

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ,
KARAKTERİZASYONLARI VE SENSÖR
UYGULAMALARI**

Derya TOPKAYA TAŞKIRAN

Aralık, 2010
İZMİR

**KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ,
KARAKTERİZASYONLARI VE SENSÖR
UYGULAMALARI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi
Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı**

Derya TOPKAYA TAŞKIRAN

Aralık, 2010

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DERYA TOPKAYA TAŞKIRAN, tarafından **PROF. DR. SERAP ALP** yönetiminde hazırlanan “**KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ, KARAKTERİZASYONLARI VE SENSÖR UYGULAMALARI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof.Dr. Serap ALP

Danışman

.....
Prof.Dr. Mustafa Yavuz ERGÜN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

.....
Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

.....

Jüri Üyesi

.....

Jüri Üyesi

.....
Prof.Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜRLER

Danışmanım olarak tez konusunu belirleyen, çalışmalarımın her aşamasında bana rehberlik eden ve her türlü desteği veren değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Serap ALP'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvarda gerçekleştirdiğim sentezler aşamasında bana yardımcı olan ve her türlü bilgisini benimle paylaşan, Sayın hocam Prof. Dr. M. Yavuz ERGÜN'e ve tez izlemelerim süresince beni yönlendiren ve her türlü bilgisini benimle paylaşan Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca, spektroskopik çalışmaların yorumlanmasında ve değerlendirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam, Doç. Dr. Kadriye ERTEKİN'e deneysel ve teorik çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların giderilmesinde bana yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Ayrıca doktora tezim sürecince her türlü sabrı ve desteği gösteren aileme ve eşim Sayın Fazlı TAŞKIRAN'a teşekkür ediyorum.

Derya TOPKAYA TAŞKIRAN

KUMARİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SENSÖR UYGULAMALARI

ÖZ

Bu çalışmada çeşitli sensor uygulamalarında kullanılacak floresans özelliğe ve biyolojik aktiviteye sahip yeni organik boyaların sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hidroksi, metil, naftil, metoksi, amino ve karbazol grubu içeren farklı kumarin türevleri sentezlenmiş ve bunların yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve elementel analiz spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen tüm türevlerin çalışılan farklı çözücü ortamlarında maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyu değerleri ve tüm spektral özellikleri belirlenmiştir. Sentezlenen bu kumarin türevlerinden ikisi 4-metil-2H-benzo[h]kromen-2-on (C-1) ve 7-metoksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-16) türevlerinin allilik konumdaki metil grupları selenik asit varlığında yükseltgenerek kumarin aldehitleri sentezlenmiştir. Bu aldehitler, farklı glisin türevleri ile etkileştirilerek Erlenmayer yöntemi ile N-açil aminoasitlerin halkalı anhidritleri olan ve beş üyeli heterohalkalı sistemlerinden oksazol-5-on türevleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu türevlerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmıştır. Söz konusu türevlerin UV-vis absorpsiyon ve emisyon çalışmaları ile fotofiziksel özellikleri çözelti ve immobilize fazlarda incelenmiştir. 7-metoksi kumarin aldehitinden elde edilen (4Z)-4-[(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-il)metilen]-2-fenil-1,3-oksazol-5(4H)-on (CAZ-5), (4Z)-4-[(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-il)metilen]-2-(1-naftil)-1,3-oksazol-5(4H)-on (CAZ-6) ve (4Z)-4-[(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-il)metilen]-2-(4-metilfenil)-1,3-oksazol-5(4H)-on (CAZ-8) türevlerin farklı çözücü ve immobilize ortamlarda pKa tayinleri florimetrik yöntemle gerçekleştirilmiş ve karbondioksit sensörü olarak indikatör uyumluluğu incelenmiştir. Yapılan başka bir çalışma da ise sentezlenen hidroksi kumarin türevi 3-hidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-8) ve 1,3-dihidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-11) ile sığır serum albumi (BSA) arasındaki ilişki floresans sönümlenme spektroskopisi ve UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmiştir .

Anahtar sözcükler: Kumarin, oksazol-5-on, floresans, karbondioksit sensörü, biyosensör.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SENSOR APPLICATIONS OF THE COUMARIN DERIVATIVES

ABSTRACT

In this study, we aimed the synthesis of new organic dyes having fluorescent properties and biological activities which will be used for sensor application. For this purpose hydroxy, methyl, naphthyl, methoxy, amino and carbazole group containing coumarin derivatives have been synthesized and their structures were identified by elemental analysis techniques, FT-IR and ¹H-NMR spectroscopic techniques. In addition, evaluation of the visible absorption and emission properties of the coumarin derivatives were carried out in different solvents. Two of the compounds synthesized coumarin derivatives, 4-methyl-2*H*-benzo[*h*]chromen-2-one (C-1) and 7-methoxy-4-methyl-2*H*-chromen-2-one (C-2) were oxidized to aldehyde with selenic acid. Coumarin-oxazol-5-one derivatives were synthesized with this aldehyde and several aryl glycine by Erlenmeyer reaction. Synthesized compounds are purified by column chromatography and recrystallisation techniques. The photophysical properties of the synthesized derivatives were investigated by UV-vis absorption and emission spectroscopy in solutions and immobilized phases. In order to evaluate the availability of (4*Z*)-4-[(7-methoxy-2-oxo-2*H*-chromen-4-yl)methylene]-2-phenyl-1,3-oxazol-5(4*H*)-one (CAZ-5), (4*Z*)-4-[(7-methoxy-2-oxo-2*H*-chromen-4-yl)methylene]-2-(1-naphthyl)-1,3-oxazol-5(4*H*)-one (CAZ-6) and (4*Z*)-4-[(7-methoxy-2-oxo-2*H*-chromen-4-yl)methylene]-2-(4-methylphenyl)-1,3-oxazol-5(4*H*)-one (CAZ-8) derivatives carbon dioxide sensing, in the second stage of the study determination of the acidity constant has been performed in the two polymer matrix and seven different solvents. Another part of study, the interactions between bovine serum albumin (BSA) and two substituted hydroxychromone derivatives of coumarin, 3-hydroxy-7,8,9,10-tetrahydro-6*H*-benzo[*c*]chromen-6-one (C-8) and 1,3-dihydroxy-7,8,9,10-tetrahydro-6*H*-benzo[*c*]chromen-6-one (C-11), were investigated by fluorescence quenching and UV-vis absorption spectroscopy.

Keywords: Coumarin, oxazol-5-on, fluorescence, carbon dioxide sensor, biosensor.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
1.1 Organik Boyar Maddeler	1
1.2 Organik Boyar Maddelerin Işık İle Etkileşmesi ve Renklilikleri	3
1.3 Floresans ve Fosforesans Teorisi	4
1.3.1 Singlet ve Triplet Uyarılmış Haller	4
1.3.2 Absorpsiyon ve Emisyon Hızları	6
1.3.3 Stokes' Kayması	7
1.3.4 Floresans ve Fosforesansı Etkileyen Etmenler	7
1.3.4.1 Kuantum Verimi	7
1.3.4.2 Floresans ve Yapı	8
1.3.4.3 Değişim Etkisi	8
1.4. Floresans Özellik Gösteren İndikatör Boyarmaddeler	8
1.5. Kumarin Türevleri	9
1.5.1 Kumarin Türevlerinin Biyolojik Özellikleri	9
1.5.2 Kumarinlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri	14
1.5.3 Kumarinlerin Sentezinde Kullanılan Yöntemler	17
1.5.3.1 Pechmann Kondenzasyonu İle Kumarin Sentezi	17
1.5.3.2 Knoevenagel Kondenzasyonu İle Kumarin Sentezi	18
1.5.3.3 Perkin Kondenzasyonu İle Kumarin Sentezi	20
1.5.4 Literatürlerde Kumarin Türevlerinin Yeri	21
1.6 Oksazol-5-on (Azlakton) Türevleri	33
1.6.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	33
1.6.2 Oksazol-5-on Türevlerinin Literatürdeki Yeri	34

1.7 Sensör Uygulamaları.....	37
1.7.1 CO ₂ Tayinininde Kullanılan Optik Sensörler.....	37
1.7.2 Biyosensörler.....	40

BÖLÜM İKİ – MATERYAL VE YÖNTEM..... 44

2.1 Kumarin Türevlerinin Sentezlerinde Kullanılan Çıkış Maddeleri ve Ürünler.	45
2.2 Hidroksi, Metil ve Metoksi Grubu İçeren Kumarin Türevlerinin Genel Sentez Yöntemleri.....	50
2.3 Amino Grupları İçeren Kumarin Türevlerinin Sentezi.	51
2.4 Karbazol Grubu İçeren Kumarin Türevlerinin Sentezi.	52
2.4.1 Karbazol Grubu İçeren Kumarin Türevlerinin Genel Sentez Planı	52
2.5 Azlakton Yapısı İçeren Kumarin Türevlerinin Sentezi.....	53
2.5.1 Kumarin-Azlakton Bileşiklerinin Genel Sentez Planı.....	53
2.5.2 Kumarin Aldehitlerin Sentezi	54
2.5.3 Hippiirik Asit Türevlerinin Sentezi	54
2.5.4 Kumarin İçeren Azlakton Türevlerinin Genel Sentez Yöntemi.....	55
2.6 Spektral Çalışmalar İçin Çözelti ve Polimer Filmin Hazırlanışı	55

BÖLÜM ÜÇ – SONUÇLAR..... 56

3.1 Yapısal Analiz Sonuçları.....	57
3.1.1 Hidroksi, Metil ve Metoksi Grubu İçeren Kumarin Türevlerinin Yapısal Analizleri	57
3.1.1.1 4-metil-2H-benzo[h]kromen-2-on (C-1) Türevinin Spektroskopik Verileri.	58
3.1.1.2 7,8,9,10-tetrahidro-6H-dibenzo[c,h]kromen-6-one (C-2) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	61
3.1.1.3 4,7-dimetil-2H-kromen-2-on (C-3) Türevinin Spektroskopik Verileri.	64
3.1.1.4 3-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-4) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	67
3.1.1.5 4,6-dimetil-2H-kromen-2-on (C-5) Türevinin Spektroskopik Verileri.	69

3.1.1.6	2-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-6) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	73
3.1.1.7	7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-7) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	76
3.1.1.8	3-hidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-8) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	79
3.1.1.9	7-hidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-9) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	81
3.1.1.10	5,7-dihidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-10) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	82
3.1.1.11	1,3-dihidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-11) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	85
3.1.1.12	5,7-dihidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-12) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	87
3.1.1.13	7-hidroksi-4,8-dimetil-2H-kromen-2-on (C-13) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	89
3.1.1.14	3-hidroksi-4-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-14) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	91
3.1.1.15	7-hidroksi-8-metil-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-15) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	93
3.1.1.16	7-metoksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-16) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	95
3.1.1.17	7-amino-4-(triflorometil)-2H-kromen-2-on (C-17) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	98
3.1.1.18	7-amino-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-18) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	100
3.1.1.19	7-(dimetilamino)-4-metil-2H-kromen-2-on (C-19) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	102
3.1.1.20	7-(dimetilamino)-4-triflorometil-2H-kromen-2-on (C-20) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	105
3.1.2	Karbazol Grubu içeren Kumarin Türevlerinin Spektroskopik Verileri.....	108
3.1.3	Kumarin Esaslı Azlaktone Türevlerinin Spektroskopik Verileri.....	115

3.1.3.1 2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-karbaldehitin Spektroskopik Verileri.	115
3.1.3.2 2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-karbaldehitin Elde Edilen Azlakton Türevlerinin Spektroskopik Verileri.....	118
3.1.3.3 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit Türevinin Spektroskopik Verileri	124
3.1.3.4 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit Türevinden Elde Edilen Azlakton Türevlerinin Spektroskopik Verileri.....	127
3.1.3.5 7-(dimetilamino)-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit Türevinin Spektroskopik Verileri.....	139
3.2 Sentezlenen Metil ve Hidroksi Kumarin Türevlerinin UV-Vis Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Çalışmaları	142
3.3 Sentezlenen Amino Grubu İçeren Kumarin Türevlerinin UV-Vis Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Çalışmaları	159
3.4 Sentezlenen Kumarin Azlakton Türevlerinin UV-Vis Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Çalışmaları.....	172
3.4.1 CAZ-1-CAZ-4 Türevlerinin UV-Vis Absorpsiyon Emisyon ve Eksitasyon Çalışmaları	172
3.4.2 Sentezlenen Kumarin Azlakton Türevlerinin (CAZ-5-CAZ-8) Farklı Çözücülerde Alınan UV-Vis Absorpsiyon Emisyon-Eksitasyon Çalışmaları.....	185
3.5 Sensör Çalışmaları	218
3.5.1 İki Farklı Kumarin Türevinin Sığır Serum Albumi Üzerine Olan Etkisinin Floresans Çalışması Olarak İncelenmesi.....	218
3.5.2 Bazı Kumarin Türevlerinin Farklı Ortamlar İçerisindeki pKa Tayini Çalışmaları.....	222
3.5.2.1 7-(dimetilamino)-4-(triflorometil)-2H-kromen-2-on (C-20) Türevinin pH' a Karşı Yanıtlarının İncelenmesi.....	222
3.5.2.2 CAZ-5, CAZ-6 ve CAZ-8 Türevlerinin Farklı Ortamlarda Yapılan pKa Tayin Çalışmaları	231
3.5.2.2.1 Asetonitril İçerisinde Yapılan pKa Tayinleri.....	231
3.5.2.2.2 Tetrahidrofuran İçerisinde Yapılan pKa Tayinleri.....	237
3.5.2.2.3 Toluen-İsopropanol İçerisinde Yapılan pKa Tayinleri.....	243
3.5.2.2.4 PVC Matriks İçerisinde Yapılan pKa Tayinleri.....	249

3.5.2.2.5 Etilselüloz Matriks İçerisinde Yapılan pKa Tayinleri.....	255
3.5.3 CAZ-5, CAZ-6 ve CAZ-8 Türevlerinin CO ₂ 'ye Karşı Yanıtlarının İncelenmesi.....	261
3.5.3.1 PVC (polivinil klorür) Ortamında Gaz Haldeki CO ₂ 'e Karşı Olan Yanıtların İncelenmesi.....	261
3.5.3.2 PVC (polivinil klorür) Ortamında Çözünmüş Haldeki CO ₂ 'e Karşı Olan Yanıtların İncelenmesi.....	265
BÖLÜM DÖRT - TARTIŞMALAR.....	269
KAYNAKLAR.....	277

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

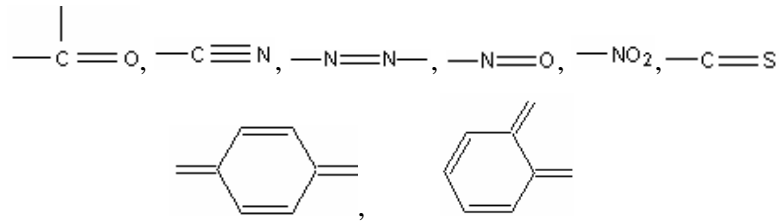
1.1 Organik Boyar Maddeler

Organik boyar maddeler, ticari olarak başta tekstil boyacılığı olmak üzere bazı besin maddeleri ve ilaçların, kozmetik, plastik, fotoğraf filmleri gibi maddelerin renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılır.

Boyar maddeler organik kimyada ve kimya endüstrisinin gelişmesinde önemli rol oynamışlardır. 1856 yılında W.H.Perkin'in ilk sentetik boya olan koyu mavi renkli "Mauverin"i elde etmesiyle boya endüstrisinde ilk adım atılmıştır. Daha önceleri ise indigo, alizarin v.s. gibi doğal kaynaklardan elde edilen boyar maddeler kullanılmıştır.

Kromofor grup bağlanmış organik moleküllere ise "kromojen" adı verilmektedir (Zollinger, 2002). Ancak kromojenler boyar madde özelliği göstermemektedirler. Kromojenlerin boyar madde özelliği kazanabilmeleri için "oksokrom" adı verilen grupların bileşiğe bağlanması gerekmektedir.

İlk sentetik boyar maddenin rengi ile kimyasal yapısı arasındaki bağıntının saptanması için teoriler ortaya konulmuştur. Bunlara göre bir bileşiğin renkli olabilmesi için bileşiminde "Kromofor" yani "renk verici" bazı grupların bulunması gerekir. Modern renk teorisi, kromofor sistemlerini ışık absorpsiyonu ile elektronları daha yüksek enerji düzeylerine transfer edebilen atom grupları olarak kabul eder. En çok bilinen kromofor gruplar ise şunlardır :



Şekil 1.1 Yaygın olarak kullanılan kromofor gruplar

Kromofor grupların bir molekülde çoğalması renk derinleşmesine neden olur. Oksokrom gruplar ise “-NH₂, -NHR, -NR₂, -OH, -OR gibi” kromoforun rezonansını arttıran gruplardır. Aromatik halkaya bağlanmış oksokrom gruplarındaki ortaklanmamış elektron çiftlerinin, aromatik halkadaki elektron bulutuyla etkileşmesi, ışık absorpsiyon şiddetini arttırarak renk derinleşmesine neden olur. Oksokrom grupların diğer bir görevi de boyar madde ile boyanacak elyafın birleşmesini sağlamaktır. Boyar maddeler tekstil boyacılığında boyama yöntemlerine ve kullanılış özelliklerine göre sınıflara ayrılırlar. Ancak boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaları daha uygundur.

Organik bir bileşiğin renkli olması, içerdiği kromofor ve oksokrom grubun uzunluğuna, sayısına ya da türlerine bağlı olarak elektromanyetik spektrumun görünür bölge dalga boylarına denk gelen radyasyon bölgesinde absorpsiyon yapmasından kaynaklanmaktadır. Görünür bölge ışığını absorplayan tüm organik ve inorganik moleküllere genel olarak “boyar madde” adı verilmektedir. Kromofor veya oksokrom grupların çeşitli tepkimelerle molekülden çıkarılması, değiştirilmesi ya da asidik, bazik ortamlara maruz bırakılması ile konjuge sistemin elektron dağılımında değişimler oluşacağı için boyar maddenin absorpsiyon dalga boyu değişecek, bu da renginin değişmesine veya tamamen kaybolmasına neden olacaktır.

Organik boyar maddelerin seçimli ışık absorpsiyonu ne kadar az madde tarafından ne kadar çok yapılıyorsa, “renk şiddeti” terimi ile, ne kadar uzun dalga boyunda gerçekleşiyorsa “renk derinliği” terimi ile açıklanır. Oksokrom grupların kromofor sisteme bağlanması ile hem renk şiddeti hem de renk derinliği artmaktadır. Oksokrom grupların renk üzerine etkisi ise cinsine, sayısına ve moleküldeki yerine göre değişmektedir.

Kromofor grubun absorpsiyonunun oksokrom grubun etkisi ile uzun dalga boyuna kaymasına “batokromik etki” (kırmızıya kayma), kısa dalga boyuna kaymasına da “hipsokromik etki” (maviye kayma) denir. Absorpsiyon şiddetinin artmasına “hiperkromik etki”, absorpsiyon şiddetinin azalmasına da “hipokromik etki” adı verilir (Gündüz, 1999).

1.2 Organik Boyar Maddelerin Işık İle Etkileşmesi ve Renklilikleri

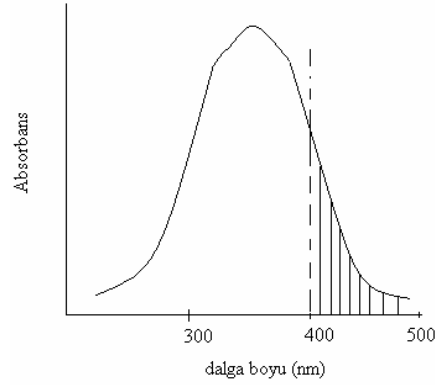
Bileşiklerin renkleri, beyaz ışığı soğurmaları ile açıklanır, fakat soğurdukları ışığın renginde değil onun tamamlayıcısı renginde görünürler. Bir kaynaktan yayımlanan ışımının rengi, ışımının dalga boyuna karşılık gelen renktir. Mor renkli bir ışımaya kaynağı, mor renge karşılık gelen dalga boyunda ışık yayımlar. Mor renkli bir bileşik ise mor ışık yayımlamaz, üzerine düşen beyaz ışığın belli bir dalga boyu aralığını soğurur ve geriye kalan ışığı yansıtır.

Talo 1.1 Boyar maddelerin soğurduğu ışığın rengi ve gözlenen renk arasındaki ilişki

Soğrulan ışık	Dalga Boyu, nm	Gözlenen renk
Mor	400	Sarı
Mavi	450	Turuncu
Mavi-Yeşil	500	Kırmızı
Sarı-Yeşil	530	Kırmızı-mor
Yeşil	550	Mor
Turuncu-Kırmızı	600	Mavi-Yeşil
Kırmızı	700	Yeşil

Bir molekülde konjuge çift bağların sayısı arttıkça, elektronların uyarılması için gerekli olan enerji azalacağından ışık absorpsiyonu gittikçe görünen bölgeye kayar. Konjuge zincirin uzaması, orbitalleri arasındaki enerji aralıklarının azalmasına neden olduğundan, elektronların uyarılmış duruma geçmesi için az enerji gerekir ve absorplanan ışığın dalga boyu daha uzun dalga boylarında gözlenir.

Konjuge sistemi fazla olan organik bileşikler, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile görünür bölgede belli dalga boylarını soğururlar. Konjugasyon artışı ile maksimum absorpsiyon dalga boyu 400 nm'den daha uzun dalga boylarında soğurma yapan bileşikler renklidir. Şekil 1.2'de görülen örnekte organik bileşiğin maksimum absorpsiyon dalga boyu görünür bölgenin altında olmasına rağmen, soğurma bandının kuyruğu görünür bölgenin mor ve mavi dalga boyuna kadar uzanması sonucu rengi sarı görünür.



Şekil 1.2 Görünür bölgenin altında absorpsiyon yapan bazı bileşiklerin renkli görülmesi durumu

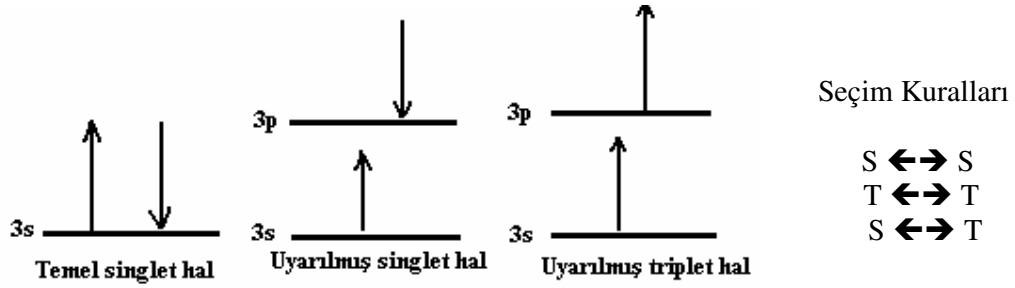
1.3. Floresans ve Fosforesans Teorisi

Bir molekülde üst enerji düzeyine uyarılan elektronların aldıkları enerjileri ışınım şeklinde tekrar geri vermesi “Floresans” ve “Fosforesans” olarak açıklanır ve genel olarak ışınımlı deaktivasyon olarak tanımlanan bu olayların tümüne “fotoluminesans” adı verilir. Floresans olayı, floresanstan sorumlu elektronik enerji aktarımının elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun bir sonucu olarak, floresans kısa süreli ($<10^{-5}$ s) bir luminesans olup, çok kısa ömürlüdür. Buna karşılık fosforesans ile ilişkili elektron spininde meydana gelen değişme, genellikle birkaç saniye veya daha uzun olup, kolayca tespit edilebilir

1.3.1 Singlet ve Triplet Uyarılmış Haller

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler *elektronik* hal, temel *singlet* hal olarak adlandırılır ve molekül bir manyetik alana maruz bırakıldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarıma meydana gelmez.

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek enerji seviyesine uyarılırsa ya bir *singlet* ya da bir *triplet* hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda, bununla beraber triplet halde, iki elektronun spinleri eşleşmemiş ve paralel durumdadırlar.



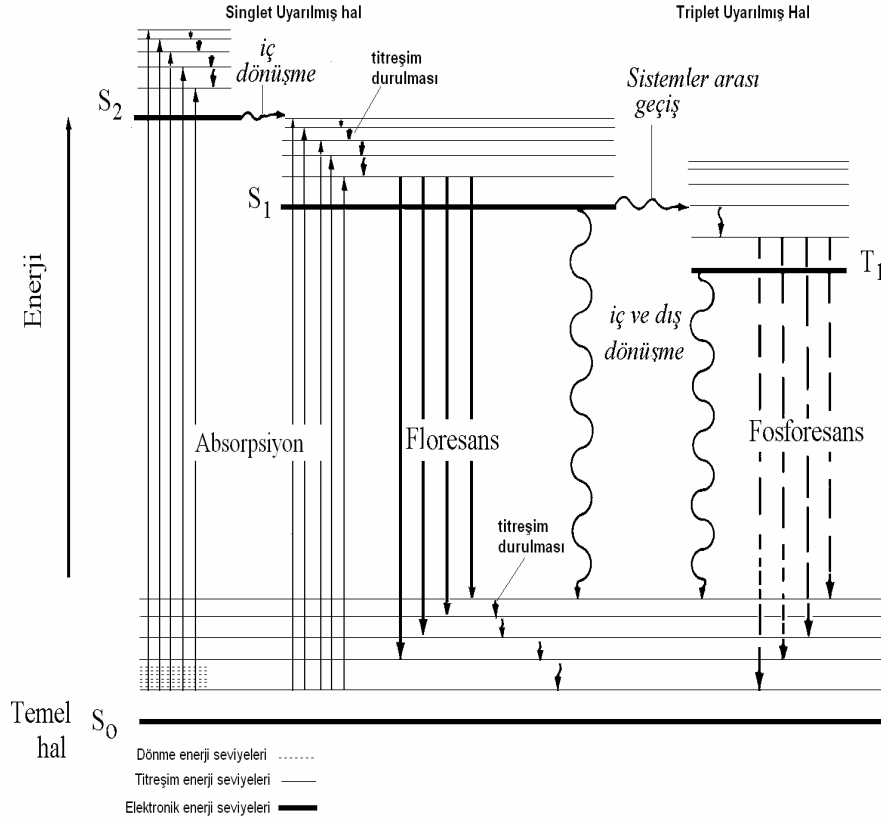
Şekil 1.3 Singlet ve triplet uyarılmış haller

Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet halindeki önemli derecede farklıdır. Örneğin, bir molekül triplet halde paramanyetik iken, singlet halde diamanyetikdir. Elektron spin dönüşündeki değişmeyi kapsayan, singlet triplet geçişinin, singlet singlet geçişine göre gerçekleşme olasılığı daha uzun sürededir. Bunun sonucu olarak uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü 10^{-4} s'den birkaç saniyeye kadar uzayabilir. Bir uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} s kadardır. Ayrıca, temel haldeki bir molekülün uyarılmış triplet hale geçmesi, düşük olasılığa sahiptir ve bu işlem sonucu oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, singlet-singlet geçişlerine göre çok daha düşüktür. Bazı moleküllerin, uyarılmış singlet halden bir uyarılmış triplet hale geçmesiyle fosforesans oluşur.

Jablonski diagramı (Şekil 1.4) bir molekülün fotoluminesans olayları ile birlikte tüm uyarılma ve deaktivasyon proseslerini içeren enerji seviyelerini gösteren diyagramdır. En alttaki koyu yatay çizgi, normal olarak singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, S_0 ile verilmiştir. Oda sıcaklığında bu hal, bir çözeltideki moleküllerin hemen hemen tamamının enerjisini gösterir. Üstteki koyu çizgiler, üç uyarılmış elektronik halin temel titreşim halleri için enerji seviyelerini göstermektedir. Soldaki iki çizgi, birinci (S_1) ve ikinci (S_2) elektronik singlet hallerini sağdaki tek çizgi (T_1) ise birinci elektronik triplet halinin enerjisini gösterir. Normal olarak, birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür.

Daha ince yatay çizgilerle gösterilen çok sayıdaki titreşim enerji seviyesi, dört elektronik halin her biri ile ilişkilidir. Molekülün uyarılması, birincisi uzun dalga

boyunda ($S_0 \rightarrow S_1$), ikincisi ise daha kısa dalga boyu ($S_0 \rightarrow S_2$) civarında merkezlenmiş iki ışın bandının absorpsiyonu ile meydana gelebilir. Triplet hale doğrudan uyarılma gösterilmemiştir. Bu geçişin olma olasılığı çok çok düşük olduğundan bu geçişe “yasaklanmış geçiş” denir.



Şekil 1.4 Jablonski diyagramı

1.3.2 Absorpsiyon ve Emisyon Hızları

Işığın puls şeklinde çok kısa aralıklarla moleküle gönderilmesiyle moleküllerin bir kısmının uyarılmasından sonra floresans şiddeti S_1 enerji seviyesindeki moleküllerin ortalama ömürleri zamanla logaritmik olarak azalır. Uyarılmış bir elektronun temel hale dönüşü sırasındaki ışınma türleri ve süreleri tablo 1.2’de gösterilmektedir.

Uyarılmış bir molekül temel haline birkaç mekanik basamağın bir birleşimi yoluyla dönebilir. Şekil 1.4’te düz düşey okların gösterdiği gibi, bu basamakların

ikisi, bir ışın fotonunun yayımını içeren floresans ve fosforesanstır. Dalgalı oklarla gösterilen diğer sönüm basamakları ışımsız olaylardır. Temel hale geçişte en tercih edilen yol, uyarılmış halin ömrünü en az yapan yoldur. Bu yüzden, ışımsız geçişlere göre floresans ile sönümlenme hızlı ise emisyon gözlenir. Eğer ışımsız yol daha büyük hız sabitine sahipse, floresans ya yoktur ya da çok düşük şiddettedir.

Tablo 1.2 Uyarılmış bir elektronun temel hale dönüşü sırasındaki ışım türleri ve süreleri

Işıma Türü	Işıma Süresi
Absorpsiyon	10^{-15} s
Titreşim Durulması	10^{-12} - 10^{-10} s
Uyarılmış Singlet Hali Yarılanma Süresi	10^{-10} - 10^{-7} s → Floresans
Sistemler Arası Geçişler	10^{-10} - 10^{-8} s
İç Dönüşümler	10^{-11} - 10^{-9} s
Uyarılmış Triplet Hali Yarılanma Süresi	10^{-6} -1 s → Fosforesans

1.3.3 Stokes' Kayması

Emisyon enerjisi absorpsiyon enerjisinden daha azdır. Bu yüzden floresans, daha düşük enerjide yada daha yüksek dalga boyunda meydana gelir. Floresans moleküllerin çözeltilerde uyarılma ve emisyon olayları sırasında enerji kaybı meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak emisyon spektrumu daha yüksek dalga boyuna kayar. Bu farka “Stokes' kayması” denir.

1.3.4 Floresans ve Fosforesans Etkileyen Etmenler

Bir maddenin lüminesans yapıp yapmayacağına, hem moleküler yapı hem de kimyasal çevre etki eder. Lüminesans sırasında bu faktörler emisyon şiddetini belirler.

1.3.4.1 Kuantum Verimi

Floresans veya fosforesans için “kuantum verimi” veya “kuantum verimi oranı” basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül

sayısına oranıdır. Floresein gibi floresans şiddeti oldukça yüksek bir molekül için kuantum verimi bire yaklaşır. Önemli derecede floresans şiddetine sahip olmayan kimyasal türler sıfıra yakın verimlere sahiptir.

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{oa} + k_a}$$

k_f =floresans bağıl hız sabiti

k_s =sistemler arası geçiş bağıl hız sabiti

k_{dd} =dış dönüşüm bağıl hız sabiti

k_{id} =iç dönüşüm bağıl hız sabiti

k_{oa} = ön ayrışma bağıl hız sabiti

k_a =ayrışma bağıl hız sabiti

1.3.4.2 Floresans ve Yapı

En şiddetli ve en faydalı floresans, düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel grupları içeren bileşiklerde görülür. Alifatik ve alisiklik karbonil gruplar veya fazla sayıda konjuge çift bağı yapılar içeren bileşikler de floresans gösterebilir ancak, bunların sayısı aromatik sistemlerin sayısı ile karşılaştırıldığında daha azdır.

1.3.4.3 Derişim Etkisi

Floresans şiddeti F, düşük derişimlerde derişim ile doğru orantılıdır. Yüksek derişimlerde kendi kendine sönmüleme ve kendi kendine absorpsiyon nedeniyle negatif sapma gösterir. ($F = KC$)

1.4 Floresans Özellik Gösteren İndikatör Boyarmaddeler

İndikatörler (problar), kimyasal türlerle etkileşim sonucunda renk değiştiren sentetik boyalardır (Wolfbeis, 1991). İndikatörler, doğrudan optik yöntemlerle tayin edilemeyen kimyasal türler için transformatör olarak davranmaktadırlar. Gerçekte, pek çok indikatör, uygun olmayan dalga boyu, zayıf fotokararlılık, düşük molar absorbans veya tayin için istenilen saflıkta bulunmadıklarından dolayı kullanılamamaktadırlar. Pek çok indikatörün, boyar madde ile etkileşimi sonucunda

renginde veya floresansında değişiklik meydana gelir. Floresans indikatörler yüksek duyarlılık sağlamaktadırlar. Bu nedenle uzun dalga boyunda absorpsiyon yapan indikatör boya ların söz konusu amaçlar için kullanımları tercih edilmektedir.

1.5. Kumarin Türevleri

Kumarinler bir çok bitkinin doğal yapısında bulunan bir organik bileşik sınıfıdır. 1820 yılında yapısı aydınlatılan kumarinler 1868 yılından beri laboratuvarlarda parfüm yapımında kullanılmaktadır.

Kumarinler, hint baklası, lavanta çiçeği, tatlı yonca otu, ve meyan kökü, gibi bir çok bitki de ayrıca çilek, kayısı, vişne ve tarçın gibi bir çok meyvede bulunmaktadır. Bitkiler bu yapıyı kendi bünyelerinde böcek savıcısı olarak üretirler (Behekar ve Shinde, 2004).

Ayrıca kumarinler, yiyeceklerde ve kozmetik ürünlerinde katkı maddesi olarak, optik parlaklık verici ajan olarak, floresans ve laser boyar maddeleri olarak da kullanılırlar. Bunların dışında fotodinamik etkilerinden dolayı da çeşitli uygulama alanı bulmaktadırlar (Valizadeh ve Shockravi, 2005). Tüm bu özellikler kumarinleri organik kimya için vazgeçilmez bir araştırma kaynağı yapmaktadır. Doğal bileşik olarak pek çok bitkide bulunan bu bileşik sınıfını sentetik olarak üretmek için pek çok sentez metodu geliştirilmiştir (Alexander, Bhat ve Samant, 2005).

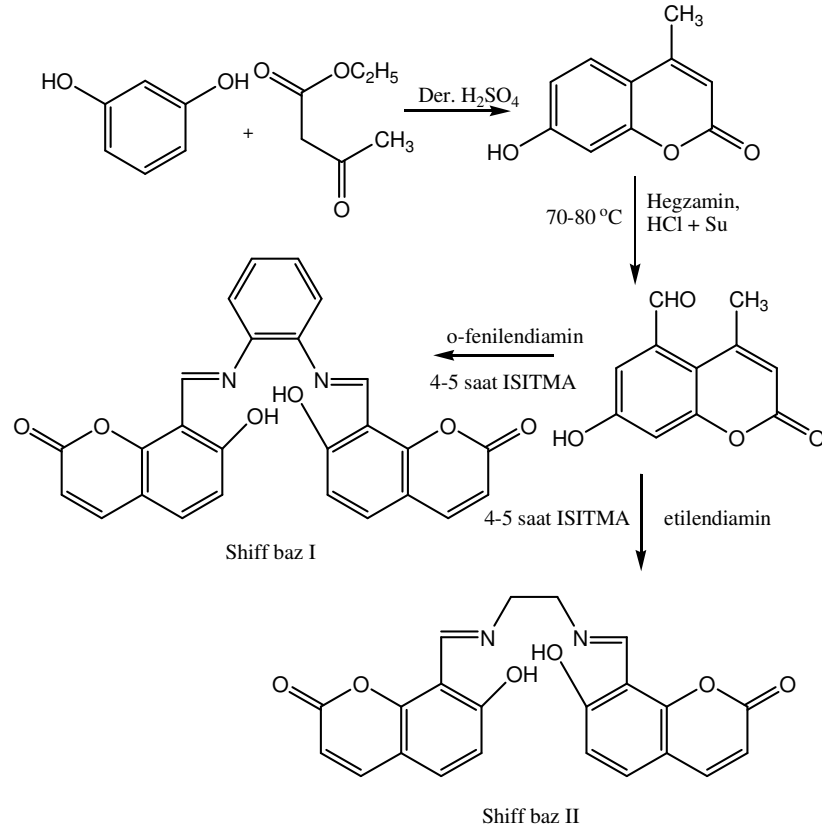
1.5.1 Kumarin Türevlerinin Biyolojik Özellikleri

Kumarinler hem geniş bir çalışma alanına hem de geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Doğal ürünler olup yüksek biyolojik aktivite gösterirler. Örneğin trombositlerin inhibisyonuna yardımcı olur, kanser engelleyici olarak kullanılır ve steroid 5 α -reduktaz inhibisyonunu sağlarlar. Fonksiyonel gruplar içeren kumarinlerin yanı sıra *Callophyllum* bitkisinden izole edilen *calanolides* gibi polisiklik kumarinler anti-HIV (NNRTI) etkisi göstermektedirler (Sharma; Reddy; Lakshmi ve Krishna, 2005). Birçok kumarin türevlerinin serbest radikalleri, hidroksil radikalleri,

süperoksid radikalleri veya hipokloröz asit gibi temizleyici ve zararlı serbest radikalleri içeren prosesleri önleyici özellikleri vardır

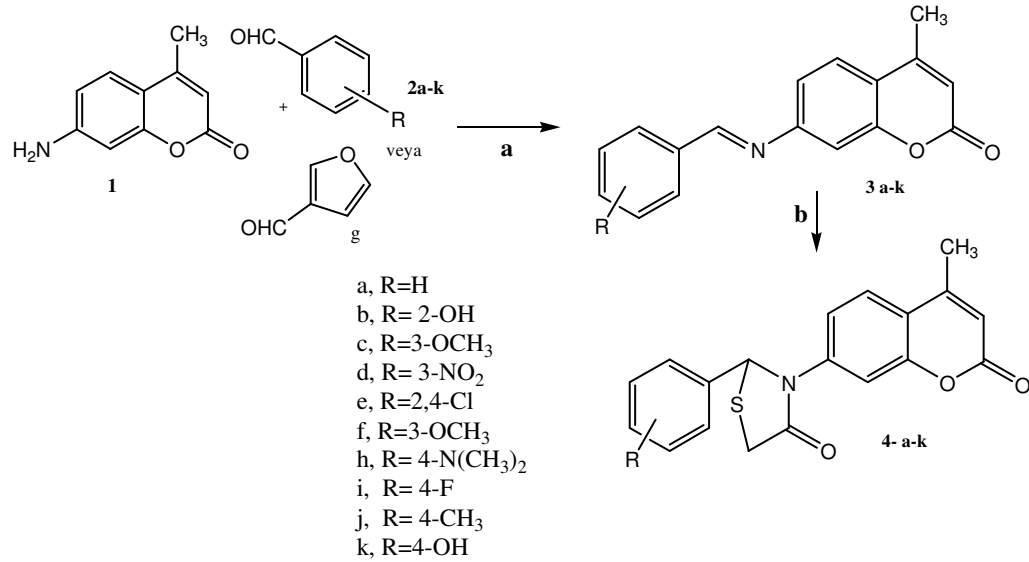
Kumarin, *novobiocin*, *clorobiocin* ve *coumermycin A₁* gibi antibiyotiklerin yapısında bulunmaktadır. Bu antibiyotikler DNA'nın güçlü katalitik inhibitörleridir. Ayrıca geçiş elementleri ve nadir bulunan elementlerin hidrosikumarin türevleri ile oluşturdukları kompleksleri biyoorganik ve kordinasyon kimyası alanında önemli hale gelmiştir. Örneğin bazı kumarinlerin lantanit kompleksleri bis(4-hidroksi-3-kumarin)asetik asit, N,N'-bis(8-aseto-7-hidroksi-4-metilkumarin)etilendiamin ve kumarin-3-karboksilik asit gibi antitümör aktivite göstermektedir. Kulkarni ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada, kumarin Schiff bazları ile oluşturdukları geçiş metal kompleksleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, 8-formil-7-hidroksi-4-metil kumarin ve o-fenilendiamin/etilendiaminden sentezledikleri yeni Schiff bazları La(III), Th(IV) ve V=O(IV) metalleri ile etkileştirilerek metal kompleksleri oluşturulmuştur.

Sentezlenen bu Schiff bazlarının ve komplekslerinin antibakteriyal (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Salmonella thphi*) ve antifungal aktiviteleri (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus* ve *cladosporium*) için tarama yapılmıştır. Sonuç olarak Schiff bazlarının ve bazı metal komplekslerinin verilen bakterilere karşı yüksek aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Antifungal çalışmalarda ise hem Schiff bazlarının hem de tüm metal komplekslerinin yüksek aktivite gösterdikleri bulunmuştur (Kulkarni, Patil ve Badami, 2009).



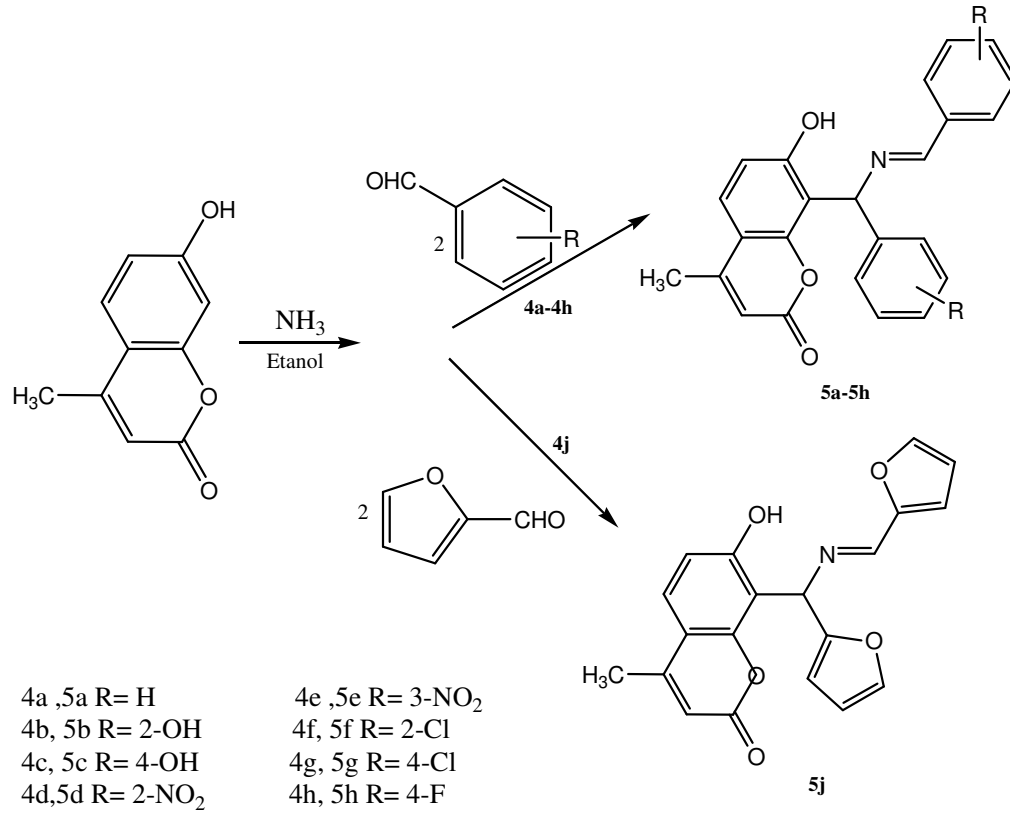
Şekil 1.5 Schiff bazlarının sentez rotası

Moleküler yapılanma yeni ilaçların sentezi için önemli bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda benzer aktivite gösteren farklı farmakolojik gruplar bir bileşikte toplanarak biyolojik aktivite artırılmaya çalışılmaktadır. Ronad ve grubu tarafından 7-amino-4-metilkumarin Schiff bazları ve 3-(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)-2-feniltiyozolidin-4-on türevleri sentezlenmiş ve *in vitro* antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri çeşitli gram pozitif ve gram negatif bakteriler ile etkileştirilerek incelenmiştir. Standart olarak *Ciprofloxacin* ve *Grisofulvin* antibiyotikleri kullanıldığında 100µg/ml derişimde 3d, 3f, 4d, 4f ve 4i türevlerinin antibakteriyel ve antifungal aktivitelerinin çok yüksek olduğu belirtilmiştir. Tiyozolidinon'daki fenil halkasının para konumundaki substituentlerin aktiviteyi etkilediği ve fenil grubu yerine furan halkası bağlandığında aktivitenin orta derecede olduğu gözlemiştir. Ayrıca imin ve tiyozolidinon'un aktivite etkisi incelendiğinde, Schiff bazlarının aktivitesinin tiyozolidinon türevlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir (Ronad, Noolvi, Sapkal, Dharbhamulla ve Maddi, 2010).



Şekil 1.6 7-(2-substitue-feniltiyozolidinil)-benzopiran-2-on-türevlerinin sentez rotası. (a) Asetik anhidrit, etanol, 6 saat geri soğutucu altında ısıtma (b), tiyoglikolik asit, dioksan, susuz ZnCl₂, 4-6 saat ısıtma

Parvez ve arkadaşları Betti's yöntemini (Chang, Spanjersberg, Beukers ve Ijzerman, 2004) kullanarak azometin grubu taşıyan yeni kumarin türevleri sentezlemişlerdir. Betti's yönteminde sentezlenen kumarin türevleri, aromatik aldehitlerle amonyak varlığında etanol içerisinde 12 saat oda sıcaklığında karıştırılarak elde edilmiştir. Sentezlenen bu türevler hem Gram pozitif hem de Gram negatif bakteriyle etkileştirilerek antibakteriyal özellikleri incelenmiştir. Burada referans antibiyotik olarak *Ampicillin* ve *Streptomycin* kullanılarak 5b, 5h ve 5i türevlerinin her iki bakteri türünde de yüksek aktivite gösterdiği ve geniş aralıkta biyolojik aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Parvez ve diğer, 2010).

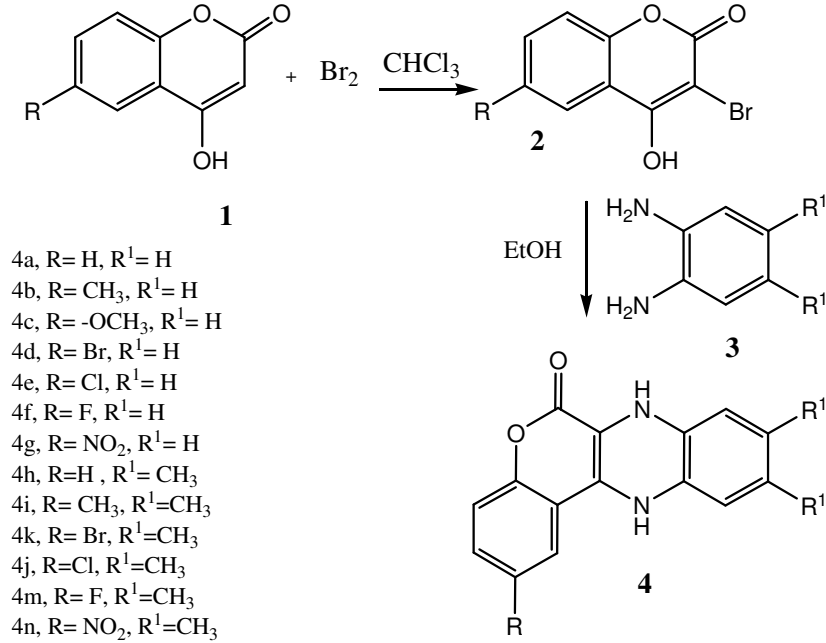


Şekil 1.7 Betti's yöntemine göre sentezlenen kumarin türevlerinin sentez rotası

Birçok çalışmada, 7-hidroksikumarin türevlerinin, insan tümör hücrelerinde anti-tümör aktivitesi gösterdiği belirlenmiştir (Gok, Ozturk ve Akbay, 2008). Ayrıca kumarin türevleri serum proteyinleri ile özellikle serum albumini bağlayabilme özelliğine sahiptir. Bu bağlanma etkisi farmakolojik ve farmakinetik özelliği ile ilişkilidir (Deepa ve Mishra, 2005).

4-Hidroksi kumarin türevlerinin pıhtılaşmayı önleyici ve antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir. Literatürdeki çalışmalar kumarin içeren kinoksalinlerin antibakteriyel özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Kinoksalin halkası çeşitli antibiyotiklerin yapısında bulunan ve Gram pozitif bakterilerin büyümesini engelleyici özelliği bulunan heterosiklik yapılardır. Bu bilgiler ışığında Kothar ve Shinde tarafından kinoksalin ve kumarin içeren 2,9,10-trisubstitue-6-oksa-7,12-dihidro-kromen[3,4-b]kinoksalinler, farklı 4-hidroksikumarinler ile 1,2-difenilamin etanol içerisinde ısıtılarak sentezlemiştir. Antimikrobiyal ve antifungal aktiviteleri için

sentezlenen türevlerin 100µg/ml DMSO içerisindeki çözeltileri kullanılmıştır. Antimikrobiyal taramaların sonucunda 4j türevinin en yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu 4c, 4d, 4k ve 4l türevlerin ise mikroorganizma testlerine karşı ılımlı aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Kothar ve Shinde, 2006).



Şekil 1.8 2,9,10-trisubstitue-6-oxa-7,12-dihidro-kromen[3,4-b]kinoksalin türevlerinin sentez rotası

1.5.2 Kumarinlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri

Kumarin türevlerinin fotofiziksel özellikleri, yapıda bağlı bulunan gruplara ve çözücü ortamına göre farklılık göstermektedir. Kumarin türevleri, önemli lazer boyar maddeleri, non-lineer optik kromofor ve homojen çözeltilerdeki çözünürlük dinamiği çalışmaları için mükemmel bir yanıt verme (prob) özelliğine sahip olduklarından geniş bir çalışma alanı bulmaktadırlar (Jones ve Jimenez, 2001).

Murata ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, Kumarin türevlerinin floresans kuantum verimlerinde herhangi bir düşüş olmaksızın, floresans maksimum dalga boylarının kırmızıya kaydırılması, Stokes' kaymalarındaki artış

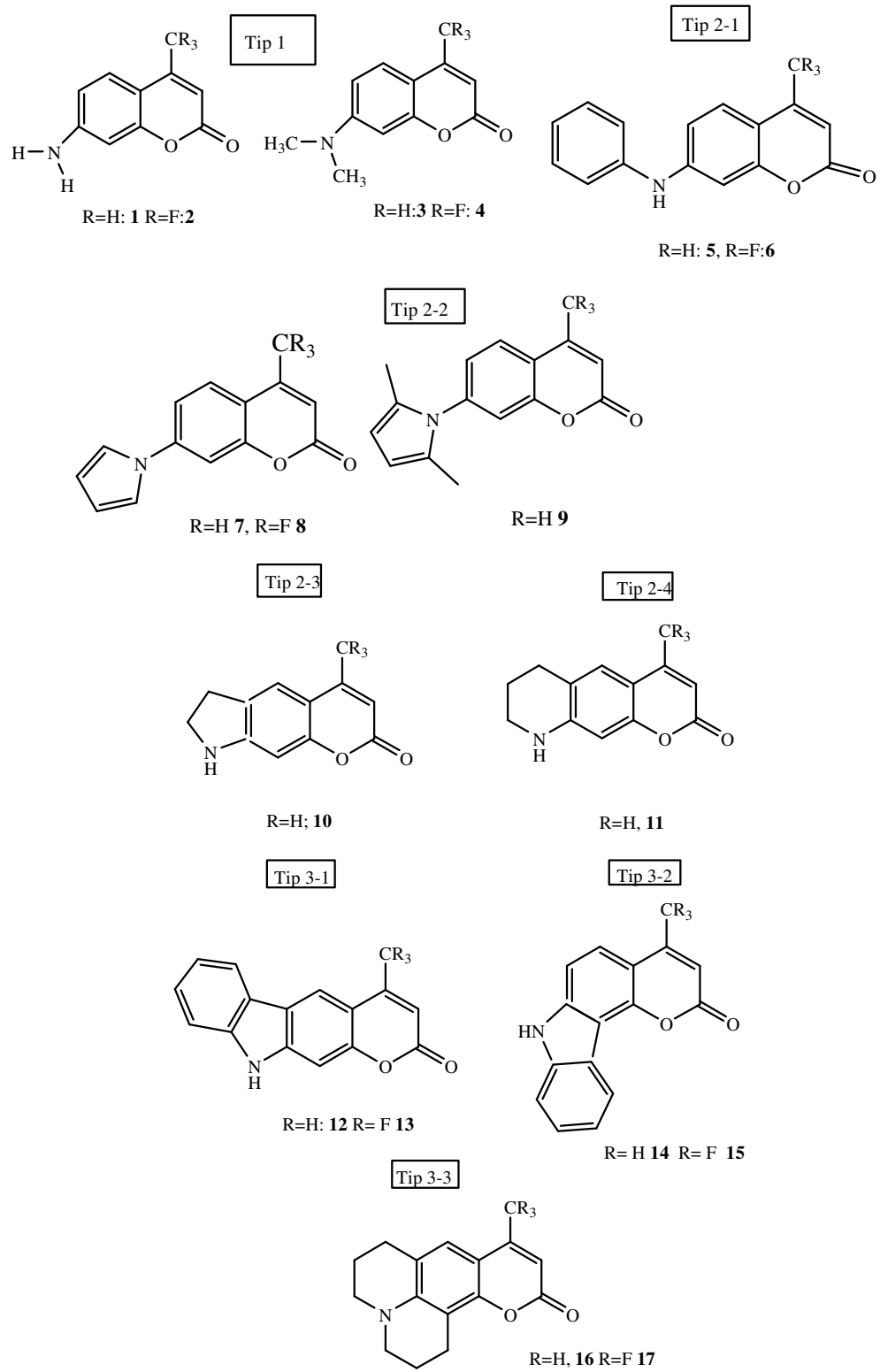
gibi fotofiziksel özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır (Murata ve diğer, 2005). Yapılan bu çalışmada farklı konumlarda bulunan süstitüentlerin etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak kumarin halkasının 3 konumunda bulunan tüm süstitüentlerin büyük Stokes' kaymasına, düşük kuantum verimine sahip oldukları görülmüştür. 5,6-benzokumarin türevleri ise 8,9-benzokumarin türevlerine göre daha yüksek emisyon özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir.

7-konumunda elektron verici süstitüent bulunduran kumarin türevleri güçlü floresans yapılar olarak bilinirler. Özellikle 7-aminokumarin türevleri yüksek floresans özelliğe sahiptirler ve bir floresans probu olarak kullanılabilirler. Nakagaki ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 7-aminokumarinin absorpsiyon ve floresans spektrumlarını inceleyerek fotofiziksel özelliklerini belirlemişlerdir. 7-amino kumarin, üzerindeki spesifik hidrojen bağından dolayı yüksek polar çevreye sahip olduğunu saptamışlardır (Kitamura ve diğer, 2007).

Kitamura ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sentezledikleri yeni 7-aminokumarin türevlerinin absorpsiyon ve floresans özellikleri ile kristal yapılarını incelemişlerdir. Şekil 1.6'da Kitamura ve arkadaşlarının sentezlediği yeni kumarin türevleri de literatüre kazandırılmıştır.

Tablo 1.3 7-aminokumarin türevlerinin etanol içerisinde alınan absorpsiyon spektrum verileri

Grup	4-metilkumarin	$\bar{\nu}_{\max} \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{\max} \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	4-Triflorometilkumarin	$\bar{\nu}_{\max} \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{\max} \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Tip 1	1	28,3(1,9)	2	26,2 (1,8)
	3	27,2 (2,2)	4	25,3 (1,9)
Tip 2-1	5	27,0 (2,6)	6	25,2 (2,3)
Tip 2-2	7	(30,4) (1,9)	8	29,2 (1,8)
	9	31,6 (1,2)		
Tip 2-3	10	27,0 (2,3)		
Tip 2-4	11	2,4 (2,4)		
Tip 3-1	12	27,4 (2,2)	13	26,7 (2,0)
Tip 3-2	14	28,3 (1,4)	15	26,6 (1,2)
Tip 3-3	16	25,8 (2,3)	17	23,7 (2,0)



Şekil 1.9 7-aminokumarin türevlerinin yapıları

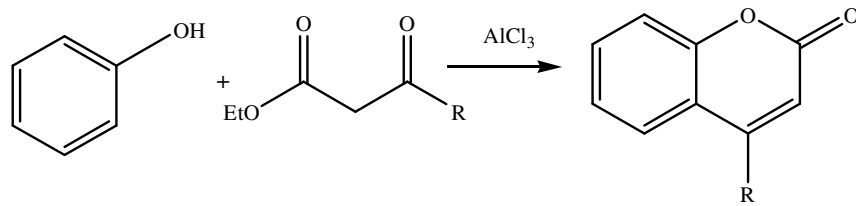
Tablo 1.3'te de görüldüğü gibi 4-metilkumarinden, 4-florometilkumarine gidildikçe maksimum dalga boyları uzun dalga boylarına kaymaktadır. Ayrıca azot grubu üzerine alkil gruplarının bağlanması veya daha uzun bir konjugasyon sağlayan karbazol halkasının bağlanması yine maksimum dalga boyunu daha uzun dalga boyuna kaydırmaktadır.

Kumarin boyalarının önemli bir kısmı organik ışık yayıcı diyotlarda (OLEDs) mavi, yeşil ve kırmızı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, kumarin boyaları moleküller arası etkileşimlerden dolayı yüksek derişimlerde kolaylıkla kendi kendine sönmeye yapmaktadırlar bu yüzden ışık yayıcı materyallerde luminesant verimliliğe sahip OLED'ler imal etmek için her zaman uygun konsantrasyonlarda kullanılması gerekir (Yua ve diğer, 2009).

1.5.3 Kumarinlerin Sentezinde Kullanılan Yöntemler

Kumarinler, *Perkin*, *Pechmann*, *Knoevenagel*, *Reformatsky* ve *Wittig* tepkimeleri olarak adlandırılan beş farklı metotla sentezlenebilirler. Bunların içinde en yaygın olarak kullanılanları, Perkin, Pechmann ve Knoevenagel tepkimesidir (Giri, 2004).

1.5.3.1 Pechmann Kondenzasyonu İle Kumarin Sentezi

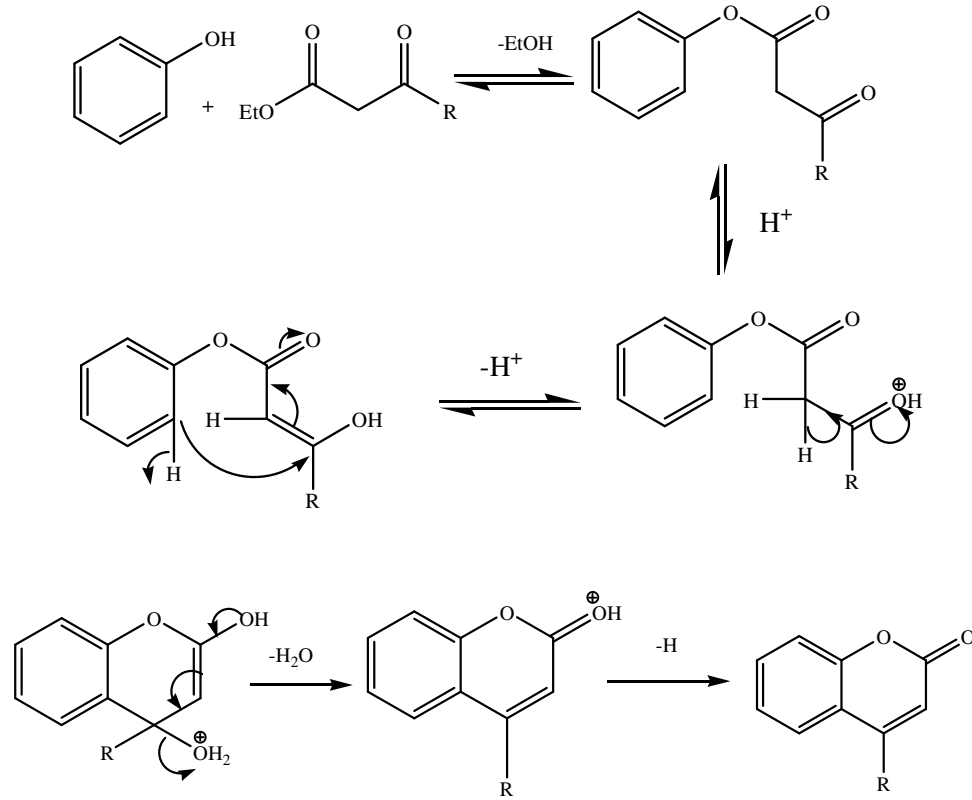


Şekil 1.10 Pechmann kondenzasyonu ile kumarin sentezi

Pechman Kondenzasyonunda, fenollerin β -keto esterler ile tepkimeleri sonucunda kumarinler oluşturulur.

Tepkime metansülfonik asit gibi kuvvetli Bronsted asitleri ile veya AlCl_3 gibi Lewis asitleri ile meydana gelir. Literatürde, sülfirik asit, trifloroasetik asit,

hidroklorik asit, fosfor pentaoksit, alüminyum klorür, demir klorür, çinko klorürün yanında montmorillonite ve diğer çeşitli killerin de kullanılması yer almaktadır (Potdar, Mohile ve Salunkhe, 2001). Asit katalizli tepkime keto-enol tautomeri ile bir trans esterleşmeye neden olur.



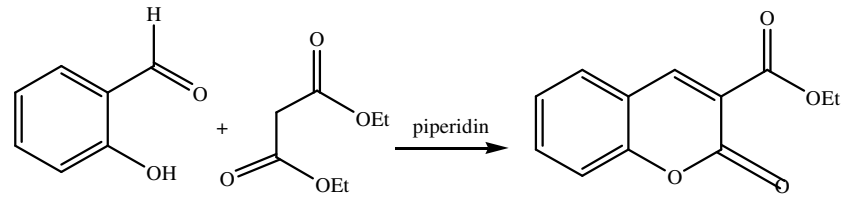
Şekil 1.11 Pechmann kondenzasyonu ile kumarin sentez mekanizması

Pechman Kondenzasyonunda ilk olarak Michael Katılması ile kumarin halkasının oluşması ve bunu izleyen bir aromatikleşme gerçekleşir.

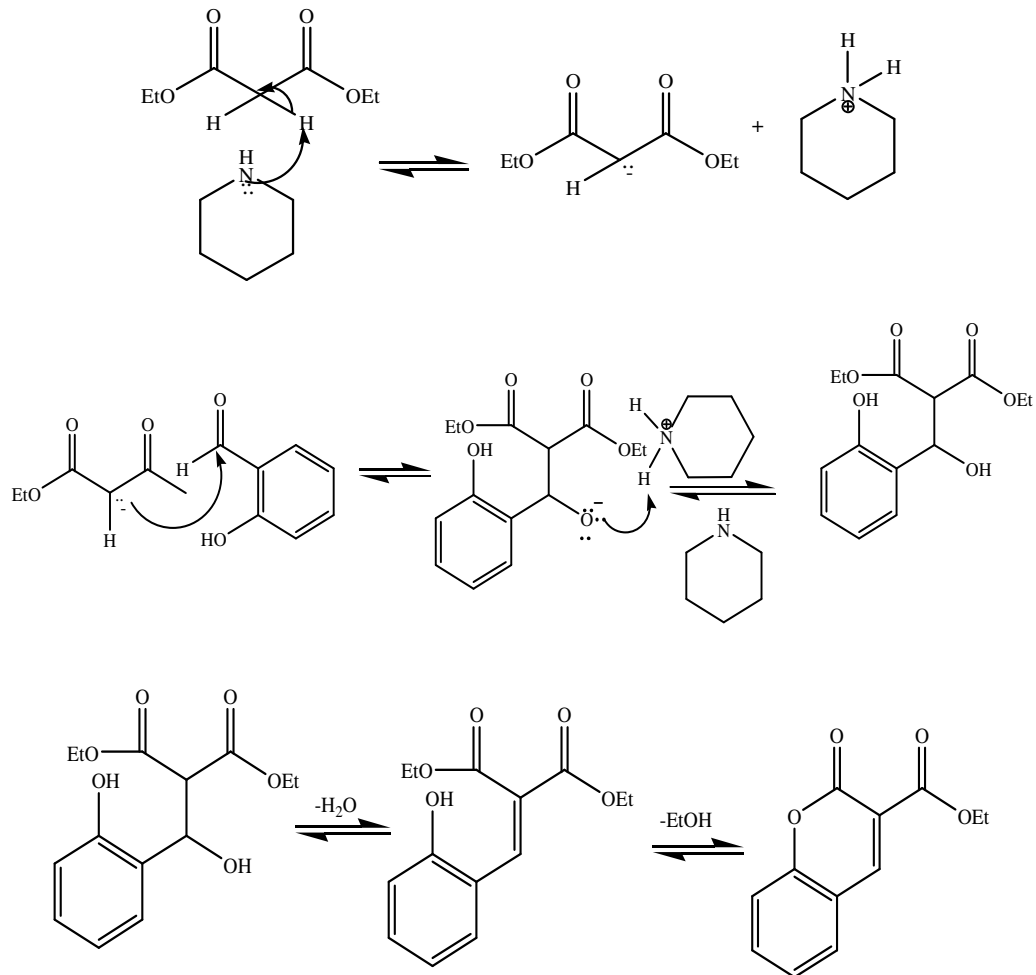
1.5.3.2 Knoevenagel Kondenzasyonu İle Kumarin Sentezi

Bu tepkime iki basamakta meydana gelir.

- Etil malonat ile salisilaldehitin kondenzasyonu sonucu suyun ayrılması.
- Molekül içinde meydana gelen ikinci bir kondenzasyon ile etanolün eliminasyonu ve halka kapanması şeklinde gerçekleşir.



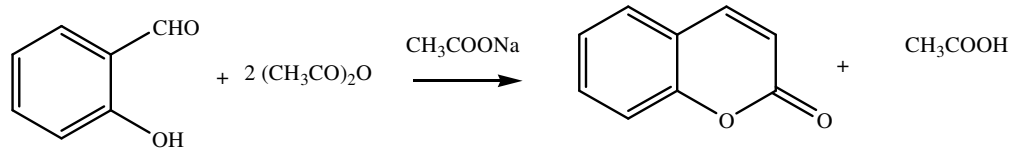
Şekil 1.12 Knoevenagel kondenzasyonu ile kumarin sentezi



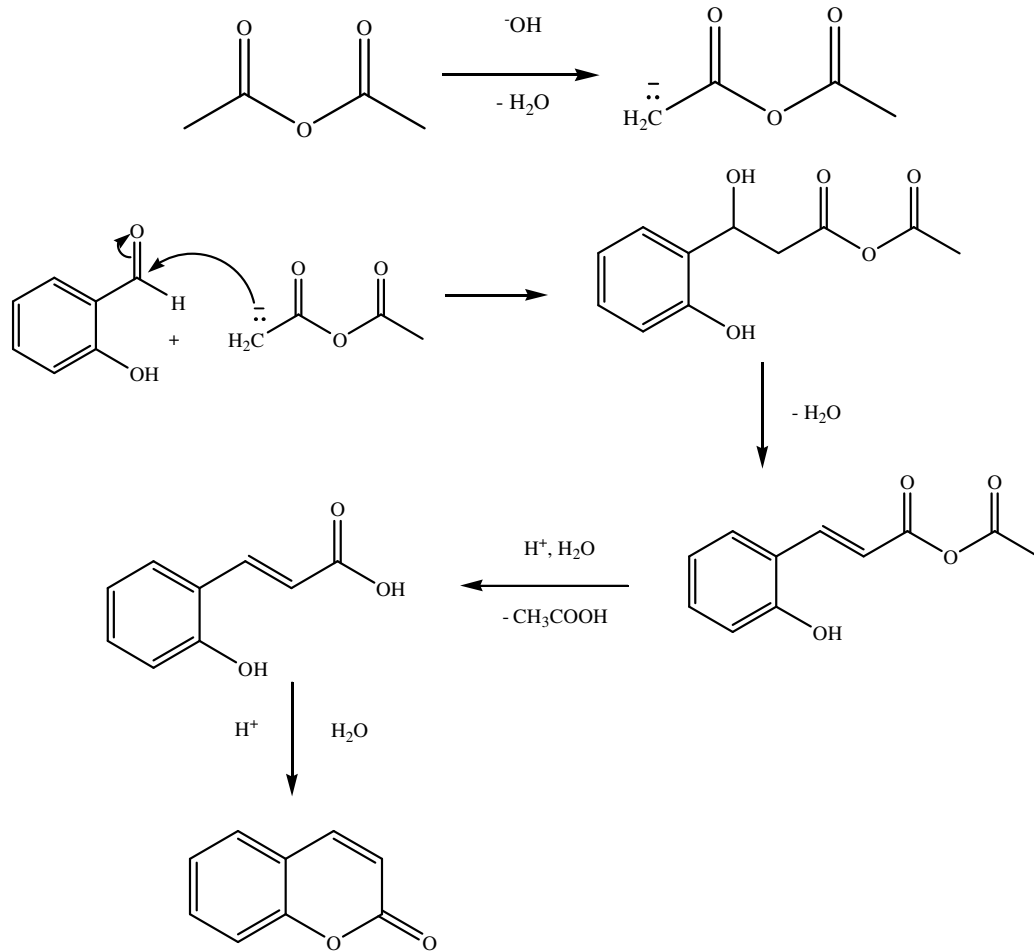
Şekil 1.13 Knoevenagel kondenzasyonu ile kumarin sentez mekanizması

1.5.3.3 Perkin Kondenzasyonu İle Kumarin Sentezi

Perkin tepkimesi, William Perkin tarafından geliştirilmiş aromatik aldehit ve asidik anhidritin aldol kondenzasyonu ile sinamik asit eldesinde kullanılan bir sentez mekanizmasıdır (Vilar ve diğer, 2006).



Şekil 1.14 Perkin kondenzasyonu ile kumarin sentez mekanizması



Şekil 1.15 Perkin kondenzasyonu ile kumarin sentez mekanizması

1.5.4 Literatürlerde Kumarin Türevlerinin Yeri

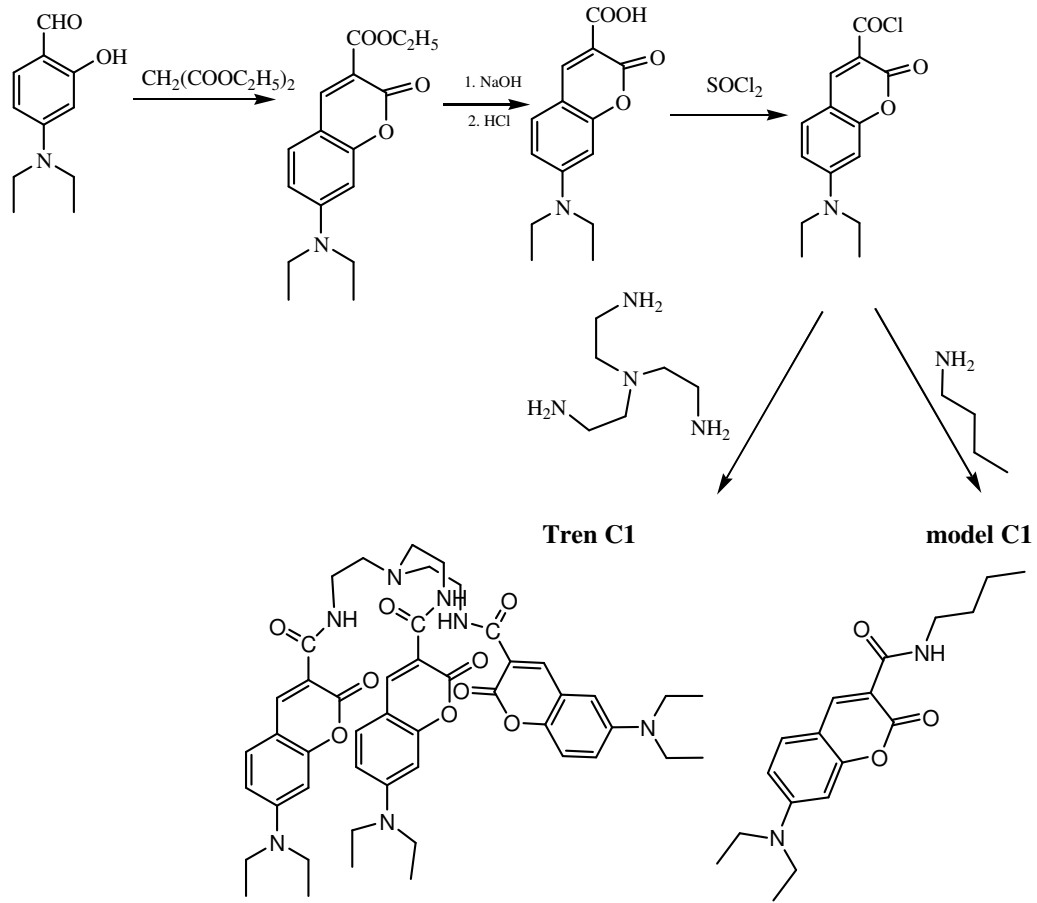
Yu ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada iki farklı türev olan (Tren-C1) ve (Tren-C-2)'nin sentezlerini gerçekleştirip bunların karakterizasyonlarını incelemişlerdir. Bu yapıların tasarlanmasında izlenen öncelikli strateji, terminal amino grubu üzerine üç kumarin türevi tutturarak kromofor grubun kendi içinde ayrılmasını sağlamak ve böylece molekülün optik özelliklerini korumaktır. İzledikleri sentez rotasında öncelikle Knoevanagel kondenzasyonu yapılarak aldehit türevi ile dietil malonat etkileştirilmiş ve kumarin-3-karboksilat elde edildikten sonra hidroliz işlemi ile 3-karboksilli asite dönüştürülmüş, ardından tiyonil klorür ile kumarin-3-karbonilklorür elde edilmiştir. Son basamak olarak tris(2-aminoetil)amin ile tepkimeye sokularak Tren-C1 ve Tren-C2 elde edilmiştir.

Sonrasında sentezlenen bu türevlerin diklorometan içerisinde alınan absorpsiyon spektrumlarından, Tren-C1'in 258 ve 416 nm'de Tren-C2'nin de 261 ve 331-387 nm'de iki absorpsiyon bandı gösterdiği belirlenmiştir.

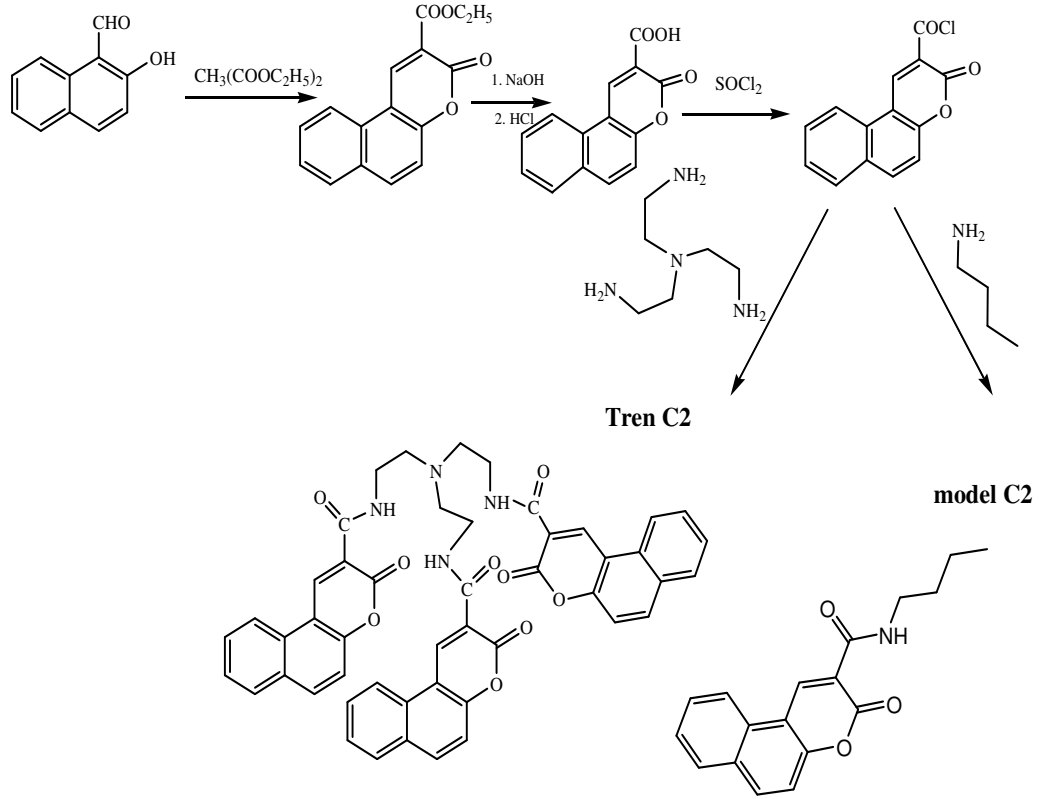
Genellikle kumarin türevleri 270-280 nm ve 310-350 nm arasında π - π^* geçişinin neden olduğu iki UV bandına sahiptir. Ayrıca iki benzokumarinin de 274-287 ve 322 ve 347 nm'de iki banda sahip olduğu saptanmış ve 322-347 nm'deki iki bandın ise π - π^* ile n - π^* bandının örtüşmesiyle meydana geldiği belirlenmiştir (Karapire, Kolancılar, Oyman ve İçli, 2002).

Benzokumarinden farklı olarak Tren-C2'de 3 pozisyonundaki piran halkasıyla konjuge durumdaki karbonil grubundan dolayı kırmızıya kayma gözlenmiştir. 7-dietilaminokumarin 256 ve 376 nm'de (Turki, Abid, Ferry-Forgus and Gharbi, 2007) iki band gösterirken Tren-C1 3 pozisyonundaki elektron çekici grubundan dolayı 416 nm'de absorpsiyon bandı verip kırmızıya kayma gözlenmiştir. Bu türevlerin aynı çözücü içerisinde alınan emisyon spektrumlarında ise Tren-C1 için 458 nm'de ve Tren-C2 için ise 445 nm'de maksimum emisyon spektrumu gözlenmiş, Tren-C1'deki 7 pozisyonunda bulunan dietilamin grubundan dolayı 13 nm'lik bir kırmızıya kayma gözlenmiştir. Ayrıca bu türevlerin diklorometan içinde hazırlanan

farklı derişimlerdeki çözeltilerinin emisyon spektrumları da incelenmiş ve derişim artıkça emisyon şiddetinin artığı gözlenmiştir.

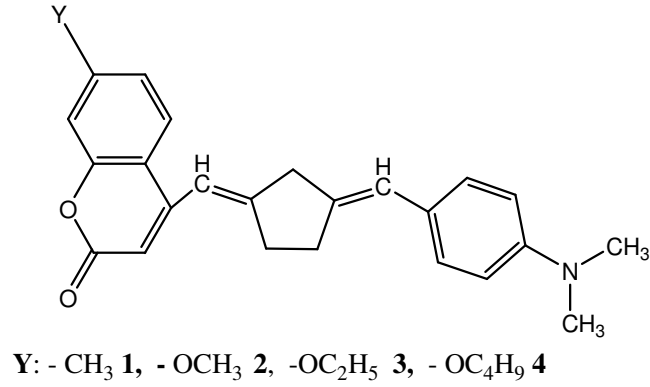


Şekil 1.16 Tren-C1 ve model-C1 için verilen sentetik rota



Şekil 1.17 Tren-C2 ve model-C2 için verilen sentetik rota

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada donör- π -akseptör- π -donör yapısal motife uyan bir seri kumarin siklopentanon türevleri sentezlenmiş ve bu türevlerin TPA (two-photon absorbing) özellikleri, fototepkime kinetiği ve polimerleşme tepkimelerinde başlatıcı olarak etkileri incelenmiştir. Kumarin halkasının 7 pozisyonuna $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_4\text{H}_9$ grupları takılarak 4 farklı türev sentezlenmiş ve bu türevlerin öncelikle absorpsiyon emisyon spektrumları kloroform içinde alınmış, sadece 2 nm'lik kaymalar gözlenmiştir (Wang, Zhao, Shi ve Wu, 2007).

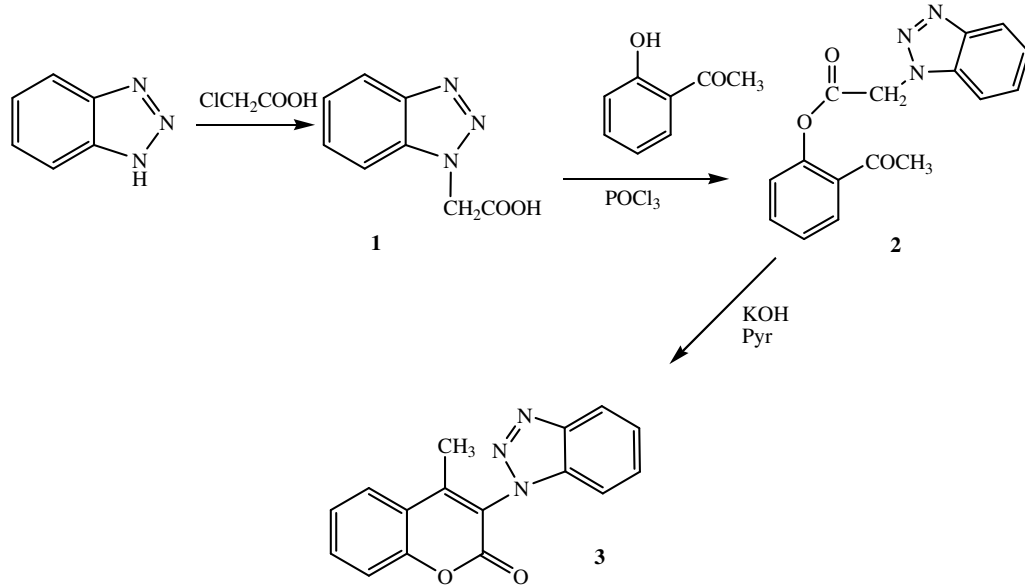


Şekil 1.18 Kumarin siklopentanon 1-4 türevlerinin yapıları

Tablo 1.4 Kumarin siklopentanon 1-4 türevlerinin kloroform içerisindeki spektral verileri

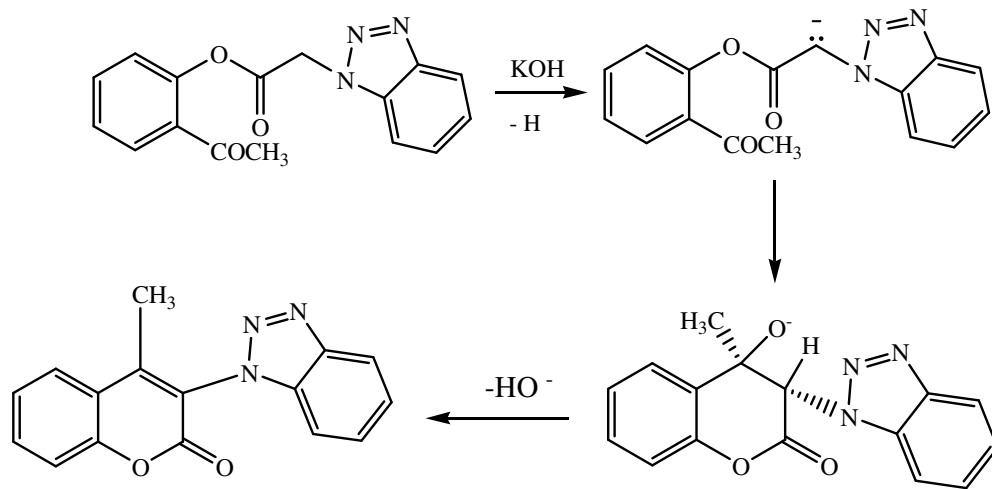
Kumarin siklopentanon türevleri	Y	ϵ_{\max} (10^4) ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (nm)	τ (ns) (Floresans yarı ömrü)
1	-CH ₃	3,70	480	635	0,67
2	-OCH ₃	3,04	480	633	0,66
3	-OC ₂ H ₅	3,26	479	632	0,51
4	-OC ₄ H ₉	3,06	478	631	0,63

Yapılan başka bir çalışmada (Yu, Zhao ve Fan, 2006) elektron çekici grup (benzotriazol) yapısı içeren 3-(1-benzotriazol)-4-metil-kumarin (BMC) sentezlenip bu türevin fotofiziksel özellikleri incelenip kristal yapısı aydınlatılmıştır.



Şekil 1.19 3-(1H-benzotriazol-1-il)-4-metil-benzo[7,8]kumarin türevinin sentez rotası

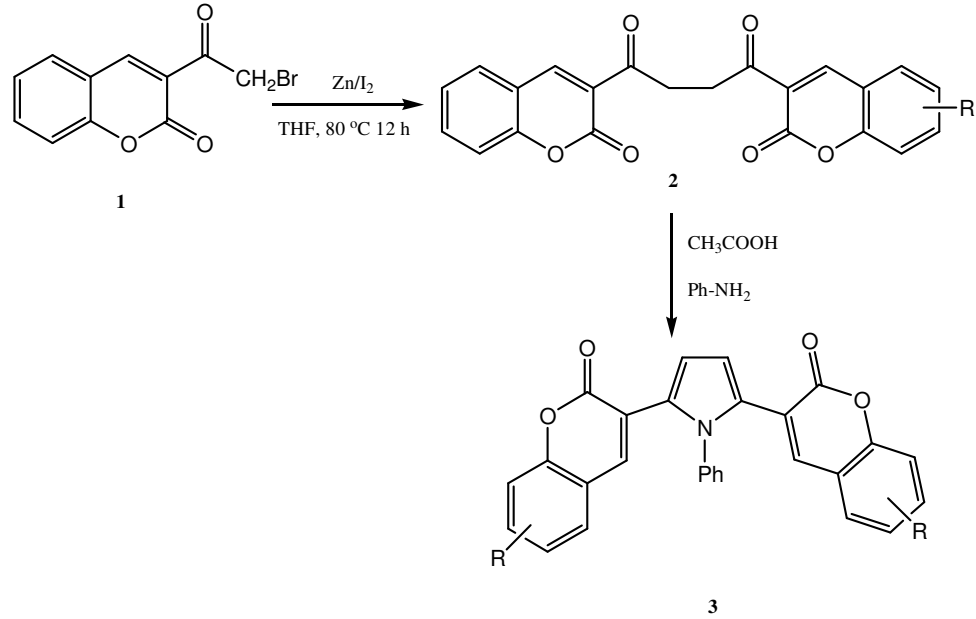
Sentez rotasında görüldüğü gibi öncelikle 1H-benzotriazolun kloroasetik asit ile kuru toluen içinde alkilasyonu gerçekleştirilmiş, ikinci aşamada, (1-benzotriazolil) asetik asit ile 2-hidroksiasetofenonun kuru piridin içindeki fosforoksiklorür prensibi ile esterleştirilmesi yapılmıştır. Son adım olarak da (2-asetil) fenol 2-(1-benzotriazolil)asetat'ın KOH katalizörü kullanılarak kuru piridin içinde son ürün elde edilmiştir.



Şekil 1.20 Halkalaşmanın mekanizması

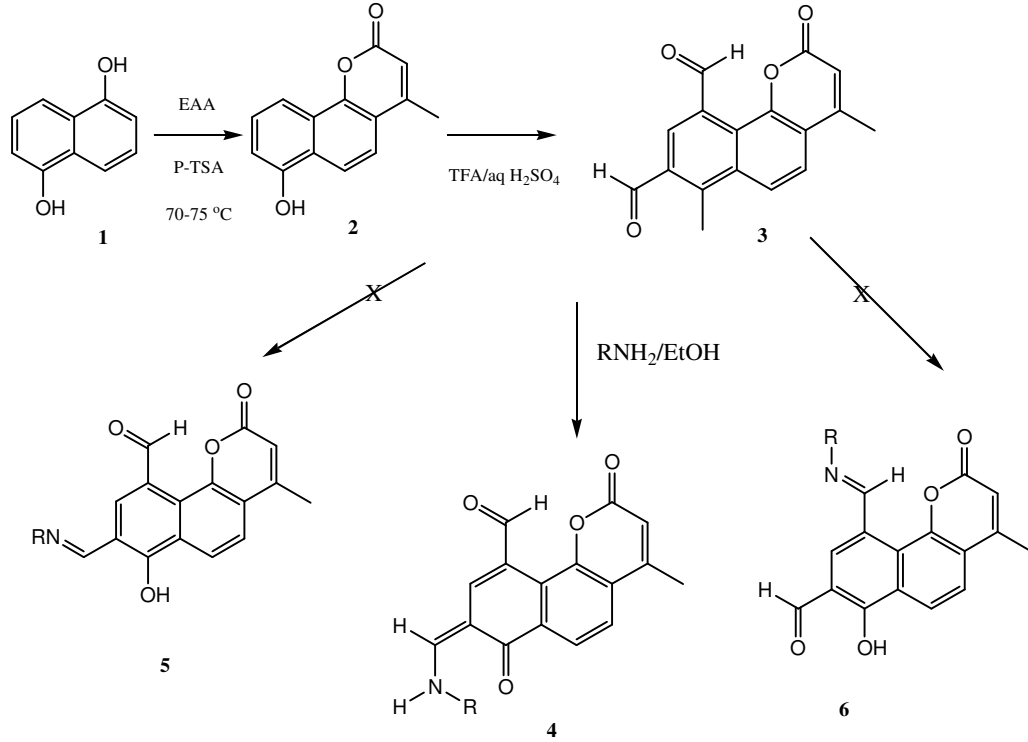
Kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumunda, basit kumarin ile BMC türevinin spektrum şeklinin aynı olduğu ve basit kumarinin 281 ve 320 nm’de, BMC’nin ise 275 ve 315 nm’de iki farklı pike sahip olduğu gözlenmiştir. Bu maviye kayma ise BMC türevinin 3 pozisyonunda elektron çekici olan benzotriazol grubundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Piran halkasındaki yük yoğunluğunun düşmesinin nedeni, karbonil grubunun oksijeninden piran halkasına doğru π elektron yoğunluk transferinin görülmesi olarak belirtilmiştir. BMC’nin (315 nm)’deki düşük enerjili absorpsiyon maksimumunun da $S_0 \rightarrow S_1$ geçişinden kaynaklanmak da olduğu söylenmiştir. Alınan floresans spektrumunda yine aynı şekilde maviye kayma gözlenmiştir ve sırasıyla kumarin için 300 nm’de BMC için 385 nm’de maksimum emisyon dalga boyu belirlenmiştir. Sonuç olarak BMC türevi için HOMO ve LUMO seviyeleri ortaya çıkarılmış ve BMC’nin LUMO enerji seviyesinin elektron çekici parçacık tarafından yükseltildiği tanımlanmıştır.

Yapılan başka bir çalışmada α -broma-3-asetil kumarinden $Zn-I_2$ katalizörü kullanılarak, 1-4-dikumarinil-1,4-dion’dan piralbis-kumarin floresans prob olarak sentezlenmiştir (Shastri, Kalegowda ve Kulkarni, 2007). α -broma -3-asetil kumarin (1) I_2 içinde çinko tozları ile 1,4-diketokumarin’e (Wurtz kondenzasyonuna benzer şekilde) 80 °C’de dönüştürülmüş ve oluşan bu ürün Paal-Knorr sentezi ile pirol (3)’e dönüştürülmüştür. (2) türevinin sentezi daha önce yapılan metoda göre $Zn-Cu$ çifti ile eşit mol oranında NaI ’ün kullanılmasıyla 90 ve 170 °C’de %32 ve %40 verimle sentezlenmiştir. Çalıştıkları yöntemle daha düşük sıcaklıkta, daha kısa sürede ve yüksek verimle bu ürünü elde etmişlerdir.



Şekil 1.21 3 nolu türevin elde edilmesine ilişkin sentez rotası

Kumarin türevlerinin biyolojik aktivite gösterdikleri ve çoğunlukla ilaç araştırmalarında kullanıldıkları bilinmektedir (Sashidhora, Rosaiah ve Norender, 2007). Bu amaçla yapılan başka bir çalışmada bir seri 4-substitüe kumarin türevleri sentezlenmiştir. Sentez şemalarında öncelikle naftalen 1,5-diol ve β -ketoester arasında Pechman tepkimesi (Valizadeh ve Shockravi, 2005) ile 7-hidroksi-4-metil-2-okso-2H-benzo[h]kromen-2-on (2) sentezlenmiştir. Bu türev Duff tepkimesi ile 7-hidroksi-4-metil-2-okso-2H-benzo[h]kromen-8,10-dikarbaldehit (3)'e dönüştürülmüştür. Farmokolojik özelliğini artırmak için (3) türevi primer aminle etkileştirilerek Schiff bazı oluşturulmuş ve yapıları 2-boyutlu NMR tekniği ile aydınlatılmıştır.

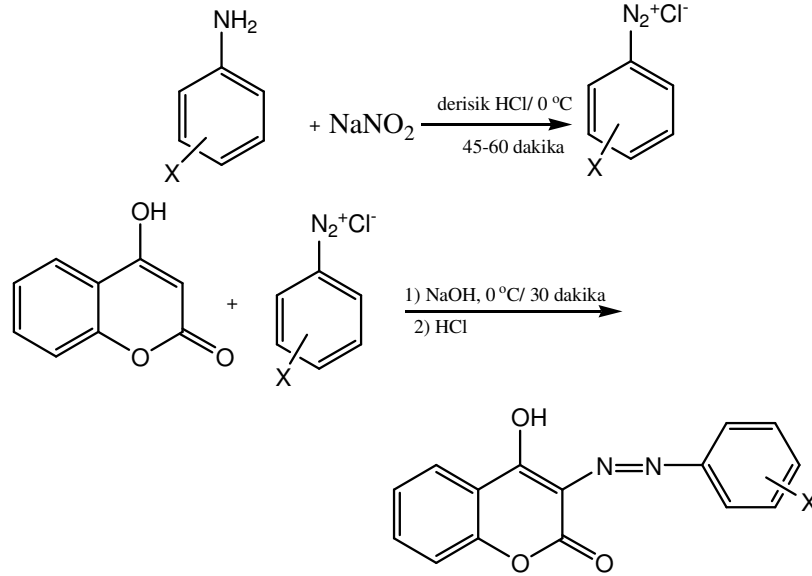


Şekil 1.22 7-hidroksi-4-metil-2-okso-2H-benzo[h]kromenon-8,10-dikarbaldehit Schiff bazının sentezi

Bu çalışmanın sonucu olarak, keto-enamin yapısıyla konjuge sistemin genişletilmesinin, naftalenin 2 halkasının aromatik stabilizasyonunun yükseltmesinde yürütücü kuvvet olduğu gözlenmiştir. Ek olarak meta konumundaki elektron çekici grubun tepkime oranını hızlandırdığı belirtilmiştir. Bu kumarin türevleri yüksek derecede floresans özelliğe sahip oldukları için damar genişletme (anjyogenez) inhibitörü ve tümör hücrelerine karşı yüksek seçicilik özelliği gösterdikleri makalede ayrıca belirtilmiştir.

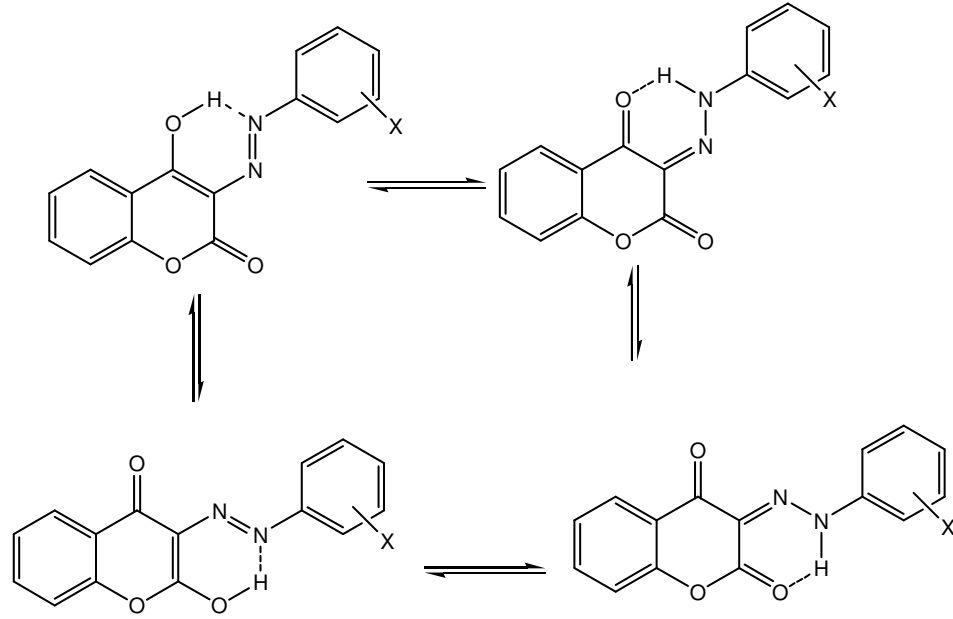
Bir seri azokumarin boyaları 4-hidroksikumarin ve diazonyum tuzlarının etkileştirilmesi ile sentezlenmiştir (Yazdanbakhsh, Ghanadzadeh ve Moradi, 2007). Bu türevlerin yapıları IR, ¹H-NMR ve UV-vis spektrumu ile aydınlatıldıktan sonra %80 (v/v) etanol-su karışımında asitlik sabitleri belirlenmiştir. Alınan absorpsiyon spektrumlarından, diazo grubu üzerinde elektron verici grupların bulunmasının batokromik etkiye, elektron çekici grupların bulunmasının ise hipsokromik etkiye neden olduğu belirtilmiştir. Kumarin kısmında ise hidroksil grubu elektron verici

olmasına rağmen lakton kısmının elektron çekici olması nedeniyle baskın özellik göstermiş ve diazo bileşeni üzerindeki elektron çekici ve verici gruplar absorpsiyon spektrumunu daha fazla etkilemiştir.



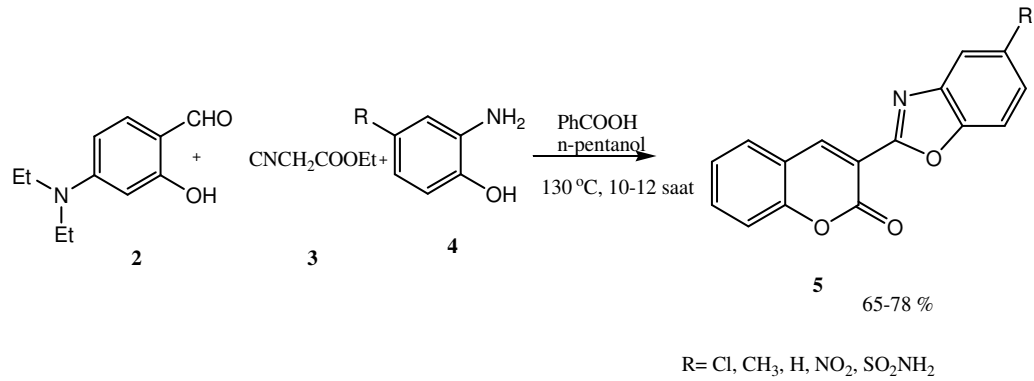
Şekil 1.23 Kumarin türevlerinin diazonyum sentezi

Tüm türevlerin anyonik form için 400-440 nm'de maksimum absorpsiyon dalgaboyu gösterdiği saptanmış, absorpsiyon maksimumu fenolden daha büyük olmasına rağmen kumarin türevlerinde bunun ters olduğu gözlenmiştir. Bazik çözeltide konjuge sistemin uzun dalga boyundan kısa dalgaboyuna doğru gitmekte olduğu ve pH değeri artıkça 300-350 nm'deki bandın yükseldiği ve diğerinin düştüğü gözlenmiştir. Diazo grubunun diğer tarafındaki benzen halkasında elektron çekici grupların bulunması pKa değerinin asidik karaktere sahip olmasına, elektron verici grupların bulunmasının ise asidik karakterin azalmasına neden olduğu saptanmıştır.



Şekil 1.24 Diazonyum tuzlarının denge tepkimesi

Yapılan başka bir çalışmada 3-(5'-süstitüe-2'-benzoksazil)-7-dietilamino-2H-kromen-2-on tek basamakta asit katalizli olarak sentezlenmiştir (Ye, Gao, Sheng ve Jia, 2008).



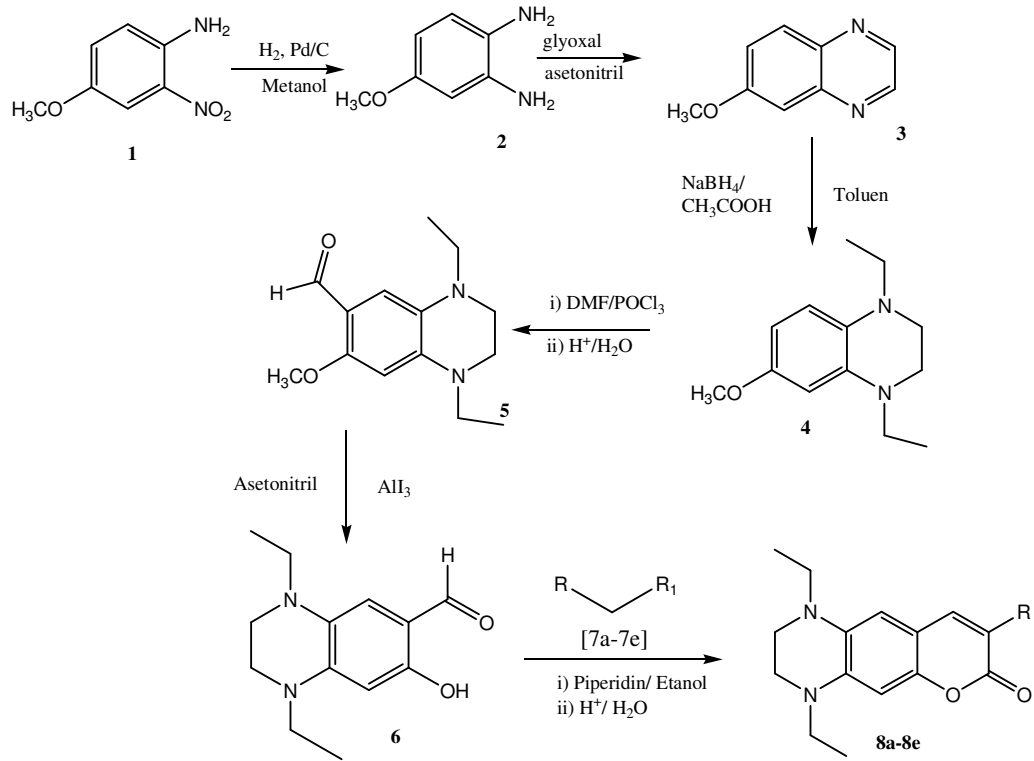
Şekil 1.25 5 nolu türevin genel sentez rotası

Yukarıdaki şemadan da görüldüğü gibi (5) ürününü elde etmek için eşit mol oranlarında alınan 4-N,Ndiethylaminosalisilaldehit (2), etilsiyanoasetat (3) ve 4-süstitüe-2-aminofenol (4), benzoik asit katalizörlüğünde alkol içinde etkileştirilmiştir. Bu çalışmada farklı alkoller olan etanol (%38), izopropanol (%40),

n-bütanol (%53), n-oktanol (%50) ve n-pentanol (%68) denenmiş ve en yüksek verim %68 ile n-pentanolde elde edilmiştir. Tepkime süresi 5 saatten 12 saate çıkarıldığında verimin %60,12'den %96,30'a çıktığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, 3-(5'-sübsitüe-2'-benzoksazoil)-7-dietilamino-2H-kromen-2-on için (5) en uygun tepkime koşulları, çözücü olarak n-pentanol, katalizör olarak benzoik asit ve sıcaklık olarak 138 °C belirlenmiştir.

Kumarin türevlerinin 7 pozisyonunda elektron verici amino, hidroksi ve metoksi ve 3 konumunda elektron çekici benzotiyazol, benzoksazol ve benzimidazol gibi grupların bulunması batokromik etkiye ve güçlü floresans etkisine sahip olduğu saptanmıştır (Jagtap, Satam, Rajule ve Kanetkar, 2009). Buradan yola çıkarak yapılan çalışmada 1,4-dietil-7-hidroksi-1,2,3,4-tetrahidrokinoksalin sistemleri sentezlemiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Şekil 1.26'da gösterildiği gibi 8 a-e türevleri, 1,4-dietil-7-hidroksi-1,2,3,4-tetrahidroksikarbaldehit (6) ile çeşitli aktif metilen (7a-e) bileşiklerinin klasik Knoevenagel kondenzasyonu ile sentezlenmiştir.

Öncelikle, 4-metoksi-2-nitroanilin (1) metanol içinde paladyum/karbon(Pb/C) katalizörlüğünde hidrojenlenmiş, 4-metoksi-1,2-fenilendiamin (2) elde edilmiştir. Sonra (2) türevi asetonitril içerisinde glyoxal ile 6-metoksikinline (3)'e dönüştürülmüş, (3) ürününün alkilasyonu kuru toluen içinde NaBH_4 ve glasiyal asetik asit ile gerçekleştirilmiş, 1,4-dietil-6-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroksikinolin (4) elde edilmiştir. Yüksek elektron yoğunluğuna sahip (4) türevi Vilsmeier-Hoack tepkimesi ile 1,4-dietil-7-metoksi-1,2,3,4 tetrahidroksikinoksalin-6-karboksialdehit'e (5) dönüştürülmüştür. (6) ürününün elde edilmesi için (5) türevi üzerinde AlI_3 ile asetonitril içinde dimetilasyon yapılmıştır.



Şekil 1.26 1-8 'e kadar olan türevlerin sentez rotası ve kimyasal yapıları

Tablo 1.5 Sentezde kullanılan R ve R₁ gruplarının yapıları.

	R	R ₁	Boya	R
7a		-CN	8a	
7b		-CN	8b	
7c	-CONH ₂	-CN	8c	-CONH ₂
7d	-CN	-CN	8d	-CN
7e	-COCH ₃	-COOC ₂ H ₅	8e	-COCH ₃

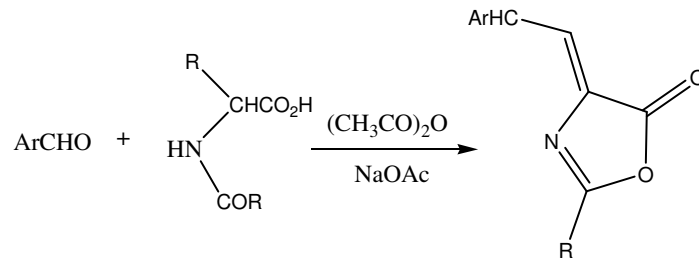
Sentezlenen türevlerin farklı çözücüler olan metanol, toluen, kloroform etilasetat içerisinde absorpsiyon spektrumları alınmış ve maksimum absorpsiyon dalga boyları 450-501 nm arasında saptanmıştır. 3-konumuna bağlı grupların elektron çekme

özellikleri artıkça maksimum absorpsiyon dalga boyunda artış gözlenmiştir. Sadece 8d kodlu türevde 3-konumunda siyano grubu bağlı olduğundan çözücü etkisinin absorpsiyon maksimumunu değiştirdiği gözlenmiştir.

1.6 Oksazol-5-on (Azlakton) Türevleri

N-açil- α -aminoasitlerin halkalı anhidritleri olan oksazol-5-on (azlakton) türevleri, çeşitli biyoaktif bileşiklerin sentezinde ara ürün olarak oluştuğu, bazı türevlerin antikanser, antitümör aktivite göstermesi ve merkezi sinir sisteminin inhibisyonuna neden olması gibi birçok özelliğinden dolayı literatürde geniş uygulama alanı bulmuştur. Ayrıca, azlaktonlardan N-substitue pirollerin, α -açilaminoalkollerin, heterosiklik bileşiklerin ve aminoasitlerin asimetrik sentezinde yararlanılmaktadır (Romanelli ve diğer, 2009).

Bu bileşiklerin sentezindeki kullanılan en yaygın yöntem, Erlenmeyer Pöchl tepkimesidir. Sentez rotası, aromatik aldehit ve hippurik asit ile stokiometrik oranda sodyum asetatın, dehidratasyon ajanı olan asetik anhidrit varlığındaki kondenzasyonunu içeririr (Şekil 1.27).



