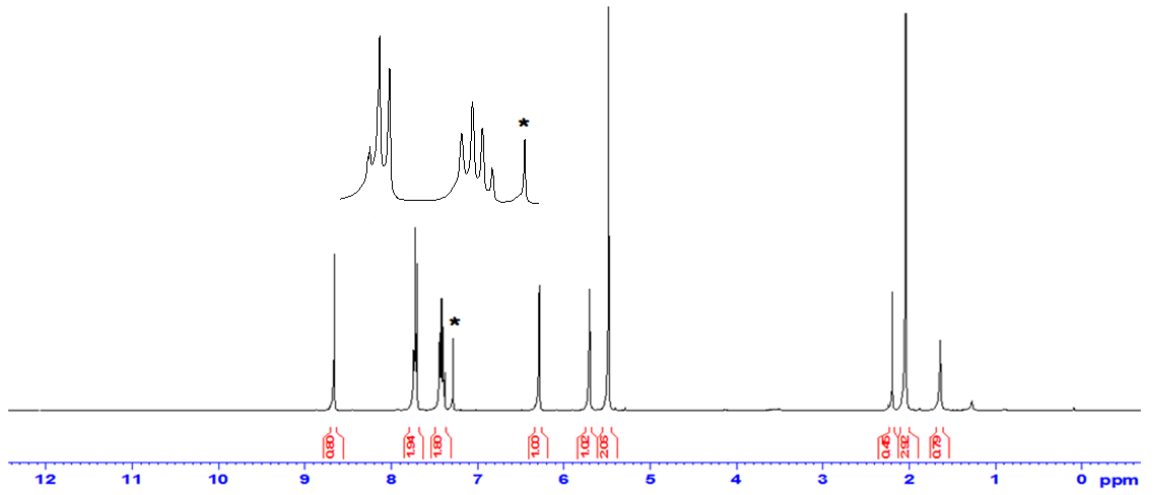
Şekil 6.5 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



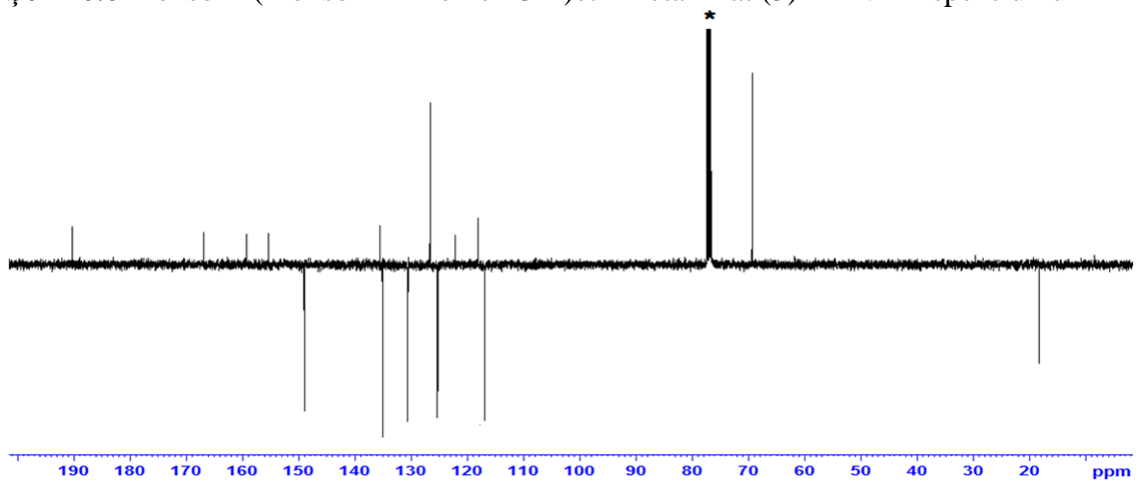
Şekil 6.6 3-(2-bromoasetil)-2H-kromen-2-on (2)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



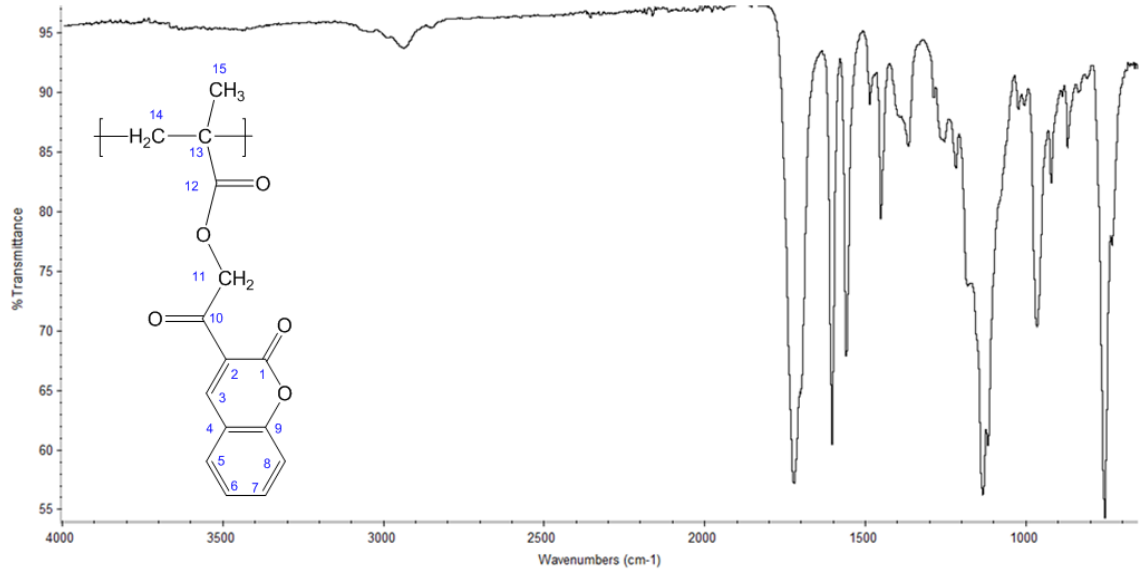
Şekil 6.7 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3) FT-IR spektrumu



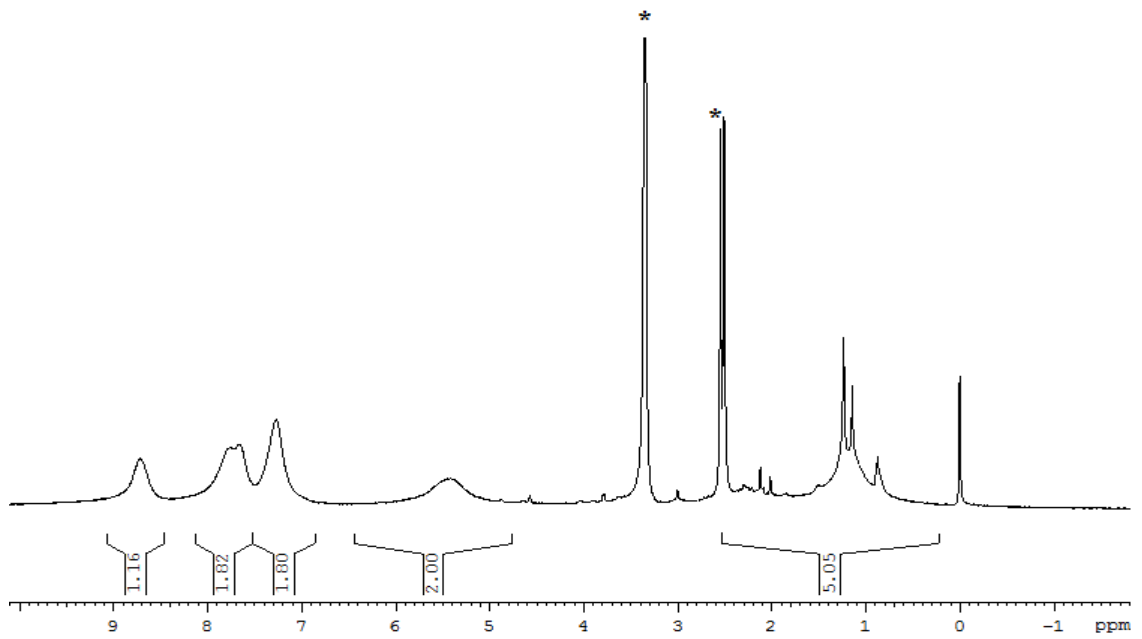
Şekil 6.8 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



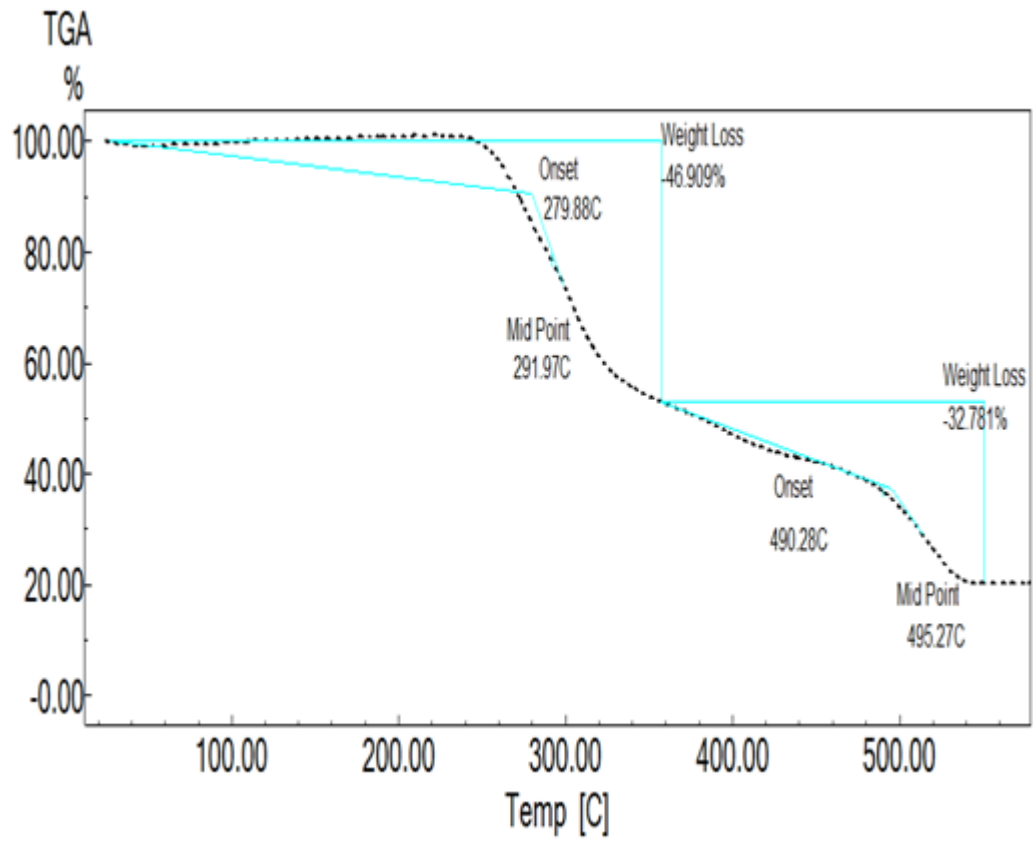
Şekil 6.9 2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat (3)  $^{13}\text{C}$ -APT NMR spektrumu



