

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://www.saujs.sakarya.edu.tr		
	<u>Geliş/Received</u> 19.06.2017 <u>Kabul/Accepted</u> 13.11.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.322354	

Kumarin Türevli Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Adnan KURT^{*1}, Ahmet Faruk AYHAN¹, Murat KOCA²

ÖZ

Mevcut çalışmada, kumarin türevli yeni bir monomer olan 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat (BKMA) monomerinin metil metakrilat (MMA) ile farklı bileşimlerde bir seri kopolimeri hazırlandı. Bu amaçla serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanıldı. Spektral karakterizasyonlar FTIR ve ¹H-NMR teknikleri ile başarıldı. Kopolimer sistemlerinin bileşimleri ¹H-NMR spektrumlarından belirlendi. DSC analizinden kopolimer bileşimindeki BKMA oranı %23 seviyesine düştüğünde camsı geçiş sıcaklığında 179 °C'den 165 °C'ye bir azalış görüldü. Poli(BKMA) homopolimeri ve %54 BKMA bileşimli kopolimerin TGA analizinde her iki polimer için başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 321 °C ve 311 °C olarak kaydedildi.

Anahtar Kelimeler: kumarin türevli kopolimer, sentez, karakterizasyon, termal özellikler

Synthesis and Characterization of Coumarin Derived Copolymers

ABSTRACT

In present study, a copolymer series of a new coumarin derived monomer 3-benzoyl coumarin-7-yl-methacrylate (BKMA) monomer with methyl methacrylate (MMA) at different compositions was prepared. For this purpose, free radical polymerization method was used. Spectral characterizations were performed by FTIR and ¹H-NMR techniques. Copolymer compositions were determined with ¹H-NMR spectra. From DSC analysis, the glass transition temperature of copolymers was decreased from 179 °C to 165 °C when the level of BKMA ratio decreased to 23% level. In TGA analysis of poly(BKMA) homopolymer and the copolymer with 54% BKMA ratio, the initial decomposition temperatures of both polymers were recorded to be 321 °C and 311 °C, respectively.

Keywords: coumarin derived copolymer, synthesis, characterization, thermal properties

* Corresponding Author: Adnan KURT

¹ Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman, e-mail: akurt@adiyaman.edu.tr

² Adıyaman Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Kimya Bölümü, Adıyaman, email: mkoca@adiyaman.edu.tr

2. METERYAL VE METOT

1. GİRİŞ

Kumarinler veya sistematik adıyla “2H-1-benzopiran-2-on” olarak tanımlanan bu bileşikler, doğal polifenolik bileşik sınıfının önemli üyelerinden biridir [1]. Kumarinler, benzen ve α -piron halkalarının birleşmesinden oluşur ve dolayısıyla heterohalkalı bir iskelet yapıya sahiptir [2]. Mevcut hetero halka yapıları ve sahip oldukları yoğun π - konjuge bağ sistemi sayesinde bu bileşikler, önemli derecede fizyolojik, biyolojik ve fotokimyasal özellik gösterirler. Öte yandan, son yıllarda hetero halkalı organik bileşiklerden çok sayıda polimer sentezlenmekte ve farklı uygulama alanlarında test edilmektedir. Bu polimerler, sadece makromoleküler özelliklerinden dolayı değil, aynı zamanda sahip oldukları fonksiyonel özelliklerinden dolayı da spesifik uygulamalarda kullanılmaktadır [3].

Bu çerçevede, mevcut hetero halka yapılarından dolayı kumarin bileşikleri de uygun tepkimeler veya polimerizasyon metotları neticesinde kendi polimerlerine dönüştürülebilmektedir. Böylece, bu bileşik sınıfı reaktif fonksiyonel polimerler sınıfında oldukça dikkat çeken yeni bir üye konumuna geçebilmeyi başarmıştır. Zira, kumarin içerikli polimerler elektro-optik materyalleri, organik-inorganik hibrit materyalleri, sıvı kristal materyalleri, ışık depolama/enerji transfer materyalleri gibi yapısal özelliklerinden dolayı önemli endüstriyel uygulamalara sahiptir [4-8]. Bu özelliklerine ek olarak antibakteriyel, antibiyotik, antimotik, antiviral, antitümör, antifungal ve antioksidant gibi biyokimyasal özellikleri de dikkat çekicidir ve yaygın çalışma konuları arasındadır [9-15]. Son yıllarda bazı kumarin polimerlerinin sentezine ve karakterizasyonuna yönelik birtakım çalışmalar mevcuttur [16-19]. Ancak, literatür bilgimize göre, kumarin türevli yeni bir monomer olan 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin metil metakrilat gibi ticari bir monomer ile kopolimer sistemlerinin hazırlanmasına yönelik bir çalışma rapor edilmemiştir. Bu açıdan mevcut çalışmada yeni kumarin türevli kopolimer sistemlerinin geliştirilmesi, karakterizasyonu ve termal özellikleri araştırılmıştır.