Şekil 1.27 Doymamış azlakton sentezi

1.6.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Düşük molekül ağırlıklı doymuş oksazol-5-on türevleri sıvıdır. Sulu ortamda ve ısıtıldıklarında kararsızdırlar. Ancak fraksiyonlu destilasyonla ayrılabilirler. Çoğu türevler, sentezlerinde kullanılan asetik anhidritle aynı sıcaklıkta kaynadıklarından saf olarak elde edilmeleri zordur. Bununla beraber yüksek kaynama noktalı doymuş oksazol-5-on türevleri yüksek verimle elde edilebilirler.

Doymamış yapıda olanların büyük çoğunluğu oda sıcaklığında katıdır. Bağlı olarak apolar bileşikler oldukları için hidrokarbonlarda çözünürler, suda ise çözünmezler.

Doymuş oksazol-5-on halkaları değişik nükleofillerle, halka açılması tepkimesini kolayca oluştururlar. Bu tepkimeler özellikle primer aminlerle akrilamid monomerlerini, alkollerle akrilamid esterlerini oluştururlar. Alkollerle olan halka açılma tepkimeleri aminlere zıt olarak katalizörsüz ortamda çok yavaştır. Tepkimeler hem asit hem baz katalizörü ile gerçekleştirilebilirler.

Bununla birlikte örneğin 2-viniloksazol-5-on türevlerinin alkollerle asit katalizli tepkimeleri oldukça karmaşıktır ve alkolün karbonil ve vinil gruplarına saldırmasıyla pek çok ürün oluşabilir.

1.6.2 Oksazol-5-on Türevlerinin Literatürdeki Yeri

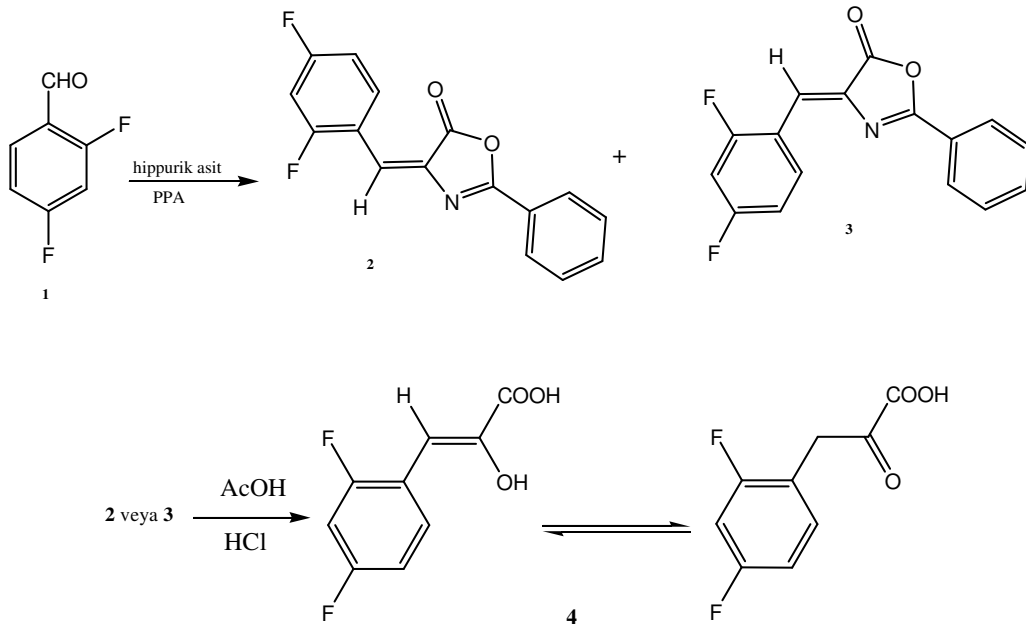
Son yıllarda yapılan çalışmalarda, toksik etki gösteren (benzen, kloroform, asetik anhidrit vb.) çözücülerin etkisini azaltmak ve çevreye daha az zarar vermek amacıyla susuz ortam çalışmalarına önem verilmektedir. Bu amaç doğrultusunda, erlenmayer oksazol-5-on sentez yöntemi, mikro dalga ile ısıtma yapılarak kalsiyum asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilerek çeşitli oksazol-5-on türevleri sentezlenmiştir. Mikro dalga ile ısıtma yapılarak gerçekleştirilen oksazol-5-on'ların sentezinde hem asetik anhidritin toksik etkisinin önüne geçilmiş, hem de daha yüksek verimde ve daha kısa sürede sentezleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yapılan sentezlerde katalizör olarak özellikle kalsiyum asetatın seçilme nedeni hem toksik etkisinin düşük olması ve ucuz olması, hem de katalizör olarak amonyum asetat ve sodyum asetatın kullanıldığı sentezlere göre verimin daha yüksek olmasıdır (Paul, Nanda, Gupta ve Loupy, 2004).

Yine bu amaç doğrultusunda, yapılan son çalışmalarda heterojen koşulların kullanımı geliştirilerek yeni prosedürler oluşturulmaya çalışılmıştır.

Ozturk ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada taç eter yapısı içeren yeni oksazol-5-on türevleri sentezlenerek farklı çözücü ortamlarında spektral özellikleri belirlenmiştir. Elde ettikleri dört farklı türevin 496-689 nm aralığında güçlü bir emisyon şiddetine sahip olduğu saptanmıştır (Ozturk, Alp, Ergun, 2007).

Oksazol-5-on türevleri fotofiziksel ve fotokimyasal aktivitelerinden dolayı, geniş kapsamda uygulama alanına sahiptirler. Bu sınıfa ait bazı boyalar absorpsiyon ve emisyon bazlı pH'a yanıt verebilirler. Bu nedenle asitlik sabitlerinin (pKa) tayinlerinin belirlenmesi önemlidir. Ertekin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada beş farklı oksazol-5-on türevlerinin çözelti fazında tetrabutylamonyumhidroksit ile potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanarak pKa değerlerini belirlemişlerdir (Ertekin, Alp ve Yalcın, 2005).

Oksazol-5-on türevlerinin doğrudan kullanımından başka, genel olarak sentezlendikten sonra halka açılması meydana getirilerek oluşan keto-enol formu biyolojik aktivite göstermektedir (Haasbroek, Oliver, ve Carpy, 2003).



Şekil 1.28 2,4-diflorofenilpurivik asit sentezi

İmidazol türevlerinin farmakolojik uygulamalarına ilişkin literatürde geniş bir çalışma alanı vardır. Bu çalışmaların ışığında literatürde yer alan sülfonil grubu içeren ilaçlarla oksazol-5-on türevlerinin kondenzasyonu sonucu yeni imidazol türevleri sentezlenmiştir. Bu metotta ilk olarak benzoil glisin ile farklı aldehitlerin Erlenmayer kondenzasyonu sonucu oksazol-5-on türevleri sentezlenmiş, sülfonil grubu içeren ilaçlar ile etkileştirilmesi sonucu imidazolinon türevleri hazırlanmıştır. Sentezlenen türevler üzerinde yapılan incelemeler, bu tür ilaçların, bilinen güçlü antibakteriyel etkisinin halkada yapılan bu modifikasyonla daha da arttığını göstermiştir (Joshi, Upadhyay, Karia, ve Baxi, 2003).

Yapılan bir başka çalışmada da oksazol-5-on türevlerinin sentetik potansiyel yeteneklerinin yüksek oluşundan dolayı nükleofilik/elektrofilik tepkimelerdeki etkinliğinden yola çıkılarak metilhidrazonla yapılan tepkimeleri incelenmiş elde edilen türevlerin yapıları analitik ve spektral sonuçlarla, ayrıca X-Ray kristal analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır (Grassi, Foti, Risitano, Cordaro, Nicolo, ve Bruno, 2004).

Azlakton türevlerinin önemli kullanımlarından biri de, alkenil oksazol-5-on ve bisoksazol-5-on poliamidlerin ve katılma polimerlerinin hazırlanmasına ilişkin yapılan çalışmalardır.

Yüksek biyolojik aktivitelerinden dolayı özellikle azlakton fonksiyonel polimerleri literatürde geniş çalışma alanına sahiptir. Elektrofilik halka, polimer modifikasyonu için önemli bir unsurdur. Diğer moleküllerle (boya, kromofor, fotosensitiv grup) nükleofilik atak üzerinden bağ oluşturulmasıyla yeni polimerler elde edilir. Halka açılması alkol, amin ve tiyollerle meydana gelir. Yapılan bu çalışma ile azlakton fonksiyonel polimer ağının, süspansiyon polimerizasyonunu ve karakterizasyonunu gerçekleştirmektir. Bu amaçla, stiren ile süspansiyon kopolimerizasyonu yapılmış ve 2-vinil-4,4-dimetilazlakton (VDM) monomer ve vinilalkol ise stabilizatör olarak kullanılmıştır. Elde edilen yapı FT-IR ile karakterize edilmiştir (Guyomard, Fournier, Sagrario, Fontaine, ve Bardeau, 2004).

Oksazol-5-on türevleri ile oluşturulan polimerlerin biyokatalitik performansları oldukça yüksektir. Bu nedenle enzim immobilizasyonunda destek materyal olarak özellikle tercih edilmektedir. Yapılan bir çalışmada PGA (Penicilin G Açılaz) enziminin oksazol-5-on ile oluşturulan polimerlere immobilizasyonu incelenmiş, yapılan bir dizi denemeler sonucunda oluşturulan polimerin (HEMA) PGA için uygun bir destek polimer olduğu sonucuna varılmıştır (Drtna ve diğer, 2005).

1.7 Sensör Uygulamaları

1.7.1 CO₂ Tayininide Kullanılan Optik Sensörler

Atmosferde en çok ısı tutma özelliğine sahip olan gazlardan biri CO₂ gazıdır. Bu tür gazların ısıyı tutma yeteneği sayesinde suların sıcaklığı dengede kalır ancak dış etkenlerle dengenin bozulduğu hallerde atmosferin ısıtma ve yalıtma etkisi değiştiğinden ortaya çıkan duruma *sera etkisi* denir. Bu nedenle CO₂ emisyonunun ölçülmesine dayanan modern ve duyarlı yöntemlerin geliştirilmesi günümüzde oldukça önem kazanmaktadır.

Son yıllarda atmosferdeki CO₂ miktarı hava kirlenmesine bağlı olarak hızla artış göstermektedir. Su buharından sonra en güçlü sera gazı olan CO₂'in atmosferdeki derişimi, endüstri öncesi çağlara göre %30'dan fazla artış göstermiş ve küresel ısınma olarak ifade edilen bu durum, yeryüzünün ortalama sıcaklığında artışa, ekosistem ve iklimlerde de olumsuz değişikliklere neden olmuştur (Öter, Ertekin, Topkaya ve Alp, 2005).

CO₂ tayini, sadece çevre çalışmalarında değil, aynı zamanda kimyasal, gıda ve klinik analizlerinde de kullanılmaktadır. Örneğin bir fermantasyonun veya hücre kültürünün başarısı çözünmüş halde bulunan CO₂'in tayinine yüksek derecede bağlıdır(Chang, Randers–Eichorn, Lacawichz, ve Raor, 1998). Karbondioksitin kanda (Meruva ve Meyerhoff, 1998), deniz suyunda (Montegut ve Begovic, 2002) ve bitki seralarında (seralarda bitkilerin büyümesi ve böceklerin yok edilmesi için CO₂ miktarınının %1'i geçmemesi tercih edilir) tayini diğer uygulama alanlarından

birkaçıdır. Bundan başka CO₂ derişiminin bilinmesi biyoteknolojik proseslerin daha iyi kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır (Ge, Kostov ve Rao, 2005). Karbonatlı içecekler ve modifiye edilmiş hava ile paketlenmiş veya depo edilmiş ürünlerdeki CO₂ ölçümü de farklı bir uygulama alanı olup, taze veya az işlem görmüş gıdaların raf ömrünü denetlemek amacıyla kullanılır (Amao ve Komori; 2005).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, pH indikatörlerinin absorpsiyon ve floresans şiddeti ve dalgaboyu değişimlerine dayalı optik CO₂ sensörleri geliştirilmiştir. Bu sensörler sinyal dönüştürücünün ve pH indikatörünün farklı olduğu, ancak temelde “Severinghouse” elektrodundaki iç elektrolit yapısını tekrar eden sistemlerdir.

Optik CO₂ sensörleri iki sınıf altında toplanmaktadır. Birincisi pH’a duyar organik boyalarda renk değişim esaslı olup, bunlara örnek fenol kırmızısı ve timol mavisi gibi indikatörler verilebilir (Cooney; Towe and Eyster; 2000). İkincisi ise 1-hidroksipiren trisülfonat gibi luminesant özelliğe sahip boyaların floresans özelliklerinde meydana gelen değişiklere dayanmaktadır (Marazuela; Moleno-Bondi; ve Orellana; 1995).

Yaygın olarak tasarlanan optik sensörlerin çoğunda polimer matriks içine tutuklanmış ve pKa (asitlik sabiti) değeri 7.4 ile 10 arasında olan pH indikatörlerinden yararlanılmaktadır. Ayrıca CO₂’ye duyar pH indikatörlerinin pKa değerleri 6.8 ile 10.0 arasında olmalı ancak bu koşulları sağlayan pH indikatörleri ise oldukça sınırlıdır. (Ertekin ve Alp, 2006).

Floresans pH indikatörü olarak 1-hidroksipiren-3,6,8-trisülfonat (HPTS), bileşininin ucuz, suda çözünür ve sulu tamponlarda pKa değerinin yaklaşık 7.3 civarında olması CO₂ sensörlerinde yaygın kullanılmasına neden olmaktadır (Ertekin ve Alp, 2006).

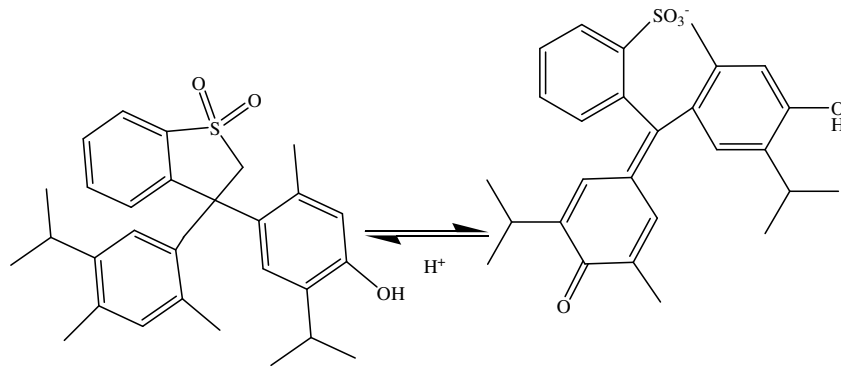
Ertekin ve Alp (2006) yaptıkları çalışmada gaz ve çözünmüş haldeki CO₂’in florimetrik olarak basit ve hızlı tayinine yönelik yeni bir metot önermişlerdir. Burada yeni sentezlenmiş olan florofor, 4-[(p-N,N-dimetilamino)benziliden]-2-feniloksazol-

5-on (DPO), etilselüloz içerisinde perfloro bileşikleri ile birlikte CO₂ tayini için kullanılmıştır. Florofor boya olarak DPO'nun seçilmesinin nedeni, etilselüloz matriks içerisinde pKa değerinin 6.9 civarında olması, benzer yapılara göre daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapması, görünür bölgede eksitasyon ve emisyon dalgaboyu maksimumuna ve yüksek molar absorptivite katsayısına sahip olmasıdır.

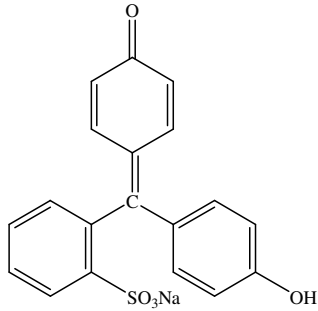
Nakamura ve arkadaşları, tris(tenoiltrifloroasetonato)europium dihidrat adlı europium (III) kompleksinin lüminesans şiddetindeki değişimine, timol mavisi, fenol kırmızısı ve kresol kırmızısı gibi boyarmaddelerin absorbansındaki değişimine dayalı CO₂ sensörü geliştirmişlerdir (Nakamura ve Amao, 2003).

Amao ve Nakamura'nın CO₂ sensörlerine yönelik bir başka çalışmalarında, etilselüloz ve polistiren matriks kullanarak pH indikatörü olan α -naftoleindeki renk değişimine ve floresans bileşik olan tetfenilporfirinin floresans şiddeti değerindeki değişimine dayalı optik sensör geliştirmişlerdir. Tetrafenilporfirinin 655 nm'de gözlenen maksimum floresans şiddeti CO₂ derişiminin artmasına paralel olarak artış göstermiştir (Amao ve Nakamura, 2004).

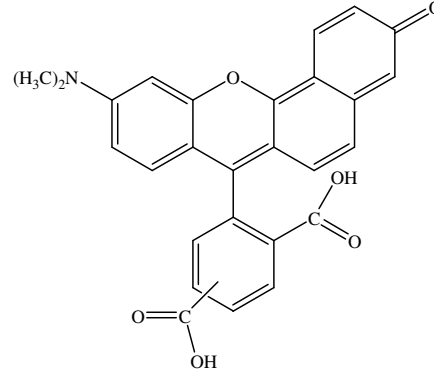
Yukarıda açıklanan çalışmalarda pH sensörlerinde pKa değerine bağlı olarak eser miktardaki CO₂ derişimlerine hızlı ve tekrarlanabilir yanıt verebilen, yaygın olarak kullanılan boyaların açık yapıları aşağıda gösterilmiştir.



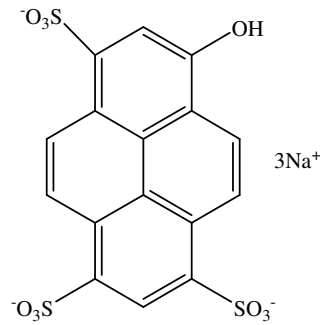
Şekil 1.29 Timol mavisi pKa= 8.2



Şekil 1.30 Fenol Kırmızısı pKa=6.8-8.2



Şekil 1.31 (6)-karboksi SNARF-1 pKa= 7.5



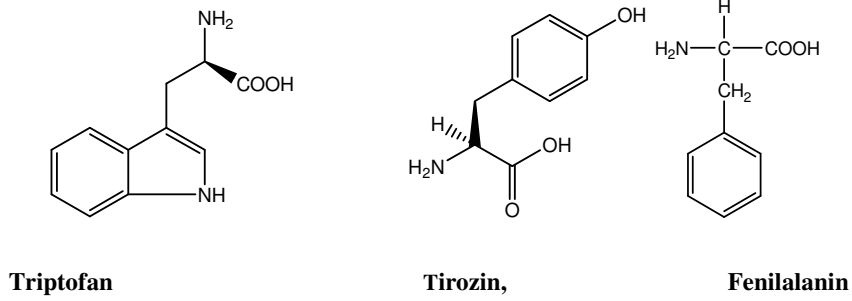
Şekil 1.32 8-hidroksipiren-1,3,6-
trisülfonik asit trisodyum
Tuzu(HPTS) pKa= 7.3 (sulu
çözeltilerde)

1.7.2 Biyosensörler

Serum albumin, dolaşım sistemindeki en önemli protein olup, en geniş çalışma alanlarından biridir. Kanda bulunan proteinlerin %60'nı oluşturur. Ayrıca, doku sıvılarında, özellikle kas ve deride, az miktarda göz yaşı, ter, mide suları ve safrada da bulunur. Serum albumin, yağ asitleri ve pekçok maddeyi kanda taşımalarının yanı sıra en önemli işlevi, kan ile doku sıvıları arasında suyun dengelenmesini sağlamaktır. Pıhtılaşmayı önleyici, sakinleştirici ve genel anestezi ilaçları gibi bir çok ilacın kanda taşınması albumine bağlanma ile gerçekleşmektedir. Bu moleküler etkileşme genellikle optik tekniklerle aydınlatılabilmektedir. Ligandların proteinlere bağlanma çalışmalarında floresans spektroskopisi oldukça etkili ve duyarlı bir

yöntemdir. Boya, ilaç ve metal kompleksleri gibi farklı bileşenlerden oluşan problemler serum albuminleri için kullanılmıştır (Liu, Xi, Chen, Xu ve Zeng, 2008).

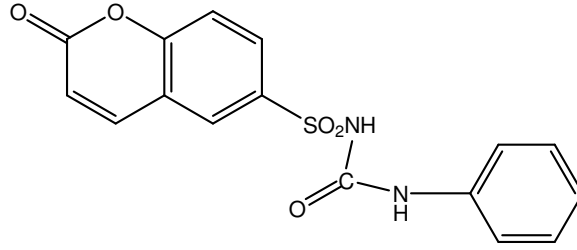
Albuminin floresans özelliği yapısında bulunan aromatik aminoasitler olan triptofan, tirozin ve fenilalaninden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.33 Albuminin yapısında bulunan aromatik amino asitler a) Triptofan, b) tirozin, c) fenilalanin

Albuminin floresans sönümlenme metodu, bileşiklerin proteinlerle etkileştirilmesinde en önemli metottur. Bu metot, bileşiklerde albumin bağlanma mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olur. Sığır serum albuminin (BSA) yapısal özelliğinin insan serum albumini ile benzerlik göstermesinden dolayı bu protein, grubunun içerisinde model protein olarak kullanılmaktadır. BSA, 582 adet amino asit içermektedir. 134 ve 212 pozisyonunda iki triptofana sahiptir ve floresans özellikten bu gruplar sorumludur.

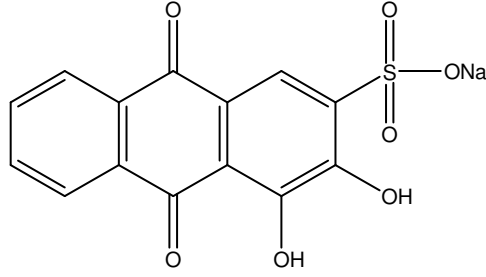
Kumarin-6-sülfonilüre türevlerinin ratlar üzerinde yapılan çalışmalarda anti-diabetik özellikleri gösterdikleri belirlenmiştir. Bu durum, kumarin-6-sülfonilüre türevlerinin serum albumin ile bağlandıklarında kanda iyi bir taşıyıcı olabileceği düşüncesini oluşturmuştur. Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 1-fenil-3-(kumarin-6-il)sülfonilüre (SU22) ile sığır serumu arasındaki etkileşim UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ve floresans sönümlenme spektroskopisi ile fizyolojik koşullar altında incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda BSA'nın esas floresansının statik sönümlenme mekanizması ile sönümlendiği belirlenmiş ve SU22 ile BSA bağlanmasının hidrojen bağları Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklandığı ve SU22'nin BSA'yı depolayabildiği ve taşıyabildiği belirlenmiştir. (Liu ve diğer, 2008)



Şekil 1.34 1-fenil-3-(kumarin-6-il)sülfonilüre (SU22)'nin açık yapısı.

Akbay ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, BSA ile iki farklı kumarin türevinin etkileşmesi ile yapılan florimetrik titrasyon sunulmuştur. Bu kumarin türevleri ile BSA'nın floresans sönümlenme mekanizması Stern-Volmer modellemesi ile açıklanmıştır. Yapısal deneysel çalışmaların sonuçları her iki kumarin türevinin BSA ile kompleks oluşturduğunu göstermiştir (Akbay, Topkaya, Ergün, Alp, Gök, 2010).

Ding ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise C.I. Mordant Red 3 ile serum albumi arasındaki etkileşim floresans UV-vis absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. C.I. Mordant Red 3, 1,2-dihidroksi-9,10-antrakinonsülfonilik asit sodyum tuzu, alizarinin sülfolanmasından elde edilen suda çözülebilen bir antrokinoid boyadır. Mordant Red 3 genellikle tekstil endüstrisinde kullanılmasına rağmen birçok biyolojik hücresel renklendirme gibi birçok uygulama alanında da kullanılmaktadır. Fakat, Mordant Red 3, mutasyona neden olan ve kanserojen etki gösteren ters bir boyadır. Çalışanlar üzerinde de bu tür olumsuz etkilerini göstermesi moleküler mekanizmasının anlaşılması için gerekli proseslerin geliştirilmesi yavaşlatmıştır. Bu amaçla Ding ve arkadaşları Bovine serum albumini ile C.I. Mordant Red 3'ü etkileştirerek yaptıkları çalışmada antrokinon türü boyaların kandaki taşınma mekanizmasını açıklığa kavuşturabileceklerini düşünmüşlerdir. Eş zamanlı yaptıkları floresans çalışmalarının sonucunda BSA'nın C.I. Mordant Red 3 ile bağlanması ile moleküler yapısında ve mikro çevresinde değişiklikler olduğu gözlenmiştir. C.I. Mordant Red 3 ve BSA toksikolojik öneme sahip olduğu ve bu çalışmanın toksitoloji çalışmaları için bir yol gösterebileceğini belirtmişlerdir (Ding ve diğer, 2009).



Şekil 1.35 C.I. Mordant Red 3, 1,2-dihidroksi-9,10-antrakinonsülfonik asit sodyum tuzunun açık yapısı

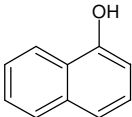
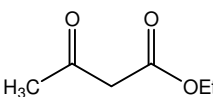
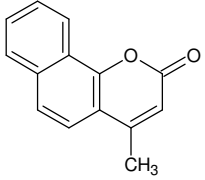
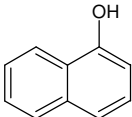
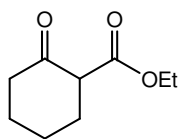
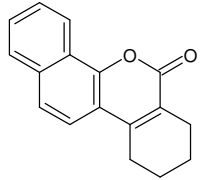
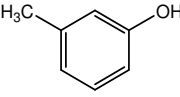
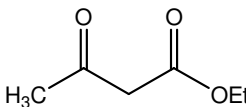
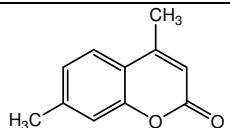
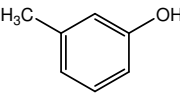
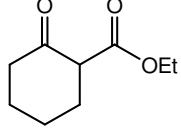
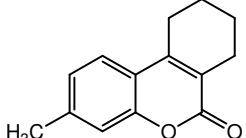
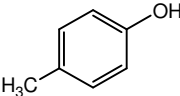
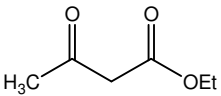
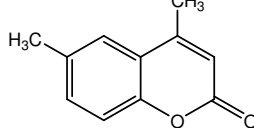
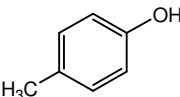
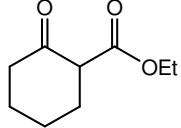
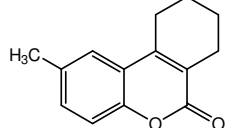
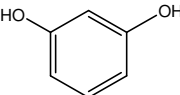
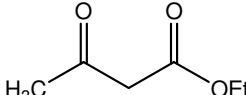
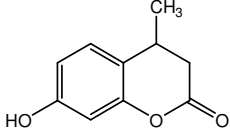
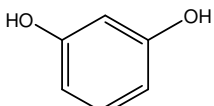
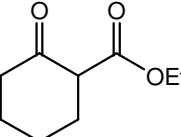
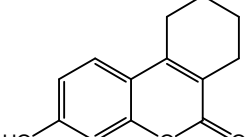
BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

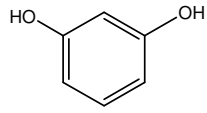
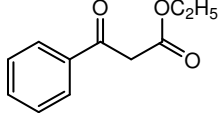
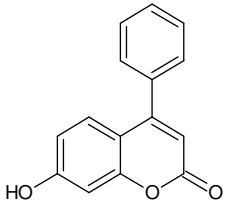
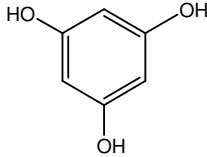
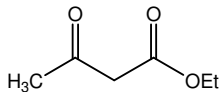
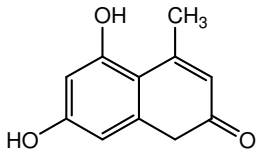
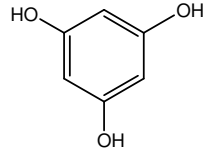
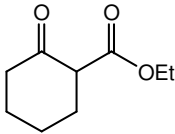
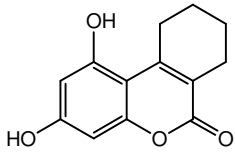
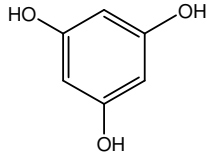
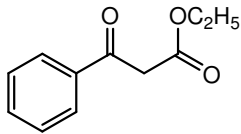
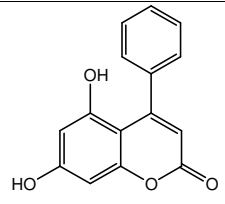
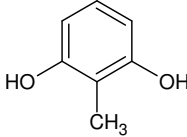
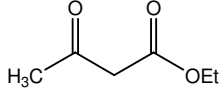
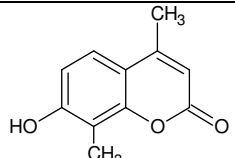
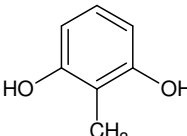
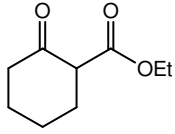
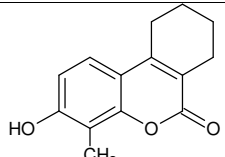
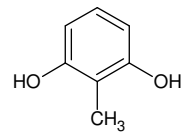
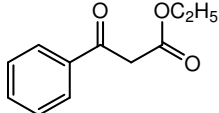
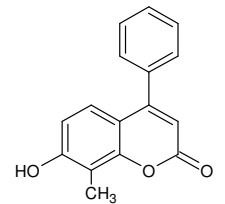
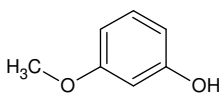
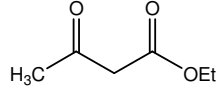
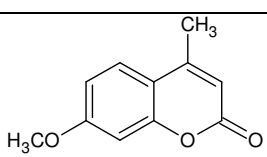
Bu bölümde hidroksi, metil, metoksi, amino ve karbazol grubu içeren kumarin türevleri ile azlakton yapısı içeren 4 farklı kumarin türevinin sentezinde kullanılan çıkış maddeleri ve elde edilen ürünler tablolar halinde verilmiştir. Sentezlenen tüm yapıların genel sentez yöntemleri anlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapısal analizleri spektroskopik metodlarla yapılmış, spektrumlar ve değerlendirmeleri “Sonuçlar” bölümünde verilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinde, FT-IR spektrumları, KBr pelletleri hazırlanarak Perkin Elmer Spektrum BX FT-IR spektrometresi ile, ¹H NMR spektrumları Varian Mercury AS 400 NMR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin elementel analizleri EuroEA 3000 CHNS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon spektrumları, Shimadzu UV-1601 spektrofotometresi, tüm floresans ölçümleri, Varian-Carry Eclipse spektroflorimetresi kullanılarak yapılmıştır. pKa tayini çalışmalarında ise ‘Denver Instrument Model 220 cam elektrotlu pH metre kullanılmıştır. Sensör çalışmalarında, CO_{2(g)} ve N_{2(g)} gazları %0-100 arasındaki konsantrasyonlarda Sonimix 700A gaz karışım sistemi ile hazırlanmıştır.

2.1 Kumarin Türevlerinin Sentezlerinde Kullanılan Çıkış Maddeleri ve Ürünler

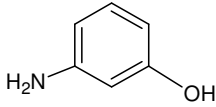
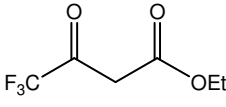
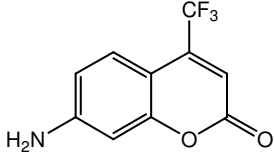
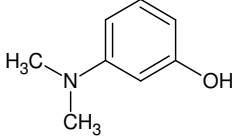
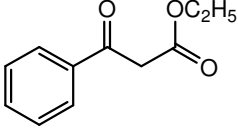
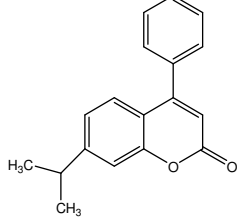
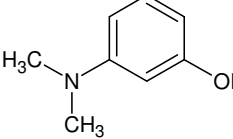
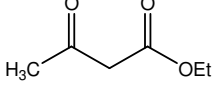
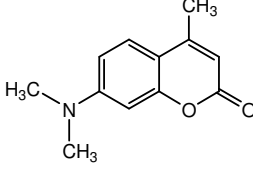
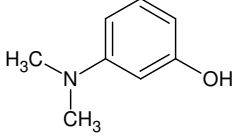
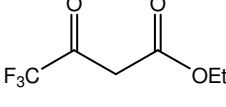
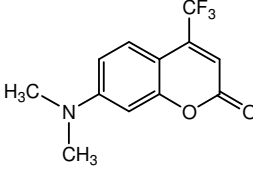
Tablo 2.1 Hidroksi, metil, metoksi grubu içeren kumarin türevlerinin sentezinde kullanılan çıkış maddeleri ve ürünler

Kodu	Fenol	β -Ketoester	türev
C-1			
C-2			
C-3			
C-4			
C-5			
C-6			
C-7			
C-8			

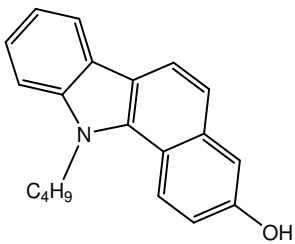
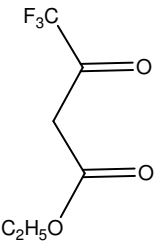
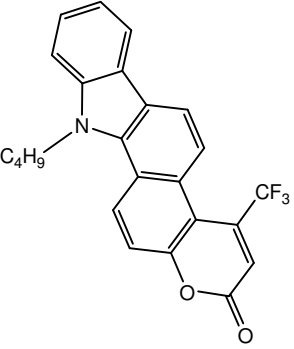
Tablo 2.1 Hidroksi, metil, metoksi grubu içeren kumarin türevlerinin sentezinde kullanılan çıkış maddeleri ve ürünler (devamı)

Kodu	Fenol	β -Ketoester	Türev
C-9			
C-10			
C-11			
C-12			
C-13			
C-14			
C-15			
C-16			

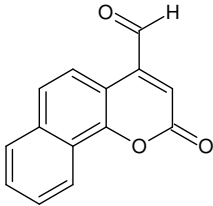
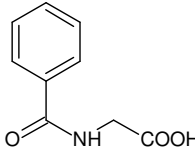
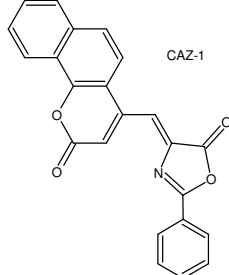
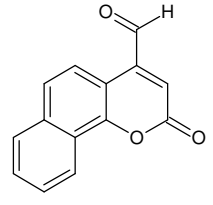
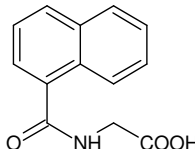
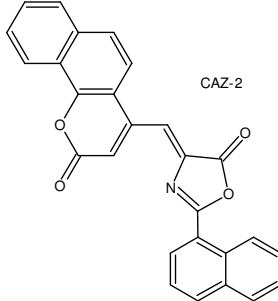
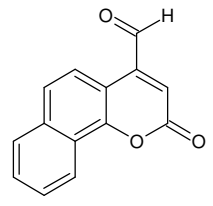
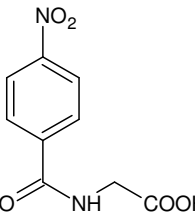
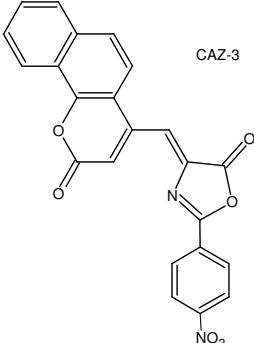
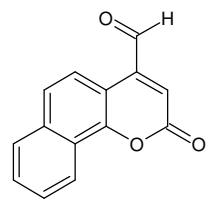
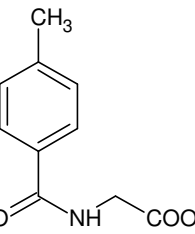
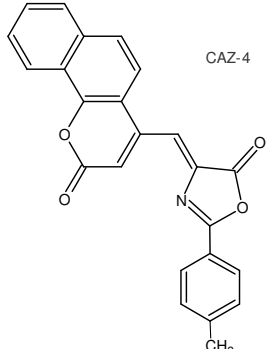
Tablo 2.2 Amino ve N,N-dimetil amino grubu içeren kumarin türevlerinin sentezinde kullanılan çıkış maddeleri ve ürünler

Kodu	Fenol	β -Ketoester	Türev
C-17			
C-18			
C-19			
C-20			

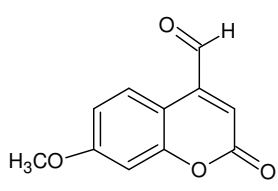
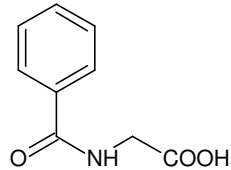
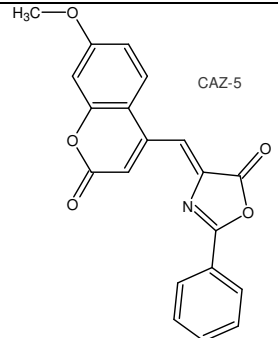
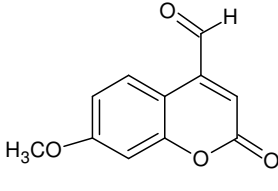
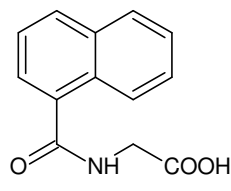
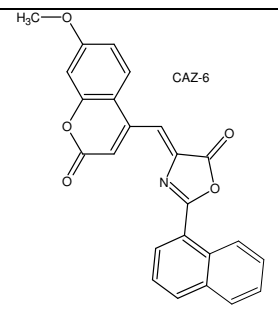
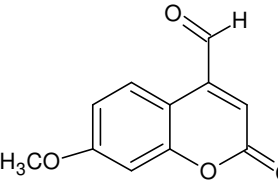
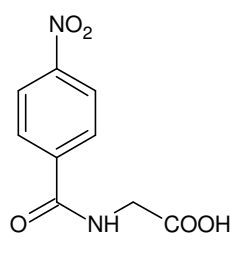
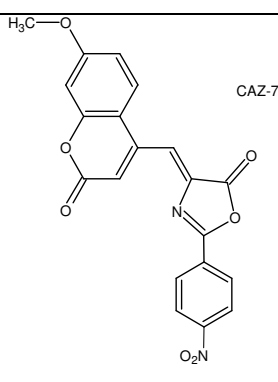
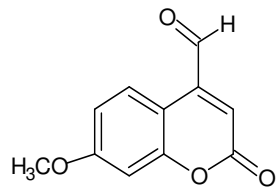
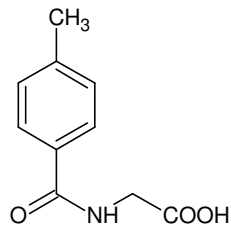
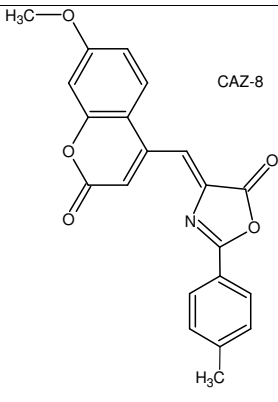
Tablo 2.3 Karbazol grubu içeren kumarin türevinin sentezinde kullanılan çıkış maddesi ve ürünler

Kodu	Karbazol alkol	β -Ketoester	Türev
CAR-CU			

Tablo 2.4 Kumarin içeren azlakton türevlerinin sentezinde kullanılan çıkış maddesi ve ürünler(Grup1)

Kodu	2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-karbaldehit	Hüppirik Asit Türevi	Ürün
CAZ-1			
CAZ-2			
CAZ-3			
CAZ-4			

Tablo 2.5 Kumarin içeren azlakton türevlerinin sentezinde kullanılan çıkış maddesi ve ürünler(Grup2)

Kodu	7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit	Hüppirik Asit Türevi	Ürün
CAZ-5			
CAZ-6			
CAZ-7			
CAZ-8			

2.2 Hidroksi, Metil ve Metoksi Grubu İçeren Kumarin Türevlerinin Genel Sentez Yöntemleri

1. *Yöntem* : 10 mmol fenol türevi, 10 mmol β -keto ester türevi ile %5 ve %10 mmol olmak üzere iki ayrı mol oranlarında $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ iki boyunlu balon içerisine konur ve 80°C 'de en az dört saat süre ile karışmaya bırakılır. Tepkimenin tamamlanıp tamamlanmadığı deney sırasında ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım buzlu su içine dökülerek oluşan kumarin türevi çöktürülür. Oluşan ürün %70'lik sıcak etanolden kristallendirilir (Alexander; Bhat ve Samant, 2005).

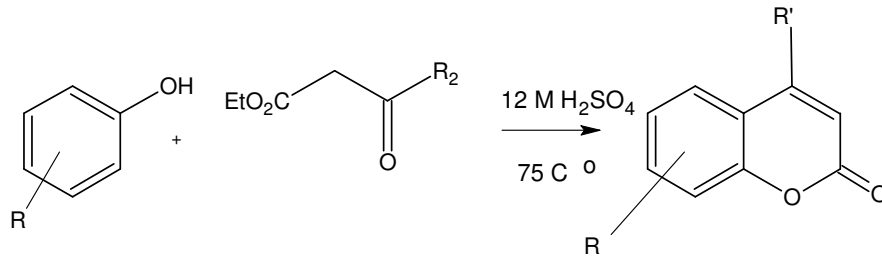
2. *Yöntem*: 20 mmol fenol ve 30 mmol β -keto ester karıştırılarak üzerine 10 mmol TiCl_4 (titanyum(IV) klorür) eklenir ve oda sıcaklığında karıştırılır. Tepkime TiCl_4 eklendikten bir süre sonra gerçekleşir. Tepkime karışımı buz içerisine dökülür ve sıcak etanol-su (9/1) karışımından kristallendirilir (Valizadeh ve Shockravi, 2005).

3. *Yöntem*: Eşit mol oranlarında fenol ve β -keto ester karıştırılarak ZrCl_4 (%10mmol) eklenir ve karışım oda sıcaklığında birkaç dakika (5-10 dakika) karıştırılır. Elde edilen ürün su ile seyreltikten sonra süzülerek ayrılır (Sharma, Reddy, Lakshmi ve Krishna, 2005).

4. *Yöntem*: Yuvarlak dipli bir balon içerisine 1,1 g (10 mmol) fenol türevi ve 1,275 mL (10 mmol) β -keto ester türevi konur, üzerine 10 mL dioksan ve katalizör olarak 0,5 mL derişik H_2SO_4 ilave edilir. Karışım 4 saat süre ile 75°C 'de yağ banyosunda geri soğutucu altında ısıtılır. Tepkime sonunda çözücü döner buharlaştırıcıda, düşük basınç altında uçurulur ve oluşan ürün %70'lik sıcak etanolden kristallendirilir (Liu ve diğer, 2006).

5. *Yöntem*: İki boyunlu bir balon içerisine 1 g (7×10^{-3} mol) fenol türevi ve 1,18 g (7×10^{-3} mol) β -keto ester türevi konulur ve üzerine 12 M H_2SO_4 ilave edilir. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra oluşan ürüne 4. yöntemde anlatılan saflandırma işlemleri uygulanır ve ürün elde edilir.

6. *Yöntem:* İki boyunlu bir balon içerisinde 1 g (7×10^{-3} mol) fenol türevi ve 1,18 g (7×10^{-3} mol) β -keto ester türevi konur ve üzerine 12 M H_2SO_4 ilave edilir. $75^\circ C$ ' sıcaklıkta 4 saat karışmaya bırakılır. Tepkimenin tamamlanıp tamamlanmadığı deney sırasında ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım buzlu su içerisinde dökülerek oluşan kumarin türevi çöktürülür. Oluşan ürün %70'lik sıcak etanolden kristallendirilir.



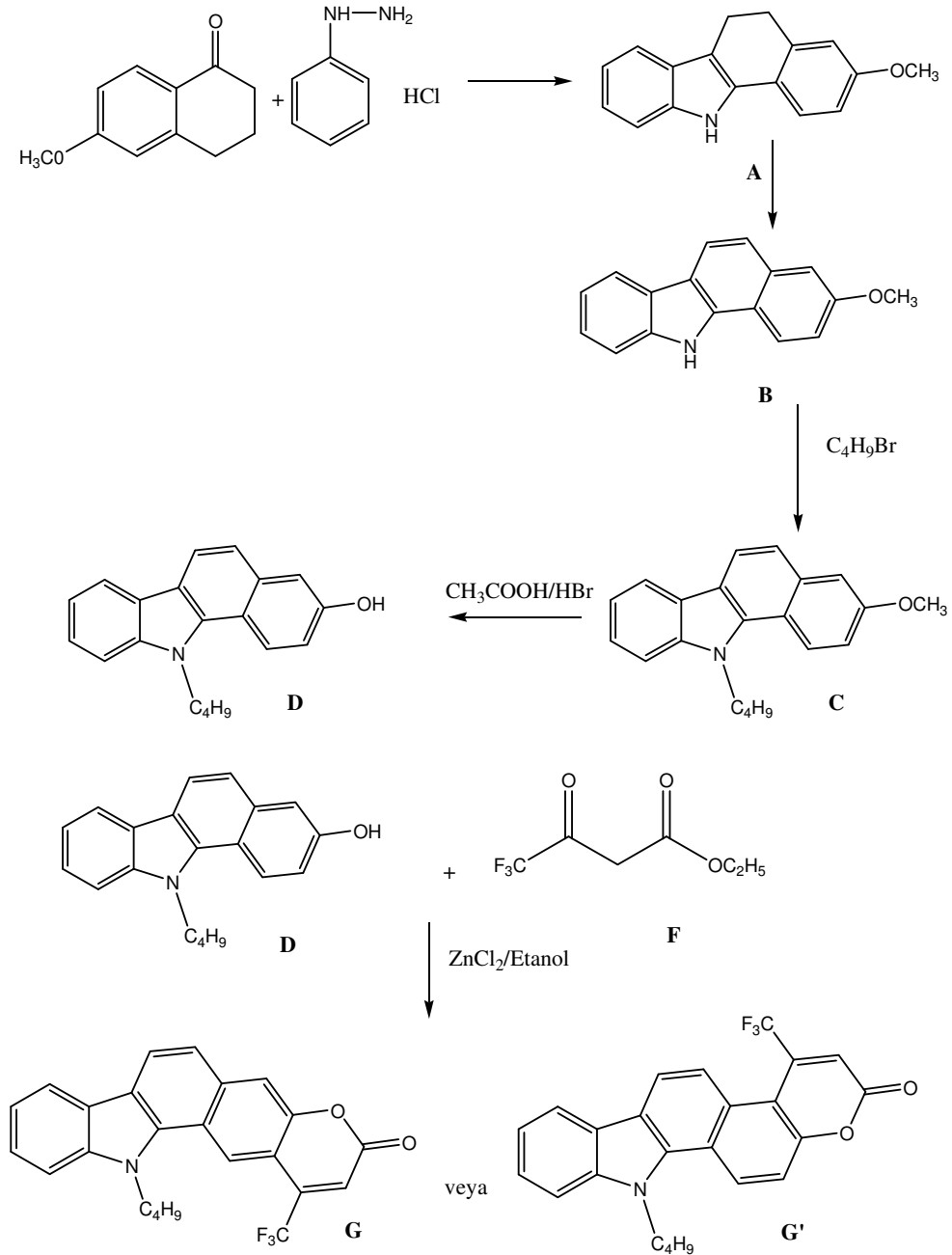
Şekil 2.1 Hidroksi, metil ve metoksi grubu içeren kumarin türevlerinin sentez tepkimesi

2.3 Amino Grupları İçeren Kumarin Türevlerinin Sentez Yöntemi

5,5 mmol fenol türevi, 19 mmol etilasetoasetat türevi ile 13 mmol $ZnCl_4$ varlığında etanol içerisinde $120^\circ C$ 'de 24 saat süreyle geri soğutucu altında ısıtılır. Bu sürenin sonunda karışım çöktürülmek üzere soğuk 0,1 M hidroklorik asit içerisinde dökülür. Örnek vakum altında süzülüp, yine vakum altında kurutulur. Elde edilen ham ürün 9/1 oranında hekzan/etilasetat çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflandırılır (Kitamura ve diğer, 2007).

2.4 Karbazol Grubu İçeren Kumarin Türevlerinin Sentezi

2.4.1 Karbazol Grubu İçeren Kumarin Türevlerinin Genel Sentez Planı



Şekil 2.2 Karbazol grubu içeren kumarin türevlerinin sentez rotası

A: 1 mol 6-metoksi 1-tetralon, 1,1 mol fenilhidrazinhidroklorür bir balonda karıştırılır üzerine çözücü olarak etanol eklenir ve 5,5 saat azot atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılır. Sonra elde edilen ürün %10'luk HCl ve %10'luk NaHCO₃ ile ekstrakte edilir, ürün metanolden kristallendirilir.

B: Oluşan A ürünü dekalinde çözülür, ağırlıkça 2 katı kadar Pd-karbon eklenir azot atmosferinde geri soğutucu altında altı saat ısıtılır. Elde edilen ürün sıcak süzme yapılarak alınır.

C: 1 mol B maddesi asetonda çözülür ve içerisine 3 mol KOH, 2,5 mol n-butyl bromür konulur, 4 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen ürün 6 M HCl ile asitlendirilip, etilasetat ile ekstrakte edilir.

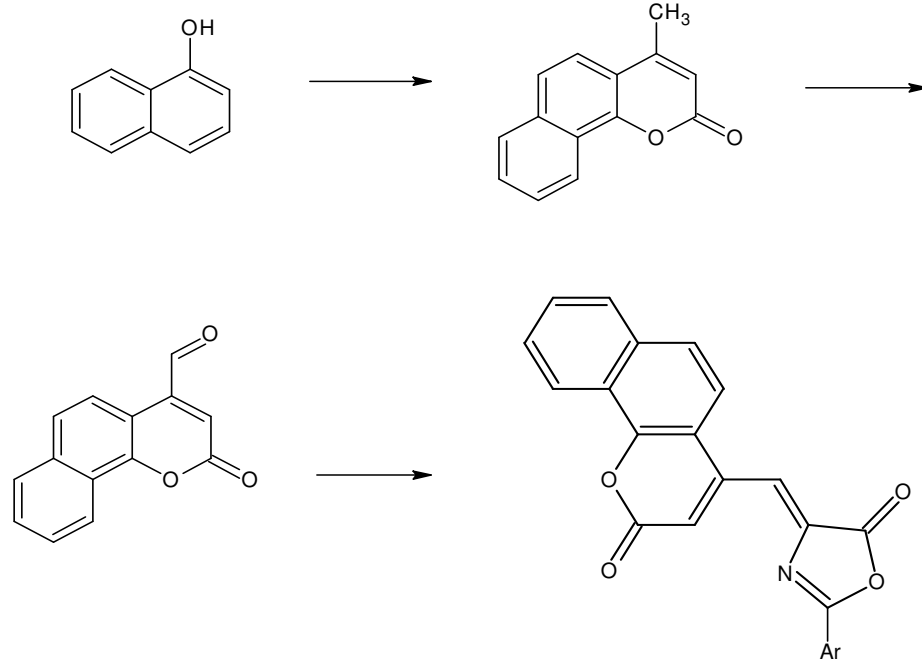
D: 1 mol C örneği 4 mol asetik asit ve 1 mol HBr içerisinde çözünür 4 saat geri soğucu altında kaynatma yapılır (Olivera, Salvador, Coelho ve Carvalho, 2005).

G-G': 5,5 mmol oranında **D** türevi, 19 mmol oranında alınan 4,4,4-trifloroetilasetoasetat türevi ve 13 mmol oranında alınan susuz ZnCl₄ karışımı 120 °C altında susuz etanol içerisinde 24 saat süreyle geri soğutucu altında ısıtılır. Bu sürenin sonunda tepkime karışımı soğuk 0,1 M hidroklorik asit içersine dökülür. Örnek vakumda süzülüp yine vakum altında kurutulur.

2.5 Azlakton Yapısı İçeren Kumarin Türevlerinin Sentezi

2.5.1 Kumarin-Azlakton Bileşiklerinin Genel Sentez Planı

Daha önce sentezleri gerçekleştirilen 7-metoksikumarin ve naftilkumarinin 4 konumunda bulunan allilik metil grubu H₂SeO₃ varlığında aldehite yükseltgenip, elde edilen bu aldehit türevleri farklı glisin türevleri ile etkileştirilerek azlakton türevlerinin sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Tepkime basamaklarının genel rotası aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Kumarin-Azlakton türevlerinin sentez rotası.

2.5.2 Kumarin Aldehitlerin Sentezi

1g kumarin türevi 15 mL 1,4-dioksan içerisinde çözülür ve elde edilen bu çözelti 75 °C 'ye kadar ısıtılır. Sonra içerisinde 1:1,5 oranında H_2SeO_3 ilave edilir, elde edilen karışım yaklaşık 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Deney sonunda sıcak süzme yapılır ve süzme düzeneği sıcak 1,4-dioksan ile yıkanarak madde kaybı önlenir. 1,4-dioksanın donma sıcaklığı 11°C olduğu için karışım oda sıcaklığında bekletilir ve 1,4-dioksan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak katı halde kumarin aldehitleri elde edilir. Kumarin aldehitlerini saflaştırmak için kolon kromatografisi yöntemine başvurulur. Kolon çözücüsü olarak 1:2 oranında etil asetat ve n-hekzan çözücü karışımı kullanılır (Wang, Zhao, Shi ve Wu, 2007).

2.5.3 Hippurik Asit Türevlerinin Sentezi

250 mL'lik şilifli erlenmayer içerisinde 5,0 g "70 mmol" glisin 50 mL %10'luk NaOH çözeltisinde çözülür. Bu karışıma 10.8 g "60 mmol" benzoil klorür türevi beş kısım halinde ilave edilir. Her ilavede erlenmayerin kapağı sıkıca kapatılarak benzoil

klorür tepkimeye girinceye kadar kuvvetlice karıştırılır. Çözelti bir behere alınarak içerisinde buz olan derişik hidroklorik asit ilave edilir. Hippurik asit kristalleri vakumda süzülür. Tekrar soğuk su ile yıkanarak kuruluğa kadar vakumda tutulur. Kaynayan sudan tekrar kristallendirilir.

2.5.4 Kumarin İçeren Azlakton Türevlerinin Genel Sentez Yöntemi

Düz dipli 50 mL'lik balon içerisine (1:1) oranında kumarin aldehiti, hippurik asit türevi (1:1), susuz sodyum asetat ve asetik anhidrit (1:2) oranında eklenir. Isıtma işlemi başlatılmadan önce ilk 15 dakikanın ardından karışım katılaştır ve renk değişimi gözlenir. Kondenzasyon tepkimesinin bitmesinin ardından karışım sıvılaştır ve sıcaklık 100°C'yi geçmeyecek şekilde 4 saat karıştırılır. Isıtma işleminin sonlanmasının ardından balona 15 mL etanol eklenir ve 25°C sıcaklıkta bir gece karıştırılır. Son olarak süzme yapılarak kumarin azlakton türevi elde edilir.

2.6 Spektral Çalışmalar İçin Çözelti ve Polimer Filmin Hazırlanışı

Tüm türevlerin farklı çözücü ortamlarında $1,0 \times 10^{-6}$ ve $5,0 \times 10^{-6}$ M çözeltileri hazırlanarak absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmıştır. CAZ-5, CAZ-6-CAZ-8 türevlerinin spektroskopik yöntemle pKa tayinleri için 10^{-5} M çözeltileri hazırlanmıştır. Burada baz olarak tetrabutilamonyum hidroksit (TBAOH) ve asit olarak perklorik asit (HClO_3) kullanılmıştır. Aynı türevlerin polimer film ortamında da pKa tayinleri yapılmıştır. Bunun için polivinil klorür (PVC) temelli polimer film, 120 mg PVC, 240 mg plastikleştirici (DOP), 1 mg boya (CAZ türevi) mol olarak 1:3 oranında potasyum terakis (PTCPB) ve 1,5 mL THF karışımından elde edilmiştir. Aynı türevlerin etilselüloz (EC) temelli polimer filmleri 60 mg EC, 60 mg plastikleştirici (DOP), 1 mg boya mol olarak 1:3 oranında PTCPB ve 0,75 mL THF karışımından elde edilmiştir.

BÖLÜM ÜÇ

SONUÇLAR

Bu bölümde, sentezleri gerçekleştirilen kumarin türevlerinin yapılarının aydınlatılması için kullanılan FT-IR, ¹H NMR spektrumlarından ve elementel analiz sonuçlarından elde edilen veriler sunulmuştur. Tüm türevlerin farklı çözücü ortamlarında alınan UV-vis absorpsiyon ve emisyon ölçümleri sonucunda elde edilen spektrumlar verilmiştir. Kumarin-oksazol-5-on türevlerinden bazılarının farklı çözücü ortamlarında ve katı matriksde yapılan pKa tayinleri ile gaz ve çözünmüş haldeki karbondioksite karşı spektral yanıtları incelenmiştir. Sığır serum albumini ile iki farklı kumarin türevinin etkileştirilmesinden elde edilen veriler, floresans emisyon spektrumu ve UV-vis absorpsiyon spektrumu ile verilmiştir.

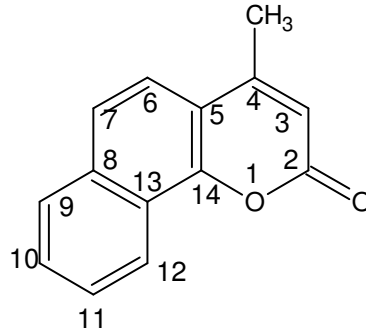
3.1 Yapısal Analiz Sonuçları

3.1.1 Hidroksi, Metil ve Metoksi Grubu İçeren Kumarin Türevlerinin Yapısal Analizleri

Tablo 3.1 Hidroksi, metil ve metoksi ve amino grubu içeren kumarin türevlerinin moleküler ağırlıkları, erime noktaları, verimleri

Bileşik	M.A (g/mol)	Verim(%)	E.N (°C)
C-1	210,28	80	155-157 [154-156 (Lit.)]
C-2	250,29	75	180-182
C-3	174,19	75	129-131 [128-130 (Lit.)]
C-4	214,25	70	112-115
C-5	174,19	70	142-145 [142-145 (Lit.)]
C-6	214,25	75	121-124
C-7	176,16	75	184-185 [184-186 (Lit.)]
C-8	216,23	75	205-206
C-9	238,23	50	256-257 [256-257 (Lit.)]
C-10	192,16	60	280-281 [283-285 (Lit.)]
C-11	232,23	60	164-166
C-12	254,23	50	243-246 [243-246 (Lit.)]
C-13	190,19	55	263-265 [263-265 (Lit.)]
C-14	230,25	60	260-261 [260-261 (Lit.)]
C-15	252,26	66	284-285
C-16	190,19	65	156-158 [156-158 (Lit.)]
C-17	229,16	50	221-222 [221-222 (Lit.)]
C-18	237,25	55	230-233 [230-233 (Lit.)]
C-19	203,24	50	150-153 [150-153 (Lit.)]
C-20	257,21	55	147-149 [147-149 (Lit.)]

3.1.1.1 4-metil-2H-benzo[h]kromen-2-on (C-1) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.1 4-metil-2H-benzo[h]kromen-2-on (C-1) Türevi

Tablo 3.2 4-metil-2H-benzo[h]kromen-2-on (C-1) türevinin FT-IR verileri

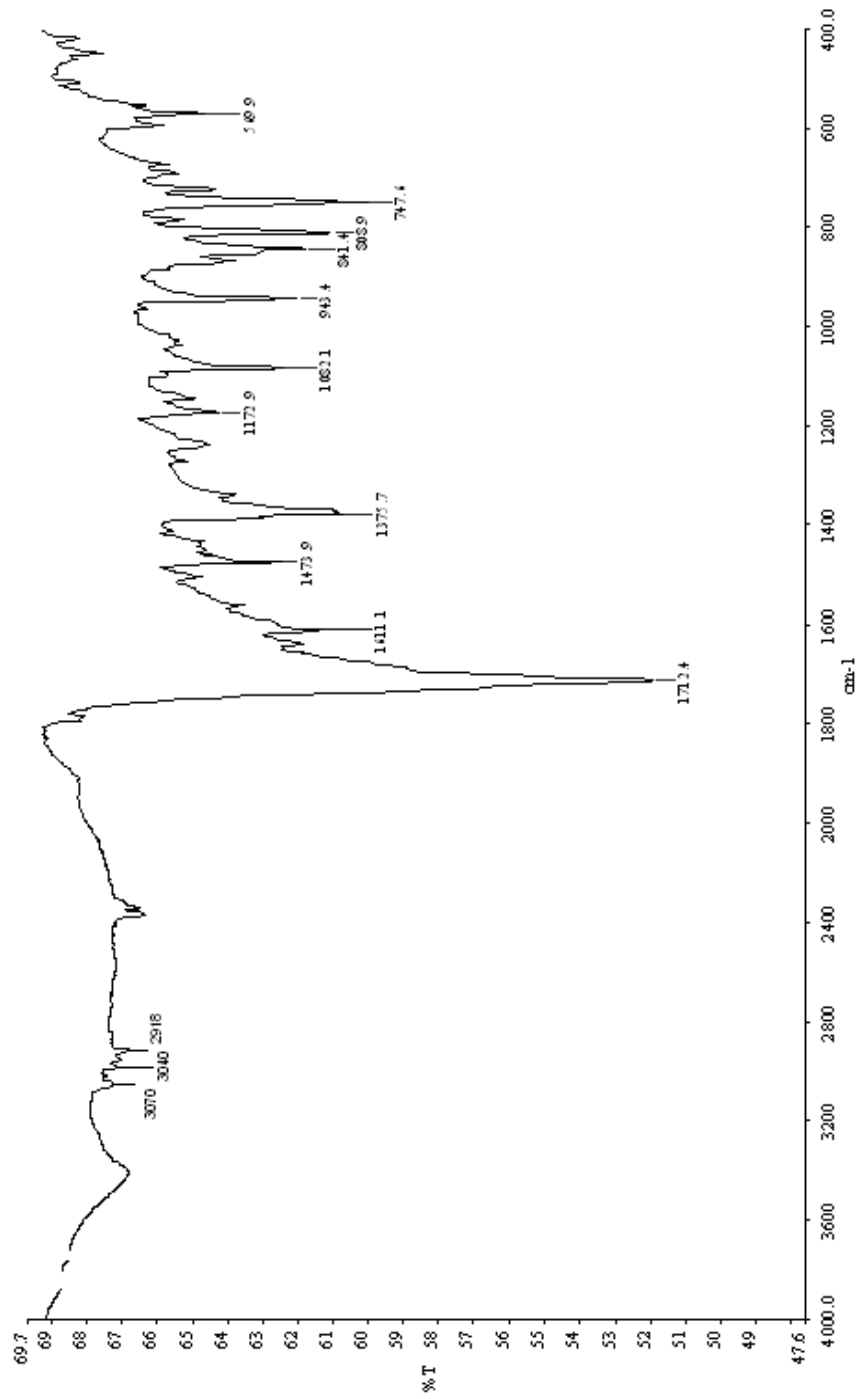
$\nu=C-H_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-CH_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-O-C=O_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-C=C_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-C-H_{eğil}$ (cm^{-1}) CH ₃	$\nu-C-O_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu=C-H_{eğil}$ (cm^{-1})
3070-3040	2918	1712	1611	1375	1081	843

Tablo 3.3 4-metil-2H-benzo[h]kromen-2-on (C-1) türevinin ¹H NMR verileri

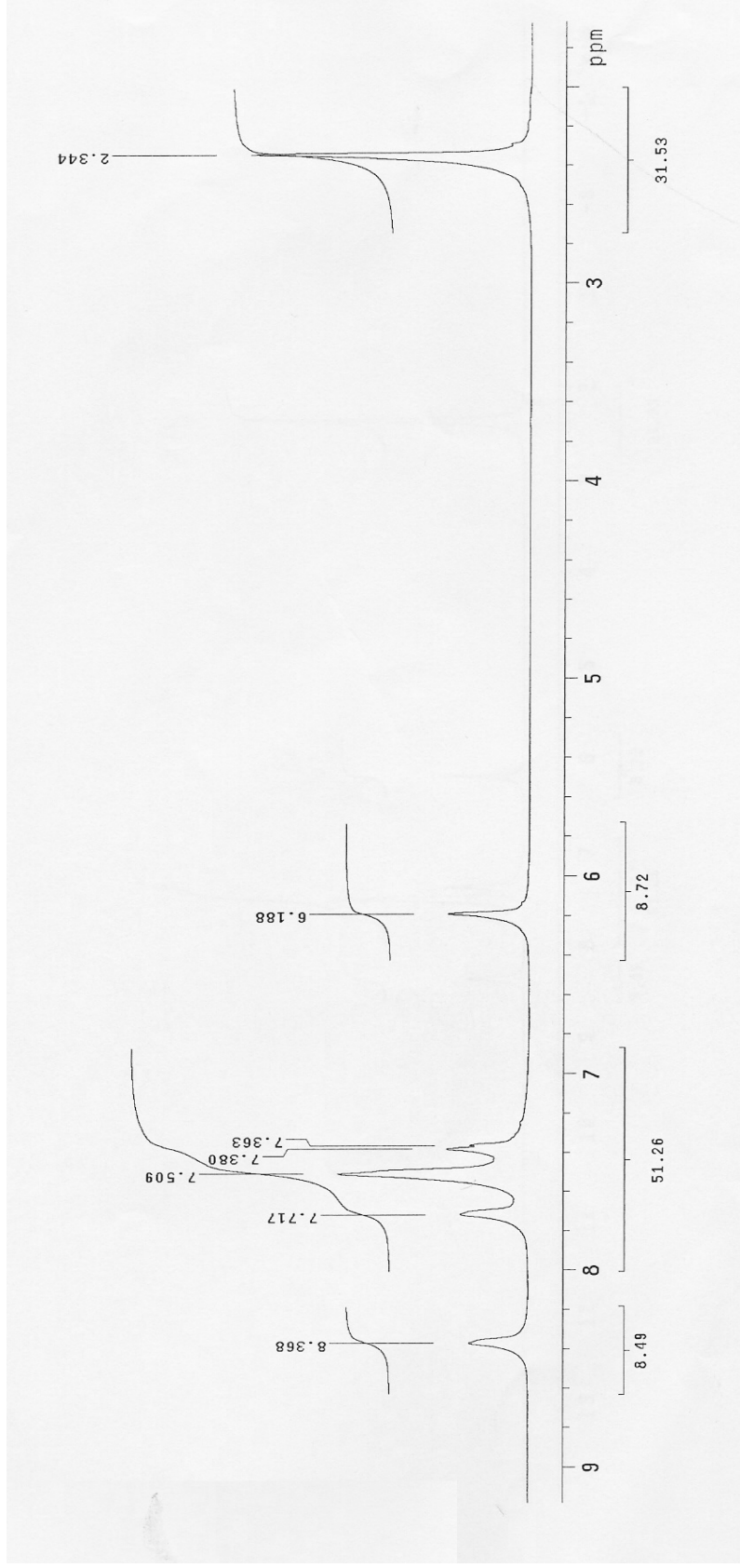
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(2,34, s 3H) -CH ₃	(6,18 s 1H) [H ₃] (7,40 d 1H) [H ₁₂] (7,50 m 3H) [H ₉ , H ₇ , H ₆] (7,70 dd 1H) [H ₁₁] (8,37 dd 1H) [H ₁₀]

Tablo 3.4 4-metil-2H-benzo[h]kromen-2-on (C-1) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-1	210,28	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	-	79,96	4,75	-	79,39	4,52

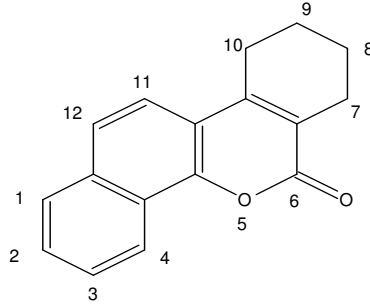


Şekil 3.2 4-metil-2H-benzo[h]kromen-2-on (C-1) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.3 4-metil-2H-benzo[h]kromen-2-on (C-1) türevinin CDCl_3 de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.1.2 7,8,9,10-tetrahidro-6H-dibenzo[c,h]kromen-6-one (C-2) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.4 7,8,9,10-tetrahidro-6H-dibenzo[c,h]kromen-6-one (C-2) türevi

Tablo 3.5 7,8,9,10-tetrahidro-6H-dibenzo[c,h]kromen-6-one(C-2) türevinin FT-IR verileri

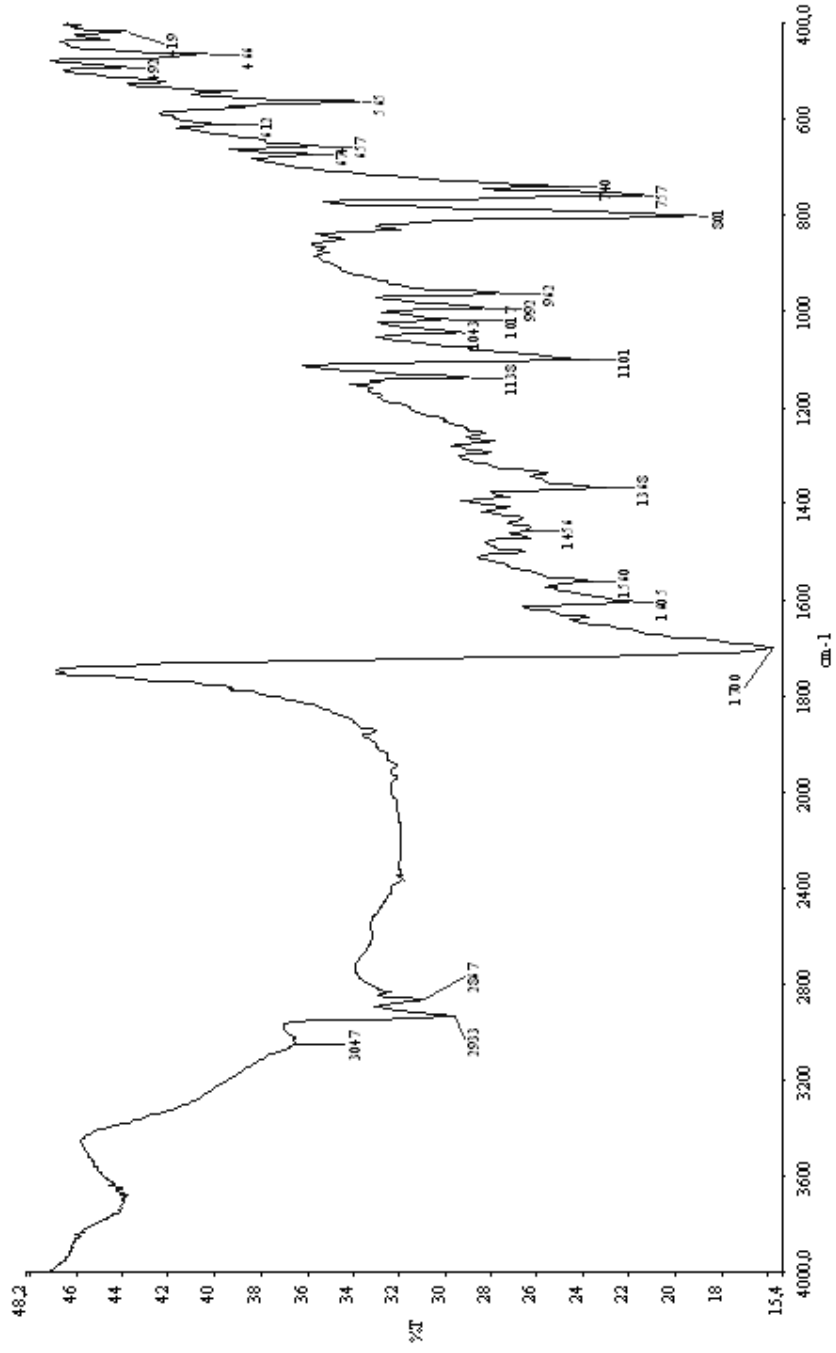
$\nu=C-H_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-CH_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-O-C=O_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-C=C_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-C-H_{egil}$ (cm^{-1})	$\nu-C-O_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu=C-H_{egil}$ (cm^{-1})
3047	2933 2867	1700	1605	1368	1101	801 757 740

Tablo 3.6 7,8,9,10-tetrahidro-6H-dibenzo[c,h]kromen-6-on (C-2) türevinin 1H NMR verileri

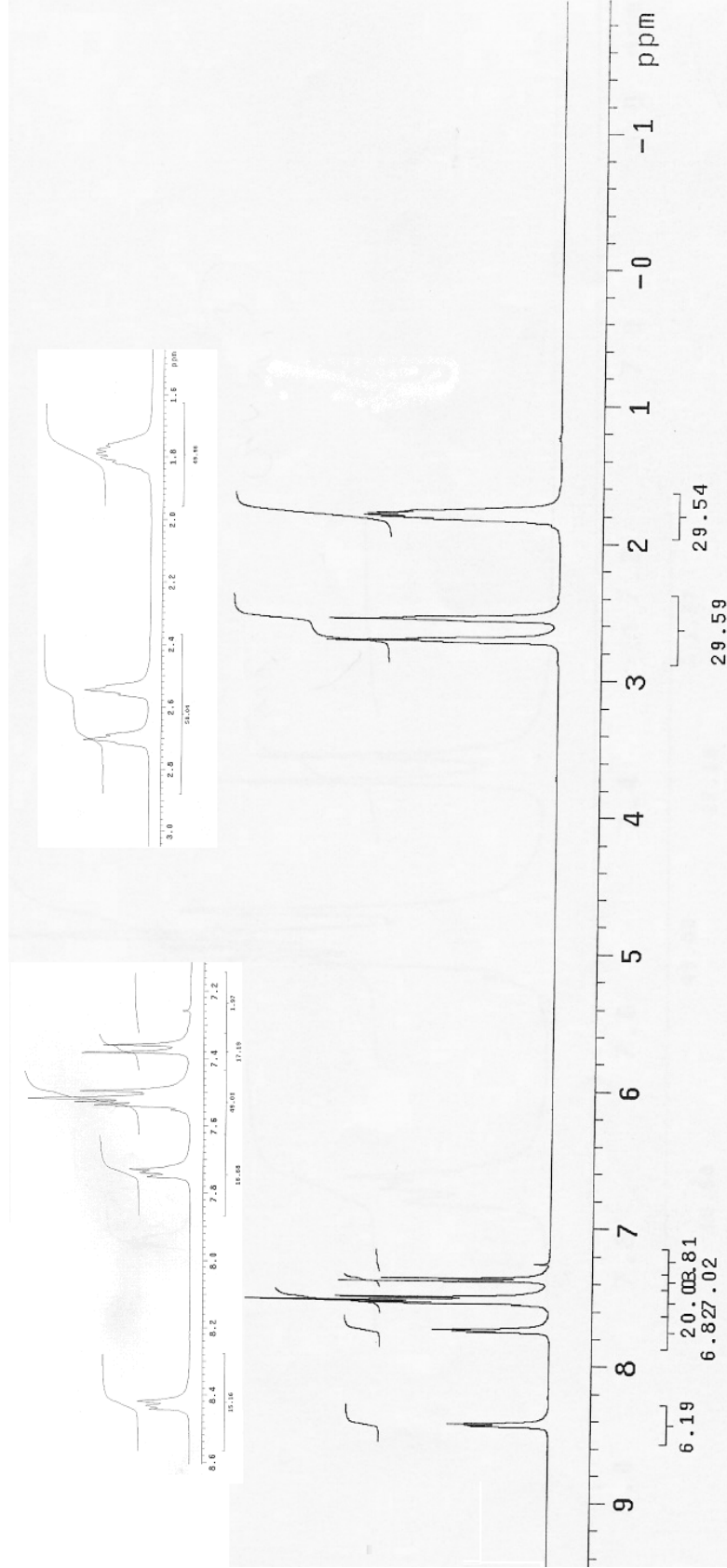
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(1,80 m, 4H) [H ₉ , H ₈] (2,70 t 2H) [H ₁₀] (2,50 t 2H) [H ₇ ,]	(7,40 d 1H) [H ₄] (7,50 m 3H) [H ₁ , H ₁₂ , H ₁₁] (7,70 dd 1H) [H ₃] (8,40 dd 1H) [H ₂]

Tablo 3.7 7,8,9,10-tetrahidro-6H-dibenzo[c,h]kromen-6-on (C-2) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-2	250,29	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	-	81,57	5,63	-	81,49	5,79

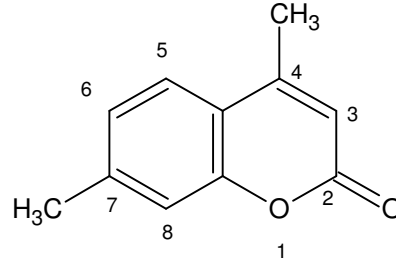


Şekil 3.5 7,8,9,10-tetrahidro-6H-dibenzo[c,h]kromen-6-on (C-2) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.6 7,8,9,10-tetrahidro-6H-dibenzo[c,h]kromen-6-on (C-2) türevinin CDCl_3 de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.1.3 4,7-dimetil-2H-kromen-2-on (C-3) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.7 4,7-dimetil-2H-kromen-2-on
(C-3) türevi

Tablo 3.8 4,7-dimetil-2H-kromen-2-on (C-3) türevinin FT-IR verileri

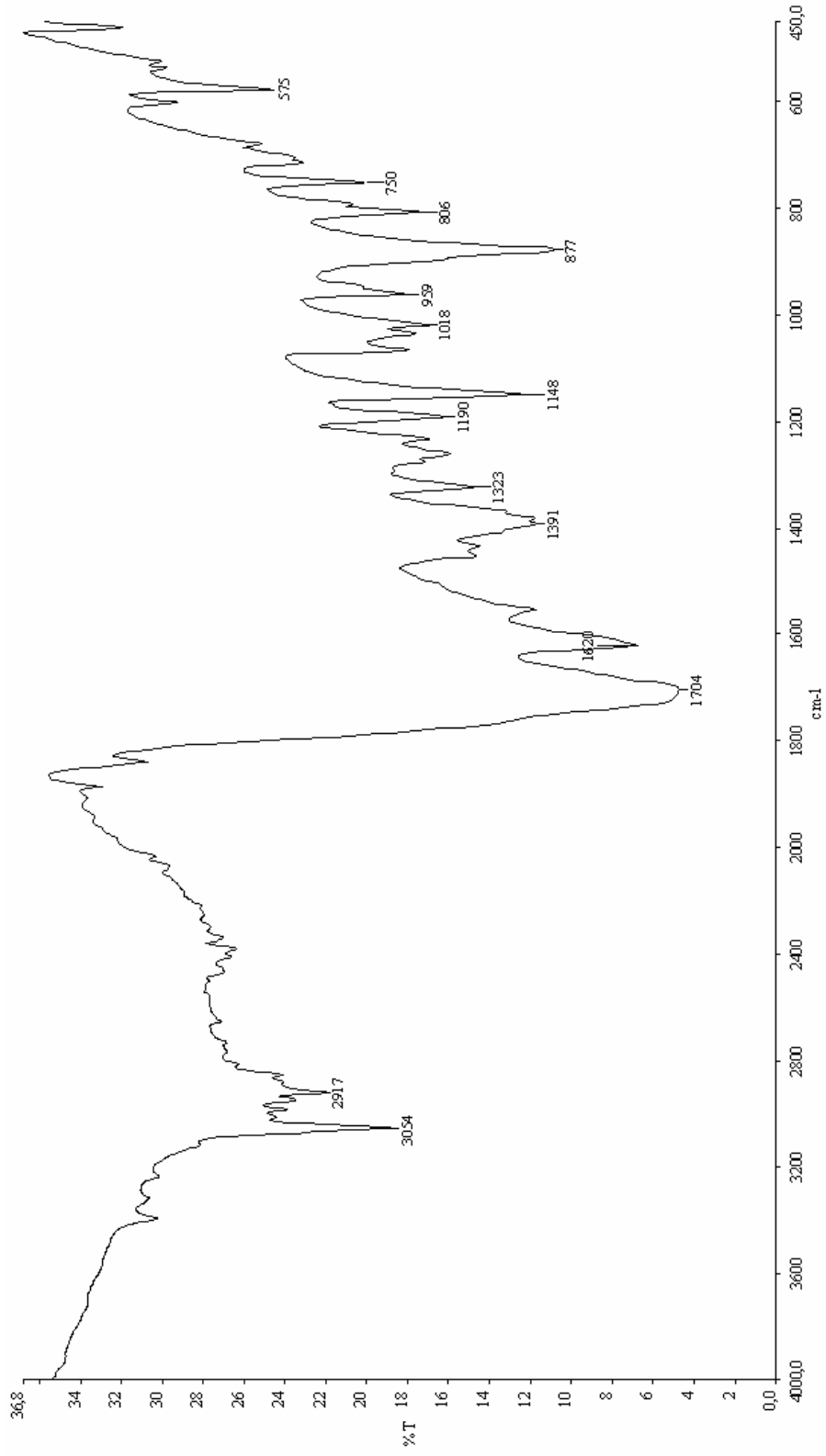
$\nu=C-H_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-CH_{ger}$ cm^{-1}	$\nu-O-C=O_{ger}$ cm^{-1}	$\nu-C=C_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-C-H_{eğil}$ (cm^{-1}) CH ₃	$\nu-C-O_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu=C-H_{eğil}$ (cm^{-1})
3054	2917	1704	1620	1391	1148	877

Tablo 3.9 4,7-dimetil-2H-kromen-2-on (C-3) Türevinin ¹H NMR verileri

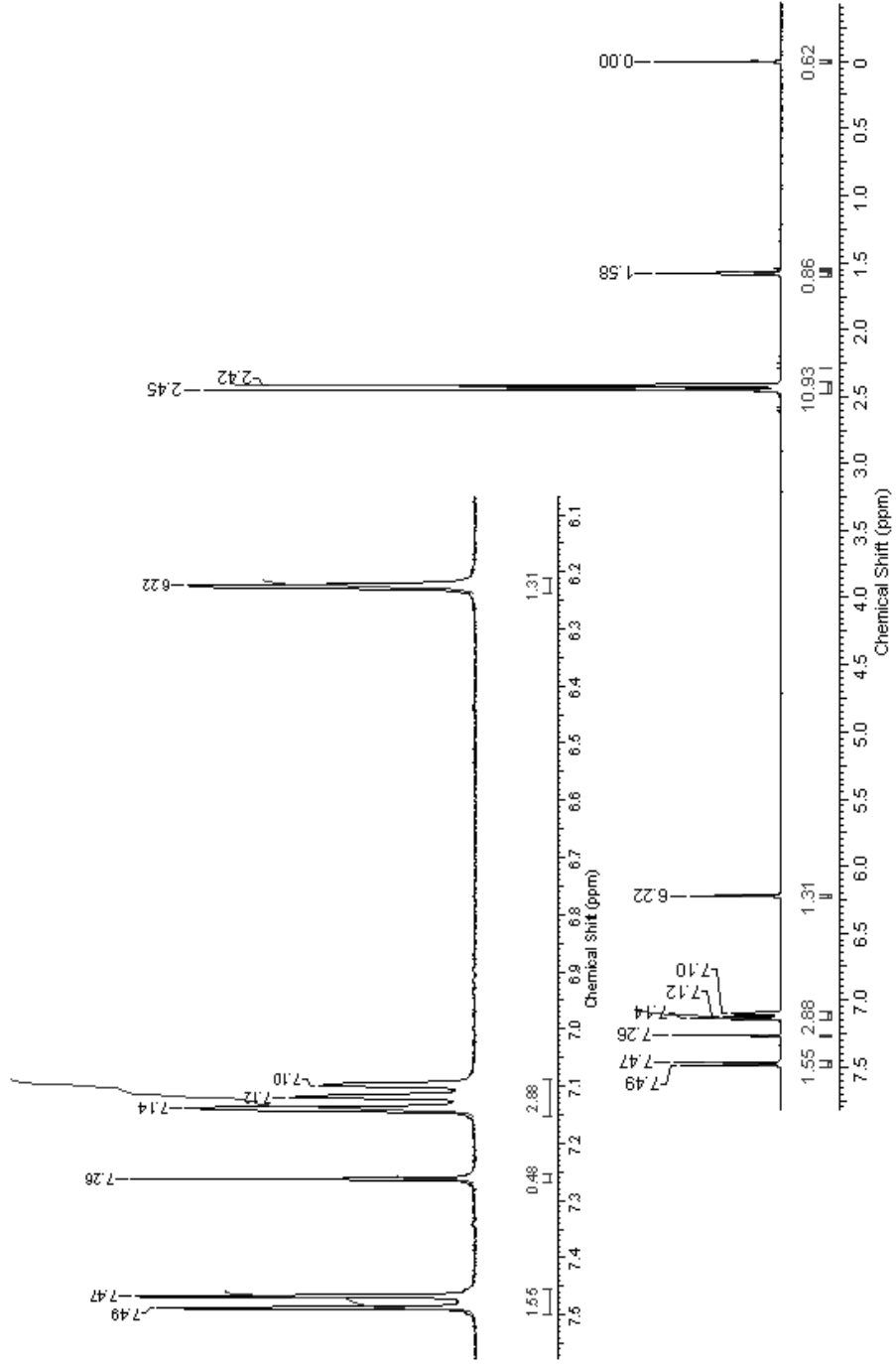
	Alifatik -CH Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(2,42 s 3H) [-C ₄ -CH ₃] (2,45 s, 3H) [-C ₇ -CH ₃]	(6,20 1H) [H ₃] (7,10-7,15 m 2H) [H ₆ , H ₈] (7,48 H) [H ₅]

Tablo 3.10 4,7-dimetil-2H-kromen-2-on (C-3) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-3	174,19	C ₁₁ H ₁₀ O ₂	-	77,78	5,75	-	78,52	6,09

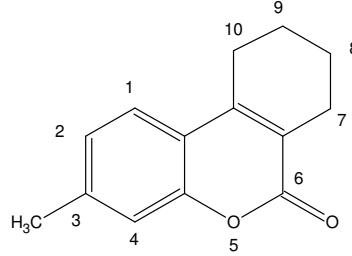


Şekil 3.8.4,7-dimetil-2H-kromen-2-on (C-3) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.9 4,7-dimetil-2H-kromen-2-on (C-3) türevinin CDCl_3 de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.1.4 3-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-4) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.10 3-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-4) Türevi

Tablo 3.11 3-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-4) türevinin FT-IR verileri

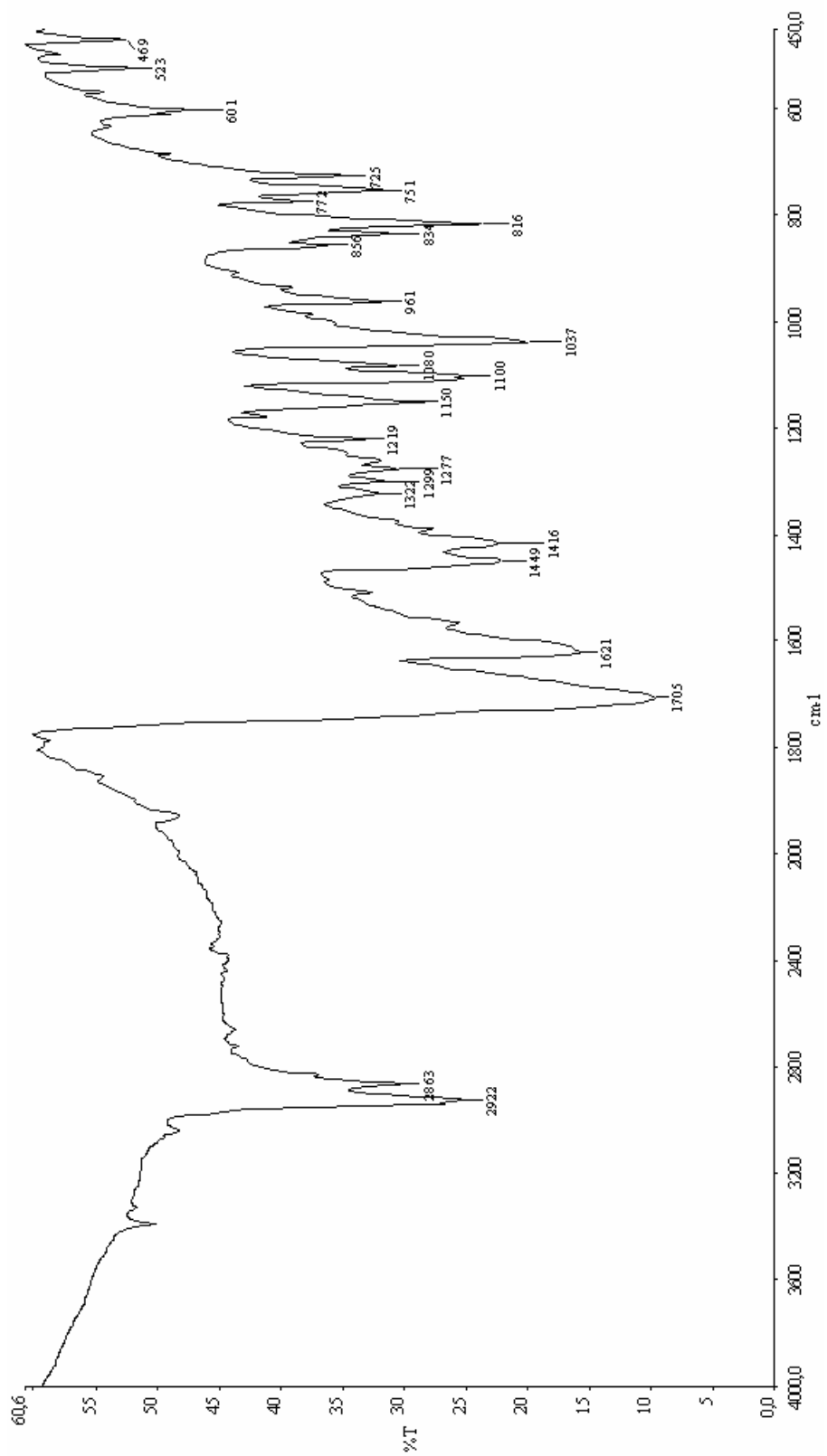
ν -C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -CH _{ger} cm ⁻¹	ν -O-C=O _{ger} cm ⁻¹	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{egil} (cm ⁻¹) CH ₃	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{egil} (cm ⁻¹)
2922	2863	1705	1621	1449 1416	1100 1037	816

Tablo 3.12 3-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-4) türevinin ¹H NMR verileri

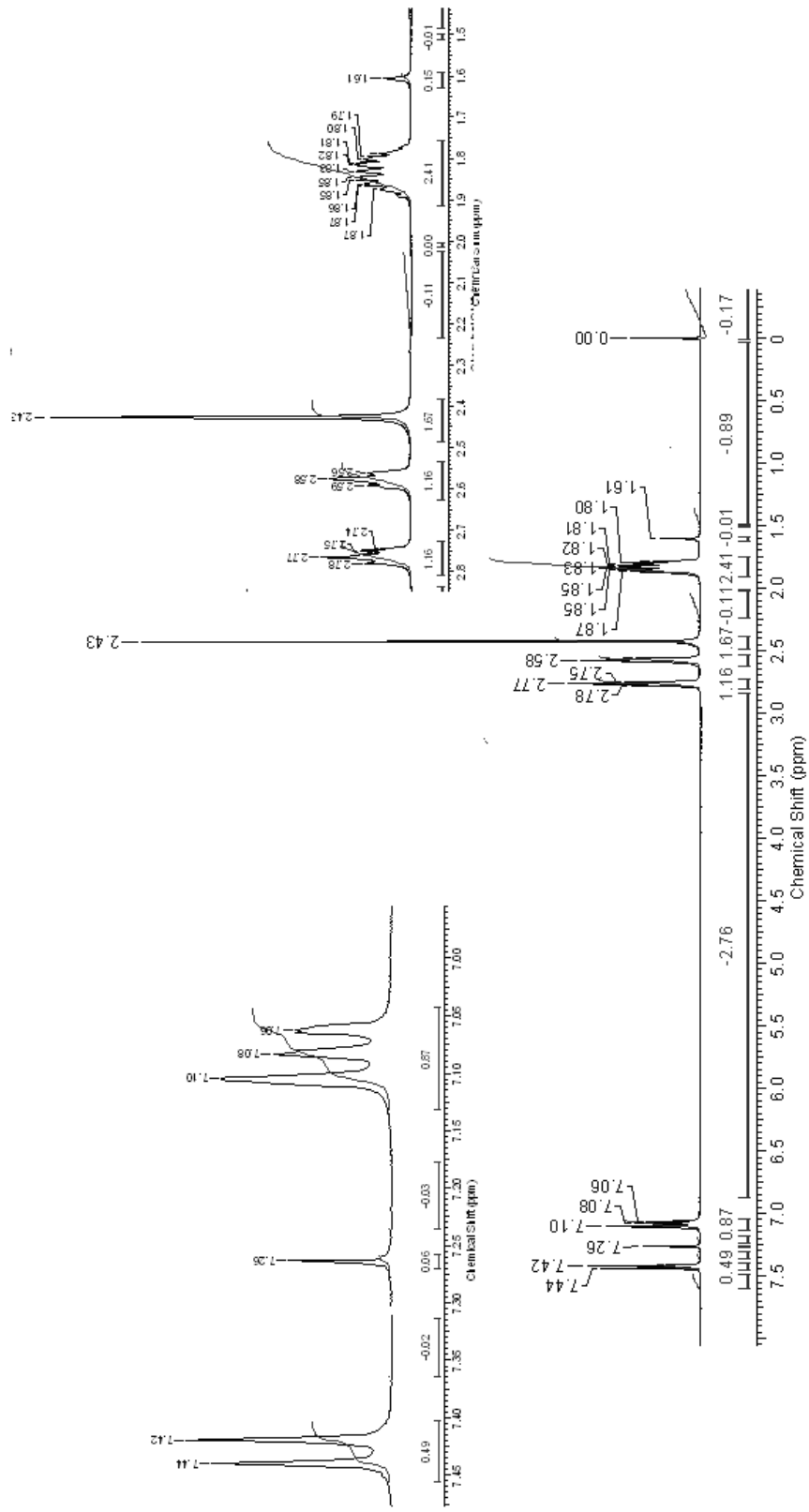
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(1,80 m 4H) [H ₈ -H ₉] (2,43, s 3H) [-C ₃ -CH ₃] (2,58 t 2H) [H ₇] (2,77 t 2H) [H ₁₀]	(7,07 d 1H) [H ₂] (7,10 s 1H) [H ₄] (7,43 d 1H) [H ₁]

Tablo 3.13 3-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-4) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-4	214,26	C ₁₄ H ₁₄ O ₂	-	78,40	6,53	-	78,24	7,01

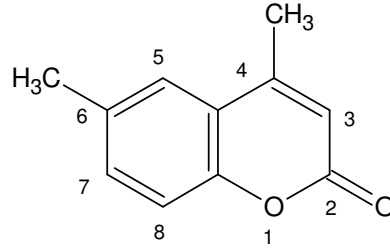


Sekil 3.11 3-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzof[1,2-c]kromen-6-on (C-4) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.12 3-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-4) türevinin CDCl_3 de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.1.5 4,6-dimetil-2H-kromen-2-on (C-5) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.13 4,6-dimetil-2H-kromen-2-on (C-5) Türevi

Tablo 3.14 4,6-dimetil-2H-kromen-2-on (C-5) türevinin FT-IR verileri

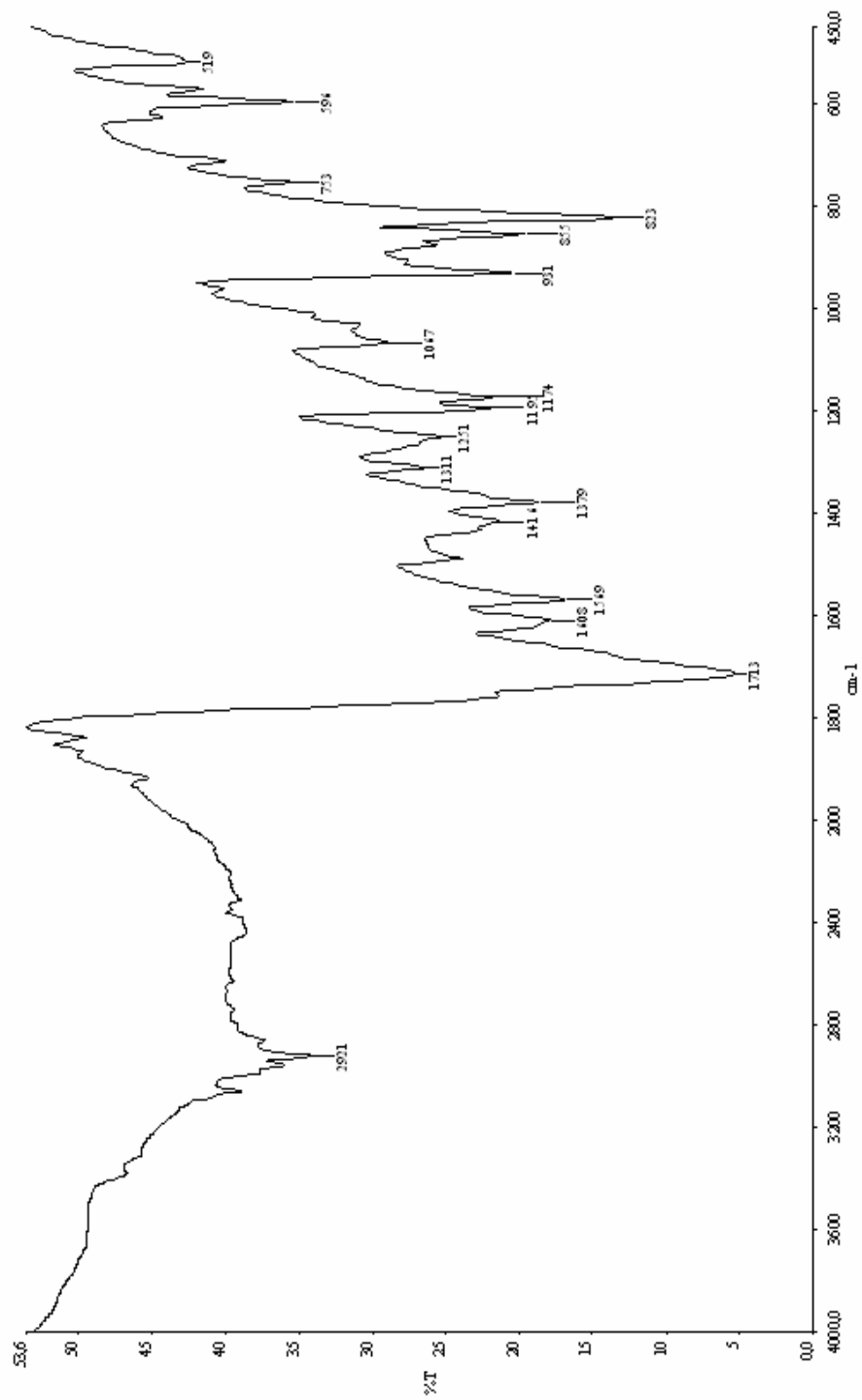
ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -CH _{ger} (cm ⁻¹)	ν -O-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{eğil} (cm ⁻¹) CH ₃	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{eğil} (cm ⁻¹)
3060	2921	1713	1608	1416 1379	1191 1174	823

Tablo 3.15 4,6-dimetil-2H-kromen-2-on (C-5) türevinin ¹H NMR verileri

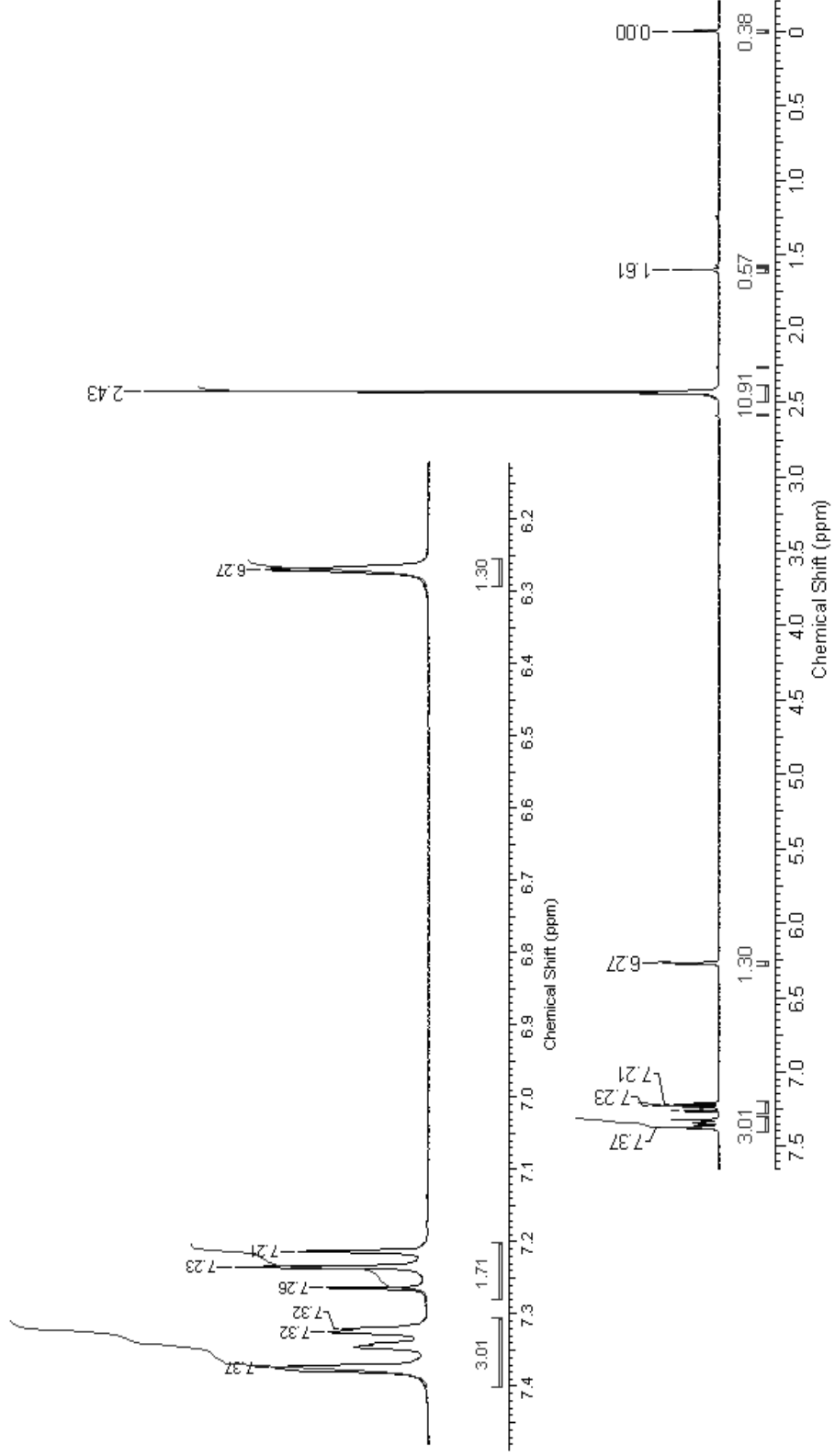
	Alifatik -CH Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(2,43 s, 6H) [-CH ₃]	(6,27 s, 1H) [H ₃] (7,22 d 1H) [H ₈] (7,33 dd 1H) [H ₇] (7,37 s 1H) [H ₅]

Tablo 3.16 4,6-dimetil-2H-kromen-2-on (C-5) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-5	174,20	C ₁₁ H ₁₀ O ₂	-	77,78	5,75	-	77,32	5,78

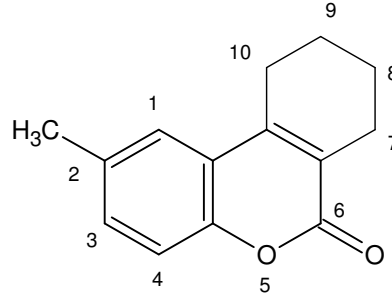


Sekil 3.14 4,6-dimetil-2H-kromen-2-on (C-5) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.15 4,6-dimetil-2H-kromen-2-on (C-5) türevinin CDCl_3 de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.1.6 2-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-6) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.16 2-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-6) Türevi

Tablo 3.17 2-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-6) türevinin FT-IR verileri

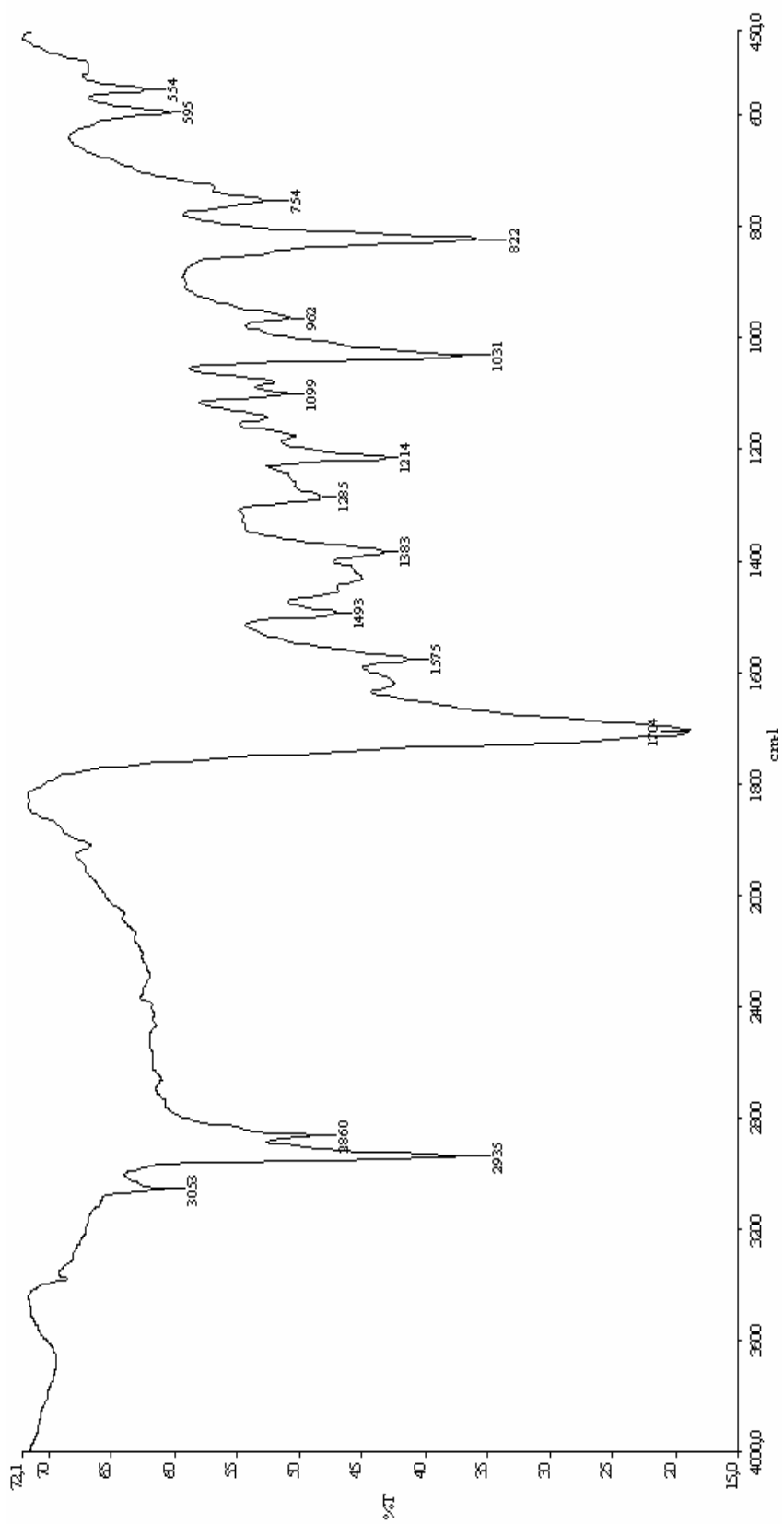
$\nu=C-H_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-CH_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-O-C=O_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-C=C_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-C-H_{eğil}$ (cm^{-1}) CH ₃	$\nu-C-O_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu=C-H_{eğil}$ (cm^{-1})
3053	2935	1704	1620	1383	1031	822