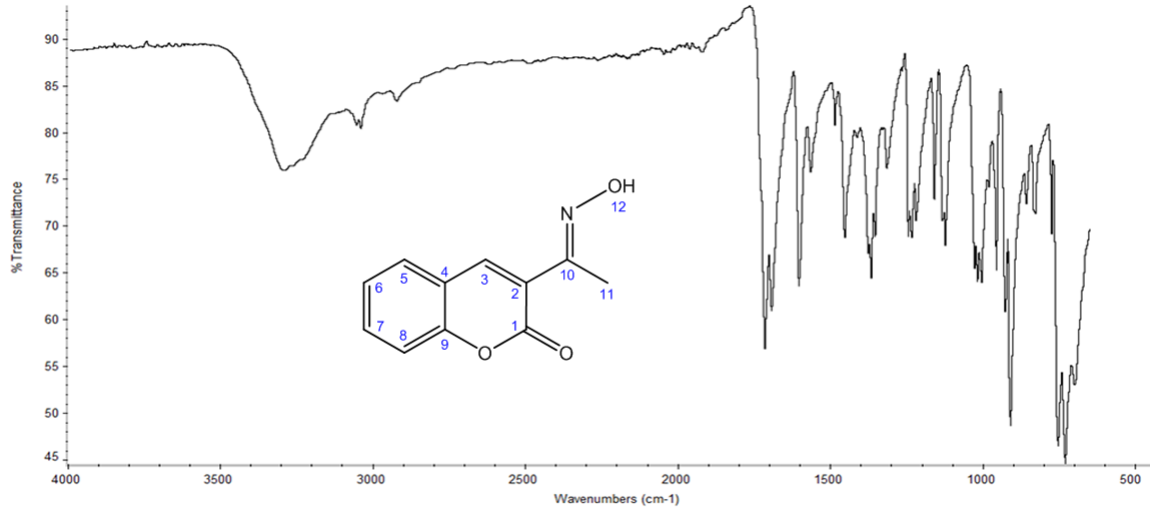
Şekil 6.10 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4) FT-IR spektrumu



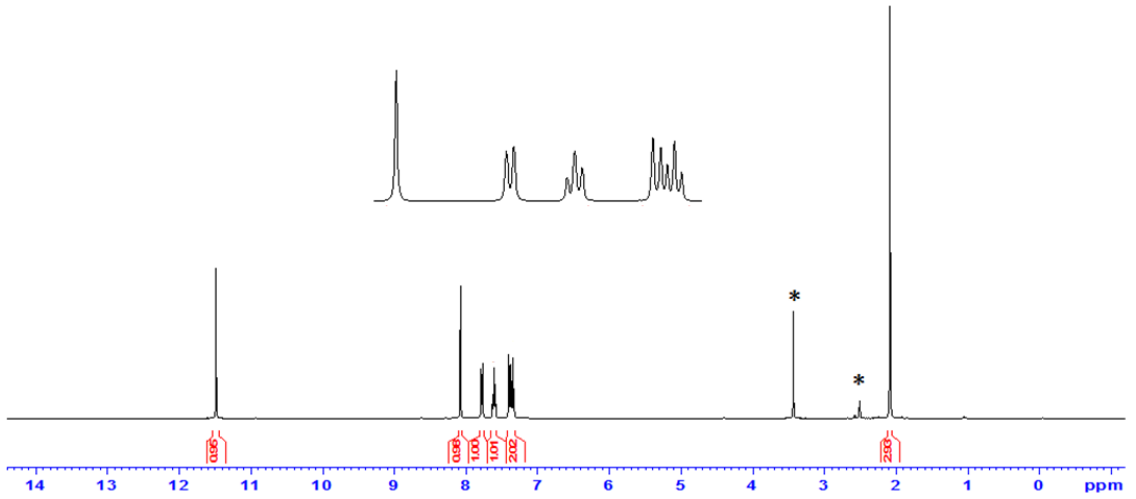
Şekil 6.11 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



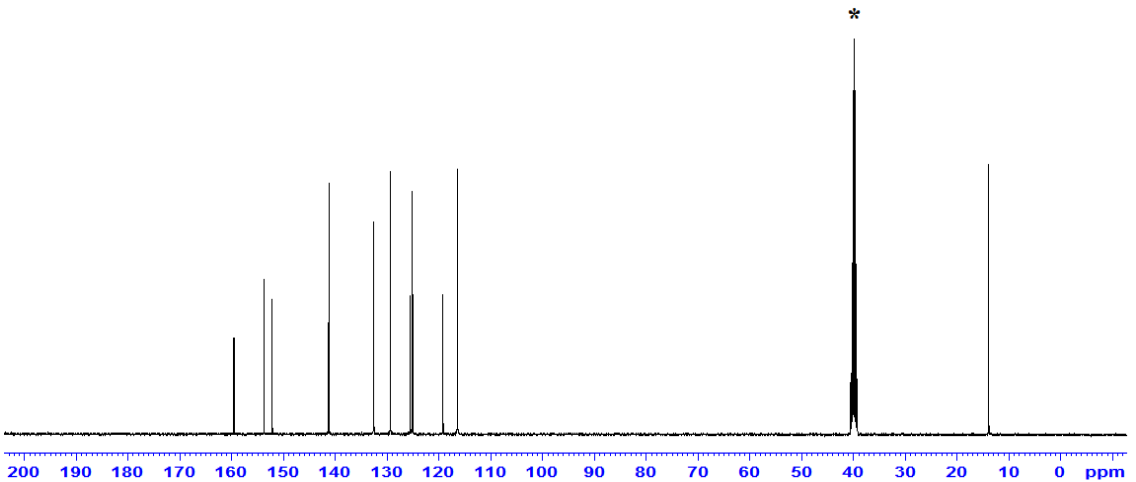
Şekil 6.12 Poli(2-okso-2-(2-okso-2H-kromen-3-il)etil metakrilat) (4) TGA eğrisi



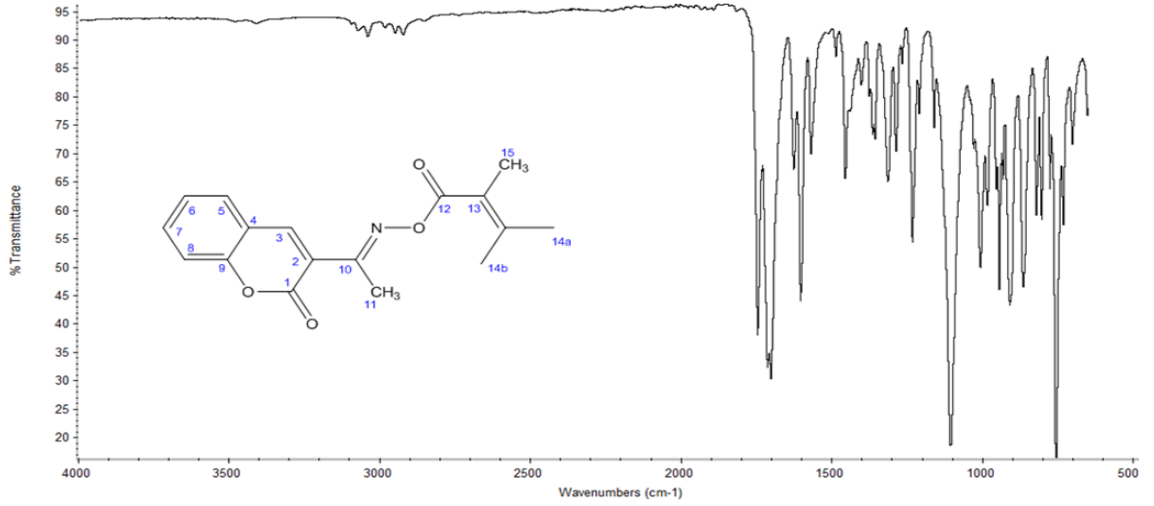
Şekil 6.13 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) FT-IR spektrumu



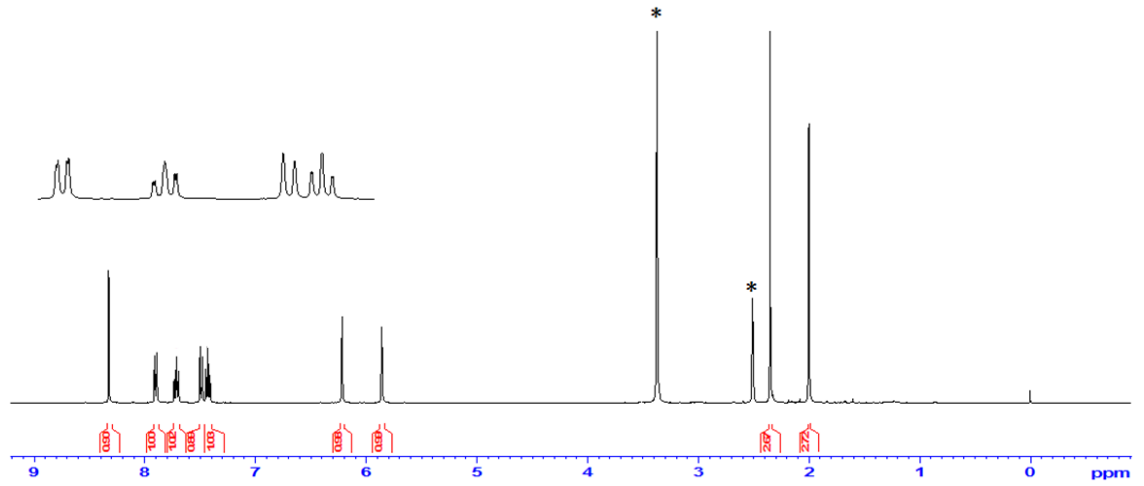
Şekil 6.14 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



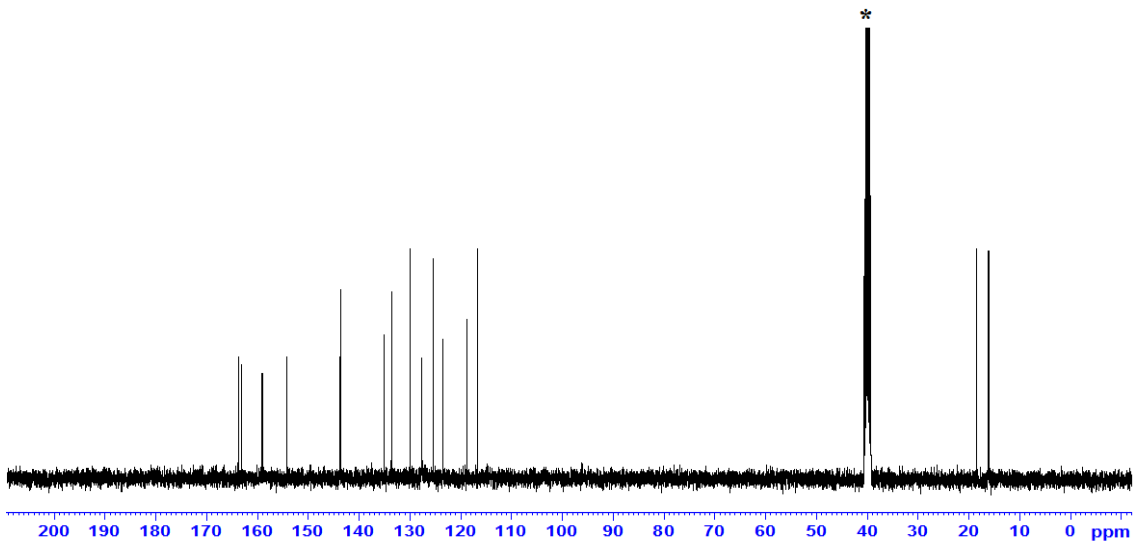
Şekil 6.15 3-[(1)-1-(hidroksimino)etil]-2H-kromen-2-on (5) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