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Etil benzoil asetat, dihidroksibenzaldehit, piperidin, metakrilolil klorür ve trietil amin reaktifleri Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Metil metakrilat monomeri (Sigma-Aldrich), seyreltik NaOH çözeltisi ile yıkandıktan sonra kopolimerizasyonda kullanıldı. Azobisisobütironitril (AIBN) (Merck, 75%) başlatıcısı etanolde kristallendirildikten sonra kullanıldı. Magnezyum sülfat, sodyum hidroksit, tetrahidrofuran, kloroform ve N,N-dimetil formamit bileşikleri Sigma-Aldrich firmasından hazır temin edildi.

2.2. Kullanılan Cihazlar

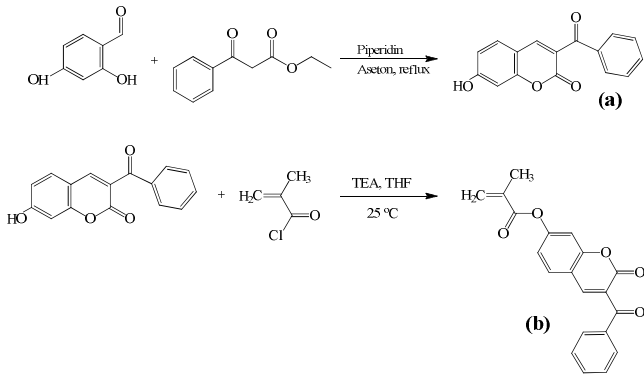
Bileşiklerin infrared karakterizasyonları için ATR üniteli Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanıldı. Bileşiklerin nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) karakterizasyonları Bruker 300 Mhz Ultrashield TM instrument model NMR cihazı ile gerçekleştirildi. NMR spektrumları, oda sıcaklığında döteryumlu dimetil sülfoksit (d-DMSO) çözücü ve trimetilsilan (TMS) standart ortamında kaydedildi. Polimerlerin termogravimetrik analizinde SEIKO SII TG/DTA 7300 Simultane TG/DTA Sistemi kullanıldı. Polimerlere ait DSC termogramları Perkin Elmer DSC 8000 model cihazda kaydedildi. Polimerlerin TGA analizi azot gazı atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C'ye bir ısıtma programı uygulanırken DSC analizinde polimerler, 20 °C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından 250 °C'ye ısıtılarak ilgili termogramlar kaydedildi.

2.3. 3-Benzoilkumarin-7-il-metakrilat Monomerinin Sentezi

Kumarin türevli monomer olan 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın sentezi önceki çalışmamızda belirtildiği üzere iki aşamada gerçekleştirildi [20]. İlk aşamada kumarin çıkış maddesi olan 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiği sentezlendi. Üç boyunlu bir reaksiyon balonunun içinde 2,4-dihidroksibenzaldehit (2.762 g), etil benzoil asetat (3.844 g), üç damla piperidin ve 50 mL aseton eklenerek bileşenler çözüldükten sonra karışım bir magnetik karıştırıcı üzerinde 2 saat süreyle reflaks edildi. Süre sonunda reaksiyon karışımı aşırı metanol içine aktarılarak 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin (Şekil 1a) çökmesi

sağlandı. Elde edilen kumarin bileşiği etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı.

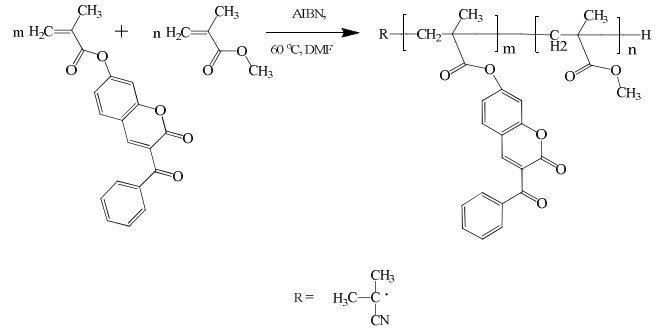
İkinci aşamada, bir reaksiyon balonun içinde 3-benzoil-7-hidroksi kumarin (1.76 g), TEA (1.20 g) ve bir miktar THF (75 mL) çözüldü. Oda sıcaklığında, bu karışım üzerine metakrilil klorür (0.91 g) damla damla ilave edilerek karışım magnetik karıştırıcı üzerinde 12 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzöldü ve THF vakum altında uzaklaştırıldı. Organik faz kloroform içine alındı ve seyreltik %3'lük NaOH çözeltisi ile birkaç kez ekstrakte edildi. Kloroform fazı bir gece boyunca susuz MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Karışım süzöldü ve çözücü vakum altında uzaklaştırıldı (Şekil 1b).