Tablo 3.18 2-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-6) türevinin ¹H NMR verileri

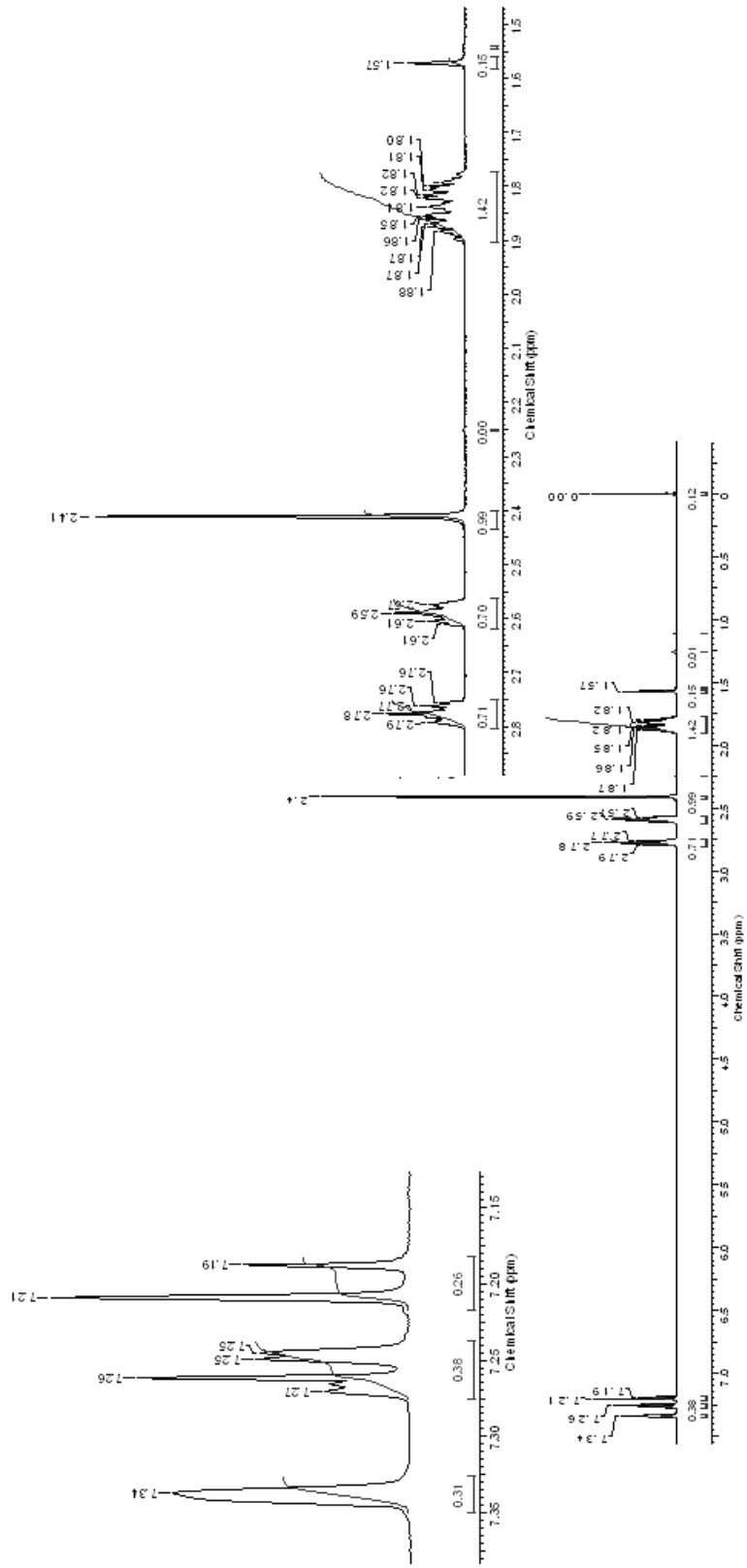
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(1,8-1,90 m, 4H) [H ₈ , H ₉] (2,59 t 2H) [H ₇] (2,78 t 2H) [H ₁₀] (2,41, s, 3H) [-C ₂ -CH ₃]	(7,20 d 1H) [H ₄] (7,25-7,27 dd 1H) [H ₃] (7,34 s 1H) [H ₁]

Tablo 3.19 2-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-6) türevinin elemental analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-6	214,26	C ₁₄ H ₁₄ O ₂	-	78,40	6,53	-	79,08	6,87

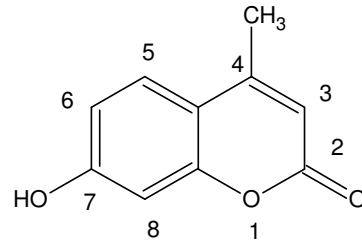


Sekil 3.17 2-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzociklohexen-6-on (C-6) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.18 17 2-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-6) türevinin CDCl_3 de alınmış $^1\text{H NMR}$ spektrumu

3.1.1.7 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-7) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.19 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-7) Türevi

Tablo 3.20 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-7) türevinin FT-IR verileri

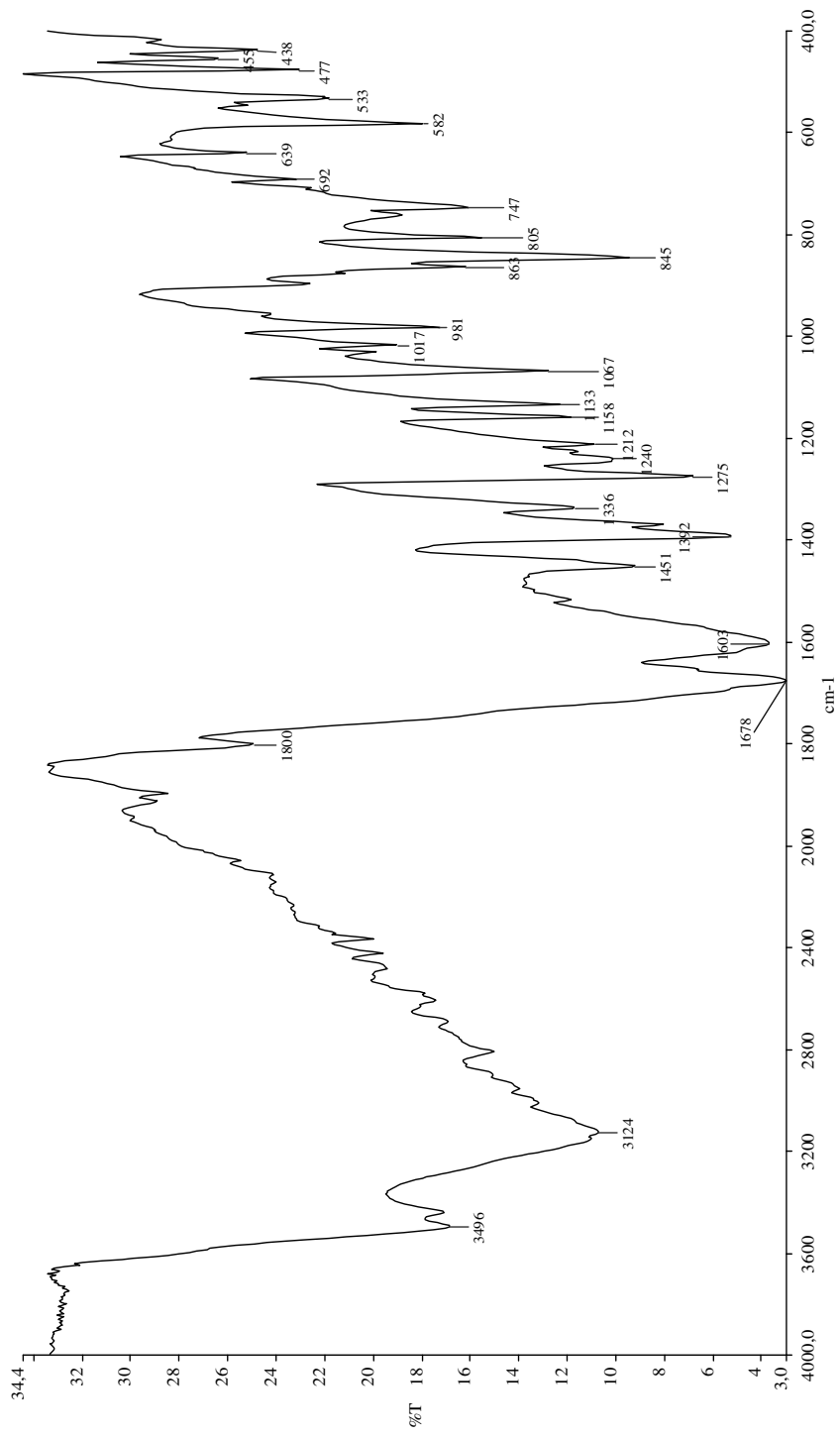
$\nu=\text{OH}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu=\text{C-H}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{CH}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{O-C=O}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{C=C}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{C-H}_{\text{eğil}}$ (cm^{-1}) CH ₃	$\nu-\text{C-O}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu=\text{C-H}_{\text{eğil}}$ (cm^{-1})
1800-3600	3124	2988	1678	1603	1392	1158	845

Tablo 3.21 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-7) türevinin ¹H NMR verileri

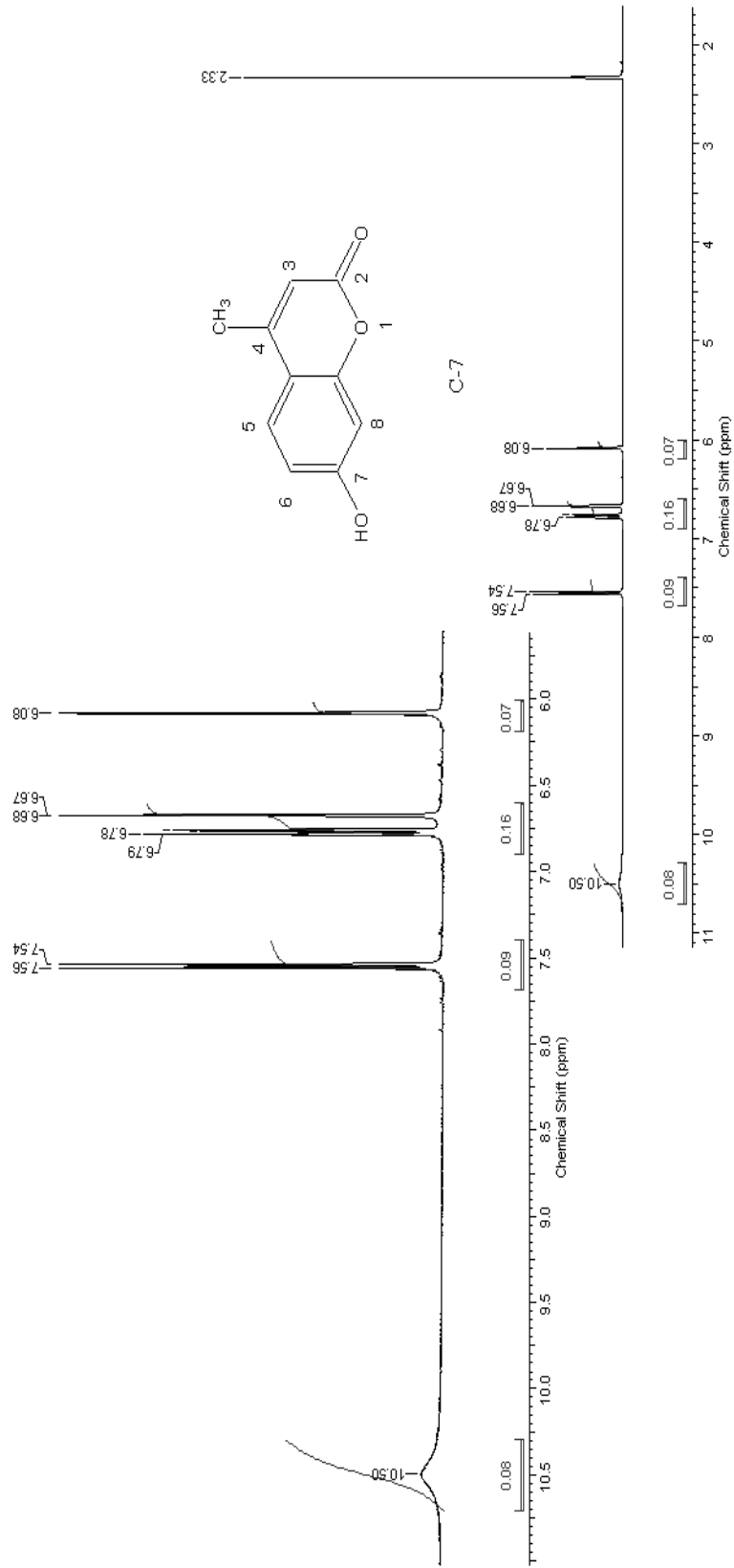
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(2,23 s, 3H) [-C ₂ -CH ₃]	(6,08, s 1H) [H ₃] (6,68 s 1H) [H ₈] (6,79 d 1H) [H ₆] (7,55 d, 1H) [H ₅] (10,50 S 1H) [Ar-OH]

Tablo 3.22 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-7) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-7	176,17	C ₁₀ H ₈ O ₃	-	68,11	4,54	-	68,64	4,65

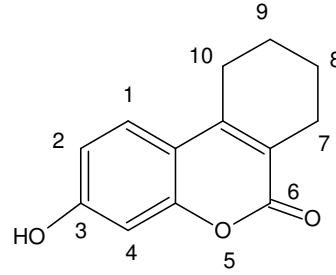


Sekil 3.20 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-7) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.21 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-7) türevinin CDCl_3 de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.1.8 3-hidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-8) Türevinin Spektroskopik Verileri



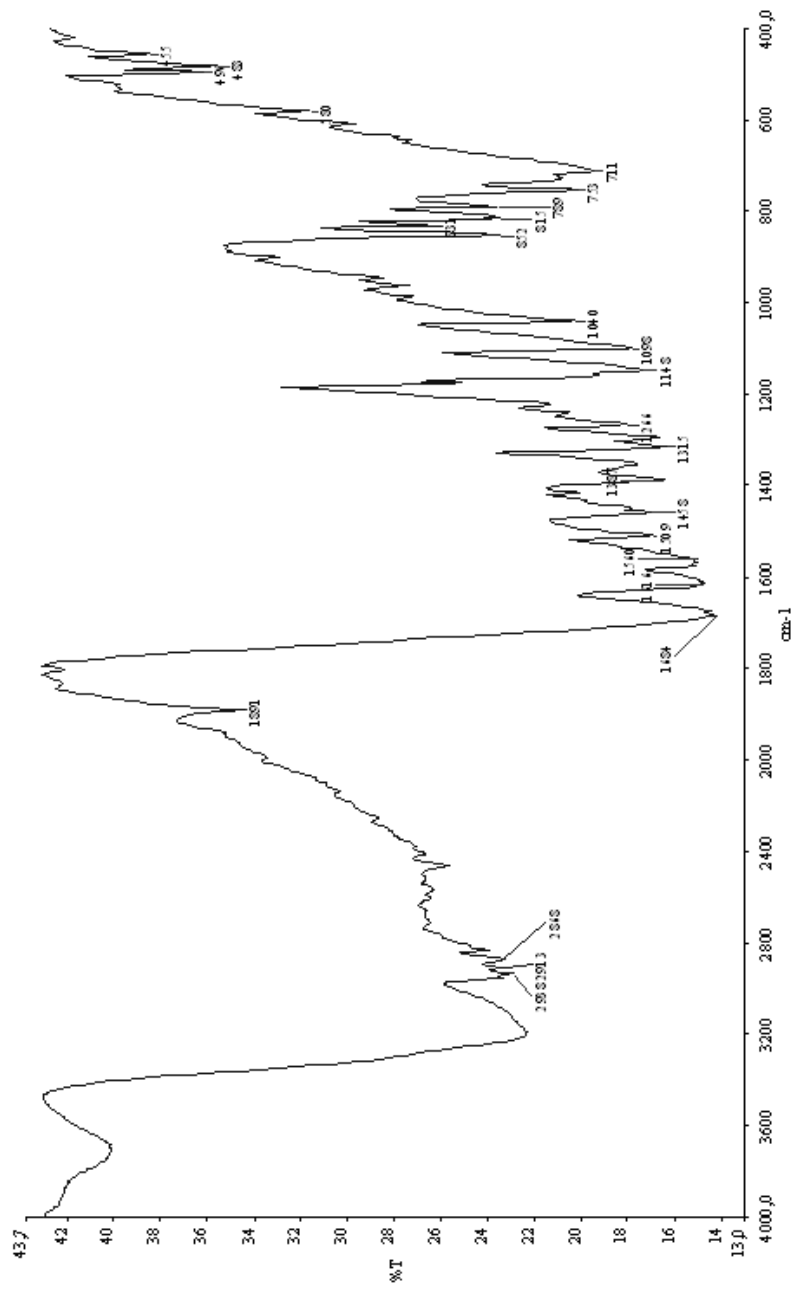
Şekil 3.22 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-8) türevi

Tablo 3.23 3-hidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-8) türevinin FT-IR verileri

ν -OH _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -CH _{ger} (cm ⁻¹)	ν -O-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{eğil} (cm ⁻¹) CH ₃	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{eğil} (cm ⁻¹)
1800-3400	3213	2940 2868	1684	1617	1388	1148	852 711

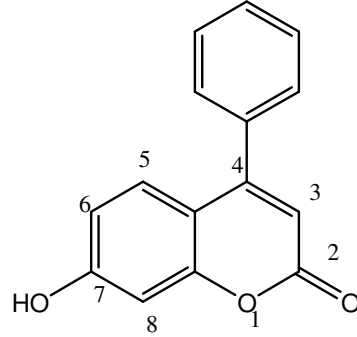
Tablo 3.24 3-hidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-8) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-8	216,23	C ₁₃ H ₁₂ O ₃	-	72,14	5,54	-	72,45	5,54



Şekil 3.23 3-hidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzof[7,8,9,10]kromen-6-on (C-8) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.1.9 7-hidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-9) Türevinin Spektroskopik Verileri



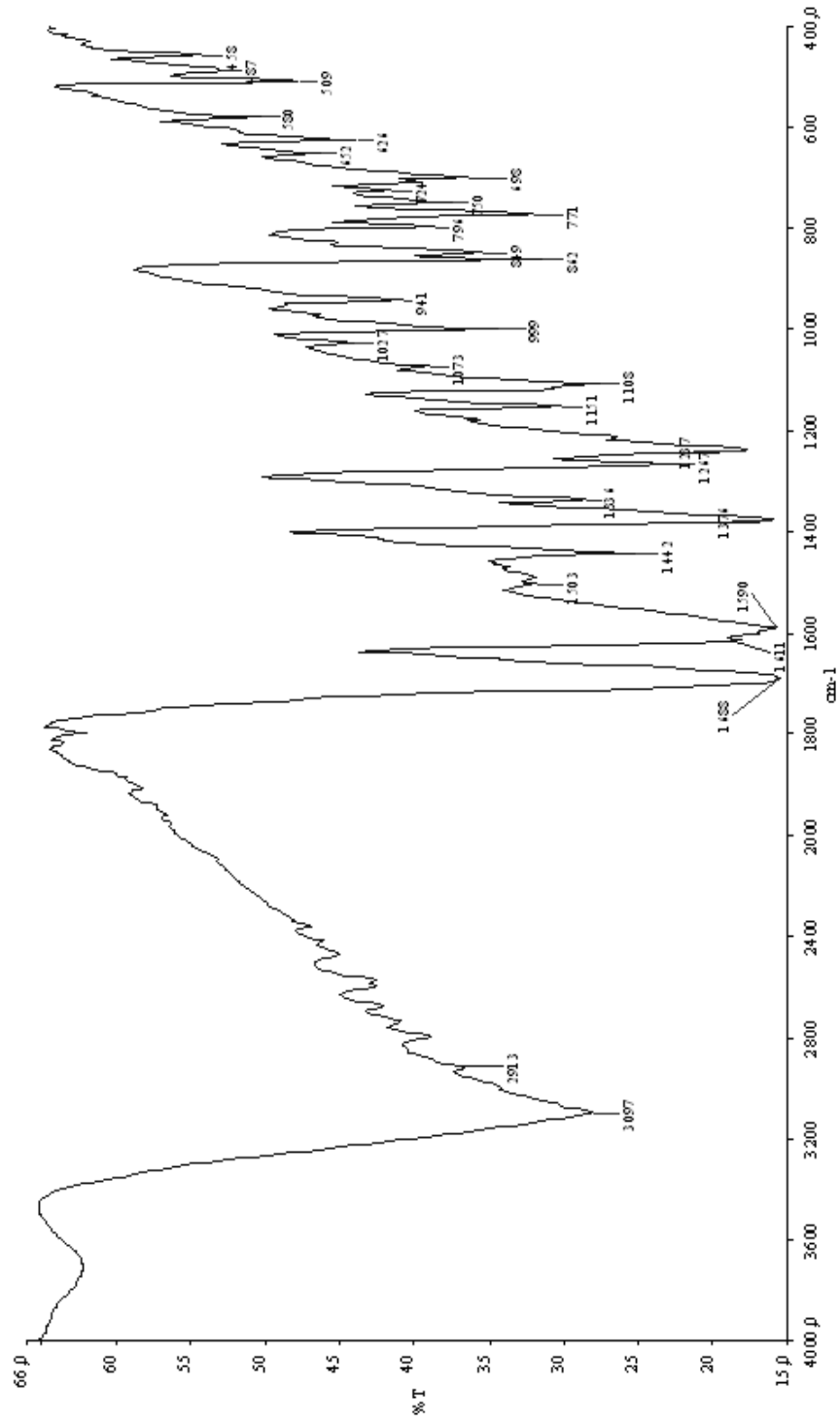
Şekil 3.24 7-hidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-9) türevi

Tablo 3.25 7-hidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-9) türevinin FT-IR verileri

ν -OH _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -CH _{ger} (cm ⁻¹)	ν -O-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{eğil} (cm ⁻¹) CH ₃	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{eğil} (cm ⁻¹)
1800-3400	3097	2913	1688	1592	-	1151	849 771

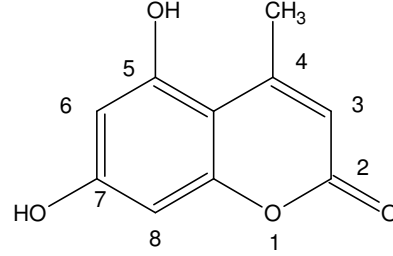
Tablo 3.26 7-hidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-9) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-9	238,24	C ₁₅ H ₁₀ O ₃	-	75,60	4,19	-	76,32	4,16



Şekil 3.25 7-hidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-9) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.1.10 5,7-dihidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-10) Türevinin Spektroskopik Verileri



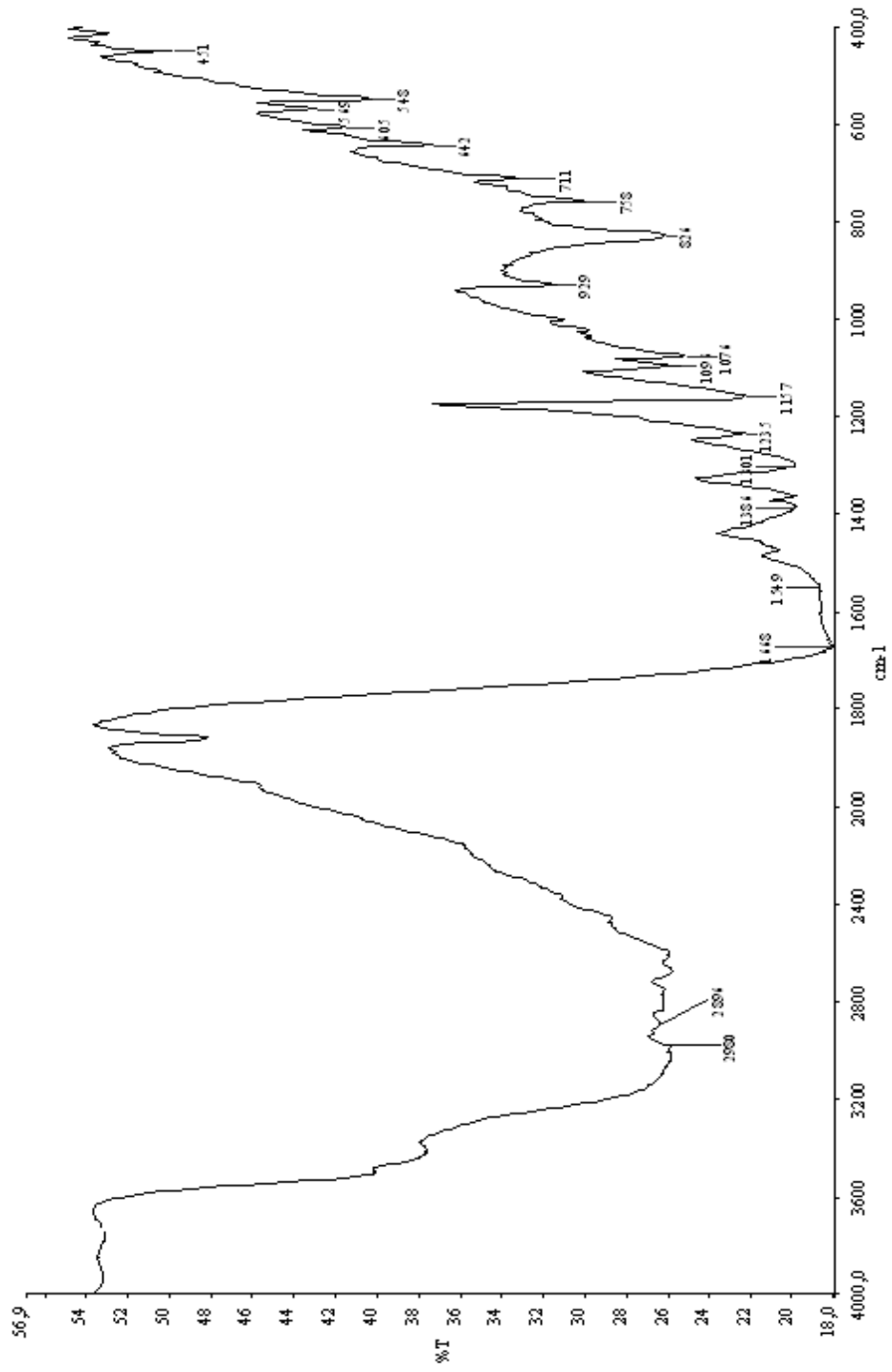
Şekil 3.26 5,7-dihidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-10) türevi

Tablo 3.27 5,7-dihidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-10) türevinin FT-IR verileri

ν -OH _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -CH _{ger} (cm ⁻¹)	ν -O-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{eğil} (cm ⁻¹) CH ₃	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{eğil} (cm ⁻¹)
1900-3600	3097	2913-2896	1668	1549	1384	1158	831

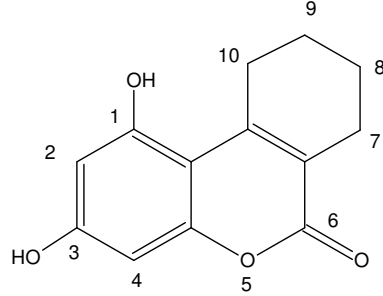
Tablo 3.28 5,7-dihidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-10) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-10	192,17	C ₁₀ H ₈ O ₄	-	68,11	4,54	-	69,34	4,93



Şekil 3.27 5,7-dihidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-10) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.1.11 1,3-dihidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-11)
Türevinin Spektroskopik Verileri



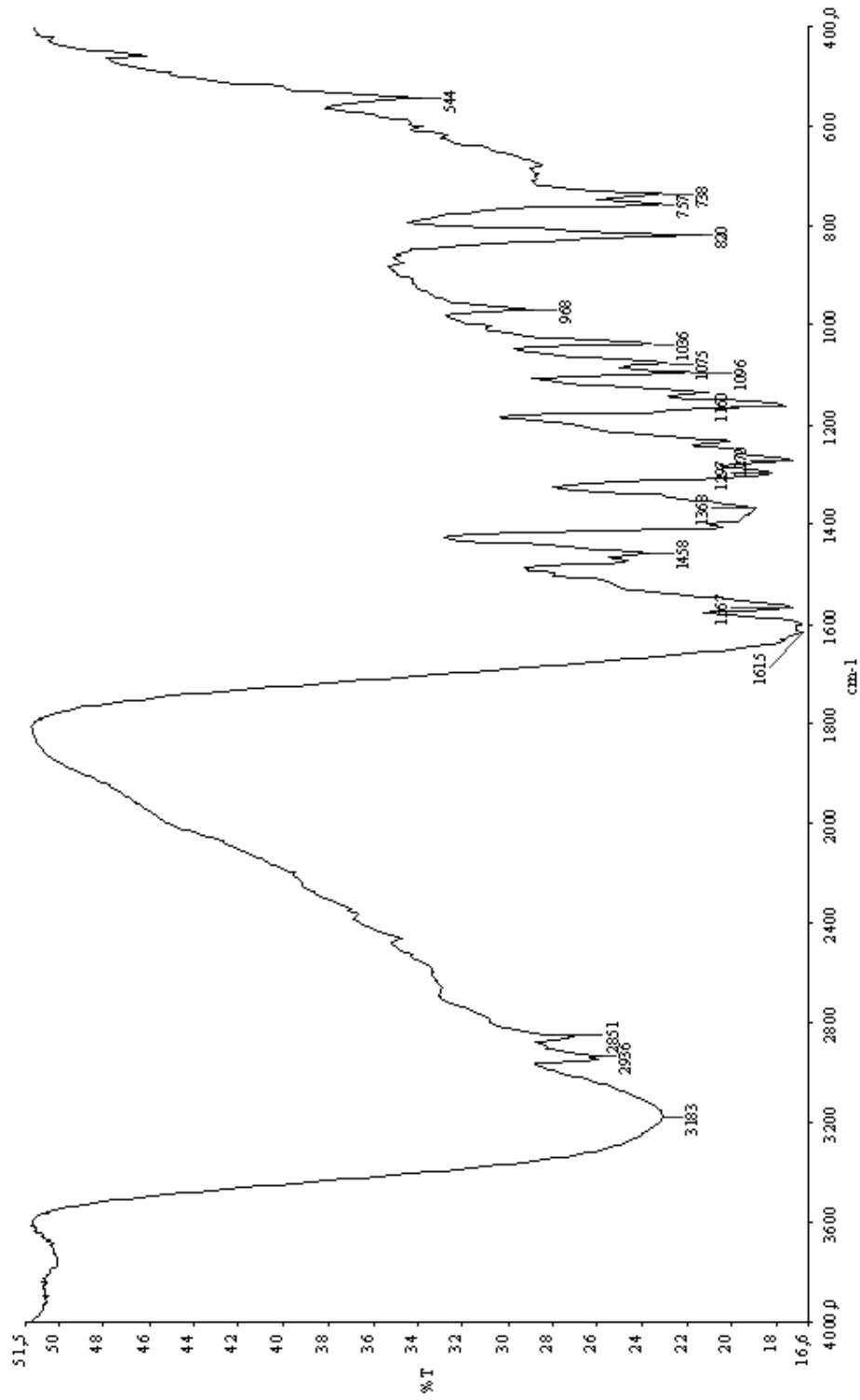
Şekil 3.28 1,3-dihidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-11) türevi

Tablo 3.29 1,3-dihidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-11) türevinin FT-IR verileri

$\nu=\text{OH}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu=\text{C-H}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{CH}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{O-C=O}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{C=C}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{C-H}_{\text{eğil}}$ (cm^{-1}) CH_3	$\nu-\text{C-O}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu=\text{C-H}_{\text{eğil}}$ (cm^{-1})
1800-3600	3183	2936-2851	1685	1567	1368	1160	820 757

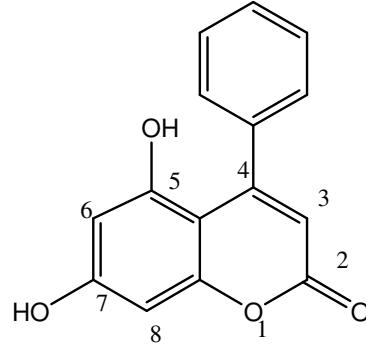
Tablo 3.30 1,3-dihidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-11) türevinin elemental analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
	232,23	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$	-	66,17	5,16	-	66,17	5,81



Şekil 3.29 1,3-dihidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-11) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.1.12 5,7-dihidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-12)Türevinin Spektroskopik Verileri



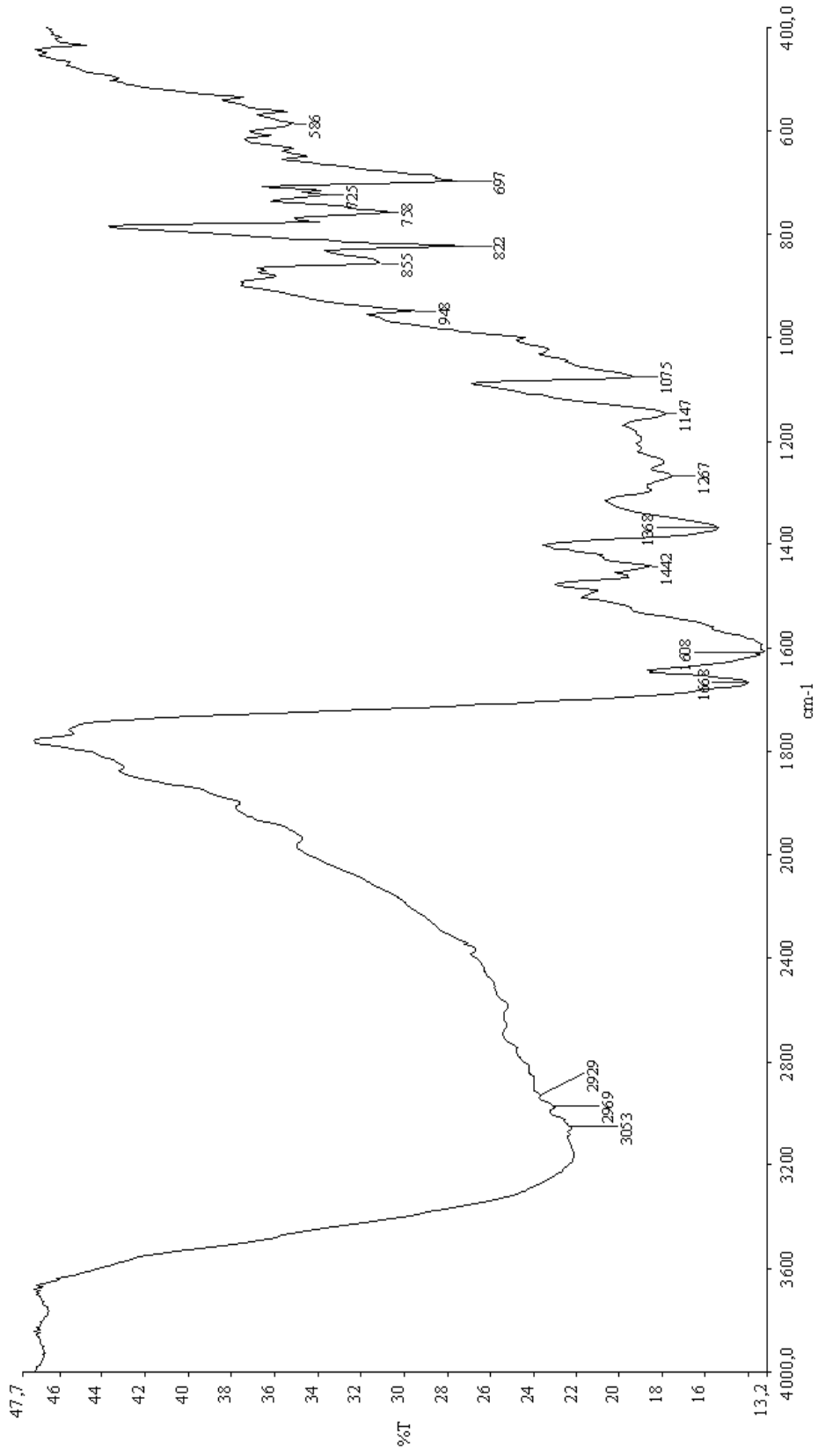
Şekil 3.30 5,7-dihidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-12) türevi

Tablo 3.31 5,7-dihidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-12) türevinin FT-IR verileri

ν =OH _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -CH _{ger} (cm ⁻¹)	ν -O-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{eğil} (cm ⁻¹) CH ₃	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{eğil} (cm ⁻¹)
1800-3600	3053	2969-2929	1668	1608	1368	1075	822 758 597

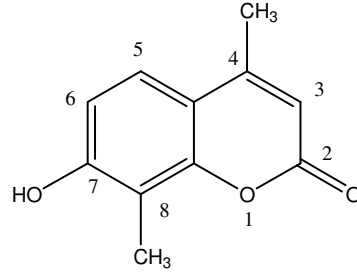
Tablo 3.32 5,7-dihidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-12) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
	254,24	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	-	70,79	4,93	-	70,88	4,56



Şekil 3.31 5,7-dihidroksi-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-12) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.1.13 7-hidroksi-4,8-dimetil-2H-kromen-2-on (C-13)Türevinin Spektroskopik Verileri



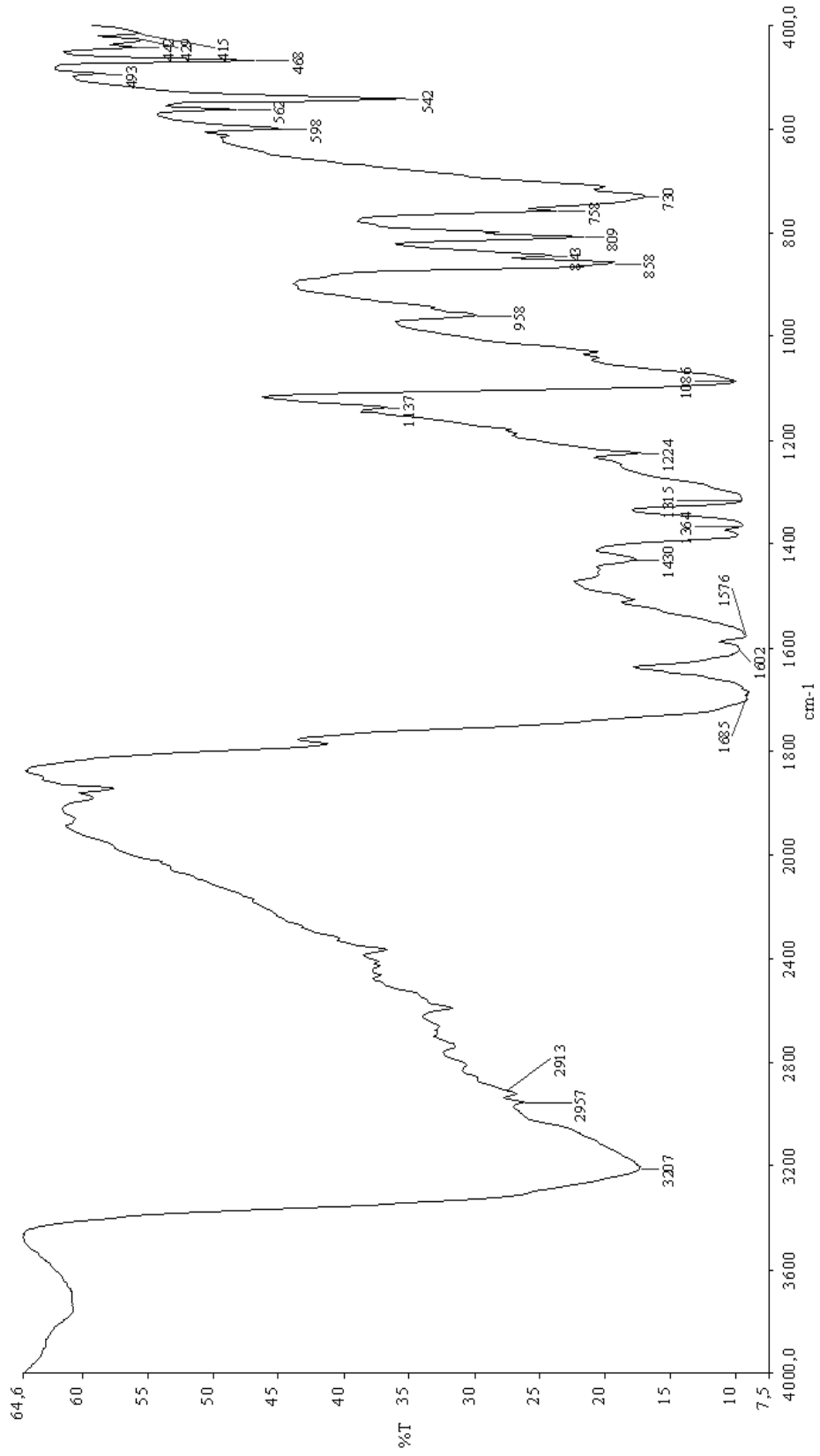
Şekil 3.32 7-hidroksi-4,8-dimetil-2H-kromen-2-on (C-13) türevi

Tablo 3.33 7-hidroksi-4,8-dimetil-2H-kromen-2-on (C-13) türevinin FT-IR verileri

ν =OH _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -CH _{ger} (cm ⁻¹)	ν -O-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{eğil} (cm ⁻¹) CH ₃	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{eğil} (cm ⁻¹)
1900-3500	-	2913 2957	1685	1602	1364	1086	858 758 730

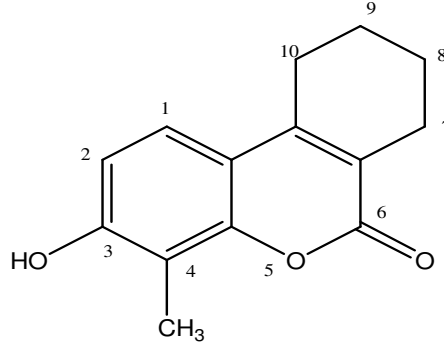
Tablo 3.34 7-hidroksi-4,8-dimetil-2H-kromen-2-on (C-13) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-13	190,19	C ₁₁ H ₁₀ O ₃		69,40	5,25		70,79	5,18



Şekil 3.33 7-hidroksi-4,8-dimetil-2H-kromen-2-on (C-13) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.1.14 3-hidroksi-4-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-14)
Türevinin Spektroskopik Verileri



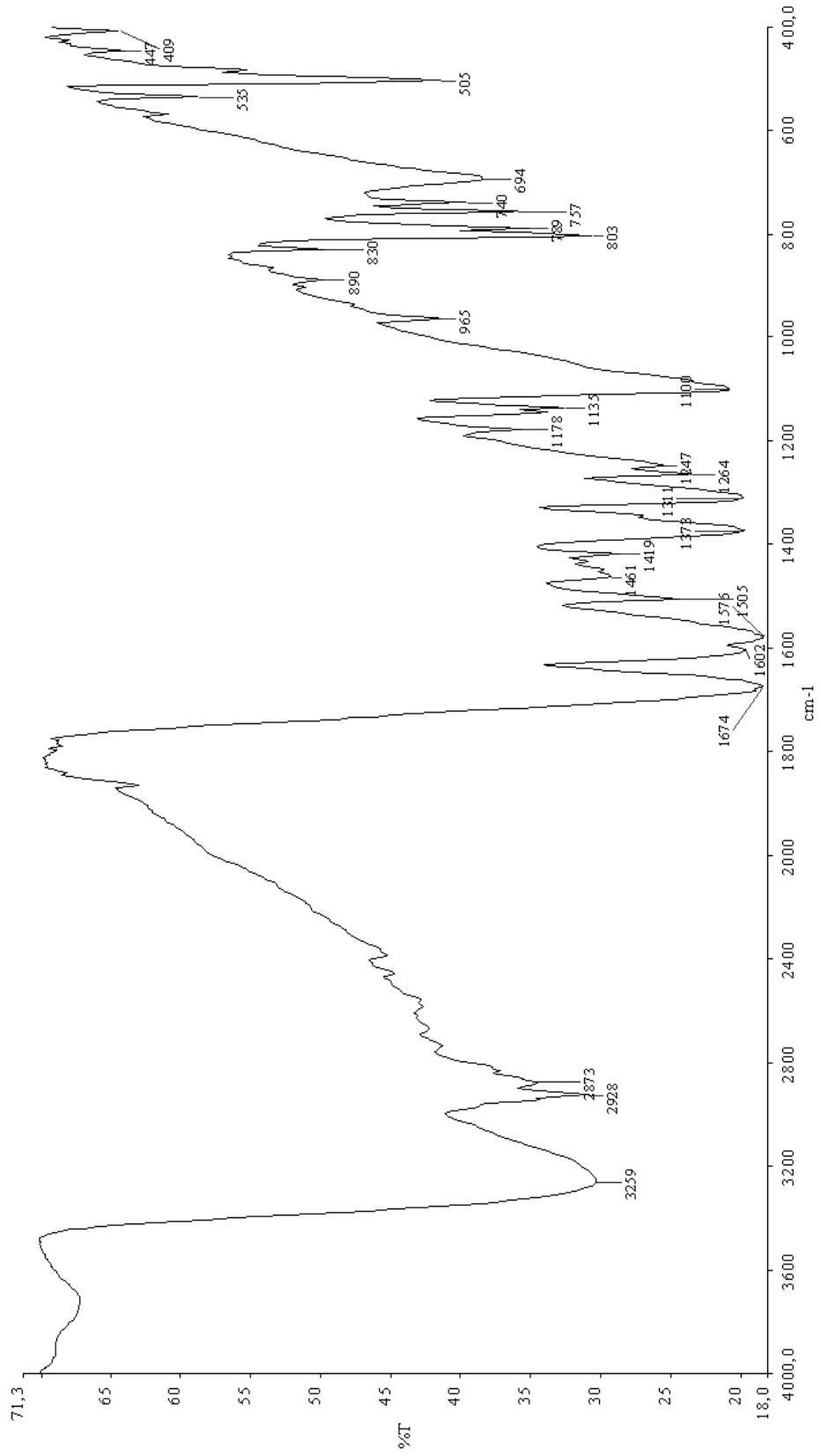
Şekil 3.34 3-hidroksi-4-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-14) türevi

Tablo 3.35 3-hidroksi-4-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-14) türevinin FT-IR verileri

ν -OH _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -CH _{ger} (cm ⁻¹)	ν -O-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{egil} (cm ⁻¹) CH ₃	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{egil} (cm ⁻¹)
1900-3400	-	2873 2928	1674	1602	1373	1100	803 757 694

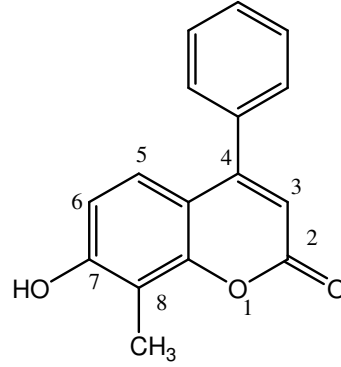
Tablo 3.36 3-hidroksi-4-metil-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-14) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-14	230,26	C ₁₄ H ₁₄ O ₃		72,96	6,08		73,42	6,45



Şekil 3.35 3-hidroksi-4-metil-7,8,9,10-tetrahydro-6H-benzo[6,5-b]kromen-6-on (C-14) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.1.15 7-hidroksi-8-metil-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-15) Türevinin Spektroskopik Verileri



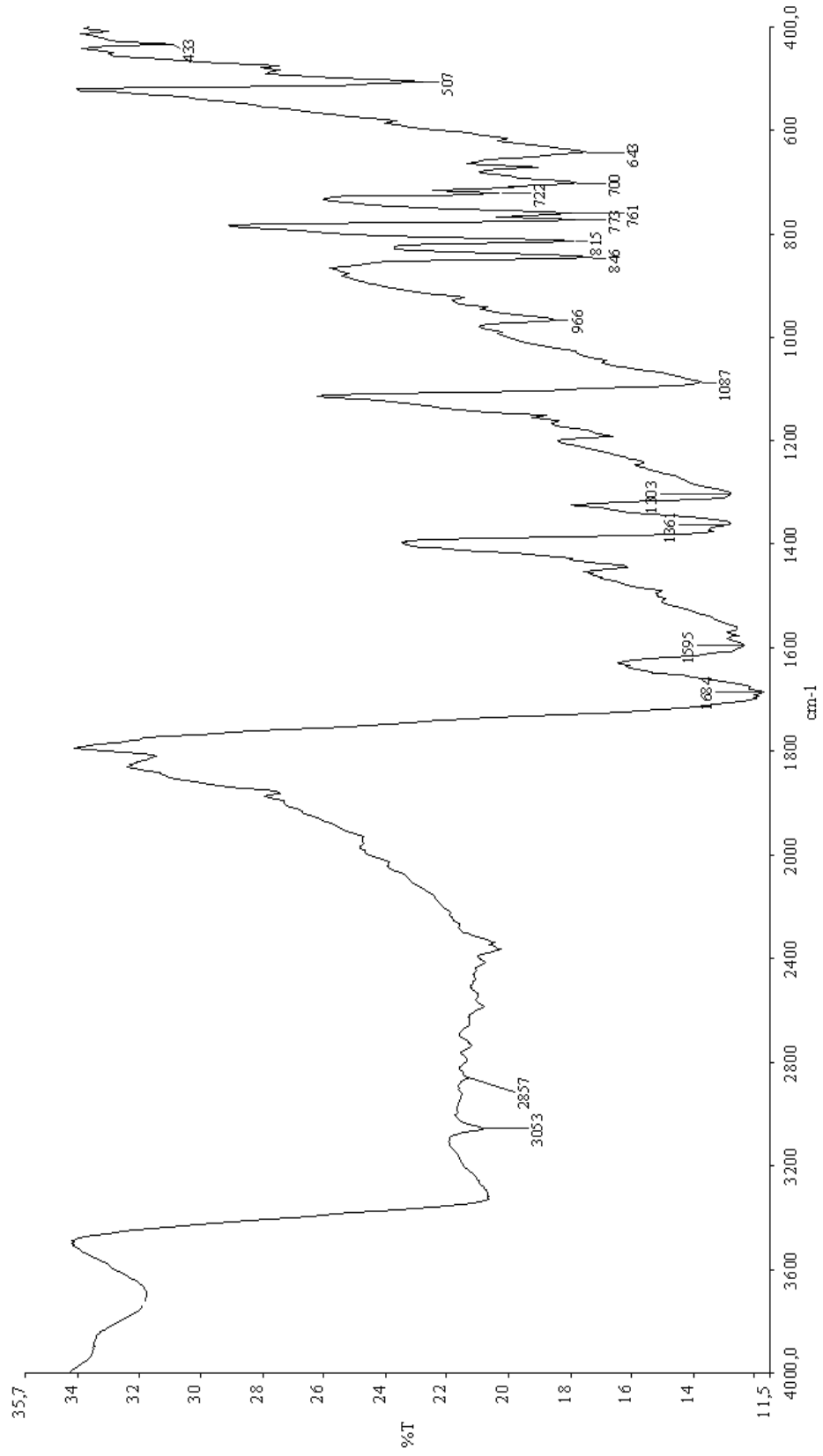
Şekil 3.36 7-hidroksi-8-metil-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-15) türevi

Tablo 3.37 7-hidroksi-8-metil-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-15) türevinin FT-IR verileri

ν -OH _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -CH _{ger} (cm ⁻¹)	ν -O-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{eğil} (cm ⁻¹) CH ₃	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{eğil} (cm ⁻¹)
1800-3500	3053	2857	1684	1595	1361	1087	846 761 700 643

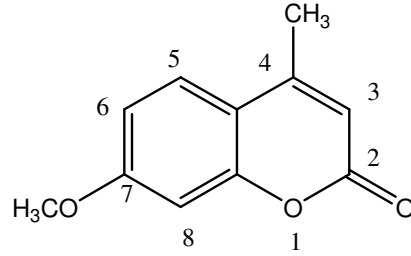
Tablo 3.38 7-hidroksi-8-metil-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-15) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-15	252,26	C ₁₆ H ₁₂ O ₃	-	76,11	4,95	-	76,14	5,06



Şekil 3.37 7-hidroksi-8-metil-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-15) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.1.16 7-metoksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-16) Türevinin Spektroskopik Verileri



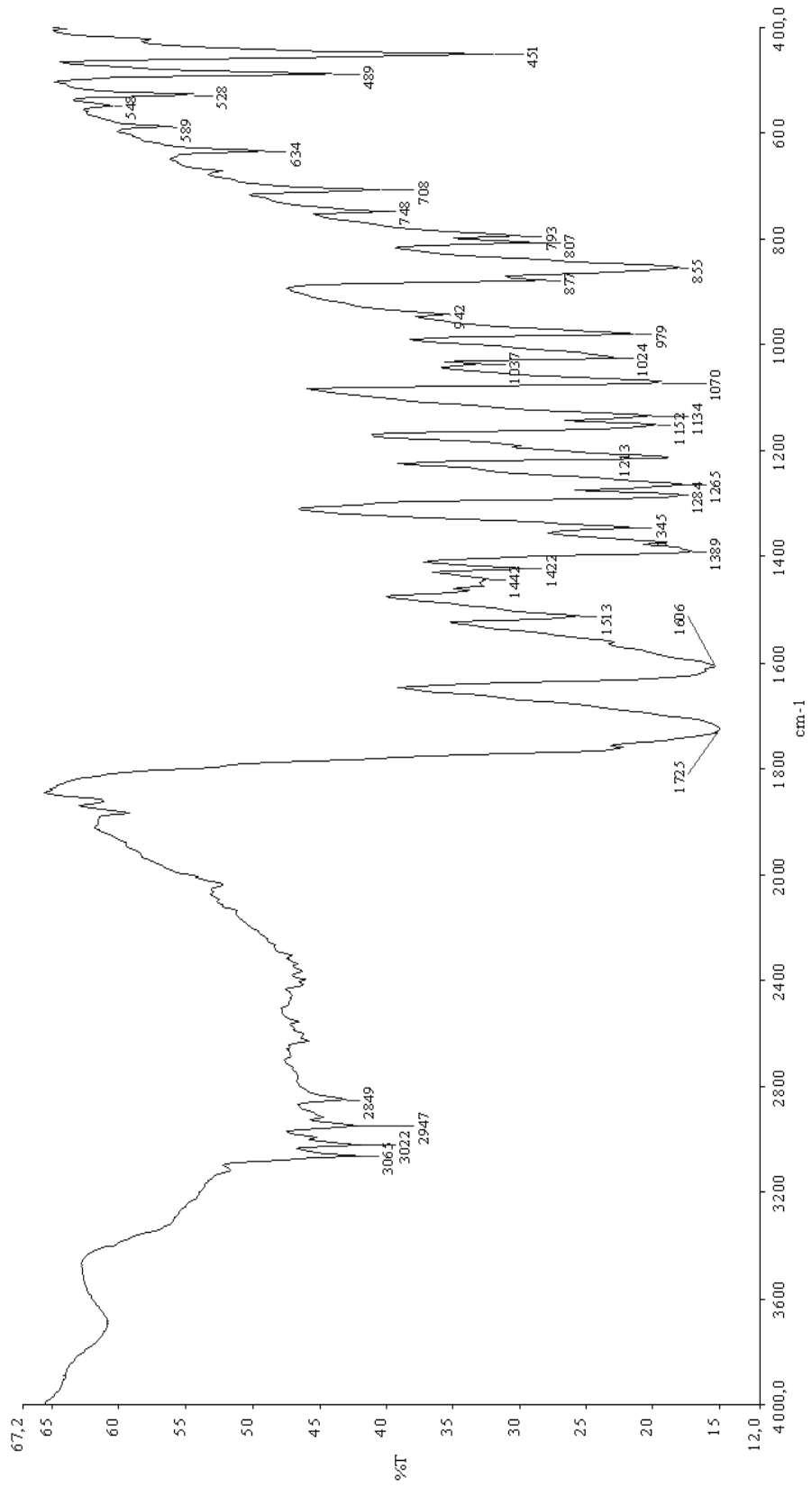
Şekil 3.38 7-metoksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-16) türevi

Tablo 3.39 7-metoksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-16) türevinin FT-IR verileri

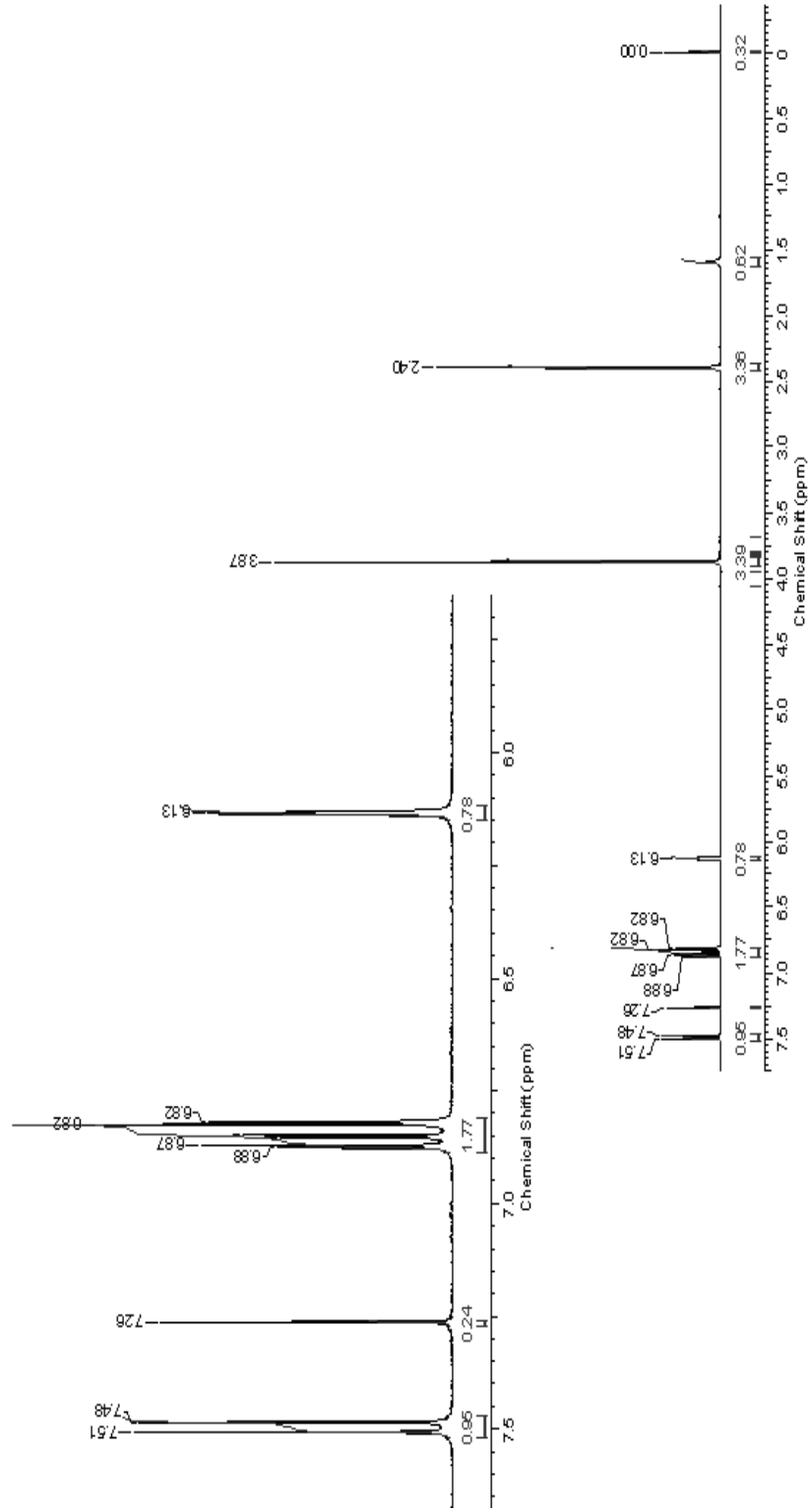
$\nu=\text{C-H}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{CH}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{O-C=O}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{C=C}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu-\text{C-H}_{\text{eğil}}$ (cm^{-1}) CH_3	$\nu-\text{C-O}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu=\text{C-H}_{\text{eğil}}$ (cm^{-1})
3065-3022	2947 2849	1725	1606	1389	1070	855

Tablo 3.40 7-metoksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-16) türevinin ^1H NMR verileri

	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(2,40 s 3H) [-C ₄ -CH ₃] (3,87 s 3H) [-OCH ₃]	(6,13 s 1H) [H ₃] (6,82 s 1H) [H ₈] (6,88 s 1H) [H ₆] (7,50 d 1H) [H ₅]

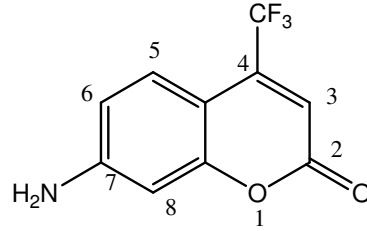


Şekil 3.39 7-metoksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-16) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.40 7-metoksi-4-metil-2H-kromen-2-on (C-16) türevinin CDCl_3 de çekilmiş ^1H NMR spektrumu

3.1.1.17 7-amino-4-(triflorometil)-2H-kromen-2-on (C-17) Türevinin Spektroskopik Verileri



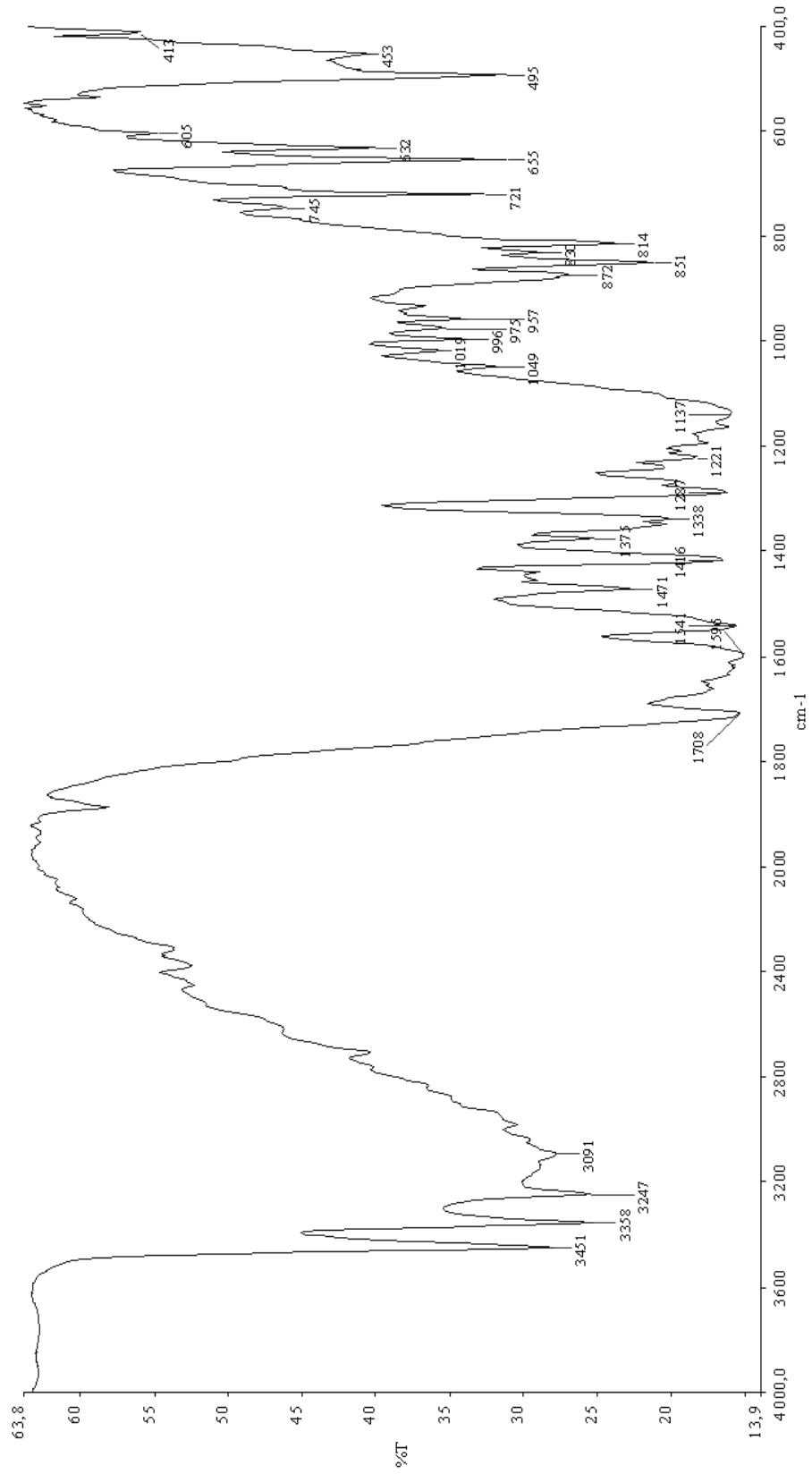
Şekil 3.41 7-amino-4-(triflorometil)-2H-kromen-2-on türevi (C-17)

Tablo 3.41 7-amino-4-(triflorometil)-2H-kromen-2-on (C-17) türevinin FT-IR verileri

ν =NH ₂ ger (cm ⁻¹)	ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -CH _{ger} (cm ⁻¹)	ν O-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	- ν NH ₂ eğil (cm ⁻¹)	ν -C-H _{eğil} (cm ⁻¹) CH ₃	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{eğil} (cm ⁻¹)
3451-3358	3091	2980	1708	1625	1541	1338	1137	851

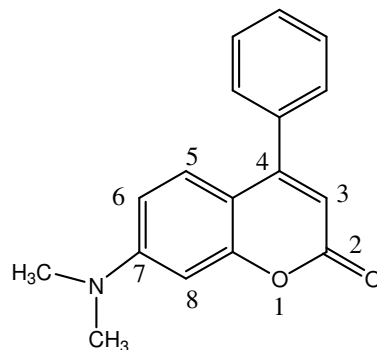
Tablo 3.42 7-amino-4-(triflorometil)-2H-kromen-2-on (C-17) türevinin elemental analiz verileri

Kodu	M.A (g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-17	229,16	C ₁₀ H ₆ F ₃ NO ₂	6,06	52,36	2,60	5,98	52,10	2,33



Şekil 3.42 7-amino-4-(triflorometil)-2H-kromen-2-on (C-17) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.1.18 7-(dimetilamino)-4-fenil--2H-kromen-2-on (C-18) Türevinin Spektroskopik Verileri



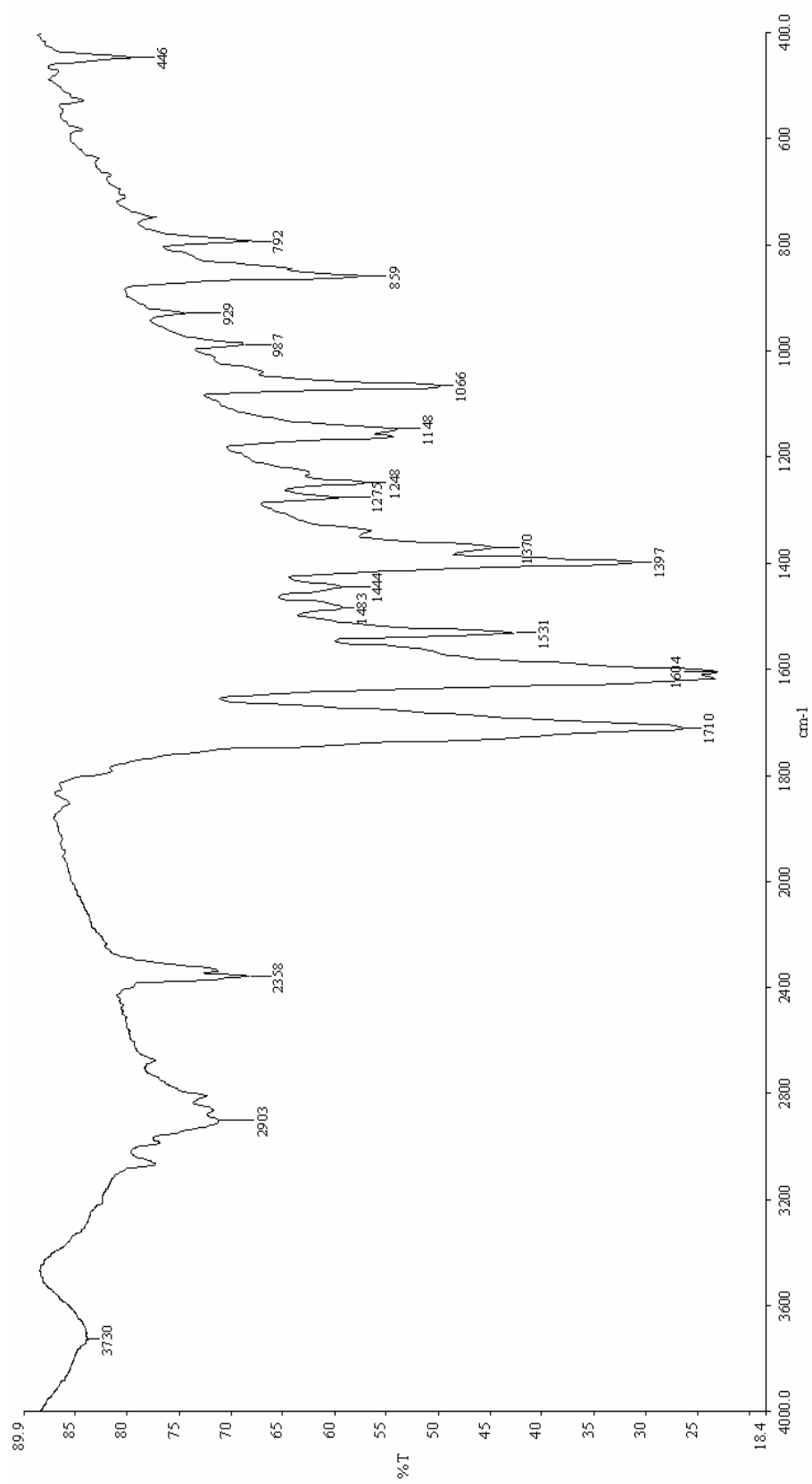
Şekil 3.43 7-(dimetilamino)-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-18) türevi

Tablo 3.43 7-amino-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-18) türevinin FT-IR verileri

ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -CH _{ger} (cm ⁻¹)	ν O=C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{eğil} (cm ⁻¹) CH ₃	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{eğil} (cm ⁻¹)
3050	2903	1710	1604	1397	1066	847 589 792

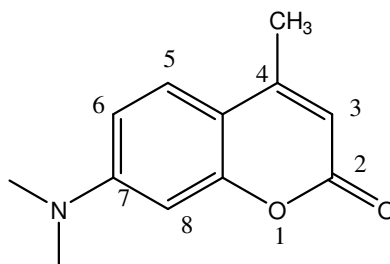
Tablo 3.44 7-amino 4-fenil-2H-kromen-2-on (C-18) türevinin elementel analiz verileri

Kodu	M.A (g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-18	265,31	C ₁₇ H ₁₅ NO ₂	5,97	76,89	5,65	6,01	76,57	5,55



Sekil 3.44 7-(dimetilamino)-4-fenil-2H-kromen-2-on (C-18) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.1.19 7-(dimetilamino)-4-metil-2H-kromen-2-on (C-19) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.45 7-(dimetilamino)-4-metil-2H-kromen-2-on (C-19) türevi

Tablo 3.45 7-(dimetilamino)-4-metil-2H-kromen-2-on (C-19) türevinin FT-IR verileri

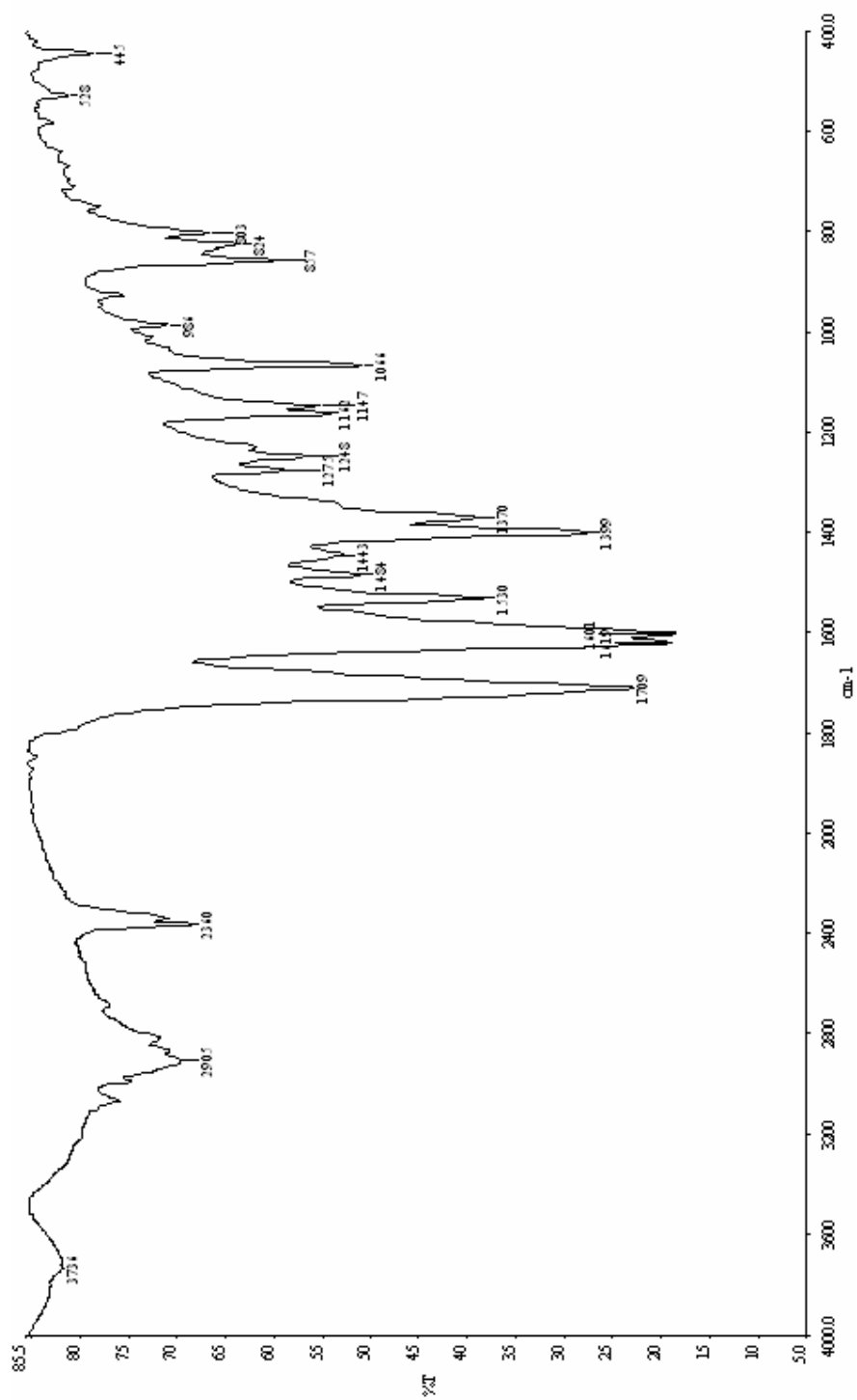
$\nu=C-H_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-CH_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu O=C=O_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-C=C_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-C-H_{egil}$ (cm^{-1}) CH ₃	$\nu-C-O_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu=C-H_{egil}$ (cm^{-1})
3050	2905	1709	1619	1399	1066	857

Tablo 3.46 7-(dimetilamino)-4-metil-2H-kromen-2-on (C-19) türevinin elemental analiz verileri

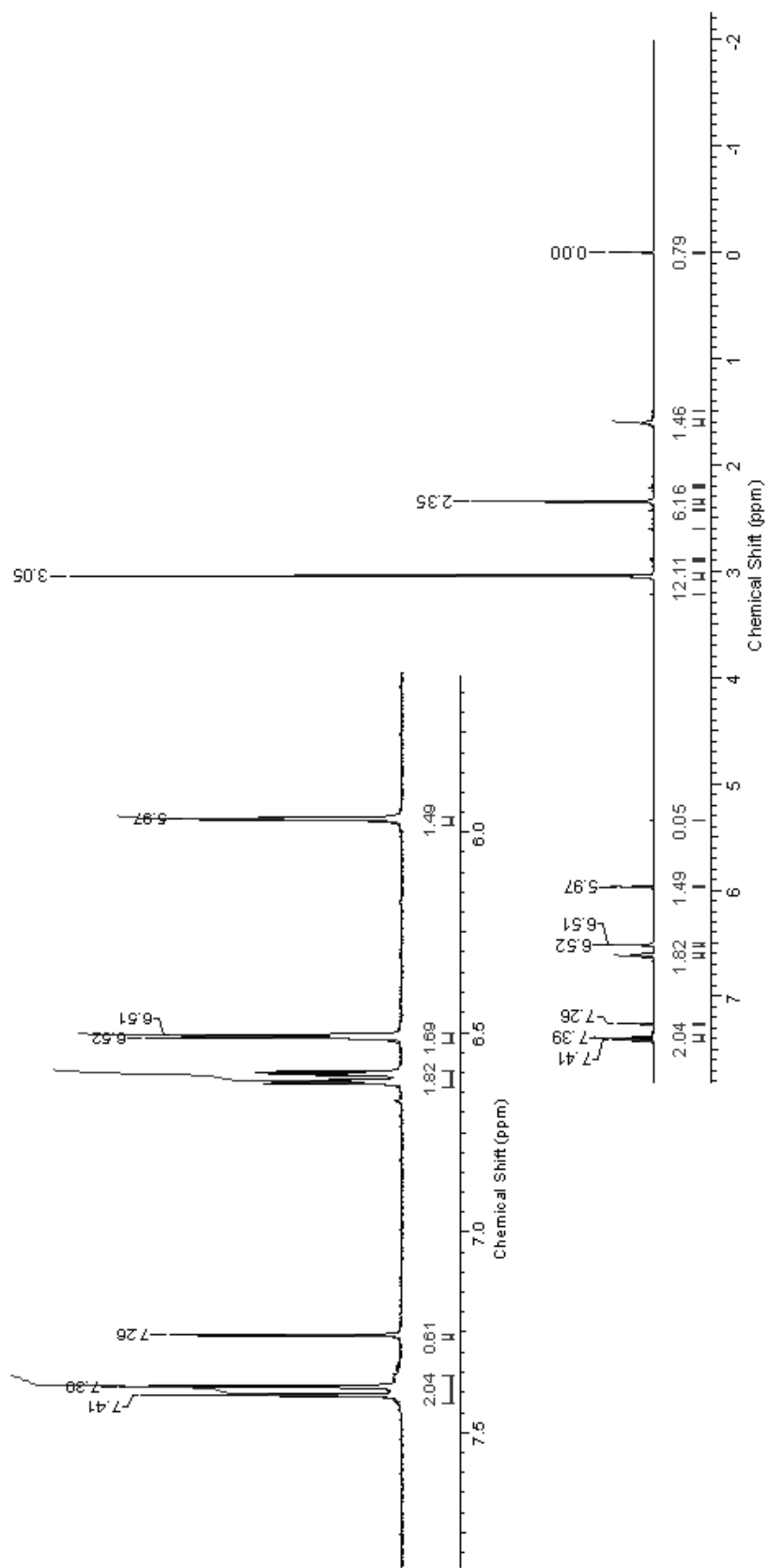
Kodu	M.A (g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-19	203,24	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂	7,08	70,85	6,39	7,3	70,75	6,58

Tablo 3.47 7-(dimetilamino)-4-metil-2H-kromen-2-on (C-19) türevinin ¹H NMR verileri

δ (ppm)	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
		(2,35 s 3H) [-C ₄ -CH ₃] (3,05 s 6H)...[-N(CH ₃) ₂]

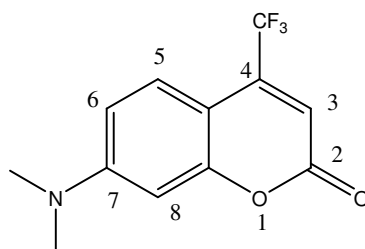


Şekil 3.46 7-(dimetilamino)-4-metil-2H-kromen-2-on (C-19) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.47 7-(dimetilamino)-4-metil-2H-kromen-2-on (C-19) türevinin CDCl_3 'de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.1.20 7-(dimetilamino)-4-triflorometil-2H-kromen-2-on (C-20) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.48 7-(dimetilamino)-4-triflorometil-2H-kromen-2-on(C-20) türevi

Tablo 3.48 7-(dimetilamino)-4-triflorometil-2H-kromen-2-on (C-20) türevinin FT-IR verileri

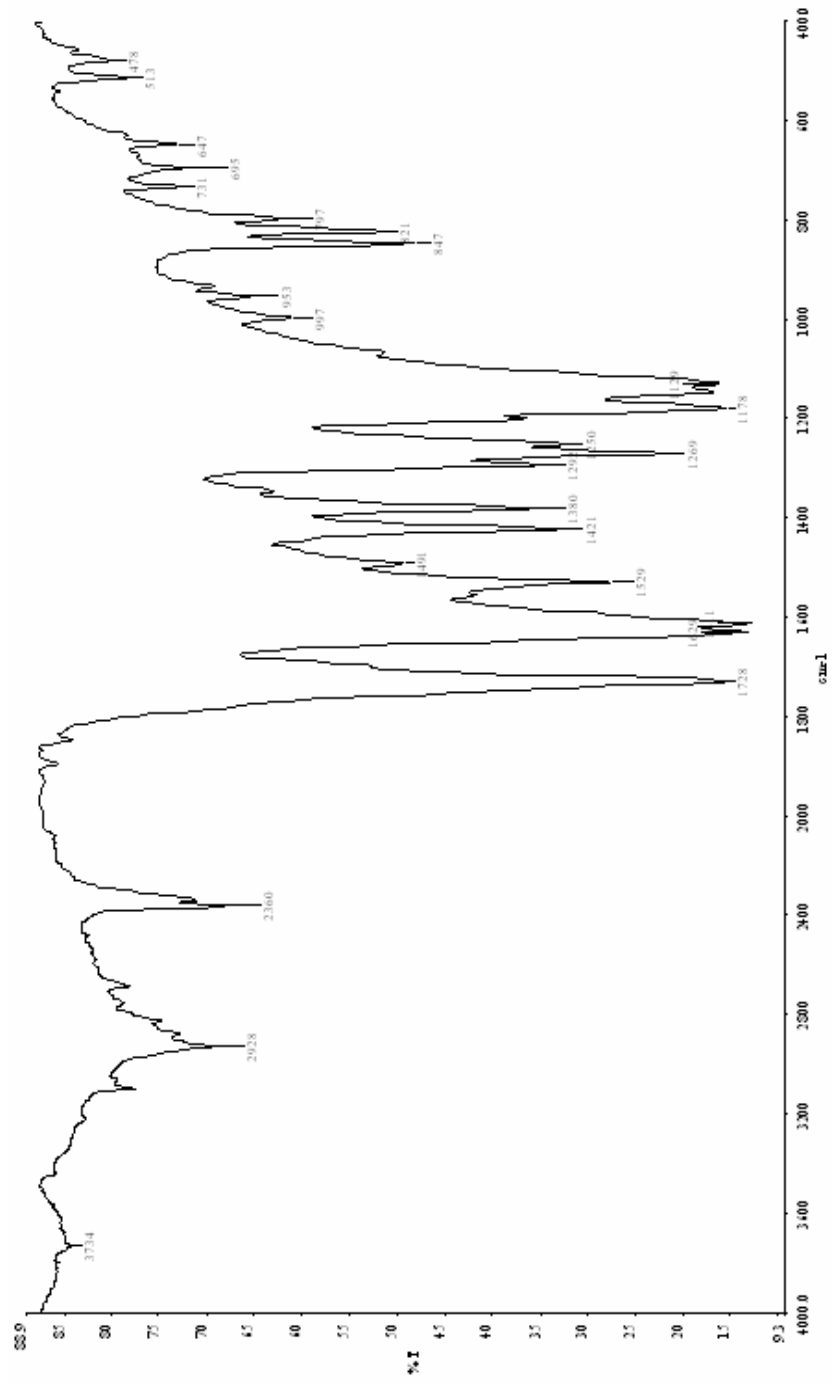
$\nu=C-H_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-CH_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu O-C=O_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-C=C_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu-C-H_{egil}$ (cm^{-1}) CH ₃	$\nu-C-O_{ger}$ (cm^{-1})	$\nu=C-H_{egil}$ (cm^{-1})
3050	2928	1728	1629	1380	1129	847

Tablo 3.49 7-(dimetilamino)-4-triflorometil-2H-kromen-2-on (C-20) türevinin elementel analiz verileri

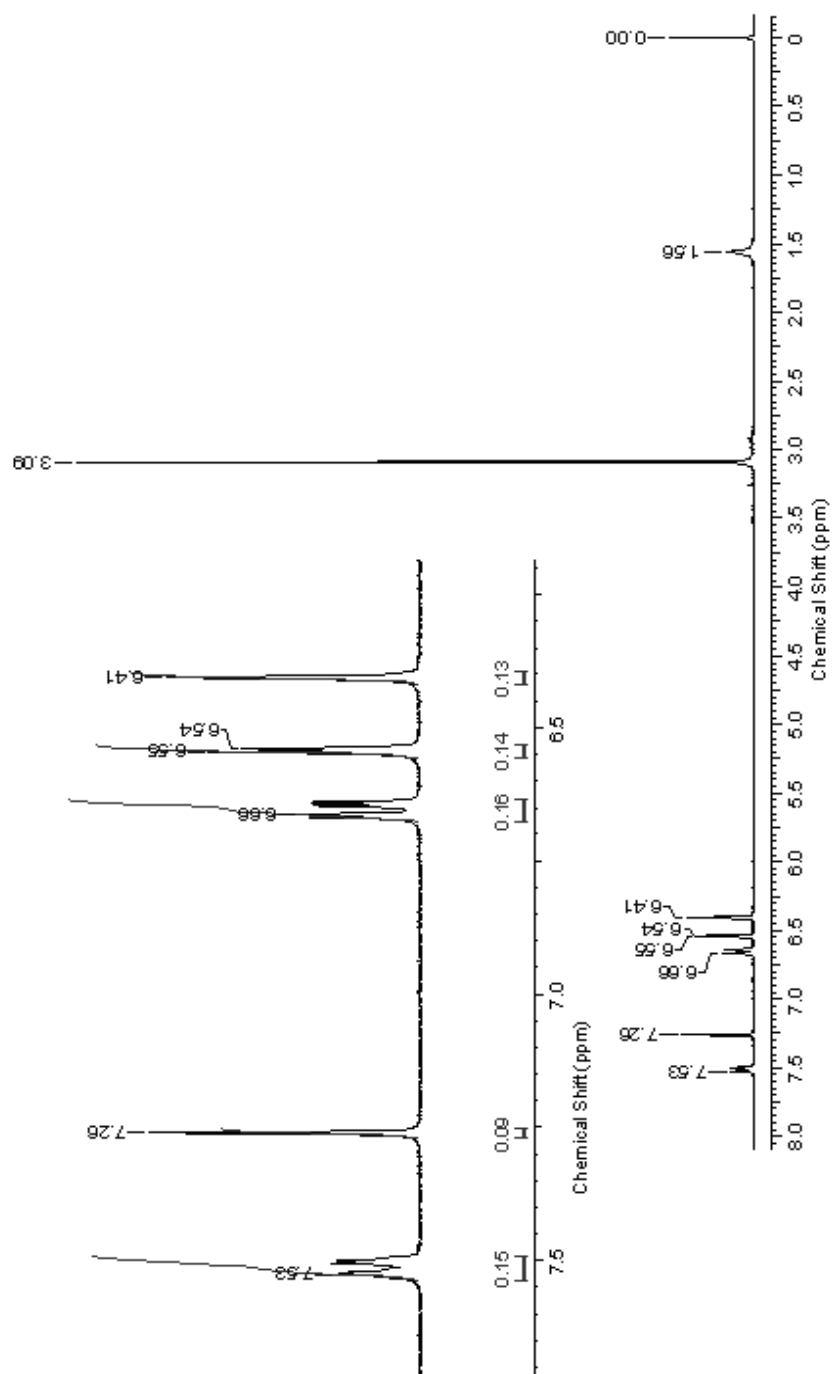
Kodu	M.A (g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
C-20	257,21	C ₁₂ H ₁₀ F ₃ NO ₂	6,44	55,98	3,88	6,33	56,04	3,54

Tablo 3.50 7-(dimetilamino)-4-metil-2H-kromen-2-on (C-20) türevinin ¹H NMR verileri

δ (ppm)	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
	(3,09 s 6H)...[-N(CH ₃) ₂]	



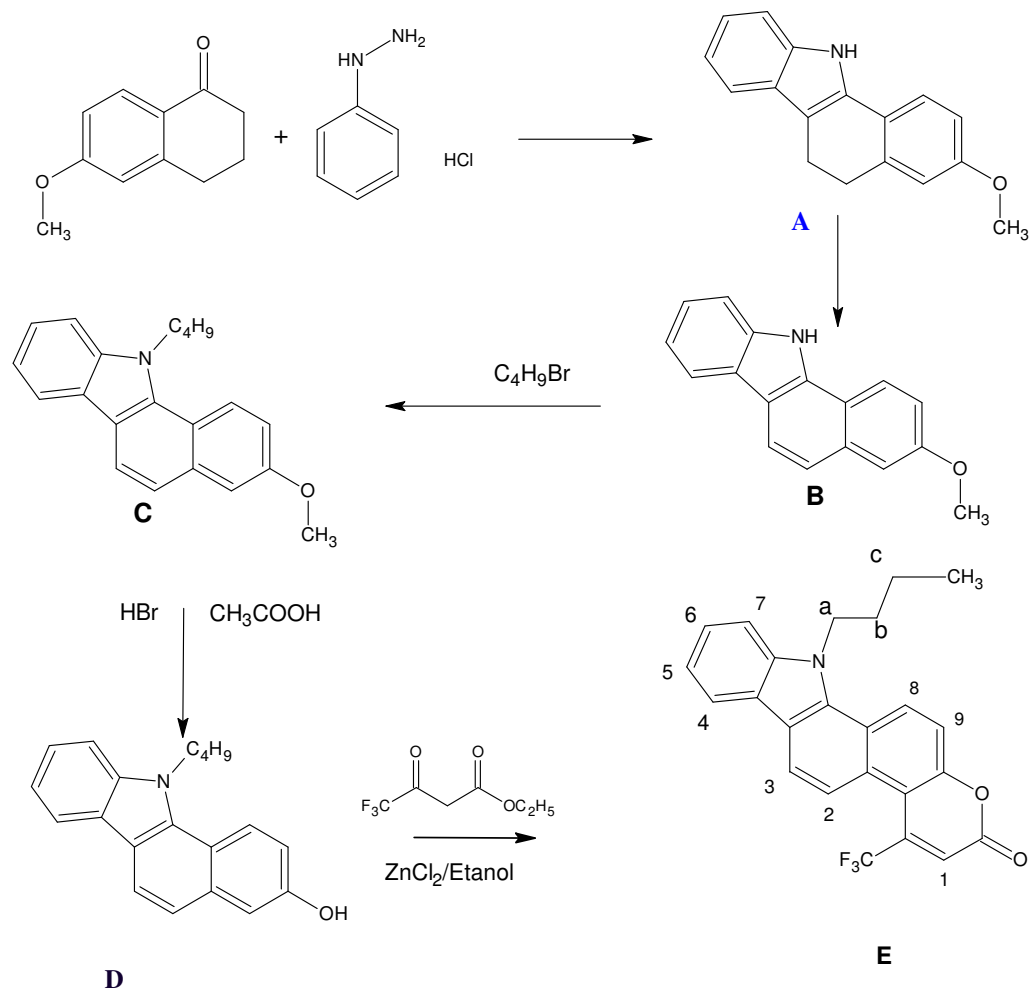
Şekil 3.49 7-(dimetilamino)-4-triflorometil-2H-kromen-2-on (C-20) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.50 7-(dimetilamino)-4-triflorometil-2H-kromen-2-on (C-20) türevinin CDCl_3 'de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.2 Karbazol Grubu içeren Kumarin Türevlerinin Spektroskopik Verileri

Bu bölümde, karbazol kumarin türevi ve sentezlenen başlangıç maddelerinin FT-IR spektrumları karbazol kumarin türevinin ^1H NMR spektrumları verilerek yapılar analiz edilmiştir.