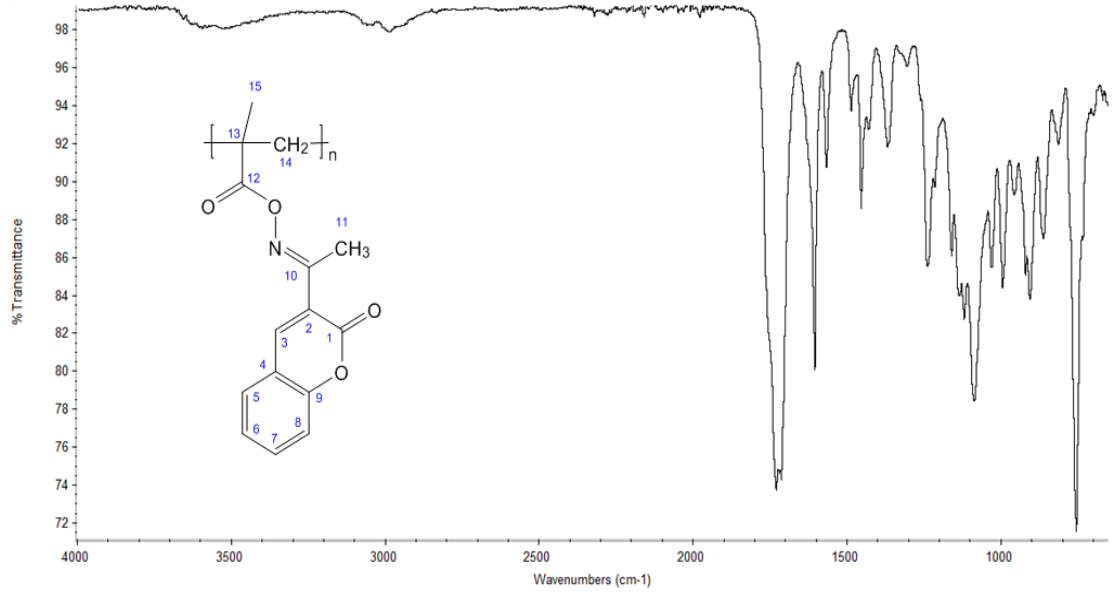
Şekil 6.16 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6) FT-IR spektrumu



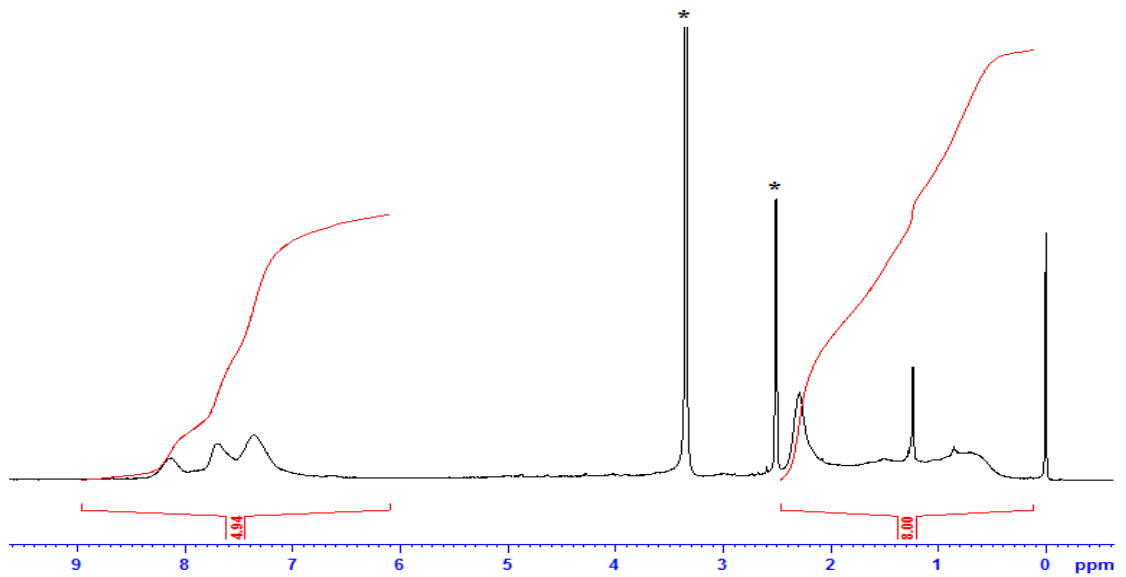
Şekil 6.17 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



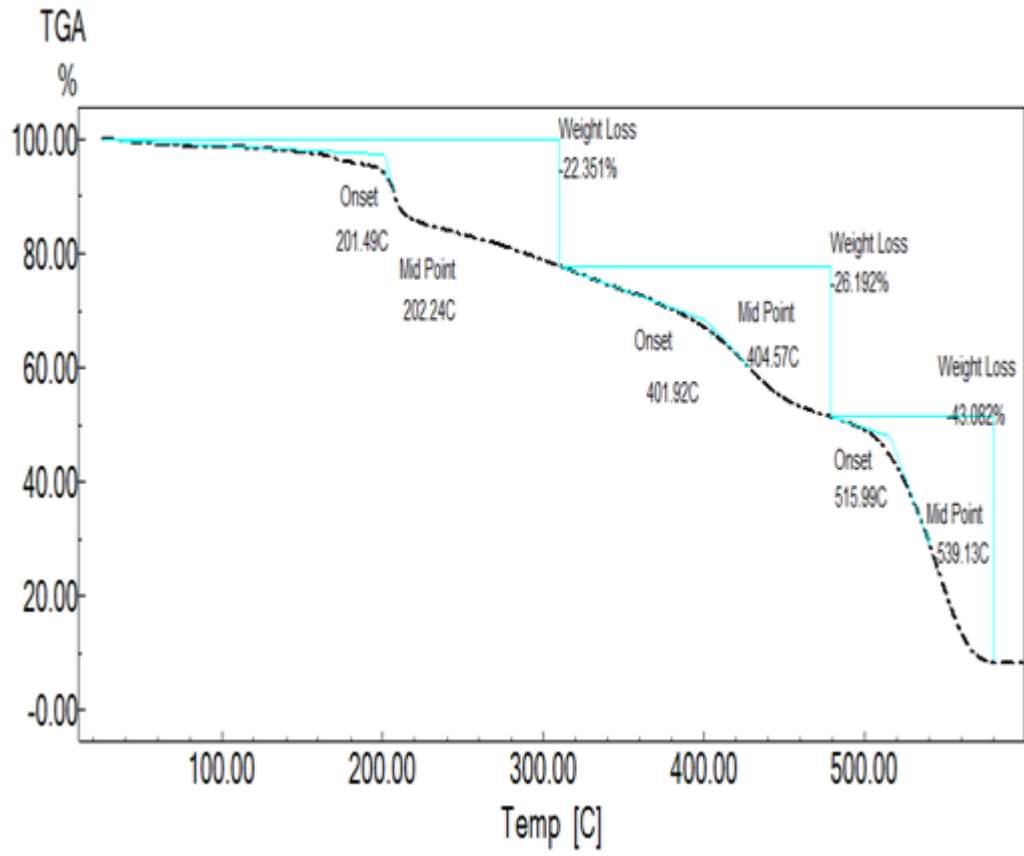
Şekil 6.18 3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on (6)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 6.19 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) FT-IR spektrumu

