



Cu(II) Katkılı 6,7-Dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin Bileşiğinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Fatih BİRYAN^{1a}, Kenan KORAN^{1b,*}, Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ^{2a}

¹Fırat Üniversitesi, Kimya Bölümü, Elazığ, Türkiye

²Marmara Üniversitesi, Kimya Bölümü, Elazığ, Türkiye

ORCID: ^a0000-0001-9198-3329 ^b0000-0002-2218-7211, ^c0000-0003-0632-4834

Geliş Tarihi/Received	Kabul Tarihi/Accepted	Yayın Tarihi/Published
09.06.2022	24.08.2022	11.11.2022

Özet: Bu çalışmada, Cu(II) metal iyonlarının farklı mol oranlarında 6,7-dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin bileşiğinin (DPCI-Kum) dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve ac iletkenliğinin frekansın bir fonksiyonu olarak incelenmesi amaçlanmıştır. DPCI-Kum için dielektrik ölçümleri, frekansın bir fonksiyonu olarak bir empedans analizörü kullanılarak belirlenmiştir. DPCI-Kum ve kompozitlerinin dielektrik özellikleri, oda sıcaklığında 100 Hz ile 20 kHz arasındaki frekansta ölçülmüş ve birbirleriyle karşılaştırılarak verilmiştir. DPCI-Kum bileşiğindeki polarize olan serbest –OH fonksiyonel gruplarının Cu(II) iyonları ile etkileşimi sonucu polarizasyonun azalmasından dolayı Cu (II) iyonunun artan mol oranlarında dielektrik özelliklerinde de azalma olduğu görüldü. Ayrıca DPCI-Kum ve kompozitlerinin TGA analizleri gerçekleştirildi. Cu(II) oranı arttıkça hem termal kararlılığın arttığı hem de artık miktarlarının arttığı görüldü.

Anahtar Kelimeler: Kumarin, Dielektrik Özellik, Bakır (II) İyonları

Investigation of Dielectric Properties of Cu(II) Doped 6,7-Dihydroxy-3-(3-chlorophenyl)coumarin Compound

Abstract: We aimed to investigate the dielectric constant, dielectric loss factor and ac conductivity of 6,7-dihydroxy-3-(3-chlorophenyl)coumarin compound (DPCI-Kum) at different mole ratios of Cu(II) metal ions as a function of frequency. Dielectric measurements for DPCI-Kum were determined using an impedance analyzer as a function of frequency. Dielectric properties of DPCI-Kum and its composites were measured at 25 °C over the frequency from 100 Hz to 20 kHz and given as compared with each other. It was observed that the dielectric properties of the Cu (II) ion decreased with increasing mole ratios due to the decrease in polarization as a result of the interaction of polarized free –OH functional groups with Cu(II) ions in the DPCI-Kum compound. In addition, TGA analyzes of DPCI-Kum and its composites were performed. It was observed that as the Cu(II) ratio increased, both the thermal stability increased and the residual amount increased.

Keywords: Coumarin, Dielectric Properties, Copper (II) Ions

1 GİRİŞ

Kumarin kimyası 200 yıllık bir geçmişe sahiptir. 1820'lerde kumarin ilk kez Tonka fasulyesinin çiçeklerinden izole edilmiştir. Daha sonra bu bileşiğe tonka fasulyesinin Fransızca "coumarou" kumarin adı verilmiştir [1-5].

W. H. Perkin, 1868'de salisilaldehitin sodyum tuzunu asetik asitle ısıtarak kumarini yapay sentezleyen ilk kişi olmuştur ve bu yöntem Perkin reaksiyonu olarak kabul edilmiştir [6]. Kumarin yapısı, 1872'de Strecker, Fittig ve Tiemann tarafından 1-benzopiran-2-on yapısında olarak önerilmiştir. Ayrıca 1741'de Rama Swamy, 1973'te Myasnikova [1] kumarinin kristal yapısıyla ilgili araştırmalarda bulunmuştur. Kumarin floroforları, antiviral [7], antikanser [8], antilösemi [9], anti-diyabetik [10], anti-inflamatuar [11] gibi çeşitli farmakolojik uygulamalarda katkı maddesi olarak kullanılmakta ve adenosin reseptör antagonistleri [12, 13] olarak işlev gördüğü belirlenmiştir. Bunun dışında kumarin ve ürünleri pestisitlerde [14], gıda katkı maddelerinde [15], parfüm sanayisinde [16], kozmetiklerde [17], boya ve kauçuklarda koku maskeleyicilerde [18], uçucu yağların güçlendiricilerinde [19] olarak kullanılmaktadır [20].