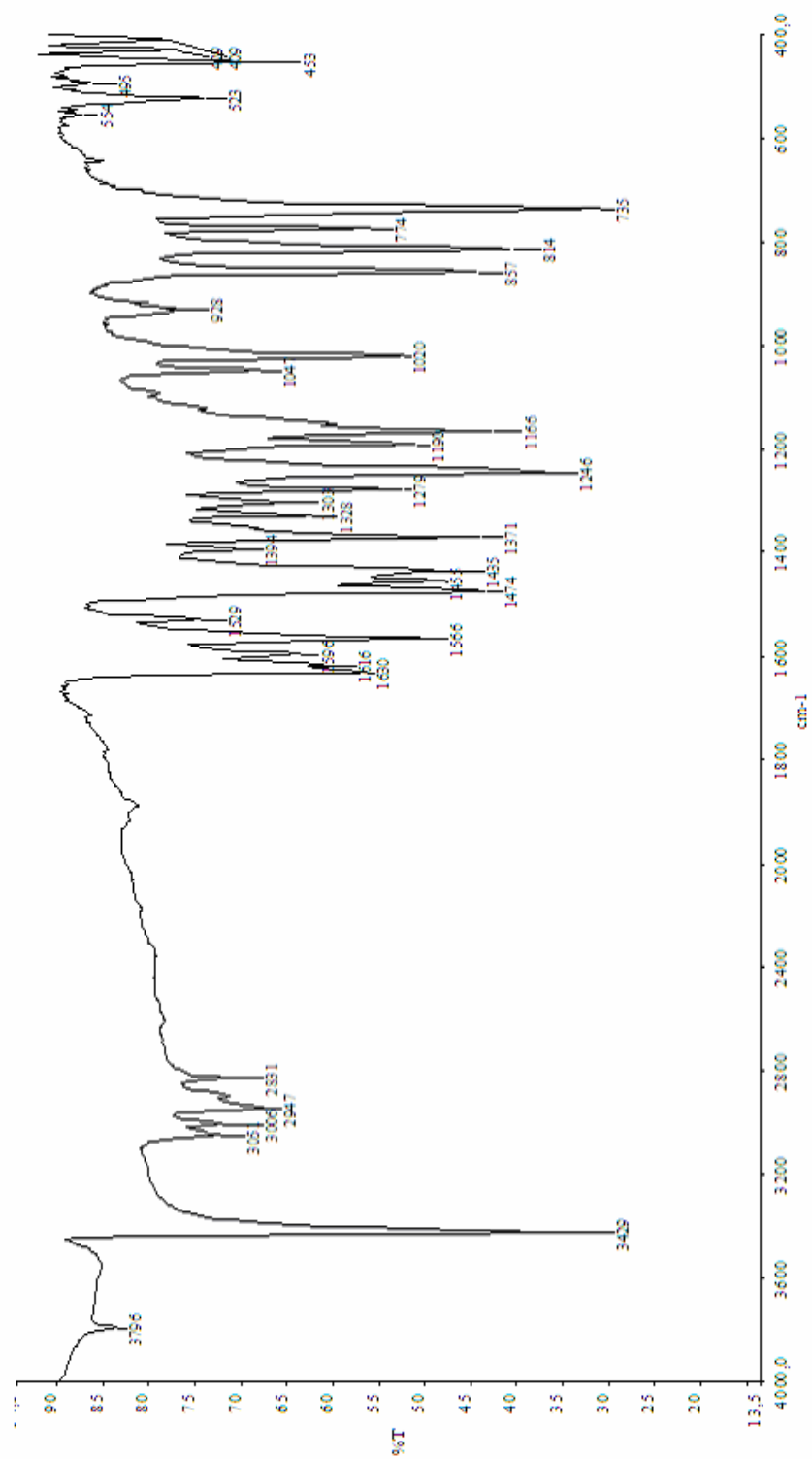
Şekil 3.51 Karbazol-kumarin türevinin sentez şeması

Tablo 3.51 Karbazol kumarin türevi ve başlangıç maddelerinin FT-IR verileri

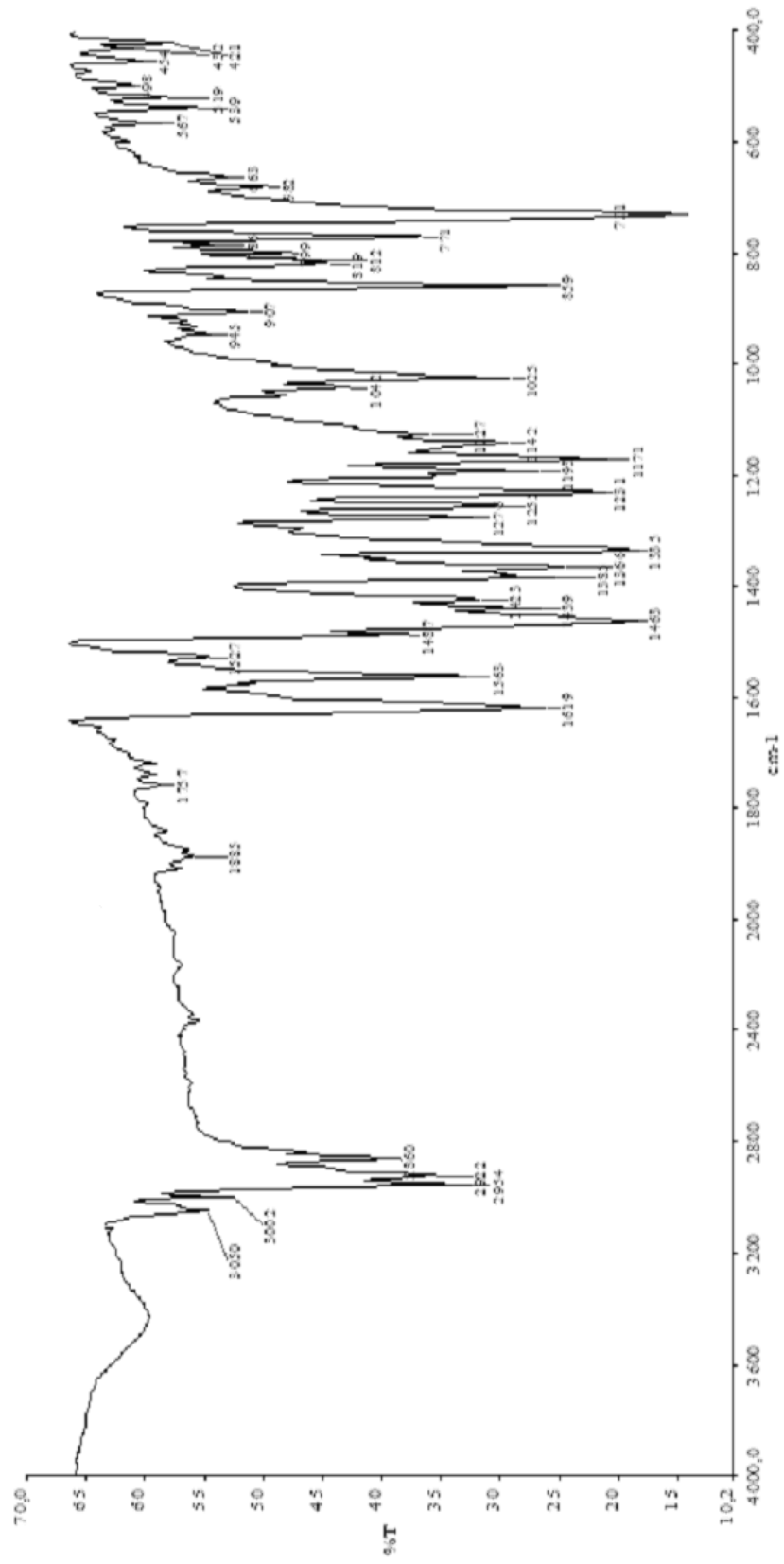
	$\nu =\text{NH}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu =\text{C-H}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu -\text{CH}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu \text{O-C=O}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu -\text{C=C-C=C}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$-\nu \text{NH}_{\text{eği}}$ (cm^{-1})	$\nu -\text{C-H}_{\text{eği}}$ (cm^{-1}) CH_3	$\nu -\text{C-O}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})
B	3429	3051 3006	2947 2831	-	1616	1630	1371	1246
C	-	3050 3002	2954 2860	-	1619	-	1385	1171
D	-	3045	2950 2860		1617	-	1329	1170
E	-	3040	2960 2871	1734	1621 1598	-	1325	1168

Tablo 3.52 11-butil-4-(triflorometil)kromen[6,5-a]karbazol-2(1H)-on (E) türevinin ^1H NMR verileri

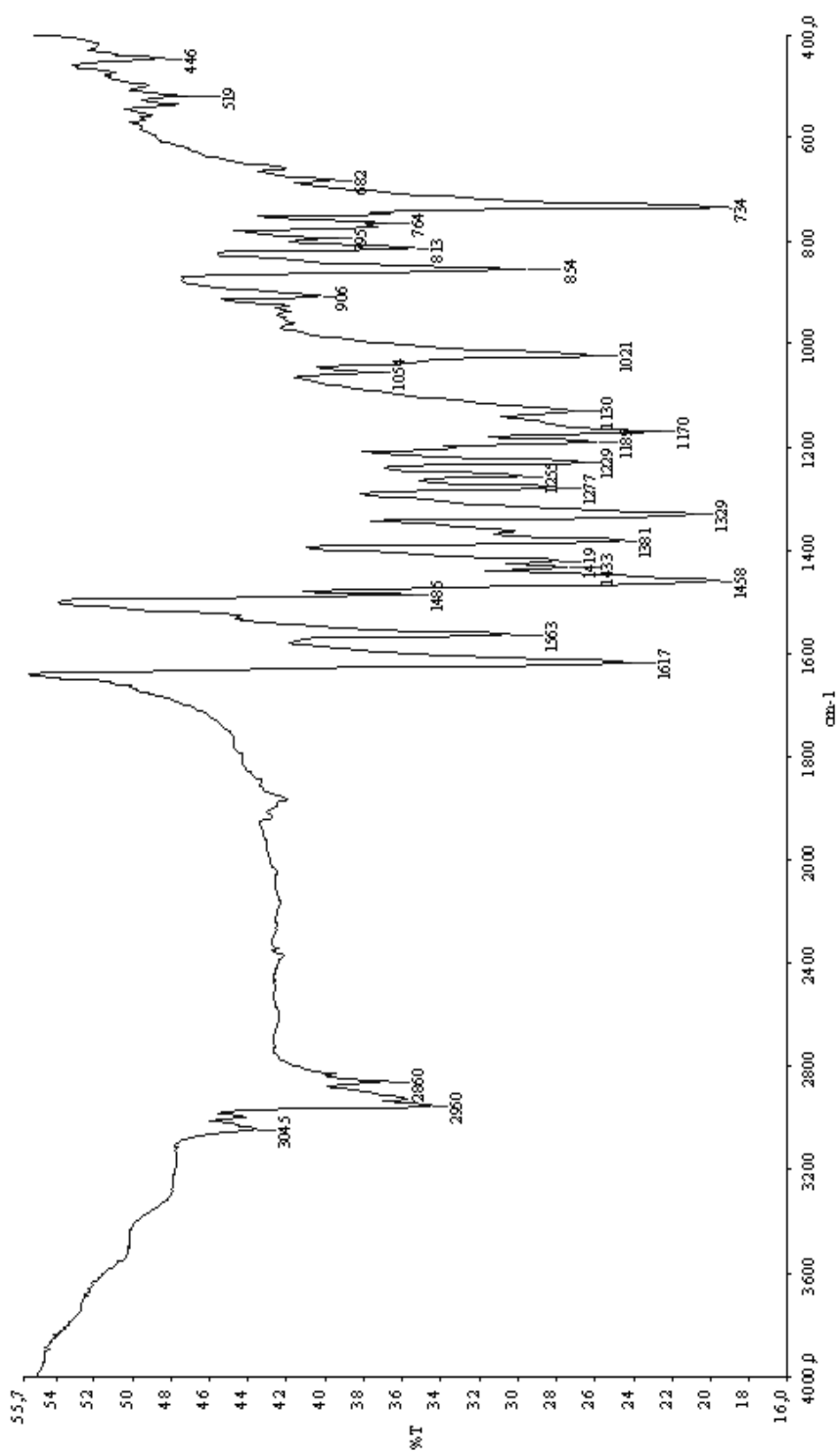
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(1,05 t 3H) [-CH ₃] (1,51-1,59 m 2H) [-CH ₂ c] (2,01-2,04 m, 2H) [-CH ₂ b] (4,59-4,63 t 2H) [-CH ₂ a]	(7,26 d 1H) [H ₂] (7,26-7,31 d 2H) [H ₄ , H ₇] (7,41 dd 1H) [H ₅] (7,49 d 1H) [H ₃] (7,57 dd 1H) [H ₆] (8,19 d 1H) [H ₉] (8,07 d 1H) [H ₈] (8,90 s 1H) [H ₁]



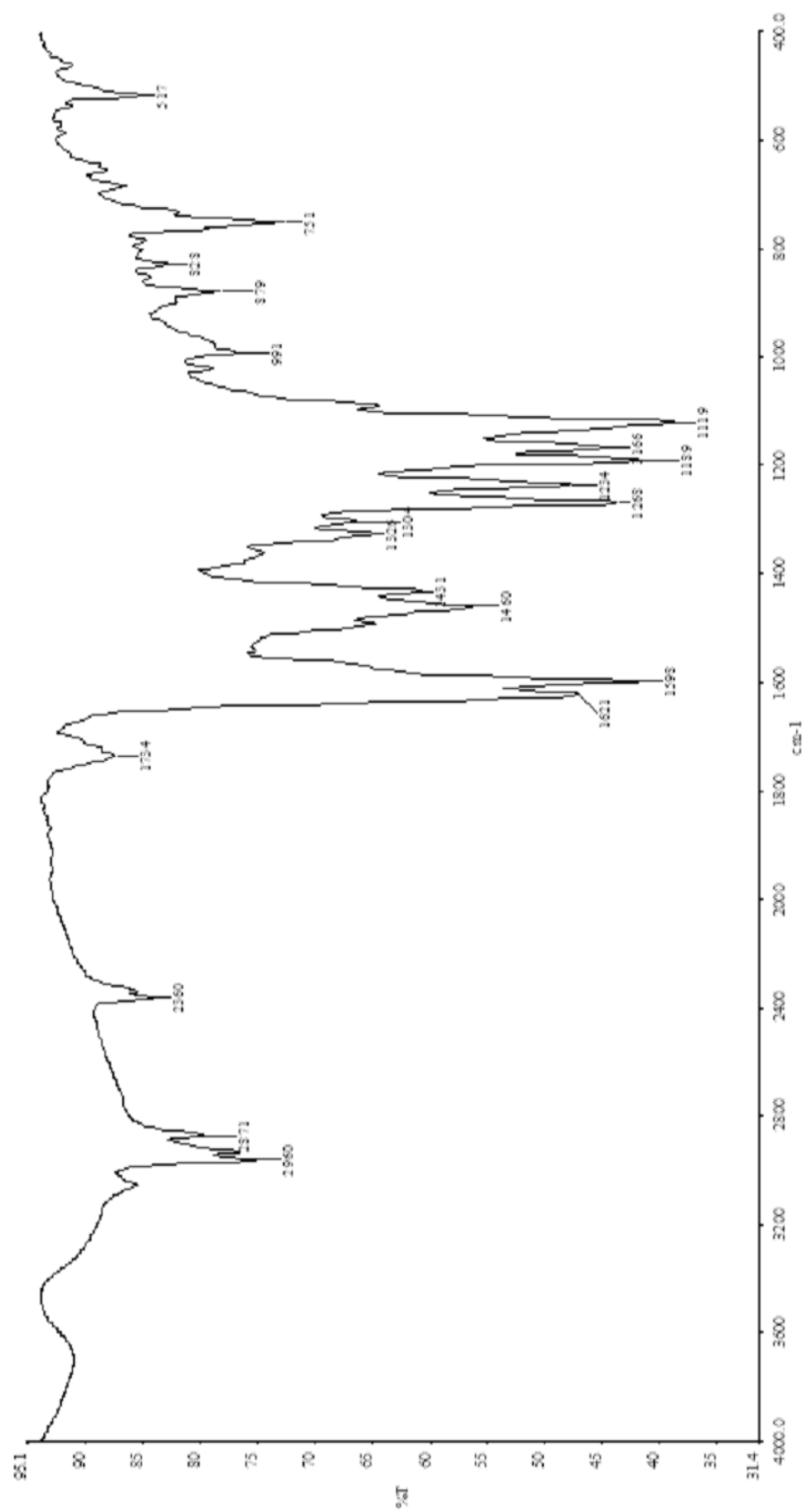
Şekil 3.52 3-metoksi-1,1H-benzotriazol (B) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



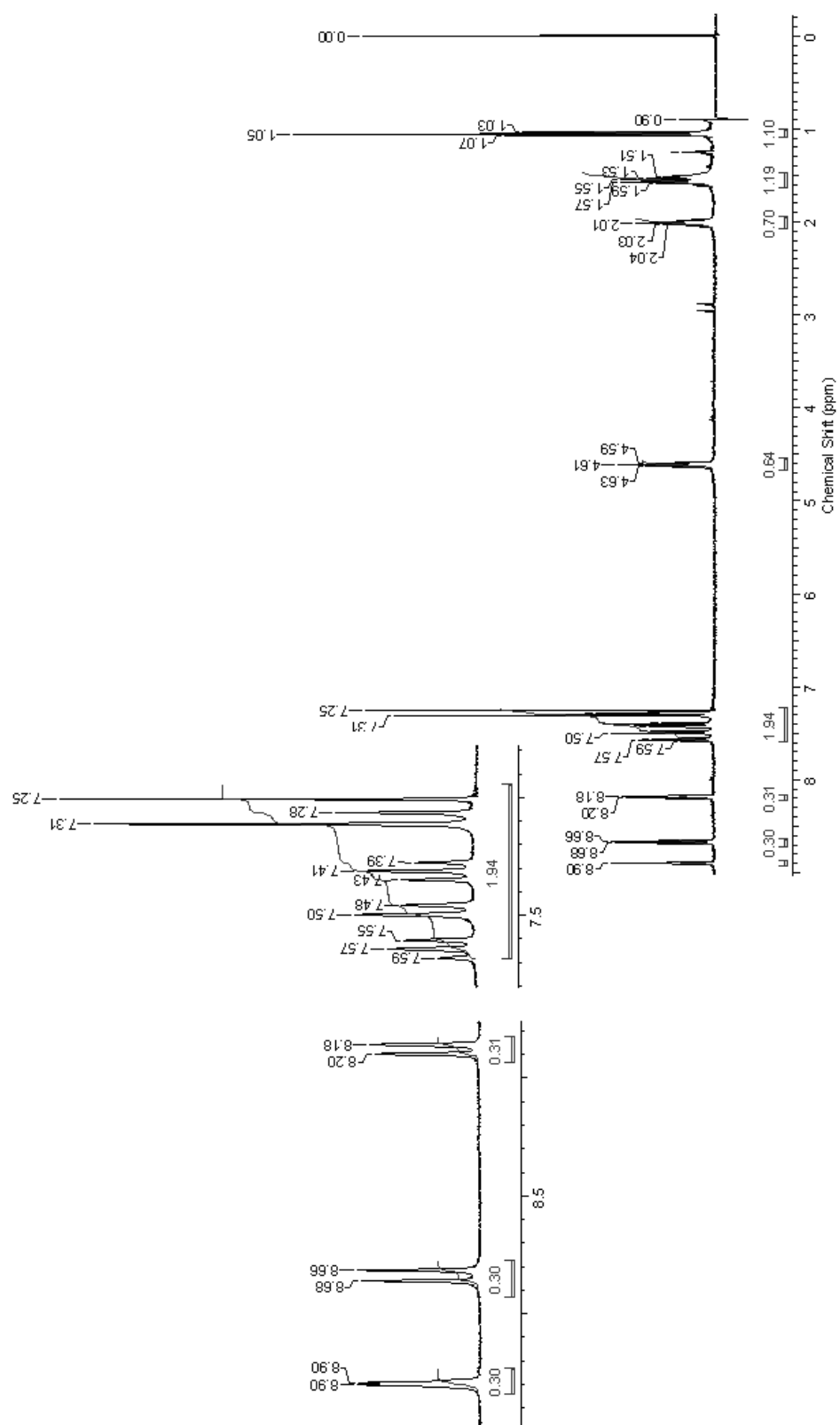
Şekil 3.53 11-butil-3-metoksi-1H-benzotriazol (C) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.54 11-butil-3-hidroksi-1H-benzo[a]kרבazol (D) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



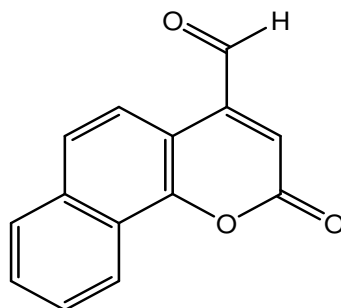
Şekil 3.55 11-butil-4-(triflorometil)kromen[6,5-a]karbazol-2(11H)-on (E) türevinin KBr de çekilen FT-IR spspektrumu



Şekil 3.56 11-butil-4-(triflorometil)kromen[6,5-a]karbazol-2(11H)-on (E) türevinin CDCl_3 'de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.3 Kumarin Esaslı Azlakton Türevlerinin Spektroskopik Verileri

3.1.3.1 2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-karbaldehitin Spektroskopik Verileri



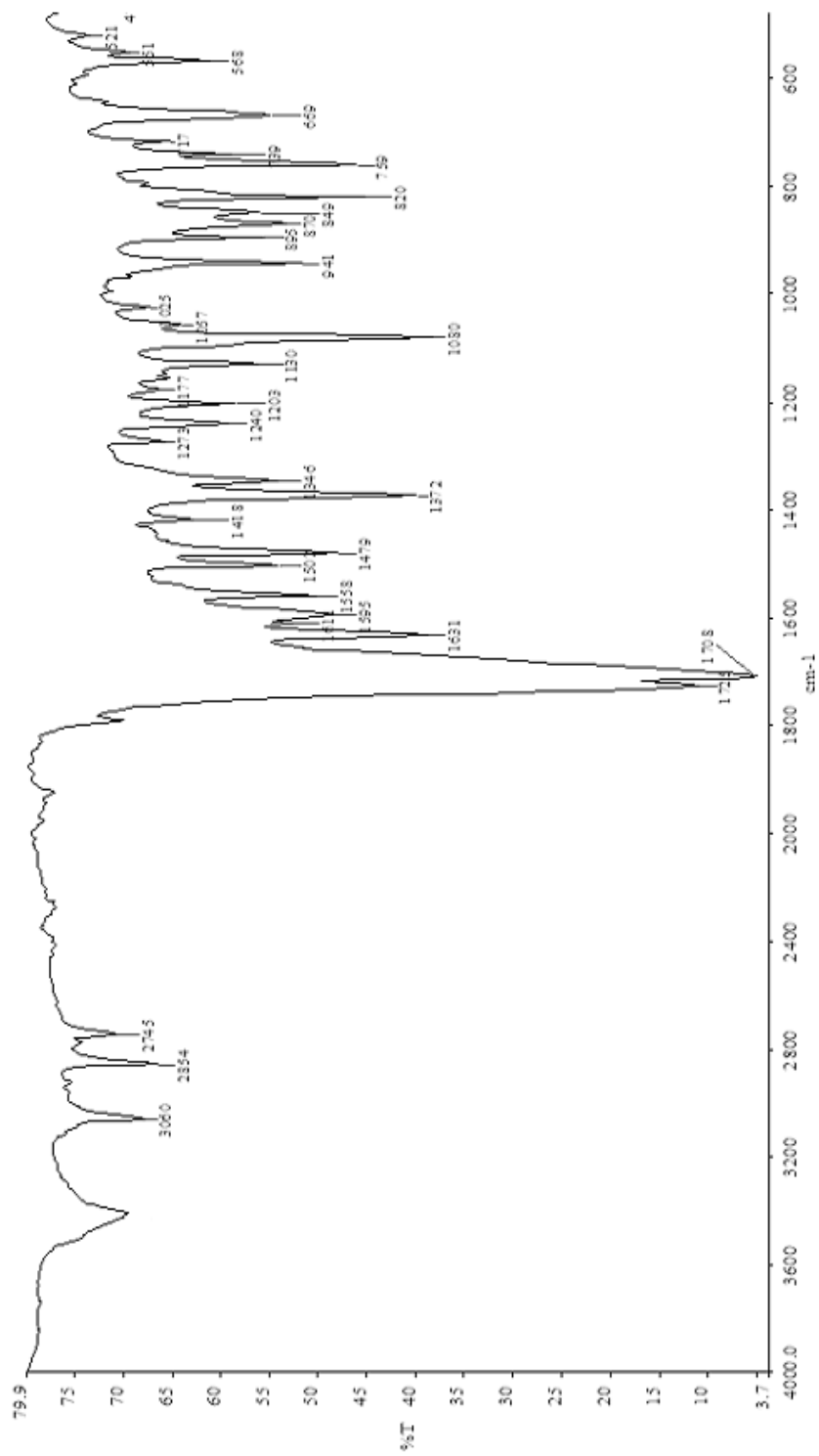
Şekil 3.57 2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-karbaldehit türevi

Tablo 3.53 2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-karbaldehit türevinin FT-IR verileri

	ν -CHger cm ⁻¹	ν -CHger cm ⁻¹	ν -CHger cm ⁻¹	ν O-C=Oger cm ⁻¹	ν -C=Oger cm ⁻¹	ν -C=Cger cm ⁻¹
Naftil	3058-	-		1725		1631
Aldehit	2854		2744	1708		

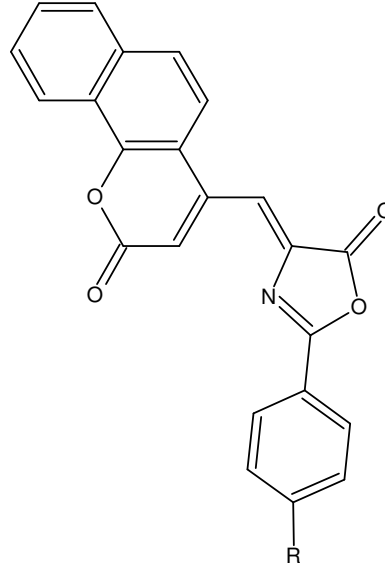
Tablo 3.54 2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-karbaldehit türevinin elementel analiz verileri

	M.A (g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
Naftil Aldehit	204,18	C ₁₁ H ₈ O ₄	-	64,65	3,91	-	64,50	3,90



Şekil 3.58 2-okso-2H-benzof[h]kromen-4-karbaldehit türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.3.2 2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-karbaldehitten Elde Edilen Azlakton Türevlerinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.59 2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-karbaldehit türevinden elde edilen azlakton türevlerinin yapısı

Tablo 3.55 CAZ-1, CAZ-2, CAZ-3 ve CAZ-4 türevlerinin molekül ağırlıkları (M.A), renk, erime noktası (E.N) ve yüzde verimleri

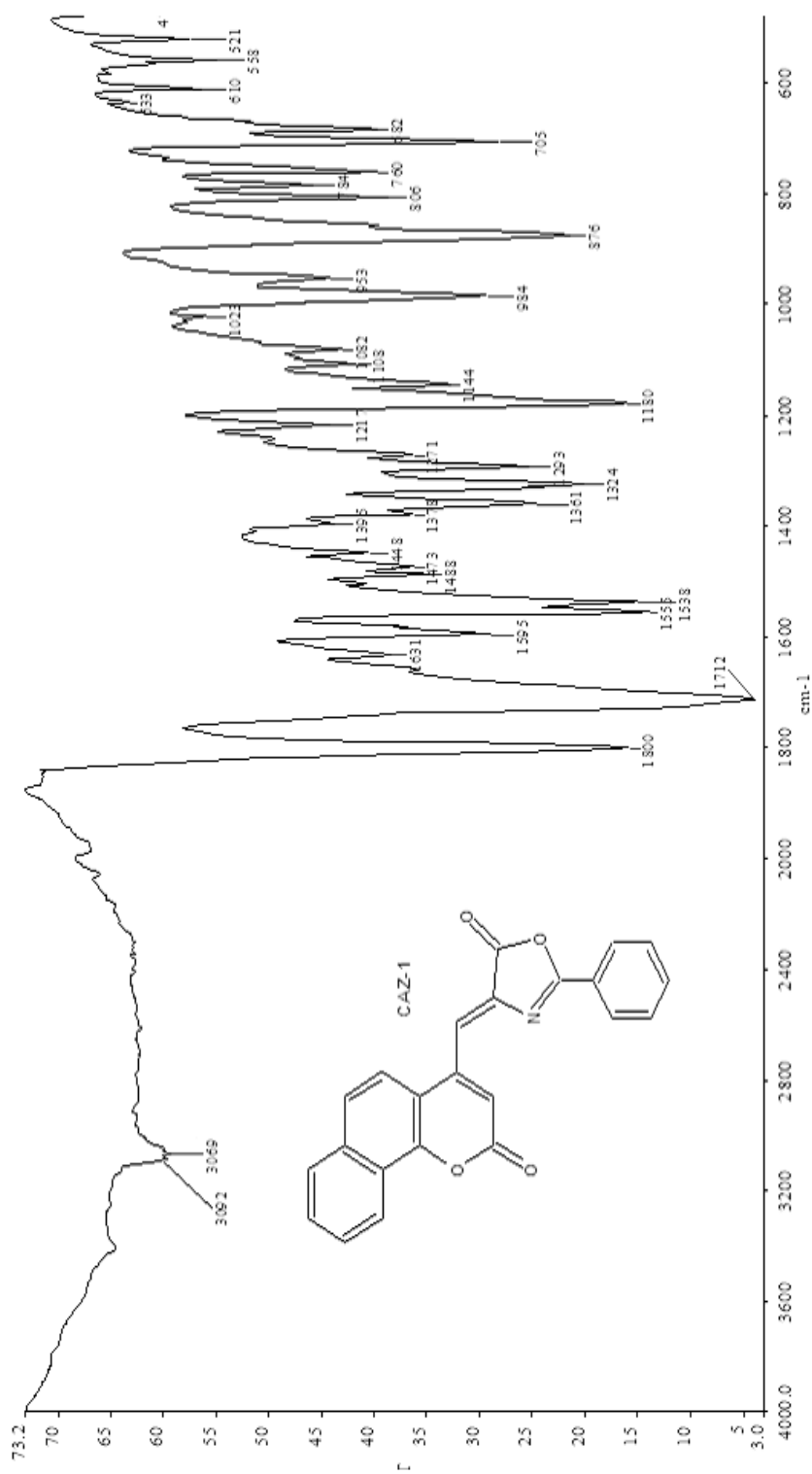
Oksazol-5-on Türevleri	M.A (g/mol)	Renk	Verim (%)	E.N. (°C)
CAZ-1	367,36	sarı	60	270-273
CAZ-2	417,42	turuncu	62	265-268
CAZ-3	412,35	sarı	60	233-235
CAZ-4	381,38	turuncu	65	237-240

Tablo 3.56 CPO-1, CPO-2,CPO-3 ve CPO-4 türevlerinin FT-IR verileri

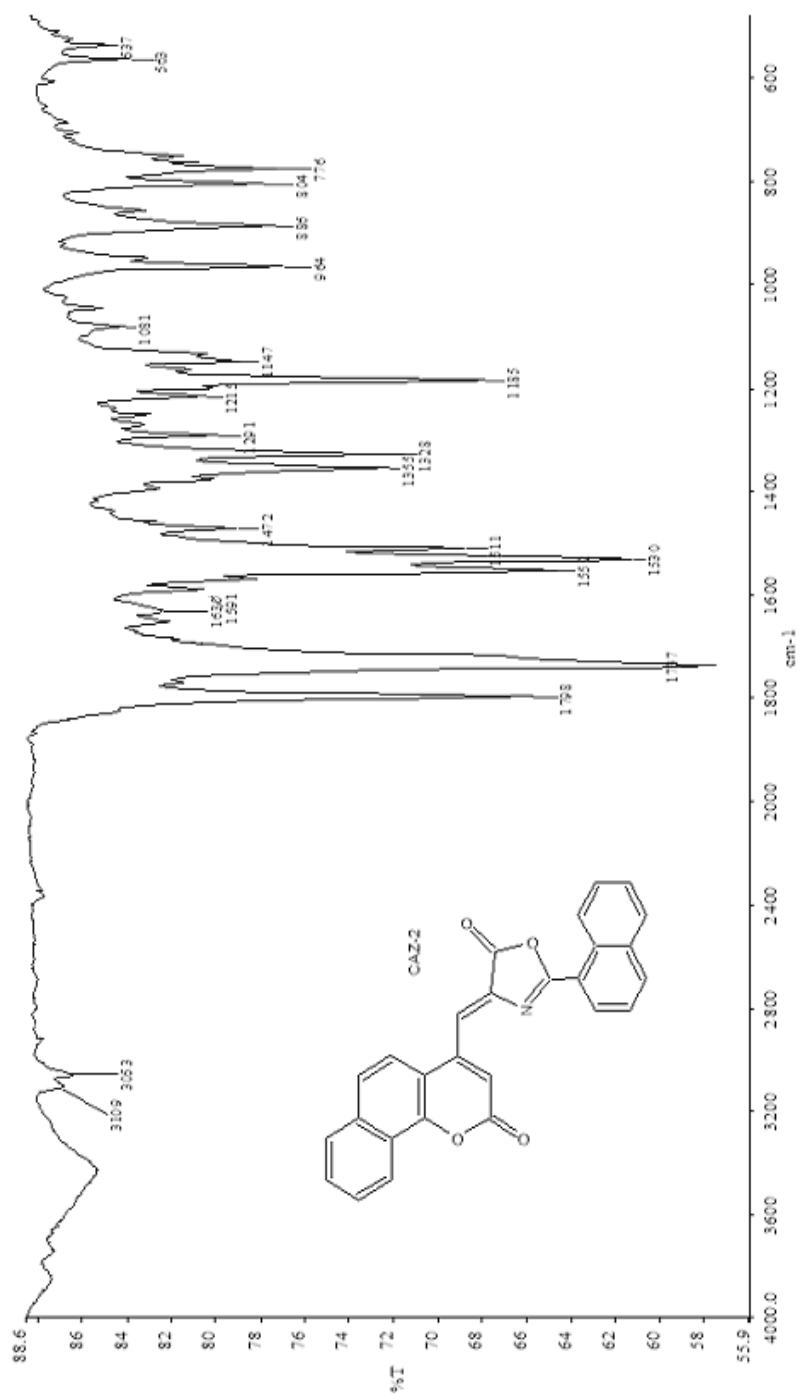
	$\nu =\text{CH}_{\text{ger}}$ cm^{-1} Olefinik	$\nu =\text{CH}_{\text{ger}}$ cm^{-1} Aromatik	$\nu -\text{CH}_{\text{ger}}$ cm^{-1} Alifatik	$\nu -\text{C}=\text{O}_{\text{ger}}$ cm^{-1} Kumarin	$\nu -\text{C}=\text{O}_{\text{ger}}$ cm^{-1} Azlakton	$\nu -\text{C}=\text{C}_{\text{ger}}$ cm^{-1}	$\nu -\text{C}=\text{N}_{\text{ger}}$ cm^{-1}	
CAZ-1	3092	3069	-	1712	1800	1595 1555 1538	1631	
CAZ-2	3109	3063	-	1737	1798	1591 1550 1530	1630	
CAZ-3	3086	3008	-	1733	1802	1591 1560	1623	$\nu -\text{NO}_2_{\text{ger}}$ 1560 1343 1299
CAZ-4	3089	3010	2980	1713	1800	1591 1553 1536	1653	

Tablo 3.57 CAZ-1, CAZ-2,CAZ-3, CAZ-4 türevinin elementel analiz verileri

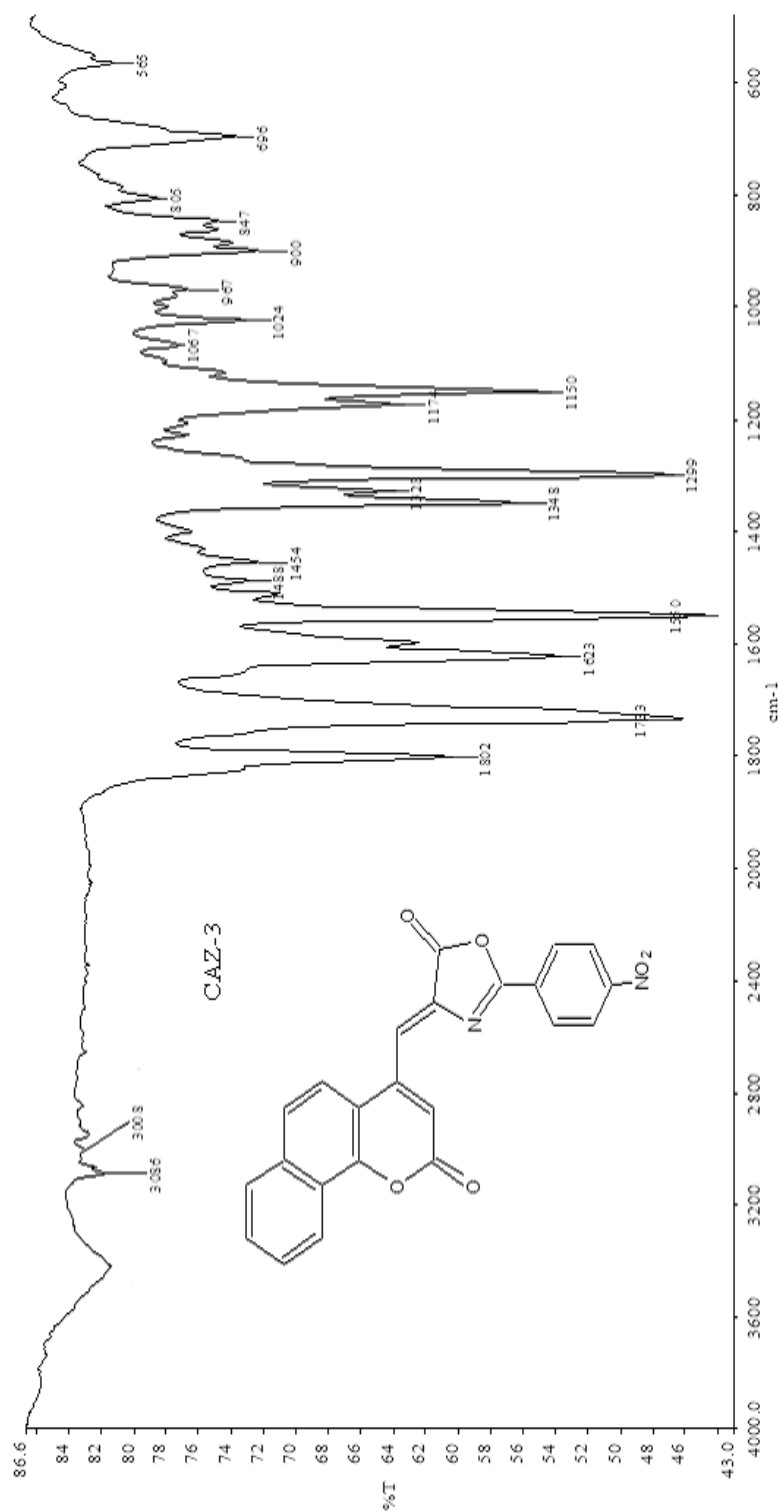
	M.A (g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
CAZ-1	367,36	$C_{23}H_{13}NO_4$	3,81	75,13	3,53	3,81	75,10	3,42
CAZ-2	417,41	$C_{27}H_{15}NO_4$	3,35	77,62	3,59	3,35	77,63	3,47
CAZ-3	412,35	$C_{23}H_{12}N_2O_4$	6,85	66,93	2,91	6,95	66,72	3,10
CAZ-4	381,38	$C_{24}H_{15}NO_4$	3,67	75,51	3,93	3,58	76,55	4,01



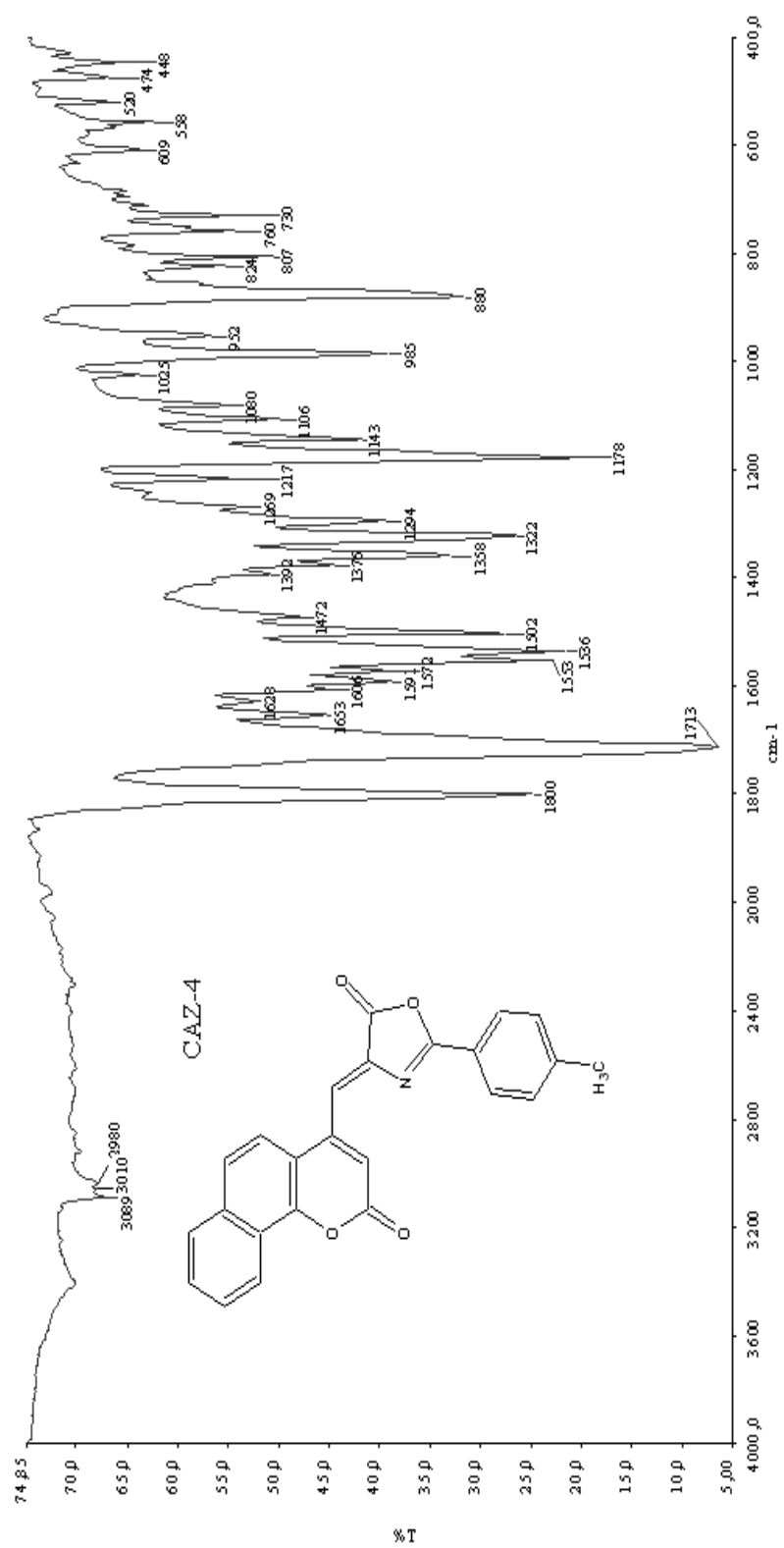
Şekil 3.60 -4-[(2-okso-2*H*-benzo[*h*]kromen-4-*il*)metilen]-2-fenil-1,3-oksazol-5(4*H*)-on (CAZ-1) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.61 (4Z)-2-(1-naftil)-4-[(2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-il)metilen]-1,3-oksozol-5(4H)-on (CAZ-2) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

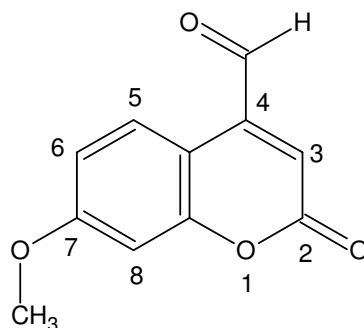


Şekil 3.62 (4Z)-2-(4-nitrofenil)-4-[2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-il]metilen]-1,3-oksazol-5(4H)-on (CAZ-3) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.63 (4Z)-2-(4-metilfenil)-4-[(2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-il)metilen]-1,3-oksazol-5(4H)-on (CAZ-4) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.3.3 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.64 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit türevi

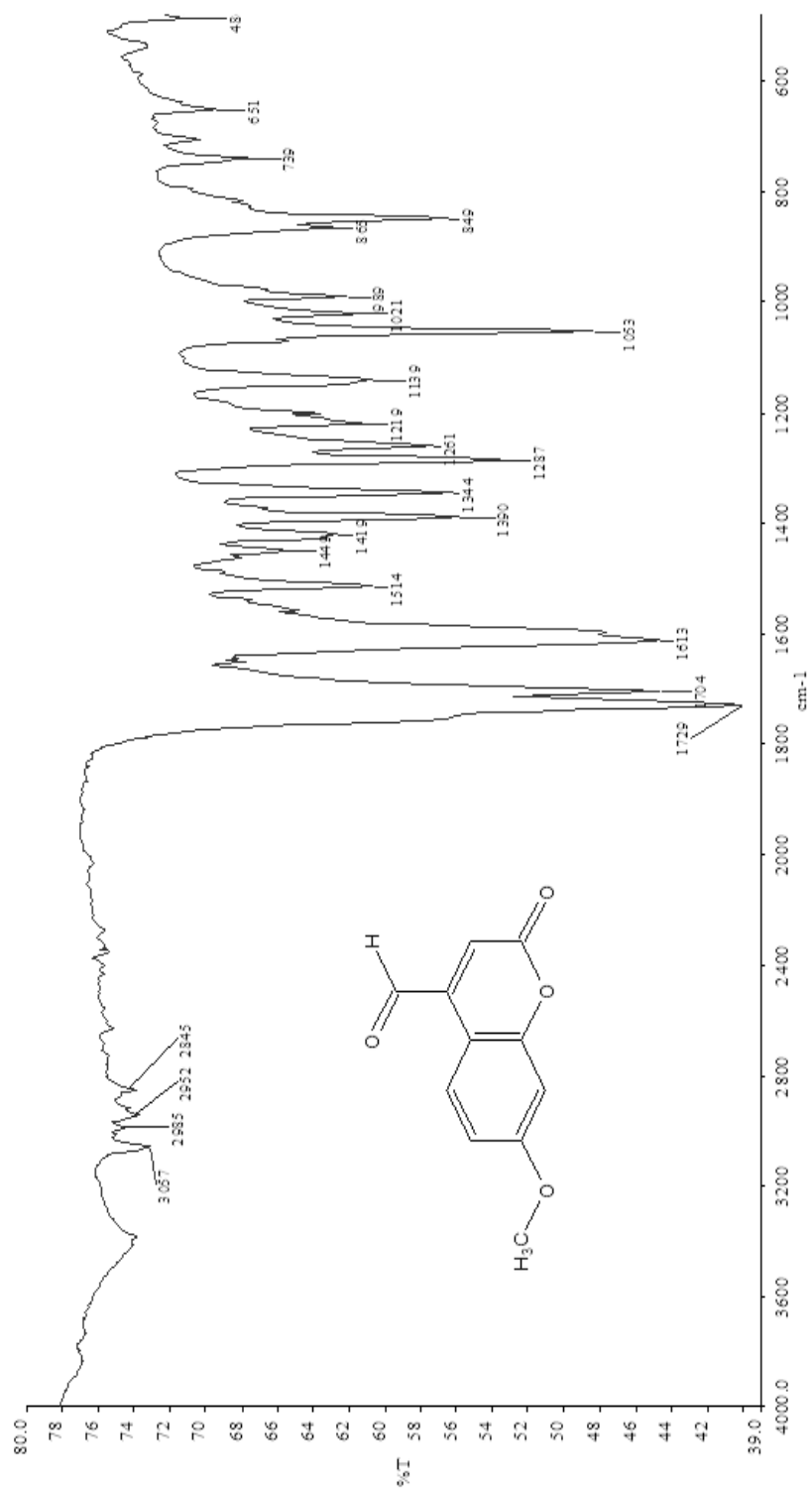
Tablo 3.58 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit türevinin FT-IR verileri

	$\nu =\text{CH}_{\text{ger}}$ cm^{-1}	$\nu -\text{CH}_{\text{ger}}$ cm^{-1}	$\nu -\text{CH}_{\text{ger}}$ cm^{-1}	$\nu -\text{C}=\text{O}_{\text{ger}}$ cm^{-1}	$\nu -\text{C}=\text{O}_{\text{ger}}$ cm^{-1}	$\nu -\text{C}=\text{C}_{\text{ger}}$ cm^{-1}
7-metoksi kumarin	3057-	2960		1729		1613
Aldehit	2985	2952	2845		1704	

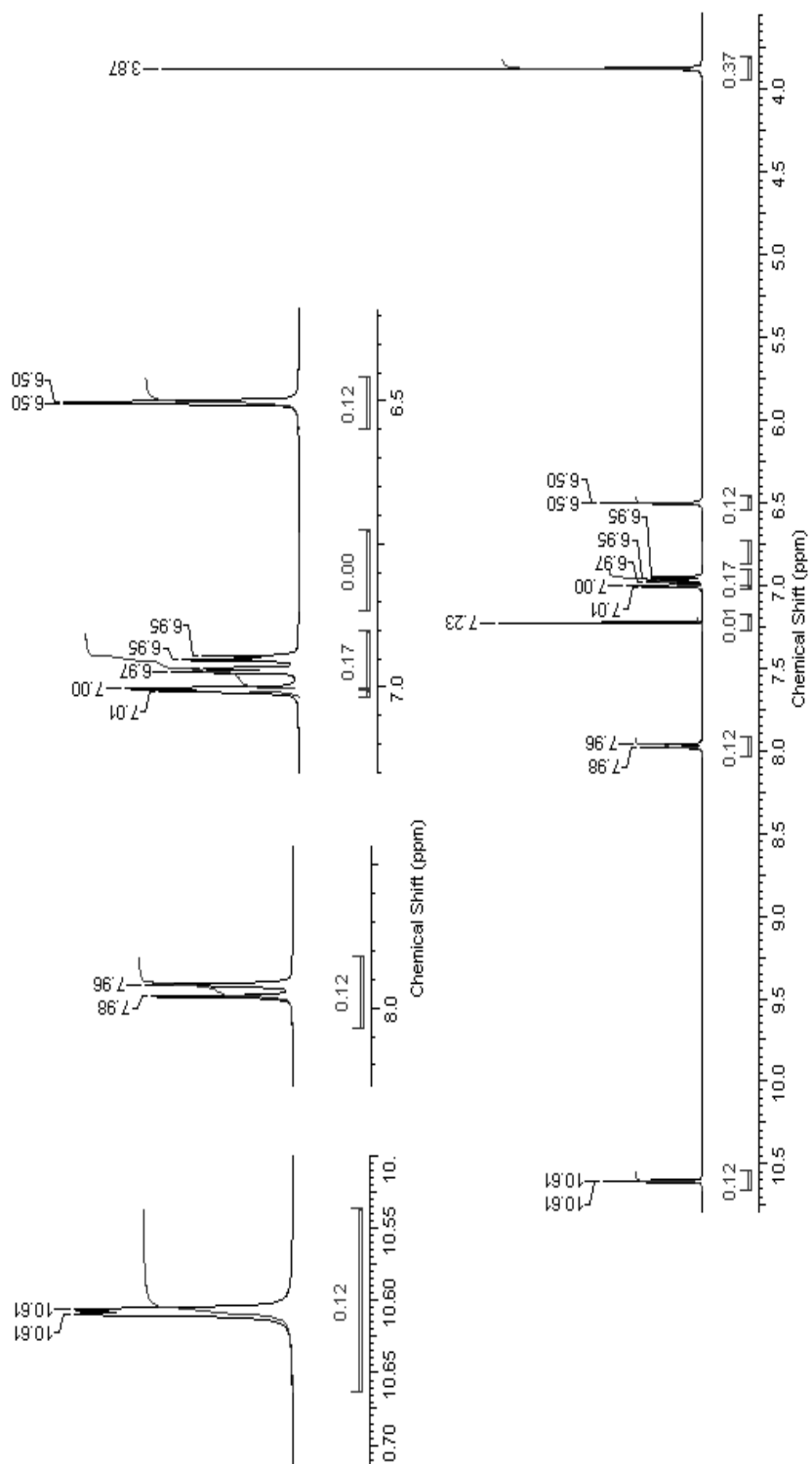
Tablo 3.59 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit türevinin elemental analiz verileri

	M.A (g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
7- metoksi kumarin aldehit	204,18	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$	-	64,65	3,91	-	64,50	3,90

	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(3,87 s 3H) [-CH ₃]	(6,50 s 1H) [H ₃] (6,95-7,01 m 2H) [H ₆ , H ₈] (7,97 d 1H) [H ₃] (10,61 s 1H) [H-C=O]

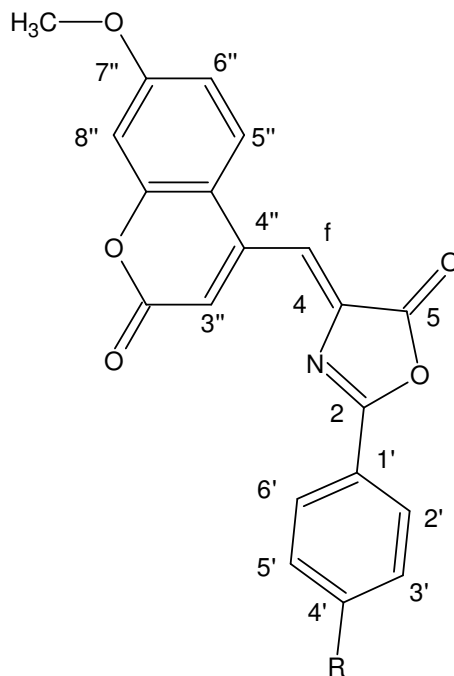


Şekil 3.65 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.66 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit türevinin CDCl_3 'de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.3.4 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit Türevinden Elde Edilen Azlakton Türevlerinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.67 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit türevininden elde edilen azlakton türevlerinin yapısı

Tablo 3.60 CPO-1, CPO-2, CPO-3 ve CPO-4 türevlerinin molekül ağırlıkları (M.A), renk, erime noktası (E.N) ve yüzde verimi.

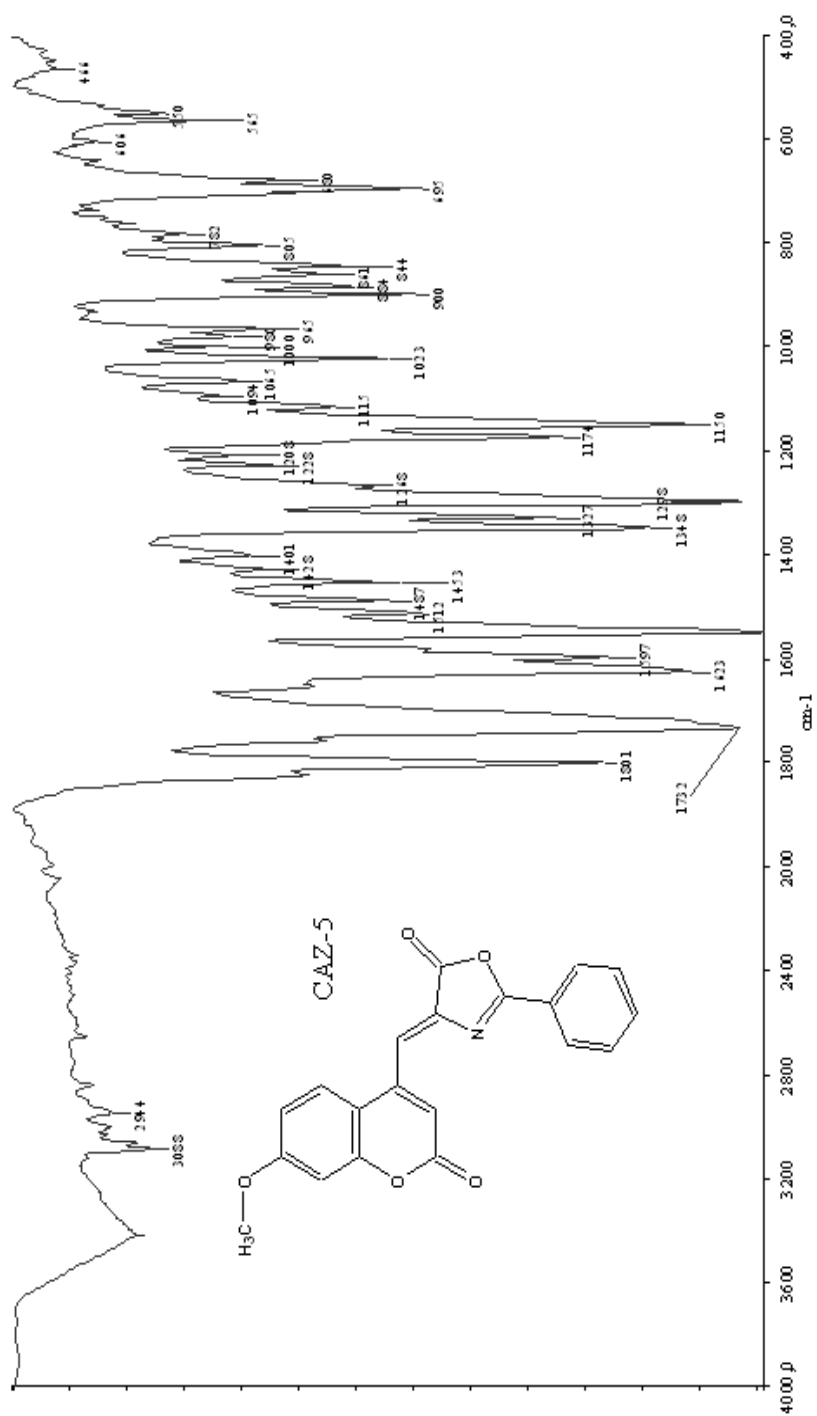
Oksazol-5-on Türevleri	M.A (g/mol)	Renk	Verim (%)	E.N. (°C)
CAZ-5	347,32	sarı	70	245-248
CAZ-6	397,38	sarı	65	224-228
CAZ-7	392,32	sarı	53	263-264
CAZ-8	361,35	turuncu	45	239-242

Tablo 3.61 Sentezi gerçekleştirilen kumarin, kumarin aldehitlerinin ve kumarin azlakton türevlerinin FT-IR spektrumları.

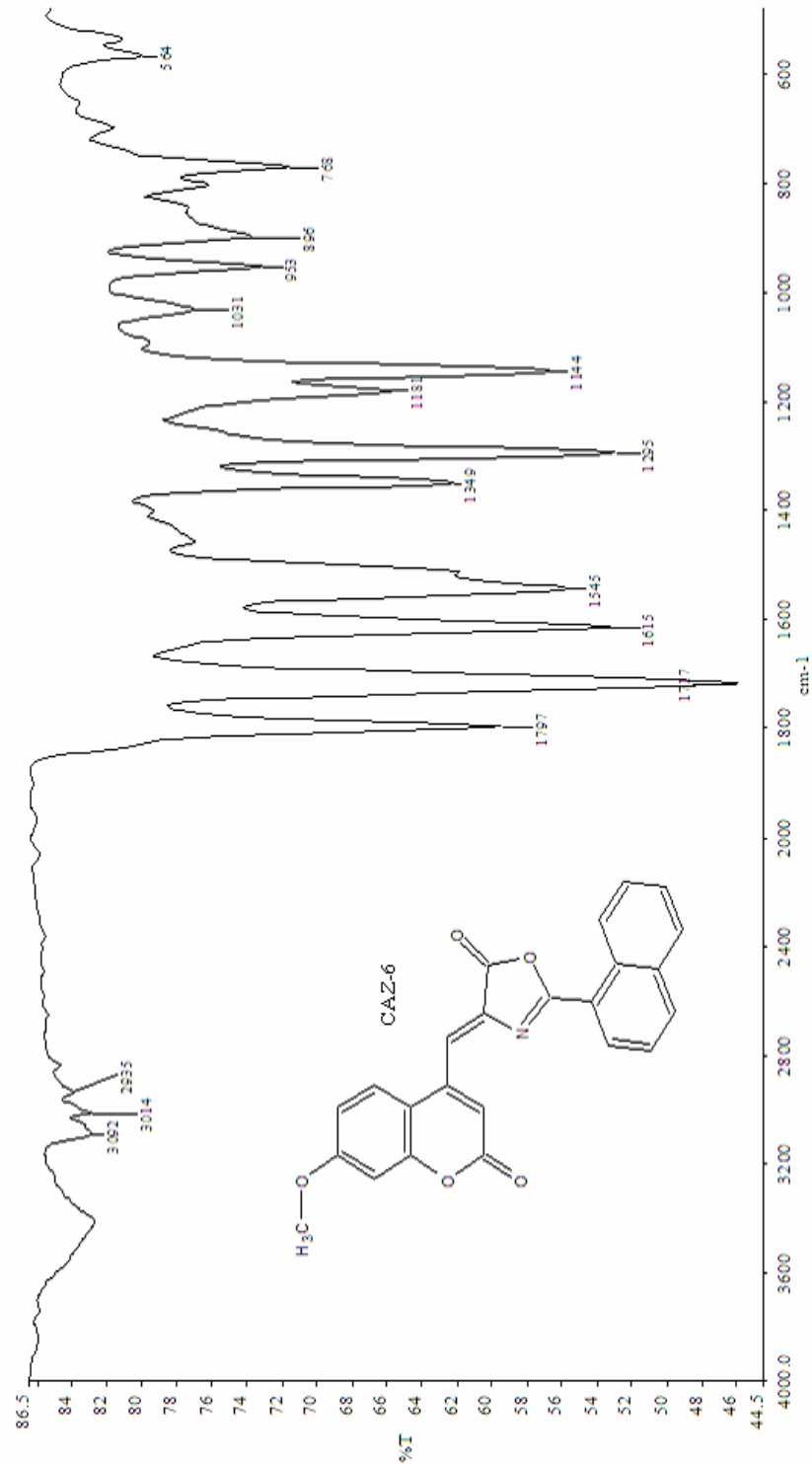
	ν =CHger cm ⁻¹	ν -CHger cm ⁻¹	ν -C=Oger cm ⁻¹ Kumarin	ν -C=Oger cm ⁻¹ Azlakton	ν -C=Cger cm ⁻¹	ν -C=Nger cm ⁻¹	
CAZ-5	3088 3010	2944	1732	1801	1597 1530	1623	
CAZ-6	3092 3014	2935	1717	1797	1615 1545	-	
CAZ-7	3092 2969	2936	1707	1799	1612 1557	1654	ν -NO ₂ ger 1525 1347 1292
CAZ-8	3080 3010	2981	1712	1800	1613 1553	1654	ν -CH ₃ ger 2935

Tablo 3.62 CAZ-1, CAZ-2,CAZ-3, CAZ-4 türevinin elementel analiz verileri

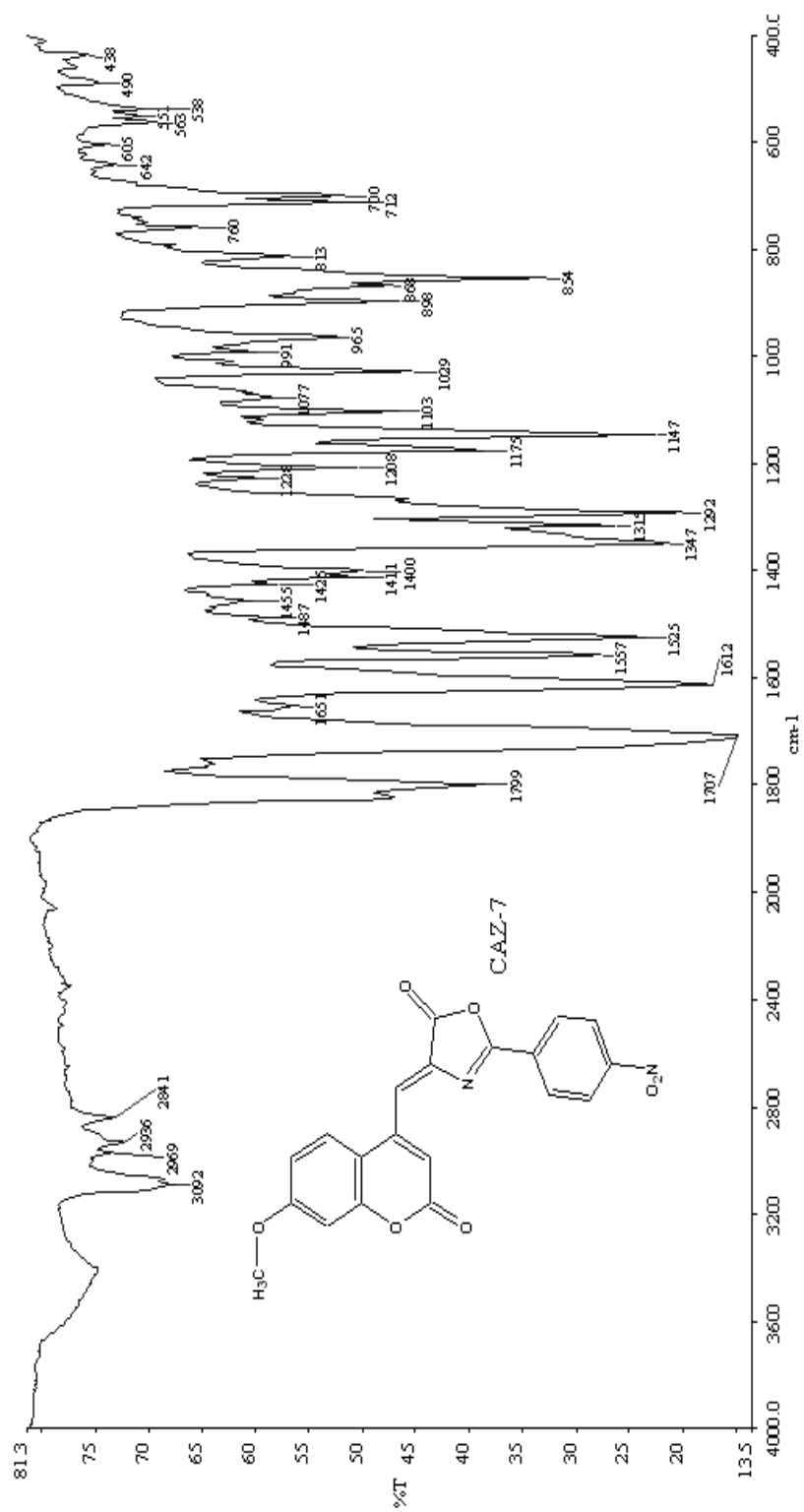
			Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
	M.A (g/mol)	Kapalı Formül						
CAZ-5	347,32	$C_{20}H_{13}NO_5$	4,03	69,10	3,74	3,98	68,90	3,46
CAZ-6	397,38	$C_{25}H_{15}NO_5$	3,52	75,49	3,77	3,59	75,28	3,56
CAZ-7	392,32	$C_{20}H_{12}N_2O_7$	7,13	61,17	3,05	6,95	60,97	3,05
CAZ-8	361,35	$C_{21}H_{15}NO_5$	3,88	69,73	4,05	4,03	70,23	3,93



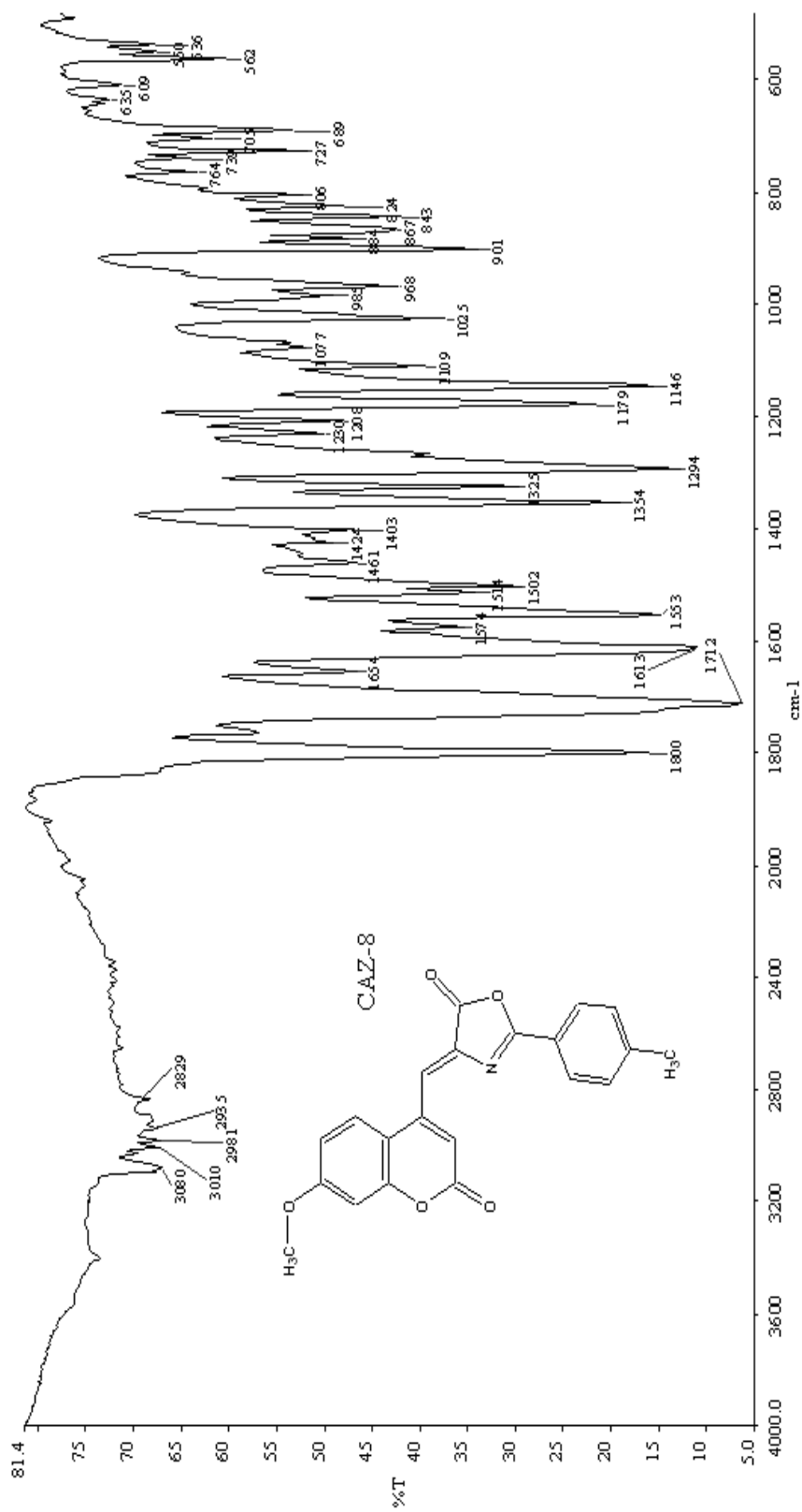
Şekil 3.68 (4Z)-4-[(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-il)metilen]-2-fenil-1,3-oksazol-5(4H)-on (CAZ-5) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.69 (4Z)-4-[(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-yl)metilen]-2-(1-naftil)-1,3-oksazol-5(4H)-on (CAZ-6)türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



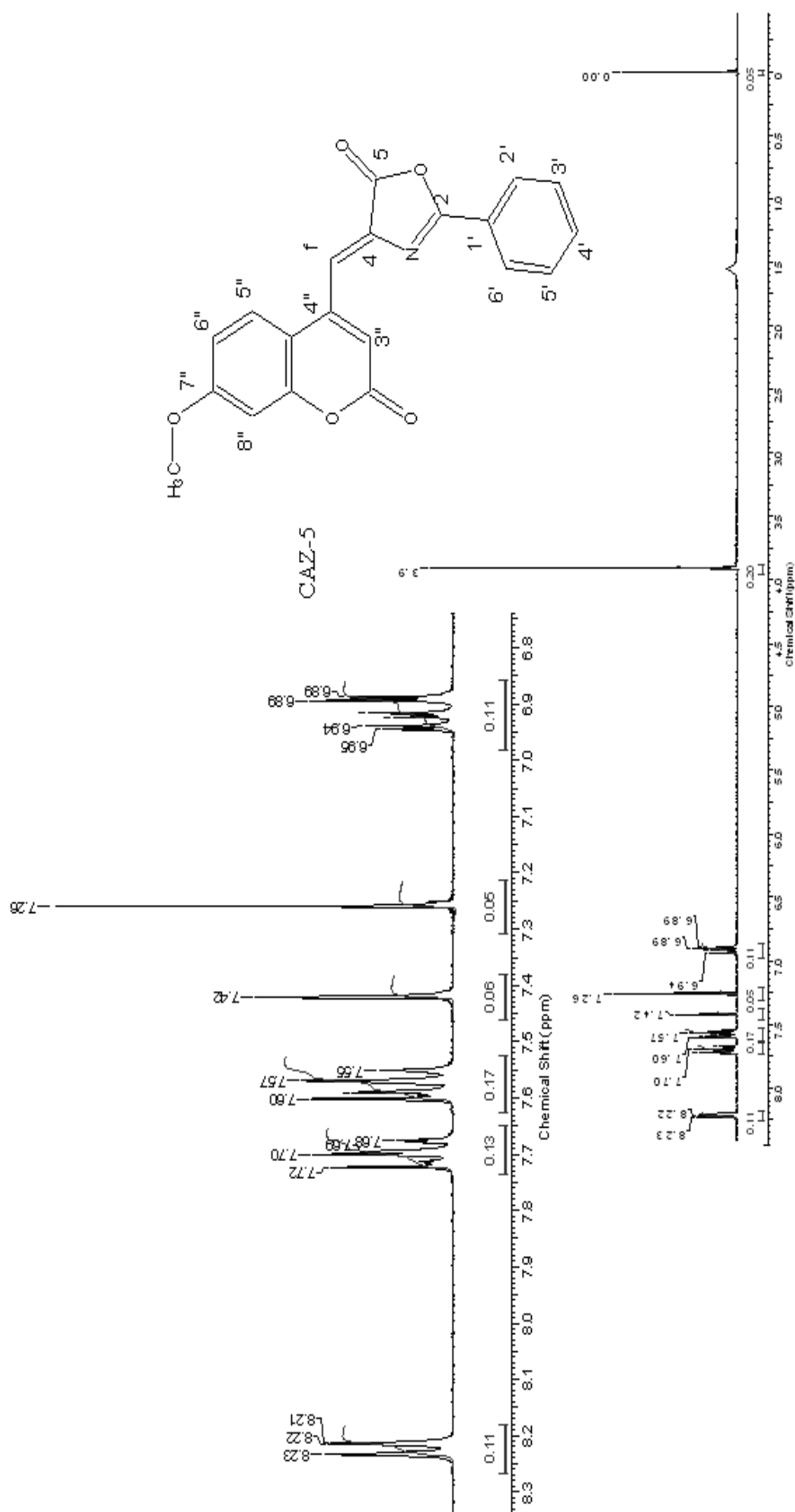
Şekil 3.70 (4Z)-4-[(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-il)metilen]-2-(4-nitrofenil)-1,3-oksazol-5(4H)-on (CAZ-7) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



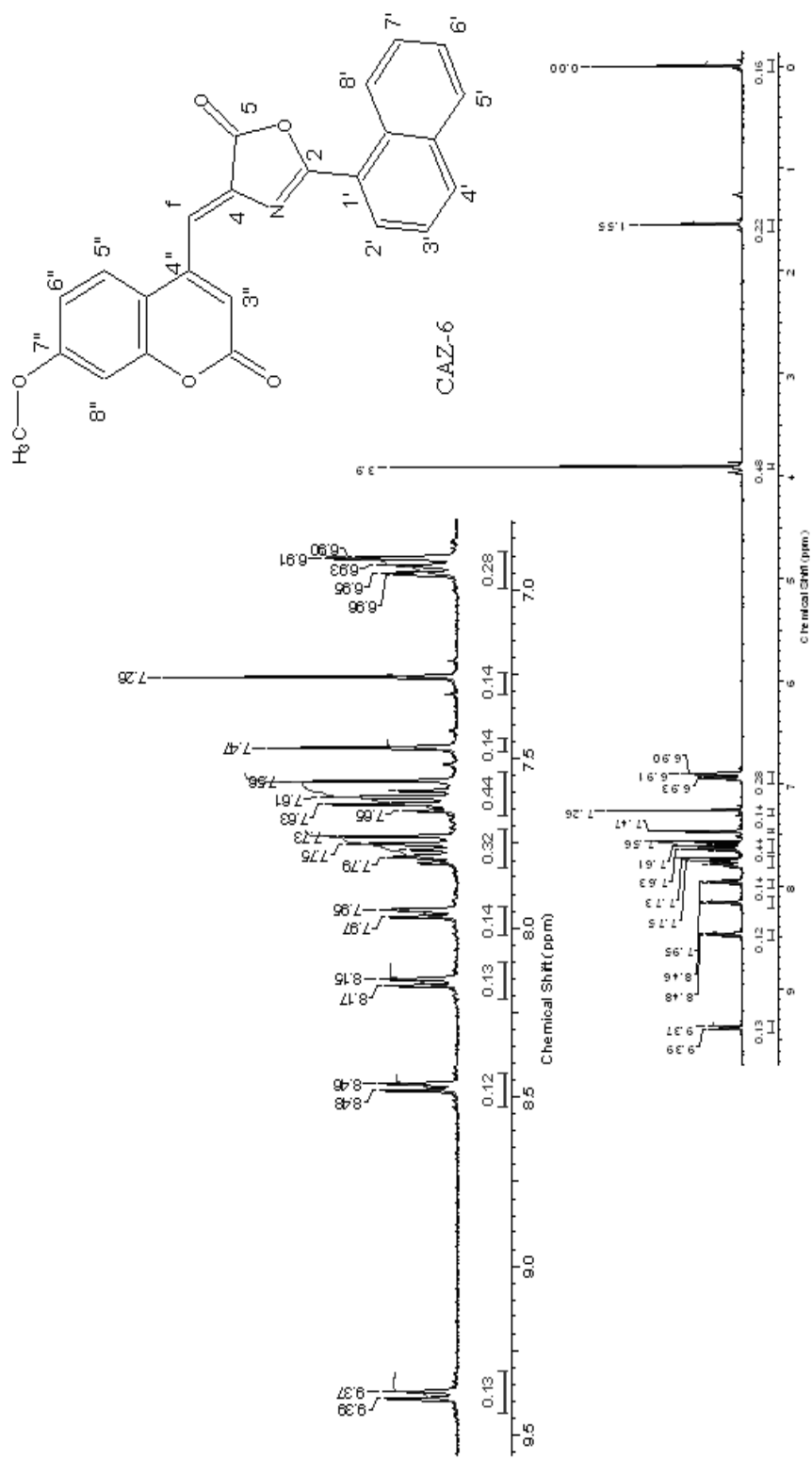
Şekil 3.71 (4Z)-4-[(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-yl)metil]-2-(4-metilfenil)-1,3-oksazol-5(4H)-on (CAZ-8) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

Tablo 3.63 CAZ-5, CAZ-6, CAZ-7, CAZ-8 türevlerinin ¹H NMR spektrum verileri

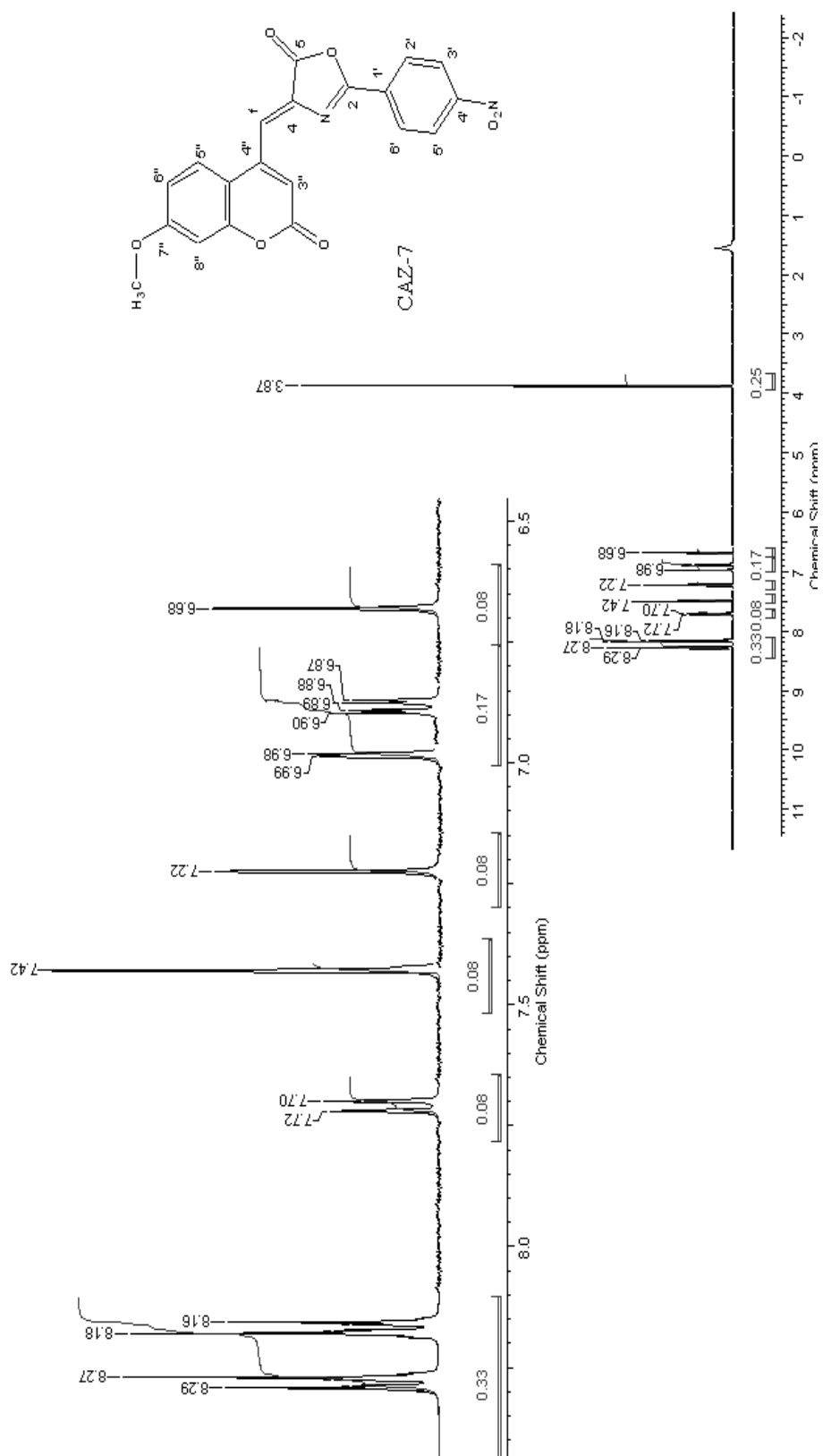
δ (ppm)		Alifatik Bölge Protonları	H _f Protonu	Aromatik Bölge Protonu
	CAZ-5	(3,91 s 3H, [-OCH ₃])	(7,42 s 1H) [H _f]	(6,95-6,89 m 2H) [H _{6'} , H _{8'}] (7,60-7,55 m 3H) [H _{3'} , H _{5'} , H _{4'}] (7,68 s 1H) [H _{3'}] (7,75 d, 1H) [H _{5'}] (8,22, d, 2H)...[H _{2'} , H _{6'}]
	CAZ-6	(3,91 s 3H, [-OCH ₃])	(7,47 s 1H) [H _f]	(6,96-6,89 m 2H) [H _{6'} , H _{8'}] (7,56 s 1H) [H _{3'}] (7,61 t 2H) [H _{6'} , H _{7'}] (7,74 d 1H) [H _{5'}] (7,79 t 1H) [H _{3'}] (7,96 dd 1H) [H _{5'}] (8,16 d 1H) [H _{4'}] (8,48 d 1H) [H _{8'}] (9,38 d 1H) [H _{2'}]
	CAZ-7	(3,87, s, 3H, [-OCH ₃])	(7,42, s, 1H) [H _f]	(6,68 s 1H) [H _{3'}] (6,90 s 1H) [H _{6'}] (6,99 s 1H) [H _{8'}] (7,71 d 1H) [H _{5'}] (8,17 d 2H) [H _{2'} , H _{6'}] (8,28 d 2H) [H _{3'} , H _{5'}]
	CAZ-8	(3,91 s 3H, [-OCH ₃])	(7,38 s 1H) [H _f]	(6,94-6,88 m 2H) [H _{6'} , H _{8'}] (7,36 d 2H) [H _{3'} , H _{5'}] (7,62 s 1H) [H _{3'}] (7,71 d 1H) [H _{5'}] (8,11 d 2H))...[H _{2'} , H _{6'}]



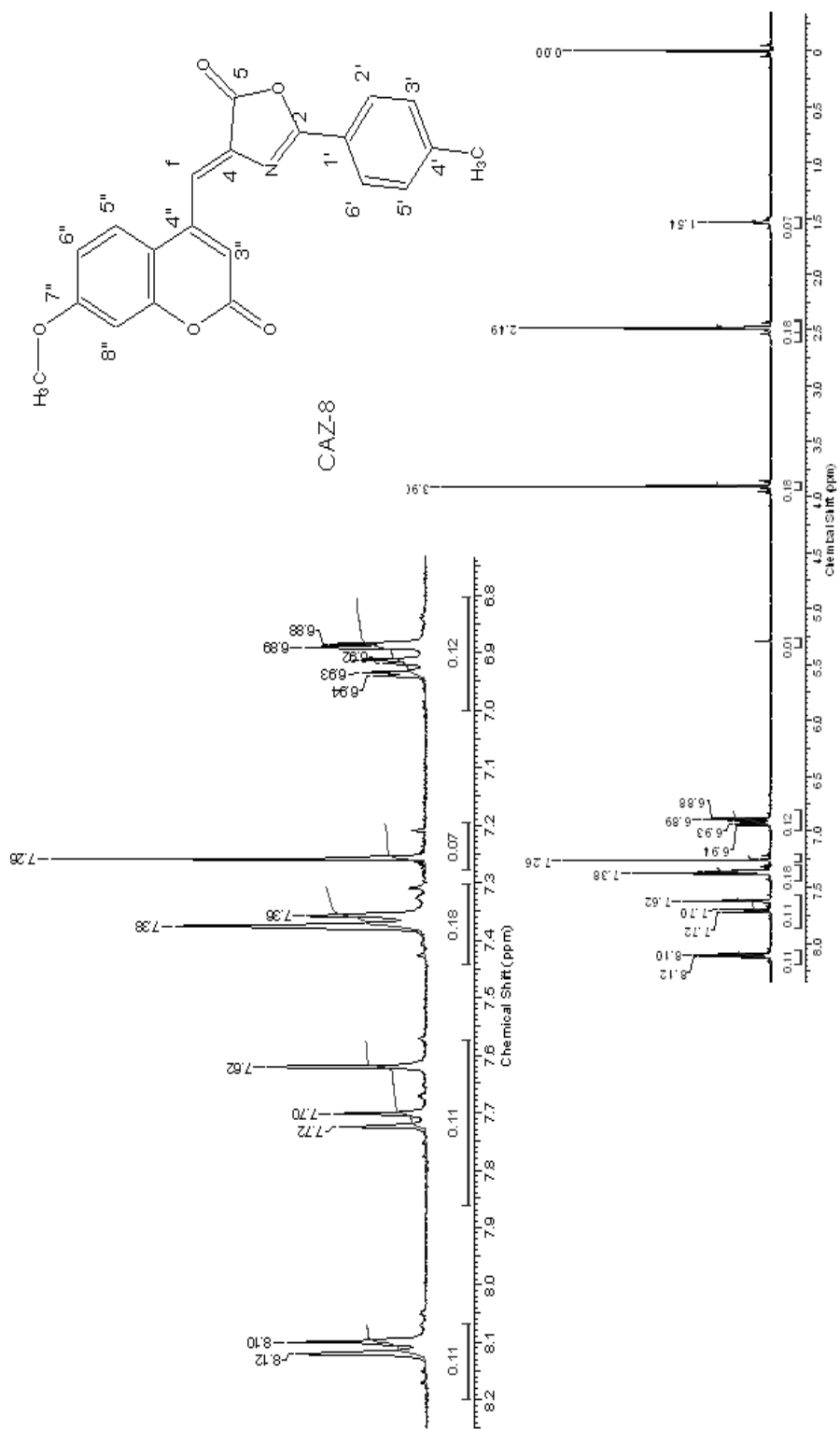
Şekil 3.72 (4Z)-4-[(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-il)metilen]-2-fenil-1,3-oksazol-5(4H)-on (CAZ-5) türevinin CDCl₃ içerisinde alınmış ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.73 (4Z)-4-[7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-yl]metilen]-2-(1-naftil)-1,3-oksazol-5(4H)-on (CAZ-6) türevinin CDCl_3 içerisinde alınmış ^1H NMR spektrumu.

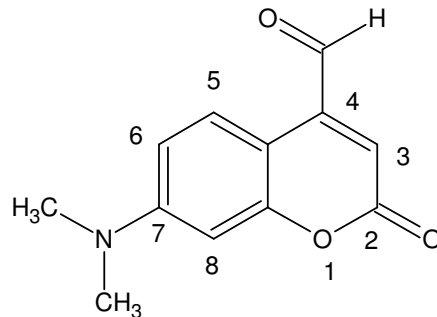


Şekil 3.74 (4Z)-4-[(7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-yl)metylen]-2-(4-nitrofenil)-1,3-oksazol-5-(4H)-on (CAZ-7) türevinin CDCl₃ içerisinde alınmış ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.75 (4Z)-4-[(7-metoksi-2-okso-2*H*-kromen-4-*i*)metilen]-2-(4-metilfenil)-1,3-oksazol-5-(4*H*)-on (CAZ-8) türevinin CDCl₃ içerisinde alınmış ¹H NMR spektrumu

3.1.3.5 7-(N,N-dimetilamino)-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit Türevinin Spektroskopik Verileri



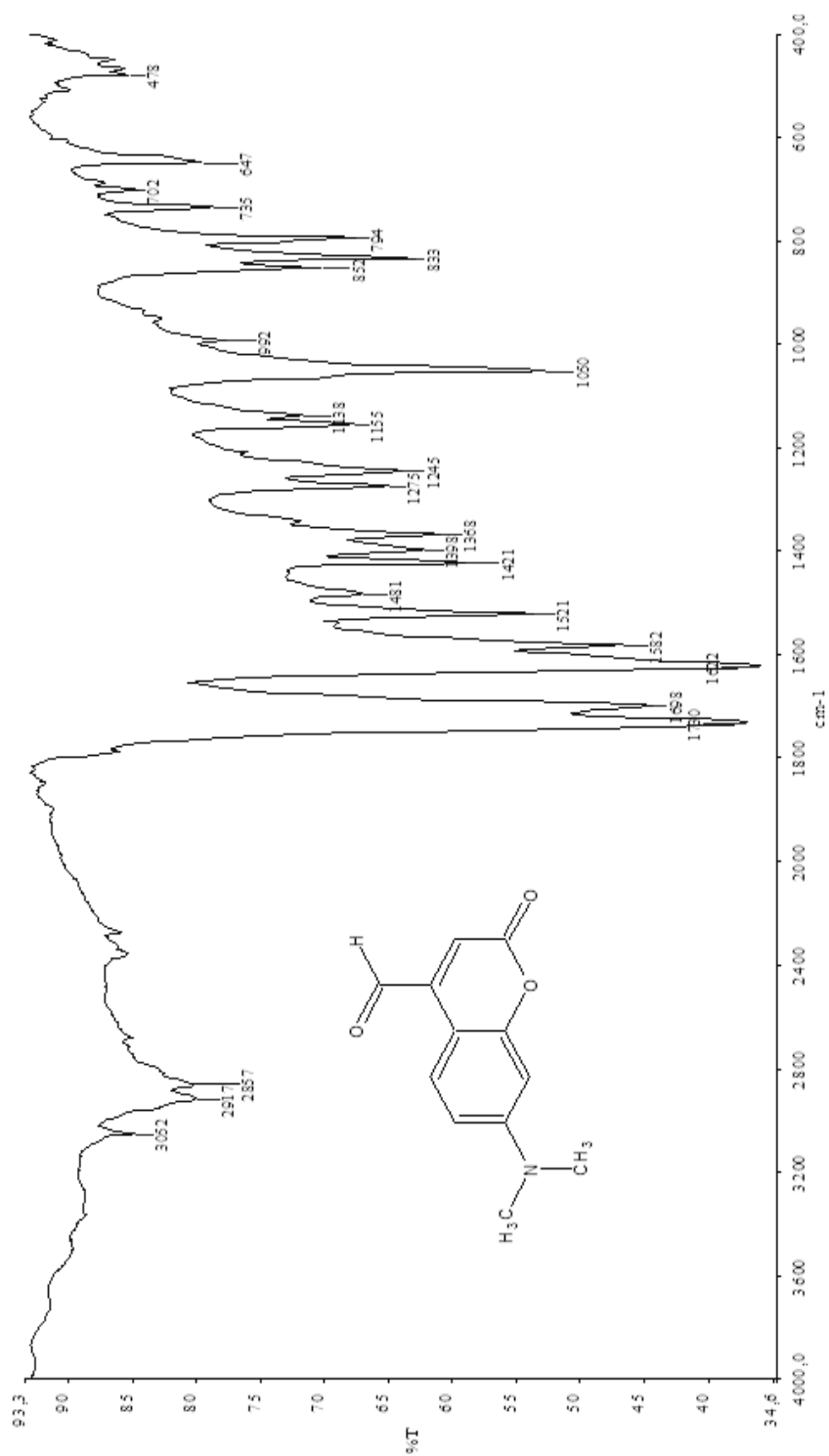
Şekil 3.76 7-(N,N-dimetilamino)-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit türevinin yapısı

Tablo 3.64 7-(dimetilamino)-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit türevinin FT-IR verileri

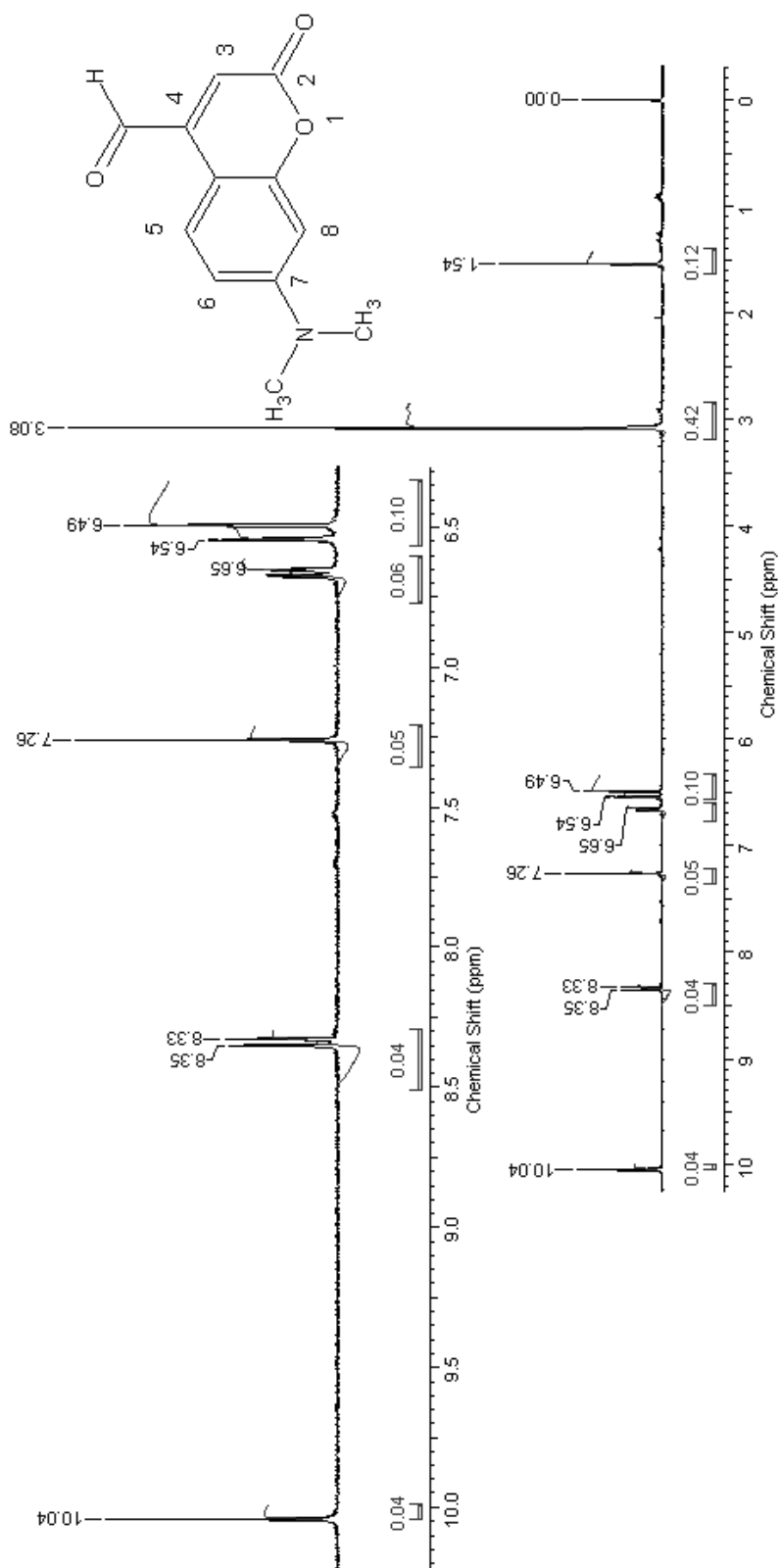
	ν =CHger cm ⁻¹	ν -CHger cm ⁻¹	ν -CHger cm ⁻¹	ν -C=Oger cm ⁻¹ Kumarin	ν -C=Oger cm ⁻¹ Aldehit	ν -C=Cger cm ⁻¹
N,N-dimetilamino kumarin	3062	2917		1730		1622
Aldehiti			2857		1698	

Tablo 3.65 7-(dimetilamino)-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit elementel analiz verileri

	Alifatik Protonlar	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(3.08, s, 6H) [N-(CH ₃) ₂]	(6.49, s, 1H) [H ₃] (6.54, s, 1H) [H ₈] (6.65-6.67, dd, 1H) [H ₆] (8.33-8.36, d, 1H) [H ₈] (10.04, s, 1H) [H-C=O]



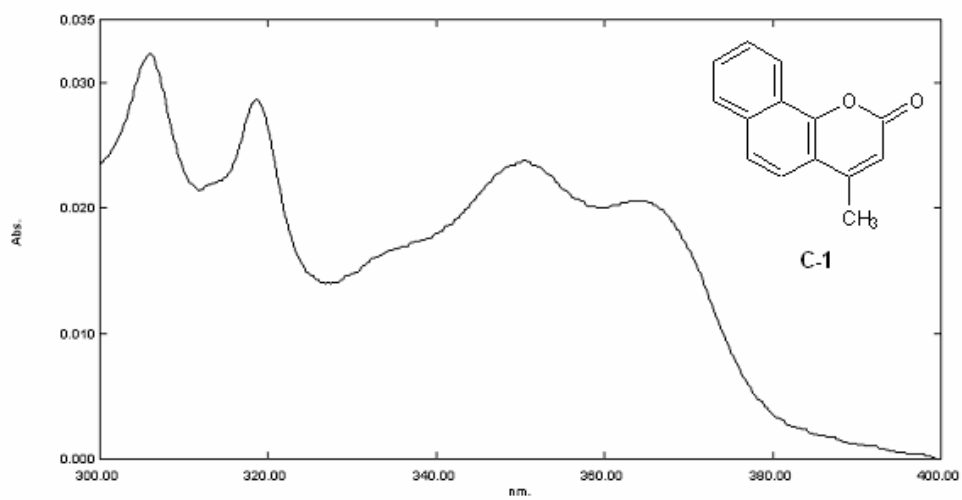
Şekil 3.77 7-(dimetilamino)-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



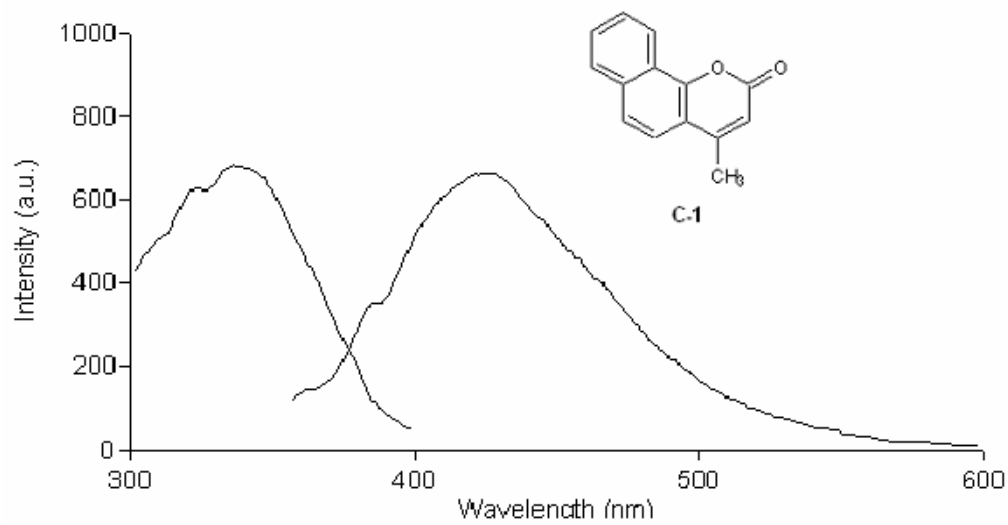
Şekil 3.78 7-(dimetilamino)-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit türevinin CDCl_3 içerisinde alınmış ^1H NMR spektrumu

Tablo 3.66 C-1-C-16 türevlerinin tetrahidrofuran içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm) ve singlet enerjileri E_s (kcal/mol)

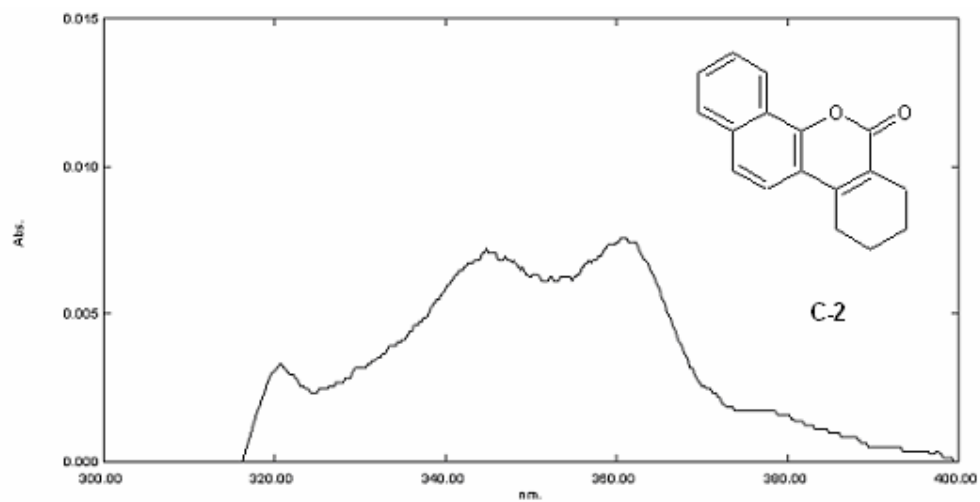
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$	ϵ_{max} ($\times 10^4$)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{uyar}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{emis}}$	$\Delta\lambda$
C-1	350	14,9	355	355	404	54
C-2	345	11,6	350	350	408	63
C-3	315	5,6	318	320	379	64
C-4	313	1,4	310	320	372	59
C-5	332	3,2	335	333	401	69
C-6	320	3,7	325	320	387	67
C-7	325	14,5	330	325	379	54
C-8	325	10,9	330	325	379	54
C-9	327	12,8	330	361	406	79
C-10	319	12,6	320	328	389	70
C-11	317	22,1	320	327	391	74
C-12	326	15,8	325	344	406	80
C-13	321	5,3	320	335	395	74
C-14	319	3,3	320	322	381	62
C-15	326	9,7	330	327	405	79
C-16	319	8,9	325	324	385	66



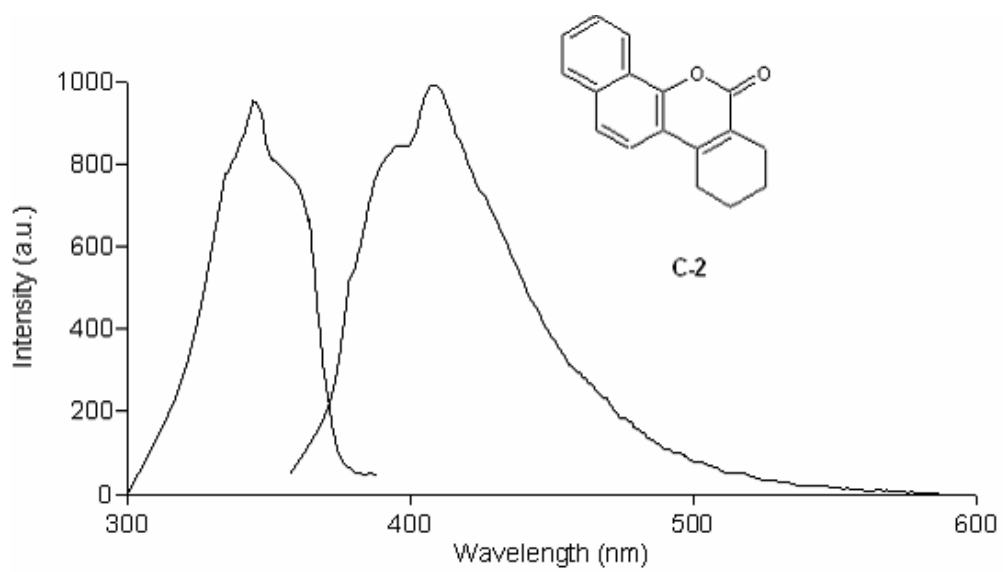
Şekil 3.79 C-1 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



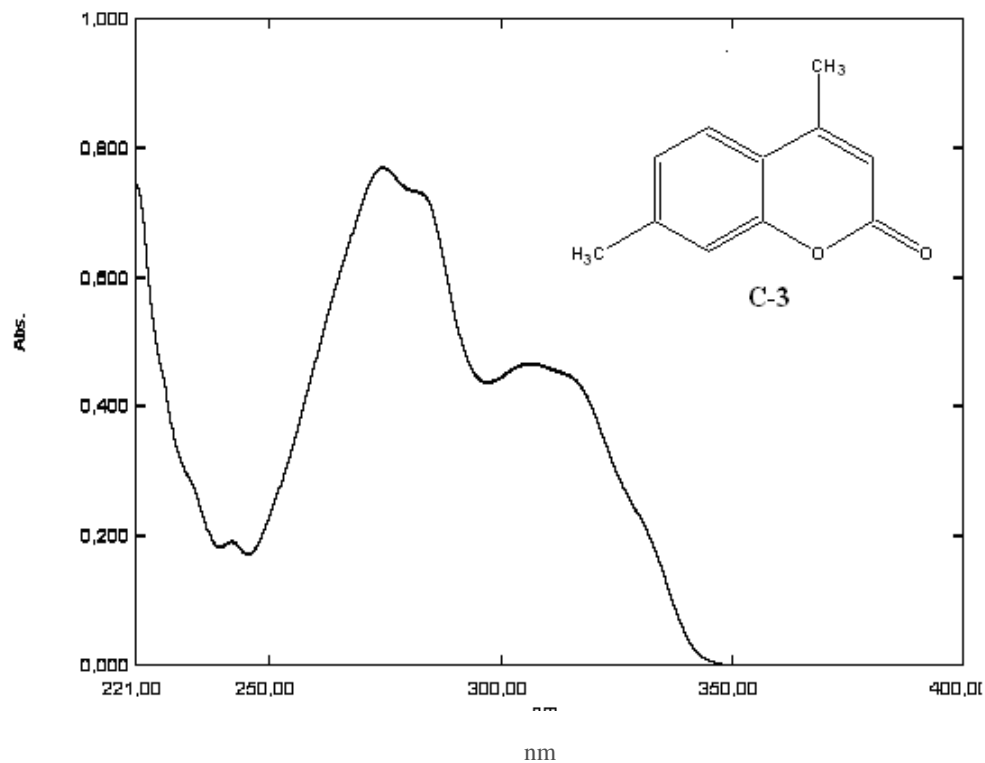
Şekil 3.80 C-1 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



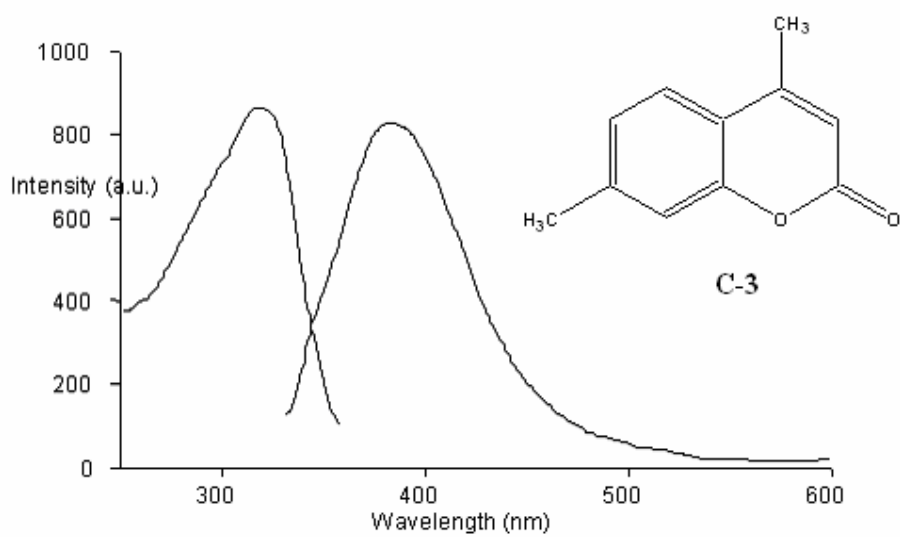
Şekil. 3.81 C-2 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



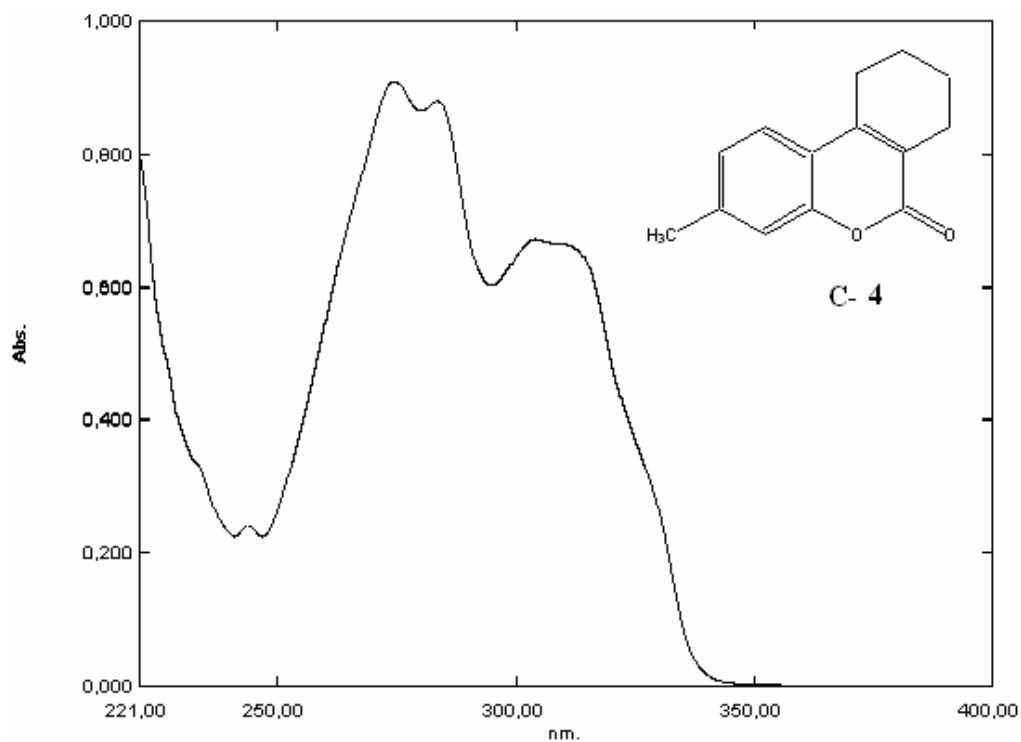
Şekil 3.82 C-2 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



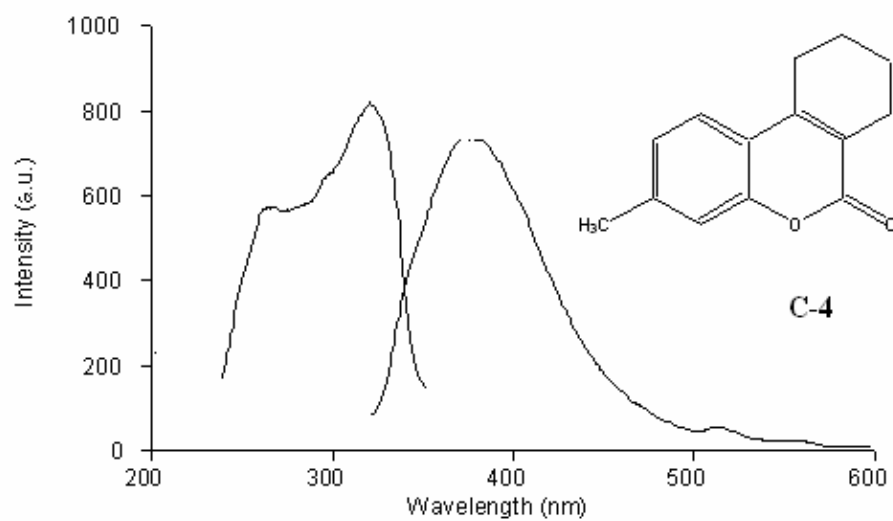
Şekil 3.83 C-3 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



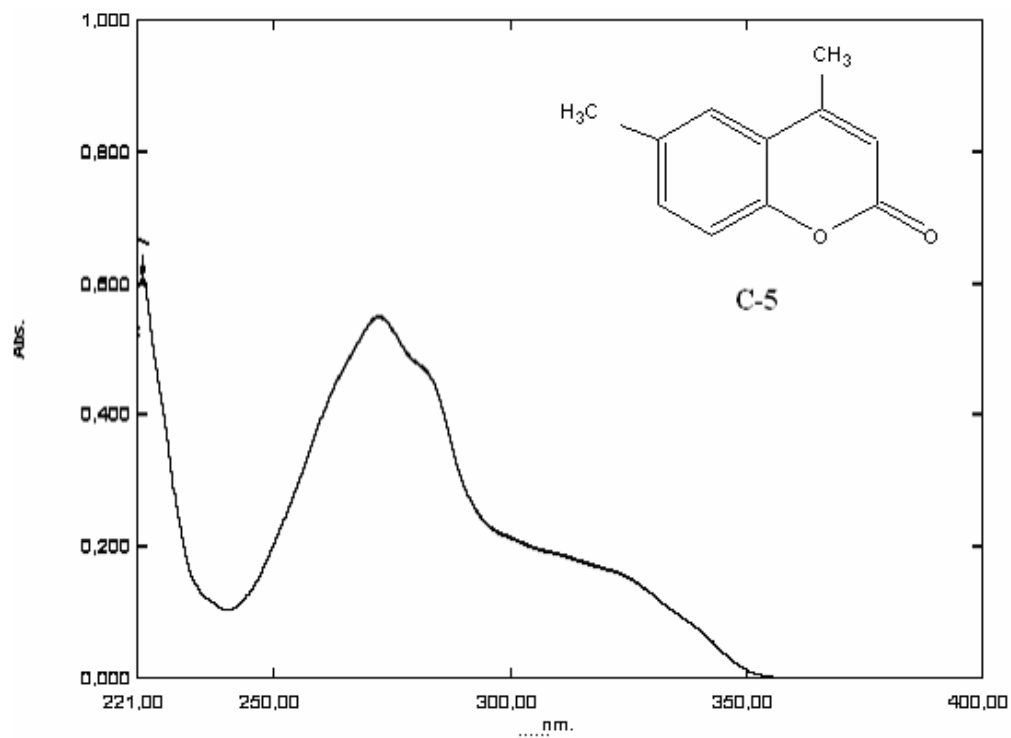
Şekil 3.84 C-3 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



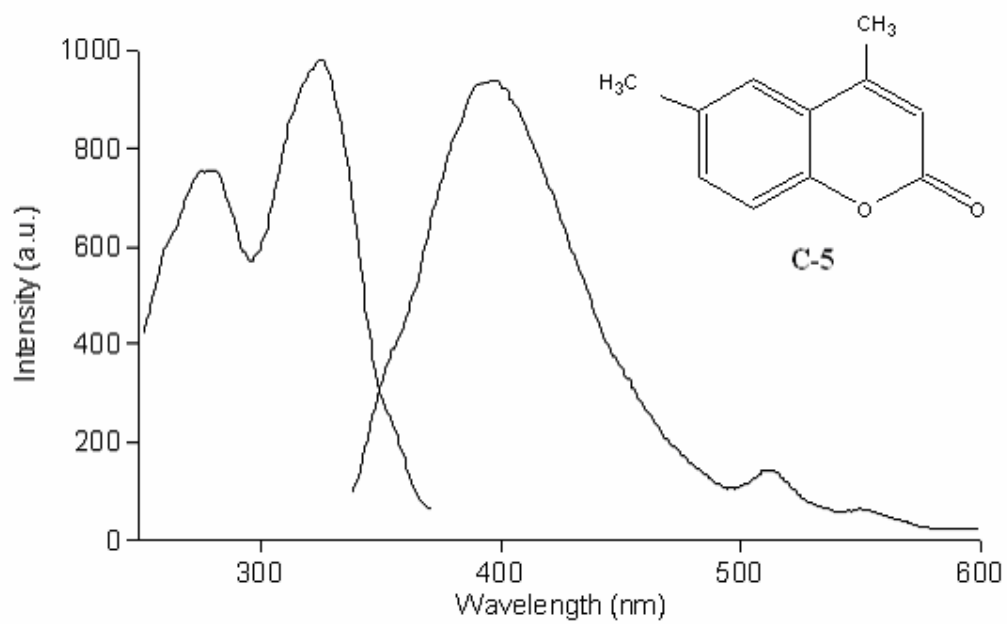
Şekil 3.85 C-4 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



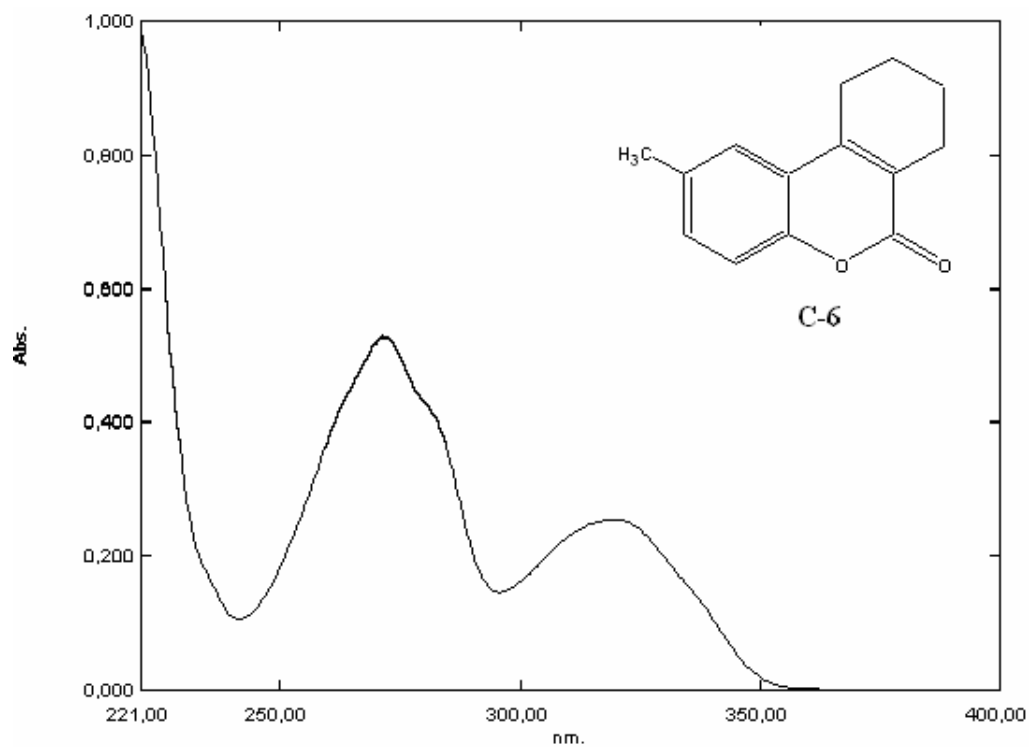
Şekil 3.86 C-4 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



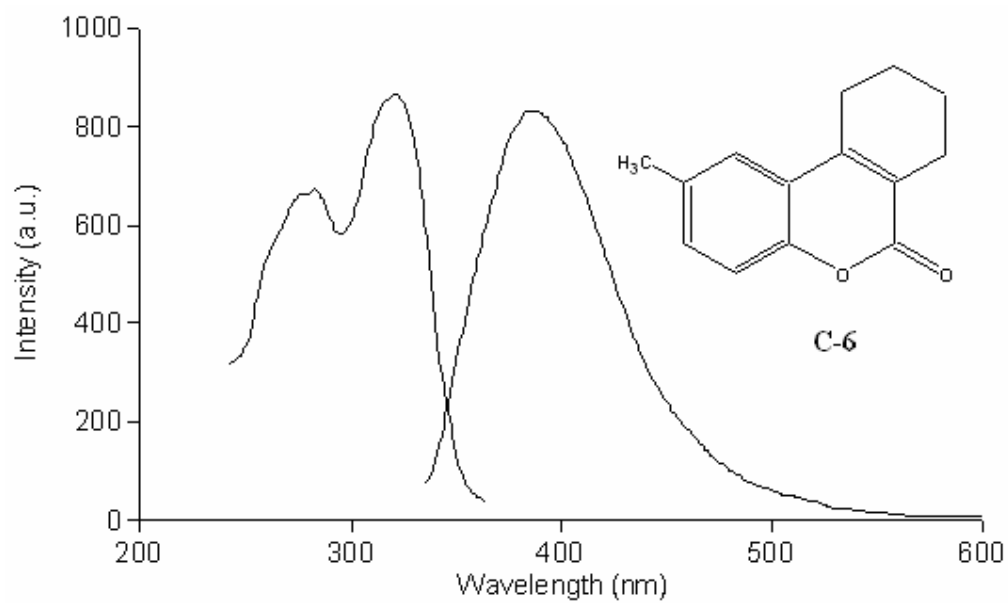
Şekil 3.87 C-5 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



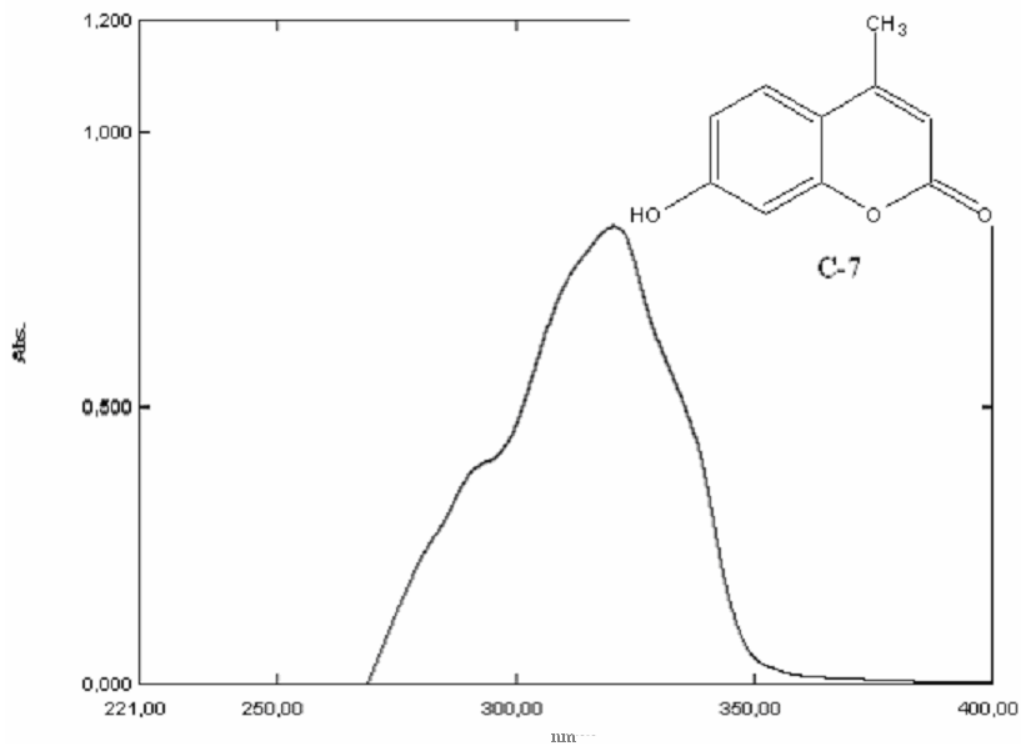
Şekil 3.88 C-5 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