Şekil 1. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin sentezi

2.4. Kumarin Türevli Homopolimer ve Kopolimerlerin Sentezi

Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın (BKMA) homopolimeri ve metil metakrilat (MMA) ile farklı bileşimlerdeki kopolimerleri sentezlendi. Bu amaçla, Tablo 1'de verilen miktarlardaki BKMA ve MMA monomerleri alınarak her bir polimerizasyon tüpüne ayrı ayrı eklendi. Bu monomer ya da monomer karışımlarının üzerine gerekli miktarlardaki AIBN başlatıcısı ve DMF çözücüsü eklendikten sonra polimerizasyon karışımları 10 dakika süresince inert argon gazından geçirildi. Tüplerin ağızları kapatılıp önceden 60 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı. 48 saat sonra tüm tüpler için polimerizasyonlar sonlandırıldı. Polimer çözeltileri etanolde iki kez çöktürüldü, süzöldü ve sabit tartıma gelinceye kadar 40 °C'de kurutuldu. Kopolimerizasyon için uygun şematik gösterim Şekil 2'de gösterildi.



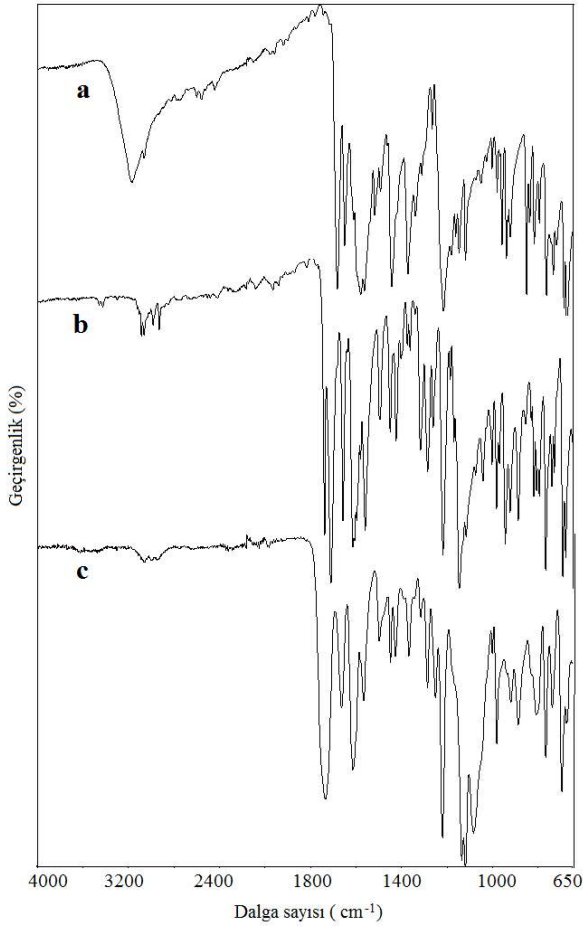
Şekil 2. Kumarin türevli kopolimer sentezi

Tablo 1. Kopolimer Sistemleri için kullanılan reaktif miktarları

Polimer	BKMA (gr)	MMA (gr)	AIBN (gr)	DMF (mL)
Poli(BKMA)	0.500	-	0.030	2.5
Poli(BKMA:0.77 -ko-MMA)	0.5845	0.0750	0.03981	3.32
Poli(BKMA:0.54 -ko-MMA)	0.4175	0.1250	0.0325	2.71
Poli(BKMA:0.23 -ko-MMA)	0.2505	0.1750	0.0255	2.12