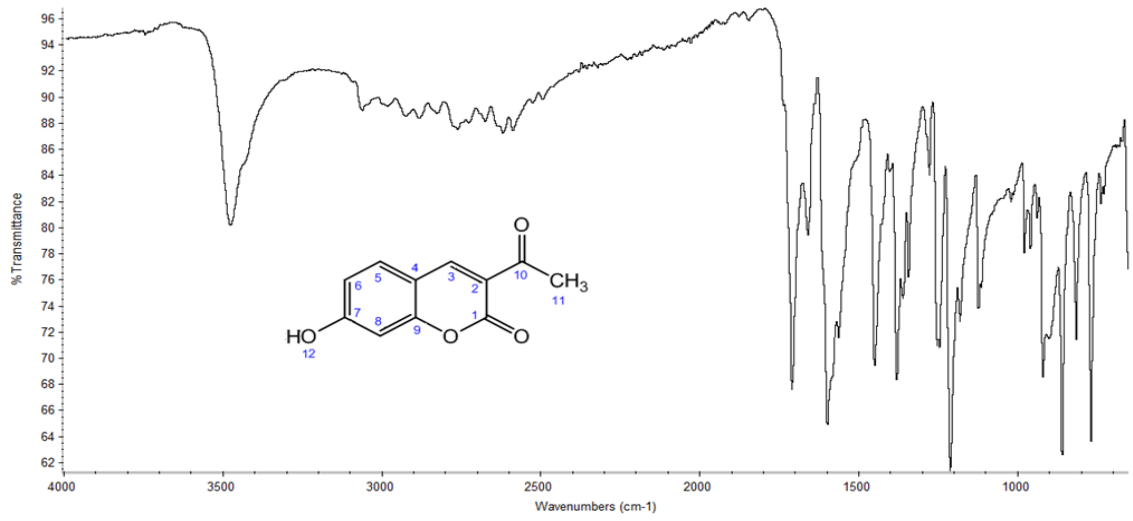


Şekil 6.20 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

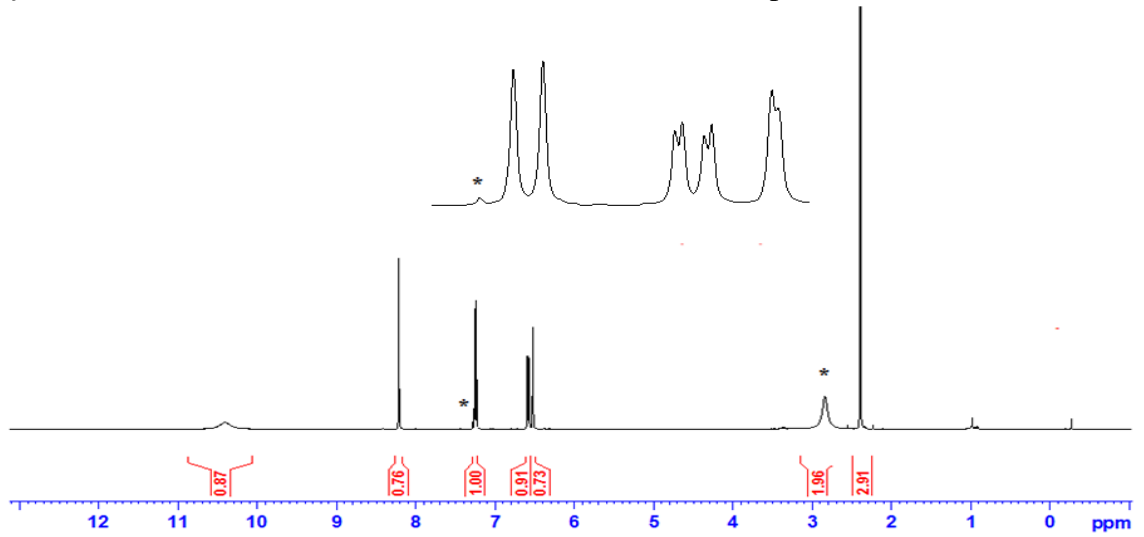


Şekil 6.21 Poli(3-[1-(metakriloiloksimino)etil]-2H-kromen-2-on) (7) TGA eğrisi

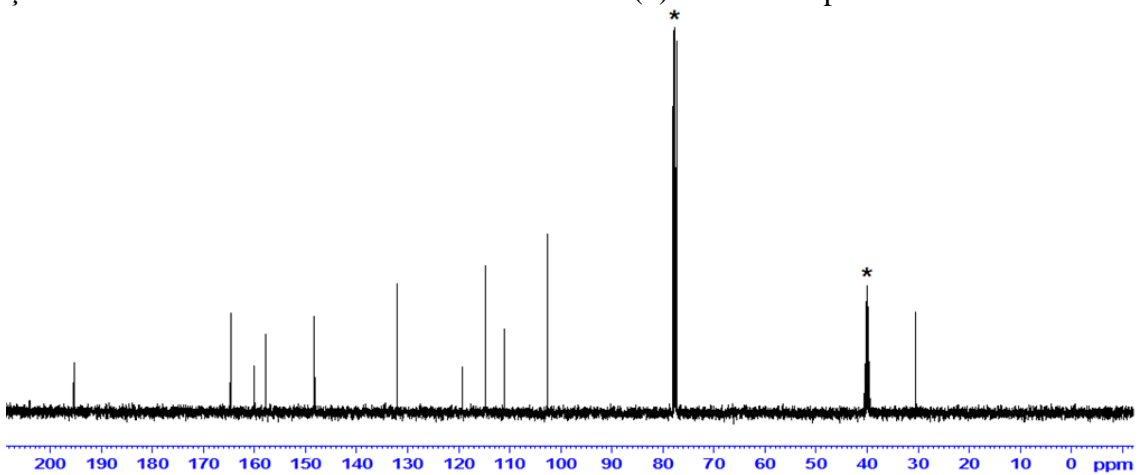




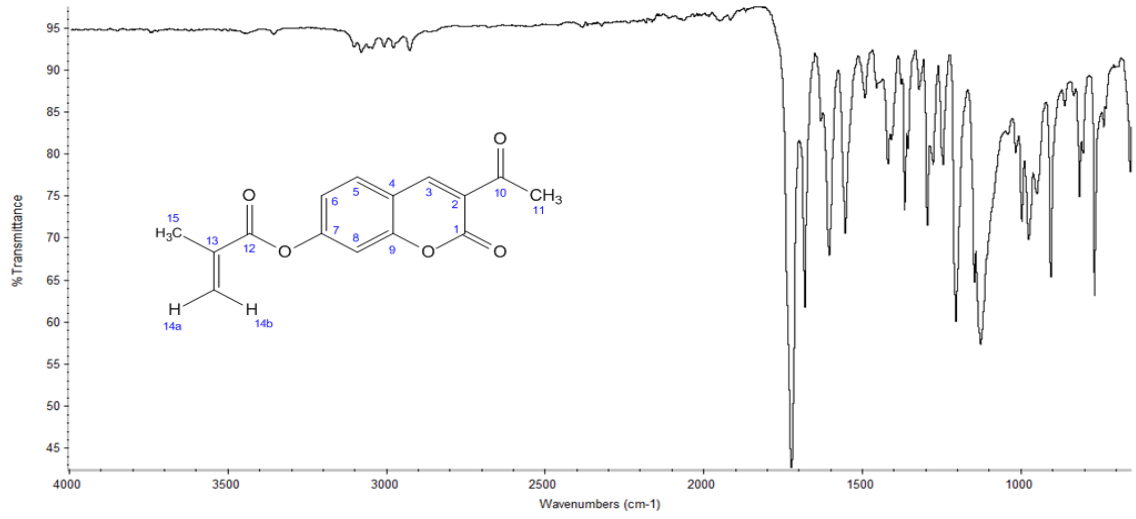
Şekil 6.22 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8) FT-IR spektrumu



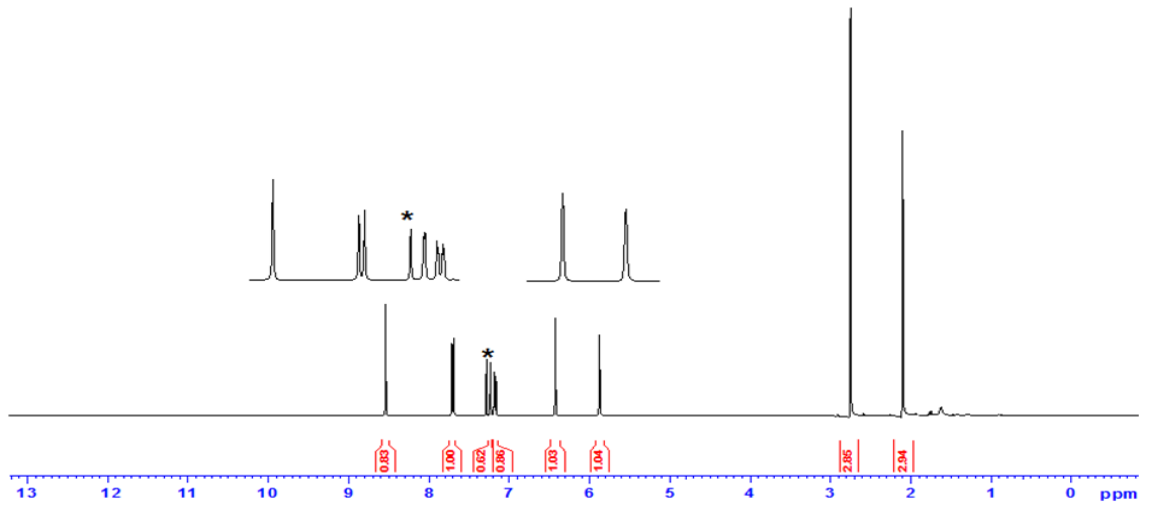
Şekil 6.23 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



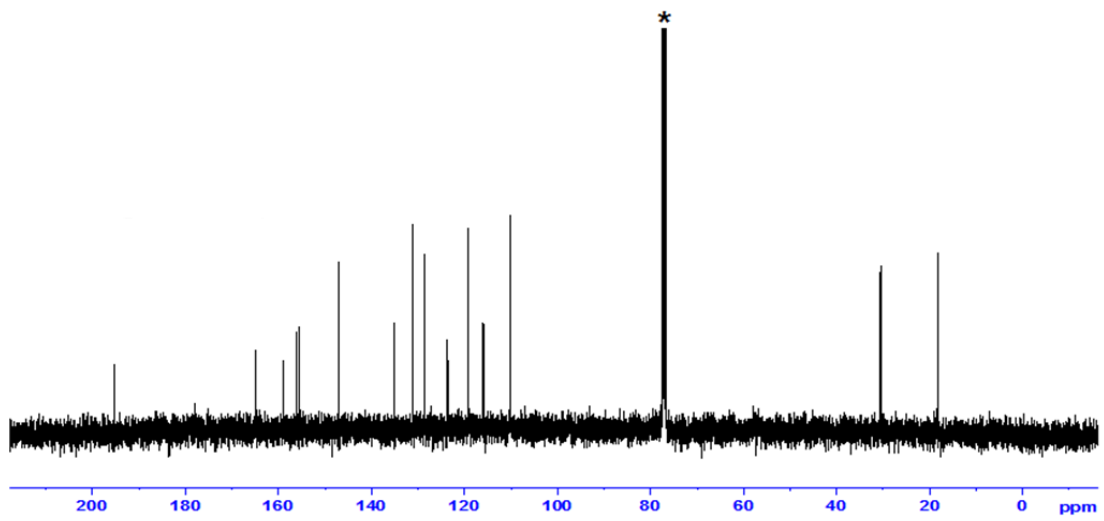
Şekil 6.24 3-asetil-7-hidroksi-2H-kromen-2-on (8)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



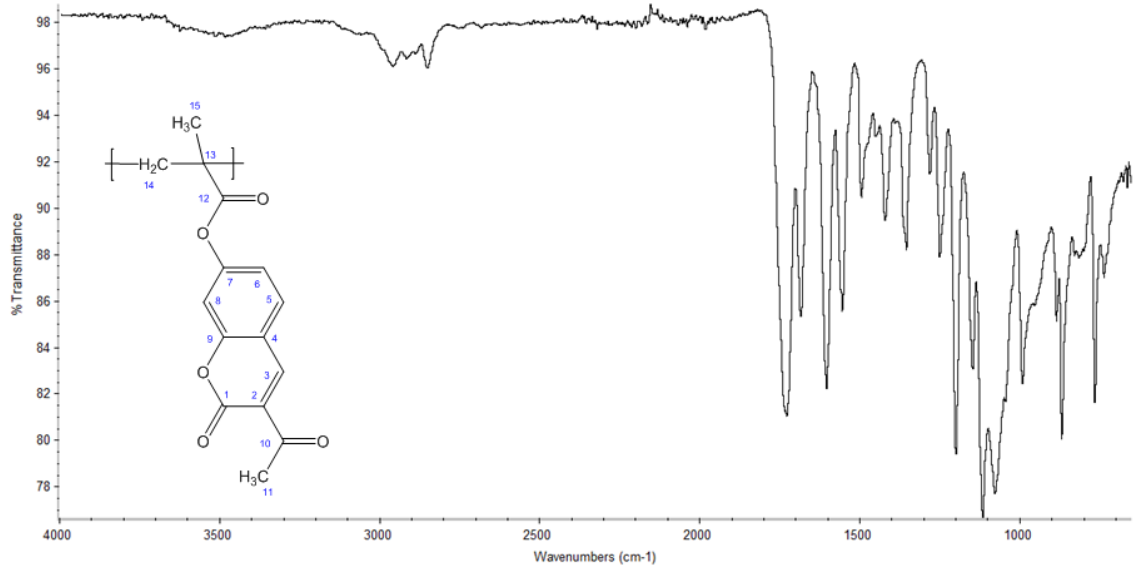
Şekil 6.25 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) FT-IR spektrumu



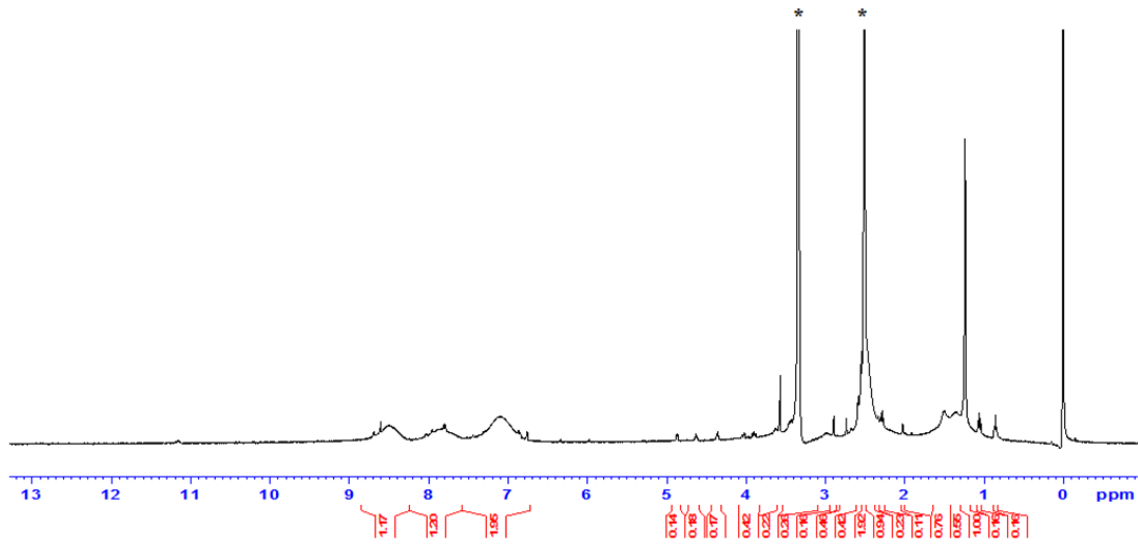
Şekil 6.26 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