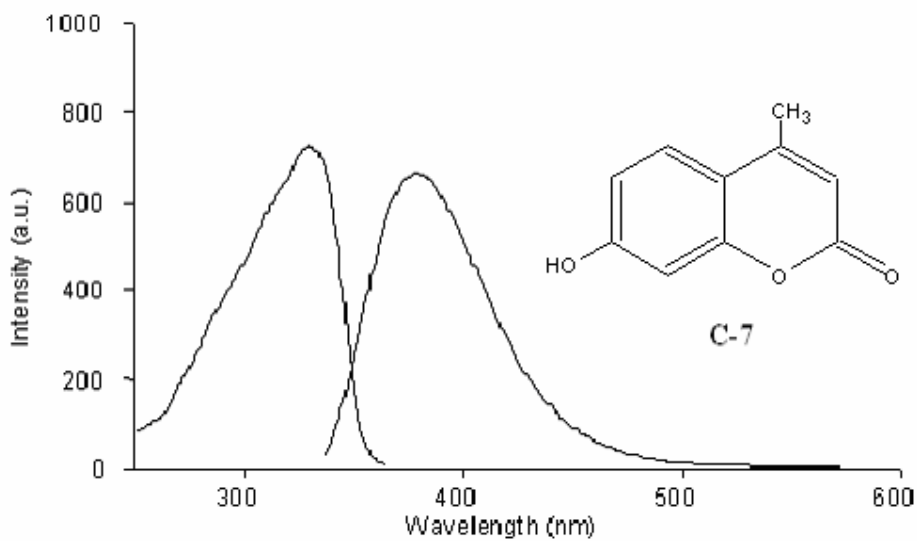
Şekil 3.89 C-6 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



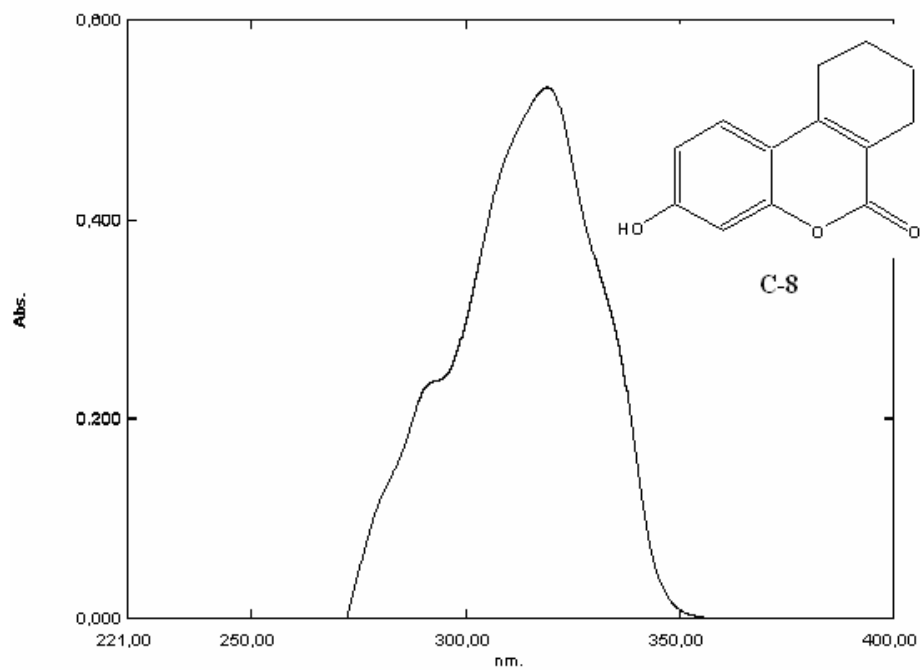
Şekil 3.90 C-6 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



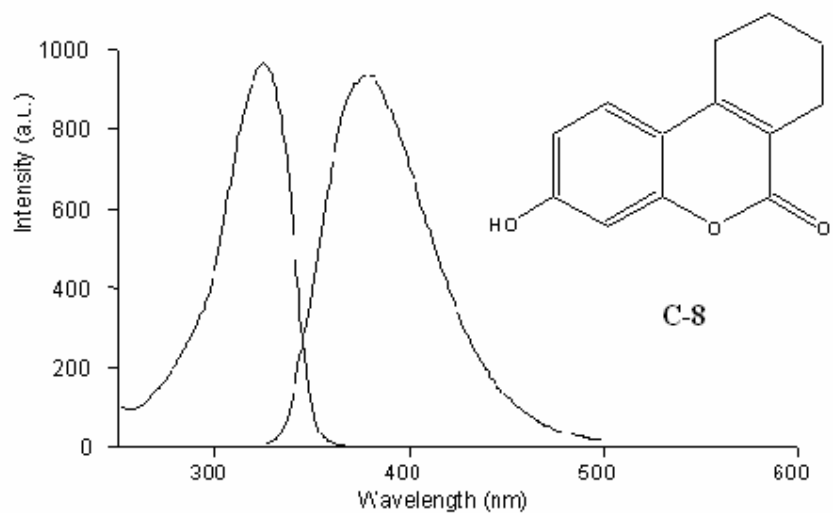
Şekil 3.91 C-7 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



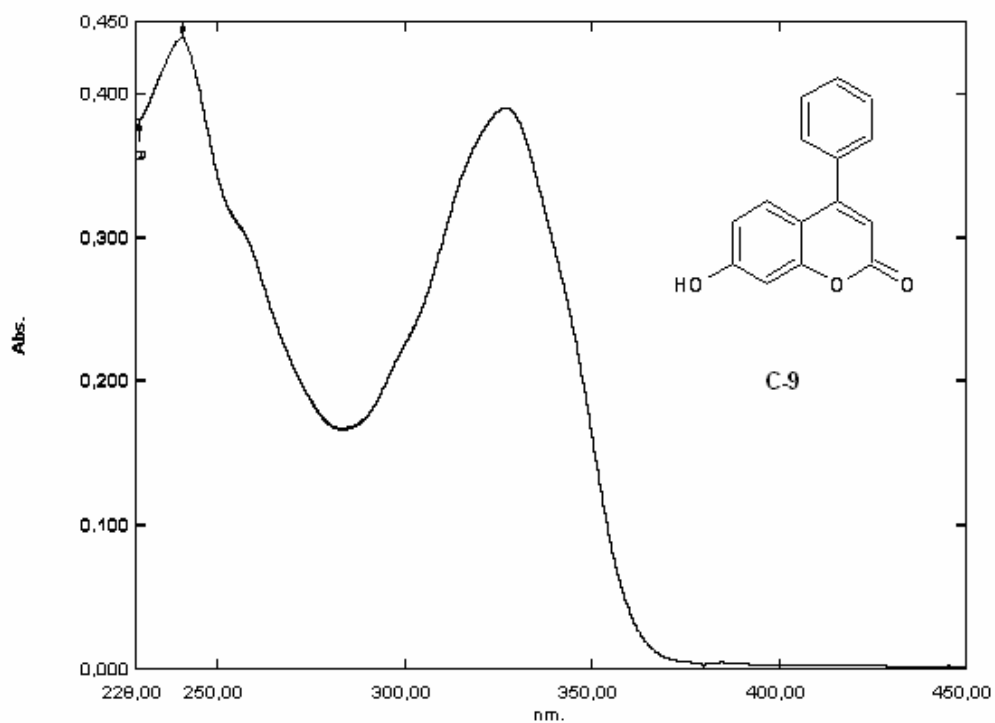
Şekil 3.92 C-7 ürevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



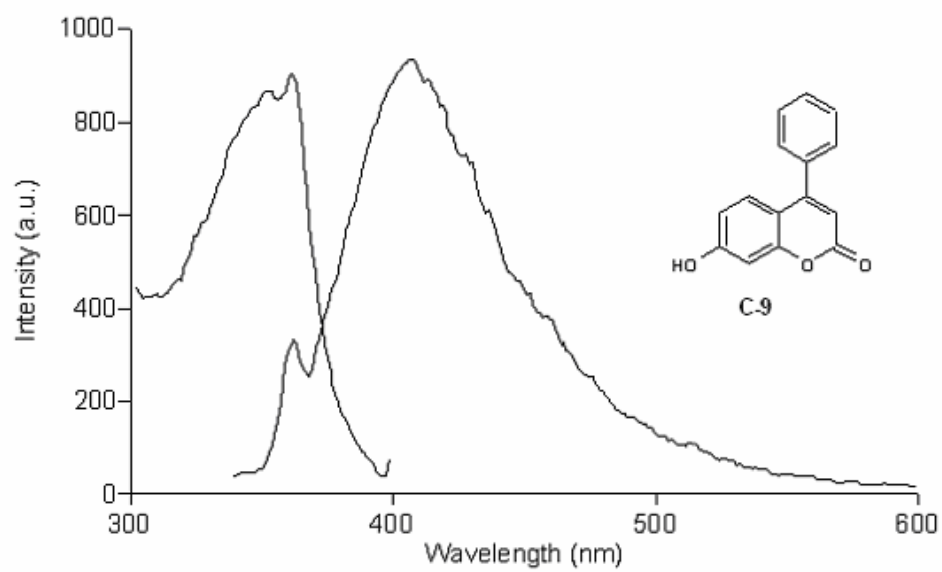
Şekil 3.93 C-8 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



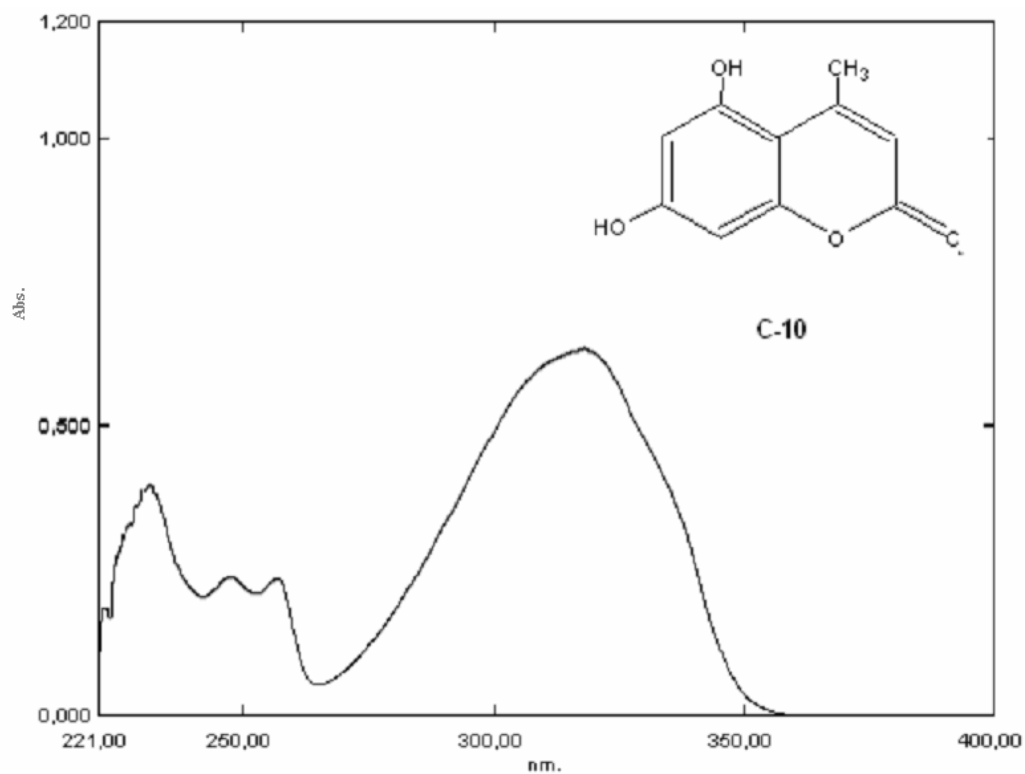
Şekil 3.94 C-8 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



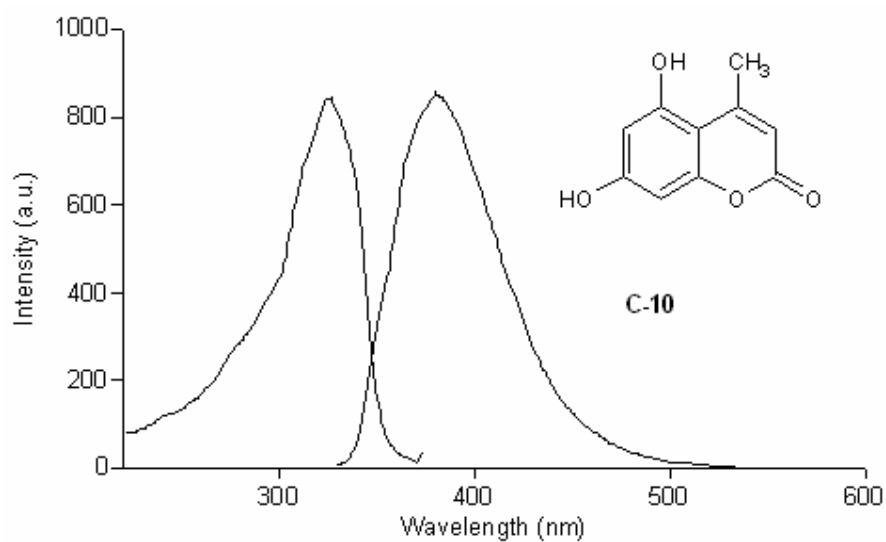
Şekil 3.95 C-9 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



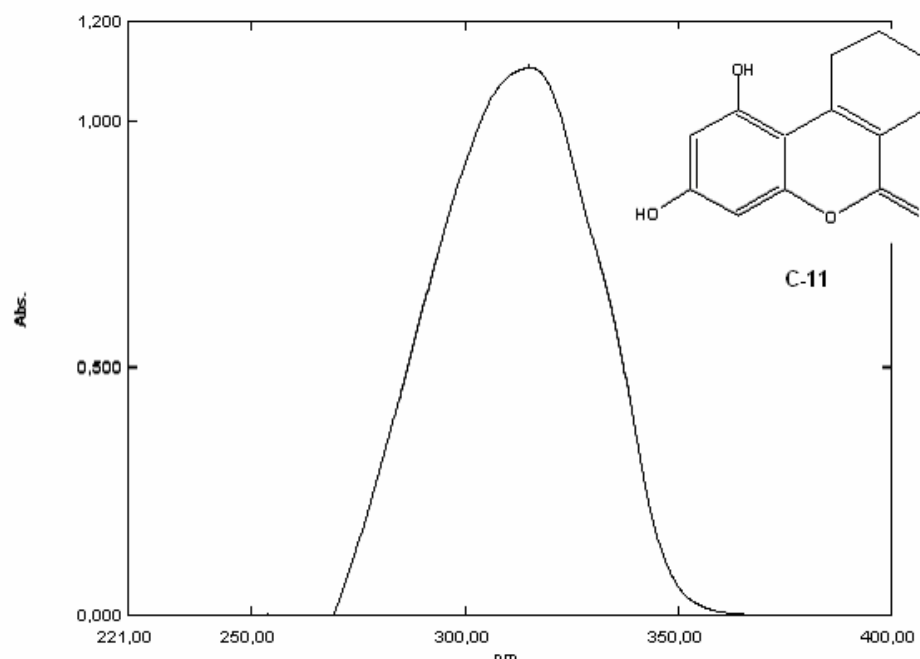
Şekil 3.96 C-9 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



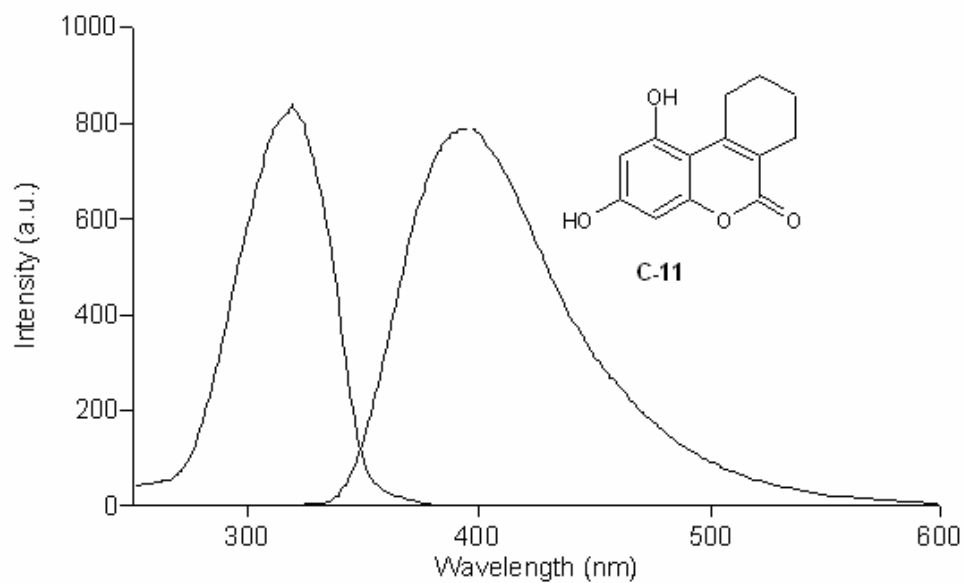
Şekil 3.97 C-10 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



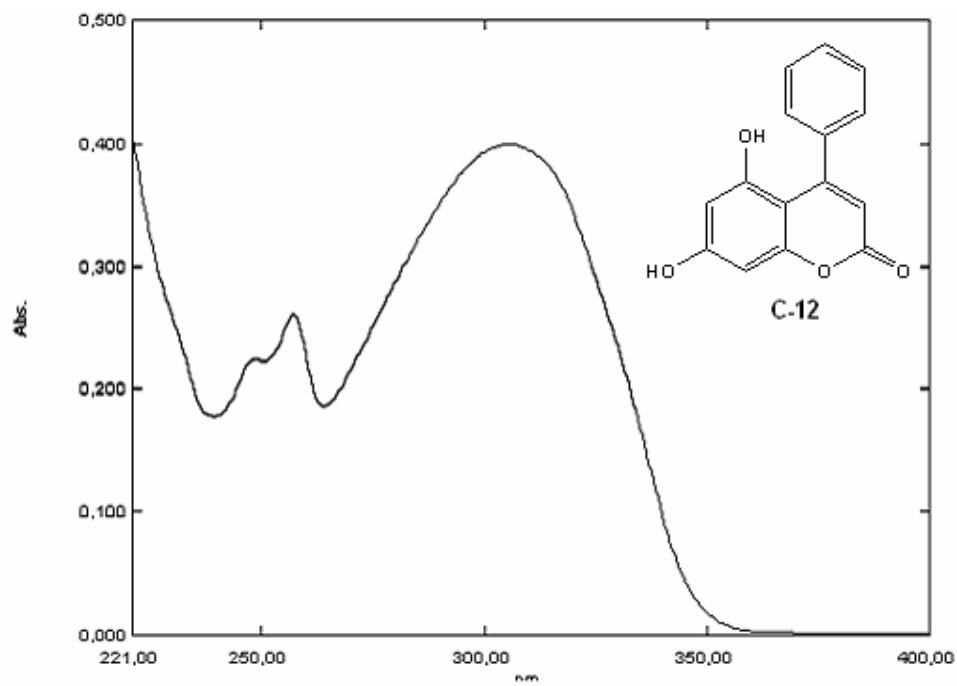
Şekil 3.98 C-10 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



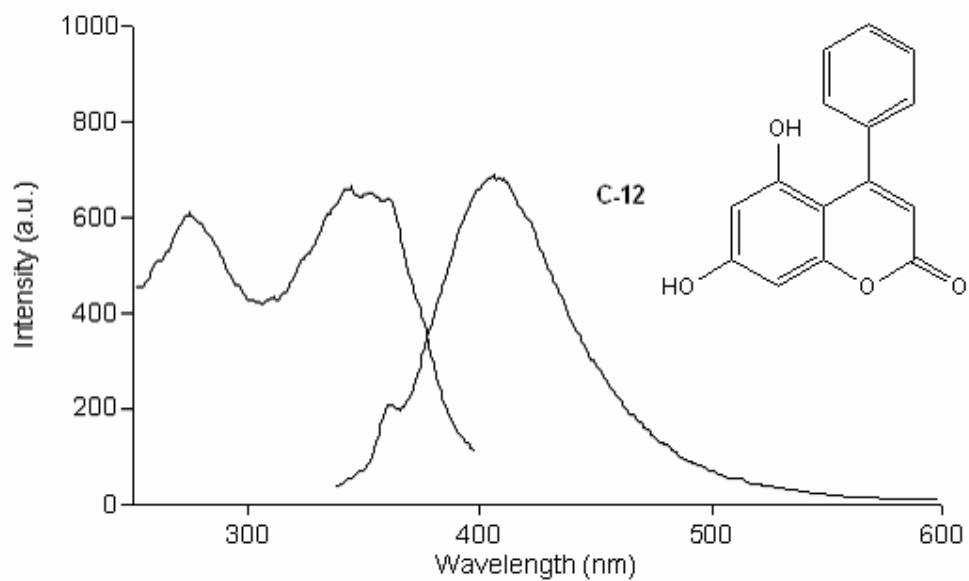
Şekil 3.99 C-11 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



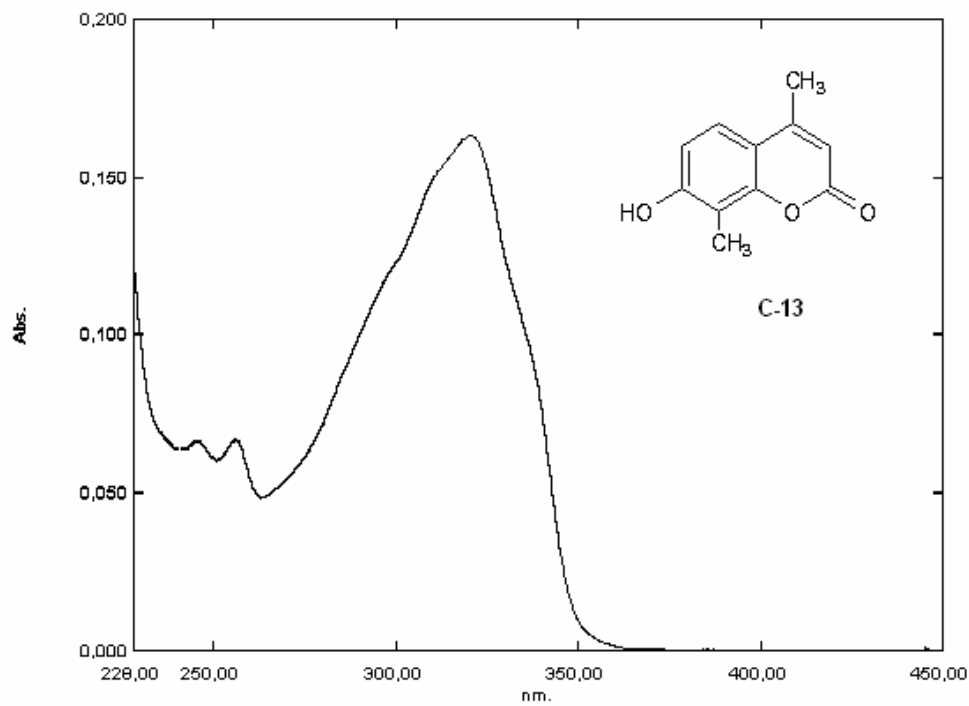
Şekil 3.100 C-11 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



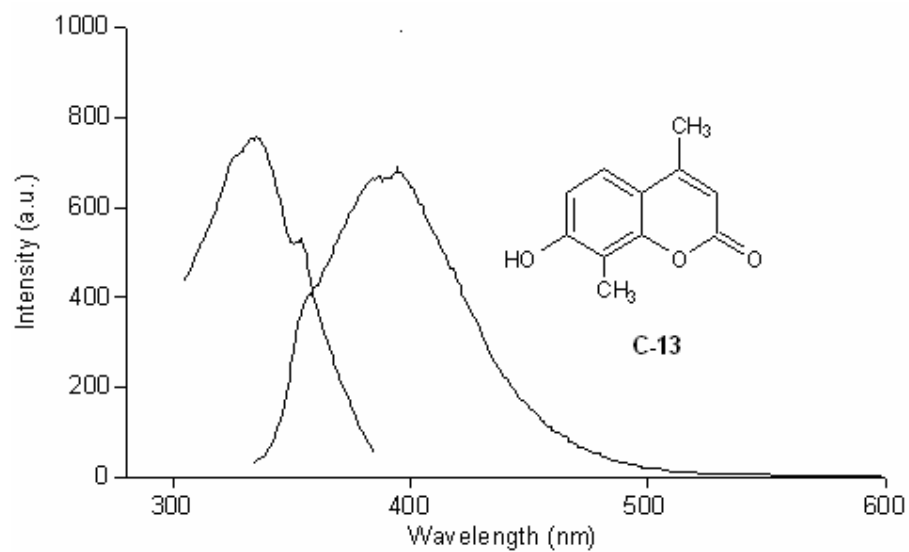
Şekil 3.101 C-12 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



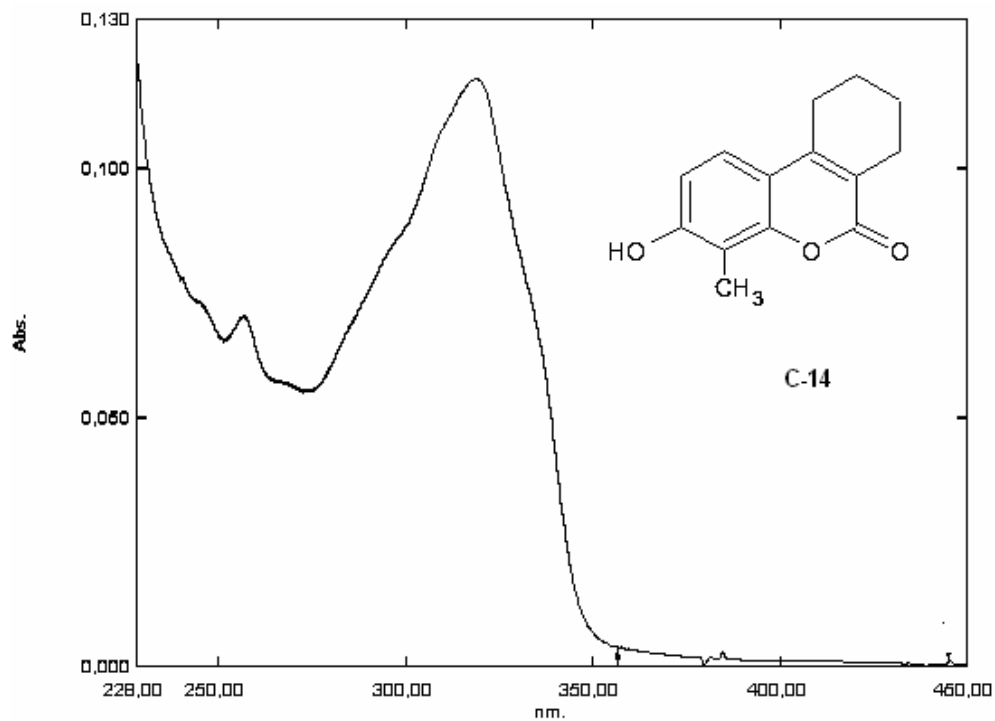
Şekil 3.102. C-12 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



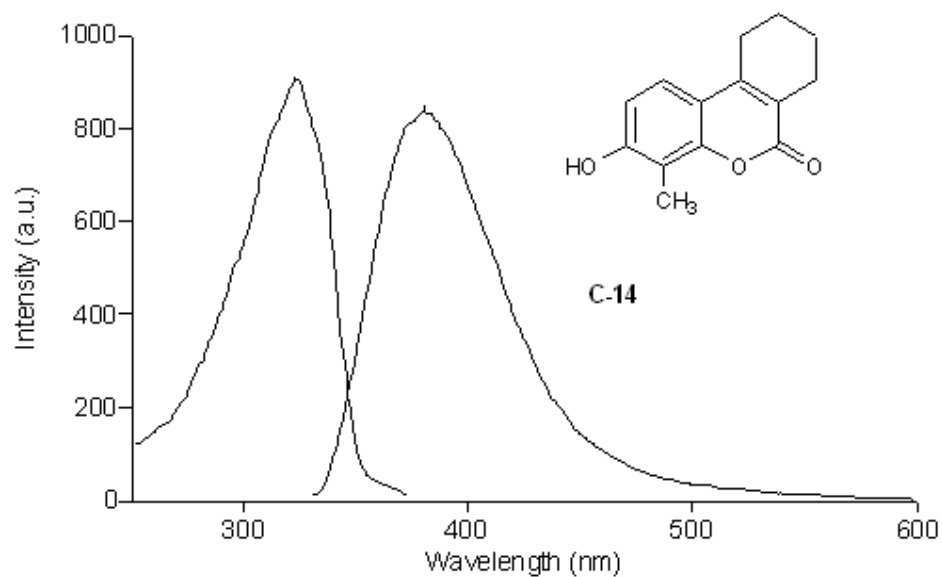
Şekil. 3.103 C-13 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



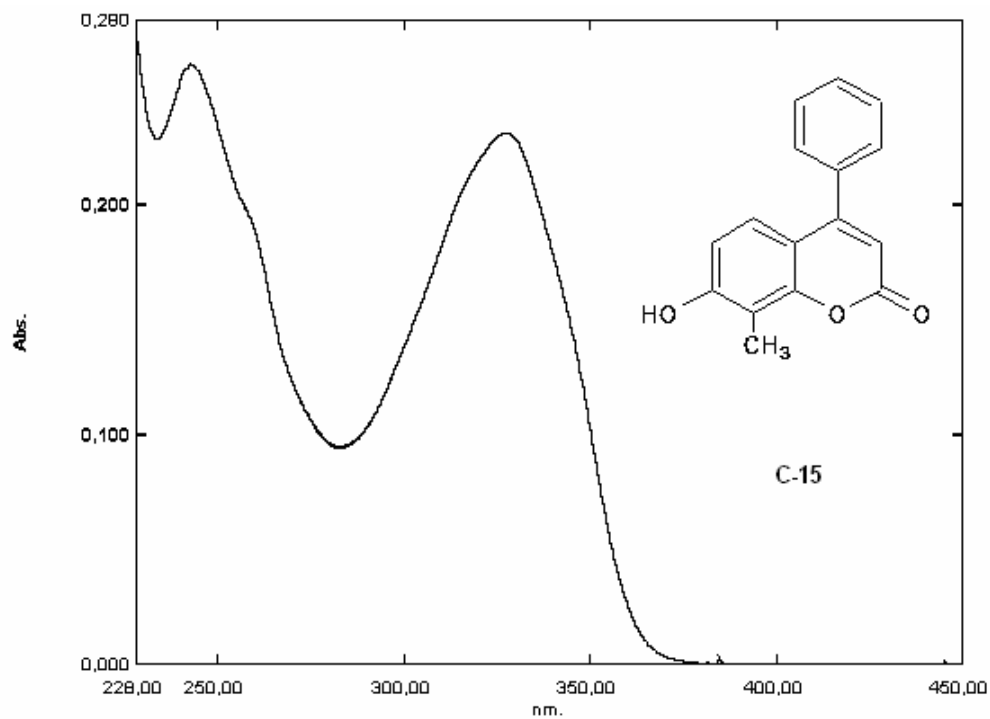
Şekil 3.104 C-13 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



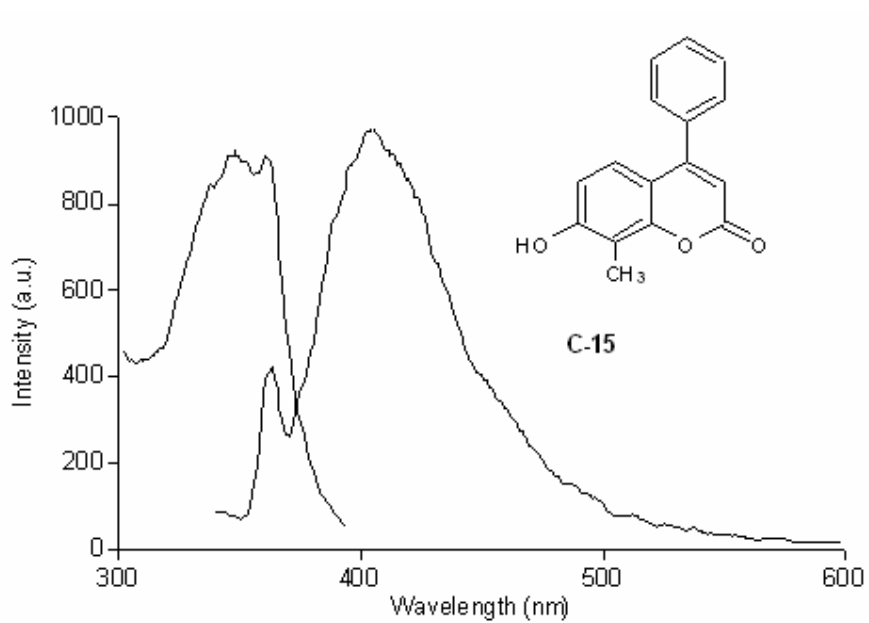
Şekil 3.105 C-14 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



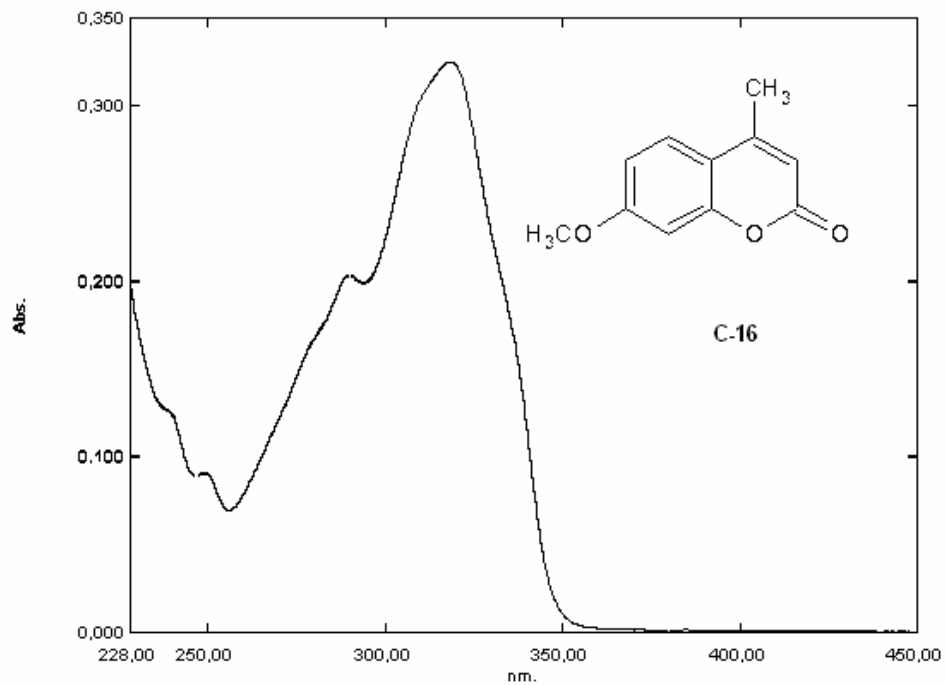
Şekil 3.106 C-14 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



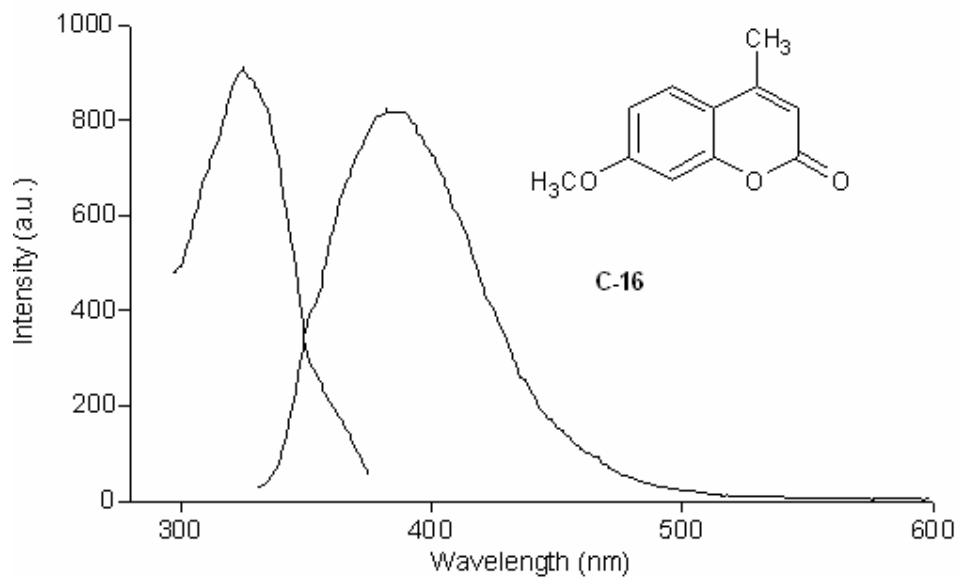
Şekil. 3.107 C-15 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.108 C-15 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil. 3.109 C-16 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

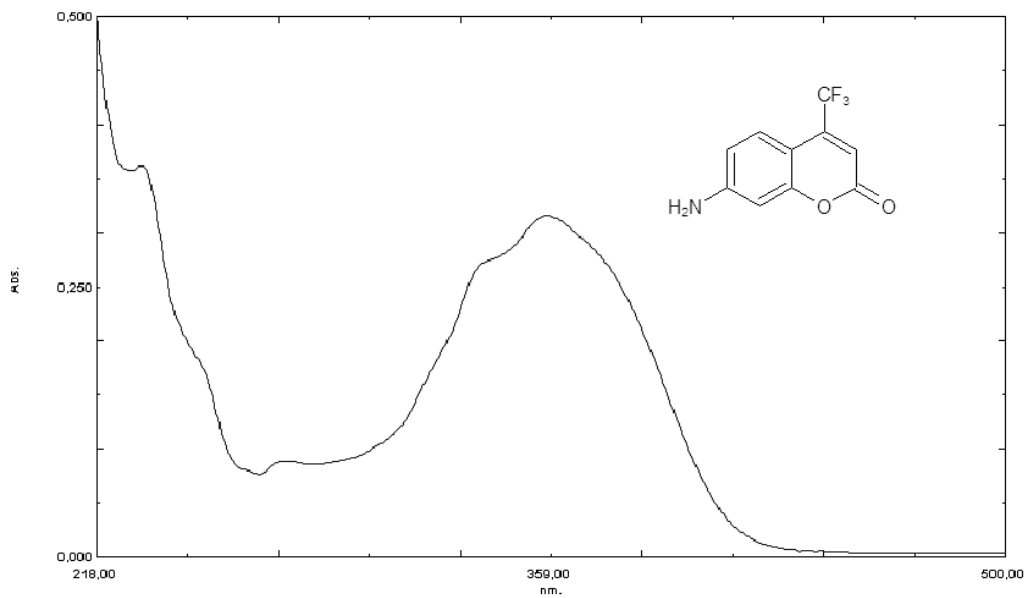


Şekil 3.110 C-16 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

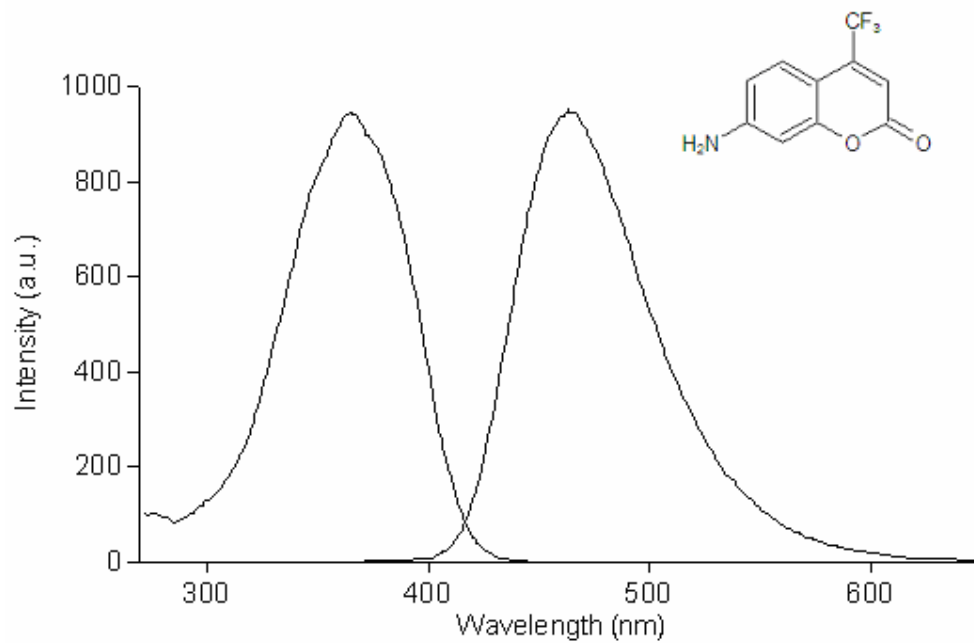
3.3 Sentezlenen Amino Grubu İçeren Kumarin Türevlerinin UV-Vis Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Çalışmaları

Tablo 3.67 C-17-C-20 türevlerinin ,asetonitril, tetrahidrofüan, kloroform içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrum verileri (λ : nm, ve ϵ : $Lmol^{-1}$), stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), E_s (kcal/mol).

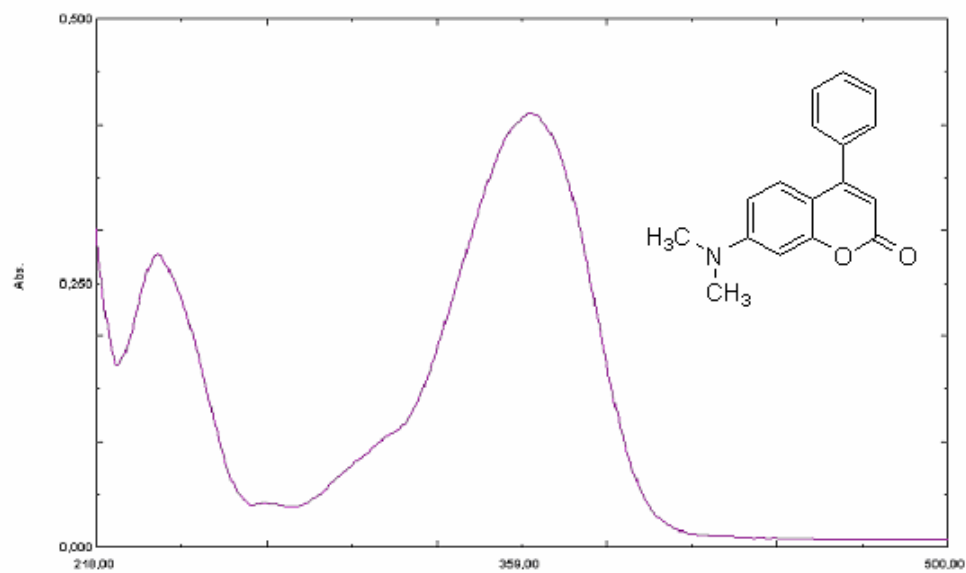
	Asetonitril					Tetrahidrofüan					Kloroform				
	λ^{ab}_{mac}	ϵ_{max} ($\times 10^4$)	λ^{ex}_{mac}	λ^{emis}_{mac}	$\Delta\lambda$	λ^{ab}_{mac}	ϵ_{max} ($\times 10^4$)	λ^{ex}_{mac}	λ^{emis}_{mac}	$\Delta\lambda$	λ^{ab}_{mac}	ϵ_{max} ($\times 10^4$)	λ^{ex}_{mac}	λ^{emis}_{mac}	$\Delta\lambda$
C-17	359	6,9	364	465	106	364	13,1	367	453	89	360	1,3	362	450	90
C-18	361	2,0	360	431	70	354	15,1	356	416	62	365	1,5	362	419	54
C-19	362	1,5	360	431	69	353	2,4	353	416	63	365	4,1	362	418	53
C-20	390	11,2	392	496	106	390	3,3	390	474	84	393	1,1	395	466	73



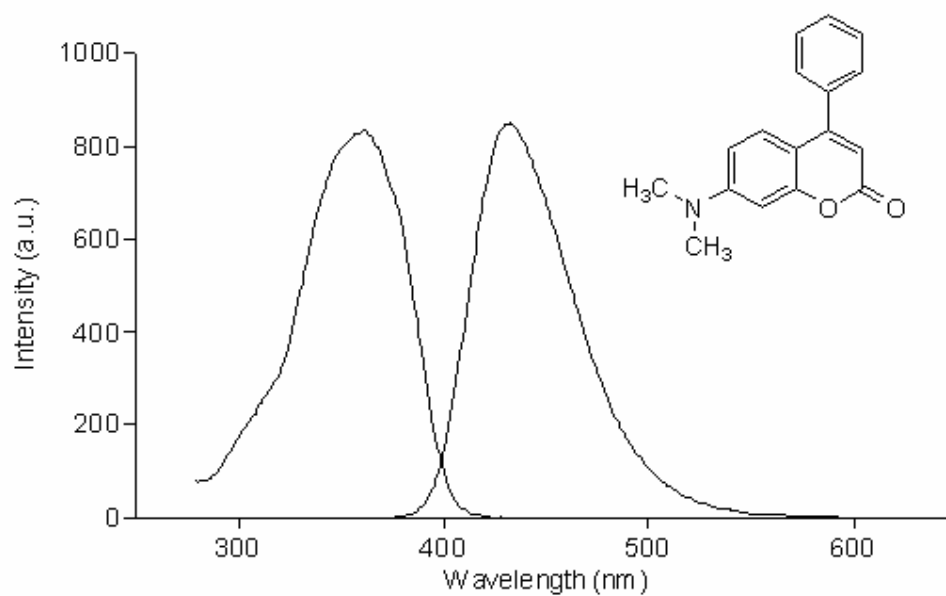
Şekil 3.111 C-17 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



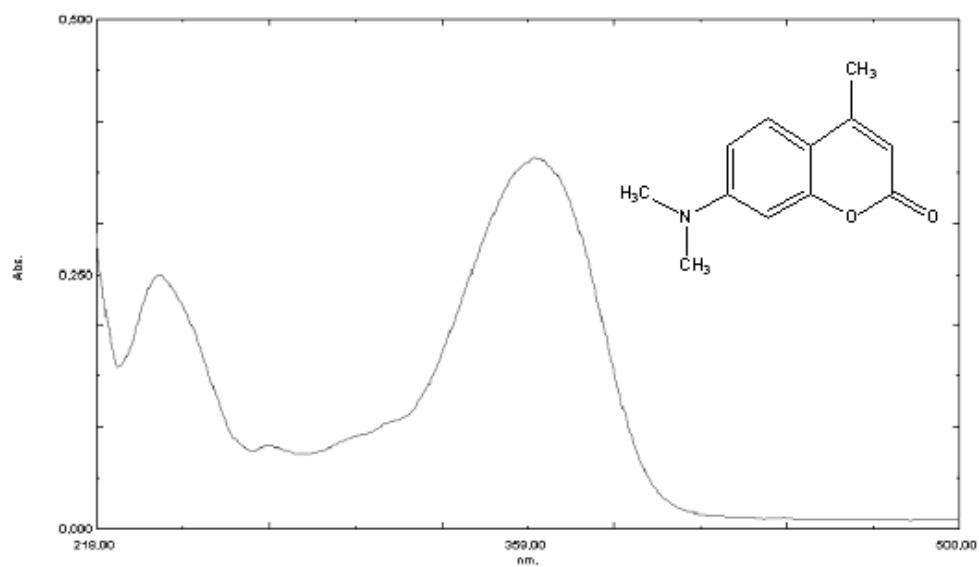
Şekil 3.112 C-17 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



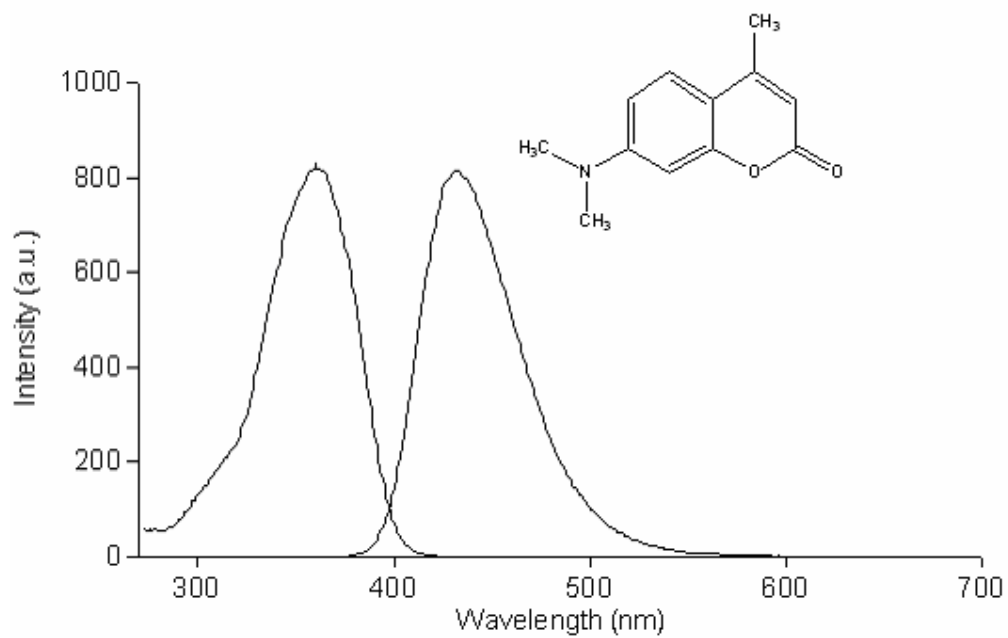
Şekil 3.113 C-18 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



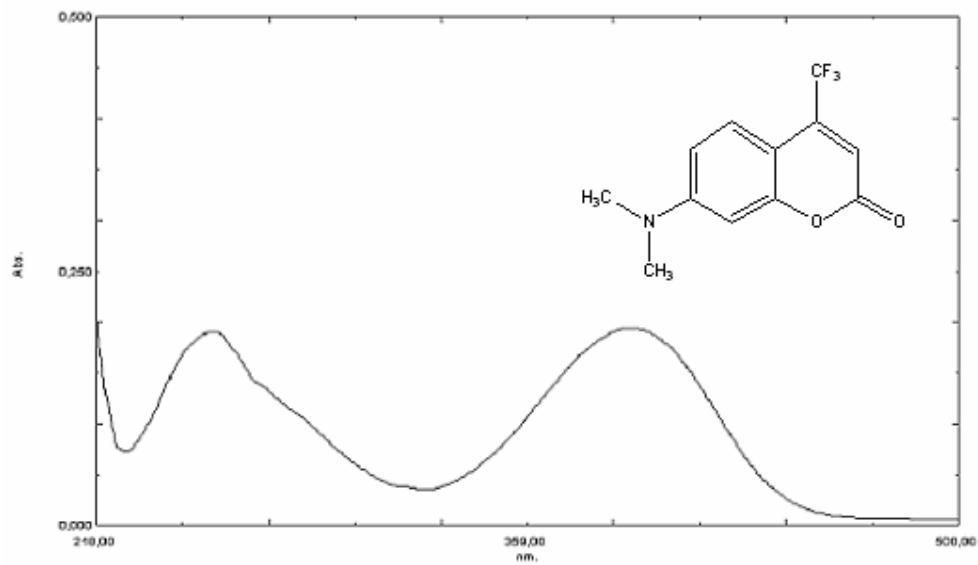
Şekil 3.14 C-18 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



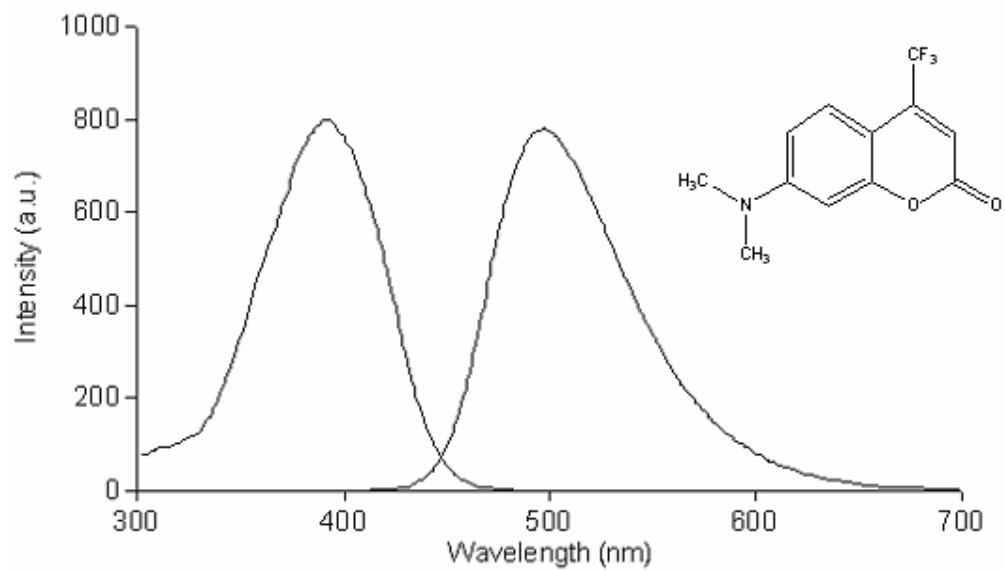
Şekil 3.115 C-19 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



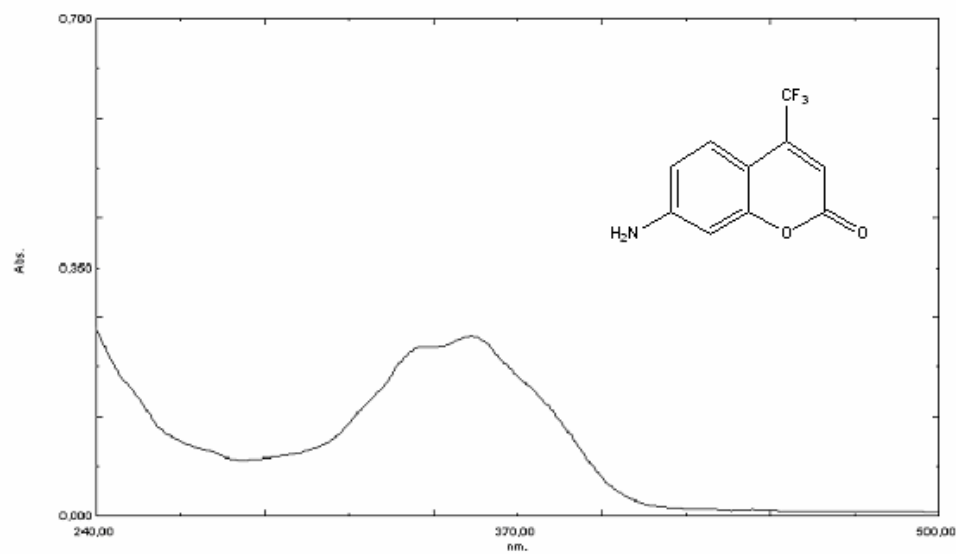
Şekil 3.116 C19 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



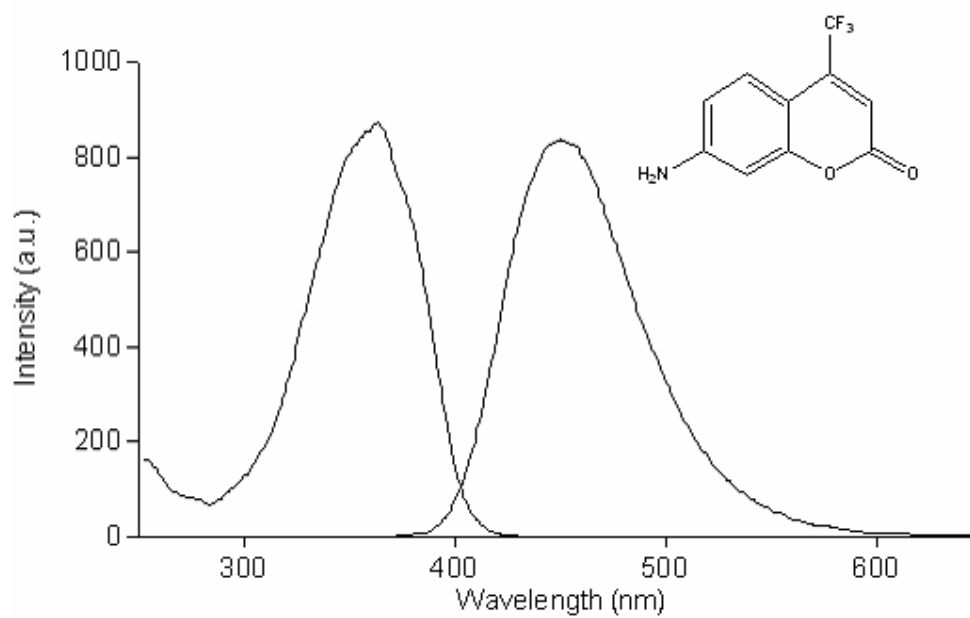
Şekil 3.117 C-20 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



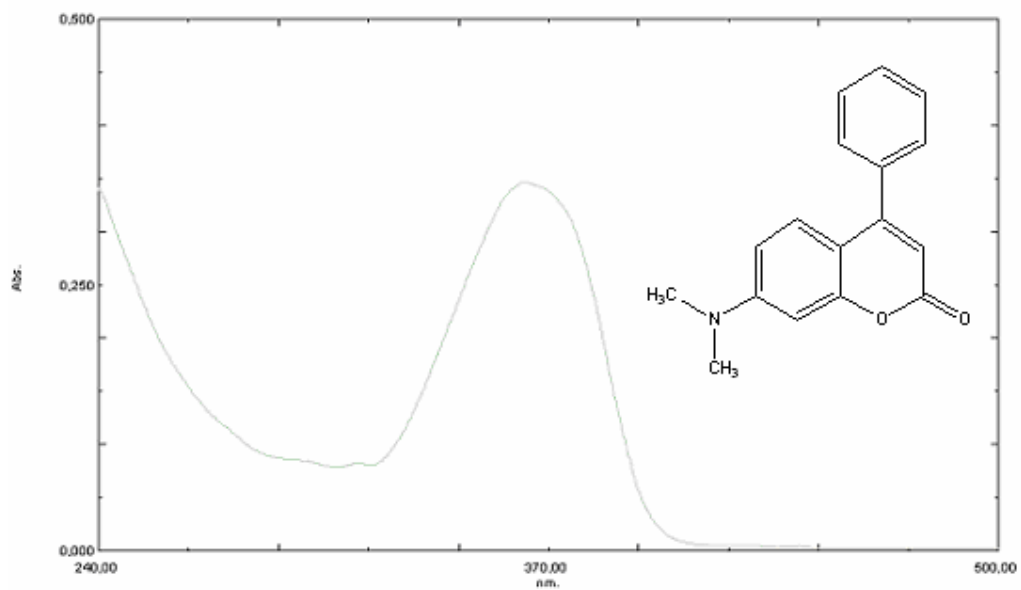
Şekil 3.118 C-20 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



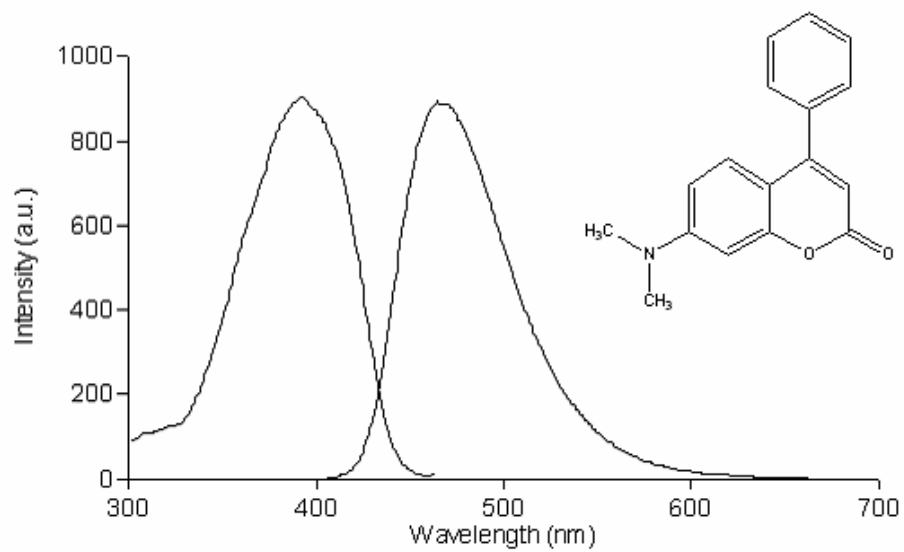
Şekil 3.119 C-17 türevinin kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



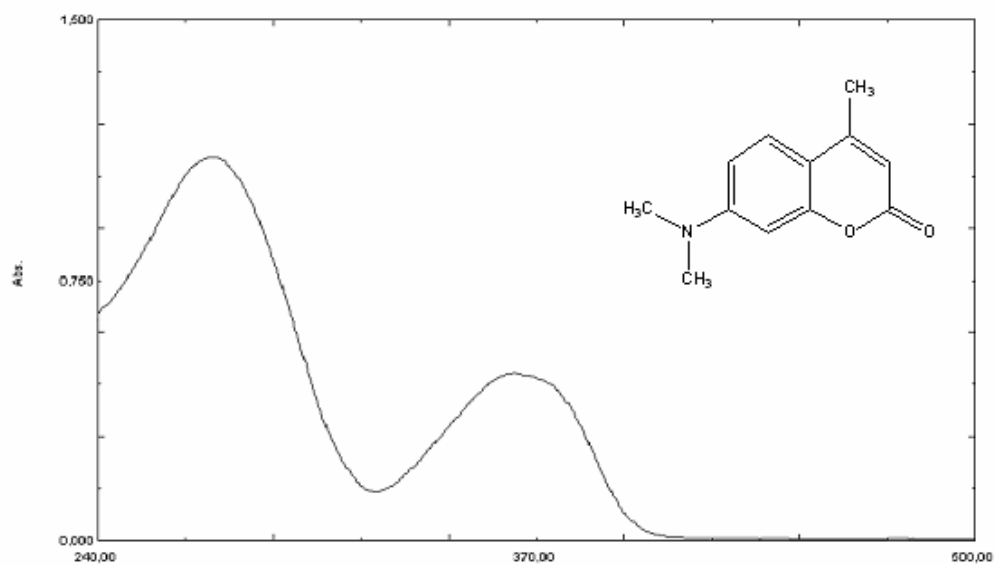
Şekil 3.120 C-17 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



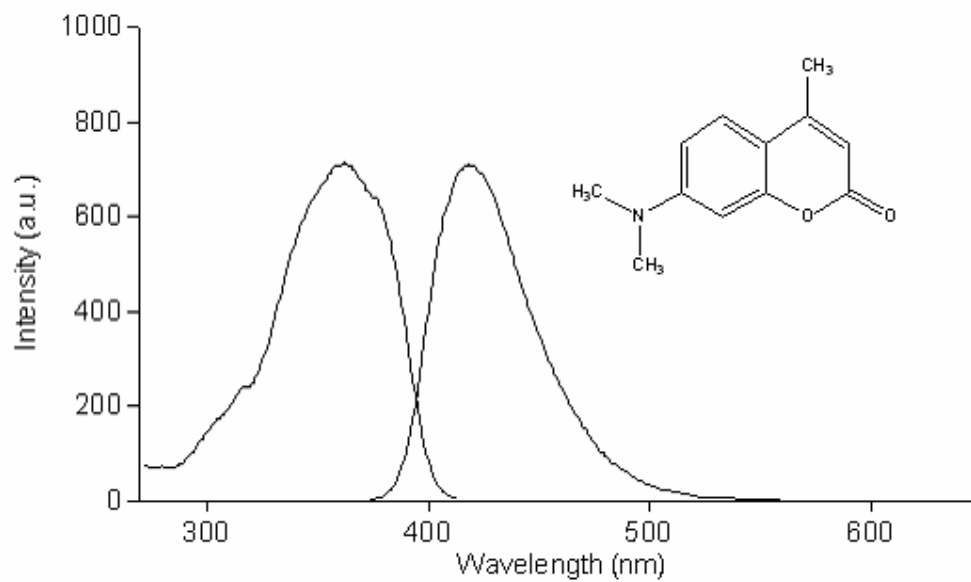
Şekil 3.121 C-18 türevinin kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



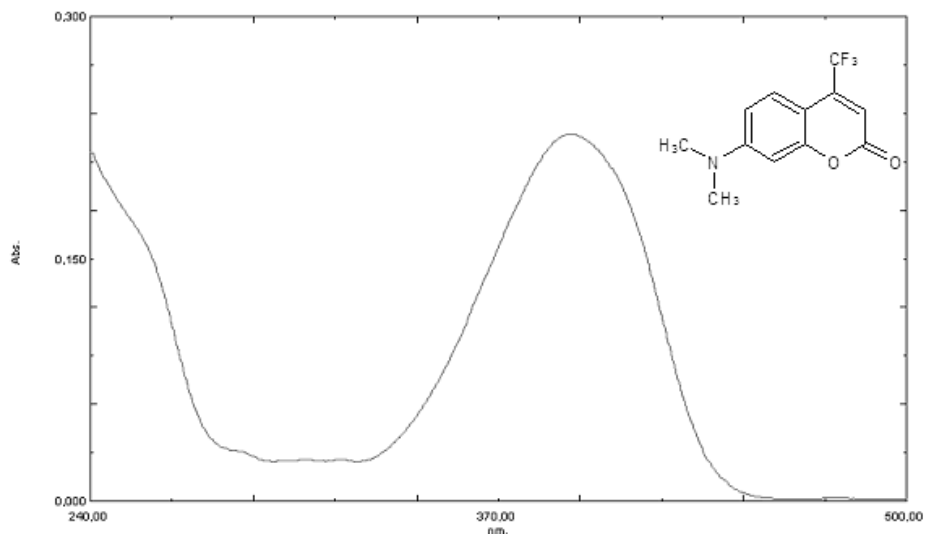
Şekil 3.122 C-18 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



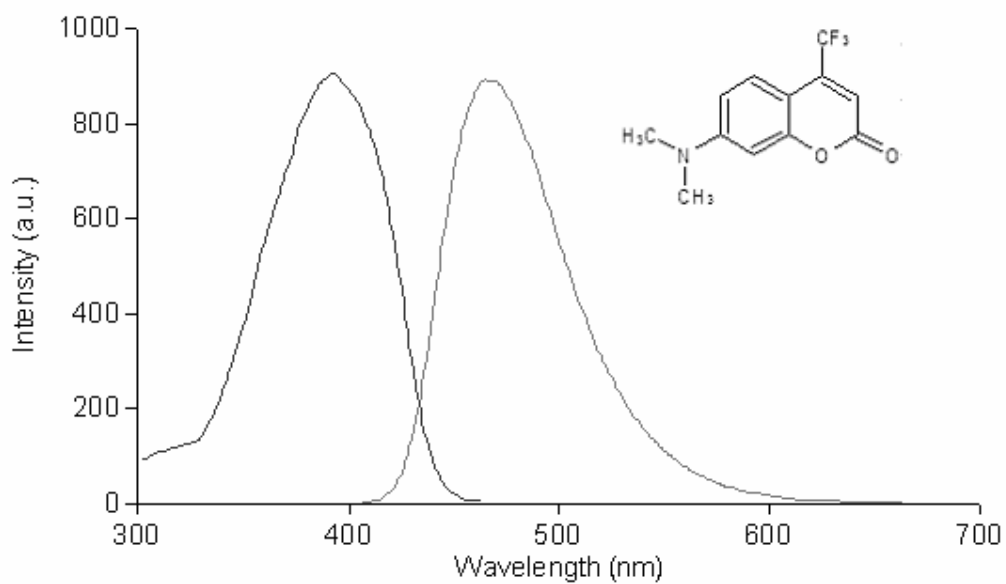
Şekil 3.123 C-19 türevinin kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



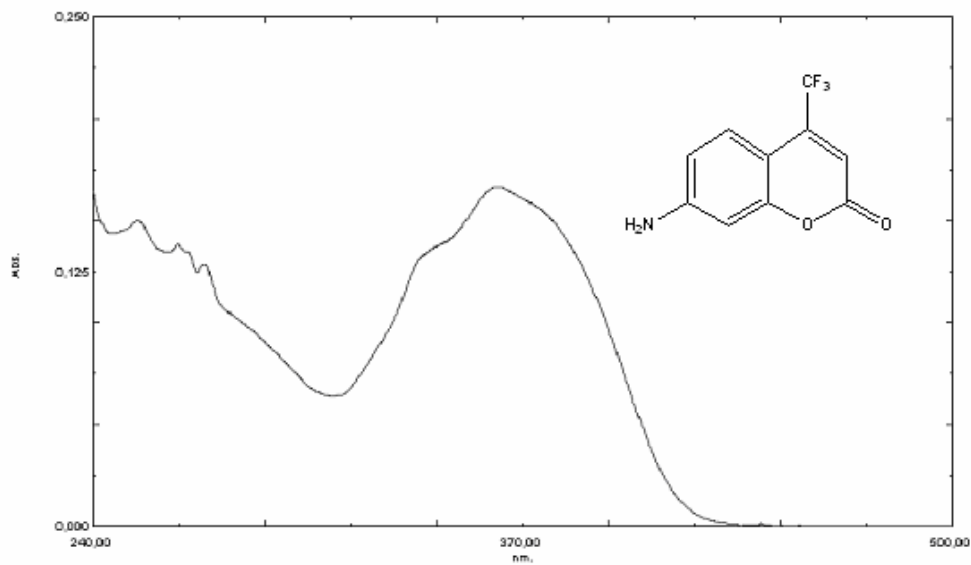
Şekil 3.124 C-19 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



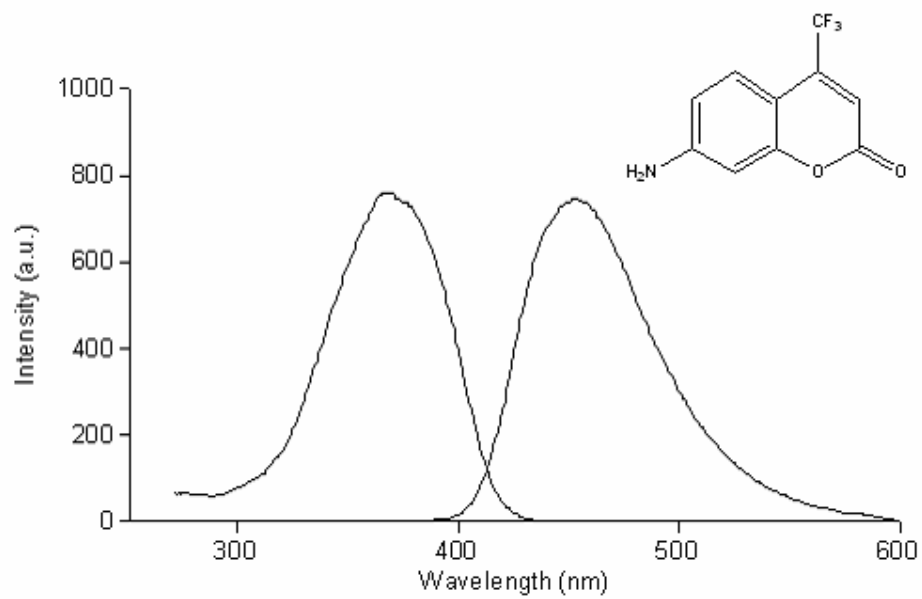
Şekil 3.125 C-20 türevinin kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



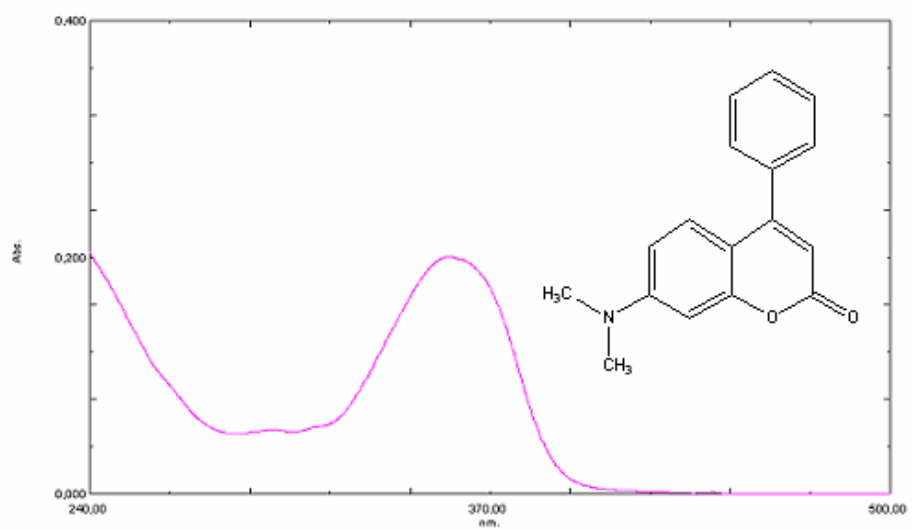
Şekil 3.126 C-20 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



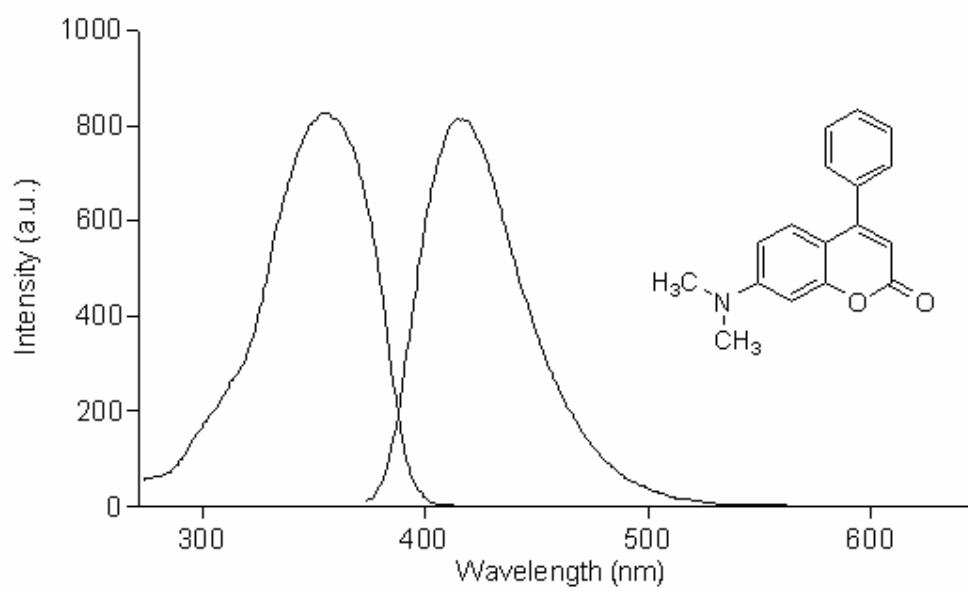
Şekil 3.127 C-17 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



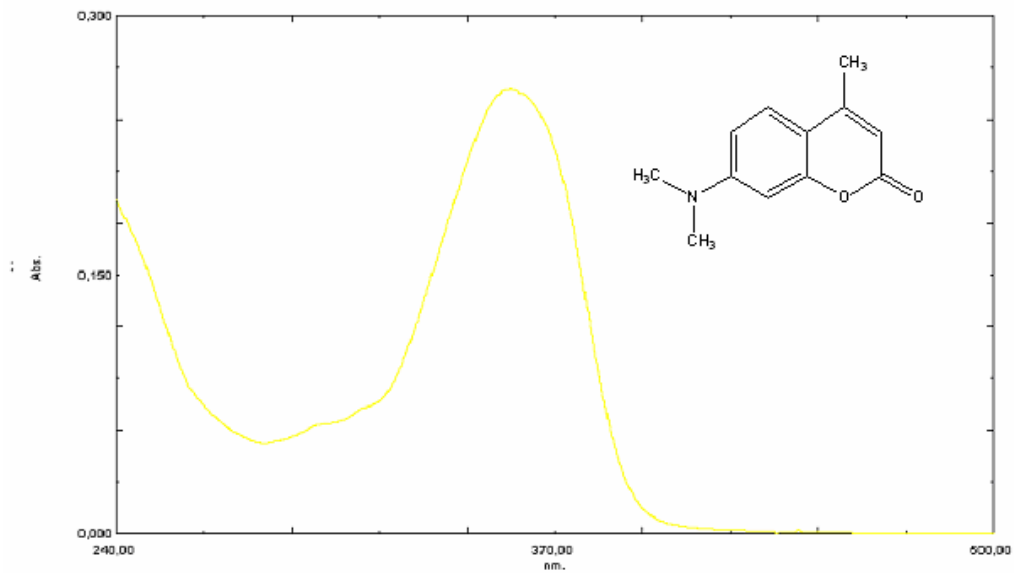
Şekil 3.128 C-17 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



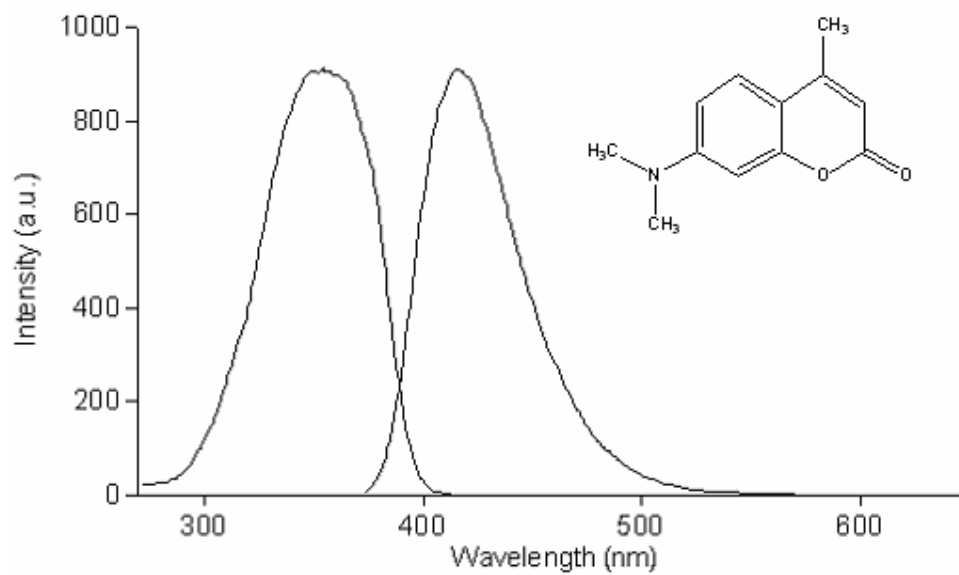
Şekil 3.129 C-18 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



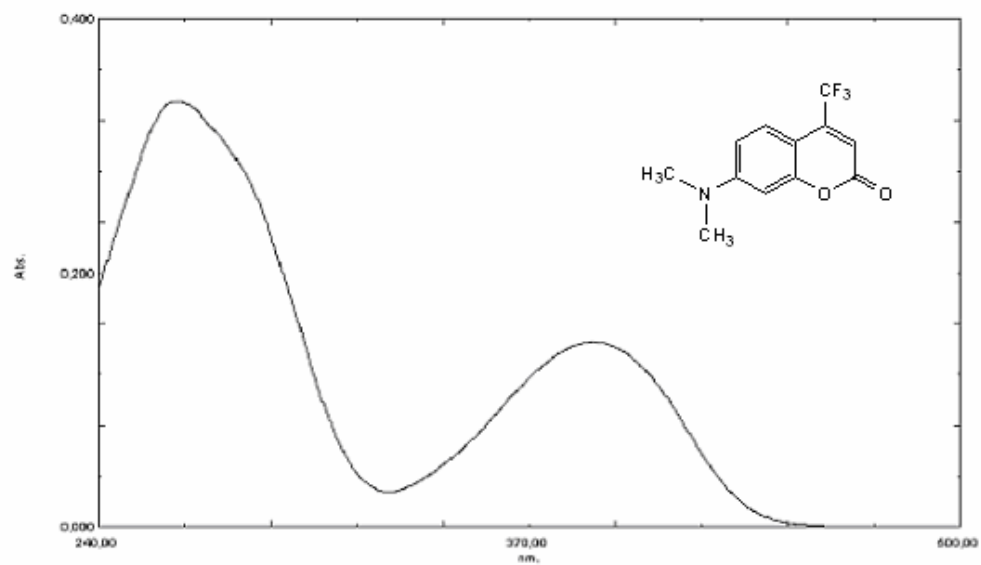
Şekil 3.130 C-18 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



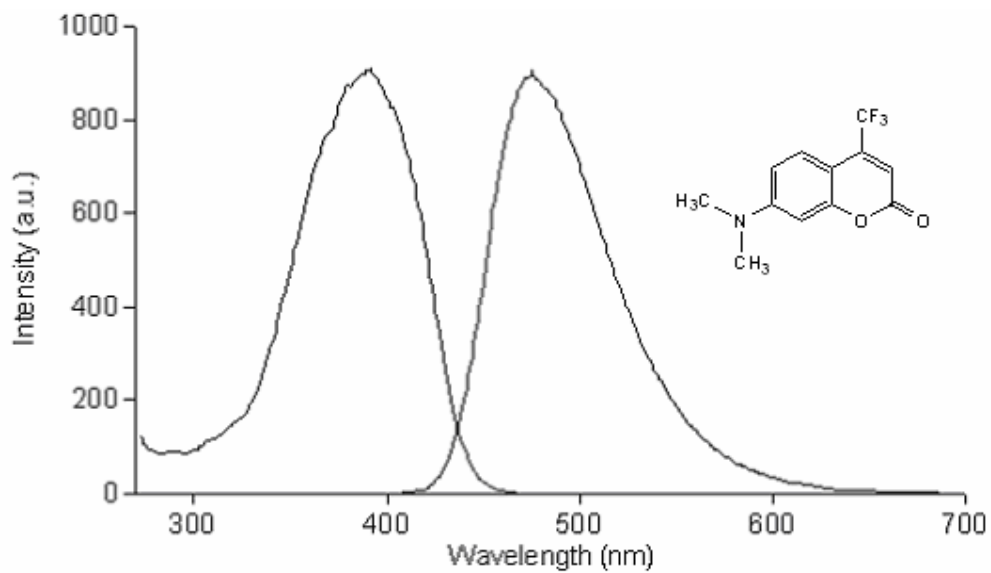
Şekil 3.131 C-19 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.132 C-19 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



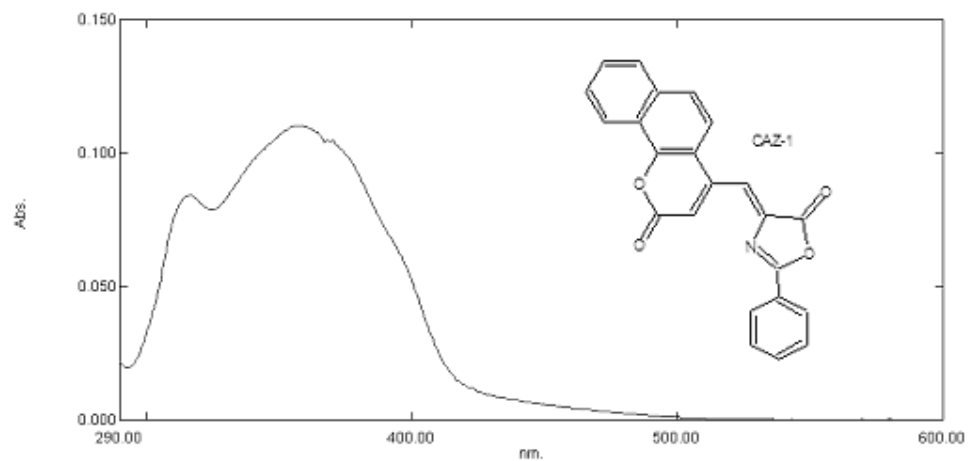
Şekil 3.133 C-20 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



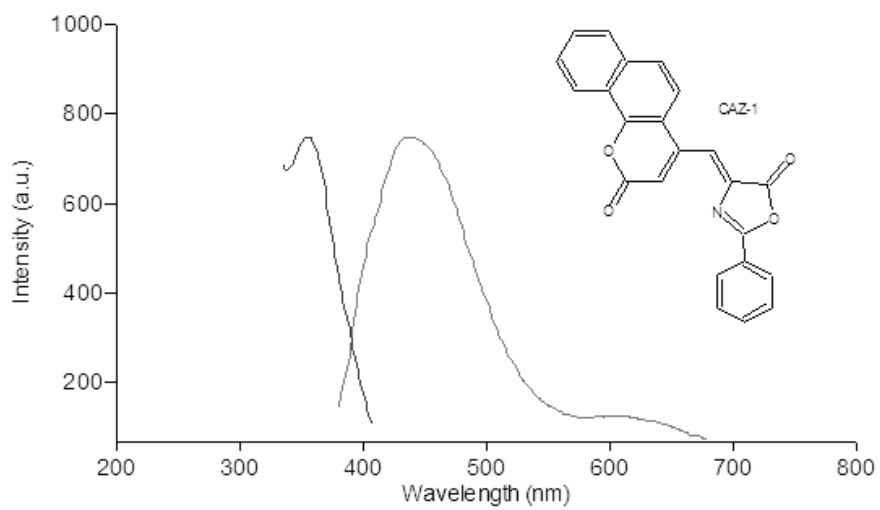
Şekil 3.134 C-20 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

Tablo 3.68 CAZ-1-CAZ-4 türevlerinin asetonitril, kloroform ve tetrahidrofuranda alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm)

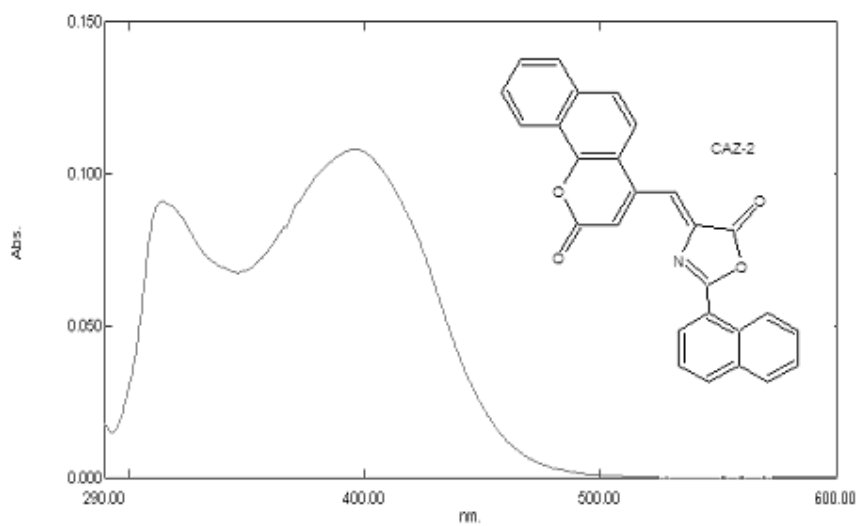
	Asetonitril					Kloroform					Tetrahidrofuranda				
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$	ϵ_{max} ($\times 10^4$)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{emis}}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$	ϵ_{max} ($\times 10^4$)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$	λ_{emis}	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$	ϵ_{max} ($\times 10^4$)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$	λ_{emis}	$\Delta\lambda$
CAZ-1	359	2,4	361	448	89	363	3,2	358	420	57	360	1,7	360	608	248
CAZ-2	396	1,4	-	464	68	413	2,0	421	585	172	400	1,4	397	601	201
CAZ-3	358	1,7	360	570	212	367	3,0	361	544	177	363	1,4	360	561	198
CAZ-4	370	1,7	-	587	217	386	3,0	390	588	202	372	2,0	359	600	228



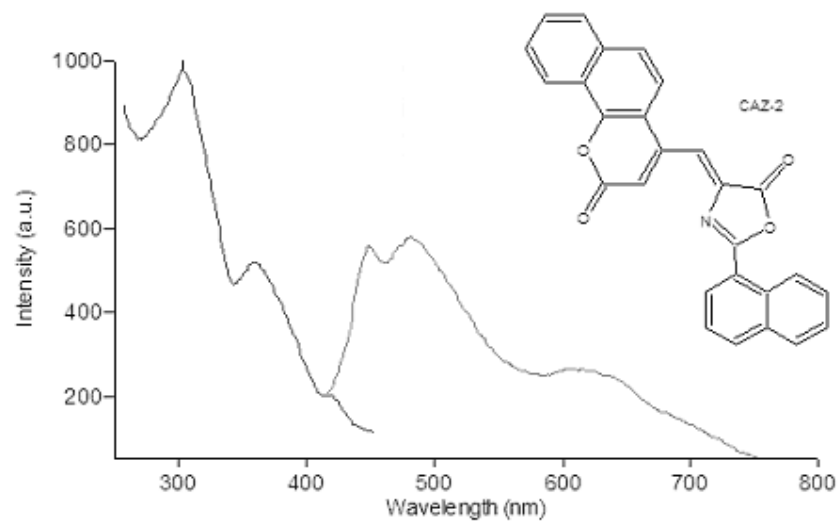
Şekil 3.135 CAZ-1 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



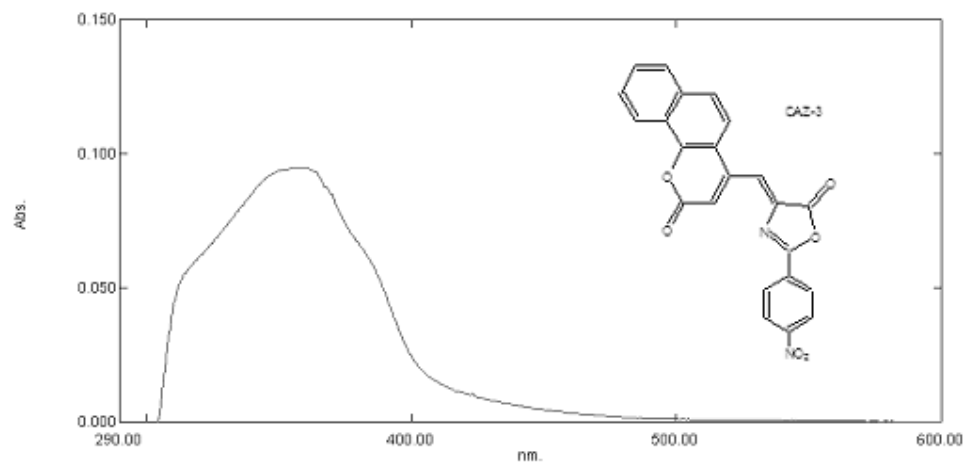
Şekil 3.136 CAZ-1 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



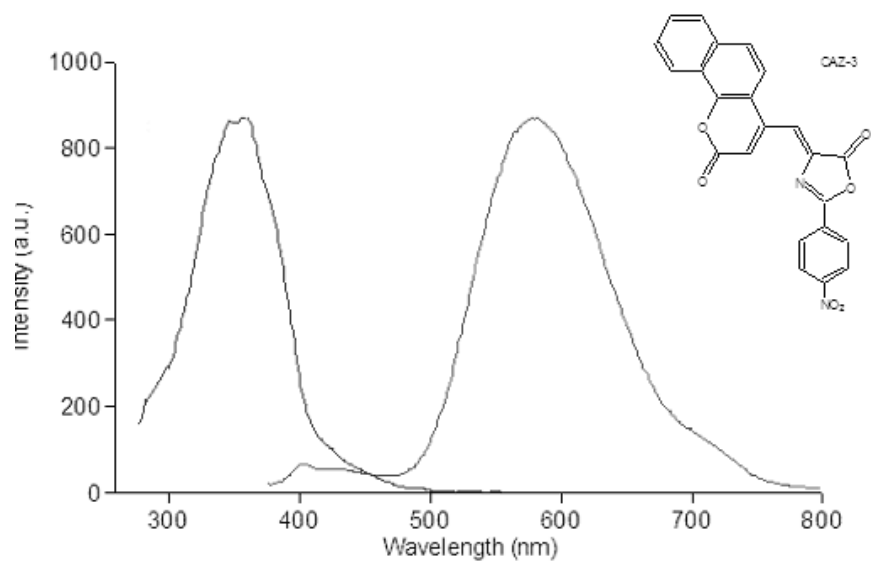
Şekil 3.137 CAZ-2 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



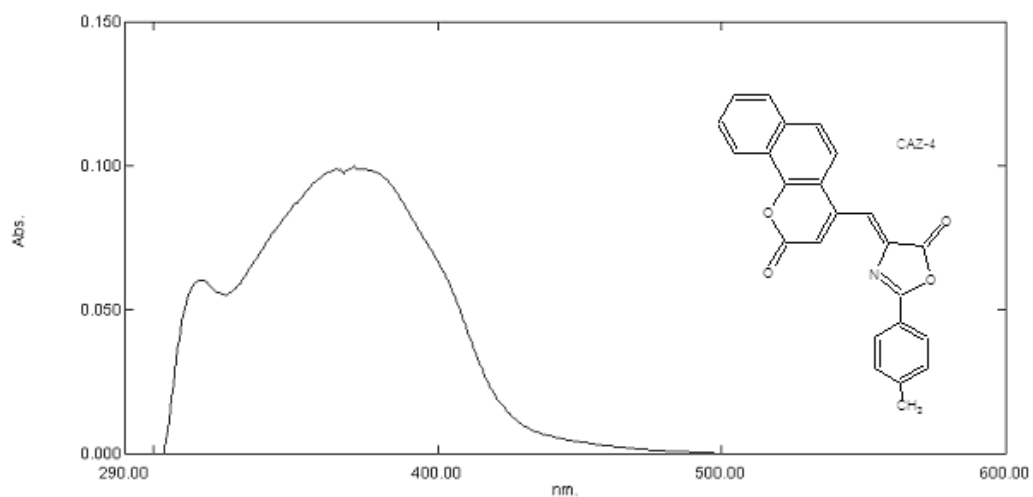
Şekil 3.138 CAZ-2 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



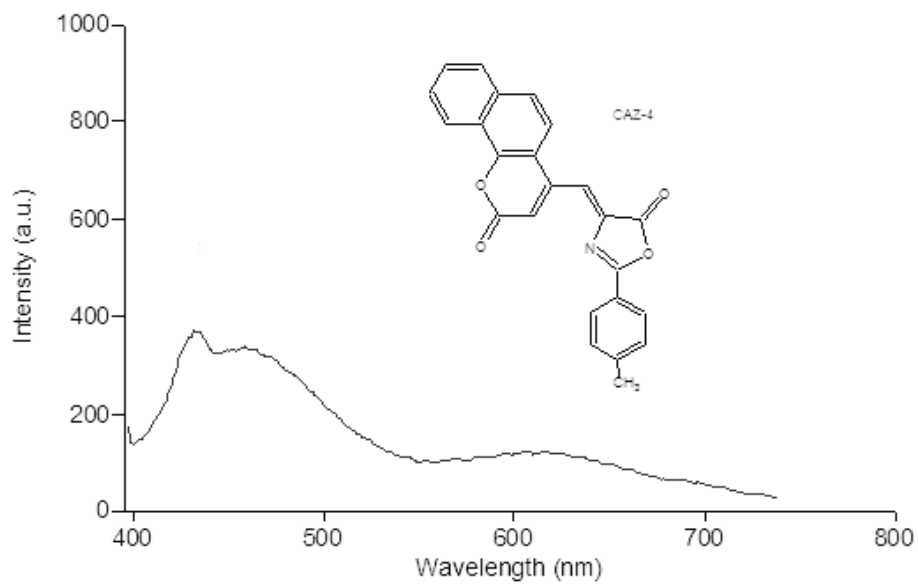
Şekil 3.139 CAZ-3 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



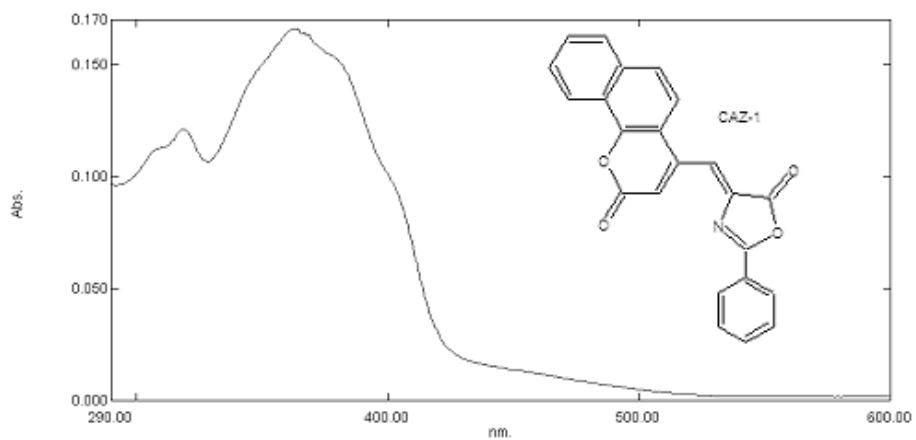
Şekil 3.140 CAZ-3 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



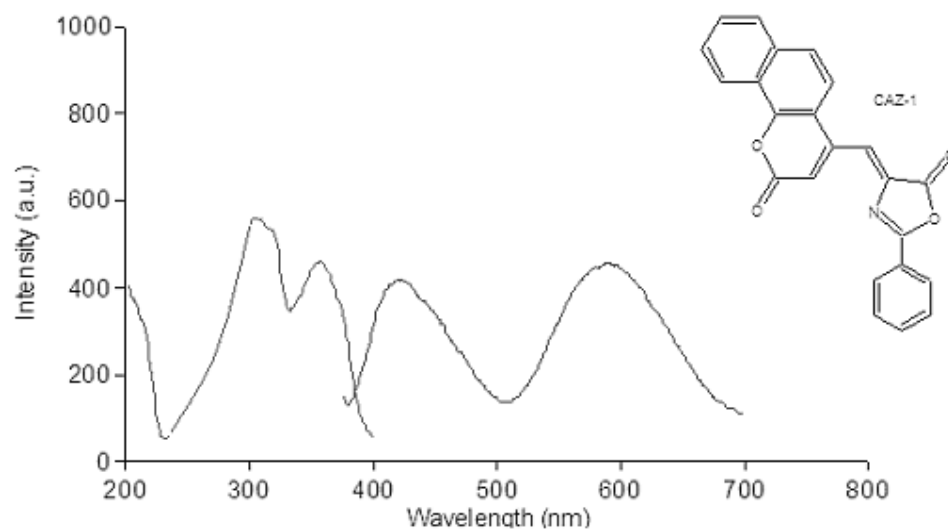
Şekil 3.141 CAZ-4 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



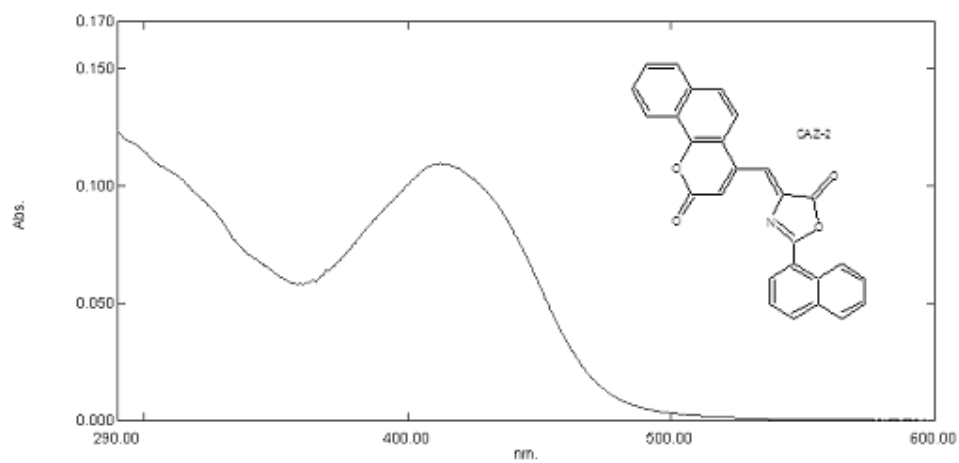
Şekil 3.142 CAZ-4 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



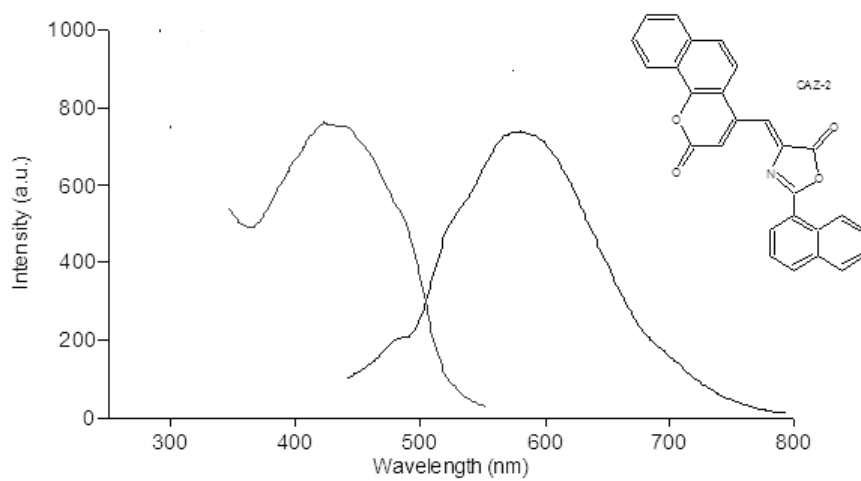
Şekil 3.143 CAZ-1 türevinin kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



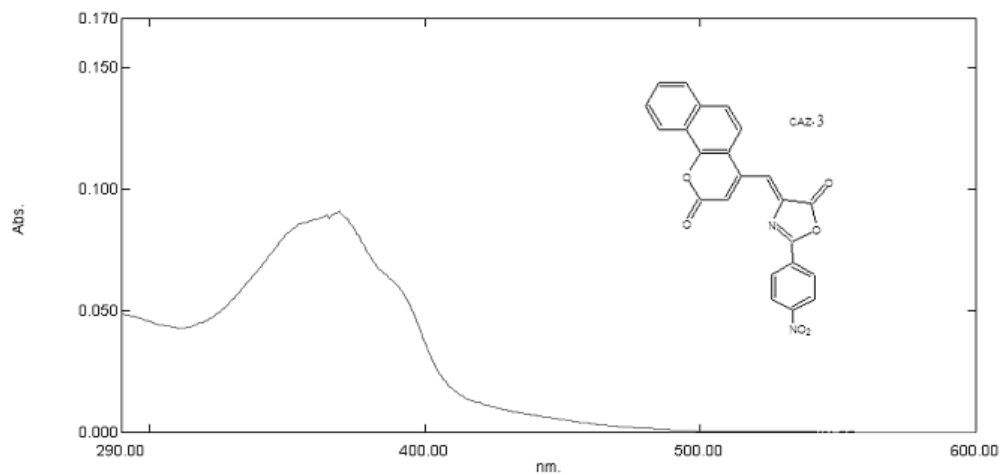
Şekil 3.144 CAZ-1 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



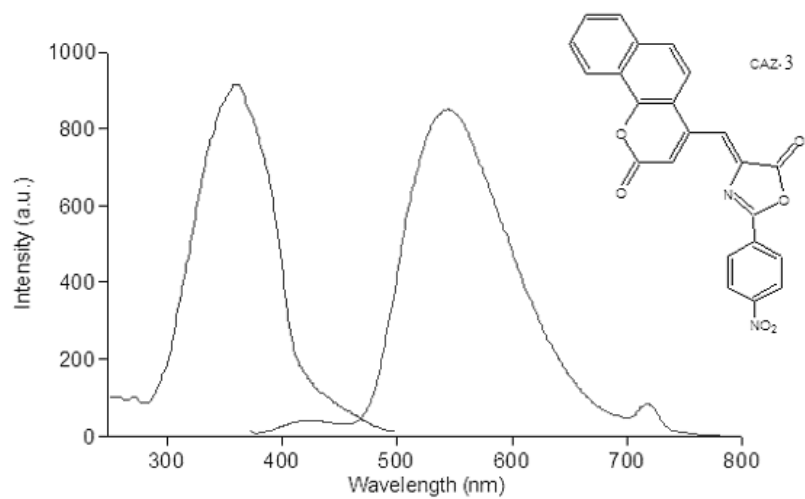
Şekil 3.145 CAZ-2 türevinin kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



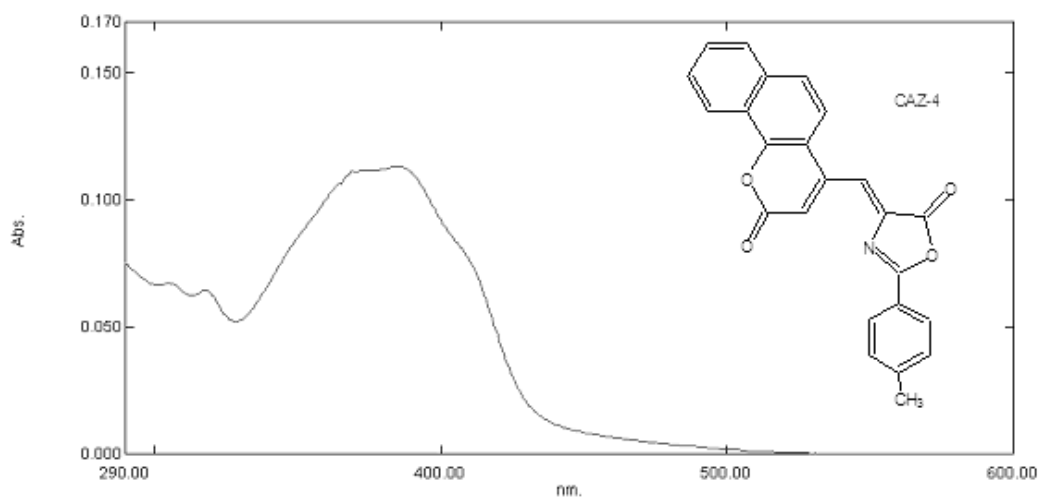
Şekil 3.146 CAZ-2 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



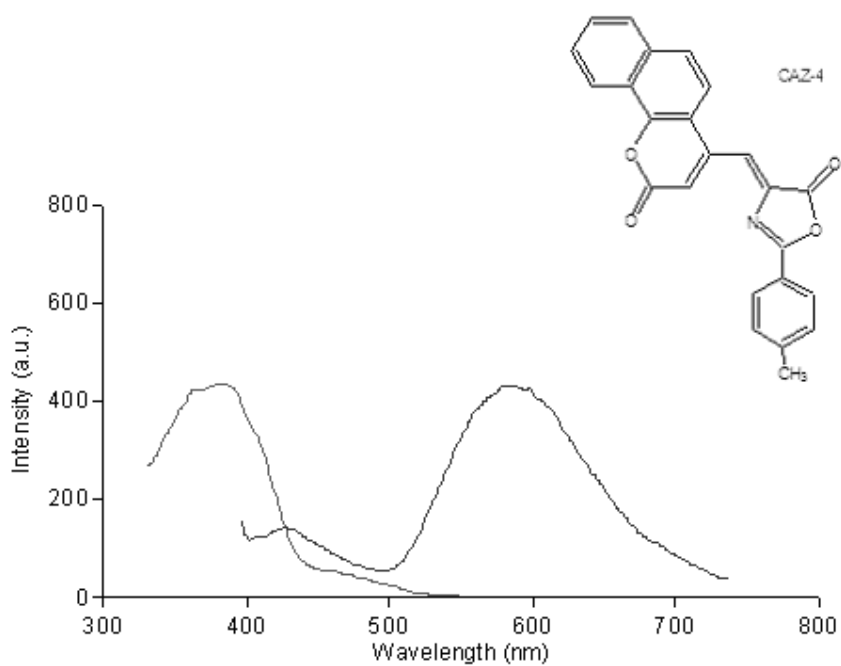
Şekil 3.147 CAZ-3 türevinin kloroform alman içerisinde absorpsiyon spektrumu



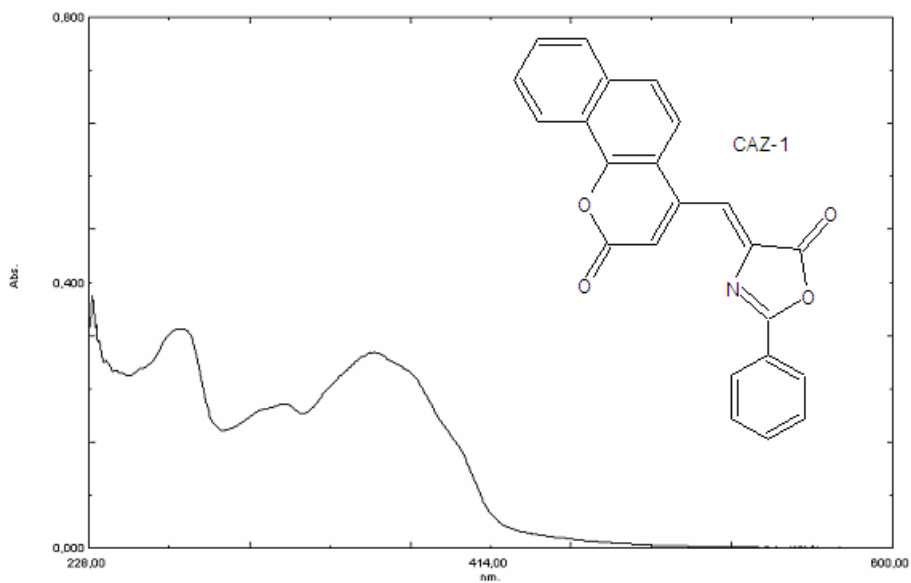
Şekil 3.148 CAZ-3 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



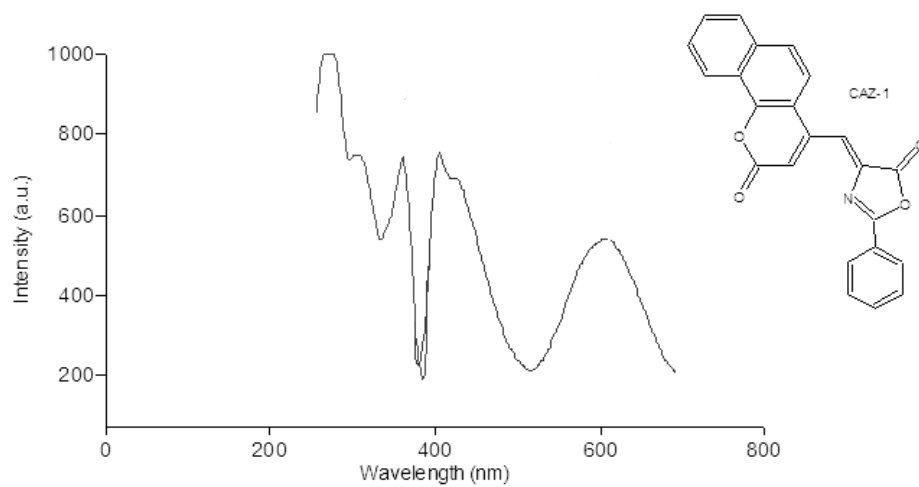
Şekil 3.149 CAZ4 türevinin kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



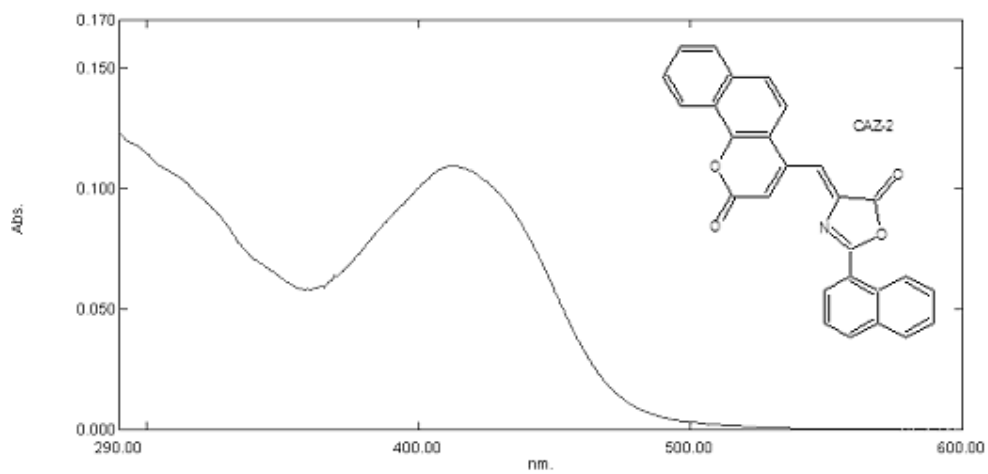
Şekil 3.150 CAZ-4 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



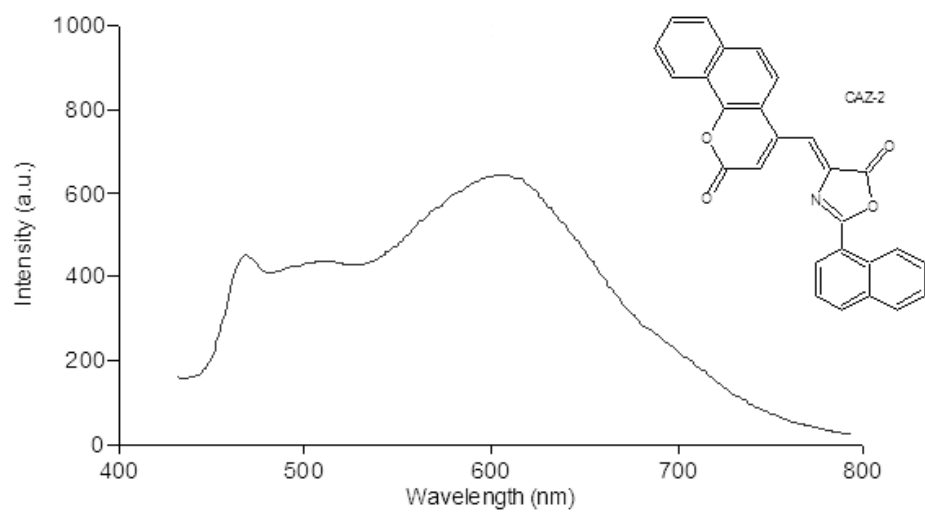
Şekil 3.151 CAZ-1 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



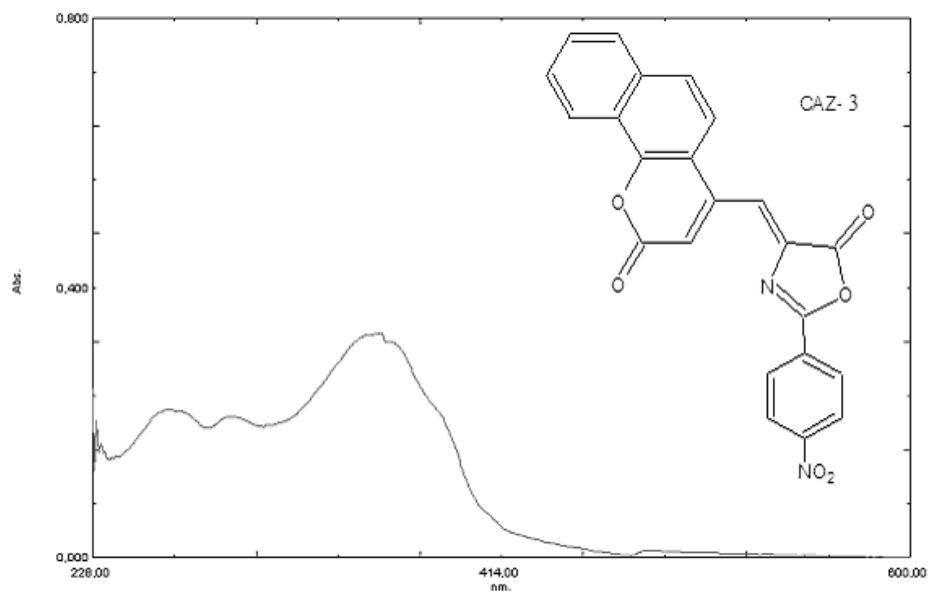
Şekil 3.152 CAZ-1 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



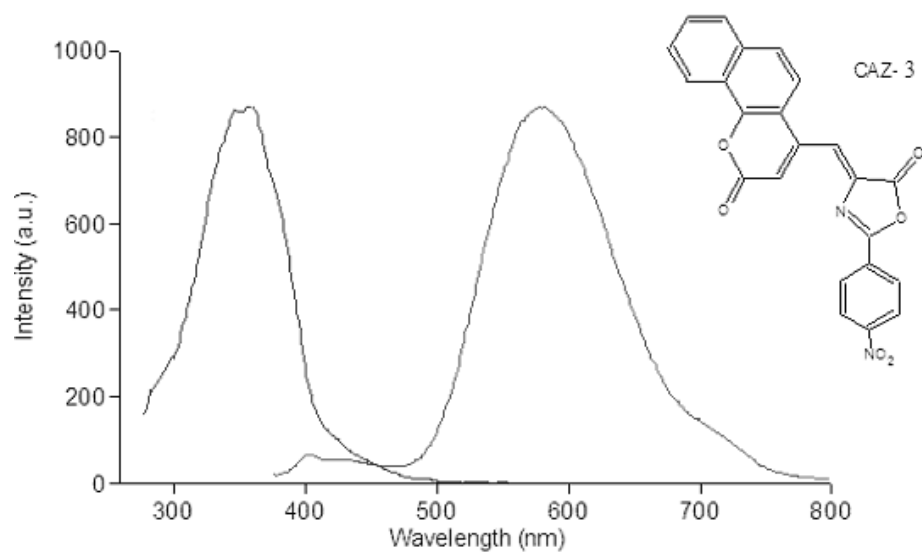
Şekil 3.153 CAZ-2 türevinin tetrahidroforan içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



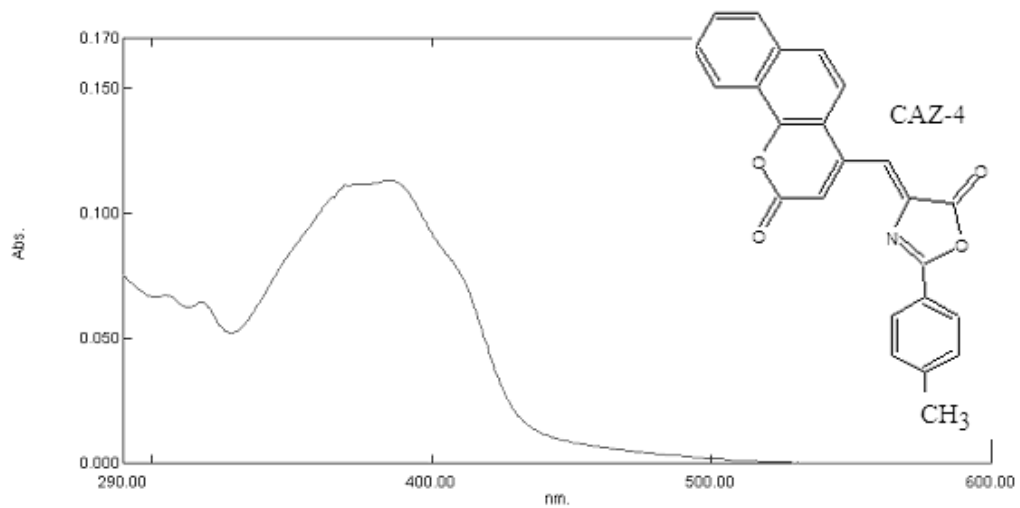
Şekil 3.154 CAZ-2 türevinin tetrahidroforan içerisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



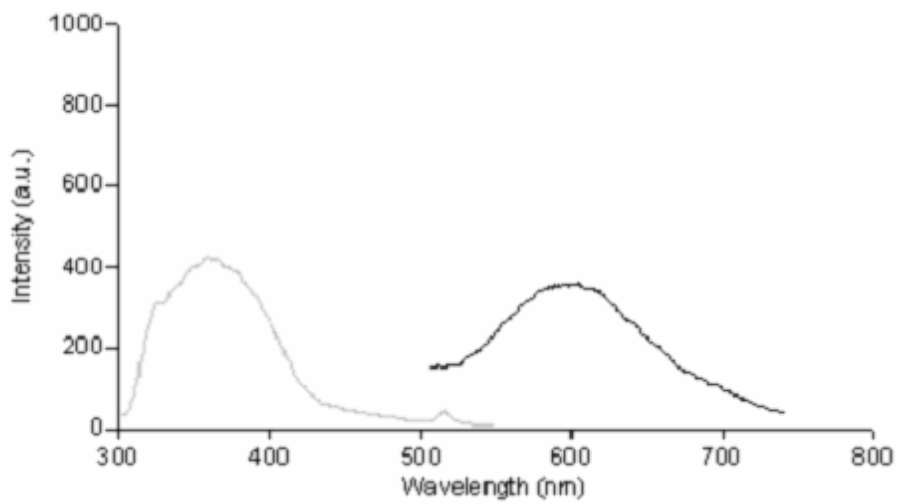
Şekil 3.155 CAZ-3 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.156 CAZ-3 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil 3.157 CAZ-4 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.158 CAZ-4 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu

3.4.2 Sentezlenen Kumarin Azlakton Türevlerinin (CAZ-5-CAZ-8) Farklı Çözücülerde Alınan UV-Vis Absorpsiyon Emisyon-Eksitasyon Çalışmaları

Bir floroforun quantum verimini belirlemenin en kolay yolu quantum verimi bilinen bir standart ile karşılaştırmadır (Lakowicz, 1999).