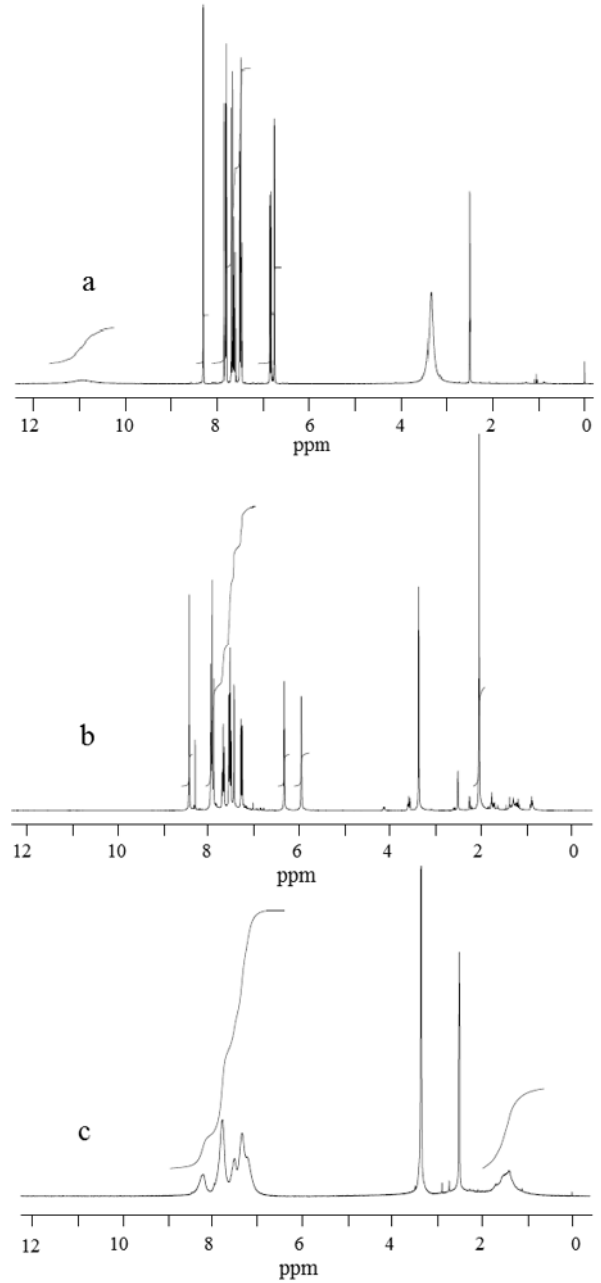
3. SONUÇLAR

3-Benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 3a'da gösterildi. Bu spektrumda kumarin halkasının oluşumu özellikle 1682 cm⁻¹ ve 1650 cm⁻¹ frekanslarına karşılık gelen lakton halkasındaki sırasıyla C=O ve alifatik C=C gerilme titreşimlerinden karakterize edilmiştir. Öte yandan mevcut spektrumdaki diğer önemli soğurumlar 3171 cm⁻¹'deki band -OH gerilme titreşimine, 3062-2930 cm⁻¹ bandları aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2900-2825 cm⁻¹ bandları alifatik C-H gerilme titreşimlerine ve 1609 cm⁻¹'deki soğurum ise aromatik C=C gerilme titreşimine atfedilmiştir. 3-Benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4a), 10.98 ppm'de görülen sinyal kumarin halkasındaki -OH protonuna, 8.35 ppm sinyali kumarin lakton halkasındaki =CH- protonuna, 7.88 ppm – 6.79 ppm kimyasal kayma aralığında kaydedilen sinyaller benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonlarına atfedilmiştir. Ayrıca, 3.35 ve 2.50 ppm sinyalleri ise DMSO çözücü pikleri için karakteristiktir.



Şekil 3. FTIR Spektrumları a) 3-Benzoil-7-hidroksi kumarin, b) 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat, c) Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)

3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomeri için Şekil 3b'de verilen FTIR spektrumunda dikkat çeken en önemli değişim, 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğindeki -OH gerilmesi için kaydedilen absorpsiyon bandının (3171 cm⁻¹) kaybolması ve bunun yerine metakrilat ester karbonili için karakteristik olan 1737 cm⁻¹ bandının ortaya çıkmasıdır. Ayrıca monomerin sentezini karakterize eden diğer önemli bir soğurum da 1638 cm⁻¹'deki vinilik C=C gerilme titreşimidir. Özellikle bu iki absorpsiyon, monomer sentezinin başarılı olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomeri için kaydedilen diğer soğurum bandları 3122-3034 cm⁻¹ ve 2982-2846 cm⁻¹ absorpsiyonları sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1682 cm⁻¹ bandı kumarin halkası lakton C=O gerilme titreşimine, 1656 cm⁻¹ bandı kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimine ve 1614 cm⁻¹'de gözlemlenen absorpsiyon bandı da aromatik C=C gerilme titreşimine atfedilmiştir.

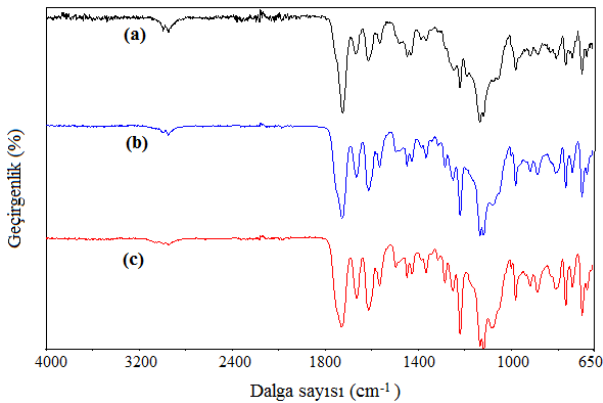


Şekil 4. ¹H-NMR Spektrumları a) 3-Benzoil-7-hidroksi kumarin, b) 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat, c) Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)