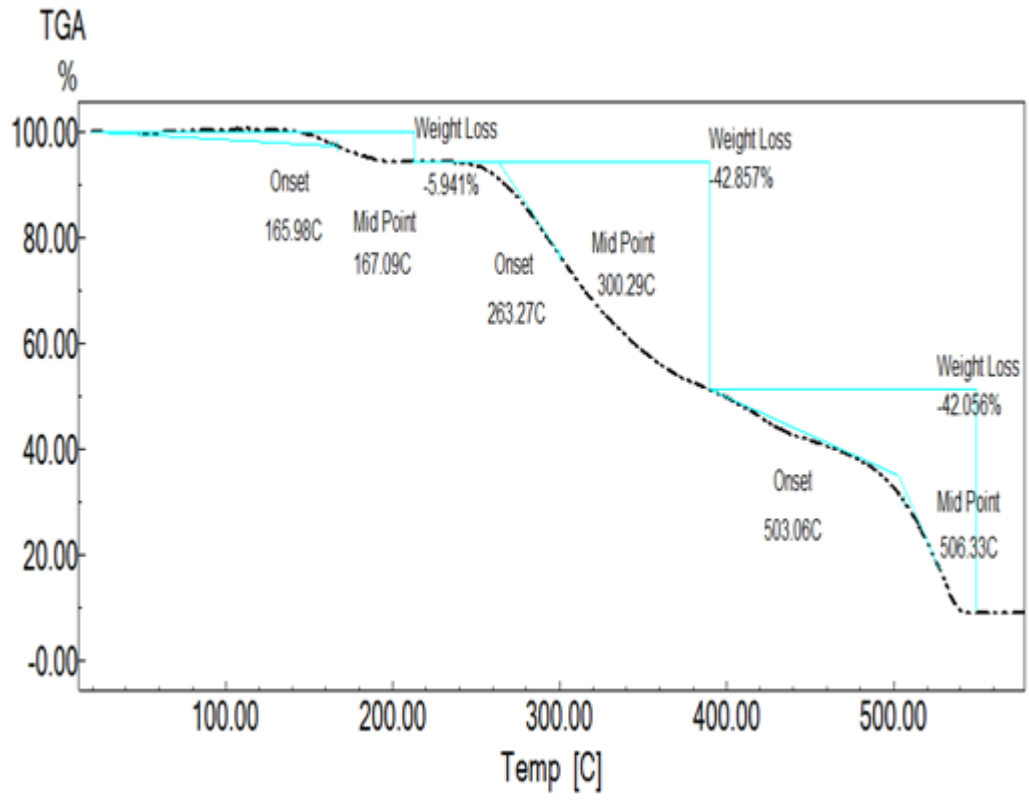
Şekil 6.27 3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat (9) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



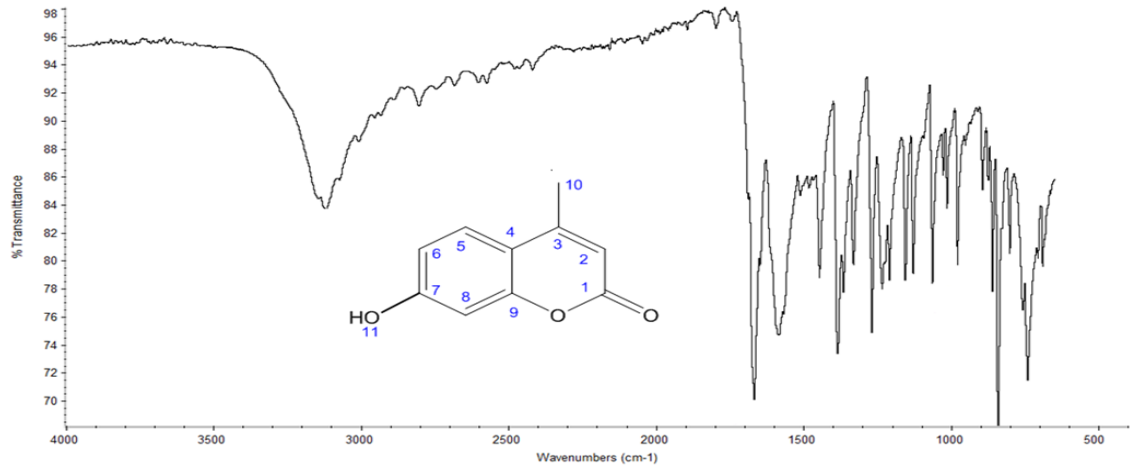
Şekil 6.28 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) FT-IR spektrumu



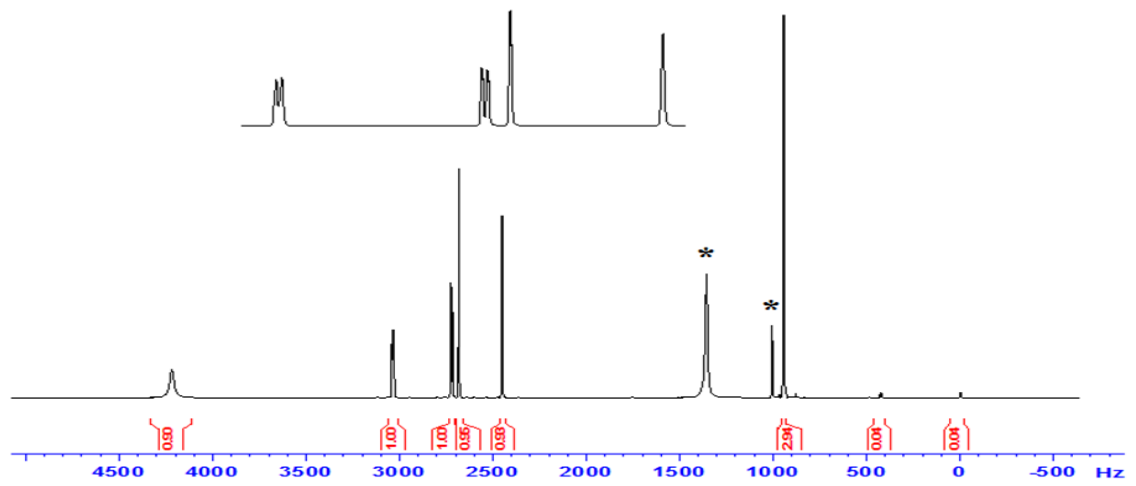
Şekil 6.29 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



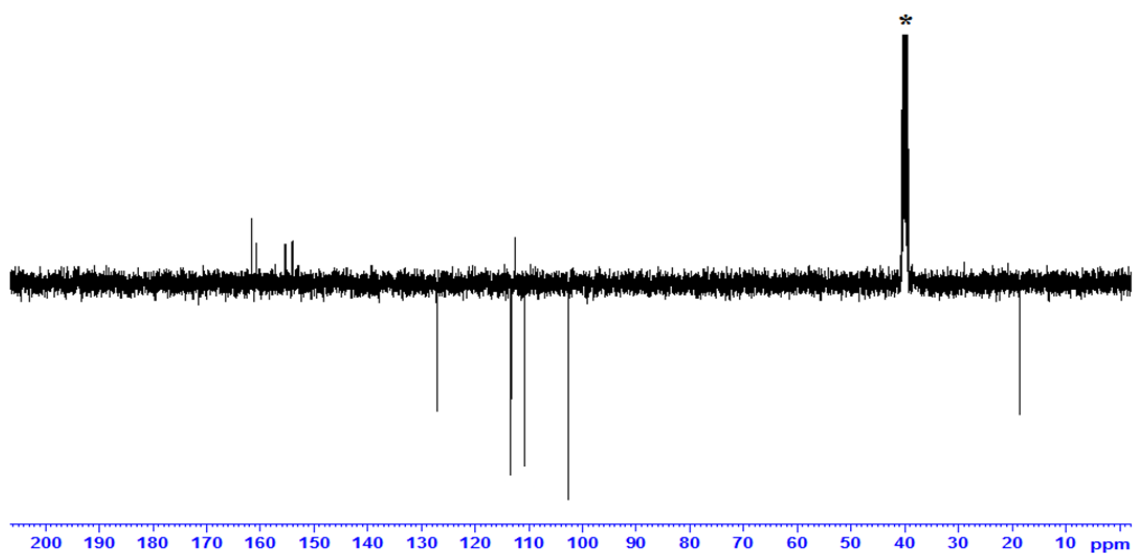
Şekil 6.30 Poli(3-asetil-2-okso-2H-kromen-7-il metakrilat) (10) TGA eğrisi



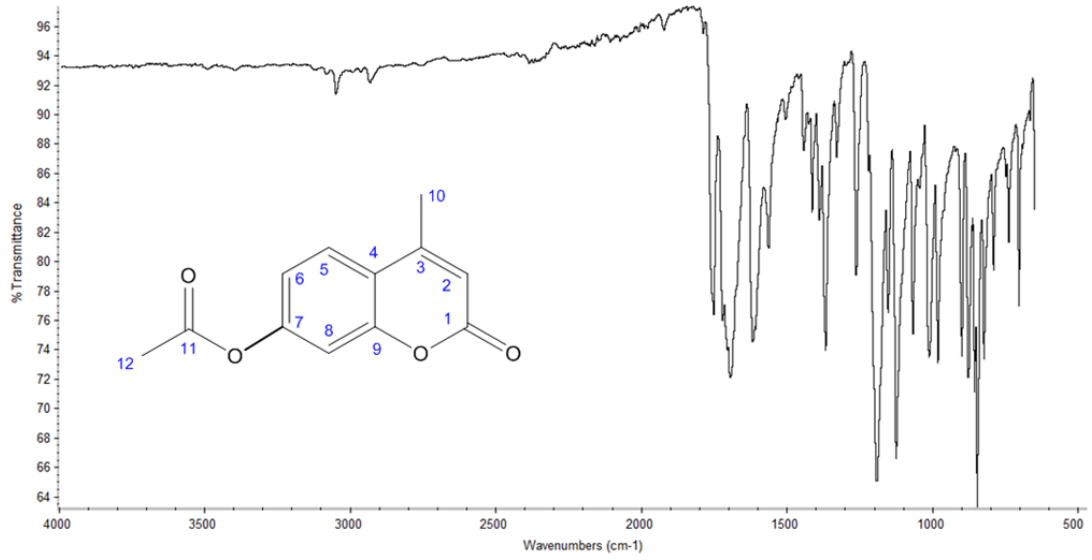
Şekil 6.31 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11) FT-IR spektrumu