Kumarin, bir benzen halkası ile bir piran halkası içeren iki halkalı bir sistemdir. 3 ve 4 numaralı karbon arasındaki C=C, *cis-/trans-* izomerizasyonunu sınırlamaktadır ve bu şekilde tüm kumarin çekirdeği bir planya haline gelir. Kumarinin planer yapısından dolayı mükemmel yük transferi özelliği gösterir ve üstün fotofiziksel özelliklere sahiptirler. Kumarin, 1 ve 2 konumlarında bir lakton grubuna ve C-3'ten C-8'e kadar altı çevresel hidrojen atomuna sahiptir. Periferik hidrojenler uygun şekilde süstitüe edilebilir. Doğal olarak oluşan kumarin türevleri 7. pozisyonda bir hidroksil grubuna sahipken, bazı temel floresan kumarin aynı pozisyonda amino- veya hidroksil-gruplarına sahiptir [1, 20].

Kumarin, Perkin kondenzasyonu [6], Knoevenagel kondenzasyonu [21] ve Pechmann reaksiyonu [22] gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Son zamanlarda mikrodalga destekli kumarin sentezi geliştirilmiştir [23, 24]. Metal katalizli siklizasyon da kumarin omurgasının sentezi için tercih edilen yöntemdir [25].

Kumarin halkasına bağlı olan süstitüe grupların yeri ve konumunun değişmesi, kumarinlerin farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler gösterebilmesine olanak sağlamaktadır. Bu durum kumarin türevlerinin yeni uygulama alanlarının keşfedilmesini önemli kılmıştır.

Bu amaçla, bu çalışmada 6,7-dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin bileşiği (**DPCI-Kum**) literatürdeki metoda göre sentezlendi [24] ve yapısı FT-IR, ¹H ve ¹³C-APT NMR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca **DPCI-Kum** bileşiği farklı mol oranlarında bakır (II) iyonu ile katkılılandı. Elde edilen Cu(II) iyonu ile doplanmış kumarin karışımlarının dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve ac iletkenlik özellikleri oda sıcaklığında 100 Hz

ile 20 kHz frekans aralığında frekansın bir fonksiyonu olarak incelendi.

2 MATERYAL VE METOD

2,4,5-trimetoksibenzaldehit, 3-kloroakrilonitril bileşikler Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Silikajel, n-hekzan, aseton, etanol, kloroform ve tetrahidrofuran ve NMR çalışmalarında döteryumlu çözücü olarak kullanılan DMSO-d₆ Merck firmasından satın alınmıştır.

Bileşiklerin karakterizasyonunda FT-IR spektrumları Perkin Elmer SpectrumOne FT-IR spektrometre cihazı ile NMR Spektrumları Bruker DPX-400 High Performance Digital FT-NMR cihazı ile ve dielektrik parametrelerin ölçümlerinde Quadtech 7600 Precision LCR meter cihazı kullanılmıştır.