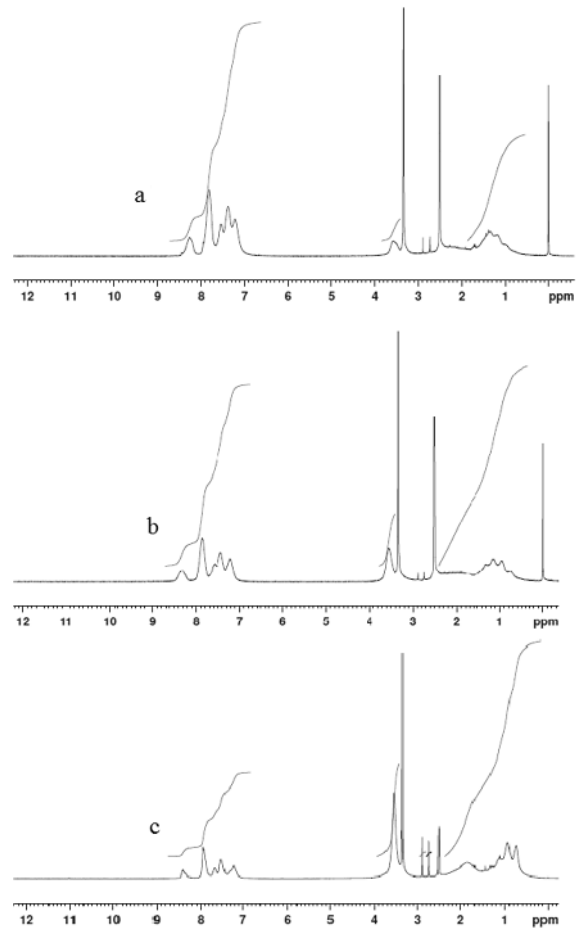
¹H-NMR tekniği kullanılarak 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomeri ayrıca karakterize edilmiştir. Monomer sentezinde çıkış reaktifi olarak kullanılan 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiği için 10.98 ppm kimyasal kaymasında görülen -OH sinyali, monomer için kaydedilen ¹H-NMR spektrumunda kaybolmuş ve bunun yerine metakriloil grubunun bağlandığını kanıtlayan yeni sinyaller görülmüştür (Şekil 4b). Spektrumda karakteristik olan sinyallerden kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu 8.45 ppm gibi düşük bir kimyasal kaymada sinyal vermiştir. Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları için karakteristik olan sinyaller 7.97 ppm – 7.28 ppm kimyasal kayma bölgesinde görülmüş; 6.35 ppm ve 5.97 ppm alanda görülen iki adet singlet

piki de vinilik =CH₂ protonlarına atfedilmiştir. Spektrumda vinil grubuna komşu -CH₃ protonlarından kaynaklanan kimyasal kayma 2.03 ppm'de soğurulmuştur.

Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinin karakterizasyonunda FTIR ve ¹H-NMR teknikleri kullanılmıştır. İlgili spektrumlar sırasıyla Şekil 3c ve Şekil 4c'de verilmiştir. FTIR spektrumunda, mevcut aromatik ve alifatik C-H absorpsiyon bandları sırasıyla 3122-3034 cm⁻¹ ve 2982-2846 cm⁻¹ frekans aralıklarında çıkmıştır. Polimerde yer alan metakrilat karbonili, kumarin halkası benzoil ve lakton karbonilleri sırasıyla 1737 cm⁻¹, 1731 cm⁻¹ ve 1696 cm⁻¹ bandlarında soğurum yapmışlardır. Öte yandan diğer karakteristik bandlar olan 1638 cm⁻¹ ve 1613 cm⁻¹ bandları ise sırasıyla alifatik ve aromatik C=C gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Homopolimer için kaydedilen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4c) monomer vinil grubu için karakteristik olan =CH₂ protonlarına atfedilen 6.35 ppm ve 5.97 ppm sinyalleri kaybolmuştur. Bu durum, polimerizasyon esnasında vinil grubundaki C=C çift bağlarının açıldığını yani polimerizasyonun başarılı olduğunu göstermektedir. Bu önemli değişime ilaveten, 8.19 ppm kimyasal kayması kumarin lakton halkasındaki =CH-protonu için yorumlanmıştır. 7.78 ppm – 7.22 ppm aralığında görülen soğurumlar benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonlarına atfedilmiştir. Polimerizasyonla beraber monomere ait vinilik metilen protonları kaybolarak polimer ana zincirinde metil protonlarıyla beraber yeni bir sinyal grubu şeklinde sırasıyla 1.69 ppm ve 1.45 ppm bölgesine kaymıştır.