Kuantum verimini belirlemek için kullanılan formül aşağıdaki gibidir:

$$\Phi_f = \Phi_{st} \frac{I}{I_{st}} \frac{A_{st} \cdot n^2}{A \cdot n_{st}^2}$$

Φ_f : Örnek molekülün kuantum verimi

Φ_{st} : Standartın kuantum verimi

I_{st} : Standartın integre emisyonu

I : Örnek molekülün integre emisyonu

A_{st} : Standartın absorpsiyonu

A : Örnek molekülün absorpsiyonu

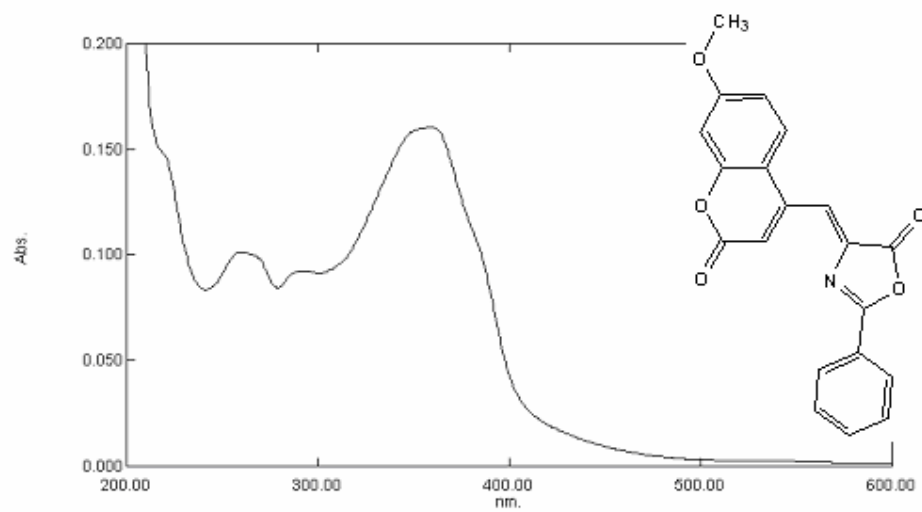
n : Örnek molekülün kırılma indisi

n_{st} : Standartın kırılma indisi

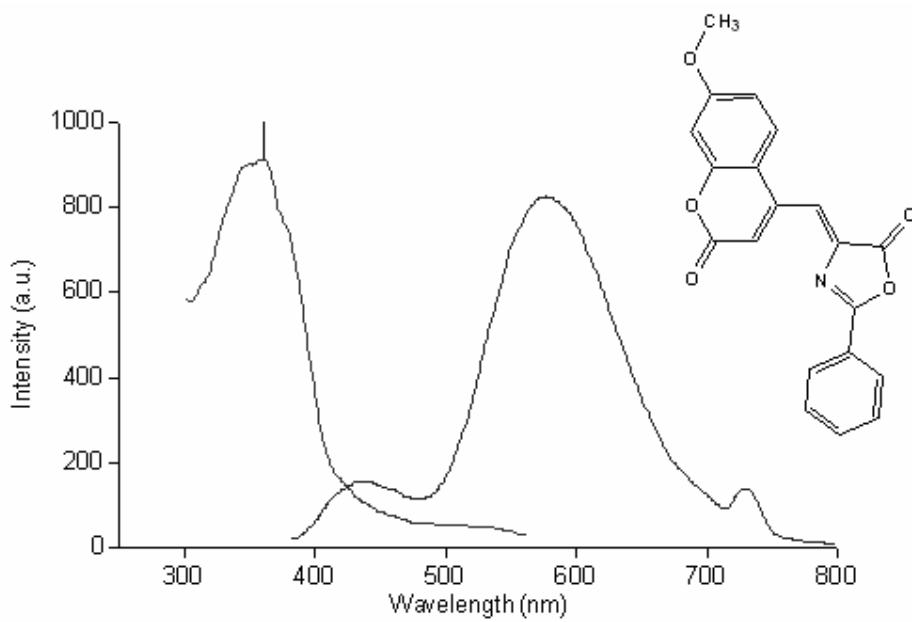
Fluoresans quantum verimleri 1-hidroksipiren-3,6,8-trisülfonat (HPTS) standardı kullanılarak belirlenmiştir. HPTS standartının kuantum verimi =1'dir. HPTS'nin asidik sulu çözeltide $\lambda_{ex}=400$ nm, bazik sulu çözeltide $\lambda_{ex}=470$ nm'dir. Bizim türevlerimize asidik çözeltideki uyarma dalga boyu uygun olduğu için tüm türevler için 400 nm kullanılmıştır.

Tablo 3.69 CAZ-5 Türevinin asetonitril, tetrahidrafuran, ksilen, toluen, kloroform, dimetilformamid, diklorometan, asetonitril asetonitril içerisinde alınmış absorpsiyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm)

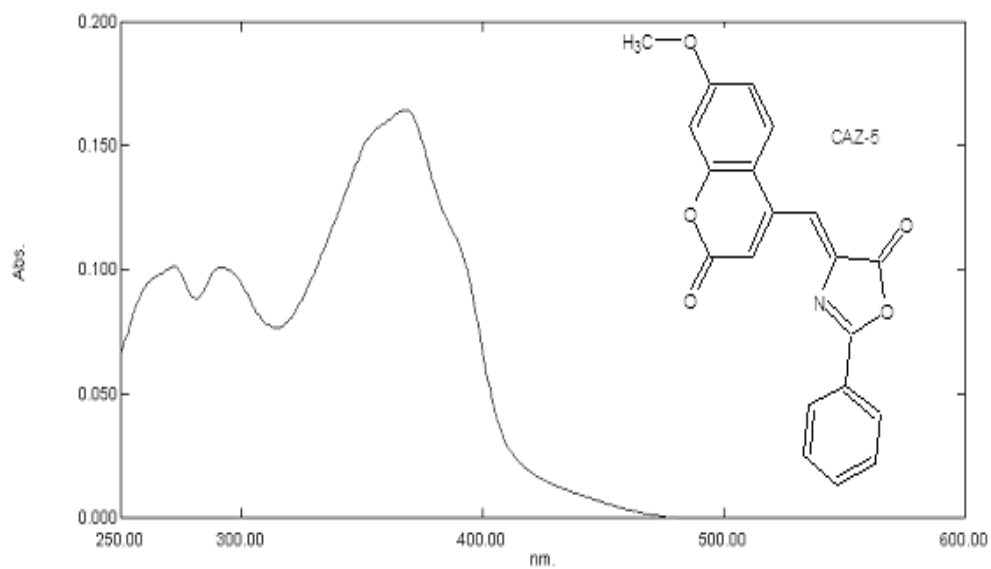
		$\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$	$\epsilon_{\text{max}}(\times 10^4)$	λ_{uyarma}	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{emis}}$	$\Delta\lambda$	ϕ_f
CAZ-5	Asetonitril	357	0,8	370	365	577	220	0,13
	Kloroform	377	0,3	365	377	530	153	
	Toluen	365	1,1	375	362	540	175	
	Ksilen	368	1,0	380	361	537	179	
	Dimetilformamid	326	1,1	345	347	422	96	
	Tetrahidrofuran	365	2,7	370	365	560	195	0,17
	Diklorometan	366	4,4	380	361	555	189	0,19



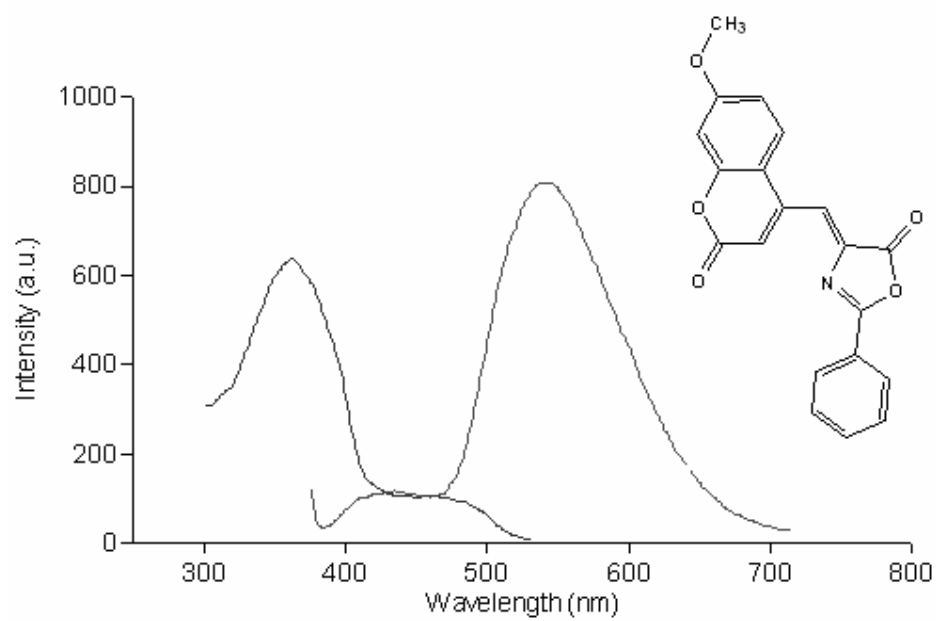
Şekil 3.159 CAZ-5 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



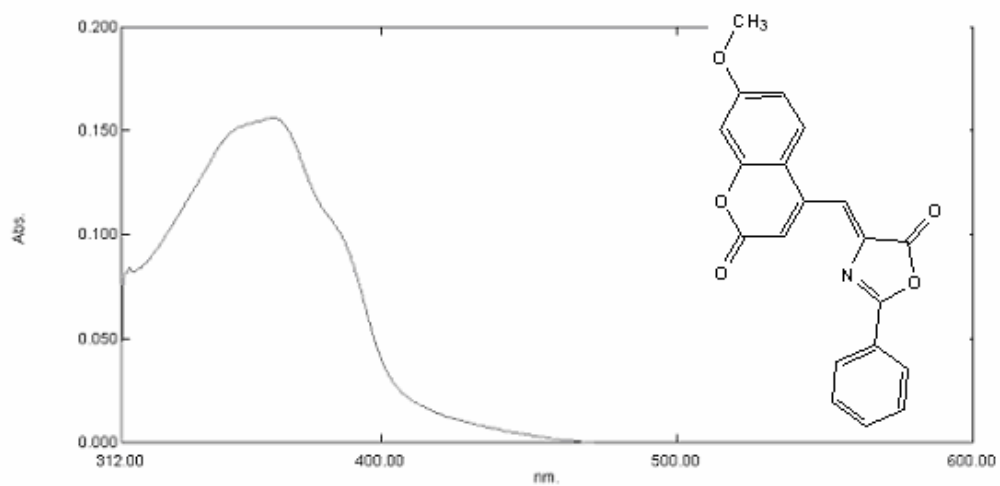
Şekil 3.160 CAZ-5 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



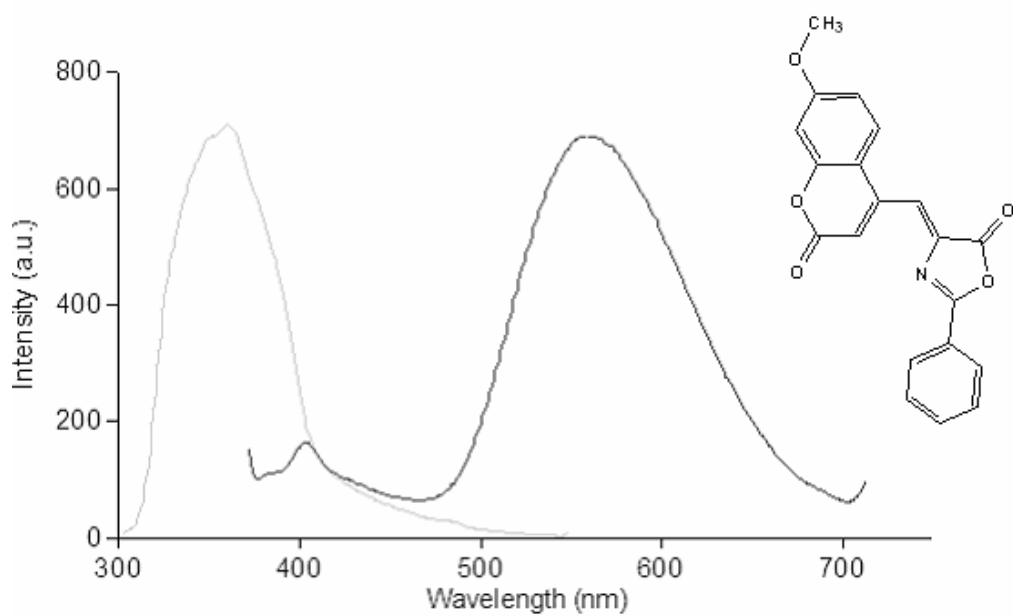
Şekil 3.161 CAZ-5 türevinin kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



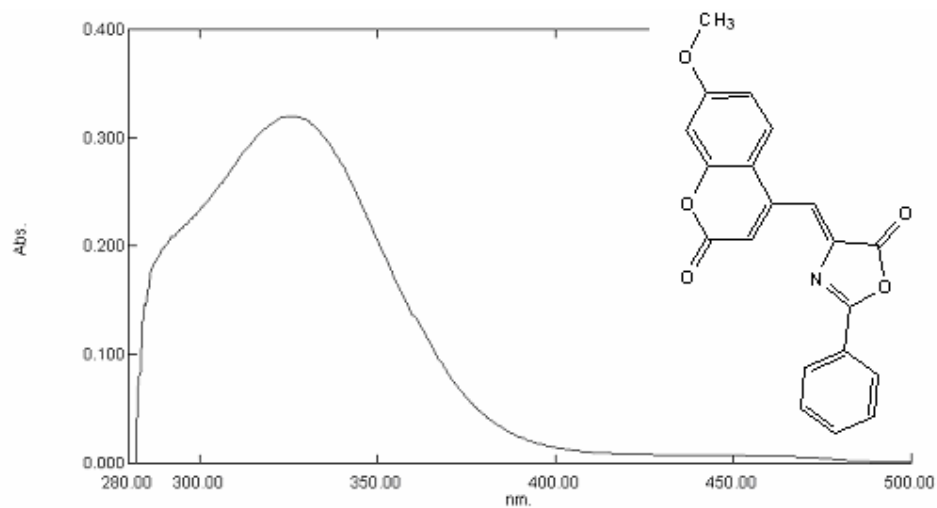
Şekil 3.162 CAZ-5 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



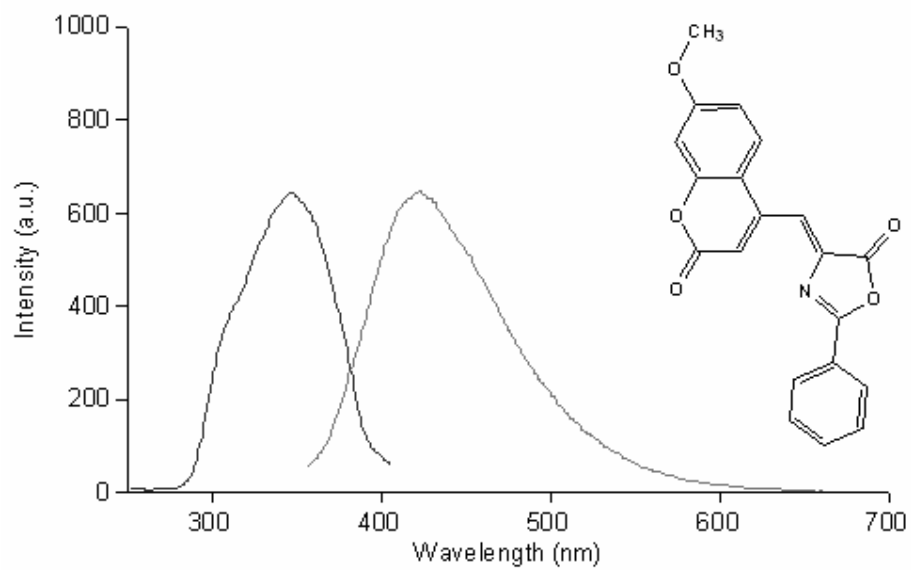
Şekil 3.163 CAZ-5 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



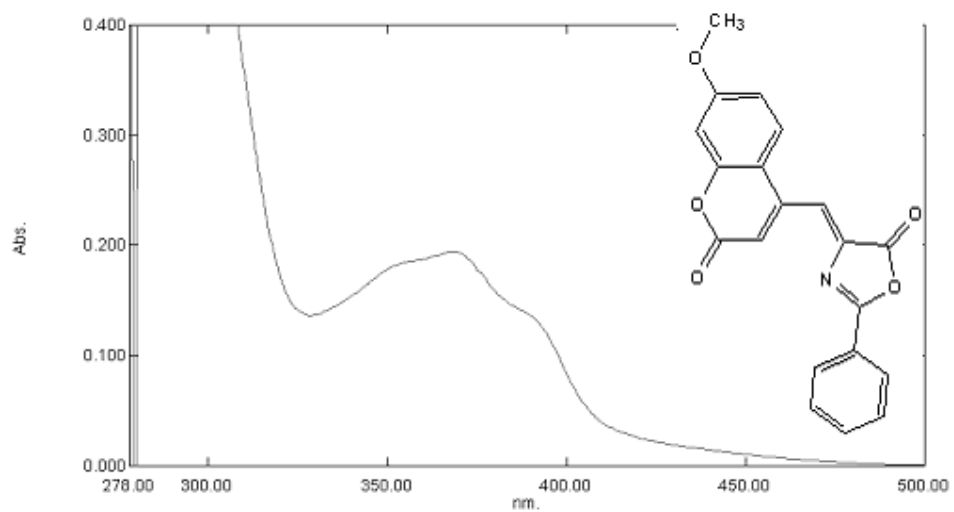
Şekil 3.164 CAZ-5 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



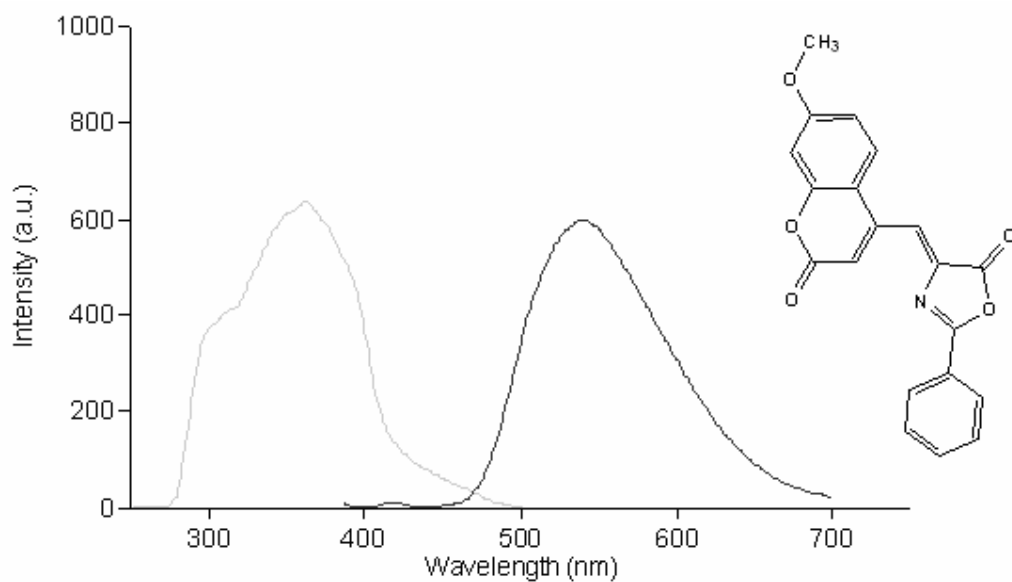
Şekil 3.165 CAZ-5 türevinin dimetilformamid içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



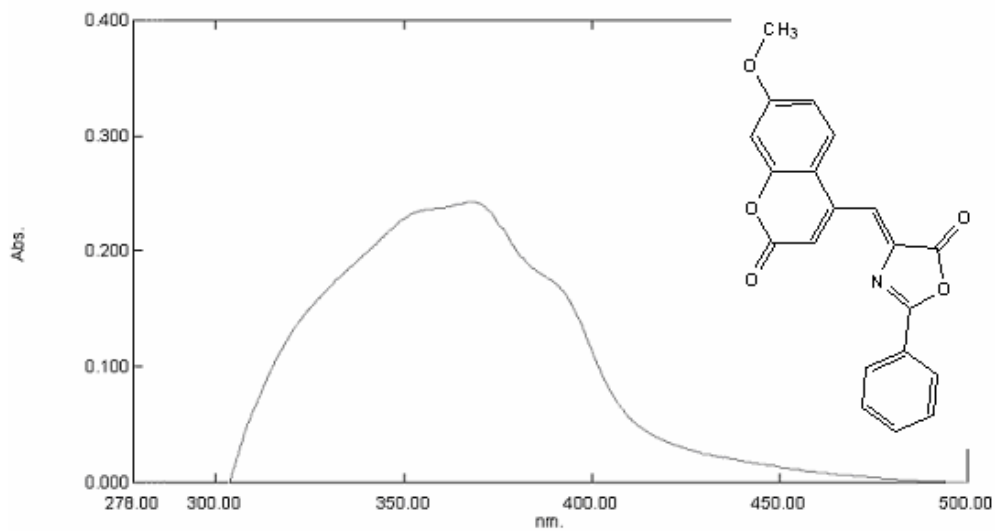
Şekil 3.166 CAZ-5 türevinin dimetilformamid içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



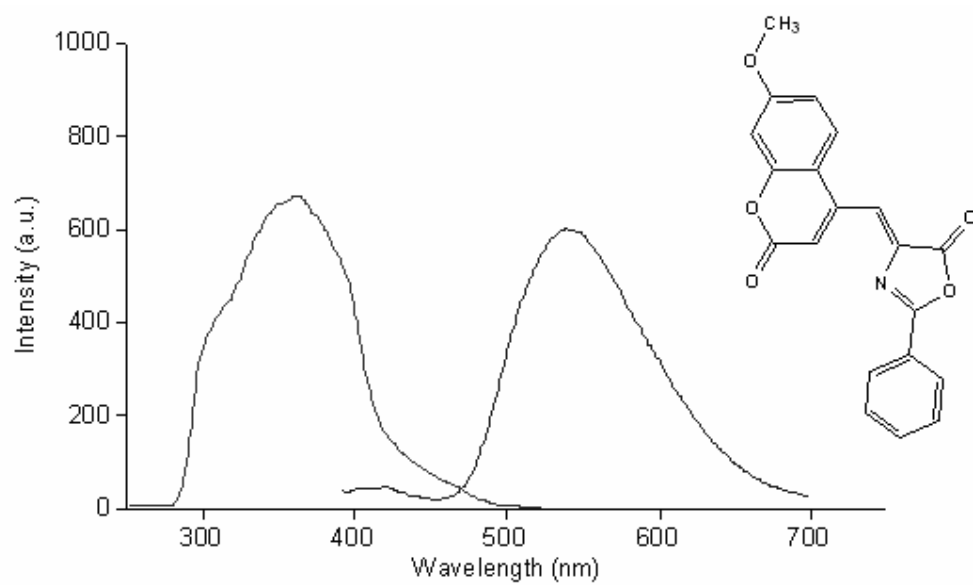
Şekil 3.167 CAZ-5 türevinin toluen içinde içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



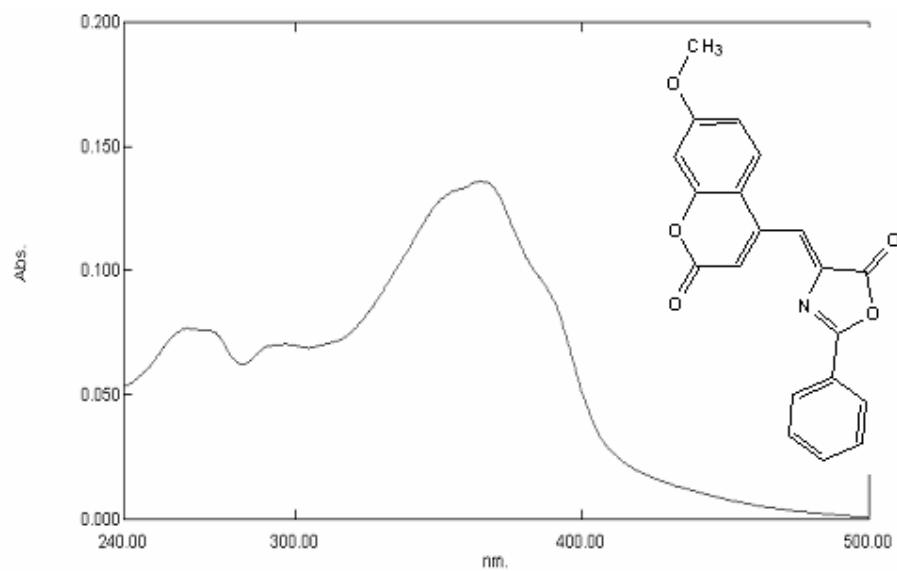
Şekil 3.168 CAZ-5 türevinin toluen içinde içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



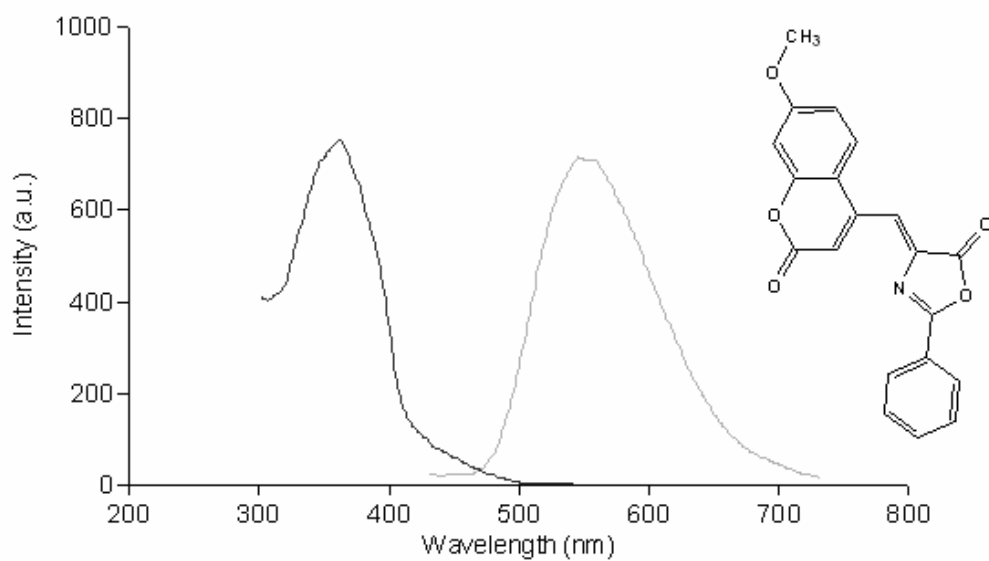
Şekil 3.169 CAZ-5 türevinin ksilen içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.170 CAZ-5 türevinin ksilen içerisinde alınan n emisyon-eksitasyon spektrumları



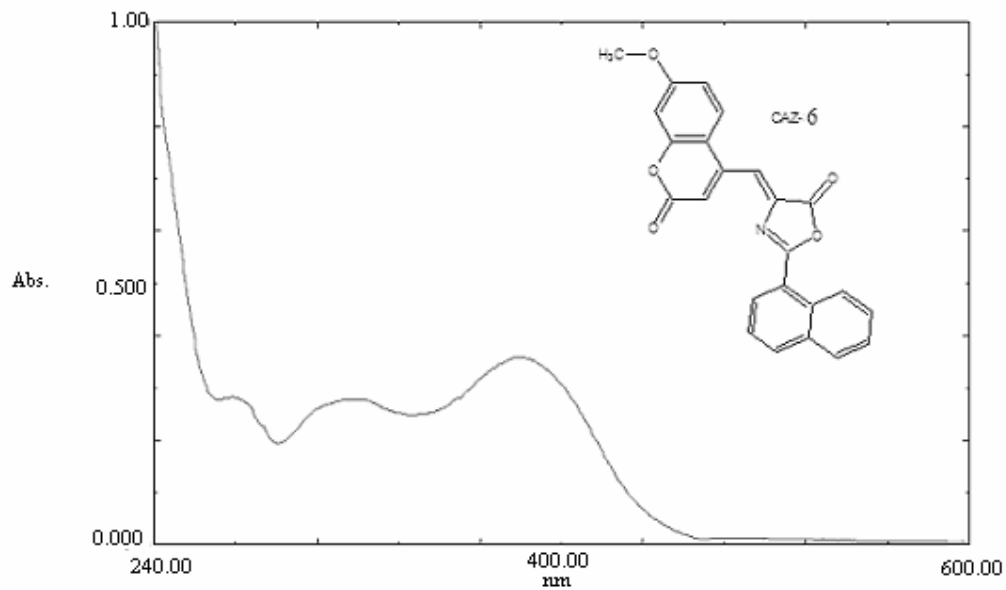
Şekil 3.171 CAZ-5 türevinin diklorometan içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



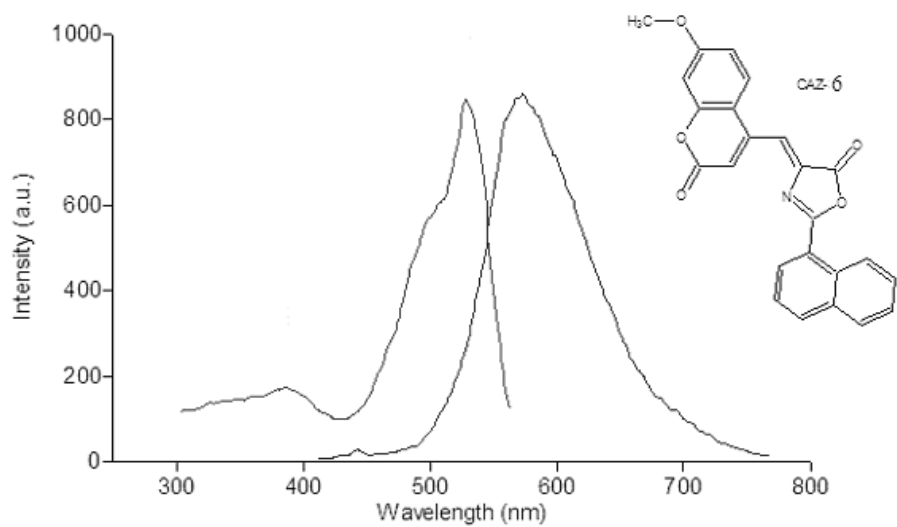
Şekil 3.172 CAZ-5 türevinin diklorometan içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.70 CAZ-6 Türevinin asetonitril, tetrahidrafuran, ksilen, toluen, kloroform, dimetilformamid, diklorometan, asetonitril içerisinde alınmış absorpsiyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm)

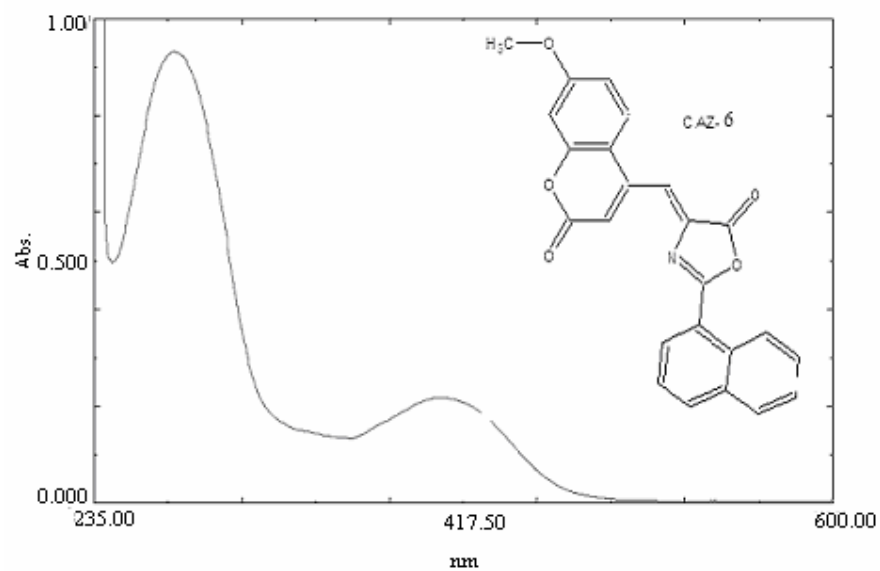
		$\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$	$\epsilon_{\text{max}}(\times 10^4)$	λ_{uyarma}	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{emis}}$	$\Delta\lambda$	ϕ_{f}
CAZ-6	Asetonitril	391	2,2	390	520	570	179	0,22
	Kloroform	408	1,8	390	415	570	162	
	Toluen	402	1,0	400	405	545	143	
	Ksilen	401	3,4	400	410	545	144	
	Dimetilformamid	312	5,8	340	345	423	111	
	Tetrahidrofuran	393	1,5	345	391	592	199	0,39
	Diklorometan	400	1,5	400	400	577	177	0,67



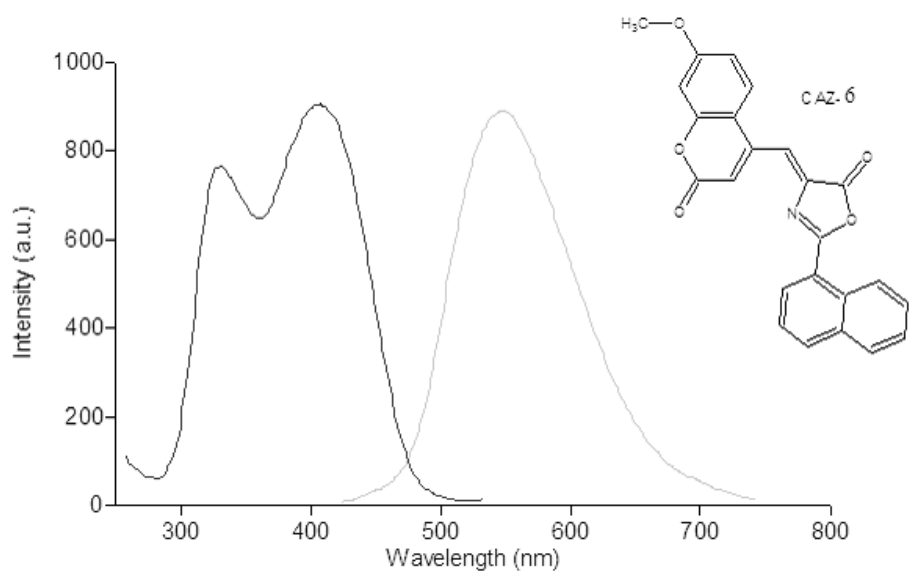
Şekil 3.173 CAZ-6 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



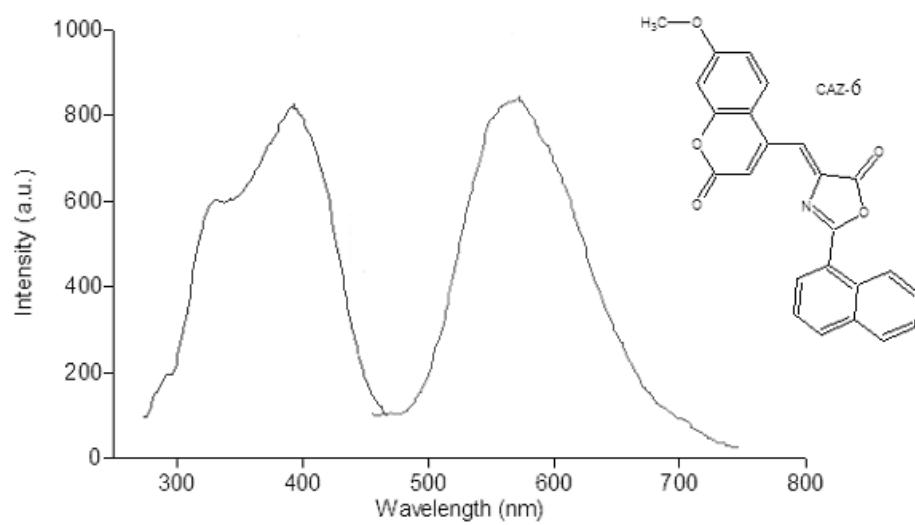
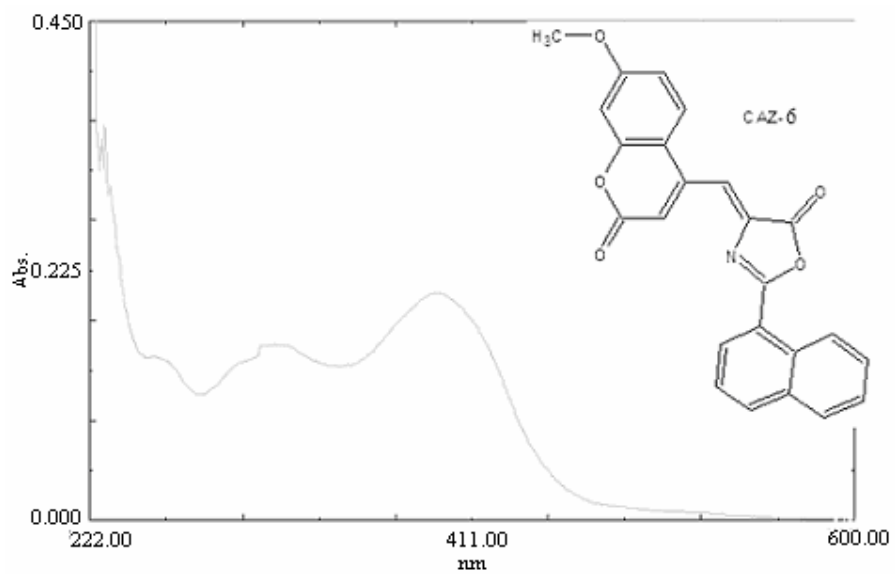
Şekil 3.174 CAZ-6 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

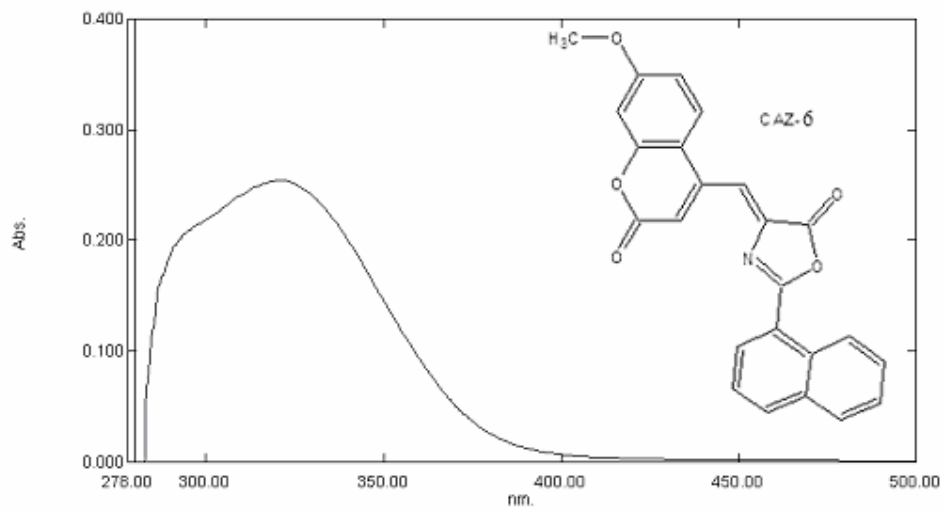


Şekil 3.175 CAZ-6 türevinin kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

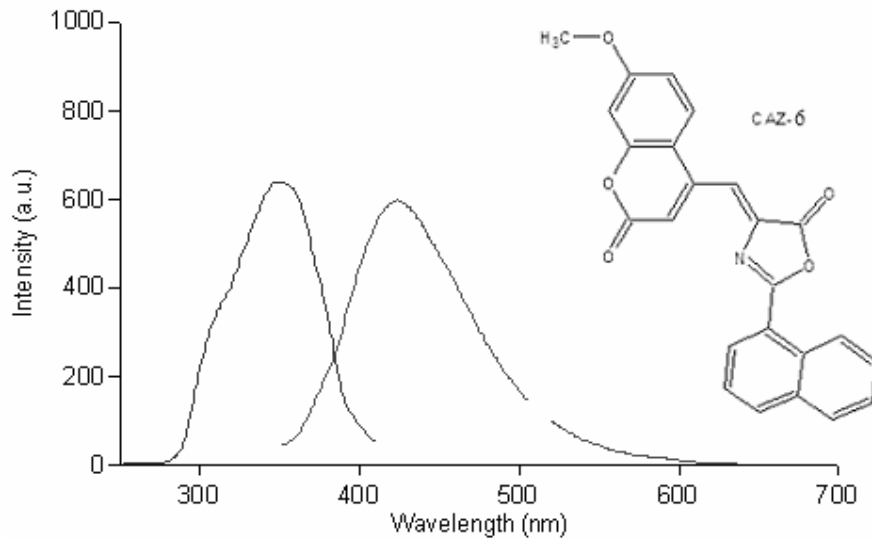


Şekil 3.176 CAZ-6 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

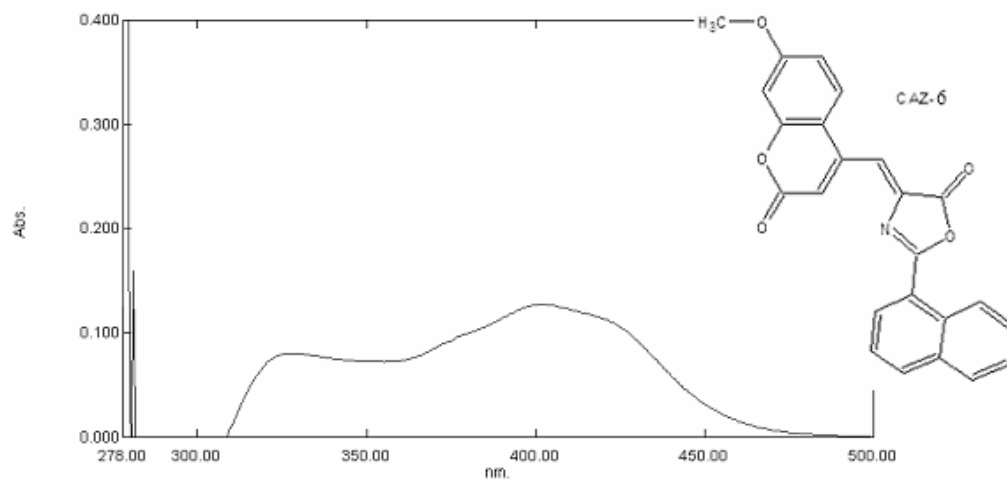




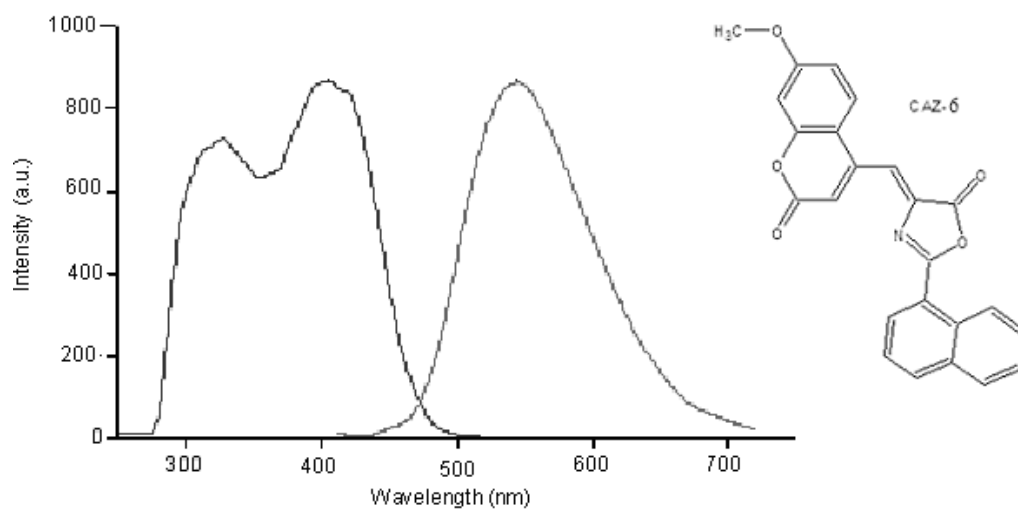
Şekil 3.179 CAZ-6 türevinin dimetilformamid içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



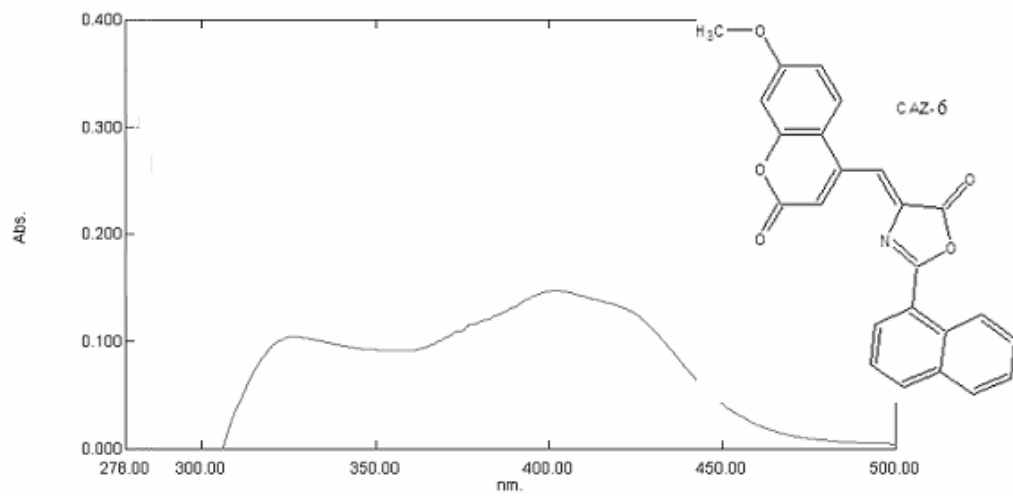
Şekil 3.180 CAZ-6 türevinin dimetilformamid içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



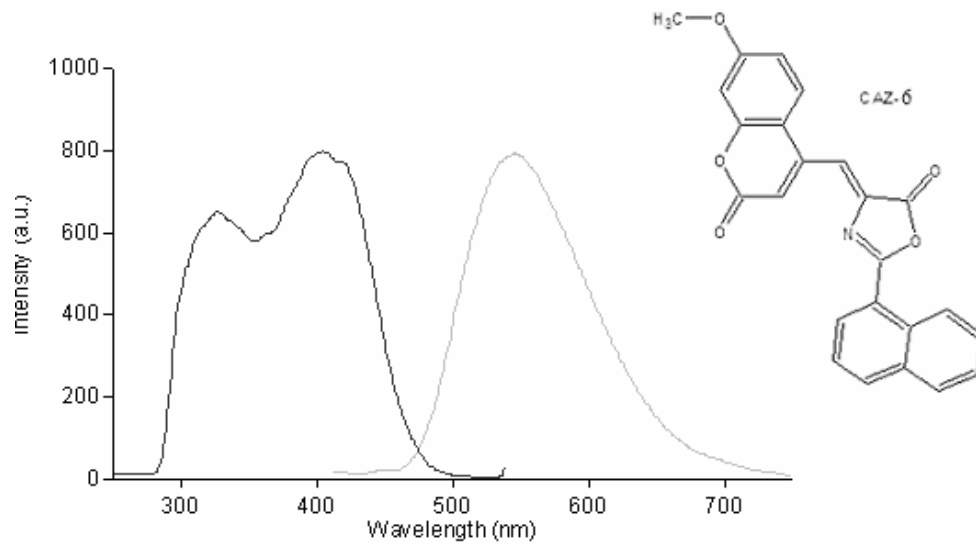
Şekil 3.181 CAZ-6 türevinin toluen içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



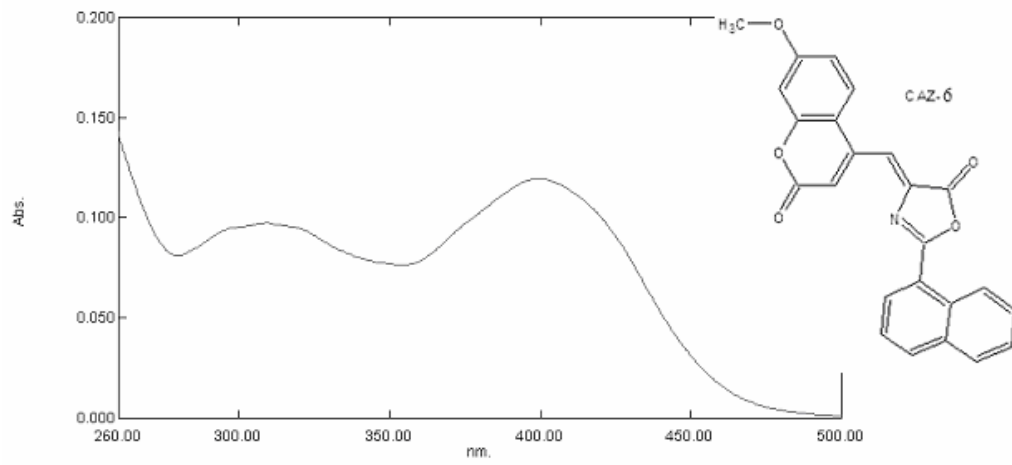
Şekil 3.182 CAZ-6 türevinin toluen içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



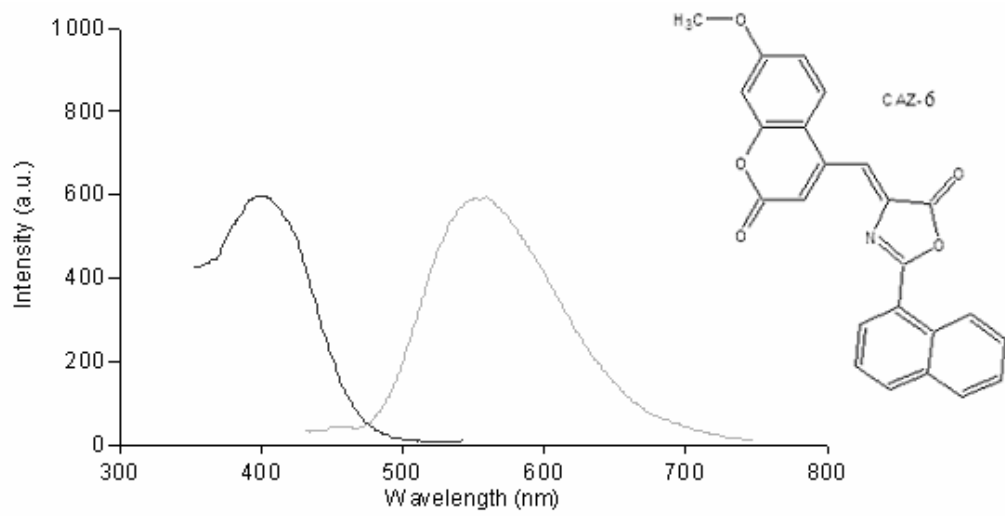
Şekil 3.183 CAZ-6 türevinin ksilen içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.184 CAZ-6 türevinin ksilen içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



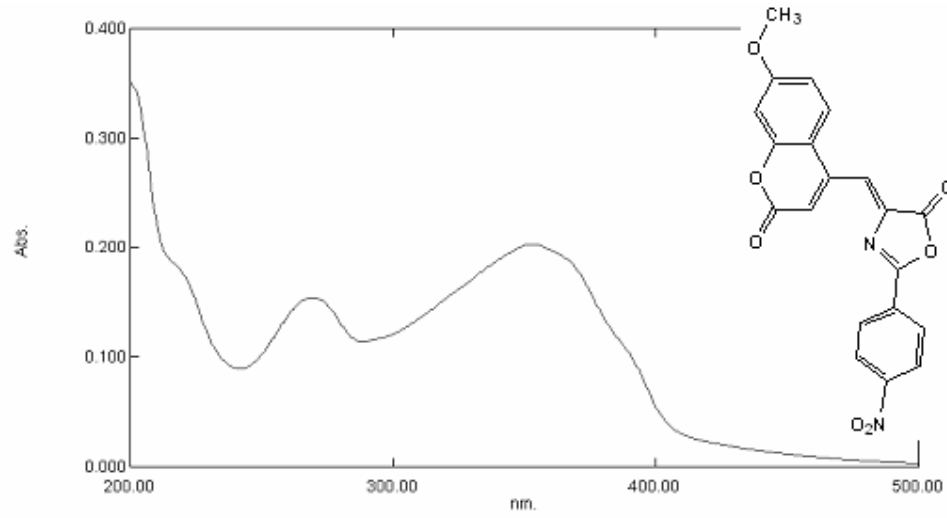
Şekil 3.185 CAZ-6 türevinin diklorometan içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



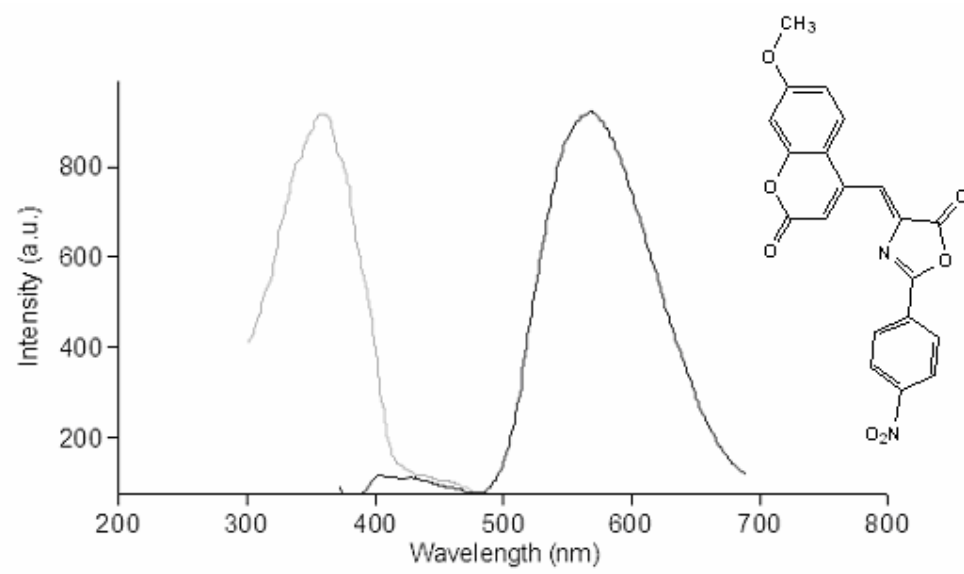
Şekil 3.186 CAZ-6 türevinin diklorometan içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.71 CAZ-7 Türevinin asetonitril, tetrahidrafuran, kısılen, toluen, kloroform, dimetilformamid, diklorometan içerisinde alınmış absorpsiyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm)

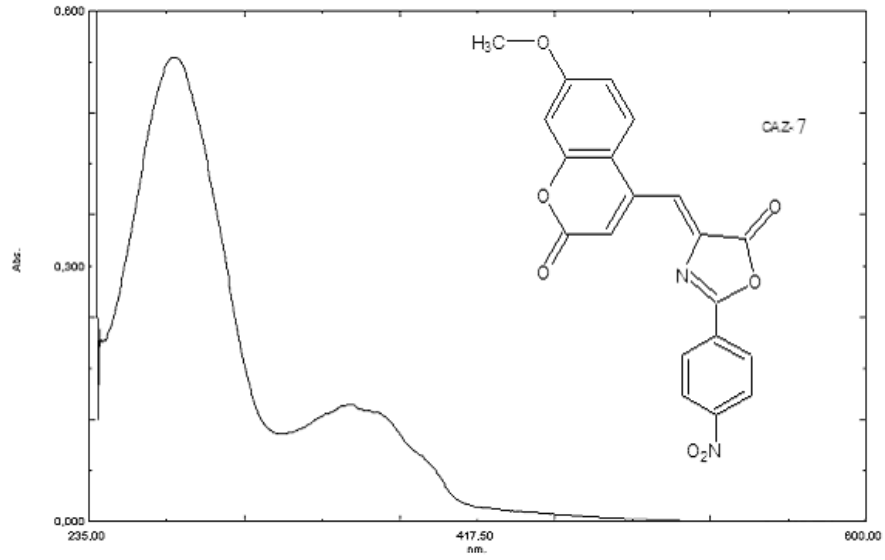
		$\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$	$\epsilon_{\text{max}}(\times 10^4)$	λ_{uyarma}	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{emis}}$	$\Delta\lambda$	ϕ_{f}
CAZ-7	Asetonitril	352	1,5	365	360	570	218	0,05
	Kloroform	360	1,4	365	300	566	206	
	Toluen	358	3,2	385	361	564	203	
	Ksilen	357	1,2	385	361	565	204	
	Dimetilformamid	323	5,6	320	325	422	97	
	Tetrahidrofuran	371	1,5	365	355	597	242	0,07
	Diklorometan	356	1,2	380	361	583	222	0,06



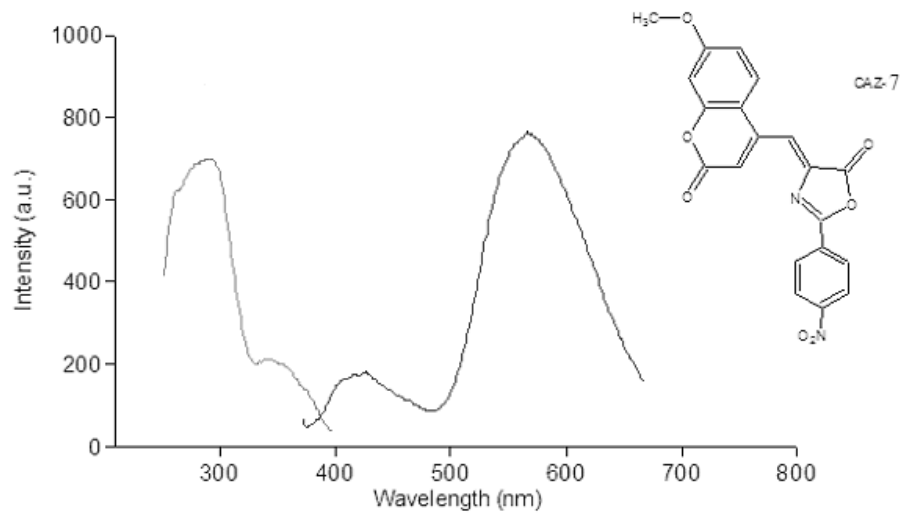
Şekil 3.187 CAZ-7 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



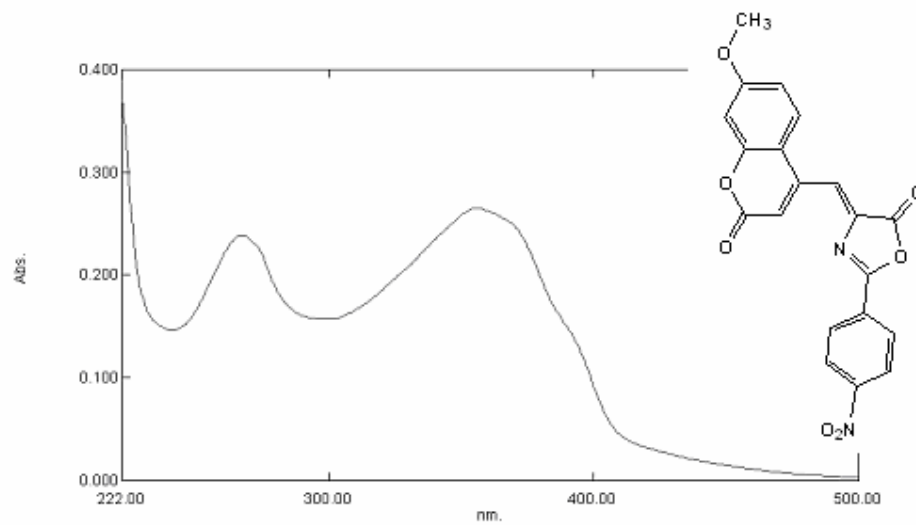
Şekil 3.188 CAZ-7 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



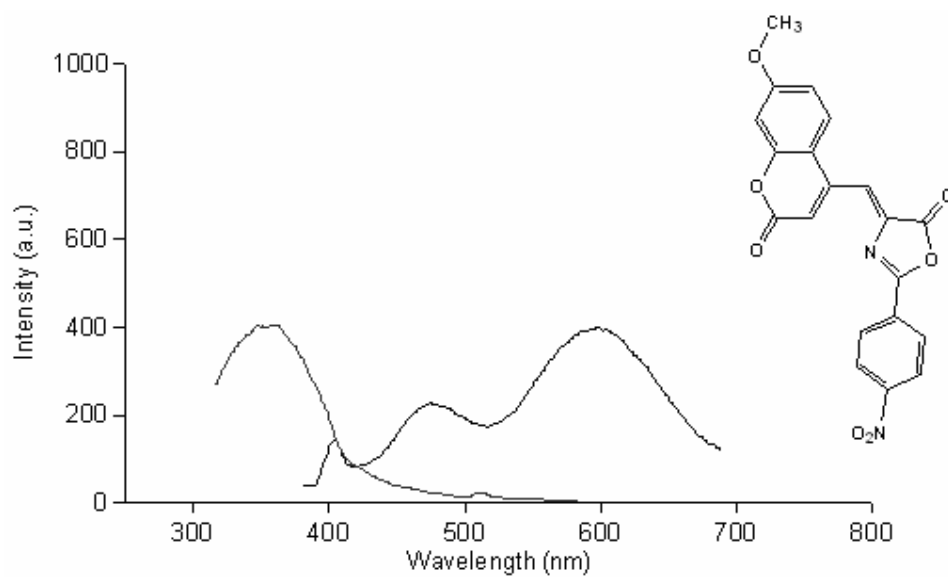
Şekil 3.189 CAZ-7 türevinin kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



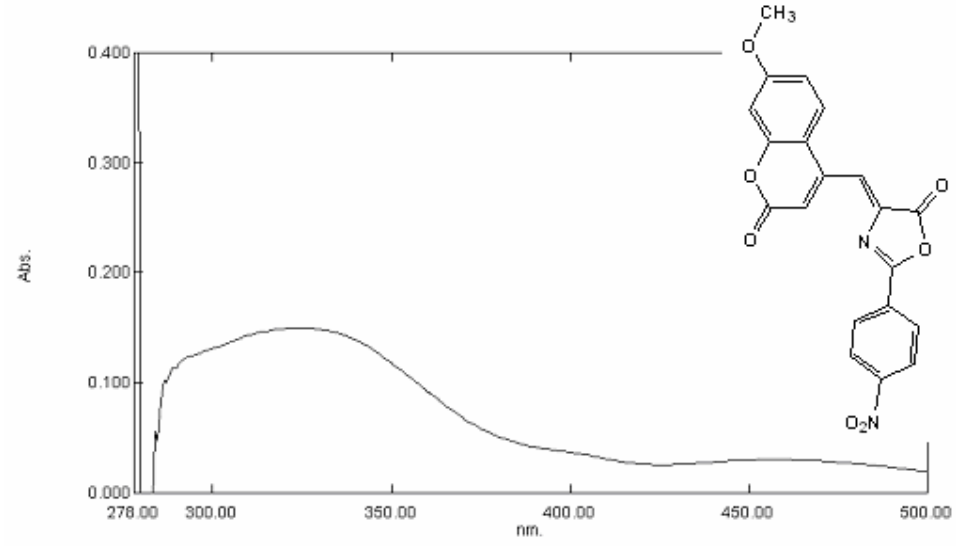
Şekil 3.190 CAZ-7 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



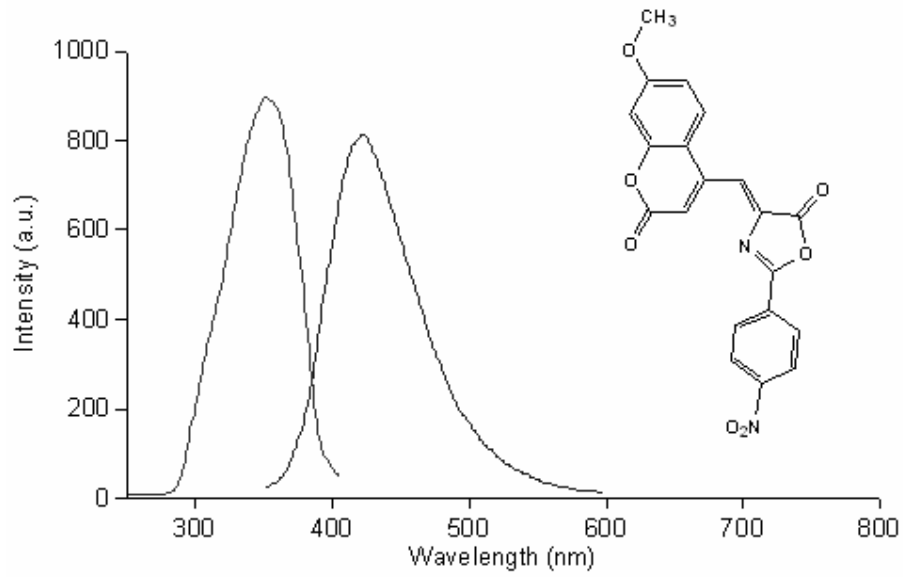
Şekil 3.191 CAZ-7 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



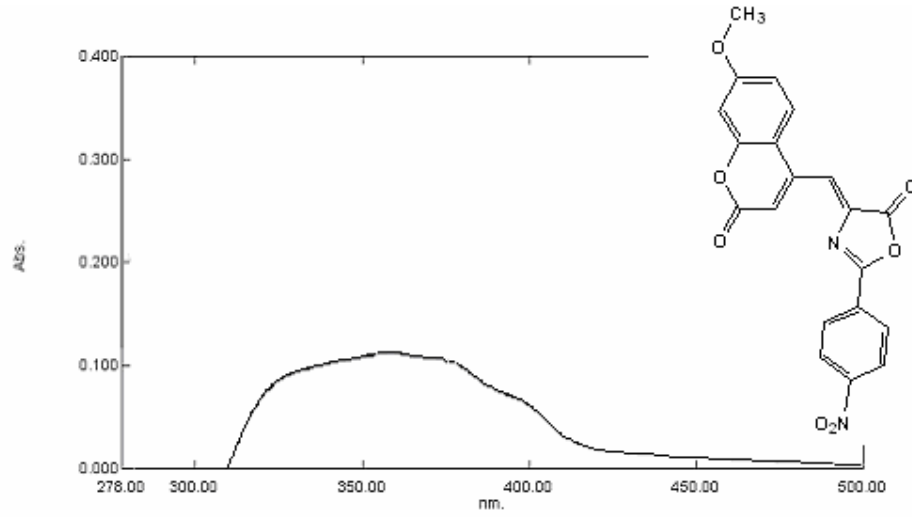
Şekil 3.192 CAZ-7 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



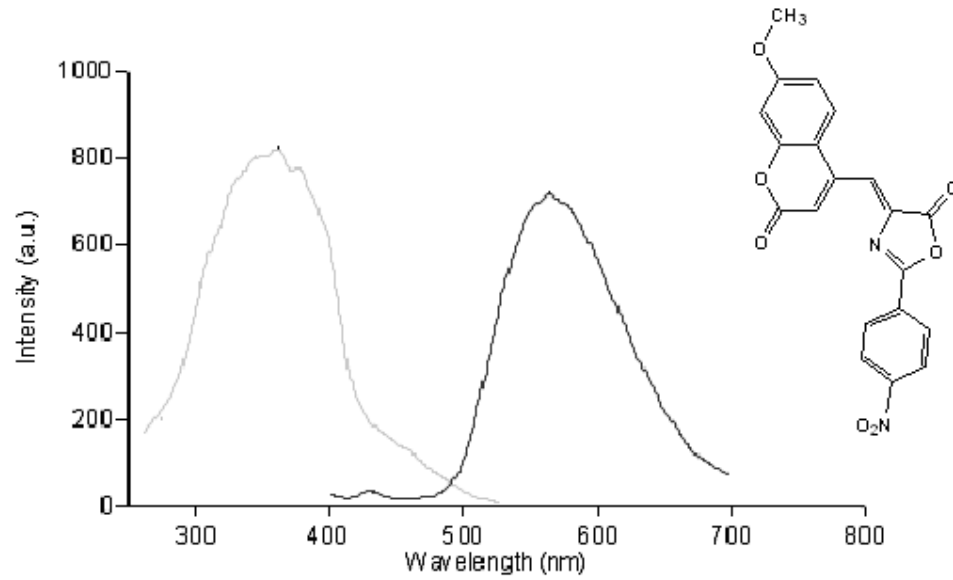
Şekil 3.193 CAZ-7 türevinin dimetilformamid içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



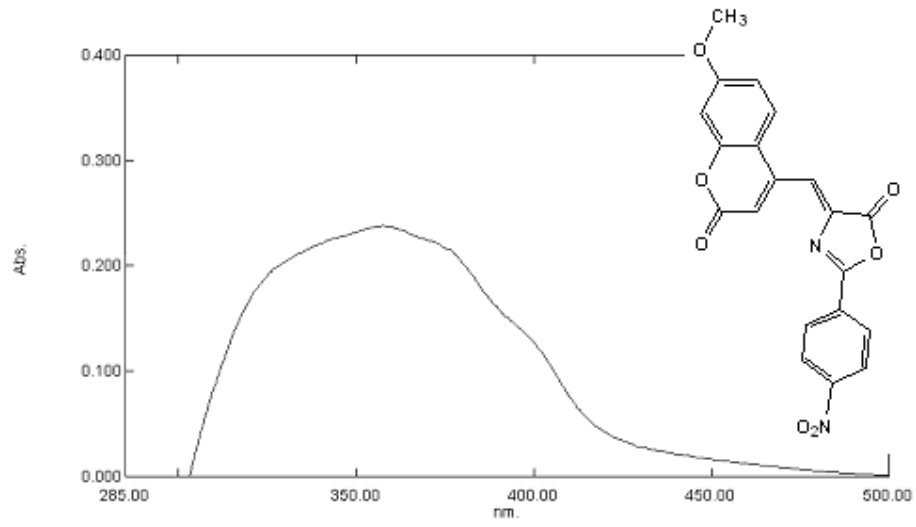
Şekil 3.194 CAZ-7 türevinin dimetilformamid içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



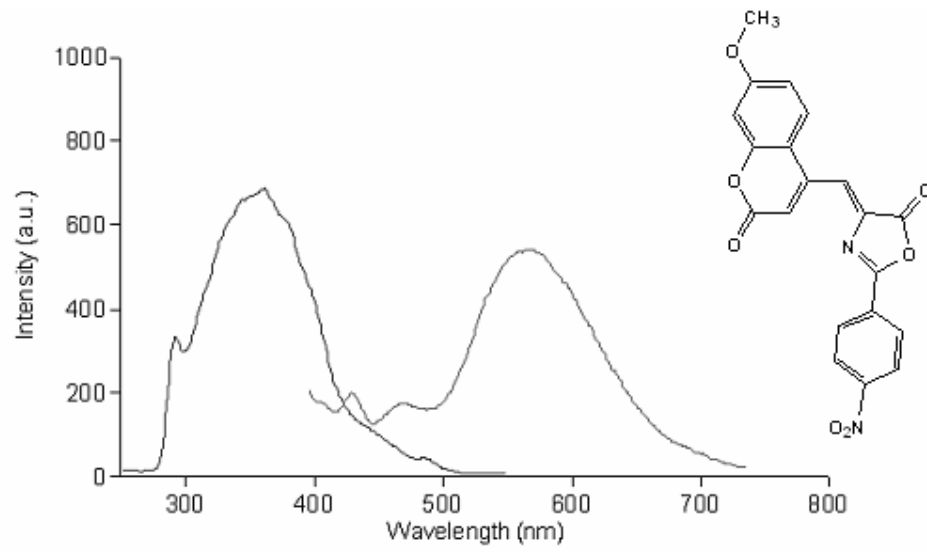
Şekil 3.195 CAZ-7 türevinin toluen içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



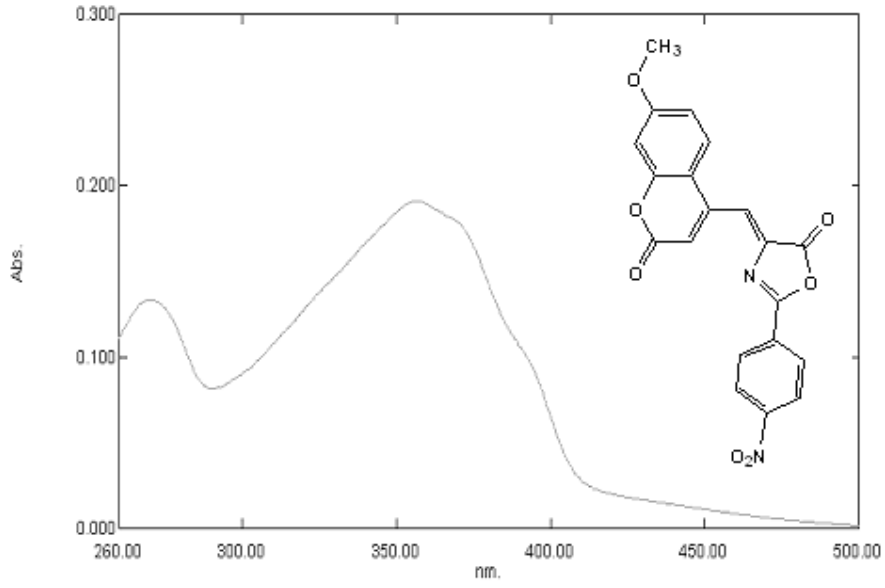
Şekil 3.196 CAZ-7 türevinin toluen içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



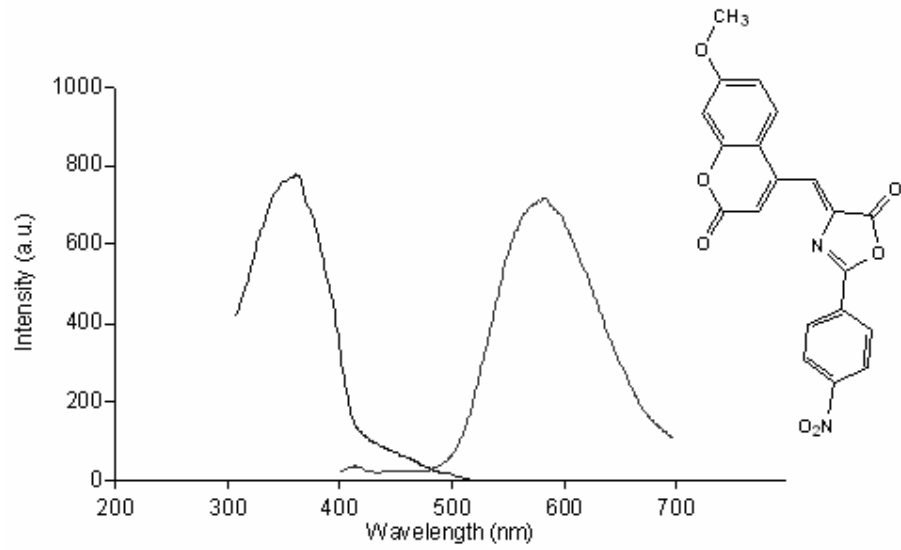
Şekil 3.197 CAZ-7 türevinin ksilen içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.198 CAZ-7 türevinin ksilen içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



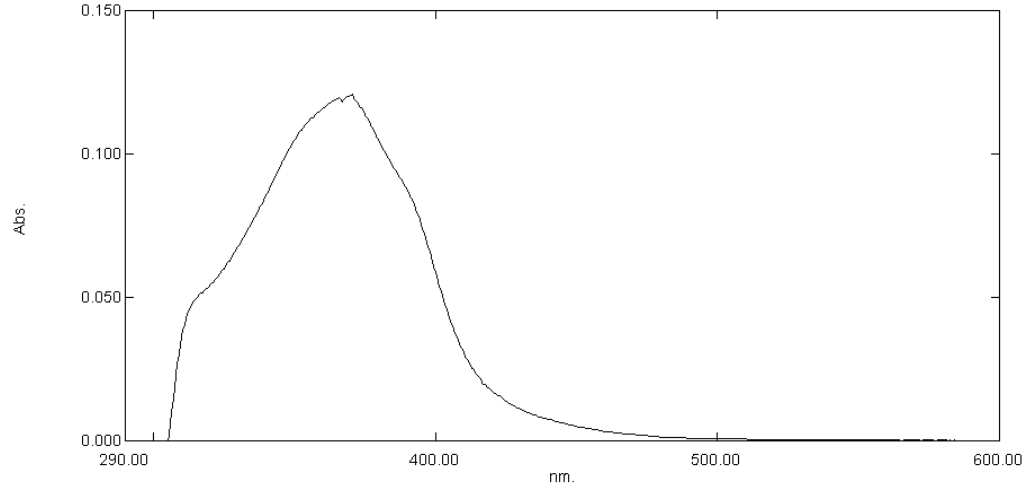
Şekil 3.199 CAZ-7 türevinin diklorometan içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



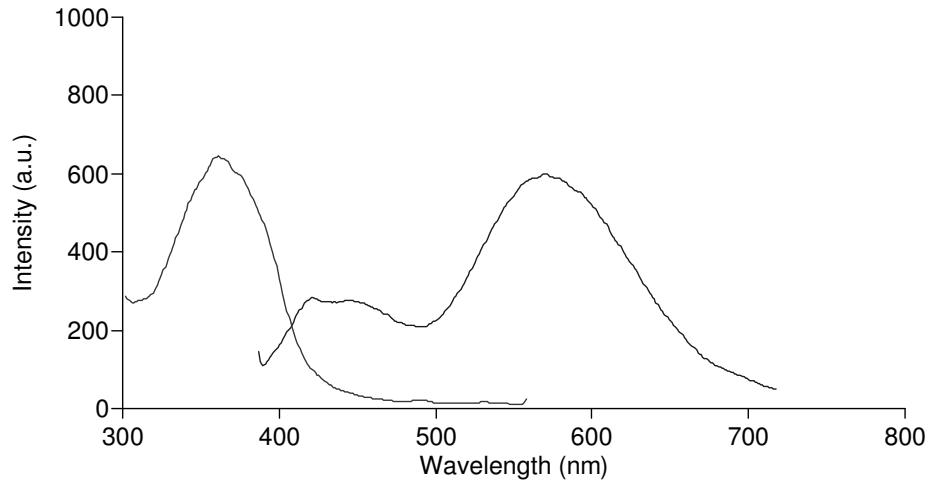
Şekil 3.200 CAZ-7 türevinin diklorometan içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.72 CAZ-8 Türevinin asetonitril, tetrahidrafuran, ksilen, toluen, kloroform, dimetilformamid, diklorometan içerisinde alınmış absorpsiyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm)

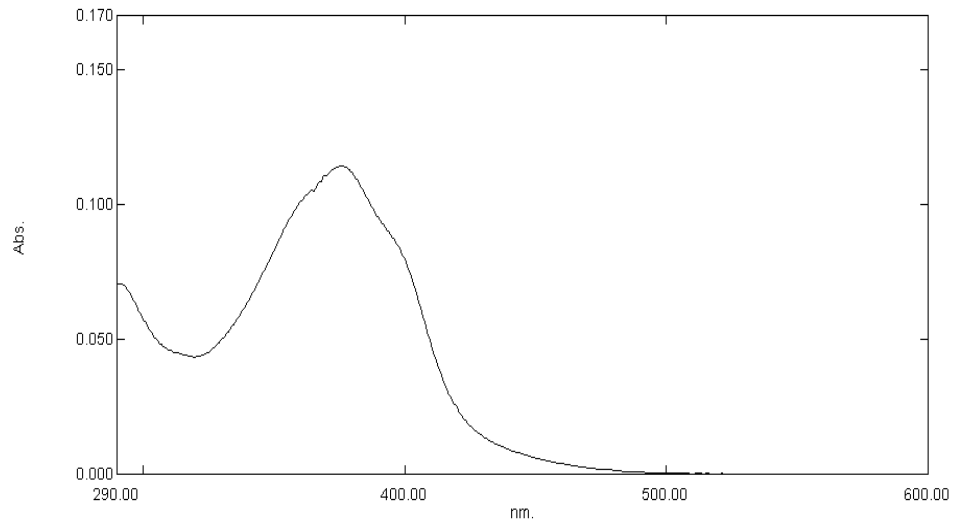
		$\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}}$	$\epsilon_{\text{max}}(\times 10^4)$	λ_{uyarma}	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{emis}}$	$\Delta\lambda$	Φ_{f}
CAZ-8	Asetonitril	365	3,0	375	365	570	144	0,12
	Kloroform	377	2,0	370	377	541	164	
	Toluen	376	1,2	375	375	537	162	
	Ksilen	375	1,3	375	377	539	162	
	Dimetilformamid	324	1,5	350	337	423	86	
	Tetrahidrofuran	371	2,2	355	361	555	194	0,20
	Diklorometan	373	1,2	380	370	550	180	0,32



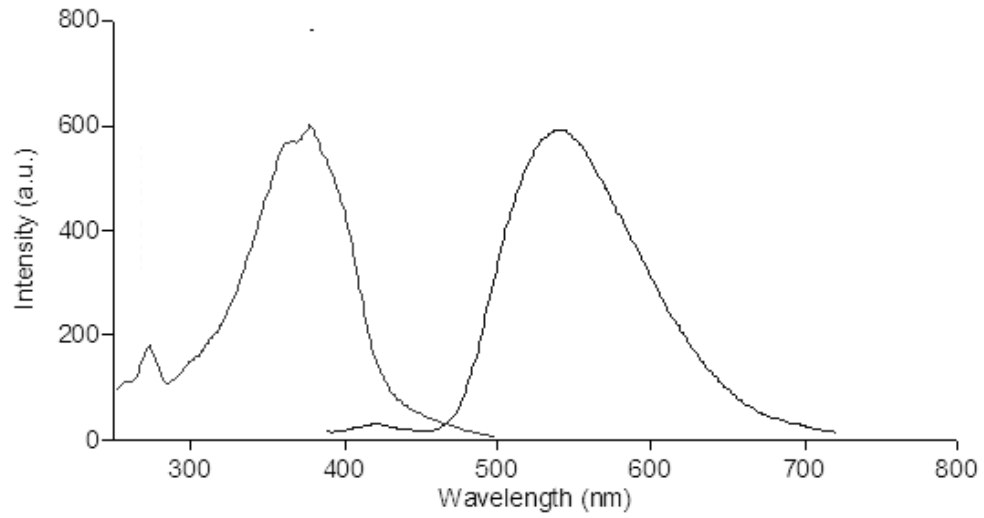
Şekil 3.201 CAZ-8 türevinin asetonitril içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



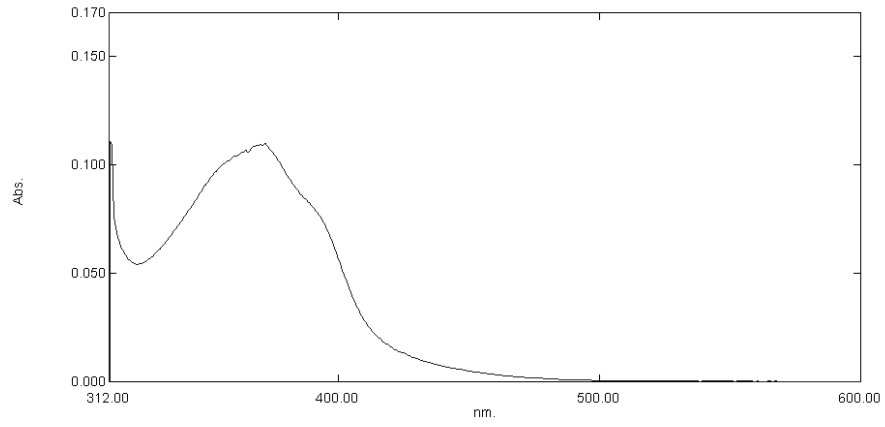
Şekil 3.202 CAZ-8 türevinin asetonitril içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



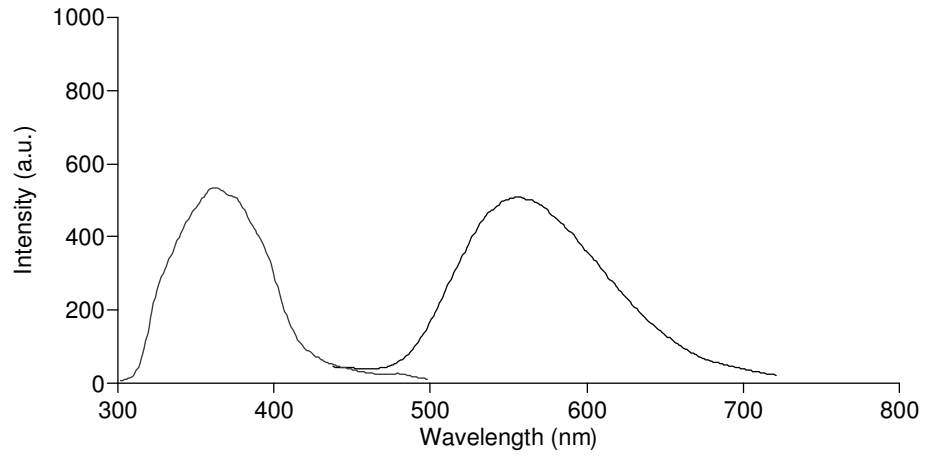
Şekil 3.203 CAZ-8 türevinin kloroform içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



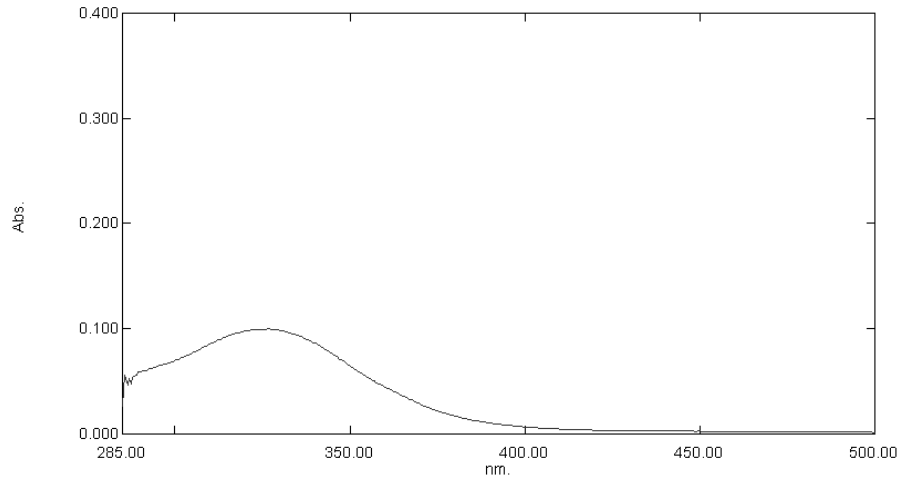
Şekil 3.204 CAZ-8 türevinin kloroform içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



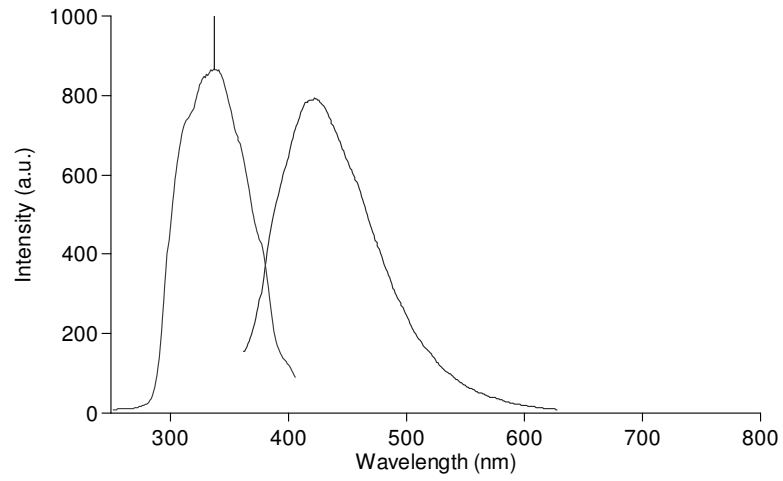
Şekil 3.205 CAZ-8 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



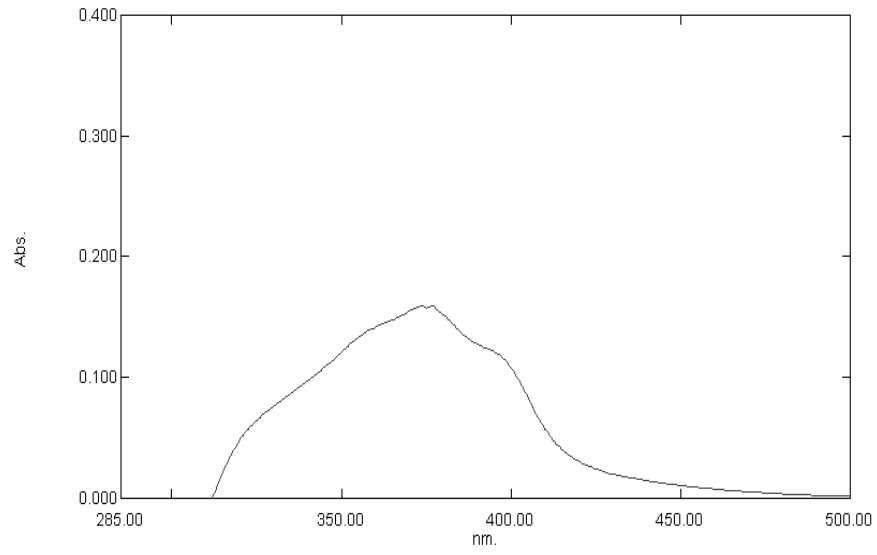
Şekil 3.206 CAZ-8 türevinin tetrahidrofuran içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



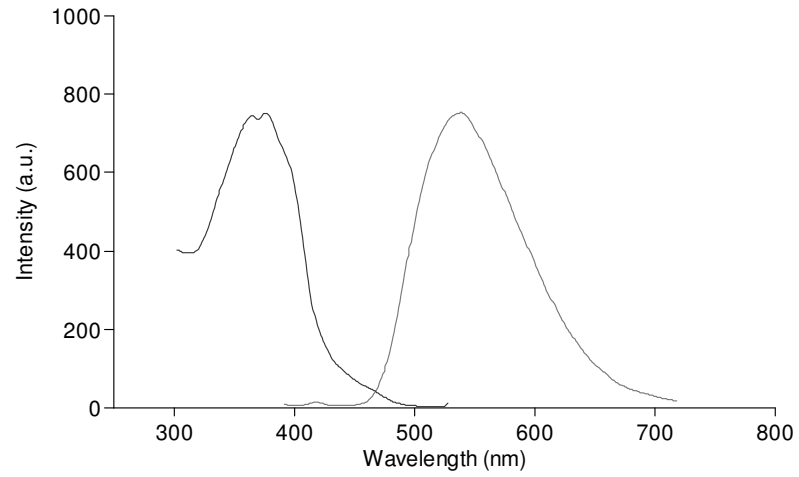
Şekil 3.207 CAZ-8 türevinin dimetilformamid içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



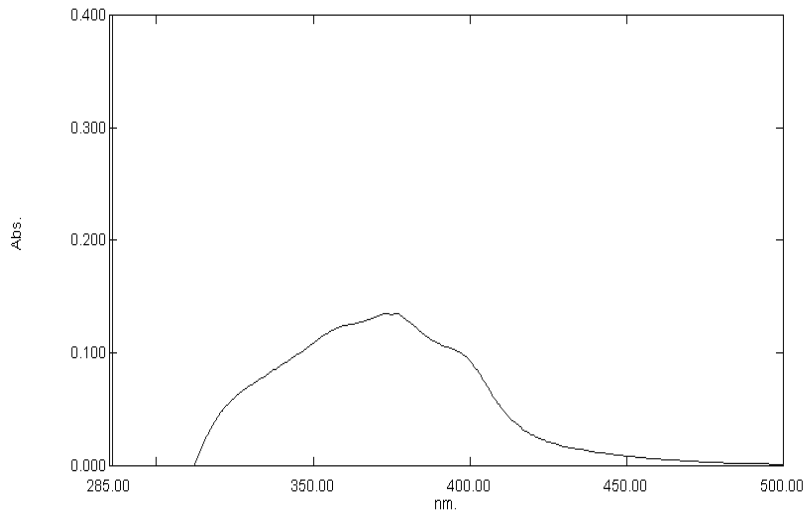
Şekil 3.208 CAZ-8 türevinin dimetilformamid içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



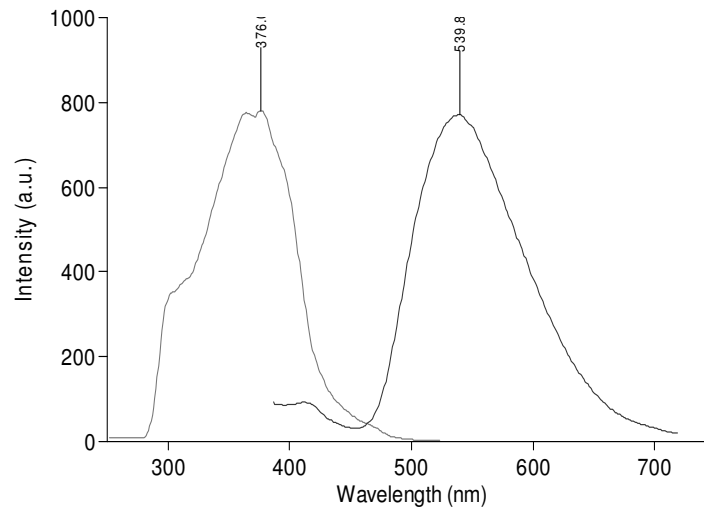
Şekil 3.209 CAZ-8 türevinin toluen içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



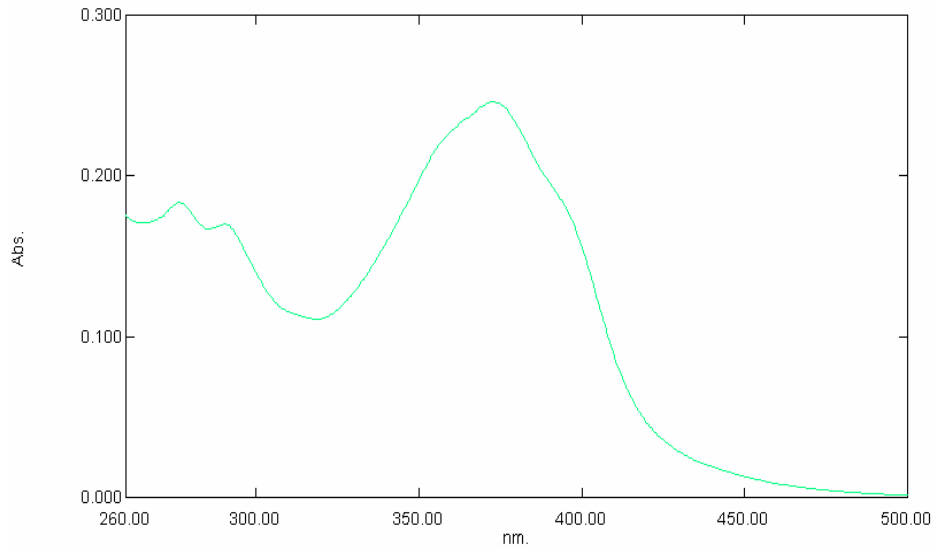
Şekil 3.210 CAZ-8 türevinin toluen içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



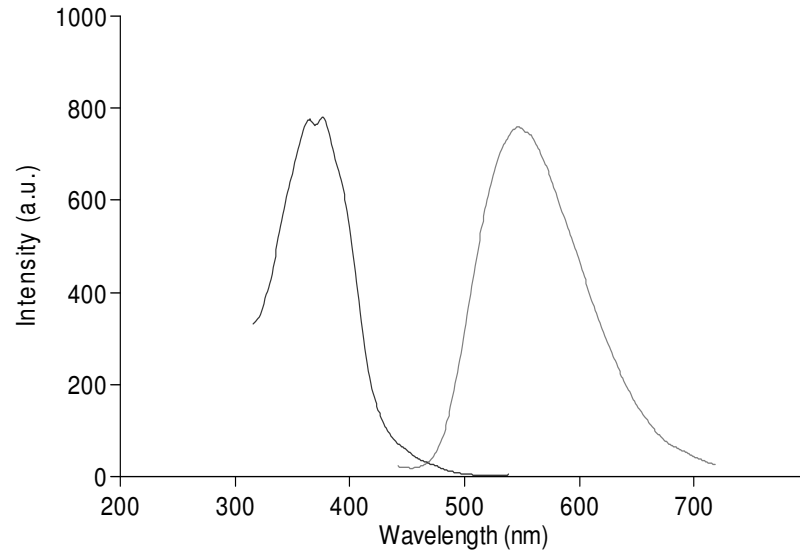
Şekil 3.211 CAZ-8 türevinin ksilen içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.212 CAZ-8 türevinin ksilen içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



Şekil 3.213 CAZ-8 türevinin diklorometan içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu

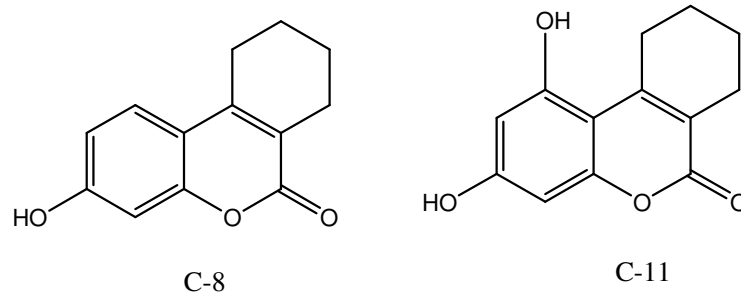


Şekil 3.214 CAZ-8 türevinin diklorometan içerisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

3.5 Sensör Çalışmaları

3.5.1 İki Farklı Kumarin Türevinin Sığır Serum Albumi Üzerine Olan Etkisinin Floresans Çalışması Olarak İncelenmesi

Bu çalışmada hidroksi kumarin türevi 3-hidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-8) ve 1,3-dihidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6H-benzo[c]kromen-6-on (C-11) ile sığır serum albumi (BSA) arasındaki ilişki floresans sönümlenme spekturumu ve UV-vis absorpsiyon spekturumu ile incelenmiştir.