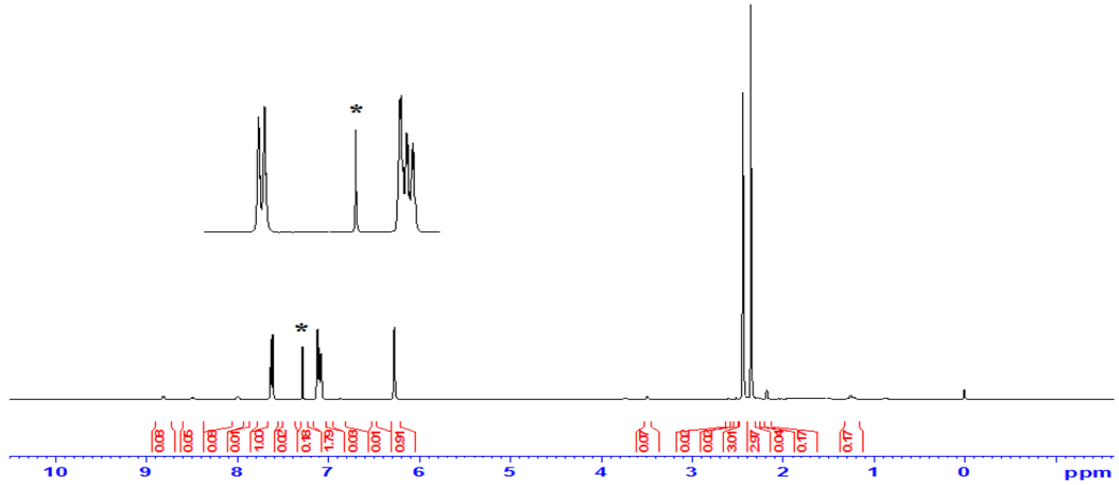
Şekil 6.32 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



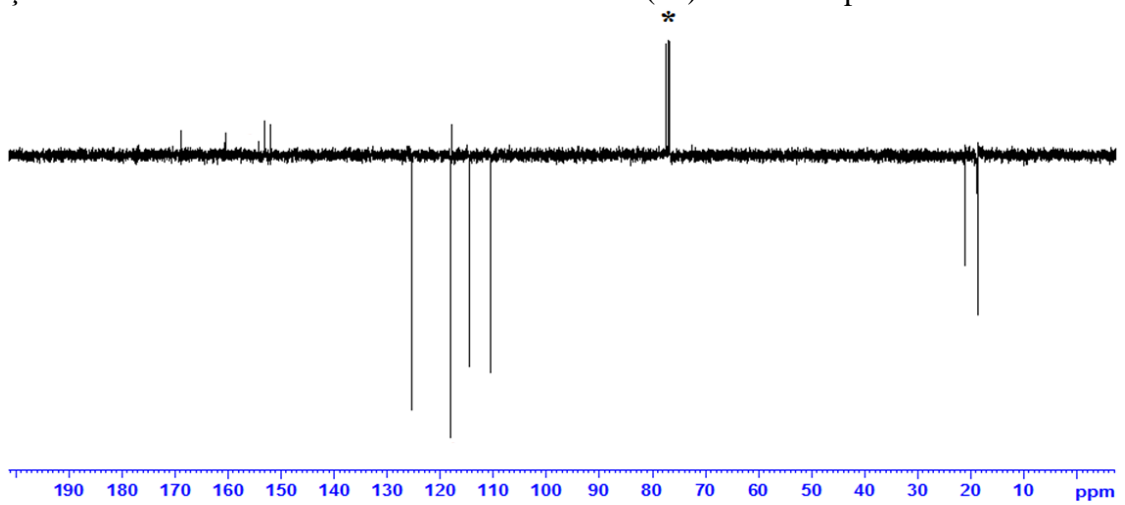
Şekil 6.33 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (11)  $^{13}\text{C}$ -APT NMR spektrumu



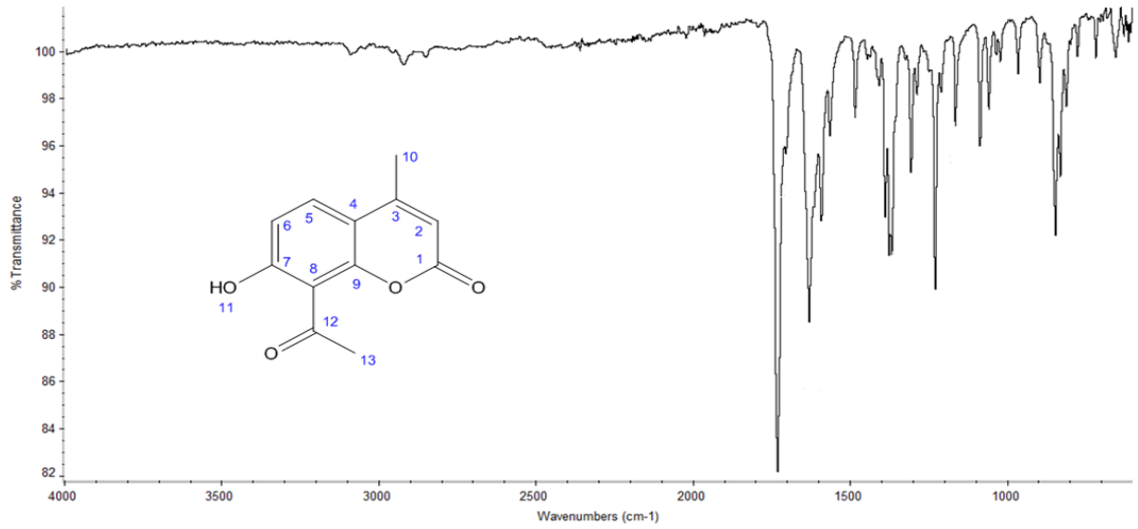
Şekil 6.34 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) FT-IR spektrumu



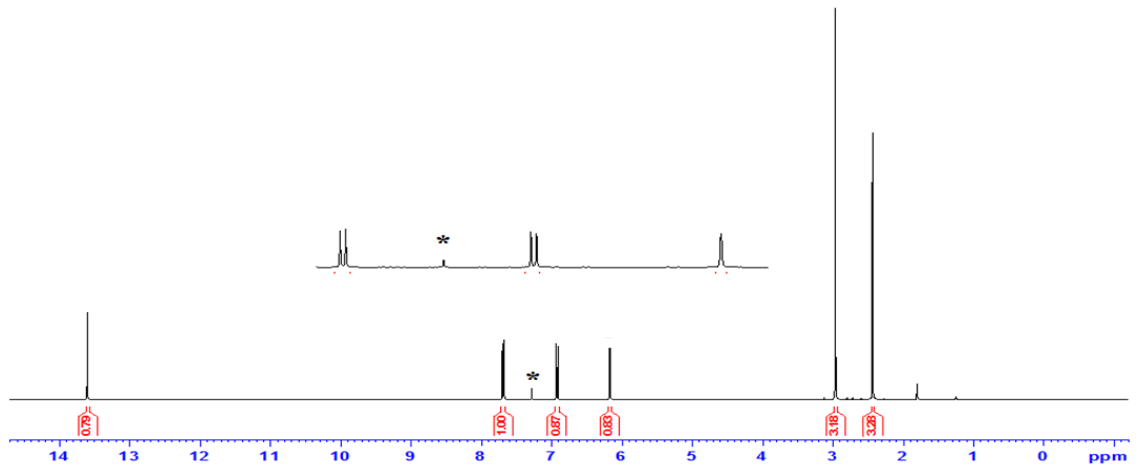
Şekil 6.35 4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il asetat (12) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



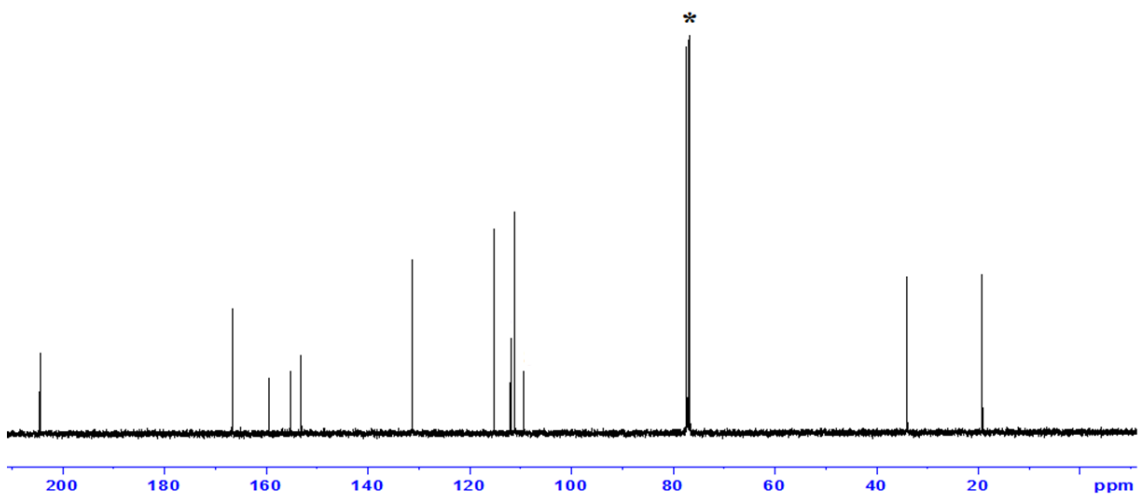
Şekil 6.36 4-metil-2-oxo-2H-kromen-7-il asetat (12) <sup>13</sup>C-APT NMR spektrumu



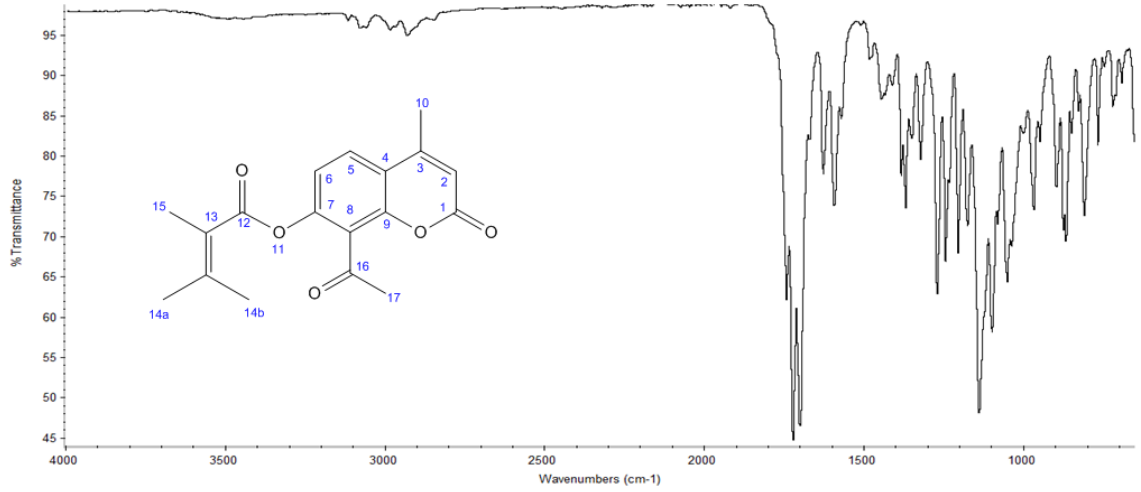
Şekil 6.37 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) FT-IR spektrumu