Şekil 5. Kopolimer sistemlerinin FTIR spektrumları a) Poli(BKMA:0,23-ko-MMA), b) Poli(BKMA:0,54-ko-MMA), c) Poli(BKMA:0,77-ko-MMA)



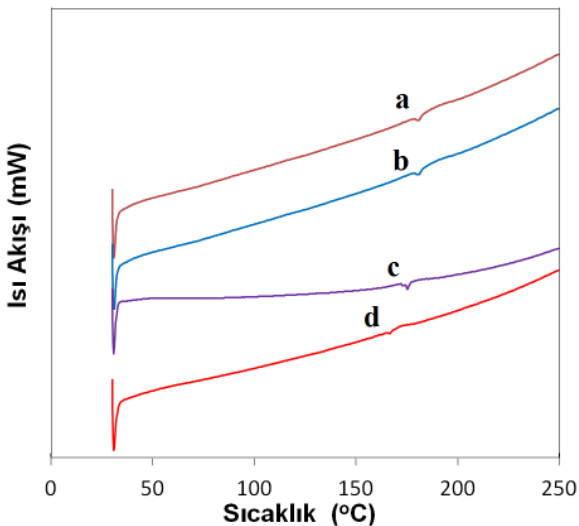
Şekil 6. Kopolimer sistemlerinin ¹H-NMR spektrumları a) Poli(BKMA:0,77-ko-MMA), b) Poli(BKMA:0,54-ko-MMA), c) Poli(BKMA:0,23-ko-MMA)

Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin metil metakrilat ile olan kopolimer sistemlerinin bileşimleri ¹H-NMR spektrumlarındaki kumarin ve metil metakrilat birimlerine ait integrasyon yüksekliklerinin oranlanmasından hesaplandı. Bu amaçla, kumarin halkasından kaynaklanan dokuz protona karşılık gelen 8.30-7.22 ppm aralığındaki sinyal grubunun integrasyon yüksekliği ile metil metakrilat birimine atfedilen ve üç protona karşılık gelen 3.54 ppm sinyalinin integrasyon yüksekliği oranlandı. Buna göre üç farklı kopolimer bileşimi poli(BKMA:0,23-ko-MMA), poli(BKMA:0,54-ko-MMA), poli(BKMA:0,77-ko-MMA) belirlendi. Bu bileşimlerdeki kopolimer sistemlerinin FTIR spektrumları Şekil 5(a,b,c)'de, ¹H-NMR spektrumları ise Şekil 6(a,b,c)'de gösterildi. İlgili spektrumların değerlendirilmelerinde poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimeri referans olarak seçilmiştir. Diğer kopolimer bileşimlerindeki spektral değerler bu referans kopolimerden kısmen farklılık göstermiştir ancak, genel anlamda aynı bölgelerde soğurumlar vermiştir. Dolayısıyla tamamının

açıklanmasına mevcut çalışmada gerek duyulmamıştır.

Poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimerinin FTIR spektrumunda (Şekil 5b) görülen en karakteristik bandlar 1753 cm^{-1} kumarin metakrilat C=O gerilme titreşimi ve 1728 cm^{-1} metil metakrilat C=O gerilme titreşimi, 1666 cm^{-1} kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimi, 1614 cm^{-1} aromatik C=C gerilme titreşimidir. Poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimeri için kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 6b), 8.30 ppm sinyali kumarin lakton halkasındaki =CH- protonuna, 7.86 – 7.22 ppm kimyasal kayma aralığı benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonlarına, 3.54 ppm sinyali metil metakrilat birimlerindeki $-\text{OCH}_3$ protonlarına, 1.86 - 0.74 ppm sinyal grubu polimer anazincirindeki metilen ve metil protonlarına, 3.35 ppm ve 2.50 ppm sinyalleri ise DMSO çözücü protonlarına atfedilmiştir.

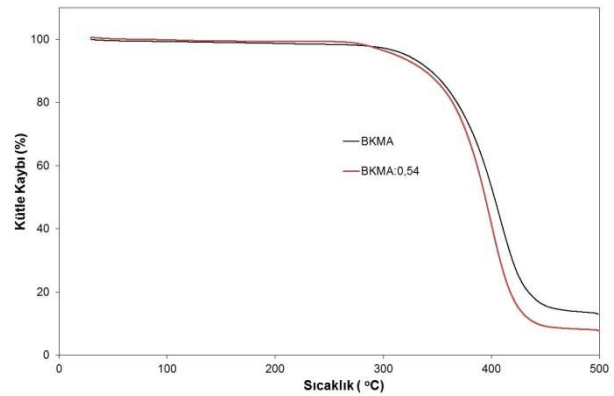
Kumarin türevli yeni kopolimer sistemlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) diferansiyel taramalı kalorimetre tekniği (DSC) kullanılarak belirlendi. Bu amaçla belli oranlarda kopolimer örnekleri azot gazı atmosferinde $20\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızında $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak DSC analizleri yapıldı. Poli(BKMA) homopolimerinin ve metil metakrilat ile farklı bileşimlerdeki kopolimer sistemlerinin DSC termogramları Şekil 7(a-d)'de birbiriyle karşılaştırmalı olarak verildi.