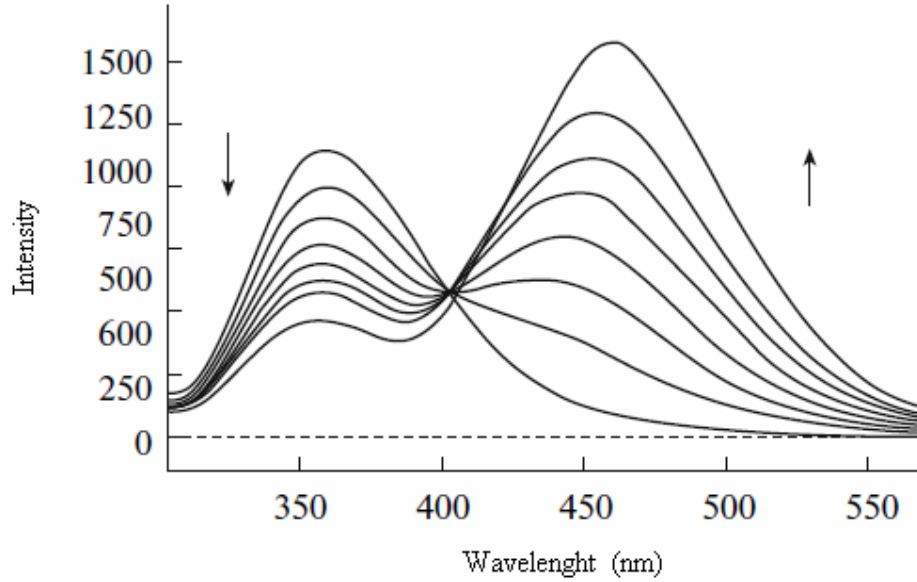


Şekil 3.215 C-8 ve C-11'in açık yapısı

BSA'nın C-8 ve C-11 tarafından floresans sönümlenmesinin temel nedeninin bu iki türev ile BSA arasında meydana gelen kompleksleşmeden kaynaklandığı görülmüştür. Stern-Volmer sönümlenme sabiti, bağlanma sabiti, bağlanma bölgesi ve termodinamik sabitler ΔH° , ΔS° , ΔG° , farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. Bu kompleks dengesinde, baskın moleküller arası kuvvetlerin Van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağları olduğu sonucuna varılmıştır. C-8 ve C-11 için BSA varlığında tayin limiti sırasıyla $5,08 \times 10^{-7}$ ve $1,11 \times 10^{-7}$ M olarak belirlenmiştir.

BSA ile iki kumarin türevi C-8 ve C-11 arasındaki etkileşim florimetrik titrasyon ile 20°C, 30°C ve 37 °C farklı sıcaklıklarında araştırılmıştır. 1 cm'lik küvet içerisine 2 mL $1,09 \times 10^{-5}$ M BSA'nın tampon çözeltisi ile doldurularak, üzerine 5-100 µL arasında kumarinlerin stok çözeltisinden eklenerek BSA'nın kumarin türevlerinin varlığında ve yokluğundaki floresans spektrumları kaydedilmiştir.

C-8 ve C-11'in BSA ile etkileşimini karakterize etmek için, 300-600 nm arasında uyarma dalga boyu 294 nm'de floresans spektrumu kaydedilmiştir.

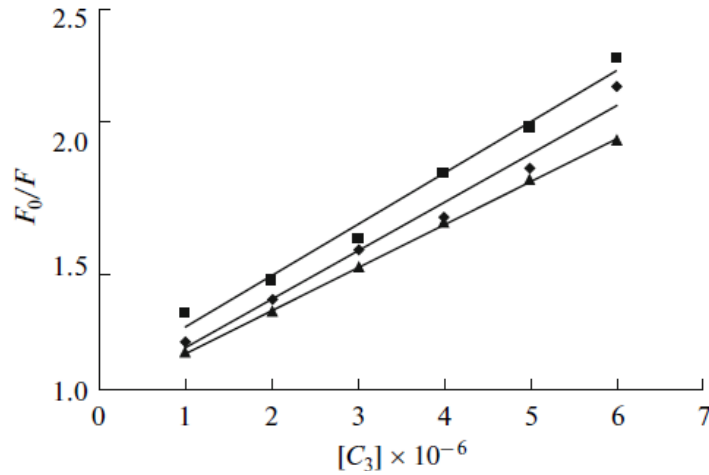


Şekil 3.216 C-8 varlığında BSA'nın emisyon spektrumu. BSA derişimi $1,09 \times 10^{-5}$ M uyarma dalga boyu 294 nm C-8 derişimii 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 8.0 ($\times 10^{-6}$) M

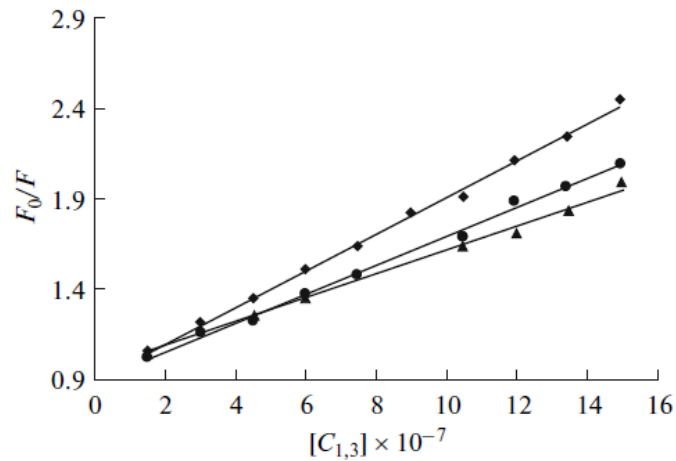
Şekil 3.216'da görüldüğü gibi C-8, derişimine bağlı olarak BSA'nın floresans şiddetinde sönümlenmeye sebep olmakta fakat, BSA'nın maksimum emisyon dalga boyunda ve floresans spektrumunun şeklinde herhangi bir değişiklik meydana getirmemektedir. C-11 türevide BSA ile etkileşimi aynı etkiyi göstermektedir. C-8 için maksimum emisyon dalga boyu 474 nm olup, floresans şiddetinde BSA'nın varlığında bir artış sözkonusudur. Bu durum göstermektedir ki C-8'in BSA'ya bağlanması ile BSA'nın floresansı sönümlenirken, C-8'in floresans şiddetinde bir artış olmaktadır. Bu sonuca göre C-8 ile protein arasında güçlü bir etkileşim ve ışısız bir enerji transferi vardır. Bundan başka 410 nm'deki isobestik noktanın bağlı ve serbest C-8'in denge anından kaynaklandığı söylenebilir. Floresans sönümlenme sonuçları *Stern Volmer* eşitliği ile analiz edilmiştir.

$$F_0/F = 1 + K_{SV} [Q] = 1 + \tau_0 k_q [Q]$$

Burada F_0 ve F sırasıyla BSA'nın C-8 ve C-11'in eklenmesinde önce ve sonraki floresans şiddeti, k_q biomoleküler sönmleme sabiti, $[Q]$ C-8 ve C-11 sönmleyicilerinin derişimi, τ_0 sönmleyici yokluğundan floroforun uyarılmış halde kalma ömrü, K_{SV} ise *Stern Volmer* sönmleme sabiti olarak verilmiştir.



Şekil 3.217 C-8 ve BSA için 37, 30 ve 20 °C'deki Stern-Volmer grafiğı. $[BSA]=1.09 \times 10^{-5} M$ $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=294/358$ nm.



Şekil 3.218 C-11 ve BSA için 37, 30 ve 20 °C'deki Stern-Volmer grafiğı. $[BSA]=1.42 \times 10^{-5} M$ $\lambda_{ex}/\lambda_{em}=294/358$ nm.

Stern Volmer grafikleri C-8-BSA ve C-11-BSA için farklı sıcaklıklarda çizilmiştir. (20, 30 ve 37 °C) Şekil 3.217 ve 3.218 K_{SV} değerleri ise tablo 3.73'de verilmiştir. Sıcaklık çalışmaları BSA'nın C-8 tarafından sönmleme mekanizmasının sıcaklık artıka K_{SV} değeri artığı için dinamik sönmleme mekanizmasına uyduğunu göstermektedir. K_q bimoleküler sönmleme sabiti aşığıdaki eşitlikden

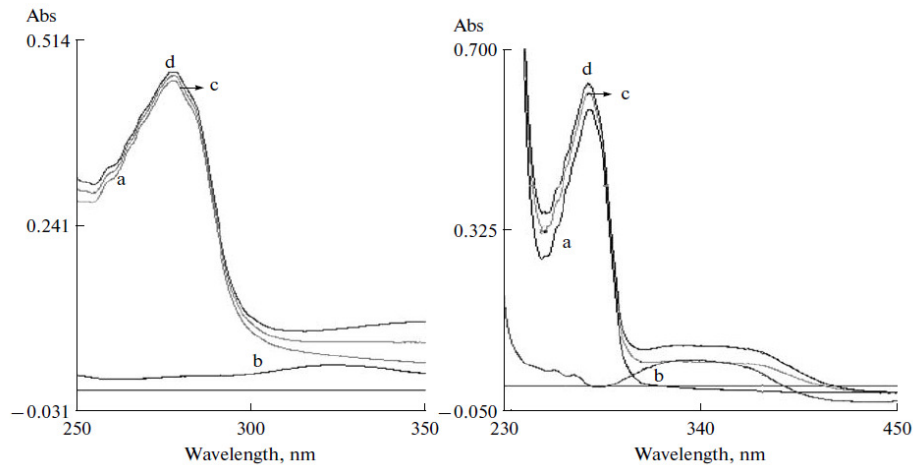
hesaplanmıştır. Burada τ_0 , proteinin sönmüleyici yokluğundaki floresans ömrüdür. BSA'nın bilinen yaklaşık τ_0 değeri 5 ns'dir.

$$k_q = K_{SV} / \tau_0$$

Tablo 3.73 C-8-BSA ve C-11-BSA'nın farklı sıcaklıklardaki K_{SV} ve k_q sabitleri

T (oC)	$K_{SV}, L/mol \times 10^5$				$k_q, M^{-1} s^{-1} \times 10^{13}$	
	C-8	R	C-11	R	C-8	C-11
20	1.69	0.999	10.0	0.997	3.38	20.0
30	1.90	0.980	7.90	0.995	3.80	15.8
37	2.01	0.987	6.50	0.993	4.02	13.0

Biopolimer ile çeşitli sönmüleyicilerin maksimum çarpışma sönmüleme sabiti $2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ 'dir. Bu yüzden C-8 ve C-11 ile başlayan prosedürün hız sabiti dağılma prosedürünün hız sabitinden daha büyüktür. Bu durum C-8-BSA ve C-11-BSA komplekslerinin herikisinde de, statik sönmüleme mekanizmasının geçerli olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.219 C-8-BSA (sol) ve C-11-BSA (sağ) sistemlerinin absorpsiyon spektrumu. (a) $1.09 \times 10^{-5} M$ BSA, (b) $3.0 \times 10^{-6} M$ C-8 ve C-11 (c) BSA- $2.0 \times 10^{-6} M$ C-8 ve C-11 (d) BSA- $4.0 \times 10^{-5} M$ C-8 ve C-11

C-8 ve C-11'in BSA ile etkileşimi absorpsiyon spektrumu ile de incelenmiştir. Şekil 3.219 BSA'nın absorpsiyon ölçümleri C-8 ve C-11 varlığında alınmıştır. Temel

haldeki C-8-BSA ve C-11-BSA kompleks halinden dolayı BSA'nın absorpsiyon spektrumu değişmiştir.

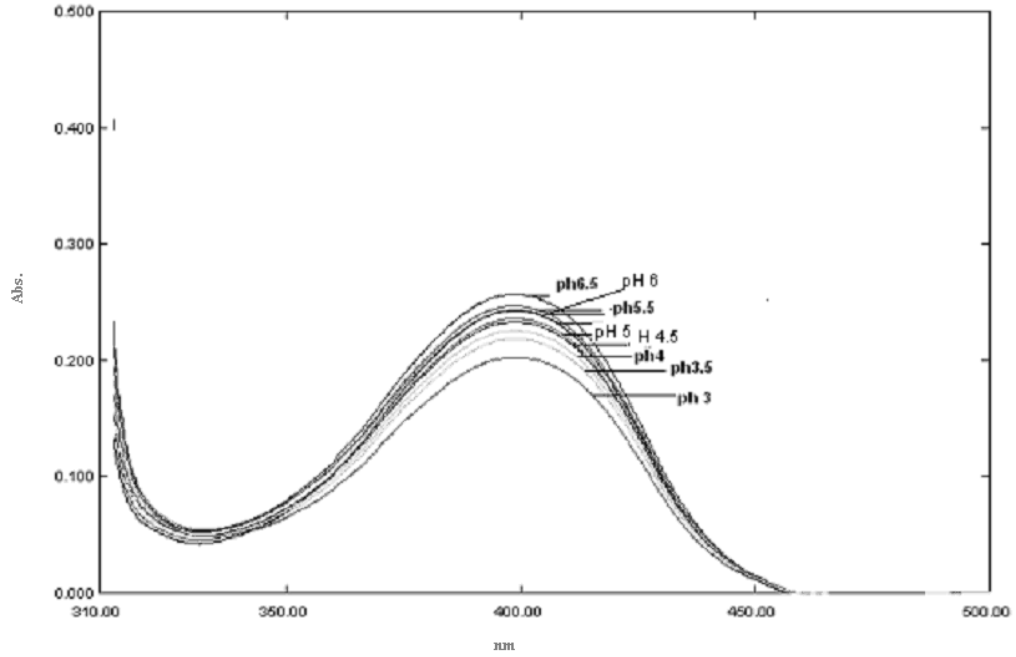
3.5.2 Bazı Kumarin Türevlerinin Farklı Ortamlar İçerisindeki pKa Tayini Çalışmaları

Burada yapılan çalışmada, literatürden elde edilen bilgilere göre CO₂'e yanıtının en iyi olabileceğini düşündüğümüz (C-20) ve CAZ-5, CAZ-6, CAZ-8 türevlerinin pH'ya karşı yanıtları incelenerek CO₂'e uygun pKa aralığında olup olmadığı araştırılmıştır.

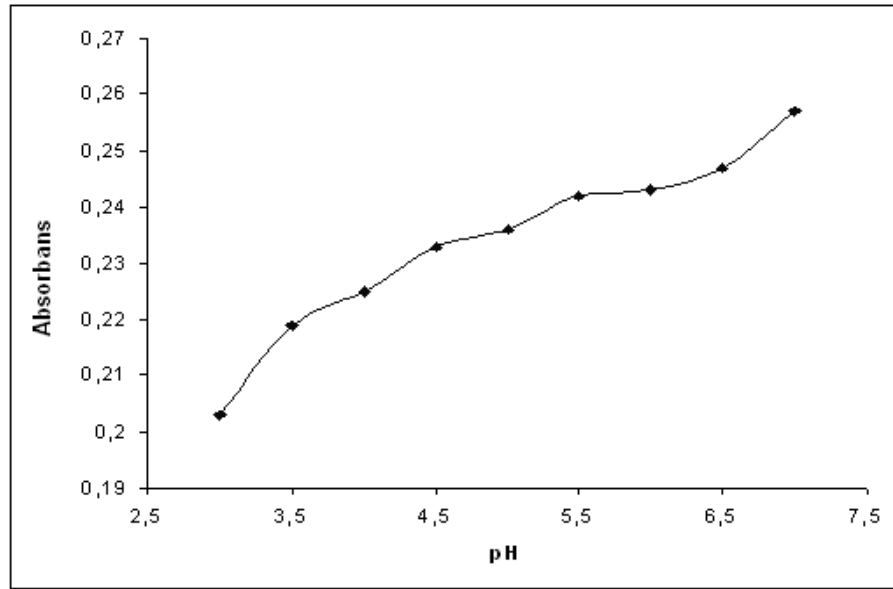
3.5.2.1 (C-20) Türevinin pH'a Karşı Yanıtlarının İncelenmesi

Bu amaçla öncelikle C-20 bu türevinin polivinil klorür matrikste (PVC) farklı oranlarda potasyum tetrakis-(4-klorofenil)borat (PTCPB) içeren örnekleri hazırlanmıştır. 1:1, 1:2, 1:3 oranında hazırlanan örneklerin, farklı pH değerlerinde hazırlanan tampon çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları alınarak ortam şartları optimize edilmiştir. Hazırlanan tampon çözeltilerinde pH 11,5-10,0 arası için 5x10⁻³ M Na₂HPO₄; pH 9,5-5,5 arası için 5x10⁻³ M NaH₂PO₄ ; pH 5,0-3,0 arası için ise 5x10⁻³ M CH₃COOH/CH₃COO⁻ tamponu kullanılmıştır.

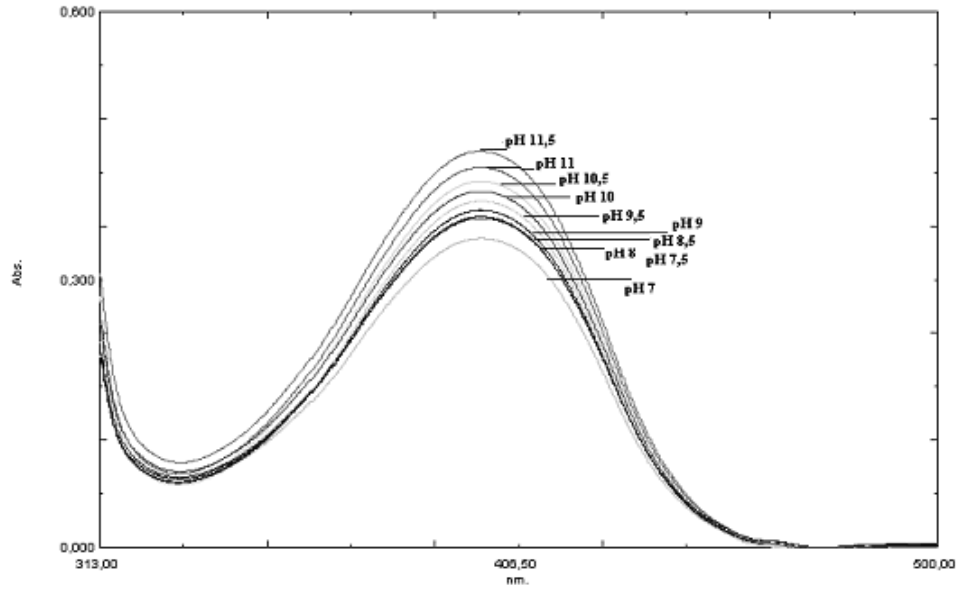
Her bir örnek için alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları pH= 7.0 değerinin altı (asidik bölge) ve pH =7,0 değerinin üstü (bazik bölge için) ayrı ayrı taranmıştır.



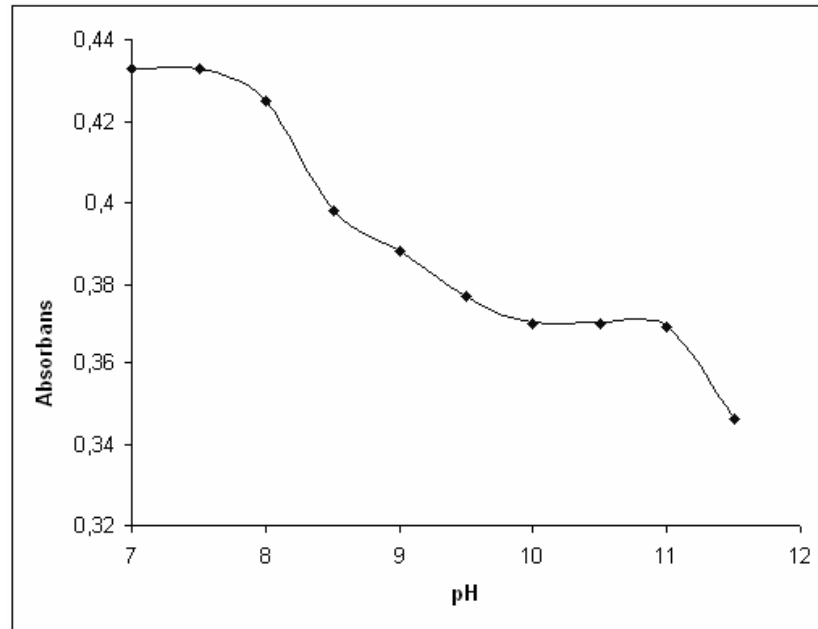
Şekil 3.220 1:1 oranında PVC matrisde hazırlanan C-20 örneğinin asidik bölgede pH=3,0-7,0 alınan absorpsiyon spektrumu



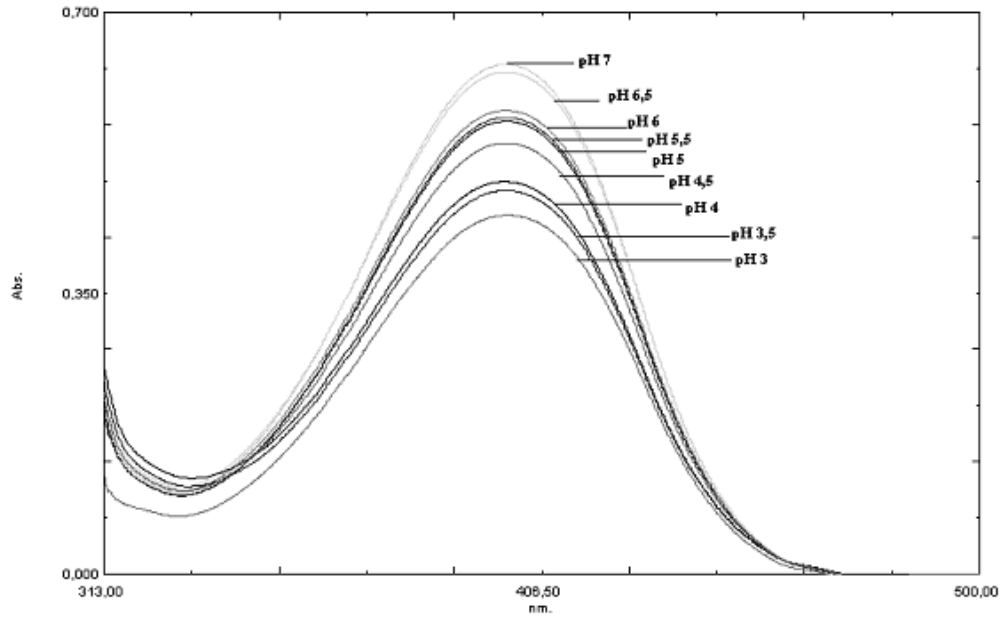
Şekil 3.221 1:1 oranında PVC matrisde hazırlanan C-20 örneğinin asidik bölgede pH=3-7 alınan absorpsiyon spektrumundan elde edilen titrasyon eğrisi



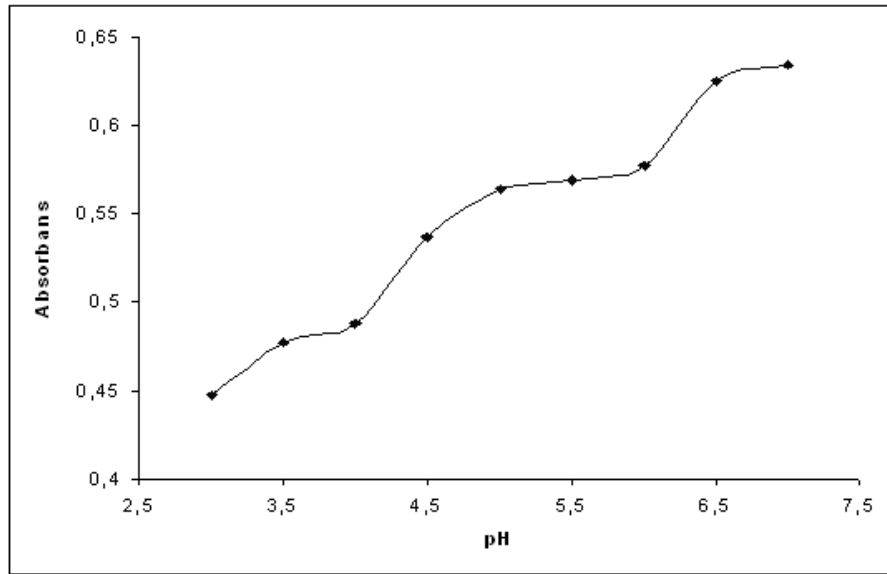
Şekil 3.222 1:1 oranında PVC matrisde hazırlanan C-20 örneğinin bazik bölgede pH=7,0-11,5 arasında alınan absorpsiyon spektrumu



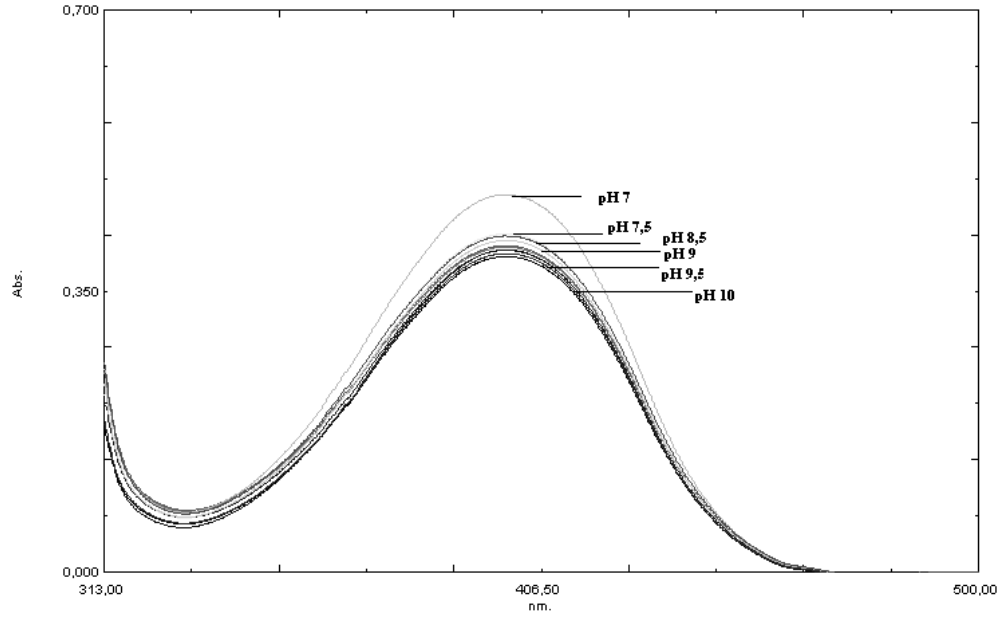
Şekil 3.223 1:1 oranında PVC matrisde hazırlanan C-20 örneğinin bazik bölgede pH=7,0-11,5 arasında alınan absorpsiyon spektrumundan elde edilen titrasyon eğrisi



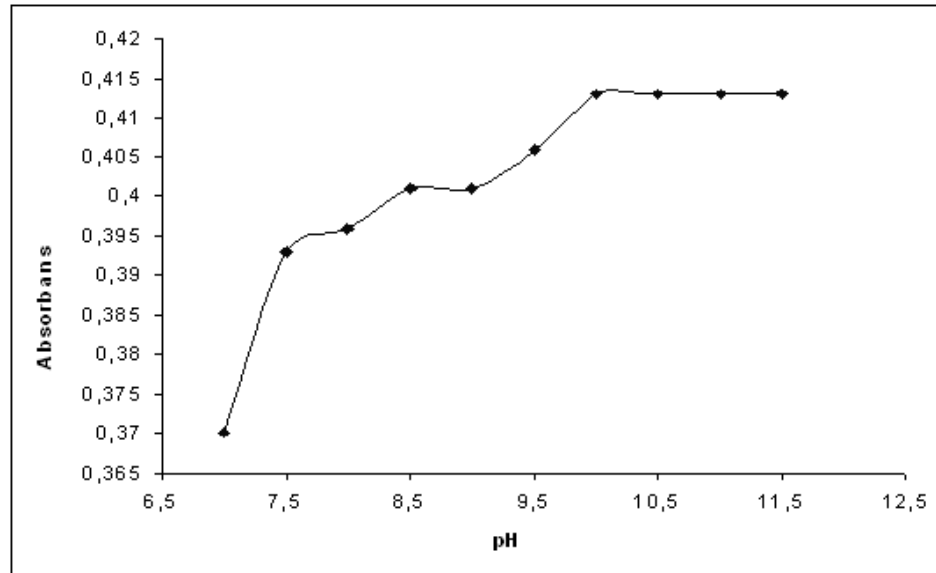
Şekil 3.224 1:2 oranında PVC matriksde hazırlanan C-20 örneğinin asidik bölgede pH=7,0-3,0 alınan absorpsiyon spektrumu



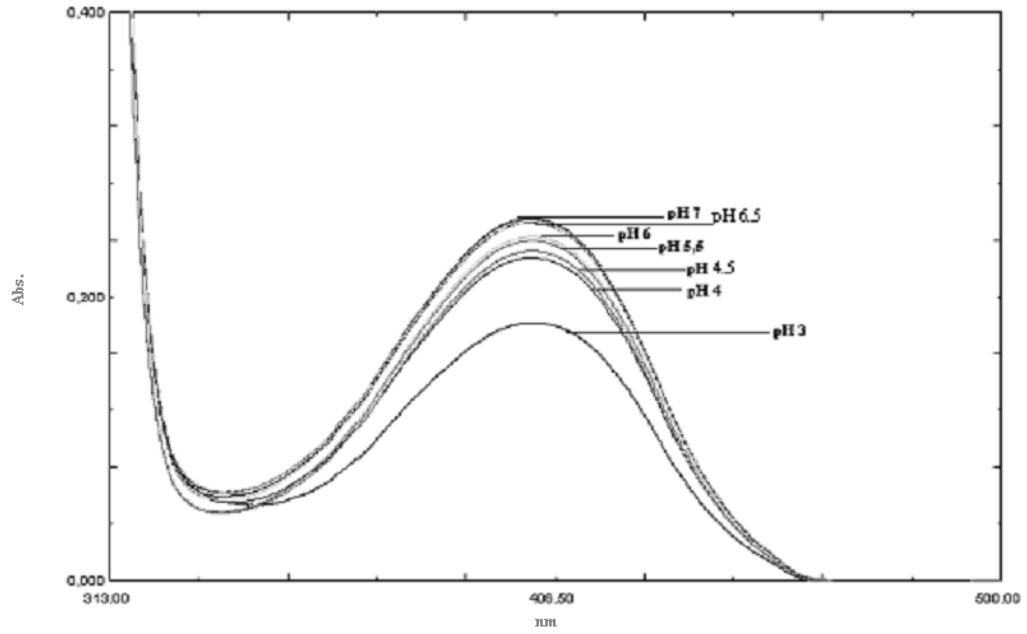
Şekil 3.225 1:2 oranında PVC matriksde hazırlanan C-20 örneğinin asidik bölgede pH=7,0-3,0 arasında alınan absorpsiyon spektrumundan elde edilen titrasyon eğrisi



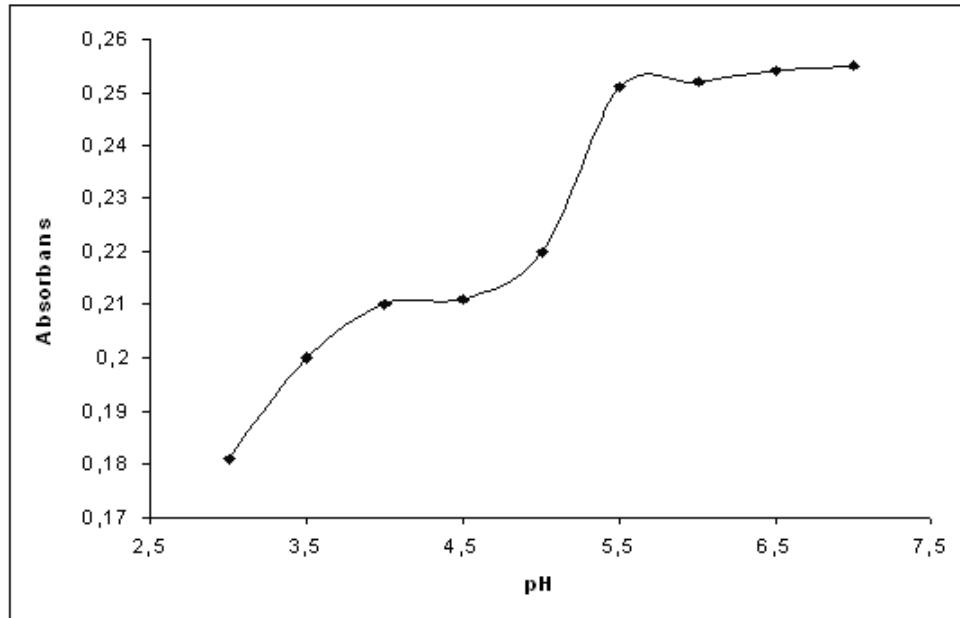
Şekil 3.226 1:2 oranında PVC matrisde hazırlanan C-20 örneğinin bazik bölgede pH=7,0-11,5 alınan absorpsiyon spektrumu



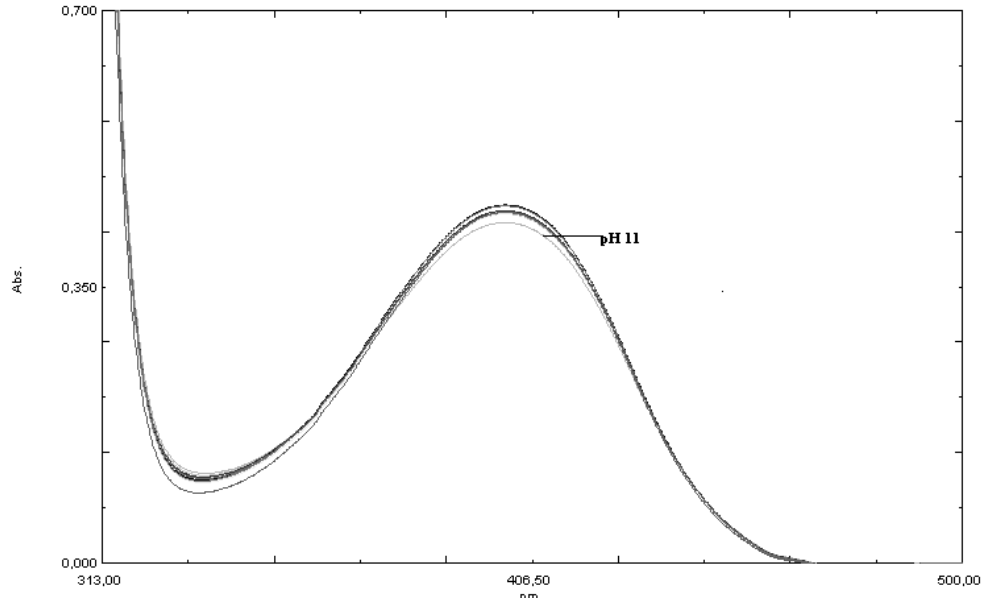
Şekil 3.227 1:2 oranında PVC matrisde hazırlanan C-20 örneğinin bazik bölgede pH=7,0-11,5 arasında alınan absorpsiyon spektrumundan elde edilen titrasyon eğrisi



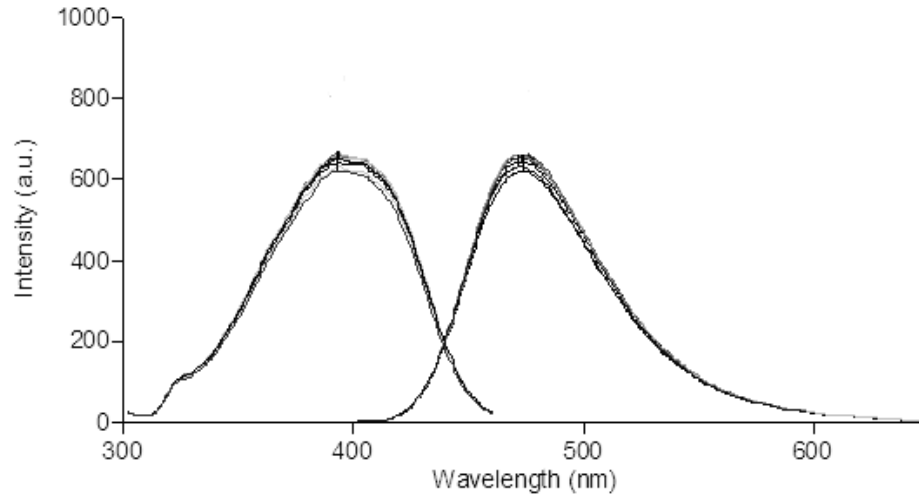
Şekil 3.228 1:3 oranında PVC matrisde hazırlanan C-20 örneğinin asidik bölgede pH=7,0-3,0 alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.229 1:3 oranında PVC matrisde hazırlanan C-20 örneğinin asidik bölgede pH=7,0-3,0 arasında alınan absorpsiyon spektrumundan elde edilen titrasyon eğrisi

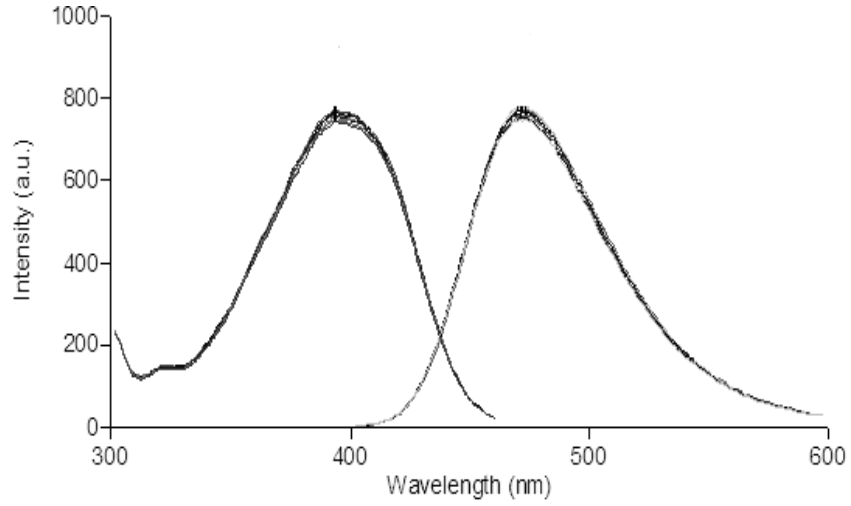


Şekil 3.230 1:3 oranında PVC matrisde hazırlanan C-20 örneğinin bazik bölgede alınan absorpsiyon spektrumu

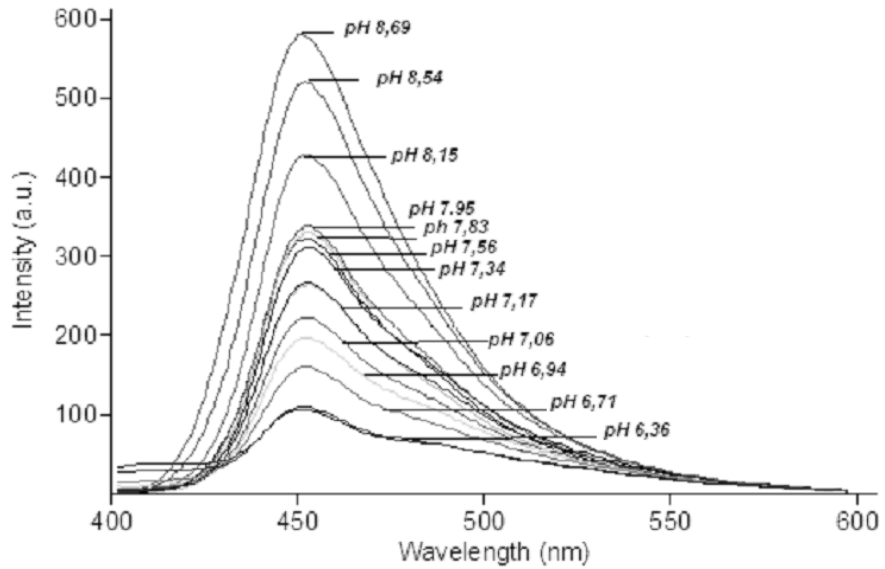


Şekil 3.231 1:2 oranında PVC matrisde hazırlanan C-20 örneğinin asidik bölgede alınan emiyon-eksitasyon spektrumu

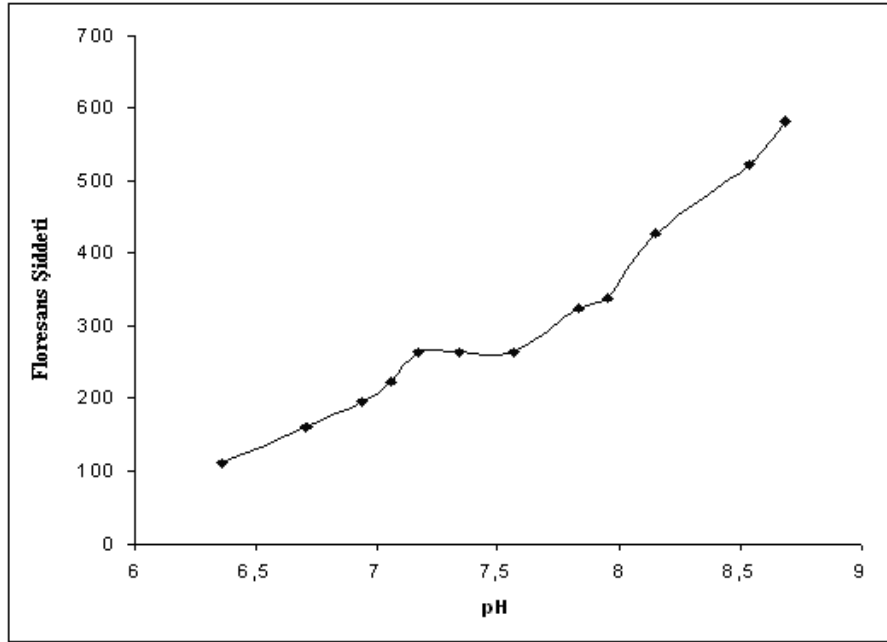
Absorpsiyon spektrumlarından elde edilen sonuçları karşılaştırmak amacıyla aynı çalışmalar florimetrik olarak da yapılmıştır. 1:2 oranında hazırlanan örneklerle hem emisyon hem de eksitasyon spektrumları alınarak incelenmiştir.



Şekil 3.232 1:2 oranında PVC matrisde hazırlanan C-20 örneğinin bazik bölgede alınan emiyon-eksitasyon spektrumu



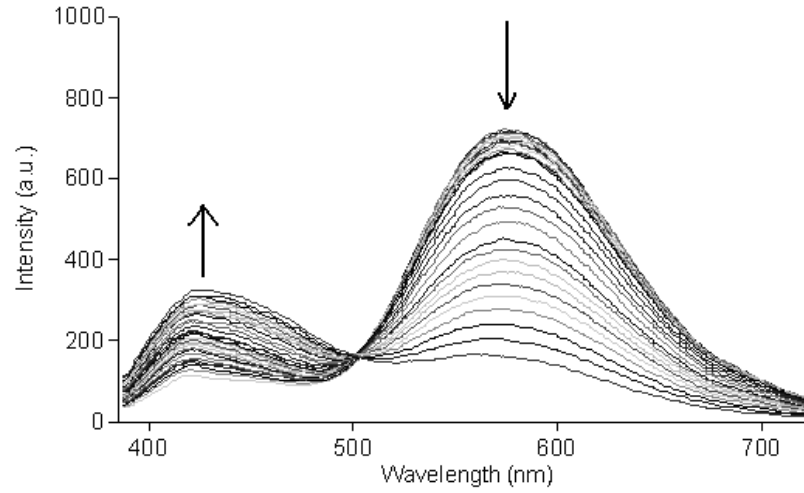
Şekil 3.233 Etanolde hazırlanan 1×10^{-5} M C-20 örneğinin florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu



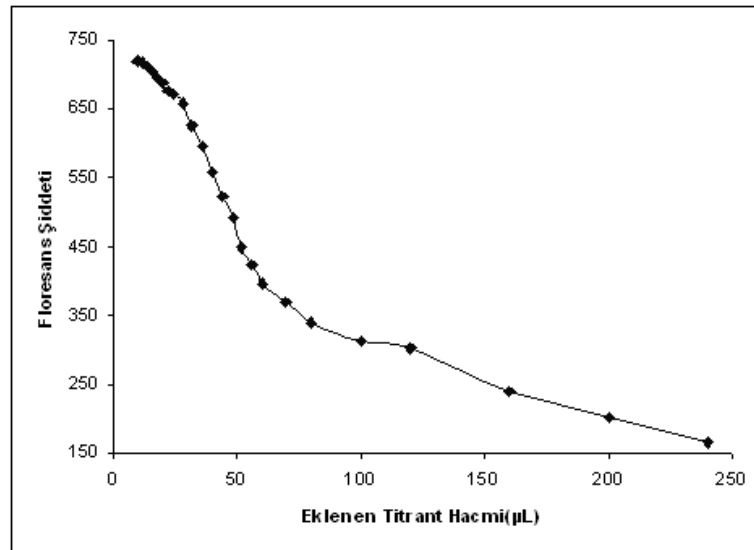
Şekil 3.234 Etanolde hazırlanan 1×10^{-5} M C-20 örneğinin florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi

3.5.2.2 CAZ-5, CAZ-6 ve CAZ-8 Türevlerinin Farklı Ortamlarda Yapılan pKa Tayin Çalışmaları

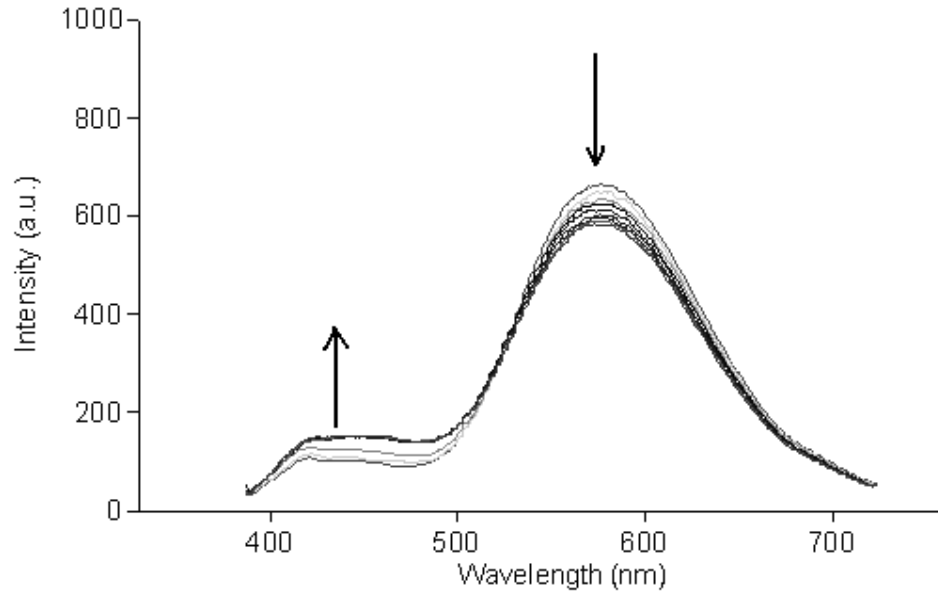
3.5.2.2.1 Asetonitril İçerisinde Yapılan pKa Tayinleri



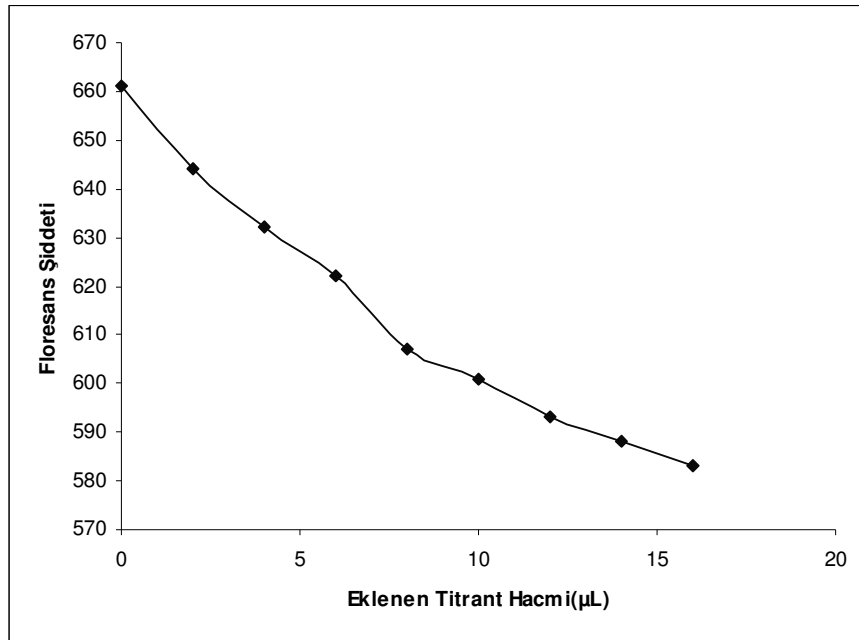
Şekil 3.235 CAZ-5'in 1x10⁻⁵ M ACN çözeltisi içerisinde 2,5x10⁻³ M TBAOH ile florimetrik titrasyondan elde edilen emisyon spektrumu



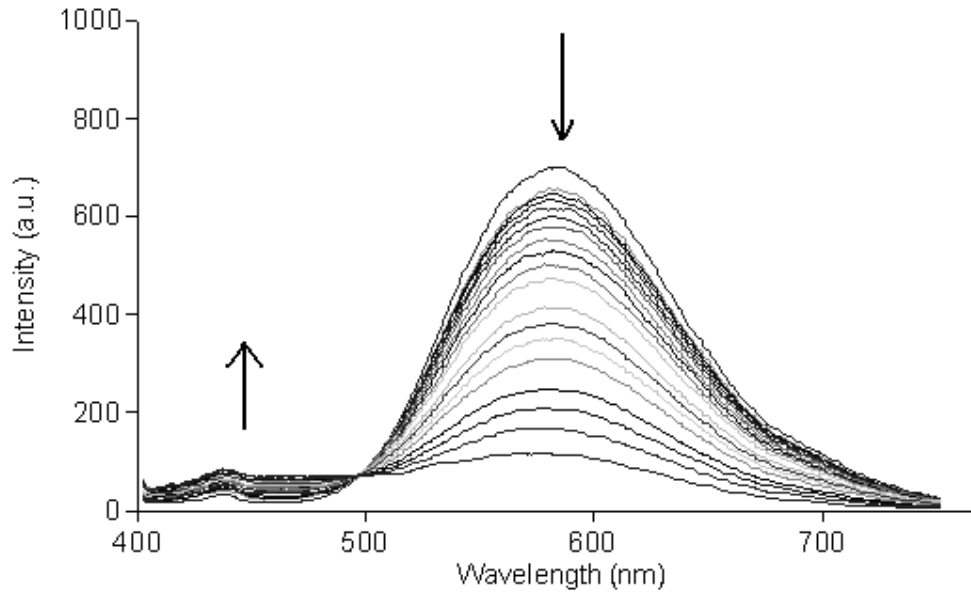
Şekil 3.236 CAZ-5'in 1x10⁻⁵ M ACN çözeltisi içerisinde 2,5x10⁻³ M TBAOH ile florimetrik titrasyondan elde edilen emisyon spektrumu



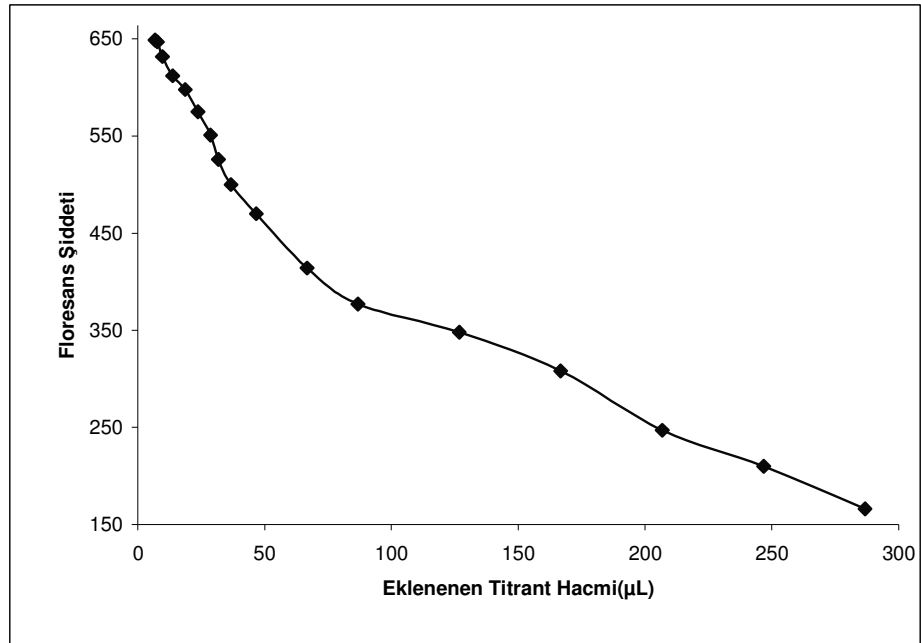
Şekil 3.237 CAZ-5'in 1×10^{-5} M ACN çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu



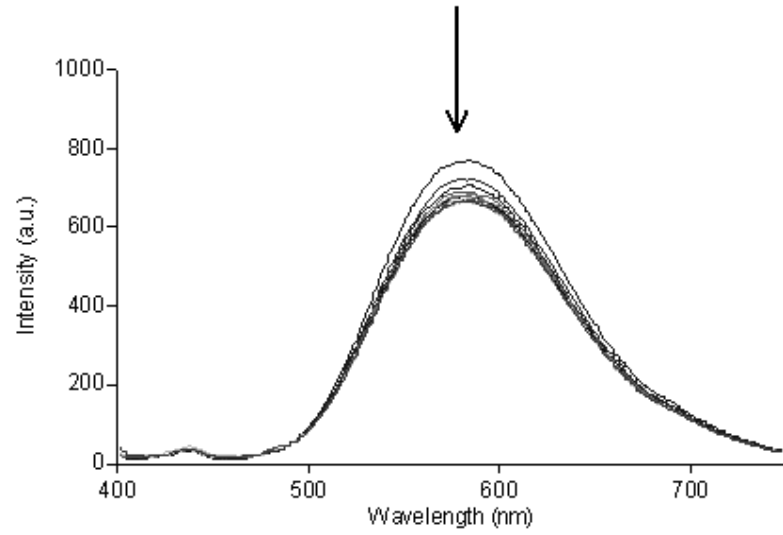
Şekil 3.238 CAZ-5'in 1×10^{-5} M ACN çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



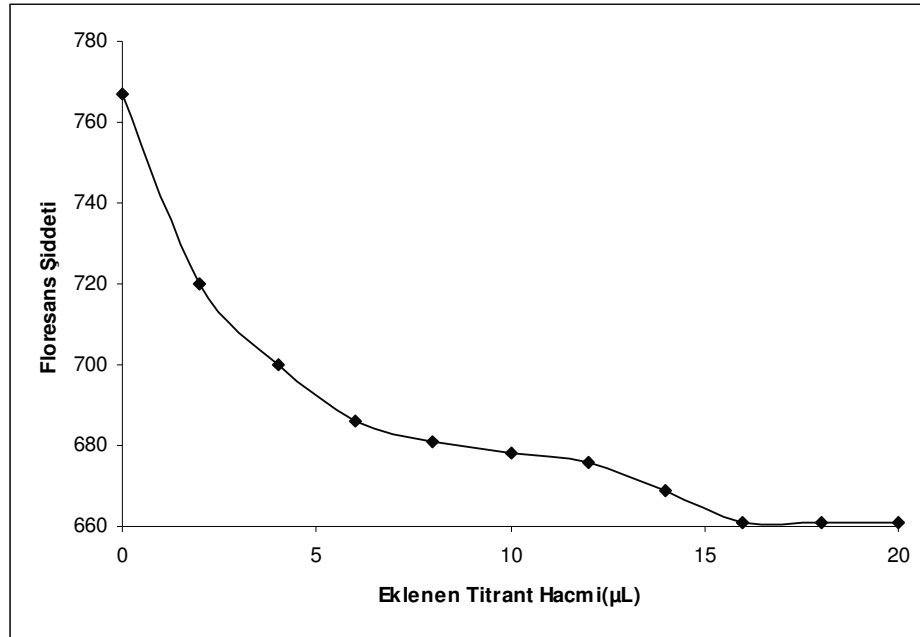
Şekil 3.239 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M ACN çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBAOH ile florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu



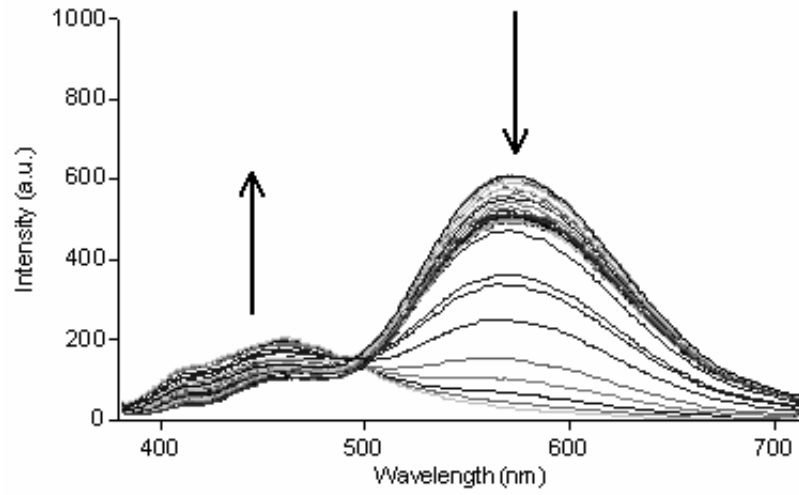
Şekil 3.240 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M ACN çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBAOH ile florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



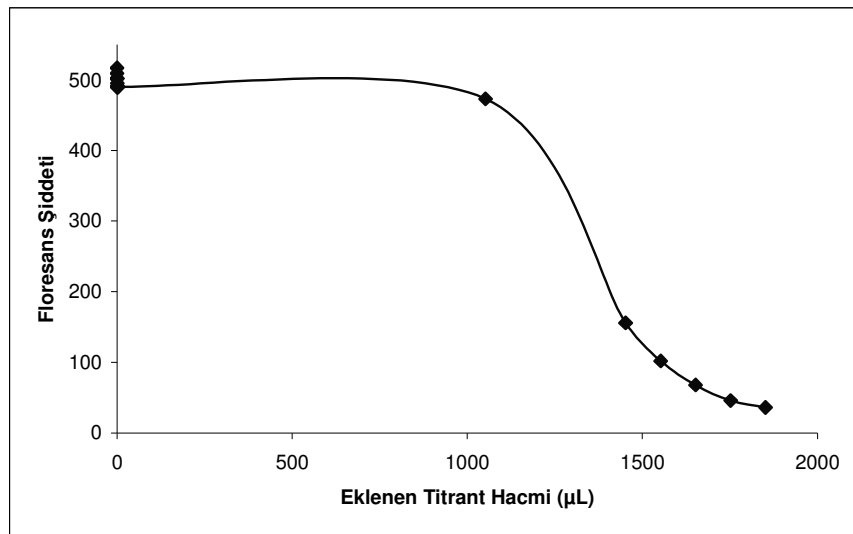
Şekil 3.241 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M ACN çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu



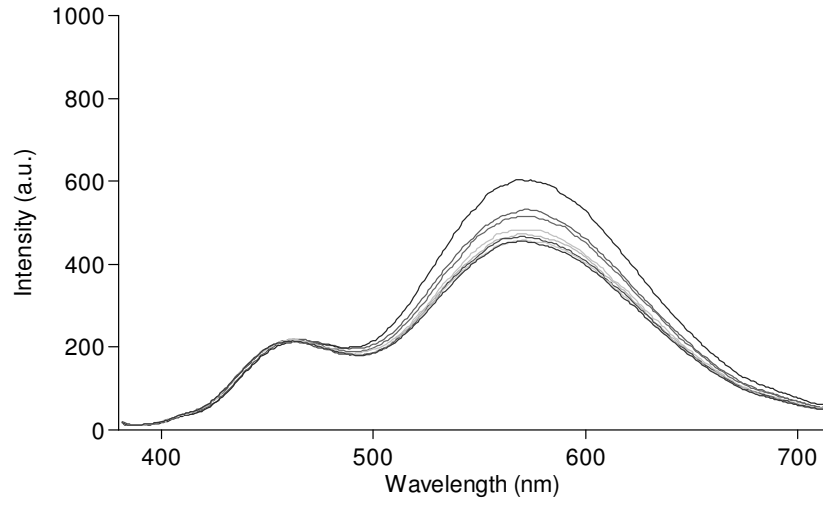
Şekil 3.242 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M ACN çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



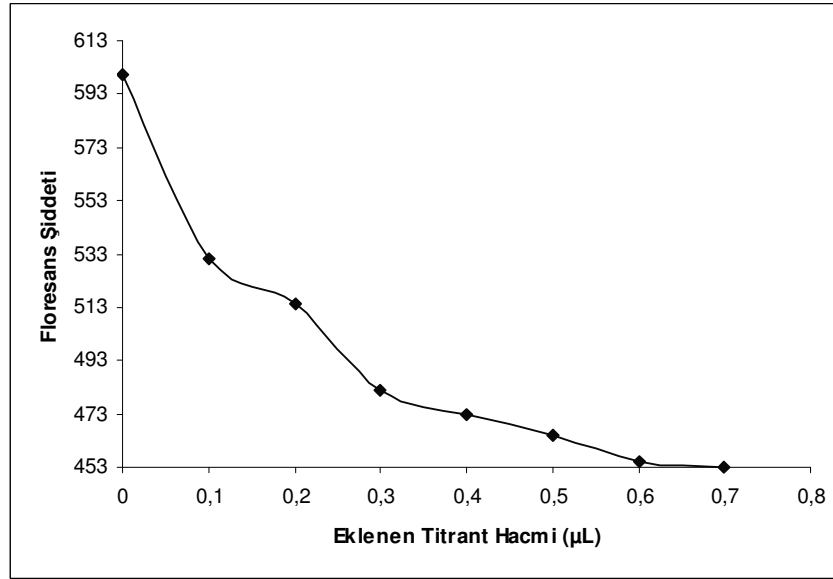
Şekil 3.243 CAZ-8'in 1×10^{-5} M ACN çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu



Şekil 3.244 CAZ-8'in 1×10^{-5} M ACN çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBAOH ile florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi

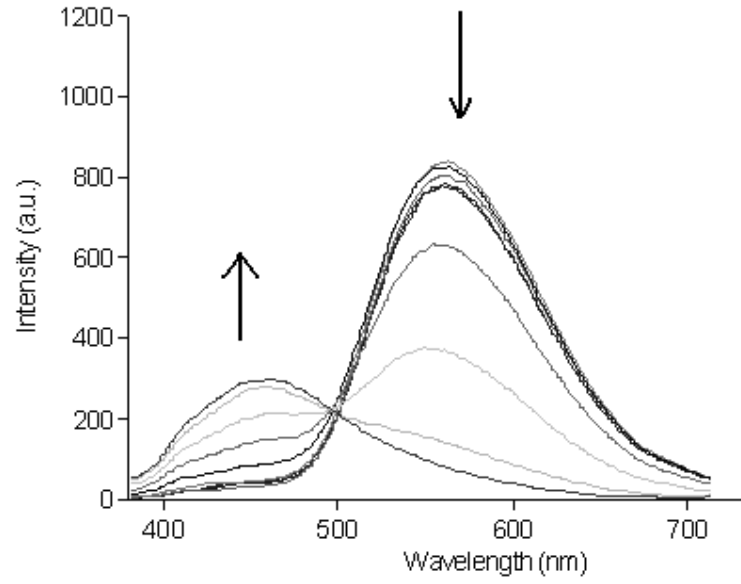


Şekil 3.245 CAZ-8'in 1×10^{-5} M ACN çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu

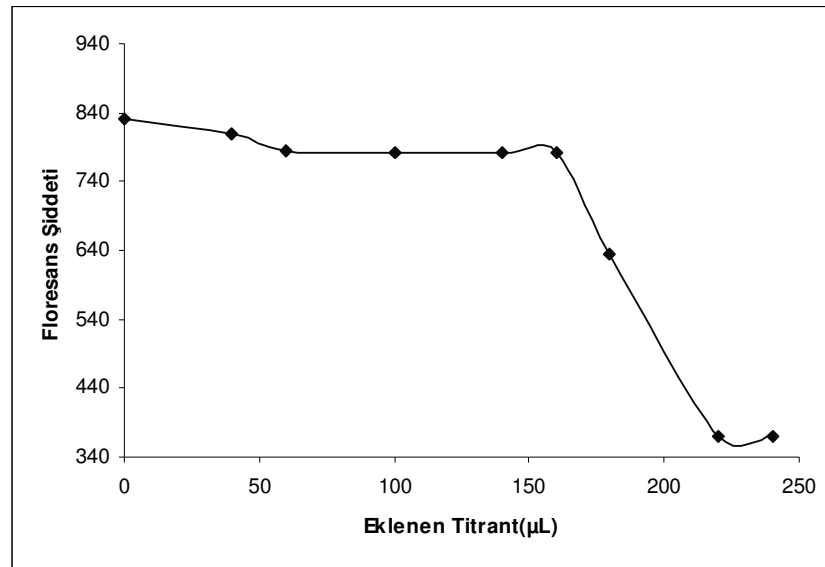


Şekil 3.246 CAZ-8'in 1×10^{-5} M ACN çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi

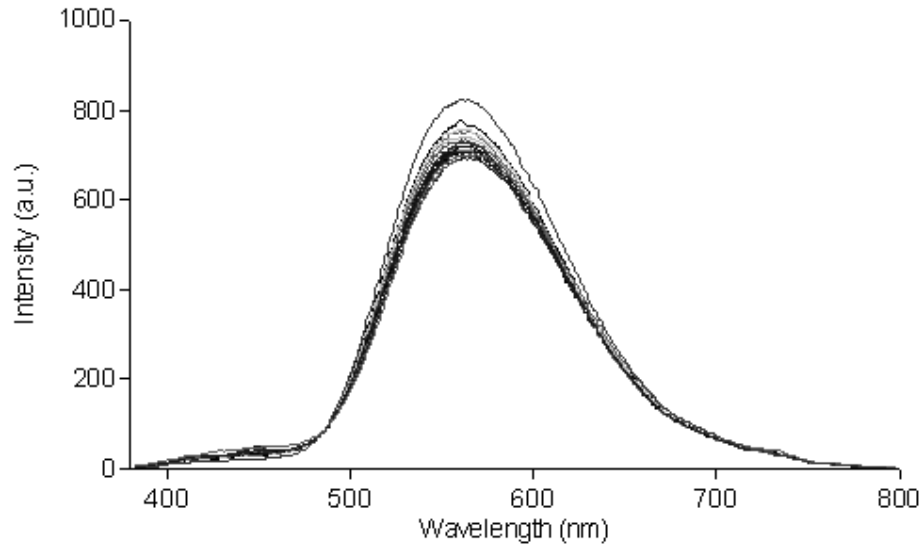
3.5.2.2.2 Tetrahidrofuranda Yapılan pKa Tayinleri



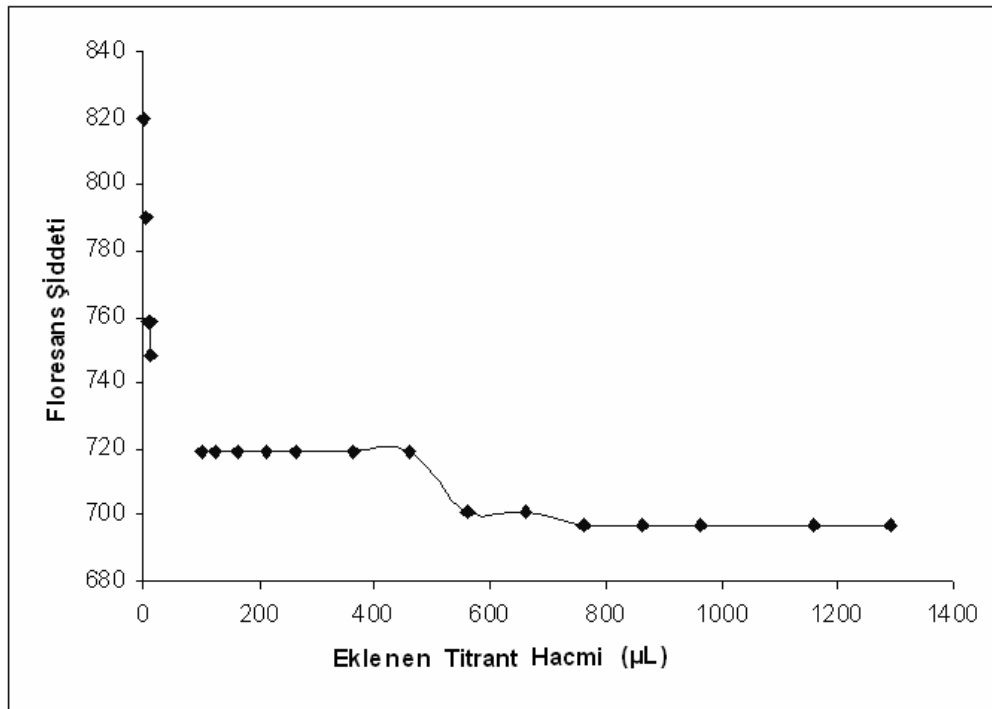
Şekil 3.247 CAZ-5'in 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu



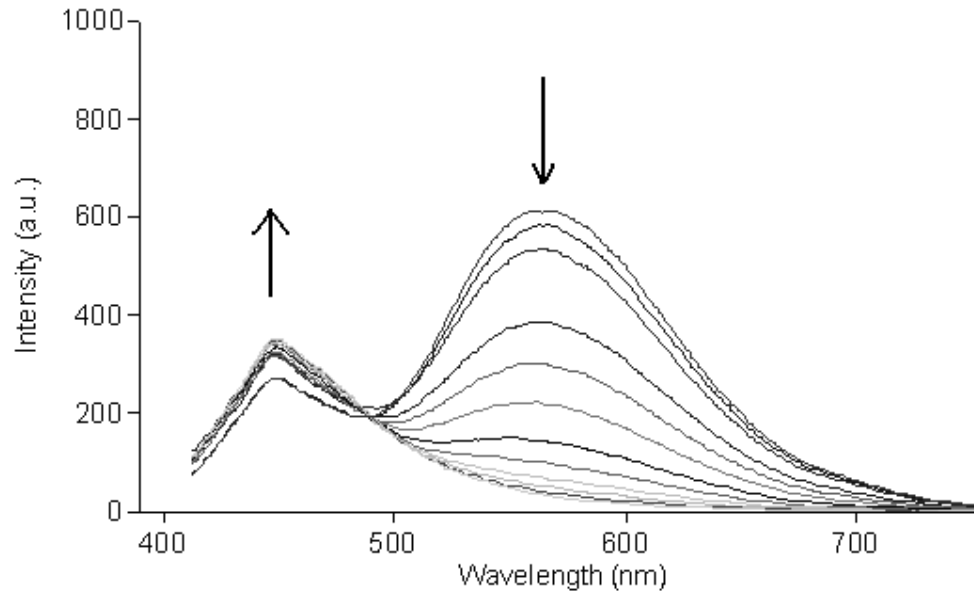
Şekil 3.248 CAZ-5'in 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



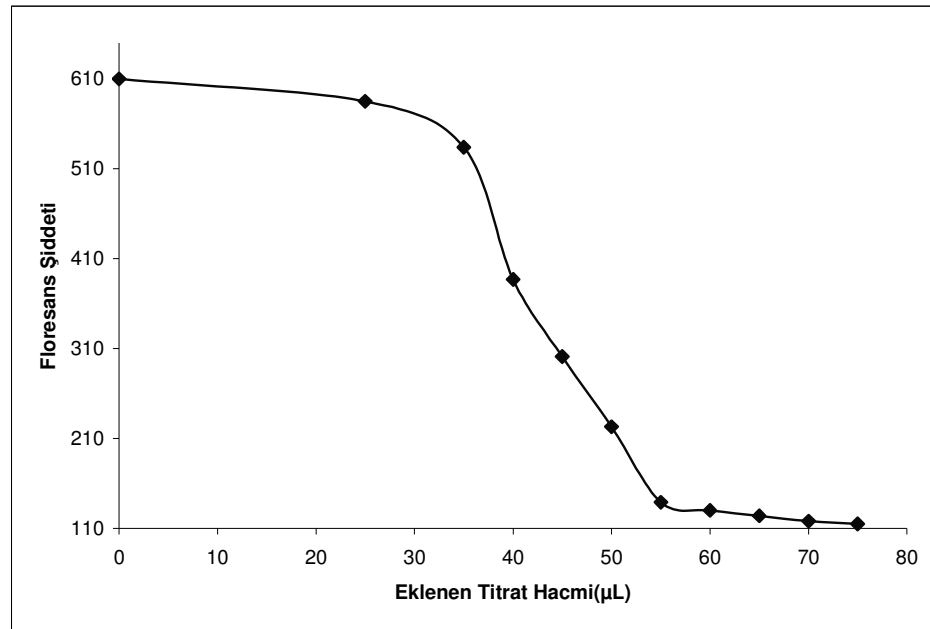
Şekil 3.249 CAZ-5'in 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan emisyon spektrumu elde edilen titrasyon eğrisi



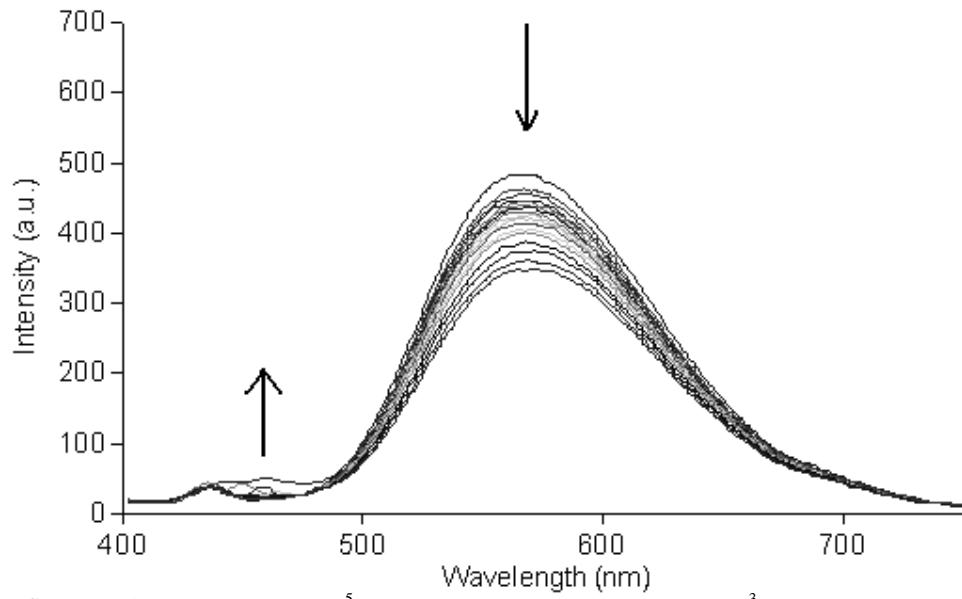
Şekil 3.250 CAZ-5'in 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



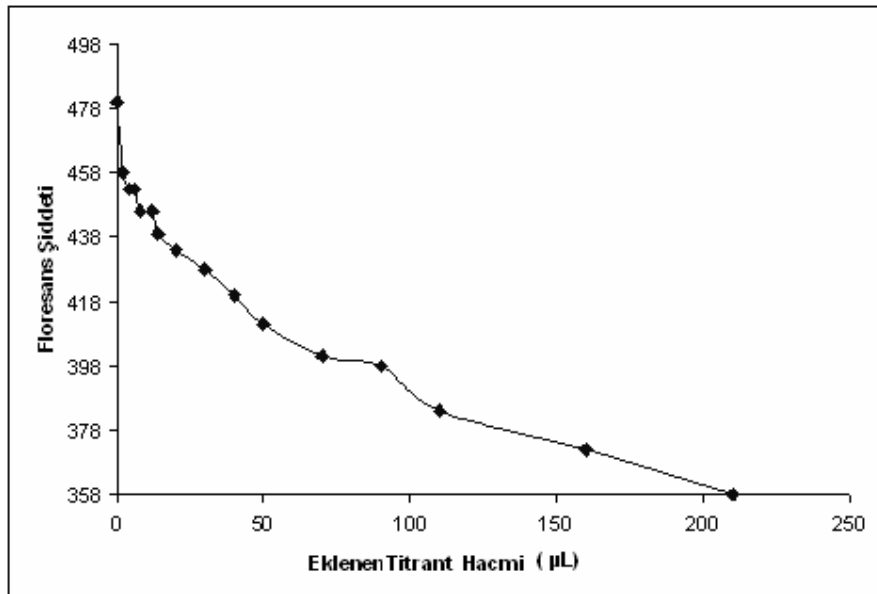
Şekil 3.251 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu



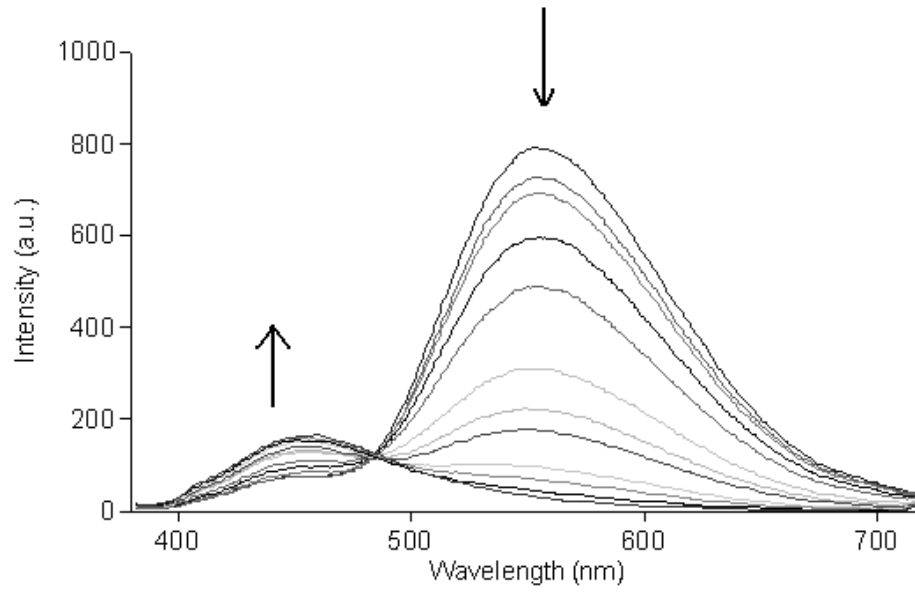
Şekil 3.252 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



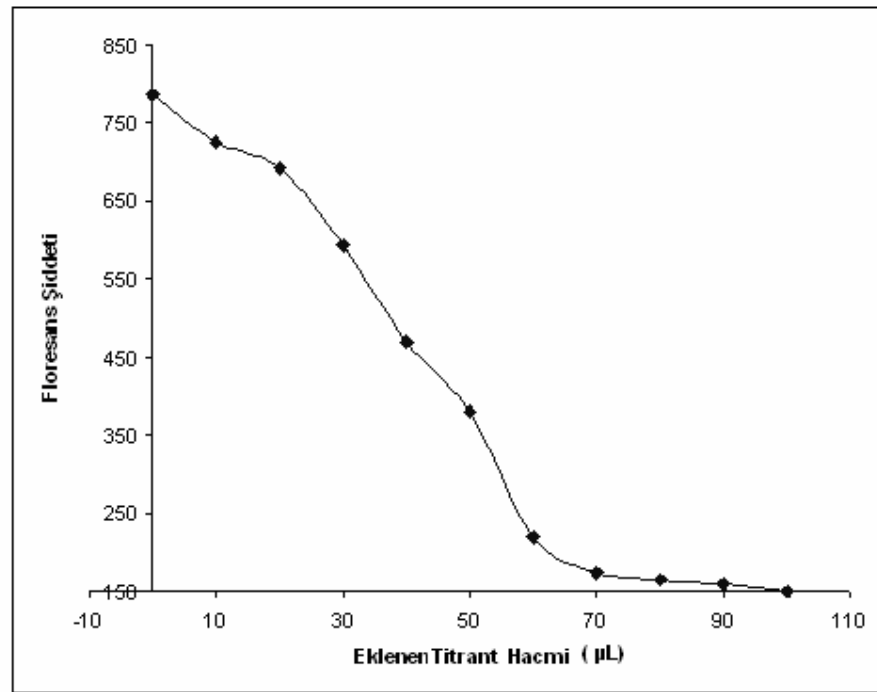
Şekil 3.253 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisidan elde edilen emisyon spektrumu



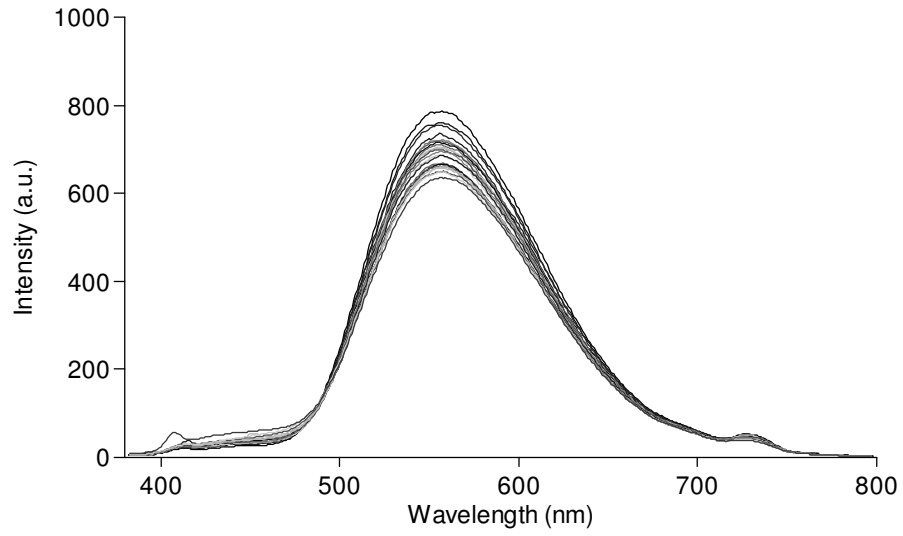
Şekil 3.254 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



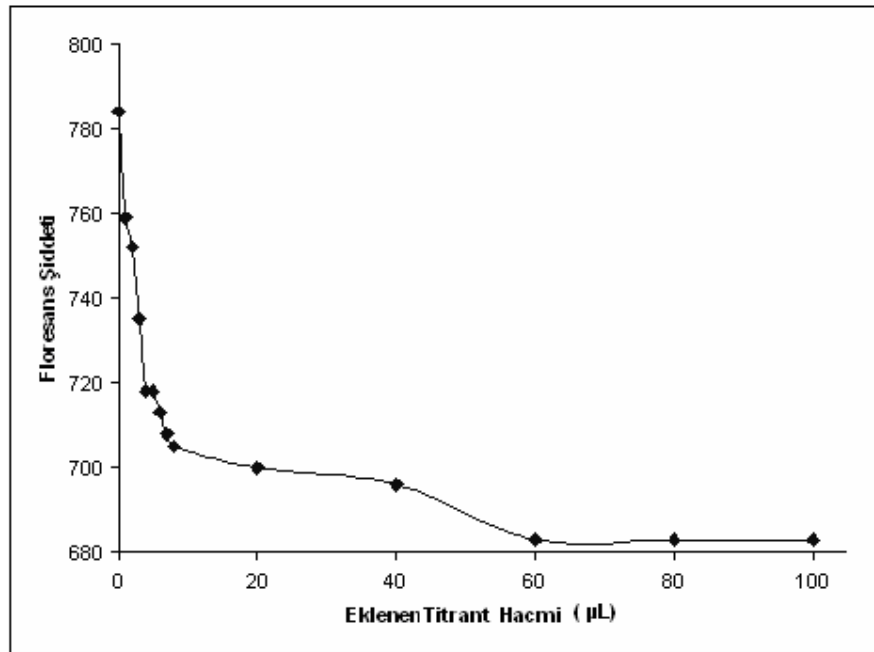
Şekil 3.255 CAz-8'in 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu



Şekil 3.256 CAz-8'in 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi

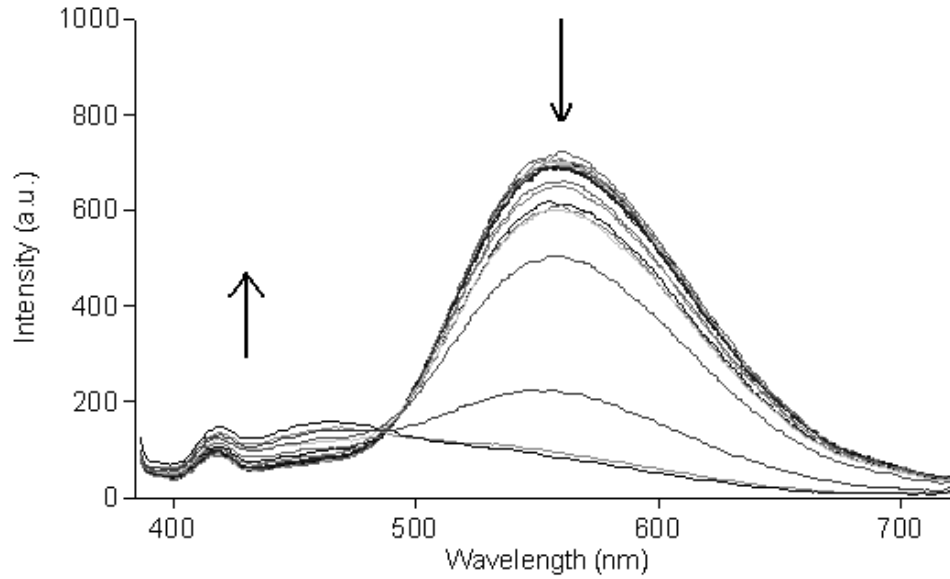


Şekil 3.257 CAZ-8'in 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisidan elde edilen emisyon spektrumu

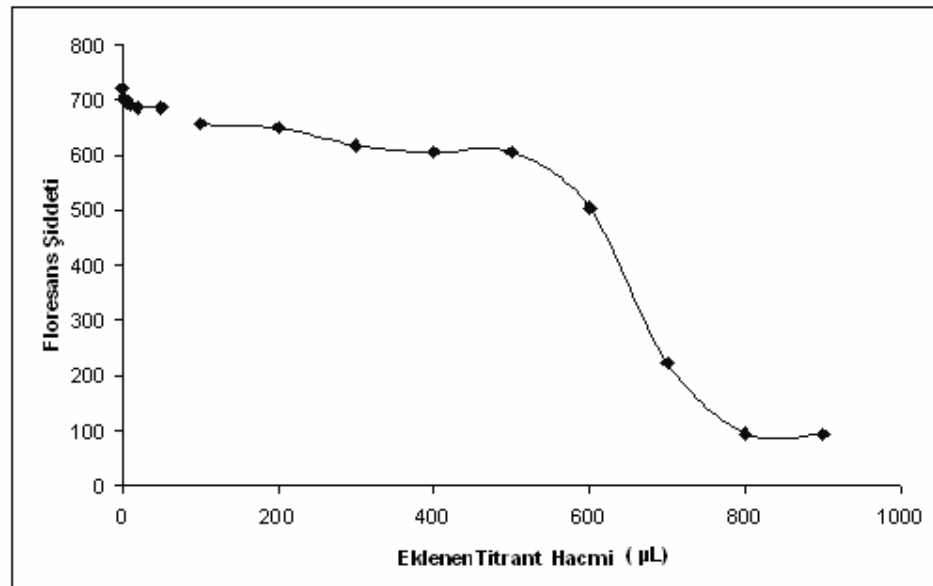


Şekil 3.258 CAZ-8'in 1×10^{-5} M THF çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi

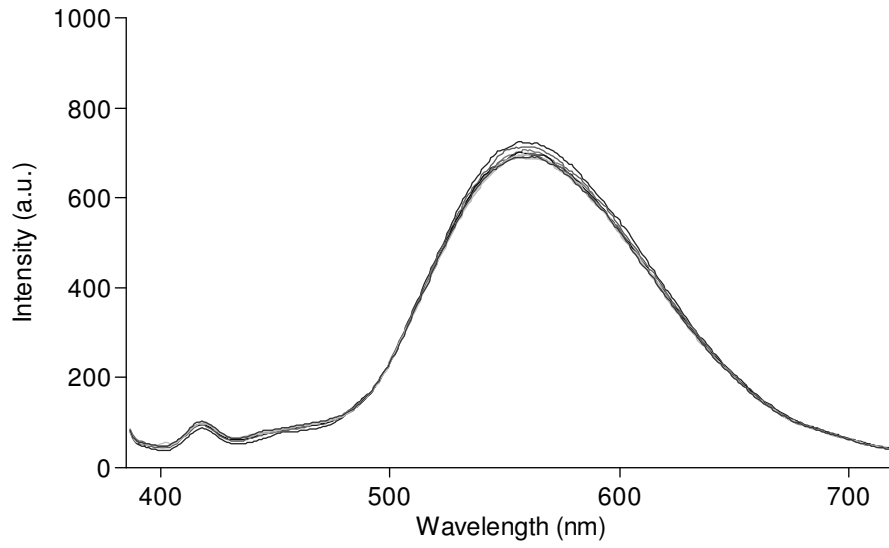
3.5.2.2.3 Toluen-İsopropanol İçerisinde Yapılan pKa Tayinleri



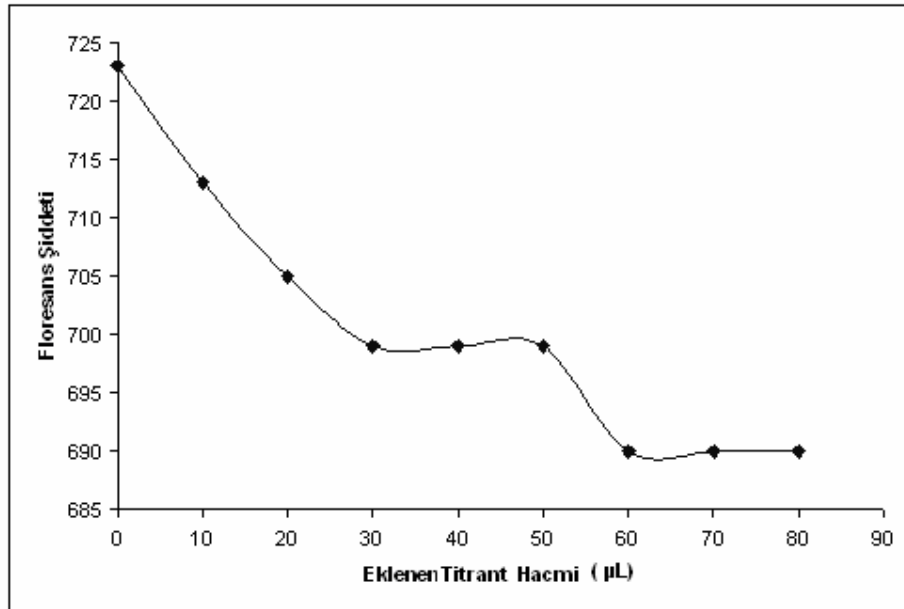
Şekil 3.259 CAZ-5'in 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu



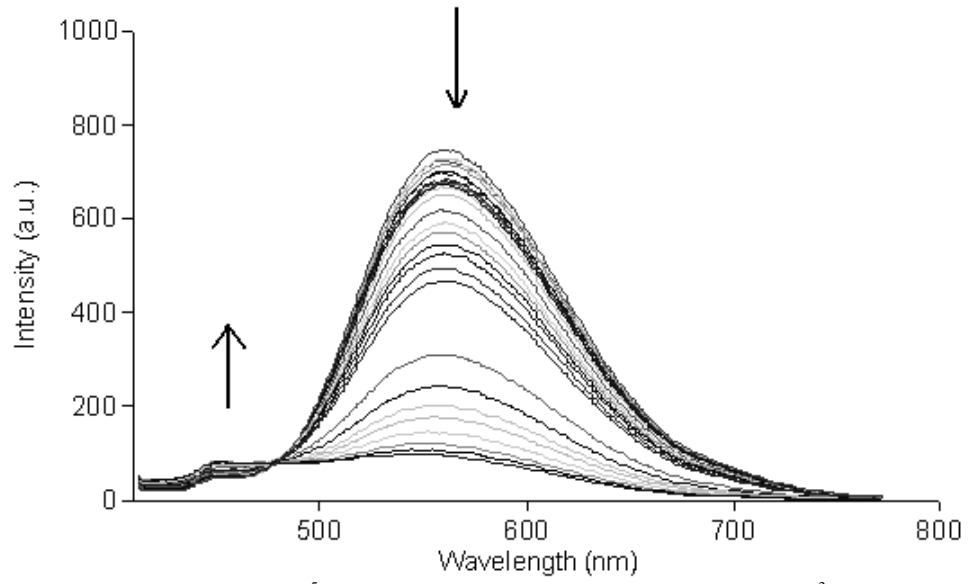
Şekil 3.260 CAZ-5'in 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



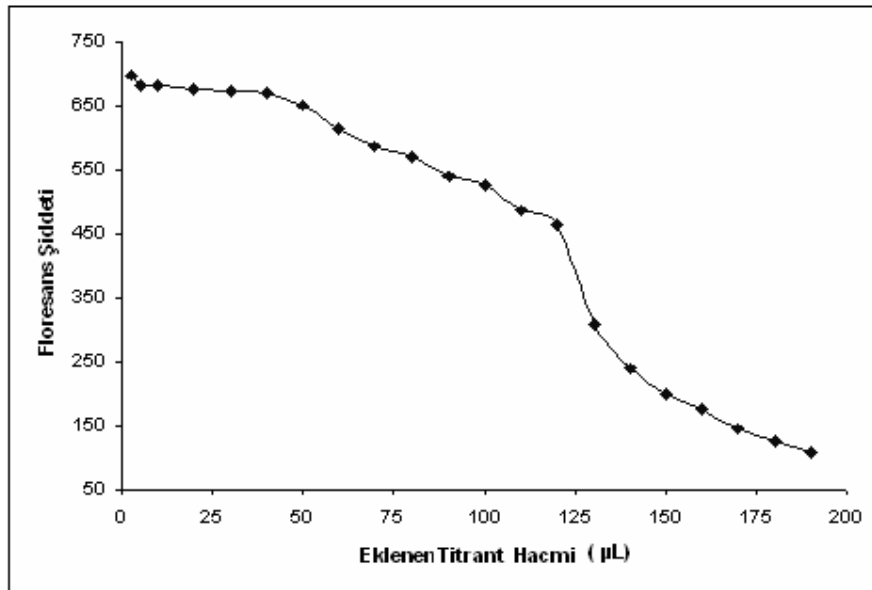
Şekil 3.261 CAZ-5'in 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu



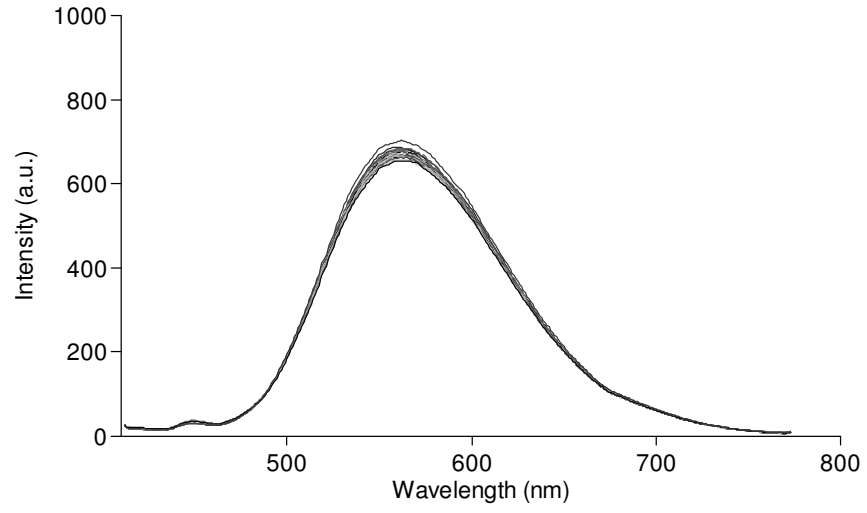
Şekil 3.262 CAZ-5'in 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



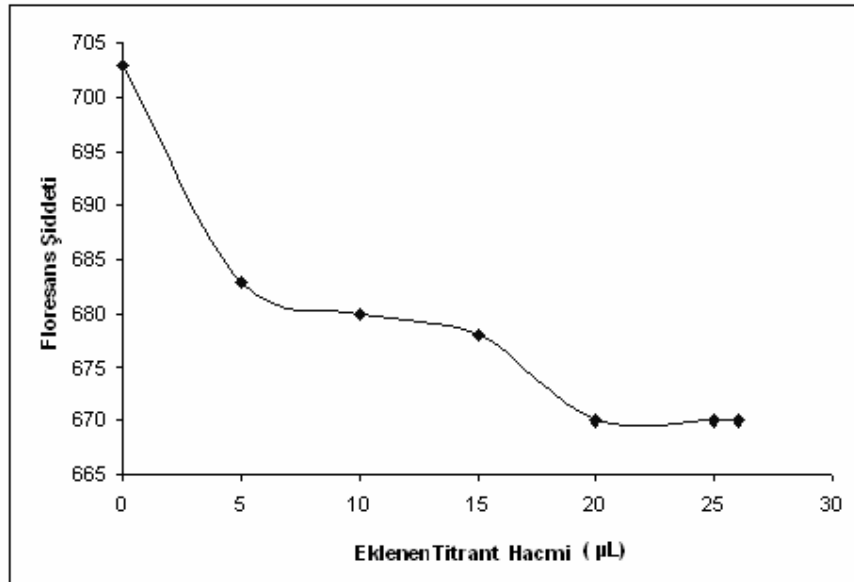
Şekil 3.263 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyondan elde edilen emisyon spektrumu



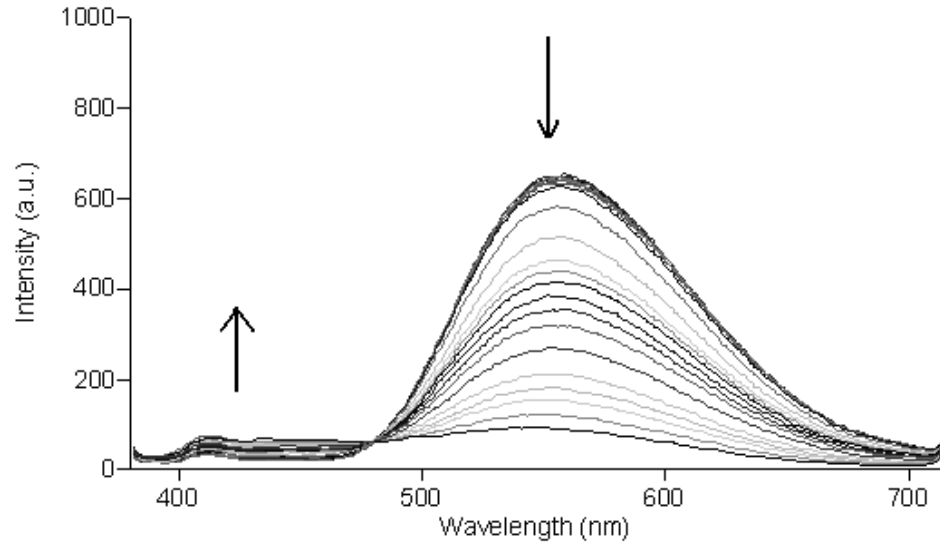
Şekil 3.264 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyondan elde edilen titrasyon eğrisi



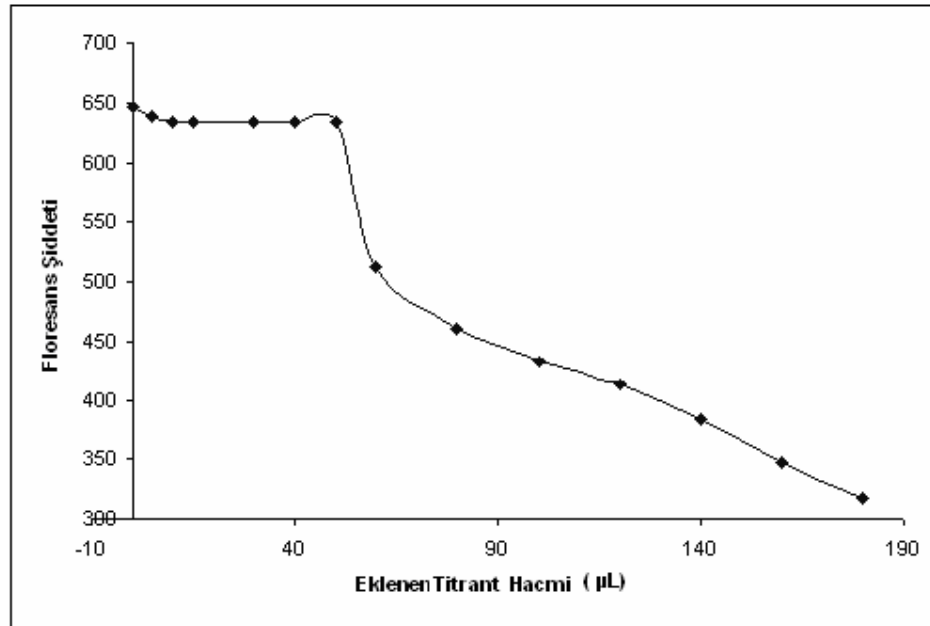
Şekil 3.265 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu



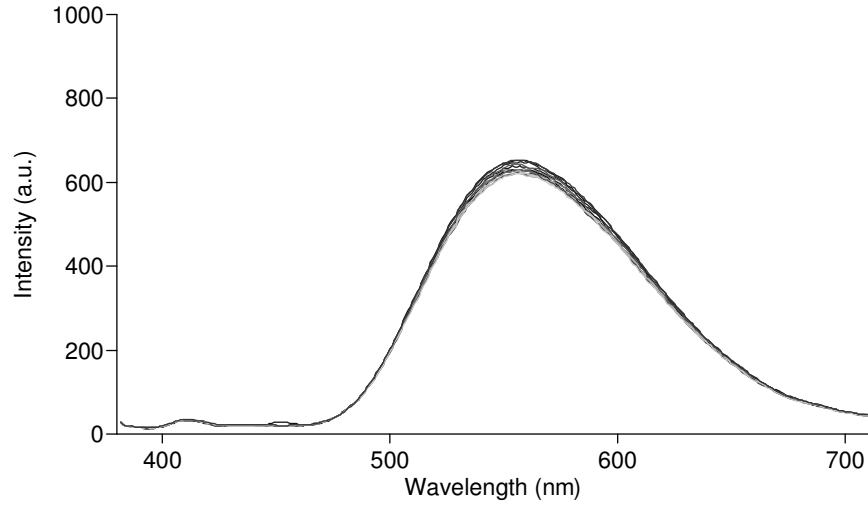
Şekil 3.266 CAZ-6'nın 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



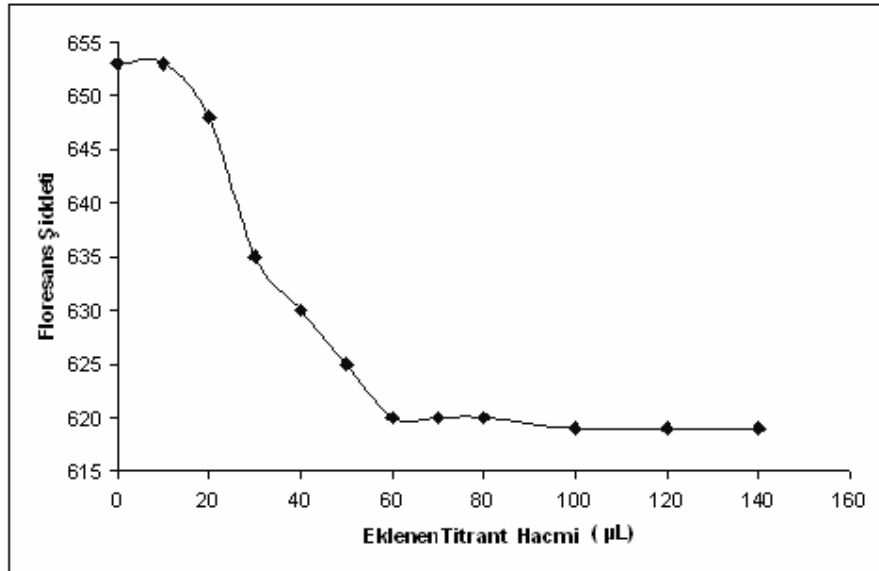
Şekil 3.267 CAZ-8'in 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyondan elde edilen emisyon spektrumu



Şekil 3.268 CAZ-8'in 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M TBOH ile olan florimetrik titrasyondan elde edilen titrasyon eğrisi