2.1 Sentez ve Karakterizasyon

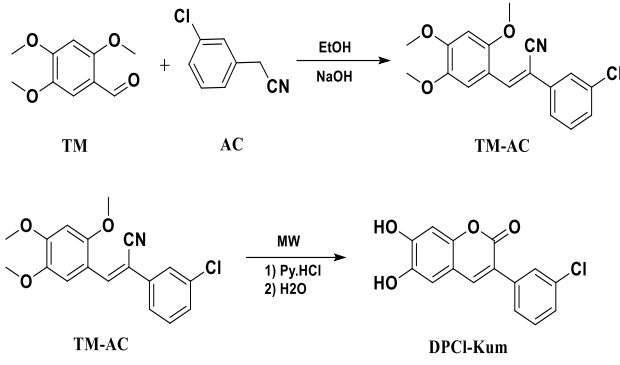
2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-klorofenil)akrilonitrile (**TM-CN**) [26] ve 6,7-dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin (**DPCI-Kum**) [24] bileşikler literatüre göre sentezlenmiştir. Genel sentez şeması Şekil 1'de verilmiştir.

2.1.1 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-klorofenil) akrilonitrile (TM-CN) Bileşiğinin Karakterizasyonu

2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**TM**) (2.7 mmol) ve 3-klorobenzilsiyaniit (**AC**) (2.7 mmol) kullanıldı. Yeşil renkli katı madde: Verim: 70%, E.N. 164-165 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹) v: 1612, 1580, 1510 (C=C), v: 2196 (C≡N), 3049, 3008 (Ar-CH). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.53 (1H, s, H²), 7.66 (1H, s, H⁵), 3.94 (3H, s, H⁷), 3.98 (3H, s, H⁸), 3.97 (3H, s, H⁹), 7.95-7.99 (2H, s, H¹⁴, H¹⁰), 7.33-7.40 (2H, m, H¹⁶ ve H¹⁷), 7.58 (1H, d, H¹⁸). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 154.12 C¹, 96.14 C², 152.65 C³, 143.02 C⁴, 110.11 C⁵, 113.92 C⁶, 56.81 C⁷, 56.11 C⁸, 56.42 C⁹, 137.44 C¹⁰, 106.10 C¹¹, 118.81 C¹², 137.10 C¹³, 124.01 C¹⁴, 134.92 C¹⁵, 125.71 C¹⁶, 130.13 C¹⁷, 128.42 C¹⁸.

2.1.2 DPCI-Kum Bileşiğinin Karakterizasyonu

Açık kahverenkli katı madde **DPCI-Kum**, Verim:90%, FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1580, 1602 ve 1621, ν_{C=C}, 1661 ν_{C=O}, 3059 ν_{C-H(Ar)}, 3370, 3168 ν_{O-H}. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ, 7.07 (1H, s, H²), 6.79 (1H, s, H⁵), 9.55 (1H, s, H⁷), 10.36 (1H, s, H⁸), 7.73 (1H, s, H⁹), 8.16 (1H, s, H¹³), 7.50 (1H, d, J=8.4 Hz, H¹⁵), 7.52 (1H, t, J=8.0 Hz, H¹⁶), 7.76 (1H, d, J=6.8 Hz, H¹⁷). ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ, 143.6 C¹, 102.6 C², 151.2 C³, 148.6 C⁴, 112.9 C⁵, 111.8 C⁶, 141.9 C⁹, 121.2 C¹⁰, 160.65 C¹¹, 132.9 C¹², 128.6 C¹³, 134.6 C¹⁴, 130.4 C¹⁵, 132.2 C¹⁶, 128.6 C¹⁷.



Şekil 1. TM-AC ve DPCI-Kum Bileşiklerinin genel sentez reaksiyonu

2.2 DPCI-Kum Bileşiğinin Cu(II) Kompozitlerinin Hazırlanması

100 ml lik reaksiyon balonunda DPCI-Kum bileşiği ve kütlece farklı oranlarda tartılan (%10, %20, %28) bakır (II) klorür etanol/su karışımında çözüldü ve oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra ultrasonic homojenizatör ile 30 dk dispers edildi (300 kw). Daha sonra çözücünün fazlası uzaklaştırıldıktan sonra ürünler vakum altında 40 ° C'de kurutuldu.