Şekil 7. Kopolimer sistemlerinin DSC termogramları a) Poli(BKMA), b) Poli(BKMA:0,77-ko-MMA), c) Poli(BKMA:0,54-ko-MMA), d) Poli(BKMA:0,23-ko-MMA).

Poli(BKMA) homopolimeri ve farklı bileşimlerdeki kopolimer sistemleri olan poli(BKMA:0,23-ko-MMA), poli(BKMA:0,54-ko-MMA) ve poli(BKMA:0,77-ko-MMA)

kopolimerleri için belirtilen şartlardaki camsı geçiş sıcaklık değerleri sırasıyla $179\text{ }^\circ\text{C}$, $178\text{ }^\circ\text{C}$, $174\text{ }^\circ\text{C}$ ve $165\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçüldü. Elde edilen sonuçlardan görülebileceği gibi poli(BKMA) homopolimerine ait camsı geçiş sıcaklığı diğer ticari metakrilat türevlerine göre nispeten yüksek bir değerde görülmüştür [20-23]. Kopolimer bileşiminde metil metakrilat birimlerinin oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklıklarında bir düşüş söz konusudur. Kopolimer ana zincirinde yan grup olarak bağlı bulunan kumarin halkası gibi hacimli bir grup polimer zincirleri arasındaki serbest hacmi düşürerek polimer zincirlerinin segmental hareketlerini zorlaştırmış ve bunun sonucunda kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarında bir artışa neden olduğu düşünülmüştür [24,25].



Şekil 8. Poli(BKMA) ve Poli(BKMA:0,77-ko-MMA) polimerlerinin TGA eğrileri.

Termogravimetrik analiz (TGA) metodu kullanılarak poli(BKMA) homopolimeri ve referans kopolimer olan poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimerinin termal davranışı araştırıldı. Bu amaçla, belirli bir miktarda alınan polimer örnekleri azot gazı atmosferinde $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızında oda sıcaklığından $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kontrollü bir ısıtmaya tabi tutuldu [26]. Her iki polimer için kaydedilen TGA termogramları Şekil 8'de karşılaştırılmalı olarak gösterildi. Elde edilen TGA termogramlarından görülebileceği gibi polimerlerin yaklaşık $300\text{ }^\circ\text{C}$ - $450\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında tek kademedeki bozunma tespit edilmiştir. Poli(BKMA) homopolimeri ve poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimeri için başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla $321\text{ }^\circ\text{C}$ ve $311\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Bu değerler literatür ile uyum içindedir [18]. Ayrıca, %50 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları her iki polimer için sırasıyla $402\text{ }^\circ\text{C}$ ve $394\text{ }^\circ\text{C}$ olarak kaydedilirken polimerlerin $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de termal bozunma sonrasında geriye bıraktıkları artık oranları ise sırasıyla %12 ve %7 olarak belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Mevcut çalışmaya FEFYL/2016-0004 nolu proje kapsamında destek veren Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (ADYUBAP) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] K. N. Venugopala, V. Rashmi, and B. Odhav, "Review on natural coumarin lead compounds for their pharmacological activity," *BioMed Research International*, Article ID 963248, 14, 2013.
- [2] Y. Aoyama, T. Katayama, M. Yamamoto, H. Tanaka, and K. Kon, "A new antitumor antibiotic product, demethylchartreusin. Isolation and biological activities," *The Journal of Antibiotics*, vol. 45, pp. 875–878, 1992.
- [3] H. J. Patel, M. G. Patel, A. K. Patel, K. H. Patel, and R. M. Patel, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of important heterocyclic acrylic copolymers," *EXPRESS Polymer Letters* vol. 2, no.10, pp. 727–734, 2008.
- [4] M. P. Brun, L. Bischoff, C. Garbay, "A very short route to enantiomerically pure coumarin bearing fluorescent amino acids," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, no. 26, pp. 3432-3436, 2004.
- [5] L. Zhao, D. A. Loy, and K. J. Shea, "Photodeformable spherical hybrid nanoparticles," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 44, pp. 14250-14251, 2006.
- [6] P. O. Jackson, M. O'Neill, W. L. Duffy, P. Hindmarsh, S. M. Kelly, G. J. Owen, "An investigation of the role of cross-linking and photodegradation of side-chain coumarin polymers in the photoalignment of liquid crystals," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 694-703, 2001.
- [7] C. Kim, A. Trajkovska, J. U. Wallace, S. H. Chen, "New insight into photoalignment of liquid crystals on coumarin-containing polymer films," *Macromolecules*, vol. 39, no. 11, pp. 3817-3823, 2006.
- [8] Y. Tian, E. Akiyama, Y. Nagase, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, and T. Ikeda, "Liquid crystalline coumarin polymers, 1. Synthesis and properties of side-group liquid crystalline polymers with coumarin moieties," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 201, no. 14, pp. 1640–1652, 2004.
- [9] T. O. Soine, "Naturally occurring coumarins and related physiological activities," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 53, no. 3, pp. 231-264, 1964.
- [10] P. Sharma, and S. Pritmani, "Synthesis, characterization and antimicrobial studies of some novel 3-aryloxy-7-hydroxy-4-methylcoumarins," *Indian Journal of Chemistry-B*, vol. 38, no. 9, pp. 1139-1142, 1999.
- [11] T. Patonay, G. Litkei, R. Bogнар, J. Erdei, and C. Miszti, "Synthesis, antibacterial and antifungal activity of 4-hydroxycoumarin derivatives, analogues of novobiocin," *Pharmazie*, vol. 39, no. 2, pp. 84-91, 1984.
- [12] R. M. Shaker, "Synthesis and reactions of some new 4H-pyrano[3,2-c]benzopyran-5-one derivatives and their potential biological activities," *Pharmazie*, vol. 51, no. 3, pp. 148-151, 1996.
- [13] A. A. Emmanuel-Giota, K. C. Fylaktakidou, D. J. Hadjipavlou-Litina, K. E. Litinas, and D. N. Nicolaidis, "Synthesis and biological evaluation of several 3-(coumarin-4-yl)tetrahydroisoxazole and 3-(coumarin-4-yl)dihydropyrazole derivatives," *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 38, no. 3, pp. 717-722, 2001.
- [14] Z. M. Nofal, M. El-Zahar, and S. Abd El-Karim, "Novel coumarin derivatives with expected biological activity," *Molecules*, vol. 5, no. 3, pp. 99-113, 2000.
- [15] A. Srivastava, V. Mishra, P. Singh, R. Kumar, "Coumarin-based polymer and its silver nanocomposite as advanced antibacterial agents: Synthetic path, kinetics of polymerization, and applications," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 126, no. 2, pp. 395-407, 2012.
- [16] A. Kurt, M. Kaya, and M. Koca, "Synthesis and characterization of coumarin derived surface active monomer," *Adıyaman University Journal of Science*, vol. 6, no. 1, pp. 110-121, 2016.