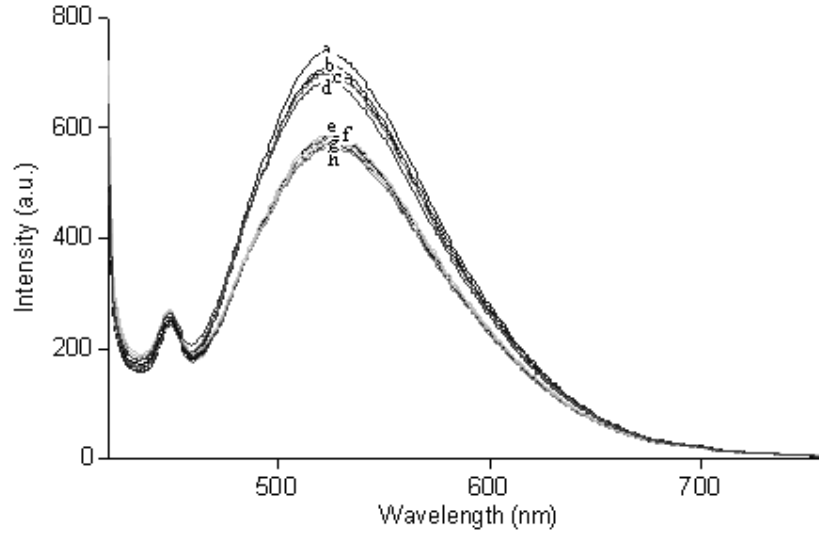


Şekil 3.269 CAZ-8'in 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen emisyon spektrumu

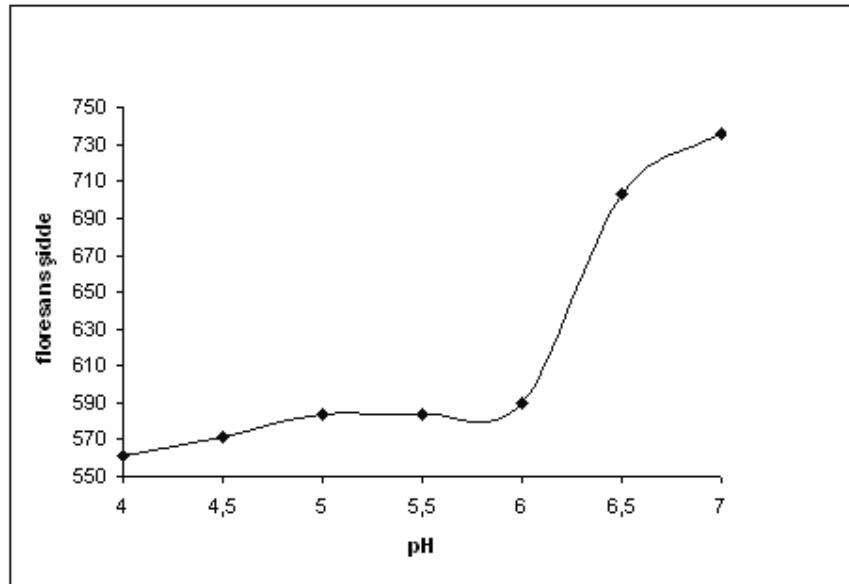


Şekil 3.270 CAZ-8'in 1×10^{-5} M toluen-isopropanol çözeltisi içerisinde $2,5 \times 10^{-3}$ M HClO_4 ile olan florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi

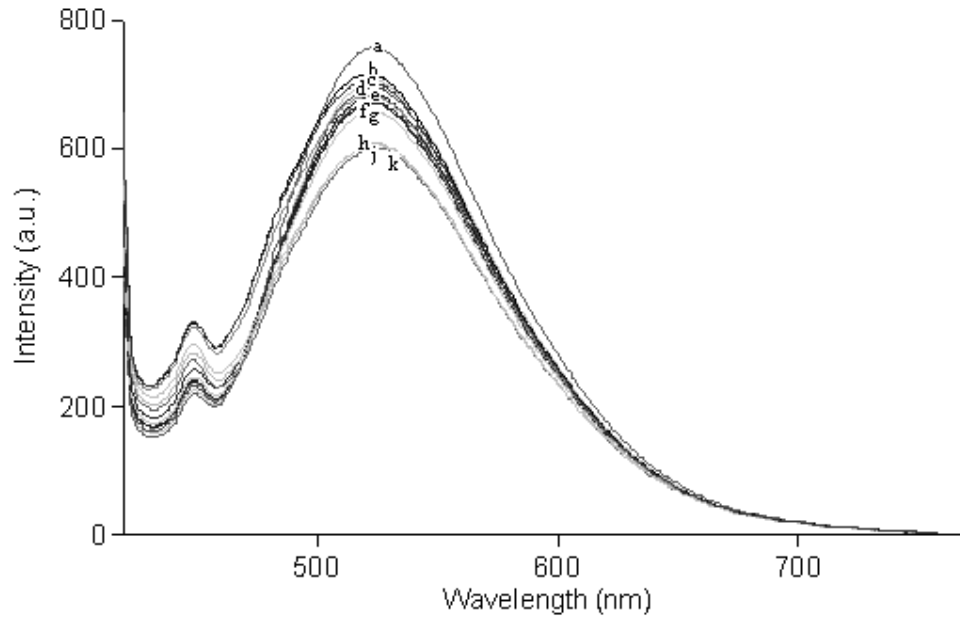
3.5.2.2.4 PVC Matrisinde Yapılan pKa Tayinleri



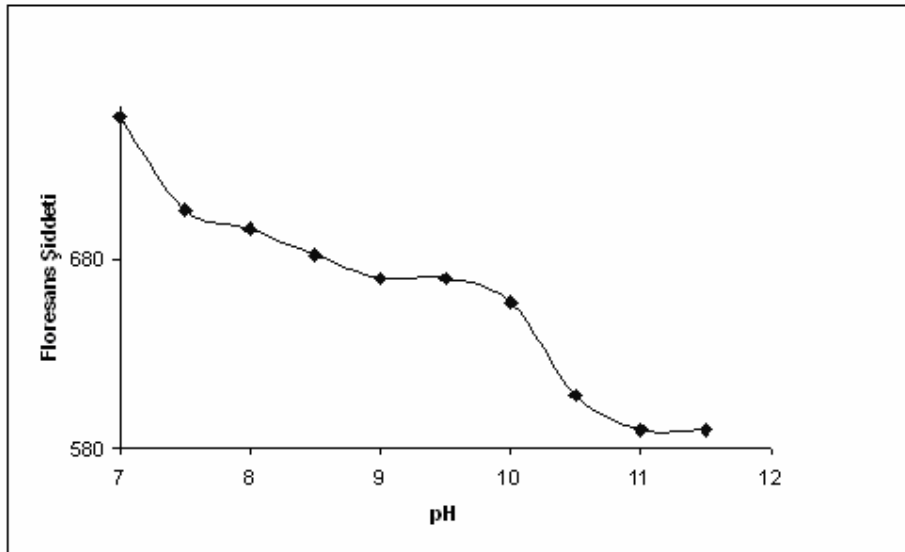
Şekil 3.271 CAZ-5 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 'dan hazırlanan (a) pH=7,0; (b) pH=6,5; (c) pH=6,0; (d) pH=5,5 ve 5×10^{-3} M CH_3COOH 'ten hazırlanan (e) pH=5,0; (f) pH=4,5; (g)pH=4,0'de alınan emisyon spektrumu



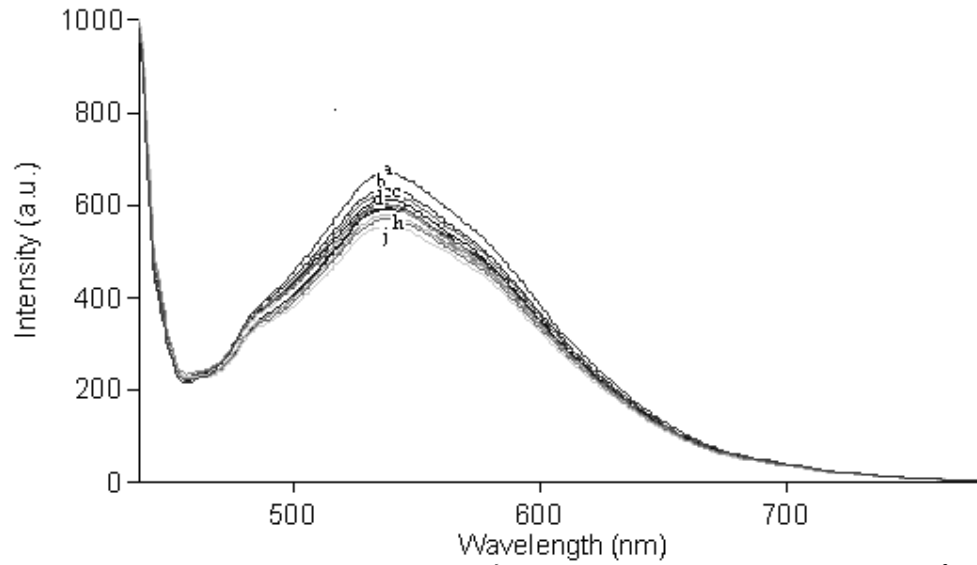
Şekil 3.272 CAZ-5 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 'dan hazırlanan pH=7,0-5,5 ve 5×10^{-3} M CH_3COOH 'ten hazırlanan pH=5,0-4,0 aralığında florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



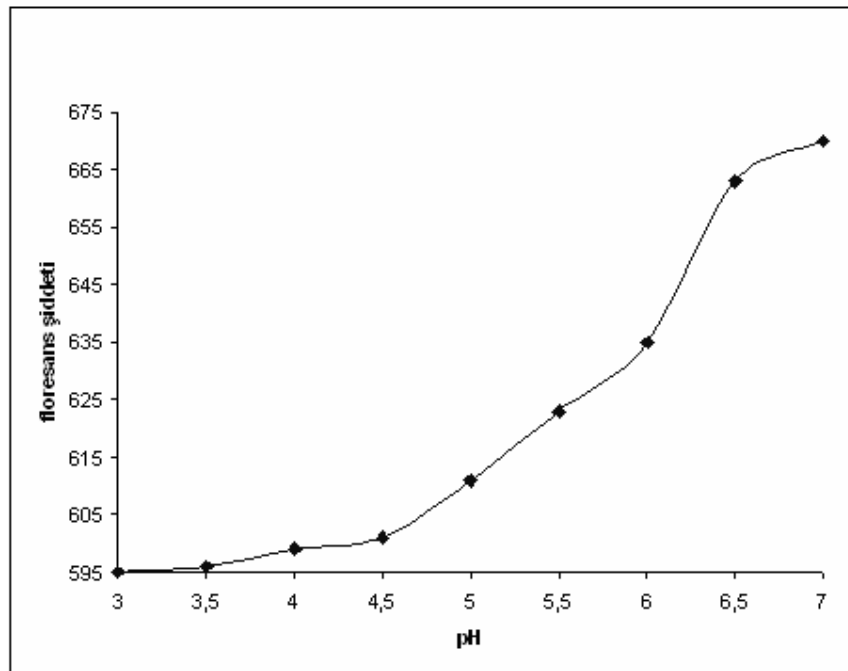
Şekil 3.273 CAZ-5 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan (a) pH=7,0; (b) pH=7,5; (c) pH=8,0; (d) pH=8,5; (e) pH= 9,0; (f) pH= 9,5 ve 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'dan hazırlanan (h) pH=10,0; (j) pH= 10,5; (g) pH=11,0; (k) pH=11,5'da alınan emisyon spektrumu



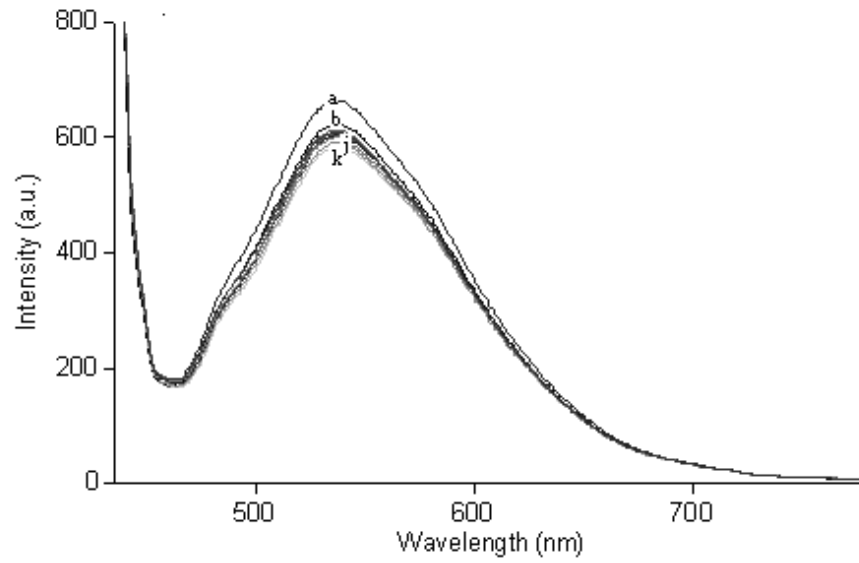
Şekil 3.274 CAZ-5 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 'dan hazırlanan pH=7,0-9,5 ve 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'dan hazırlanan pH=10,0-11,5'da aralığında florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



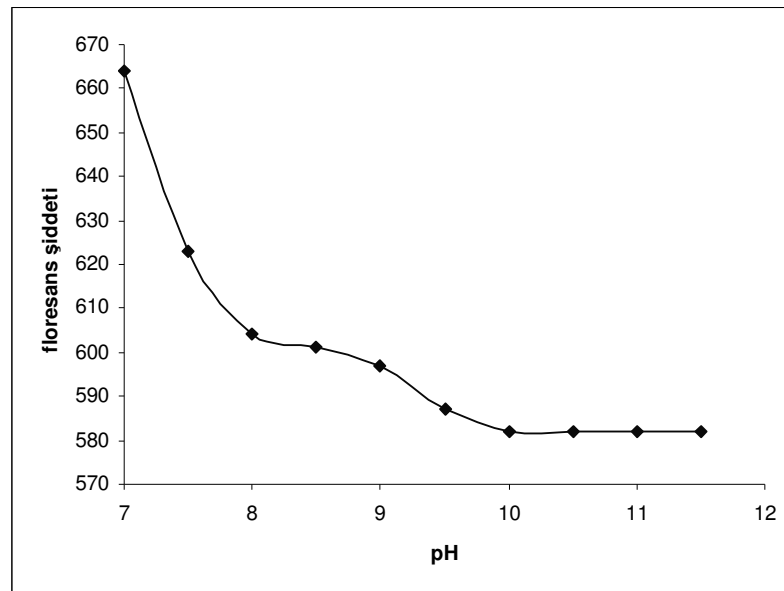
Şekil 3.275 CAZ-6 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 'dan hazırlanan (a) pH=7,0; (b) pH=6,5; (c) pH=6,0; (d) pH=5,5 ve 5×10^{-3} M CH_3COOH 'ten hazırlanan (e) pH=5,0; (f) pH=4,5; (g) pH=4,0; (h) pH=3,5; (j) pH=3,0'da alınan emisyon spektrumu



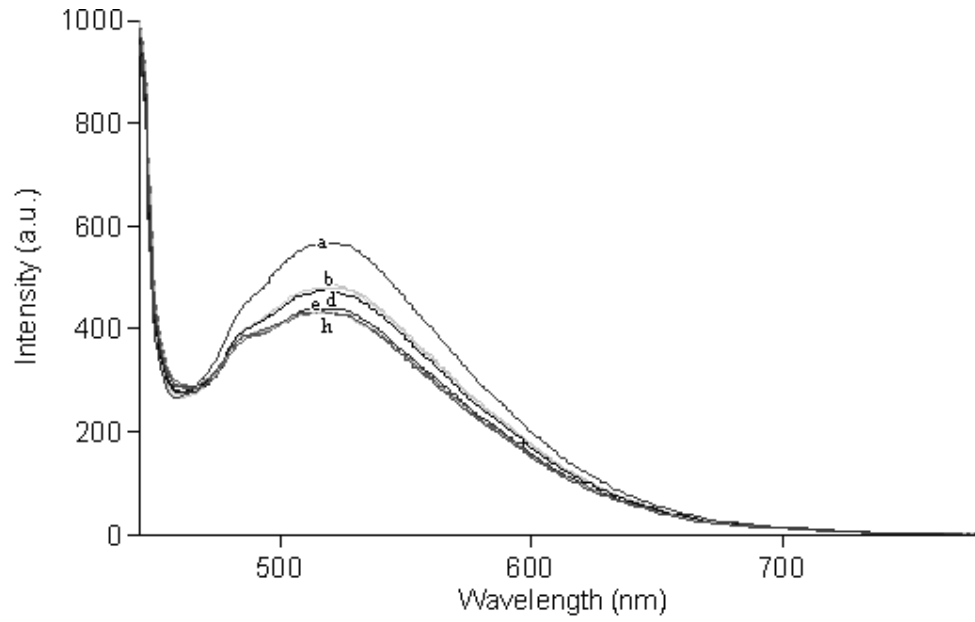
Şekil 3.276 CAZ-6 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan pH=7,0-5,5 ve 5×10^{-3} M CH_3COOH 'ten hazırlanan pH=5,0-3,0 aralığında florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



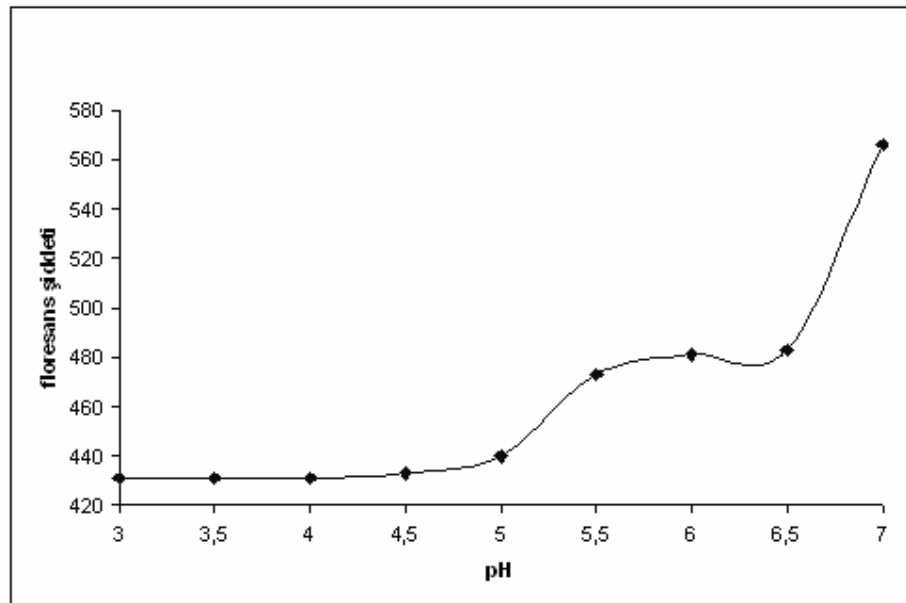
Şekil 3.277 CAZ-6 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan (a) pH=7,0; (b) pH=7,5; (c) pH=8,0; (d) pH=8,5; (e) pH=9,0; (f) pH=9,5 ve 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'dan hazırlanan (h) pH=10,0; (j) pH= 10,5; (g) pH=11; (k) pH=11,5'da alınan emisyon spektrumu



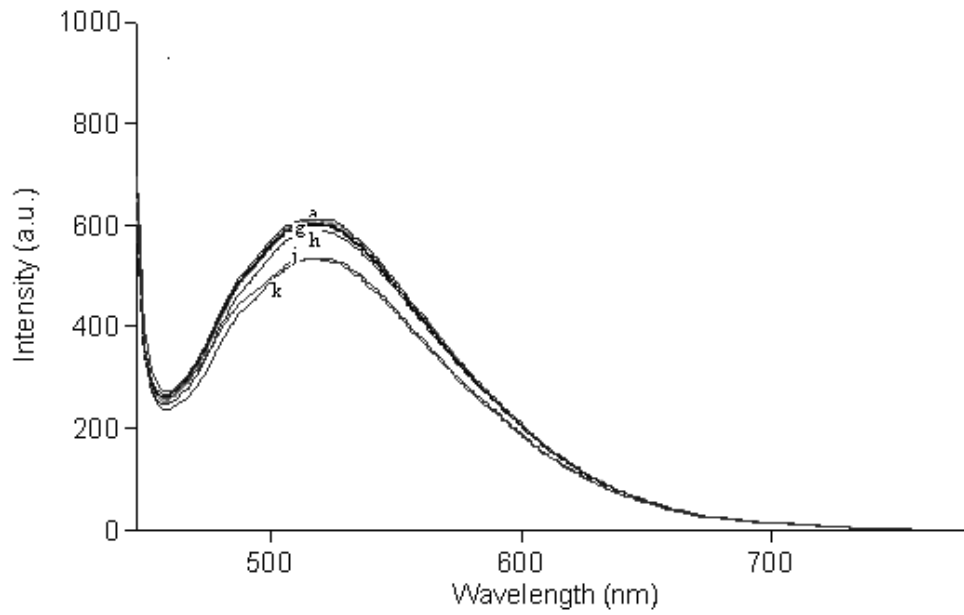
Şekil 3.278 CAZ-6 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan pH=7,0-9,5 ve 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'dan hazırlanan pH=10,0-11,5'da aralığında florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi.



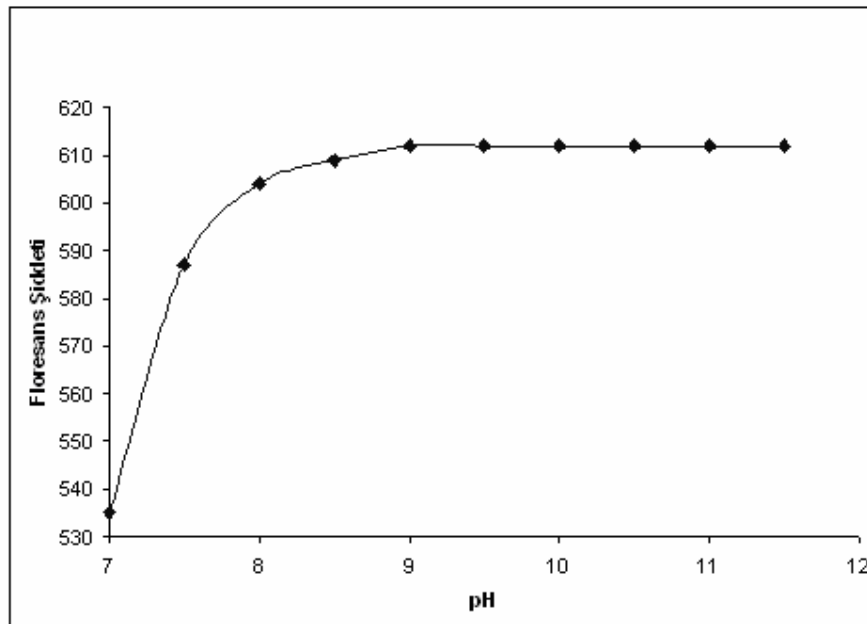
Şekil 3.279 CAZ-8 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan (a) pH=7,0; (b) pH=6,5; (c) pH=6,0; (d) pH=5,5 ve 5×10^{-3} M CH_3COOH 'ten hazırlanan (e) pH= 5,0; (f) pH= 4,5; (g) pH=4,0; (h) pH=3,5'da alınan emisyon spektrumu



Şekil 3.280 CAZ-8 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 'dan hazırlanan pH=7,0-5,5 ve 5×10^{-3} M CH_3COOH 'ten hazırlanan pH=5,0-3,5 aralığında florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon.

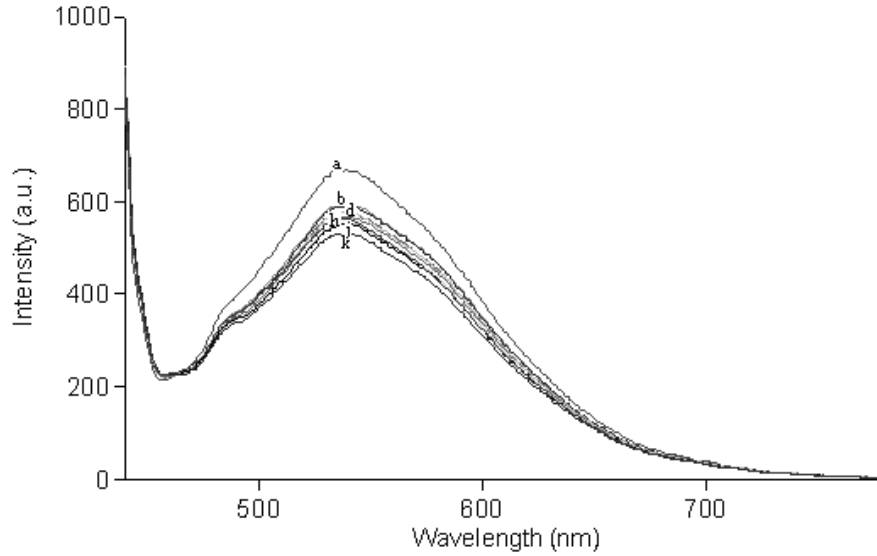


Şekil 3.281 CAZ-8 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'dan hazırlanan (a) pH=11,5; (b) pH=11,0; (c) pH= 10,5; (d) pH= 10,0; ve 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan (e) pH= 9,5; (f) pH= 9,0; (g) pH=8,5; (h) pH=8,0; (j) pH= 7,5 ve (k) pH= 7,0'de alınan emisyon spektrumu

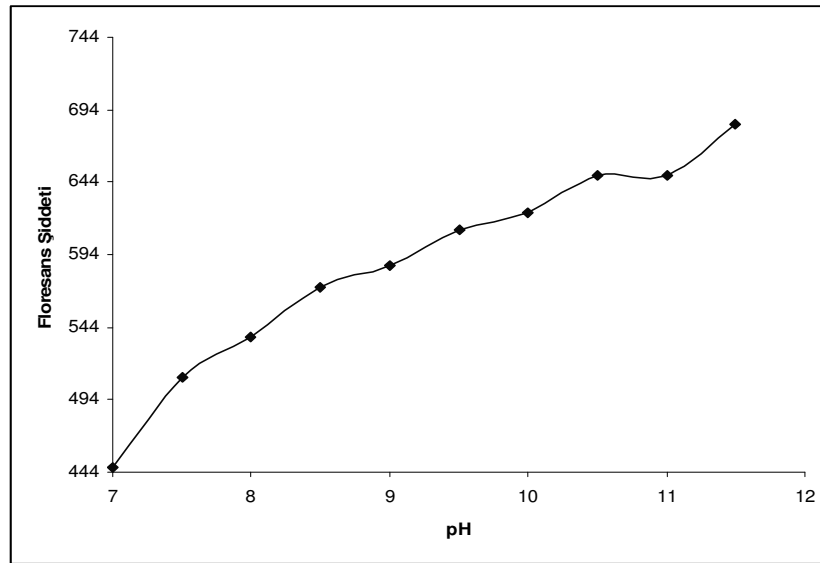


Şekil 3.282 CAZ-8 türevinin PVC (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'dan hazırlanan pH=11,5-10,0; ve 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan pH= 9,5-7,0 aralığında florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi

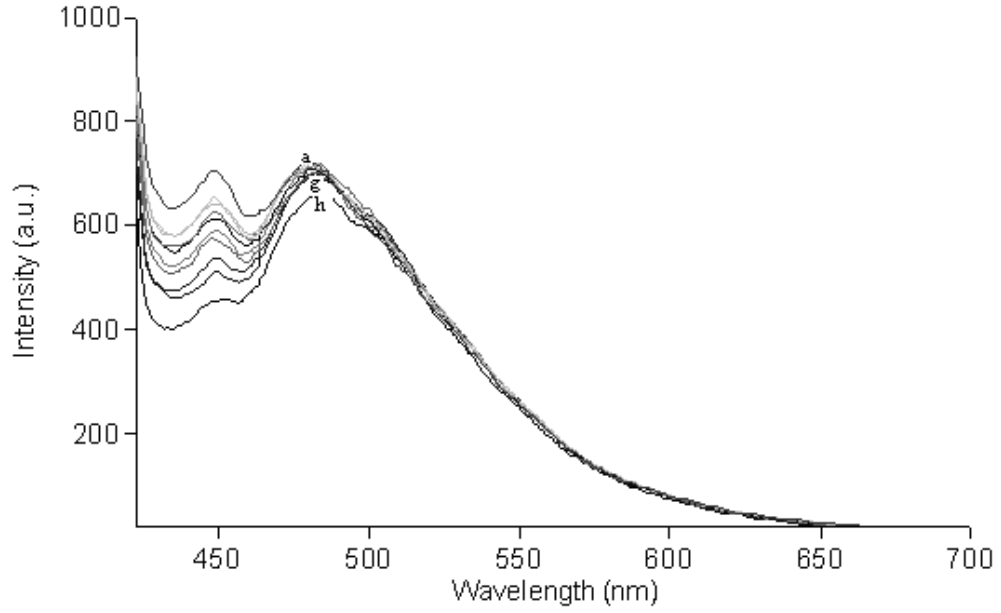
3.5.2.2.5 Etilselüloz Matrisi İçerisinde Yapılan pKa Tayinleri



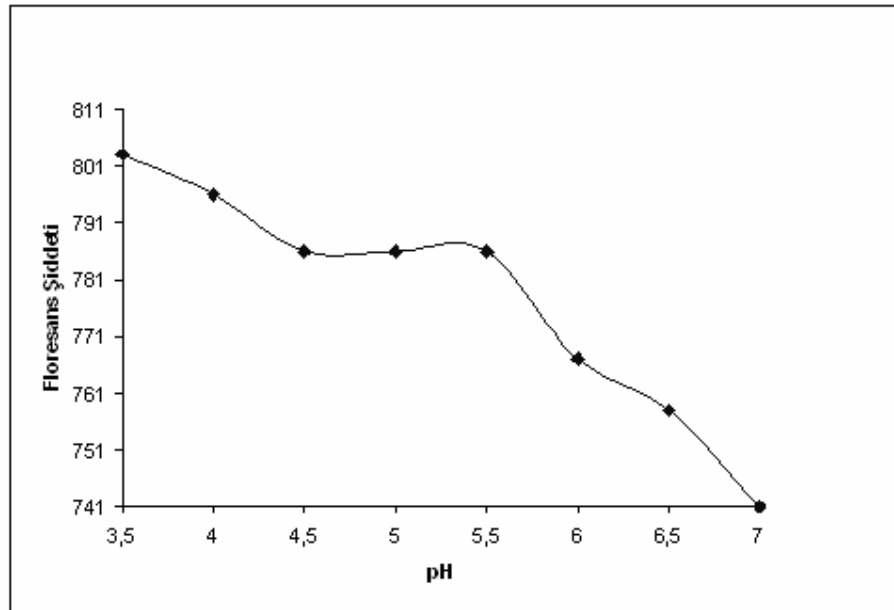
Şekil 3.283 CAZ-5 türevinin etilselüloz (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg ETC) ortamında 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'den hazırlanan (a) pH=11,5; (b) pH=11,0; (c) pH= 10,5; (d) pH= 10,0; ve 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan (e) pH= 9,5; (f) pH= 9,0; (g) pH=8,5; (h) pH=8,0; (j) pH= 7,5 ve (k) pH= 7,0'de alınan emisyon spektrumu



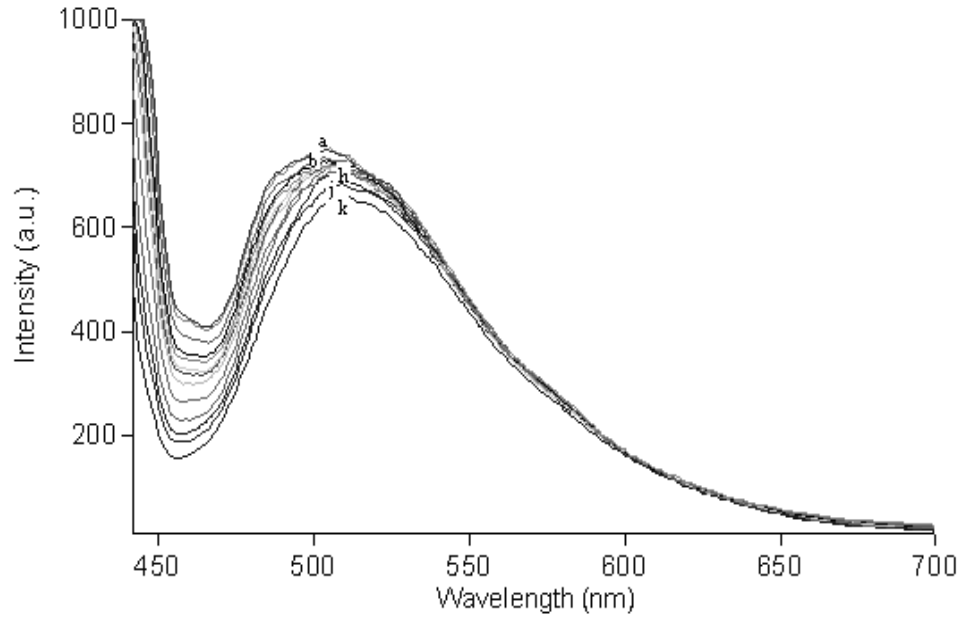
Şekil 3.284 CAZ-5 türevinin etilselüloz (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg ETC) ortamında 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'den hazırlanan pH=11,5-10,0; ve 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan pH= 9,5-7,0 aralığında florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



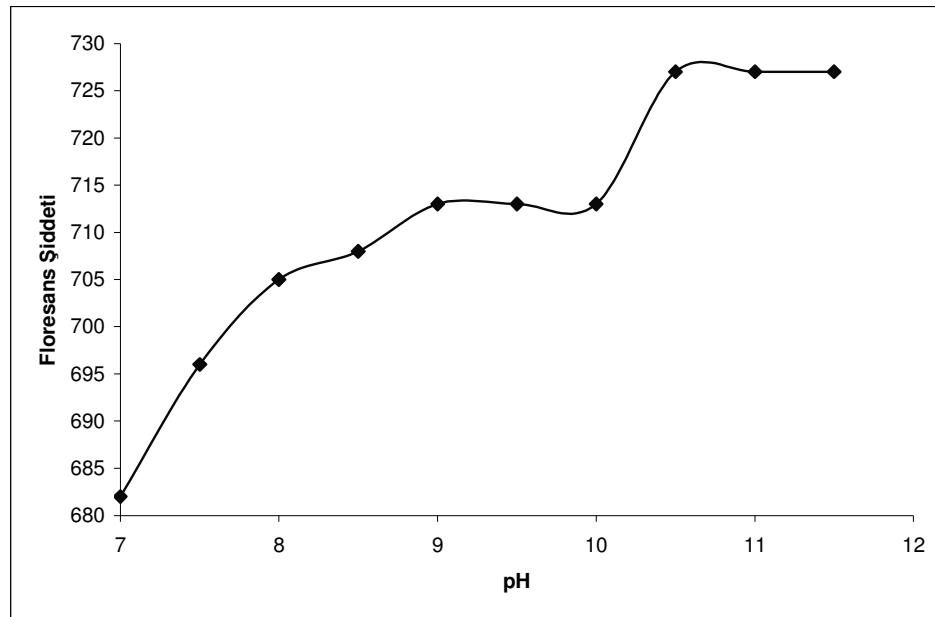
Şekil 3.285 CAZ-6 türevinin etiliselüloz (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg ETC) ortamında 5×10^{-3} M CH_3COOH 'ten hazırlanan (a) pH=3,5; (b) pH=4,0; (c) pH= 4,5; (d) pH= 5,0; ve 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan ((e) pH=5,5; (f) pH=6; (g) pH= 6,5; h) pH= 7,0'de alınan emisyon spektrumu



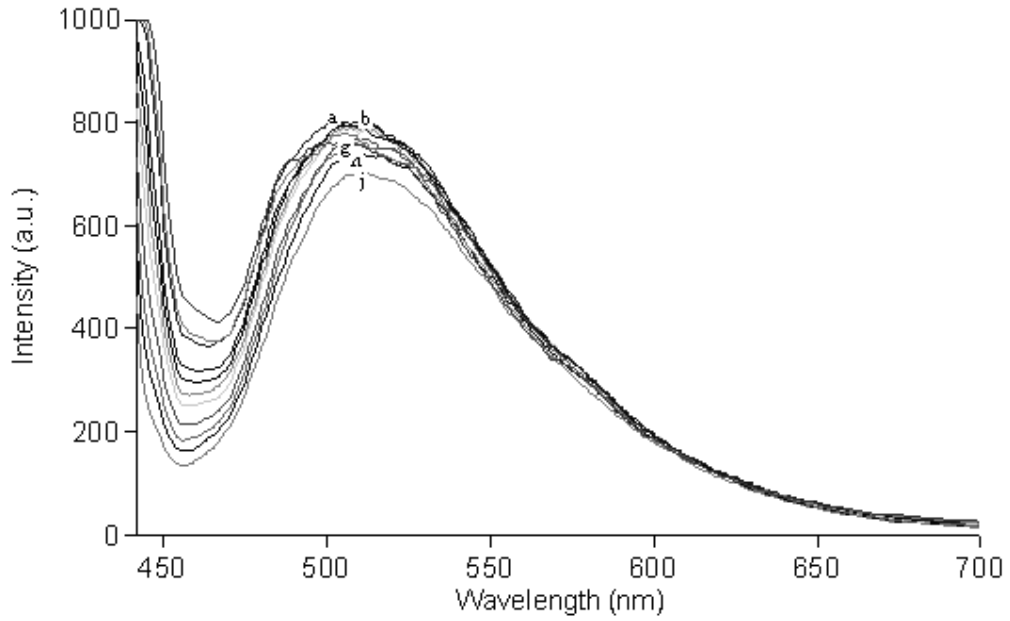
Şekil 3.286 CAZ-6 türevinin etiliselüloz (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg ETC) ortamında 5×10^{-3} M CH_3COOH 'ten hazırlanan pH=3,5-5,0; ve 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan pH=5,5-7,0 aralığında florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



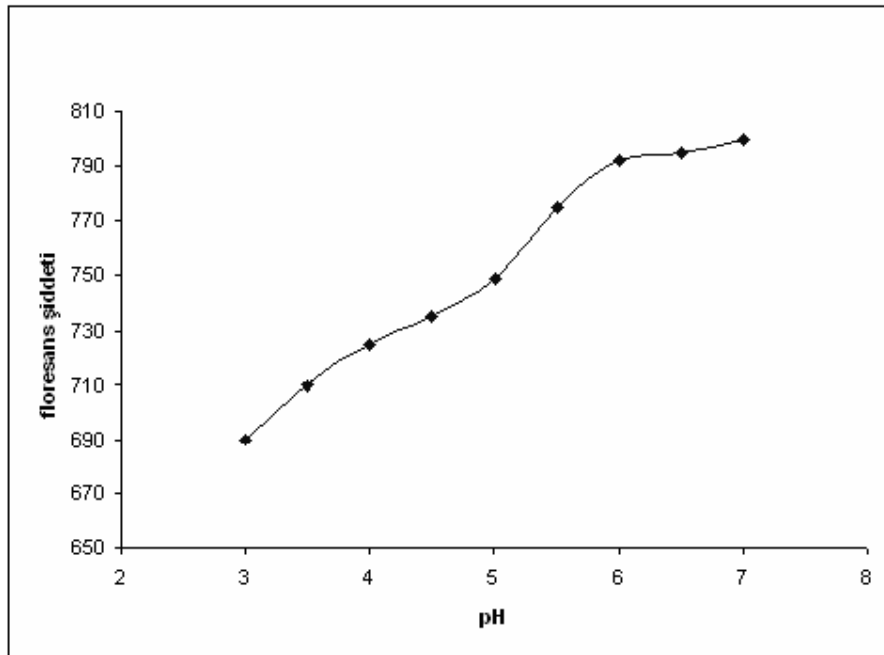
Şekil 3.287 CAZ-6 türevinin etilselüloz (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg ETC) ortamında 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'den hazırlanan (a) pH=11,5; (b) pH=11; (c) pH= 10,5; (d) pH= 10,0; ve 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan (e) pH= 9,5; (f) pH= 9,0; (g) pH=8,5; (h) pH=8; (j) pH= 7,5 ve (k) pH= 7,0'de alınan emisyon spektrumu



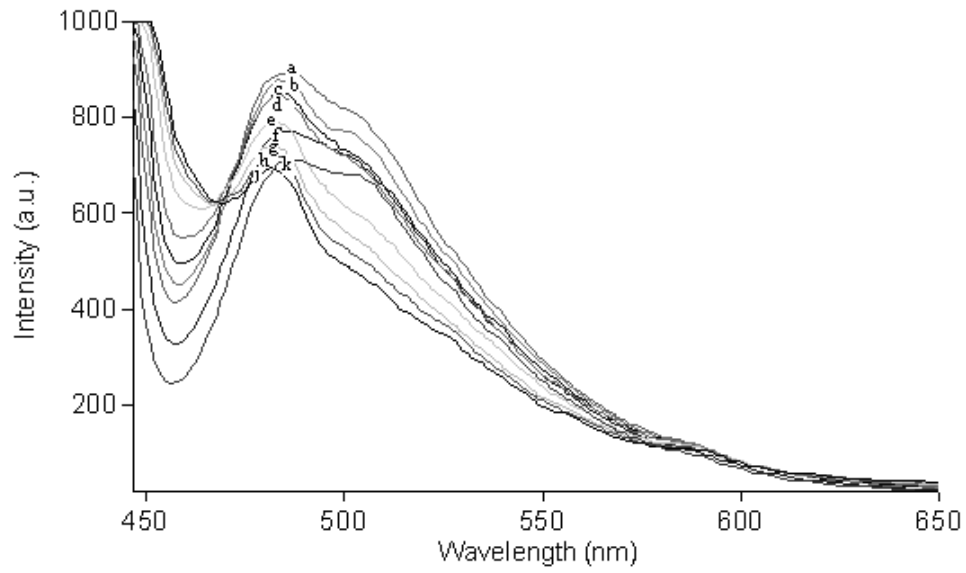
Şekil 3.288 CAZ-6 türevinin etilselüloz (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg ETC) ortamında 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'den hazırlanan pH=11,5- 10,0; ve 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan (e) pH= 9,5-7,0 aralığında florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi



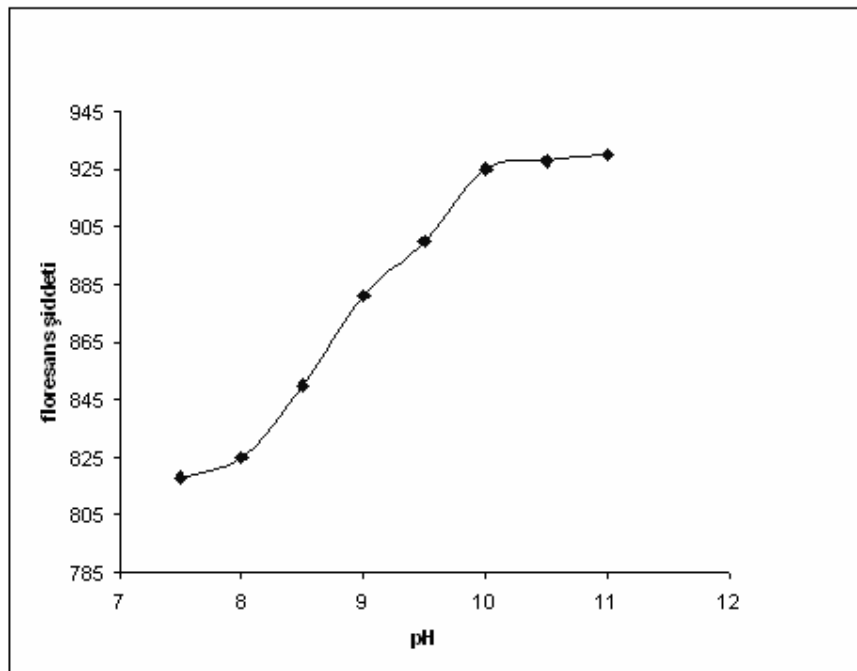
Şekil 3.289 CAZ-8 türevinin etilselüloz (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg ETC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan (a) pH= 7; (b) pH= 6,5; (c) pH=6; (d) pH=5,5 ve 5×10^{-3} M CH_3COOH 'ten hazırlanan (e) pH= 5.0; (f) pH= 4,5; (g) pH=4; (h) pH=3,5; (j) pH=3.0'da alınan emisyon spektrumu



Şekil 3.290 CAZ-8 türevinin etilselüloz (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg ETC) ortamında 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan pH= 7-5,5 ve 5×10^{-3} M CH_3COOH 'ten hazırlanan pH= 5-3,0'da alınan emisyon spektrumu



Şekil 3.291 CAZ-8 türevinin etilselüloz (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg ETC) ortamında 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'den hazırlanan (a) pH=11,5; (b) pH=11; (c) pH= 10,5; (d) pH= 10,0; ve 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan (e) pH= 9,5; (f) pH= 9,0 (g) pH=8,5; (h) pH=8; (j) pH= 7,5 ve (k) pH= 7,0'de alınan emisyon spektrumu



Şekil 3.292 CAZ-8 türevinin etilselüloz (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg ETC) ortamında 5×10^{-3} M Na_2HPO_4 'den hazırlanan pH=11,5-10,0; ve 5×10^{-3} M NaH_2PO_4 dan hazırlanan pH= 9,5-7,0 aralığında aralığında florimetrik titrasyonundan elde edilen titrasyon eğrisi

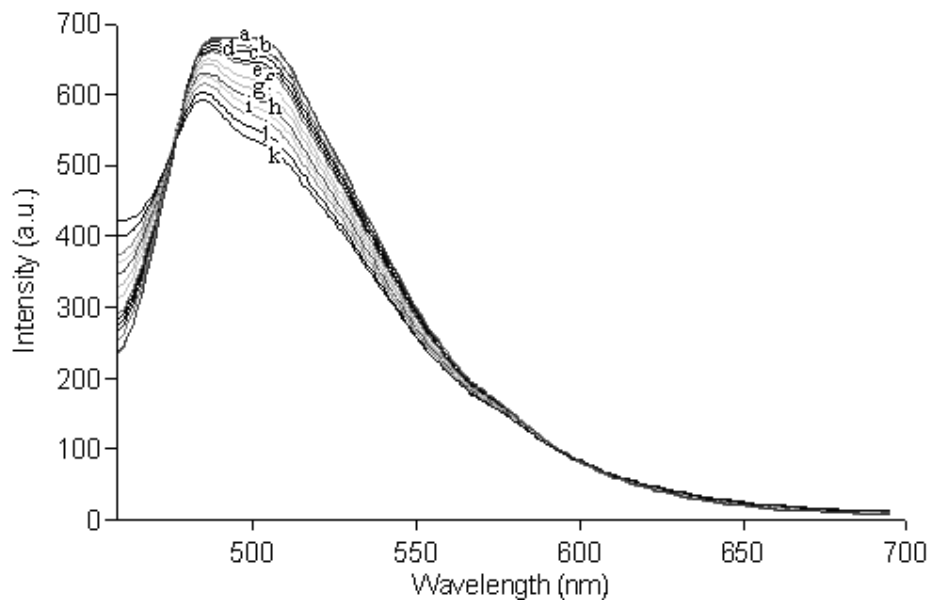
Tablo 3.74 CAZ-5, CAZ-6, CAZ-8 türevlerinin çözücü ve katı faz ortamlarında belirlenen pKa değerleri

		CAZ-5	CAZ-6	CAZ-8
Tetrahidrofuran	Asidik pKa	7,0	-	9,47
	Bazik pKa	11,7	10,16	10,72
Asetonitril	Asidik pKa	4,0	5,5	6,0
	Bazik pKa	13,5	14,42	14,5
Toluen-İsopropanol	Asidik pKa	1,0	8,36	5,75
	Bazik pKa	12,0	13,0	12,3
Polivinilklorür	Asidik pKa	6,25	6,0	5,25
	Bazik pKa	10,3	9,41	7,2
Etüseliloz	Asidik pKa	4,6	-	5,1
	Bazik pKa	11,5	10,1	8,7

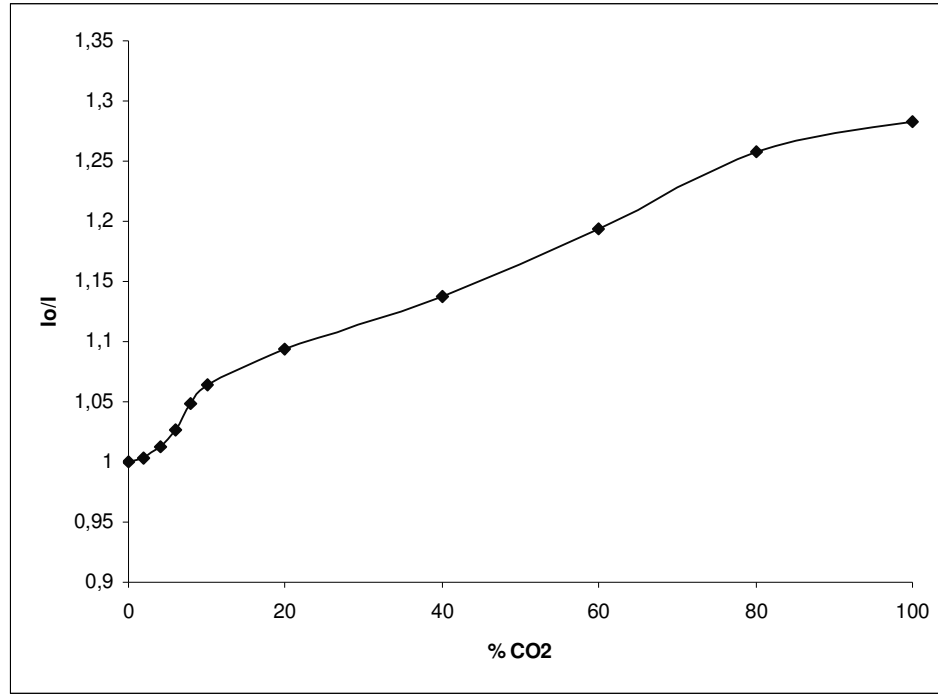
3.5.3 CAZ-5, CAZ-6 ve CAZ-8 Türevlerinin CO₂'e Karşı Yanıtlarının İncelenmesi

3.5.3.1 PVC (polivinil klorür) Ortamında Gaz Haldeki CO₂'e Karşı Yanıtların İncelenmesi

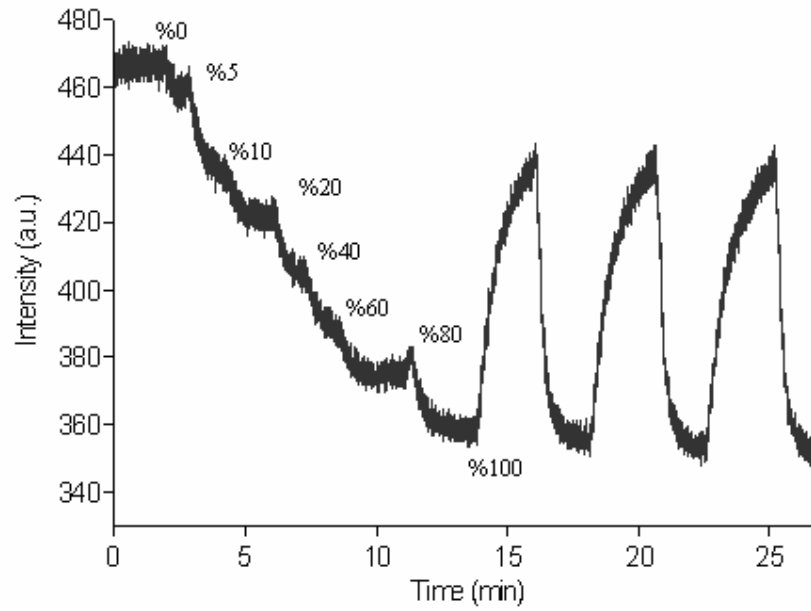
Burada CAZ-5, CAZ-6 ve CAZ-8 türevlerinin PVC ortamındaki filmleri hazırlandıktan sonra %0-100 arasında CO₂ ve N₂ gaz karışımına maruz bırakılarak spektrumun şeklinde veya şiddetinde herhangi bir değişiklik olup olmadığı incelenmiştir. Kokteylerin hazırlanması sırasında, 120 mg PVC, 240 mg DOP, 1,5 mL THF, 200 µL TBAOH (tetrabutilamonyum hidroksit), $8,64 \times 10^{-6}$ mol potasyum tetrakis ve 1 mg boya 2 saat süre ile karıştırılır ve maylar filmin üzerine yayılır. Hazırlanan bu örneklerden CO₂ (g) geçirilerek florimetrik olarak değişimler incelenmiştir.



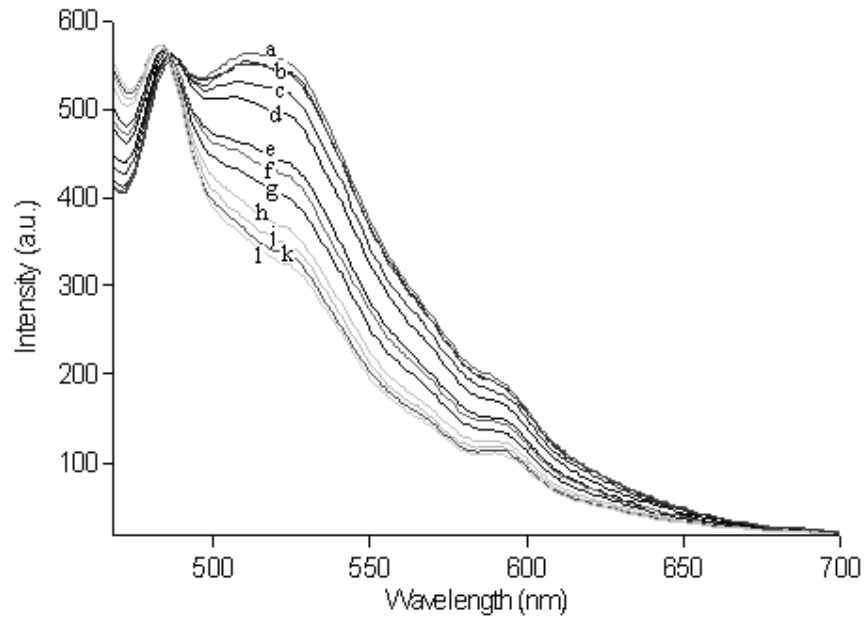
Şekil 3.293 CAZ-5 türevinin polivinilklorür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında %0-100 arasında gaz haldeki CO₂'e karşı yanıtından elde edilen emisyon spektrumu. (a) %0; (b) %2; (c) %4; (d) %6; (e) %8; (f) %10; (g) %20; (h) %40; (i) %60; (j) %80; (k) %100



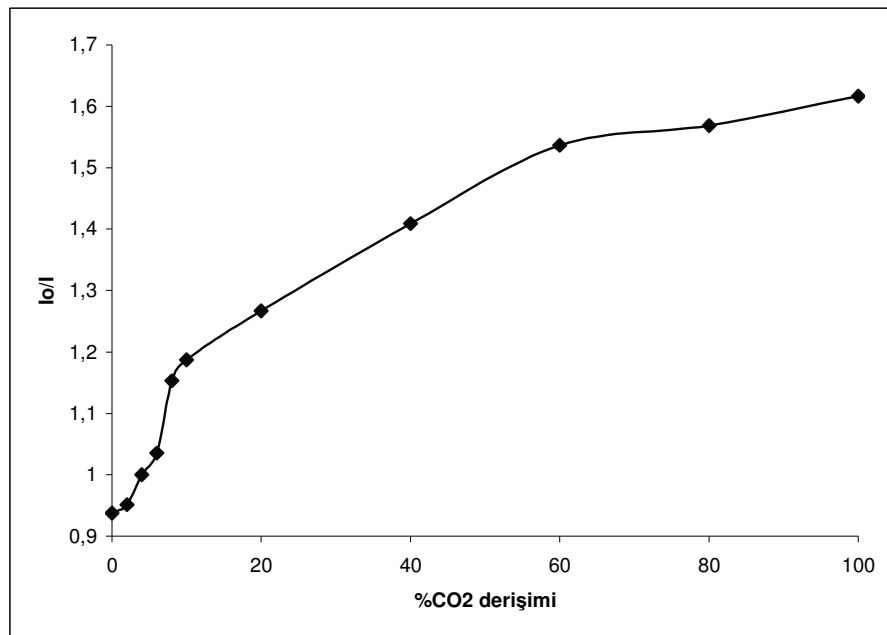
Şekil 3.294 CAZ-5 türevinin polivinilklorür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında (I_0/I)'ya karşı CO₂ derişiminin lineer olmayan kalibrasyon grafiği



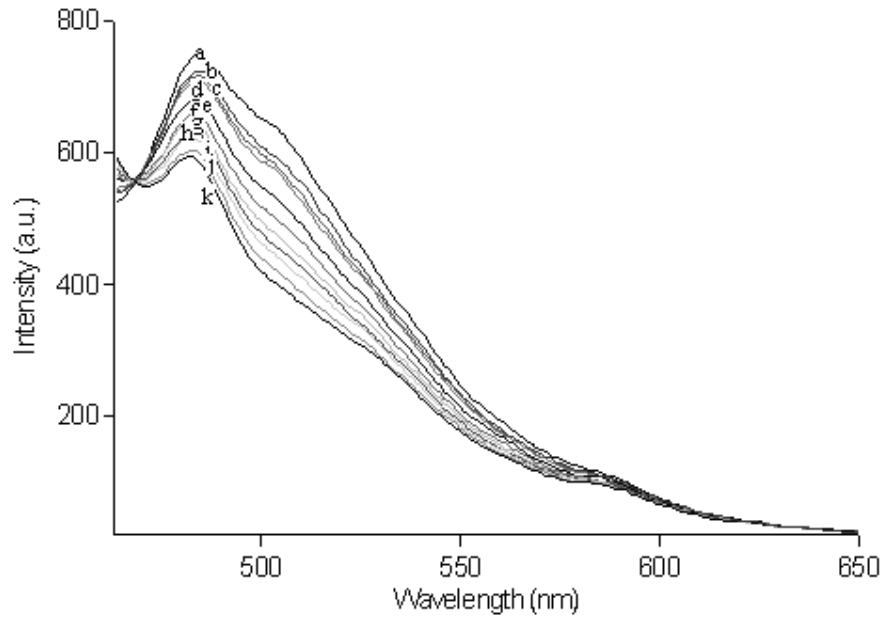
Şekil 3.295 CAZ-5 türevinin polivinilklorür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında yapılan kinetik çalışması



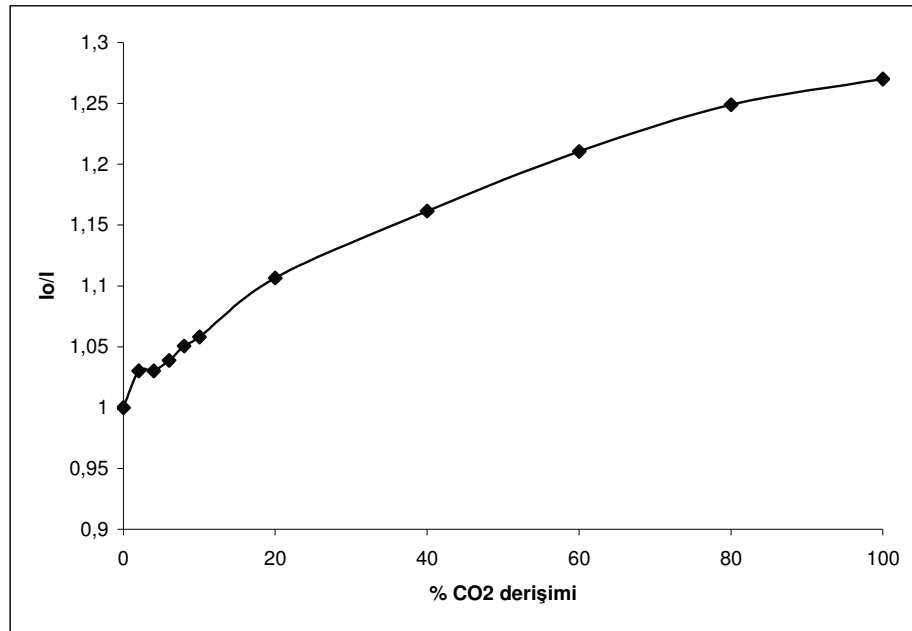
Şekil 3.296 CAZ-6 türevinin polivinilklorür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında %0-100 arasında CO_2 'ye karşı yanıtından elde edilen emisyon spektrumu.(a) %0; (b) %2; (c) %4; (d) %6; (e) %8; (f) %10; (g) %20; (h) %40; (i) %60; (j) %80; (k) %100



Şekil 3.297 CAZ-6 türevinin polivinilklorür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında (I_0/I) 'ya karşı CO_2 derişiminin lineer olmayan kalibrasyon grafiği



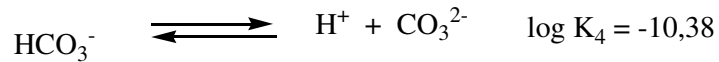
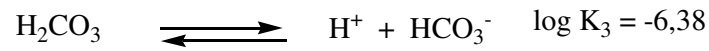
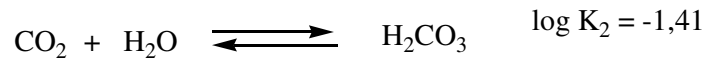
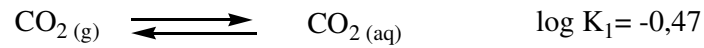
Şekil 3.298 CAZ-8 türevinin polivinilklorür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında %0-100 arasında CO_2 'ye karşı yanıtından elde edilen emisyon spektrumu.(a) %0; (b) %2; (c) %4; (d) %6; (e) %8; (f) %10; (g) %20; (h) %40; (i)%60; (j) %80; (k) %100



Şekil 3.299 CAZ-8 türevinin polivinilklorür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında (I_o/I)'ya karşı CO_2 derişiminin lineer olmayan kalibrasyon grafiği

3.5.3.2 PVC (polivinil klorür) Ortamında Çözünmüş Haldeki CO₂'e Karşı Olan Yanıtların İncelenmesi

Çalışmanın bu kısmında CAZ-5, CAZ-6 ve CAZ-8 türevlerinin PVC ortamındaki filmleri hazırlandıktan sonra, sensör performansı çözünmüş CO₂ 'in düşük derişimlerinde incelendi. Standart çözeltiler 1 M NaHCO₃ 'ın stok çözeltilisinden hazırlandı ve çözünmüş sodyumbikarbonat çözeltilisi kalibrasyon grafiğinde CO₂ derişimi için kullanıldı. Derişimler ise, aşağıdaki ve sabitler kullanılarak hesaplandı.



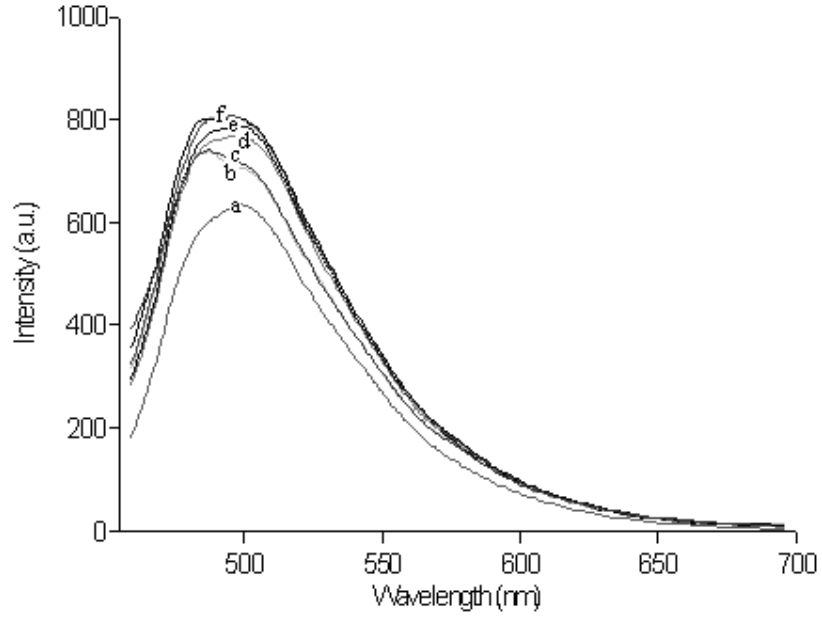
Burada HCO₃⁻ çözeltilisi içindeki, çözünmüş CO₂(g) (pCO₂) ve proton derişimi arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\alpha_{\text{PCO}_2} = [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 [\text{Na}^+] - K_w [\text{H}^+]}{K_3([\text{H}^+] + 2K_4)}$$

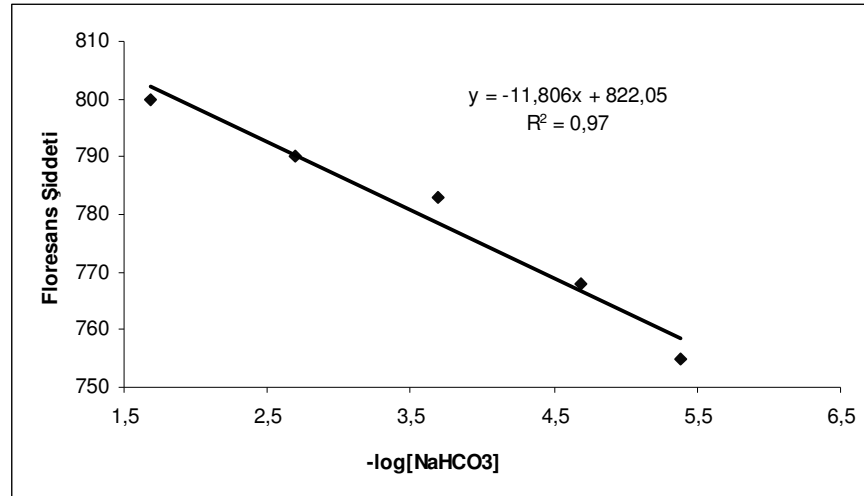
Burada $\alpha = K_1 K_2 [\text{H}_2\text{O}]$, K_w suyun iyonlaşma sabiti $[\text{Na}^+]$ ortamda bulunan sodyum iyonlarının derişimi. Hesaplan H₂CO₃ derişimi

Tablo 3.75 Toplam [NaHCO₃], çözünmüş [H₂CO₃] ve pCO₂ derişimi

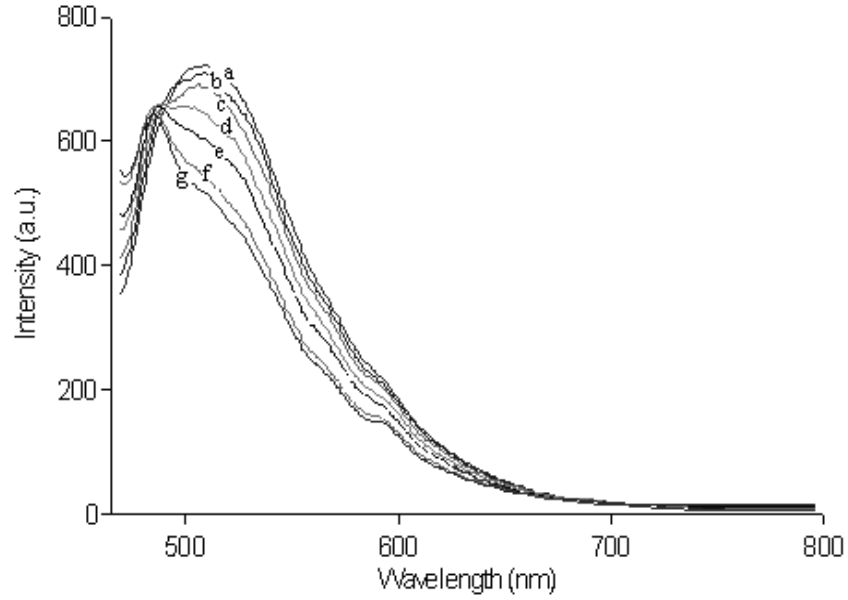
Toplam [NaHCO ₃] (molL ⁻¹)	[H ₂ CO ₃] (molL ⁻¹)	pCO ₂ (atm)
4x10 ⁻⁶	3,90x10 ⁻⁷	10,04 x10 ⁻⁶
2x10 ⁻⁵	6,97x10 ⁻⁷	1,79x10 ⁻⁵
2x10 ⁻⁴	2,79x10 ⁻⁶	7,17x10 ⁻⁵
2x10 ⁻³	2,33x10 ⁻⁵	5,98x10 ⁻⁴
2x10 ⁻²	1,86x10 ⁻⁴	4,78x10 ⁻³



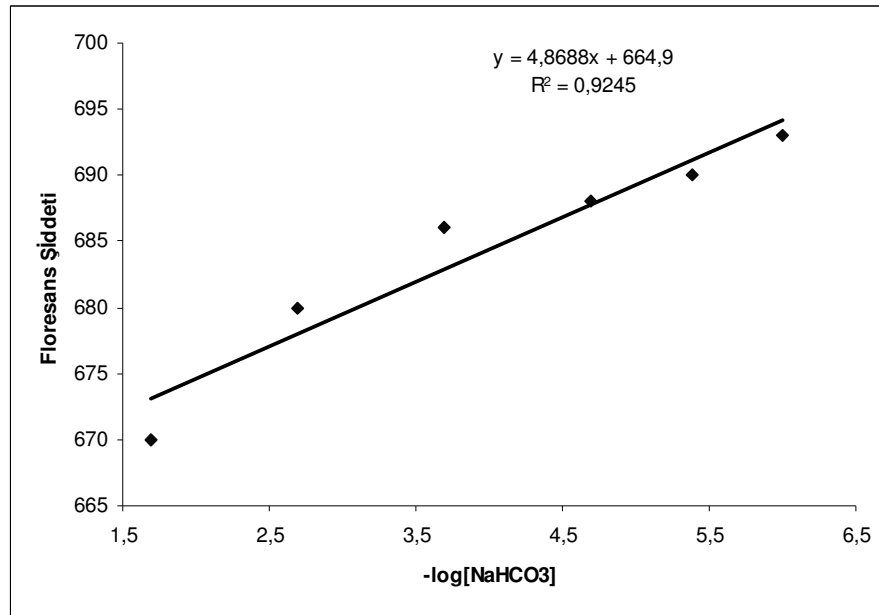
Şekil 3.300 CAZ-5 türevinin polivinilklorür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 4×10^{-6} - 2×10^{-2} molL⁻¹ arasındaki NaHCO₃ derişimine karşı yanıtından elde edilen emisyon spektrumu. (a) saf su; (b) 4×10^{-6} ; (c) 2×10^{-5} ; (d) 2×10^{-4} ; (e) 2×10^{-3} ; (f) 2×10^{-2} .



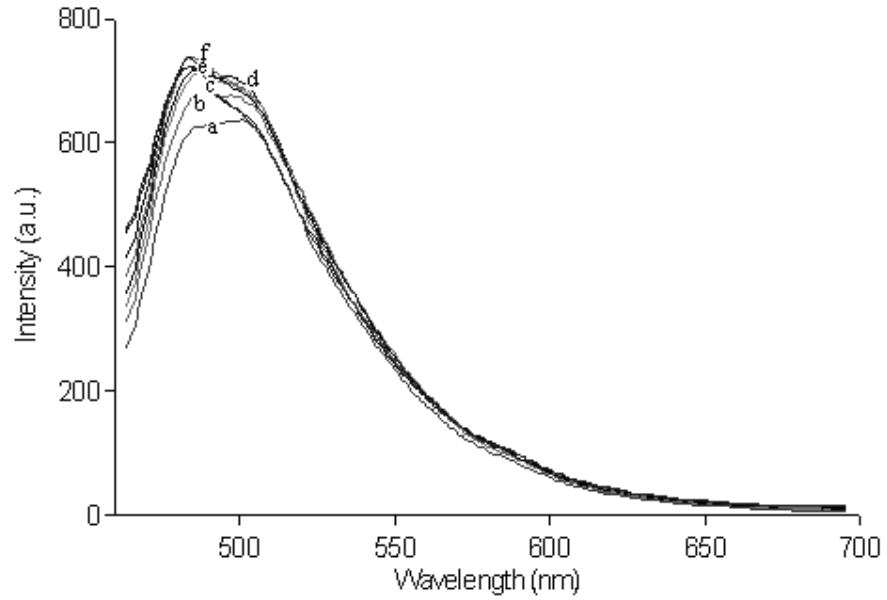
Şekil 3.301 CAZ-5 türevinin polivinilklorür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 4×10^{-6} - 2×10^{-2} molL⁻¹ arasındaki NaHCO₃ derişimine karşı yanıtından elde edilen lineer kalibrasyon eğrisi



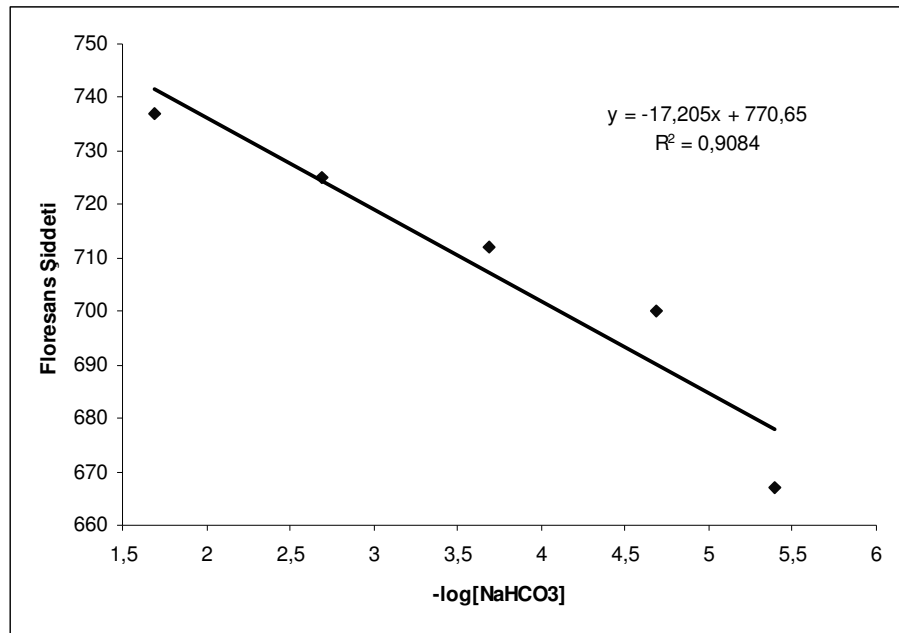
Şekil 3.302 CAZ-6 türevinin polivinilklorür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 1×10^{-6} - 2×10^{-2} molL⁻¹ arasındaki NaHCO₃ derişimine karşı yanıtından elde edilen emisyon spektrumu. (a) saf su; (b) 1×10^{-6} ; (c) 4×10^{-6} ; (d) 2×10^{-5} ; (e) 2×10^{-4} ; (f) 2×10^{-3} ; (g) 2×10^{-2}



Şekil 3.303 CAZ-6 türevinin polivinilklorür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 4×10^{-6} - 2×10^{-2} molL⁻¹ arasındaki NaHCO₃ derişimine karşı yanıtından elde edilen lineer kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.304 CAZ-8 türevinin polivinilklörür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 1×10^{-6} - 2×10^{-2} molL⁻¹ arasındaki NaHCO₃ derişimine karşı yanıtından elde edilen emisyon spektrumu. (a) saf su; (b) 4×10^{-6} ; (c) 2×10^{-5} ; (d) 2×10^{-4} ; (e) 2×10^{-3} ; (f) 2×10^{-2}



Şekil 3.303 CAZ-6 türevinin polivinilklörür (1×10^{-6} mol CAZ-5/kg PVC) ortamında 4×10^{-6} - 2×10^{-2} molL⁻¹ arasındaki NaHCO₃ derişimine karşı yanıtından elde edilen lineer kalibrasyon eğrisi

BÖLÜM DÖRT

TARTIŞMA

Bu çalışmada, optik ve biyokimyasal önemleri nedeni ile literatürde geniş çalışma alanı bulunan kumarin sınıfı bileşiklerin yeni türevleri sentezlenmiştir. Kumarinin yapısındaki bulunan benzen halkasına bağlanan substituentlere göre sentezlenen tüm türevler dört grup altında toplanmıştır. Kumarin halkasını oluşturma tepkimesi Pechmann kondenzasyon mekanizması üzerinden gerçekleşmiştir. Bu kondenzasyon da fenol türevleri çeşitli katalizörler eşliğinde β -keto ester türevleri ile etkileştirilerek kumarin türevleri elde edilmiştir.

Sentezlerde kullanılan çıkış maddeleri ve elde edilen tüm ürünler tezin materyal ve yöntem kısmında tablolarda verilmiştir. Tablo 2.1’de verilen hidroksi, metil, metoksi ve naftil grubu içeren bilinen kumarin türevlerinin sentezi için sentez yöntemini belirlemek üzere 6 farklı yöntem denenmiştir. Denenen birinci yöntemde fenol ve α -naftol türevlerinin eldesinde verimlerin çok düşük olması nedeni ile iki ve üçüncü yönteme başvurulmuş, ancak ürün izole edilememiştir. Denenen dördüncü yöntemde ortam sıcaklığını ayarlamak için çözücü olarak dioksan ve katalizör olarak derişik H_2SO_4 kullanılmıştır. Ancak bu yöntemde ürünler çok düşük verimle ele geçmiştir. Oda sıcaklığında denenen beşinci yöntemde, çözücü ve katalizör olarak 12 M H_2SO_4 kullanılmıştır, ancak sonuç değişmemiştir. Son olarak daha yüksek sıcaklıklar kullanılarak denemeler yapılmış, çözücü ve katalizör olarak 12 M H_2SO_4 varlığında $75^\circ C$ sıcaklıkta gerçekleştirilen sentezlerde en iyi verimler elde edilmiştir.

Tablo 2.2’de verilen amino grubu içeren kumarin türevlerinin sentezi ise $ZnCl_2$ katalizörlüğünde etanol içerisinde tek bir basamakta gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.3’te karbazol grubu içeren kumarin türevinin sentezlenmesi amacı ile öncelikle başlangıç maddesi olarak literatürdearkadaşları tarafından yapılan çalışmanın ilk 4 basamağında yer alan yöntemle karbazol alkol türevi sentezlenmiştir

Sentezlenen karbazol alkol türevi 4,4,4-trifloroasetoasetat ile tek basamakta tepkimeye sokularak karbazol-kumarin türevi sentezlenmiştir.

Tablo 2.4 ve 2.5'te verilen kumarin-azlakton türevlerinin sentezi için öncelikle C-1 ve C-16 türevlerinin 4 konumundaki allilik metil grubu H_2SeO_3 katalizörlüğünde yapılan yükseltgenme tepkimesi ile kumarin aldehitine dönüştürülmüş, ardından diğer bir çıkış maddesi olan hippurik asit, bir amino asit olan glisin'den çıkılarak hazırlanmıştır. Sentezlenen 2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-karbaldehit ile 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit'in, sodyum asetat ve asetik anhidrit varlığında kondenzasyonu ve ardından su eliminasyonu ile beşli heterohalka sistemlerinden oksazol-5-on halkası oluşturularak kumarin-azlakton türevleri elde edilmiştir.

Tüm ürünler yeniden kristallendirme ve uygun kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen C-1-C-20 türevlerinin erime noktaları 112-285 °C aralığında, CAZ türevlerinin ise 233-273 °C aralığında belirlenmiştir. Ayrıca her bir türevin elementel analizi yapılmış, sonuçları teorik değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları FT-IR ve 1H -NMR spektroskopisi ile belirlenerek, yapıları destekleyen önemli fonksiyonel grupların dalga sayısı değerleri ve proton türlerinin kimyasal kayma değerleri tablolar halinde verilmiştir.

FT-IR spektrumları incelendiğinde C-1-C-20 türevlerine ilişkin kumarin halkasındaki $C=O_{ger}$ titreşim dalga sayıları 1665-1725 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Karakteristik ester karbonil bandı konjuge çift bağın ve bağlı olan grupların mezomerik ve indüktif etkileri nedeni ile beklenildiği gibi daha düşük değerde ortaya çıkmaktadır. Hidroksi grubu içeren türevlerde ise, oluşan kuvvetli hidrojen bağından dolayı, bu bölgedeki alifatik ve olefinik $C-H_{ger}$ titreşimleri gözlenememiş, 2000 cm^{-1} 'e kadar inen geniş bir -OH bandı görülmüştür.

Karbazol grubu içeren kumarin türevi için (E türevi) alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde kumarin türevleri için 1710-1730 cm^{-1} aralığında keskin bir band

olarak çıkması gereken $C=O_{ger}$ titreşim dalga sayısının 1732 cm^{-1} 'de küçük bir band olarak çıktığı görülmektedir. ^1H NMR spektrumu incelendiğinde ise, alifatik bölge protonlarının yapıyla uyum sağladığı görülmektedir. Aromatik bölge protonları incelendiğinde ise 7.25-7.59 ppm arasındaki pikler kloroform piki civarında olup, bu bölge açık olarak aydınlatılamamaktadır. Fakat diğer protonlara ait kimyasal kayma değerlerinin uyumluluğu bu türevin oluştuğunu desteklemekte ancak daha kesin sonuçlar alınabilmesi açısından tez kapsamında gerçekleştirilemeyen C-13NMR spektrumunun alınması gerekmektedir.

2-okso-2H-benzo[h]kromen-4-karbaldehit'in FT-IR sonuçlarına bakıldığında kumarin grubundaki karbonil titreşimi 1724 cm^{-1} ve aldehit grubundaki karbonil titreşimi ise 1708 cm^{-1} 'de görülmüştür. Bu aldehit türevinden elde edilen CAZ-1, CAZ-2, CAZ-3 ve CAZ-4 kumarin-azlakton türevlerinde, kumarin grubundaki karbonil titreşimi sırasıyla, 1712, 1737, 1733 ve 1713 cm^{-1} 'e kaymış, aldehit grubuna ait titreşim dalga sayısı kaybolmuş, beklenildiği gibi oluşan oksazol-5-on halkasındaki karbonil titreşim dalga sayısı ise sırasıyla, 1800, 1798, 1802 ve 1800 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aynı şekilde 7-metoksi-2-okso-2H-kromen-4-karbaldehit'ten çıkılarak oluşturulan CAZ-5, CAZ-6, CAZ-7 ve CAZ-8 kumarin-azlakton türevlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

^1H -NMR spektrumlarından elde edilen veriler ise şöyle özetlenebilir. C-1, C-3, C-5, C-7, C-16 ve C-19 türevlerinin 4 nolu karbon atomuna bağlı $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar 2,34-2,50 ppm arasında tekli (singlet) pik olarak belirlenmiştir. Aromatik protonlar ise sübstitüentlerin türüne ve konumuna bağlı olarak spektrumda beklenen şekilde yer almıştır. Yapısında hidroksil grubu bulunduran türevler ile naftil grubu içeren CAZ-1-CAZ-4 türevlerinin ^1H -NMR spektrumları CDCl_3 içerisinde alınamamıştır. Söz konusu türevlerin yapıları FT-IR spektrumları ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

CAZ-5-CAZ-8 türevlerine ait ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde, her birinde yer alan $-\text{OCH}_3$ grubunun alifatik protonları 3,91 ppm civarında, azlakton grubunda yer egzo konumundaki $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$ protonu ise CAZ-5 için 7,42 ppm, CAZ-6 için 7,47

ppm, CAZ-7 için 7,42 ppm ve CAZ-8 için 7,38 ppm'de görülmektedir. Kumarin halkasındaki alifatik ve aromatik protonlar ise yine yapılarından beklenildiği kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir.

Sentezlenen tüm bileşiklerin UV-vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınarak çeşitli çözücüler içerisinde fotofiziksel parametreleri belirlenmiştir. C-1-C-16 türevlerinin tetrahidrofuran (THF) içerisinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumlarından elde edilen veriler tablo 3.66'da verilmiştir. Burada maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri 313 ile 350 nm arasında maksimum emisyon dalga boyu değerleri ise 408 ile 379 nm arasında gözlenmiştir. En yüksek maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyu değerleri konjugasyonun fazla olduğu naftil halkası bağlı olan C-1 ve C-2 türevinde gözlenmiştir. C-2 türevine sikloheksan halkasının bağlı olması konjugasyonun azalması nedeniyle maksimum absorpsiyon dalga boyu değerlerinin düşmesine neden olmuştur. C-17-C-20 türevlerinin asetonitril (ACN), tetrahidrofuran (THF) ve kloroform (CHCl_3) içerisinde alınan absorpsiyon spektrumlarından elde edilen veriler ise tablo 3.67'de toplanmıştır. Bu türevlerin maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyu değerleri incelendiğinde amino ve N,N-dimetilamino gruplarının etkisi ile absorpsiyon ve emisyon maksimum dalga boyu değerlerinde artış gözlenmiş ve en yüksek değerler 7 konumunda N,N-dimetilamino ve 4 konumunda $-\text{CF}_3$ grubu bağlı olan C-20 türevinde elde edilmiştir.

CAZ-1-CAZ-4 türevlerinin ACN, THF ve CHCl_3 içerisinde alınan absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrum verileri tablo 3.68'de verilmiştir. Bu türevler içerisinde en yüksek maksimum absorpsiyon dalga boyu değeri 2 konumunda naftil grubunun bağlı olduğu CAZ-2 türevinde elde edilmiştir. Çalışılan üç çözücü karşılaştırıldığında en yüksek değerler THF içerisinde yer almaktadır. Kumarin-azlakton türevlerinde iki farklı kromofor sistem birleştirildiğinden absorpsiyon spektrumunda iki band gözlenmektedir. Bu bandlardan biri azlakton halkasından diğeri ise kumarin halkasından kaynaklanmaktadır. Bu durum CAZ-5-CAZ-8 türevlerinde de gözlenmektedir. CAZ türevlerinde gözlenen emisyon maksimum dalga boyları çok yüksek olup THF içerisinde CAZ-2 için 601 nm ve CAZ-3 için 561 nm değeri

saptanmıştır. Stokes' kayma değerleri ise sırasıyla 201 ve 198 olarak hesaplanmıştır. CAZ-5-CAZ-8 türevlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları üzerine çözücü polaritelerinin etkileri 7 farklı çözücü içerisinde tartışılmıştır. Asetonitril, kloroform, toluen, ksilen, dimetilformamid, tetrahidrofur ve diklorometan içerisinde 1×10^{-5} - 5×10^{-6} M 'lık çözeltileri incelenerek, bulunan değerler tablo 3.69-3.72'de verilmiştir. İncelenen türevlerden elde edilen sonuçlara göre, maksimum absorpsiyon dalga boyları kloroform, tetrahidrofur, asetonitril sırasında, maksimum emisyon dalga boyları ise tetrahidrofur, asetonitril ve diklorometan sırasında en yüksek değerlerine ulaşmıştır. Dimetilformamid içerisinde ise tüm türevlerin maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri 312-326 nm aralığında, maksimum emisyon dalga boyu değerleri ise 423 nm civarında gözlenmiştir. Tüm çözücülerin polarite değerleri incelendiğinde çözücü polaritesi ile maksimum absorpsiyon ve emisyon şiddetleri arasında herhangi bir korelasyon saptanamamıştır. (ACN P=5,8, THF P=4, CHCl_3 P=4.1 ve DCM P=3.1, DMF P= 6.4).

CAZ-5-CAZ-8 türevlerinin kuantum verimleri, çözücü olarak seçilen tetrahidrofur, asetonitril ve diklorometan ortamında 1-hidroksipiren-3,6,8-trisülfonat (HPTS) boyar maddesine (kuantum verimi=1) karşı hesaplanmıştır. HPTS'in asidik sulu çözeltide maksimum absorpsiyon dalga boyu 400 nm, bazik sulu çözeltide ise 470 nm olduğundan, incelenen türevler için uyarma dalgaboyu 400 nm olarak seçilmiştir. Kuantum verimlerinin değeri en yüksek diklorometanda, en düşük ise asetonitril içerisinde saptanmıştır. Söz konusu dört türev içerisinde CAZ-6'nın her üç çözücü içerisinde de kuantum verimi değeri en yüksek olarak bulunmuştur. Bu türev için hesaplanan kuantum verimi değerleri asetonitril içerisinde 0,22, tetrahidrofur içerisinde 0,39, diklorometan içerisinde 0,67'dir.

Sentezlenen tüm türevlerin yapısal karakterizasyonlarının ve fotofiziksel parametrelerinin ortaya konulmasından sonra, sensör uygulamalarında kullanılabilme özelliği taşıyabileceği düşünülen bazı türevler ile sensör uygulama çalışmaları yapılmıştır. Özellikle karbondioksit tayininde kullanılacak kumarin türevleri olarak C-20, CAZ-5, CAZ-6 ve CAZ-8 seçilmiştir. Biyosensör oluşturma amaçlı çalışmada ise C-8 ve C-11 istenilen yanıtları vermiştir.

Karbondiyoksit tayinine yanıt verebilecek boyarmaddelerin pKa değerlerinin 6,8-10,0 aralığında olması gerektiğinden öncelikle yeni sentezlenen türevlerin pKa tayinlerinin yapılması gerekmektedir. Bu amaçla C-20 türevinin PVC matrisinde alınan absorpsiyon spektrumlarında görüldüğü gibi, 1:1 oranında çalışıldığında bazik bölgede pH 8-9 arasında bir adet pKa değeri, asidik bölgede ise pH 4,5-6,5 arasında 2 adet pKa değeri saptanmıştır. 1:2 oranında çalışıldığında bazik bölgede pH 7,5-9,5 arasında 2 adet pKa değeri, asidik bölgede çalışıldığında pH 4,5-6,5 arasında yine 2 adet pKa değeri bulunmuştur. 1:3 oranında çalışıldığında asidik bölgede bir adet pKa değerine rastlanırken, bazik bölgede ise hiç yanıt alınamamıştır. Buradan hareketle en uygun pKa değerinin 1:2 oranında çalışıldığında elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

C-20 türevi için PVC matrisinde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumları incelendiğinde ise, elde edilen sonuçlar maddenin hem asidik hem de bazik bölgede pH'a yanıt vermediğini göstermiştir. Bu sonuç, PVC katı matrisi yerine etanol çözücüsü kullanılarak çözelti içerisinde de denenmiştir. Farklı pH aralıklarında etanol de hazırlanan $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 'lık örnek ile emisyon ve eksitasyon spektrumları alınmış, asidik bölge için 0,1 μL -1 μL arasında seyreltik perklorik asit ve bazik bölge için ise tetrabutylamonyumhidroksit ile titre edilmiştir. Titrasyon işlemi florimetrik olarak izlenmiş ve elde edilen spektrum şekil 3.233'te verilmiştir. Şekil 3.234 te verilen grafikden elde edilen pKa değeri etanol içinde yaklaşık 7,5-8,5 arasında bulunmuştur. Bu sonuç C-20 türevinin CO₂ gazına yanıt verebilecek kapasiteye sahip olabileceğini göstermektedir.

C-20 türevinden sonra CAZ-5, CAZ-6 ve CAZ-8 türevlerinin tetrahidrofur, asetonitril, toluen-isopropanol çözücülerini ile etil selüloz ve polivinil klorür matrisinde florimetrik olarak pKa değerleri çalışılmıştır. Tüm türevlerin pKa değerleri florimetrik olarak, çizilen grafikden ve Gauss-Newton-Marquardt metodu ile aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$pK_a = pH + \log \left[\frac{(I_x - I_b)}{(I_a - I_x)} \right]$$

Burada Ia ve Ib sırasıyla asidik ve bazik formun floresans şiddeti, I_x ise pKa değerlerinin floresans şiddetidir.

Hesaplanan pKa değerleri tablo 3.74'de verilmiştir. Tablodaki veriler değerlendirildiğinde, sonuç olarak, bu türevler için en uygun pKa değeri, THF içerisinde, PVC ve etilselüloz içerisinde elde edilmiştir.

Bu çalışmadan sonra pKa değerleri belirlenen CAZ-5-CAZ-8 türevlerinin karbondioksite karşı yanıtları PVC filmleri hazırlanarak incelenmiştir. CAZ-5, CAZ-6 ve CAZ-8 türevleri gaz haldeki karbondioksitin belli oranları ile etkileştirilip, alınan emisyon spektrumları incelendiğinde spektrumun şiddetinde azalma olduğu ve maksimum emisyon dalga boylarında ise maviye kaymanın olduğu gözlenmiştir. I_0/I' ya karşı %CO₂ grafiği çizildiğinde lineer olmayan grafikler elde edilmiştir. Maksimum emisyon dalga boyunun maviye kayması ise gittikçe artan pCO₂ derişiminin etkisiyle ortamın bazlılığının artması ve oksazol-5-on halkasının bazik ortamda açılarak konjugasyonun kesilmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu türevlerin azot gazı geçirilerek rejenere olma süreleri incelendiğinde ise CAZ-5 için 13 dakika, CAZ-6 için 5 dakika ve CAZ-8 için 10 dakika olarak belirlenmiştir.

CAZ-5-CAZ-8 türevlerinin çözünmüş karbondioksite karşı yanıtları da PVC matris ortamında 4×10^{-6} - 2×10^{-2} M NaHCO₃ derişimine karşı incelenmiştir. CAZ-5 ve CAZ-8 türevlerinin emisyon şiddetinde artış gözlenirken, CAZ-6'nın emisyon şiddetinde azalma gözlenmiştir. Ayrıca CAZ-5 türevinin maksimum emisyon dalga boyunda herhangi bir kayma olmazken, CAZ-6 ve CAZ-8'de maviye kayma gözlenmiştir. Floresans şiddetine karşı, $-\log[\text{NaHCO}_3]$ değerleri grafiğe geçirildiğinde ise en iyi R² değeri CAZ-5 türevi için elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her üç türevinde gaz haldeki ve çözünmüş haldeki karbondioksite yanıtlarının oldukça iyi düzeyde olduğu saptanmıştır.

C-8 ve C-11 türevleri uygun bulunarak yapılan biyosensör çalışmasında, hidroksi kumarin türevleri ile sığır serum albumini (BSA) arasındaki ilişki floresans sönümleme spektrumu ve UV-vis absorpsiyon spektrumu ile incelenmiştir. BSA'nın

C-8 ve C-11 tarafından floresans sönümlenmesinin temel nedeninin bu iki türev ile BSA arasında meydana gelen kompleksleşmeden kaynaklandığı saptanmıştır. Stern-Volmer sönümlenme sabiti, bağlanma sabiti, bağlanma bölgesi ve termodinamik sabitler ΔH° , ΔS° ΔG° , farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. Bu komplekslerin dengesinde, Vander Waals etkileşimlerinin ve hidrojen bağlarının baskın moleküller arası kuvvetler olduğu sonucuna varılmıştır. C-8 ve C-11 için BSA tayin limiti sırasıyla $5,08 \times 10^{-7}$ ve $1,11 \times 10^{-7}$ M olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Alexander, V. M., Bhat P. R. ve Samant D. S. (2005). Bismuth(III) nitrate pentahydrate-a mild and inexpensive reagent for synthesis of kumarin under mild conditions. *Tetrahedron Letters*, 46, 6957-6959.
- Amao, Y. ve Komori, T. (2004). Optical CO₂ sensor with the combination of colorimetric change of α -naphtholphthalein and internal reference fluorescent porphyrin dye. *Sensors and Actuators B*, 100, 347-351.
- Amao, Y., ve Komori, T. (2005). Optical CO₂ sensor of the combination of colorimetric change of α - naphtholphthalein in poly(isobutyl methacrylate) and fluorescent porphyrin in polystyrene. *Talanta* ,66, 976-981.
- Amao, Y., Komori, T., ve Hiroyuki, N. (2005). Rapid responsible optical CO₂ sensor of the combination change α -naphtholphthalein in poly(trimethylsilylpropyne) layer and internal referance flourecent porphyrin in polystyrene layer. *Reactive & Functional Polymers*, 63, 35-41.
- Amao, Y. ve Nakamura, N. (2004). Optical sensor for CO₂ using thymol blue and europium(III). *Sensors and Actuators B*, 100 (3) 347-351.
- Behekar-Sushilkumar, S. ve Shinde-Devanand, B. (2004). Samarium(III) catalyzed one-pot construction of coumarins. *Tetrahedron Letters*, 45, 7999-8001.
- Chang, Q., Randers, E. L., Lacawichz, J. R., ve Raor, G., (1998) Steam-sterilizable, fluorescence lifetime-based sensing film film for dissolved CO₂. *Biotechnol. Prog.* 14 (2), 326-331.
- Church, N. (1994). Minimal processing-preservation methods of the future: an overview. *Trends in Food Science & Technology*, 5 (11) 341-344

- Colin, F., Carter-Timothy, J. N. ve Wright-John, D. (2003). Modification of a piezo-optical gas dosimeter system towards continuous gas sensing: a feasibility study with carbon dioxide. *Sensors and Actuators B*, 90, 216–221 ‘
- Cooney, C. G., Towe, B. C. ve Eyster, C. R. (2000). Optical pH, oxygen and carbon dioxide monitoring using a microdialysis approach *Sensors and Actuators B*, 69 183–188.
- Diaz, L., Villacampa, B., Lopez-Collahorra, F., ve Velasco, D., (2002). Synthesis of polyconjugated carbazolyl–oxazolones by a tandem hydrozirconation–Erlenmeyer reaction. Study of their hyperpolarizability values. *Tetrahedron Letters*, 43 (4) 4333- 4337.
- Ding F., Huang J., Lin J., Li Z., Liu F., Jiang Z. ve Sun Y. (2009). A study of the binding of C.I. Mordant Red 3 with bovine serum albumin using fluorescence spectroscopy. *Dyes and Pigments*, 82, 65-70.
- Drtna, G., Haddad, G., Rasmussen, J., Gaddam, B., Williams, M., Moeller, S., ve diğ er. (2005). Azlactone-reactive polymer supports for immobilizing synthetically useful enzymes. II. Important preliminary hydrogen bonding effects in the covalent coupling of Penicillin G Acylase. *Reactive & Functional Polymers*, 64 (5) 13-24.
- Ertekin, K. ve Alp, S. (2006). Enhanced emission based optical carbon dioxide sensing in presence of perfluorochemicals (PFCs). *Sensor and Actuators B*, 115 (2006) 672-677.
- Etekin, K., Alp, S. ve Yalcın I. (2005). Determination of pKa values of azlactone dyes in non-aqueous media. *Dyes and Pigments*. 65, 33-38.
- Ertekin, K., Alp, S., Karapire, C., Yenigül, B., Henden, E., ve İçli, S., (2000). Fluorescence emission studies of an azlactone derivative embedded in polymer

- films an optical sensor for pH measurements. *Journal of Photochemistry A*, 5594 (6) 1- 7.
- Ge, X., Kostov, Y. ve Rao, G., (2005). Low-Cost Noninvasive Optical CO₂ Sensing System for Fermentation and Cell Culture. *Biotechnology And Bioengineering*, 89, 329-334.
- Giri, R., (2004). Fluorescence quenching of kumarins by Halide ions. *Spectrochimica Acta Part A*, 60 757-763.
- Grassi, G., Foti. F., Risitano, F., Cordaro, M., Nicolo F., Bruno, G. (2004). Synthesis, structural and theoretical studies of new ring-chain adducts of 5(4H)-oxazol-5-ones and aldehyde methylhydrazones. *Journal of Molecular Structure*, 698, 81-86.
- Guyomard, A., Fournier, D., Sagrario, P., Fontaine, L., ve Bardeau, J. (2004). Preparation and characterization of azlactone functionalized polymer supports and their application as scavengers. *European Polymer Journal*, 40, 2343-2348.
- Gündüz, T. (1999). *İnstrümental Analiz* (5. Baskı). Ankara : Gazi Kitapevi.
- Haasbroek, P., Oliver, D., ve Carpy, A., (2005). Design and synthesis of 2,4-difluorophenylpyruvic acid and of its azlactone precursor for macrophage migration inhibitory factor (MIF) tautomerase activity. *Journal of Molecular Structure*, 690, 89-94.
- Icli, S., Doroshenko, A. O., Alp S., Abnamova, N. A., Egorova, S. I. ve Astley, A. S. (1999). Structure and Luminescent properties of the derivatives of 4-arylidne-2-aryl-5-oxazolone in Solutions and in the Crystalline State. *Spectroscopy Letters*, 32 (4), 553-569.

- Icli, S., Icil, H., Alp, S., Koc, H., ve Mckllop A., (1994). Nmr, absorption and fluorescence of azlaktones derivatives. *Spectroscopy Letters*, 27 (9), 1115-1128.
- Jagtap, A., R., Satam, V. S., Rajule, R. N. ve Kanetkar, V. R. (2009). The synthesis and characterization of novel coumarin dyes derived from 1,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydro-7-hydroxyquinoxalin-6-carboxaldehyde. *Dyes and Pigments* 82, 84–89.
- Jones, G. ve Jimenez, J.A.C. (2001) Azole-linked coumarin dyes as fluorescence probes of domain-forming polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology. B:* 65, 5-12.
- Joshi, H., Upadhyay, P., Karia, D., ve Baxi A.J., (2003). Synthesis of some novel imidazolinonesas potent anticonvulsant agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38 (2), 837-840.
- Karapire, C., Kolancilar, H., Oyman Ü. ve İçli, S. (2002). Fluorescence emission and photooxidation studies with 5,6- and 6,7-benzocoumarins and a 5,6-benzochromone under direct and concentrated sun light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153, 173–184.
- Kitamura, N., Fukagawa, T., Kohtani, S., Kitoh, S., Kunimoto, K., Nakagaki, R. (2007). Synthesis, absorption, and fluorescence properties and crystal structures of 7-aminocoumarin derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, 378–386.
- Kotharkar A. S. ve Shinde B. D. (2006). Synthesis of antimicrobial 2,9,10-trisubstituted-6-oxo-7,12-dihydro-kromeno[3,4-*b*]quinoxalines. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16, 6181-6184.
- Kulkarni A. Patil A. S. ve Badami P. (2009). Synthesis, chracterization, DNA cleavage and in vitro antimicrobial studies of La(II), Th(IV) and VO(IV)

- complexes with Schiff Bases of coumarin derivatives. *European Journal of medicinal chemistry*, 44, 2904-2912.
- Liu C., Qiu J., Bao R., Zhao C, Cheng; X., Xu, Y. ve diğer. (2006). Sythesis and characterization of coumarin-containing polyphosphazene. *Reactive & Functional Polymers*, 66, 455–464.
- Liu H.-X., Xi X.-P., Chen J.-F., Xu H.-Z. Ve Zeng Z.-Z. (2008). Spectroscopic studies on binding of 1-phenyl-3-(coumarin-6-il)sülfonilurea to bovine serum albumin. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 92, 98-102.
- Marazuela, M. D., Moleno-Bondi, M. C. ve Orellana, G. (1995). Enhanced performance of a fiber-optic luminescence CO₂ sensor using carbonic anhydrase. *Sensors and Actuators B*, 29 126–131.
- Marazuella, M. D., Moleno-Bondi, M. C.; ve Orellana, G., (1998). Luminescence lifetime quenching of a ruthenium(II) polypyridyl dye for optical sensing of carbondioxide. *Appl. Spectrosc.*, 52 (10), 1314-1320.
- Meruva, R. K. ve Meyerhoff, M. E. (1998). Catheter-type sensor for potentiometric monitoring of oxygen, pH and carbon dioxide. *Biosens. Bioelectron.*, 13 (2) 201-212.
- Montegut, C. G. ve Begovic, M. (2002). Distributions of carbonate properties and oxygen along the water column (0–2000 m) in the central part of the NW Mediterranean Sea (Dyfamed site): influence of winter vertical mixing on air–sea CO₂ and O₂ exchanges. *Deep-Sea Research II*, 49 2049–2066.
- Murata, C., Masuda, T., Kamochi, Y., Todoroki, K., Yoshida, H., Nohta, H., ve diğer. (2005). Improvement of Fluorescence Characteristics of Coumarins: Syntheses and Fluorescence Properties of 6-Methoxycoumarin and Benzocoumarin Derivatives as Novel Fluorophores Emitting in the Longer

Wavelength Region and Their Application to Analytical Reagents. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 53 (7), 750.

Nakamura, N. ve Amao, Y. (2003). An optical sensor for CO₂ using thymol blue and europium(III) complex composite film. *Sensor and Actuators B*, 92 98-101.

Ollivera, M.M., Salvador A.M., Coelho J.P., ve Carvalho M.L., New benzopyranocarbazoles: synthesis and photochromic behaviour. *Tetrahedron*, 61 1681-1691.

Ozturk, G., Alp S. ve Ergun Y. (2007) Synthesis and spectroscopic properties of new 5-oxazolone derivatives containing an N-phenyl-aza-15-crown-5-moiety. *Tetrahedron Letters*, 48, 7347-7350.

Öter, Ö., Ertekin, K., Topkaya, D., ve Alp S., (2006). Room temperature ionic liquids as optical sensor matrix materials for gaseous and dissolved CO₂. *Sensors and Actuators B*, 117, 295–301.

Parvez A., Meshram J., Tiwari V., Sheik J., Dongre R., Youssoufi H. M. ve Hadda B. T., (2010). Pharmacophores modeling in terms of prediction of theoretical physico-chemical properties and verification by experimental correlations of novel coumarin derivatives produced via Betti's protocol. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (9) 4370-4378.

Paul, S., Nanda, P., Rajive, G., ve Loupy, A., (2004). Calcium acetate catalyzed synthesis of 4-arylidene-2-phenyl-5(4H)-oxazolones under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*, 45, 425-427.

Potdar, M. K., Mohile; S. S. ve Salunkhe, M.M; (2001) Coumarin syntesis via Pechmann condensation in Lewis acidics choloroalminate ionic liquid. *Tetrahedron Letters*, 42, 9285-9287.

- Ronad M. P., Noolvi N. M., Sapkal S., Dharbhamulla S. ve Maddi S. V. (2010) Synthesis and antimicrobial activity of 7-(2-substituted phenylthiazolidinyl)-benzopyran-2-one derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 85-89.
- Romanelli G., Autino J.C., Va'zquez P., Pizzio L., Blanco M.ve Ca'ceres C. (2009) A suitable synthesis of azlactones (4-benzylidene-2-phenyloxazolin-5-ones and 4-alkylidene-2-phenyloxazolin-5-ones) catalyzed by silica-aluminasupported heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General* 352, 208–213.
- Sashidhara, K. V., Rosaiah, J. N., ve Narender T. (2007). Highly efficient and regioselective synthesis of keto-enamine Schiff bases of 7-hydroxy-4-methyl-2-oxo-2H-benzo[h]kromene-8,10-dicarbaldehyde and 1-hydroxynaphthalene-2,4-dicarbaldehyde. *Tetrahedron Letters*, 48, 1699–1702.
- Shastri, L., Kalegowda, S.ve Kulkarni M. (2007). The synthesis of pyrrole bis-coumarins, new structures for fluorescent probes. *Tetrahedron Letters*, 48, 7215-7217.
- Sharma, G. V. M., Reddy, J. J., Lakshmi, P. S. ve Krishna, P. R. (2005). An efficient ZrCl₄ catalyzed one-pot solvent free protocol for the synthesis of 4-substituted coumarins. *Tetrahedron Letters*, 46, 6119-6121.
- Turki, H., Abid, S., Fery-Forgues, S. ve Gharbi, R.E. (2007). Optical properties of new fluorescent iminocoumarins: Part 1. *Dyes and Pigments*, 73, 311-316.
- Valizadeh, H. ve Shockravi A. (2005). An efficient procedure for the synthesis of kumarin derivatives using TiCl₄ as catalyst under solvent- free conditions. *Tetrahedron Letters*, 46, 3501-3503.
- Vilar, S, Quezada, E., Santana L., Uriarte, E., Ya'nez, M., Fraiz, N., Alcaide C., Cano, E.,ve diğer. (2006). Design, synthesis, and vasorelaxant and platelet

antiaggregatory activities of kumarin–resveratrol hybrids. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16, 257–261.

Wang, T., Zhao, Y., Shi, M. ve Wu, F. (2007). The synthesis of novel coumarin dyes and the study of their photoreaction properties. *Dyes and Pigments* 75, 104-110.

Yazdanbakhsh, M. R., Ghanadzadeh, A. ve Moradi, E. (2007). Synthesis of some new azo dyes derived from 4-hydroxy coumarin and spectrometric determination of their acidic dissociation constants. *Journal of Molecular Liquids* 136, 165–168.

Ye, F. F., Gao, J. R., Sheng, W. J. ve Jia J. H. (2008). One-pot synthesis of coumarin derivatives. *Dyes and Pigments*.77, 556-558.

Yu, T., Zhang, P., Zhao, Y., Zhang, H., Meng, J. ve Fana D. (2009). Synthesis and photoluminescent properties of two novel tripodal compounds containing coumarin moieties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73,168-173.

Yu, T., Zhao, Y. ve Fan, D. (2006). Synthesis, crystal structure and photoluminescence of 3-(1-benzotriazole)-4-methyl-coumarin. *Journal of Molecular Structure* 791, 18-22.