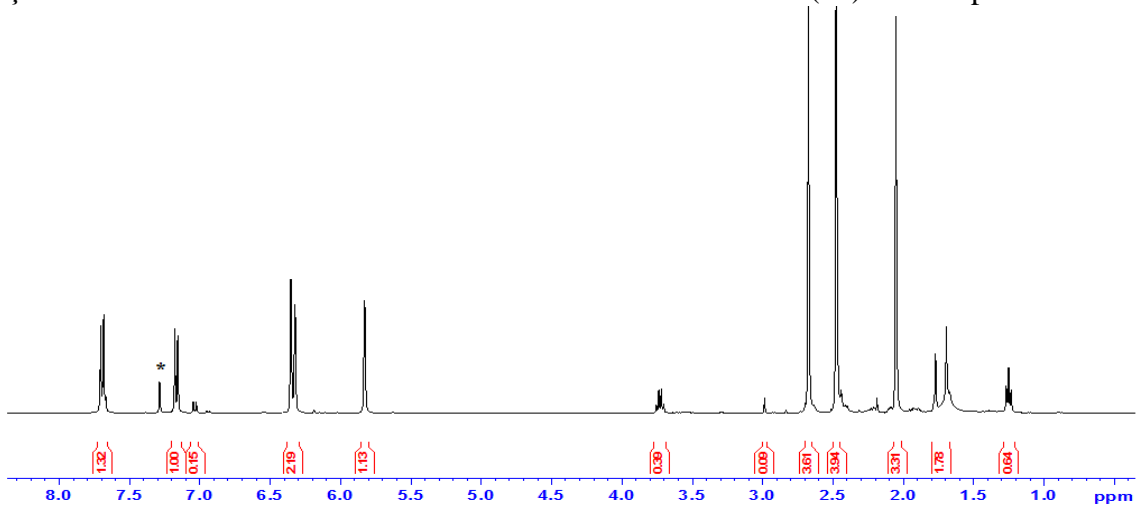
Şekil 6.38 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



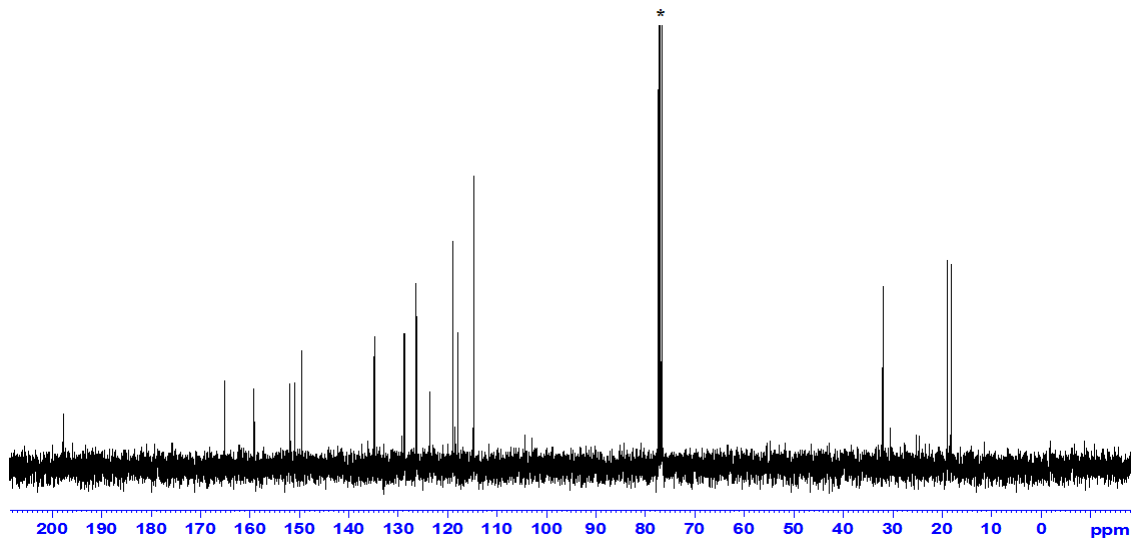
Şekil 6.39 8-asetil-7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (13) <sup>13</sup>C- NMR spektrumu



Şekil 6.40 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) FT-IR spektrumu

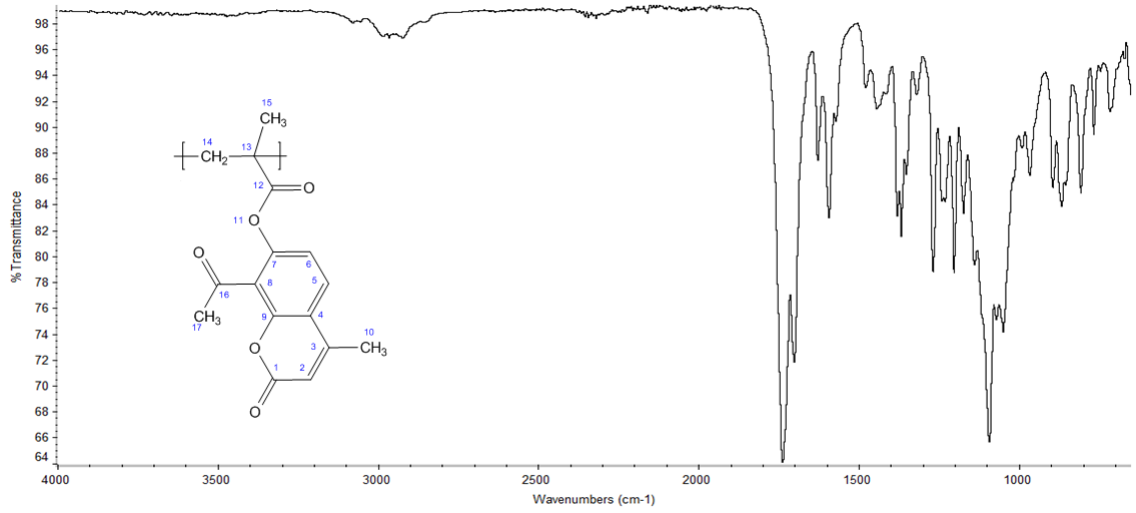


Şekil 6.41 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

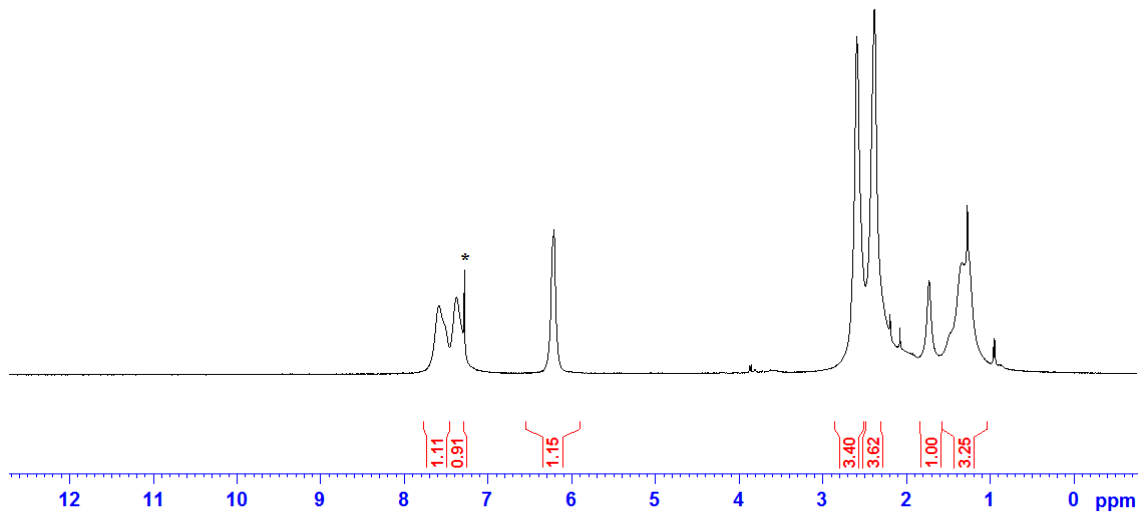


Şekil 6.42 8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat (14) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

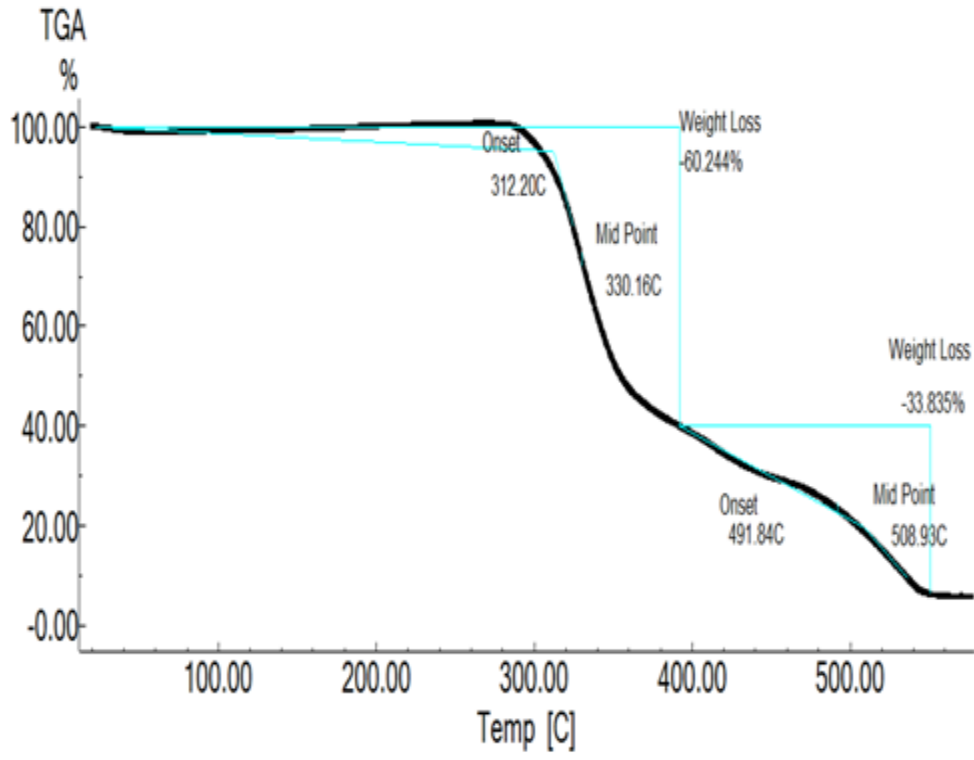




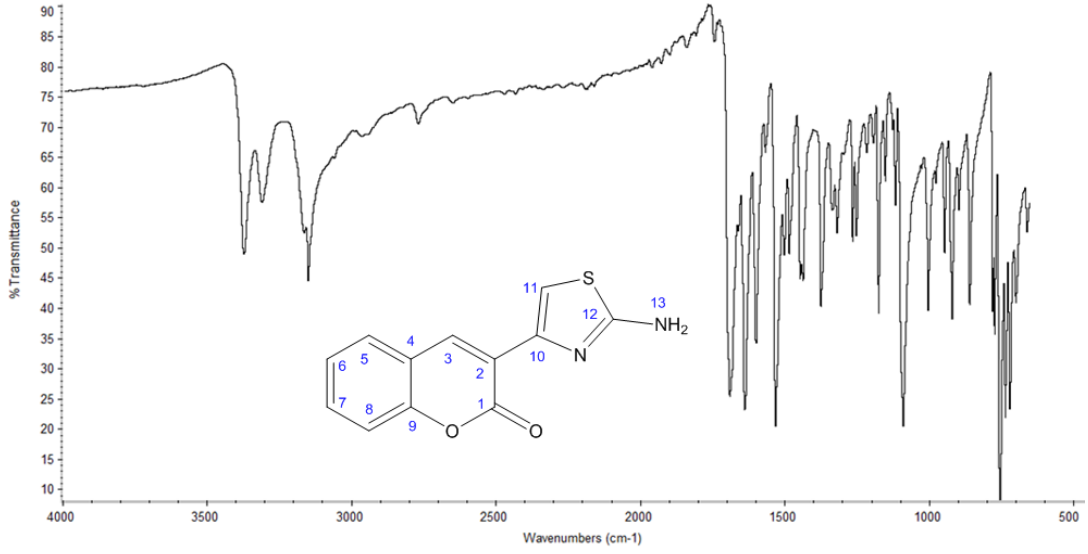
Şekil 6.43 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) FT-IR spektrumu