- [17] Z. Essaidi, O. Krupka, K. Iliopoulos, E. Champigny, B. Sahraoui, M. Sallé, and D. Gindre, "Synthesis and functionalization of coumarin-containing copolymers for second order optical nonlinearities," *Optical Materials*, vol. 35, no. 3, pp. 576–581, 2013.
- [18] A. Kurt, and M. Koca, "Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of poly(3-acetylcoumarin-7-yl-methacrylate) and its organoclay nanocomposites," *Journal of Engineering Research*, vol. 4, no. 4, pp. 46-65, 2016.
- [19] C. Zhang, R. Liang, C. Jiang, D. Chen, and A. Zhong, "Synthesis, characterization, and self-assembly of cationic coumarin side-chain polymer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, no. 4, pp. 2667–2673, 2008.
- [20] A. F. Ayhan, "Kumarin Türevli Kopolimer Sistemlerinin Geliştirilmesi," Yüksek Lisans Tezi, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adıyaman, 2017.
- [21] A. Kurt, and K. Demirelli, "Synthesis and characterization of block copolymers of ethyl methacrylate with styrene via ATRP," *e-Journal of New World Sciences Academy Physical Sciences*, vol. 4, no. 2, pp. 52–59, 2009.
- [22] A. Kurt, "Influence of AlCl₃ on the optical properties of new synthesized 3-armed poly(methyl methacrylate) films," *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 34, no. 1, pp. 67-69, 2010.
- [23] A. Kurt, and K. Demirelli, "Graft copolymerization of poly(methyl methacrylate) with some alkyl methacrylates by atom transfer radical polymerization method and thermal properties," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 125, no. 3, pp. 1855-1866, 2012.
- [24] A. Kurt, and M. Koca, "Blending of poly(ethyl methacrylate) with poly(2-hydroxy-3-phenoxypropyl methacrylate): thermal and optical properties," *The Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 39, no. 7, pp. 5413–5420, 2014.
- [25] K. Kunal, C. G. Robertson, S. Pawlus, S. F. Hahn, and A. P. Sokolov, "Role of chemical structure in fragility of polymers: a qualitative picture," *Macromolecules*, vol. 41, no. 19, pp. 7232–7238, 2008.
- [26] N. R. Jadhav, V. L. Gaikwad, K. J. Nair, and H. M. Kadam, "Glass transition temperature: Basics and application in pharmaceutical sector," *Asian J. Pharm.*, vol. 3, no. 2, pp. 82–89, 2009.
- [27] A. Kurt, "Thermal decomposition kinetics of poly(nButMA-b-St) diblock copolymer synthesized by ATRP," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, no. 1, pp. 624-629, 2009.