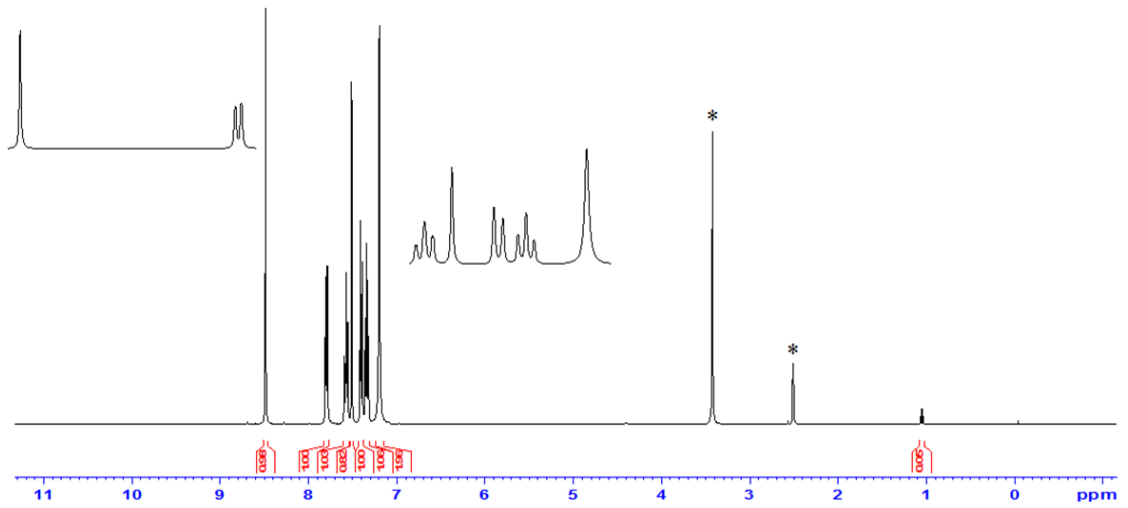
Şekil 6.44 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



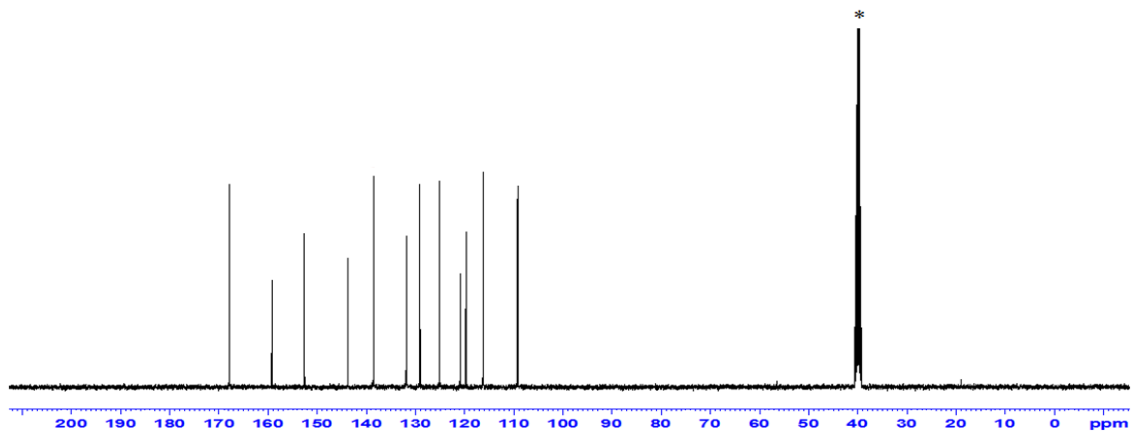
Şekil 6.45 Poli(8-asetil-4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il-metakrilat) (15) TGA eğrisi



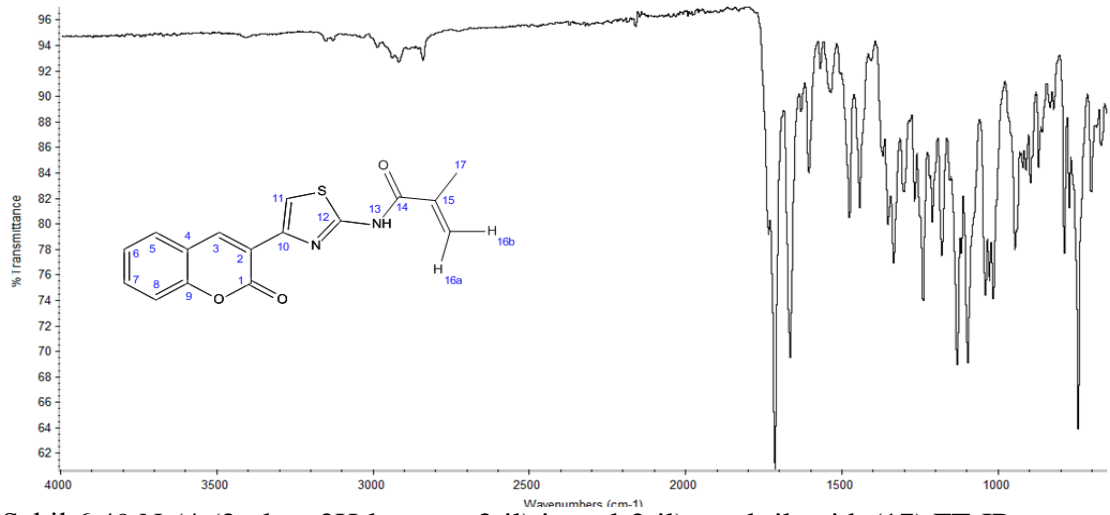
Şekil 6.46 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) FT-IR spektrumu



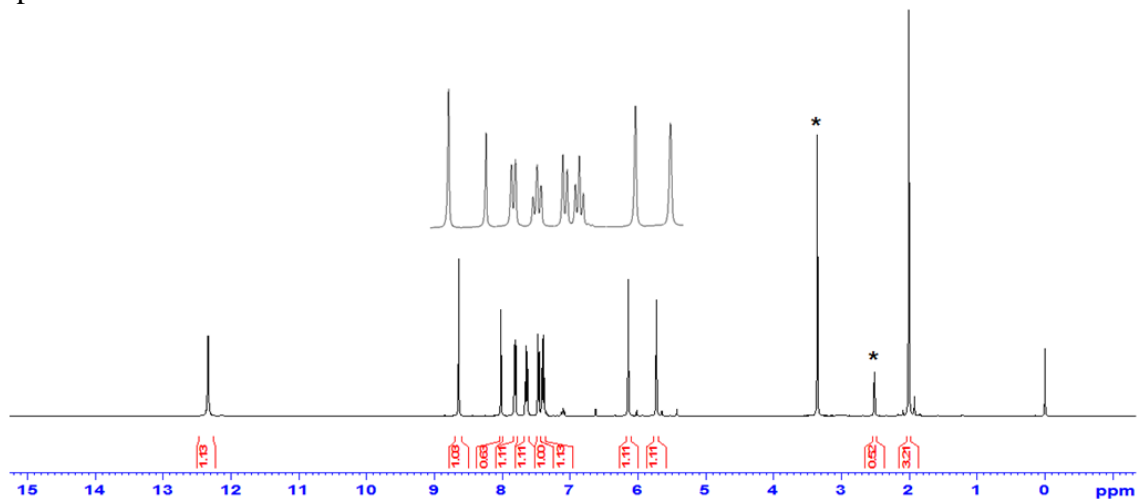
Şekil 6.47 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



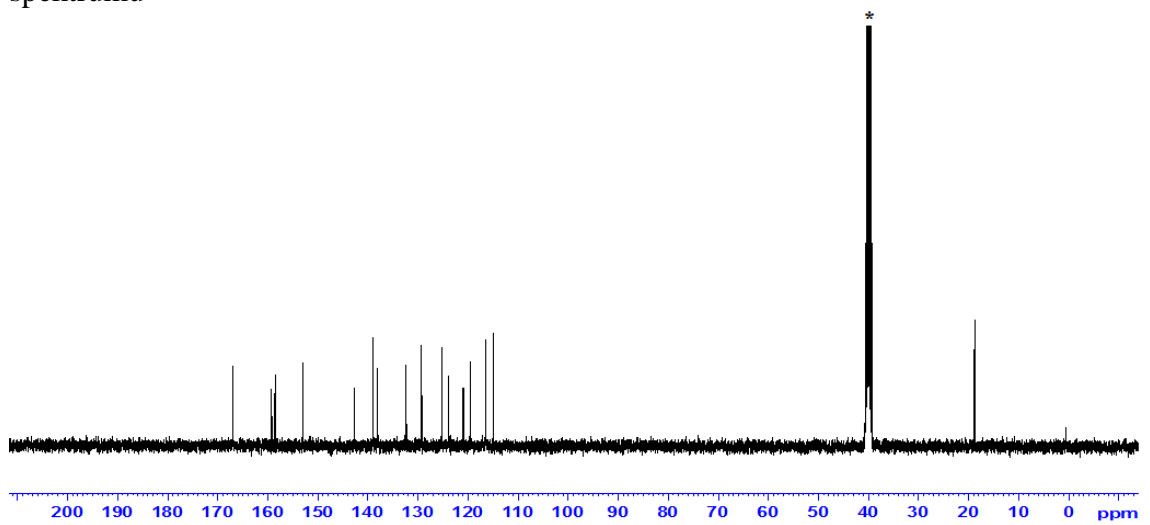
Şekil 6.48 3-(2-amino-1,3-tiyazol-4-il)-2H-kromen-2-on (16) <sup>13</sup>C- NMR spektrumu



Şekil 6.49 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) FT-IR spektrumu



Şekil 6.50 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 6.51 N-(4-(2-okso-2H-kromen-3-il)tiyazol-2-il)metakrilamid (17) <sup>13</sup>C- NMR spektrumu

## **ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Gökhan KOÇAK  
Doğum Yeri: : ARTVİN / Yusufeli  
Doğum Tarihi: : 1984  
Medeni Hali: : Bekar  
Yabancı Dili: : İngilizce

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

Lise : Gürsu Yıldız Tekstil Çok Programlı Lisesi (1998-2001)  
Lisans : Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya  
Bölümü (2002-2007)  
Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim  
Dalı (2008-2011)

### **Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl**

Adıyaman Üniversitesi Fen Edeb. Fak. Kimya Bölümü (2007-)