2.3 Dielektrik Özelliklerin Belirlenmesi

DPCI-Kum bileşiği ve Cu (II) ile doplanmış DPCI-Kum bileşiğinin karışımlarının dielektrik özelliklerinin belirlenmesi için öncelikle numuneler basınç altında (yaklaşık 4 ton) tablet haline getirildi. Tablet kalınlığı ölçüldü. Kapasitans değerleri (Cp) ve dielektrik kayıp faktörü (DF) ve Gp değerleri belirlendi. Ölçümler 100 Hz ile 20 kHz aralığında oda sıcaklığında frekansa karşı yapıldı. Dielektrik sabitleri aşağıda belirtilen formüller ile hesaplandı[27-30].

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{A\epsilon_0} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' DF \quad (2)$$

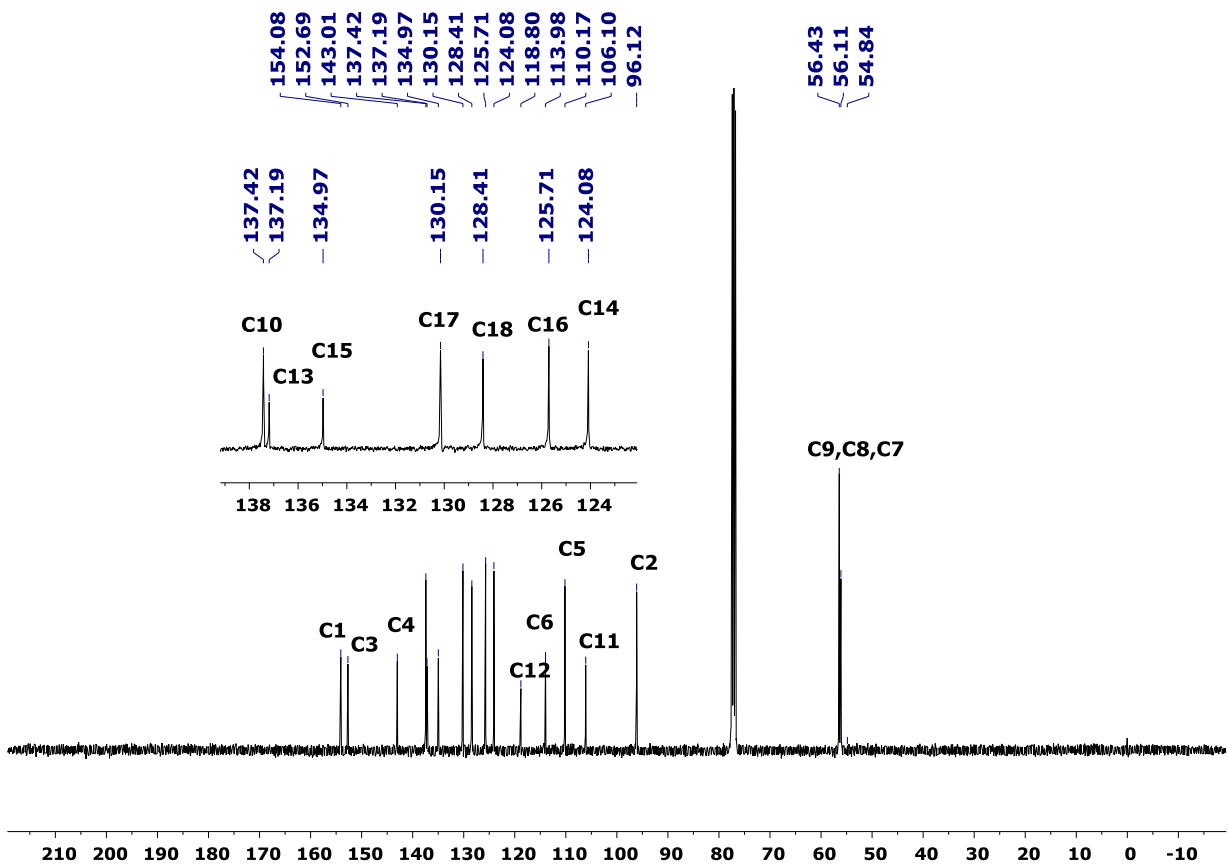
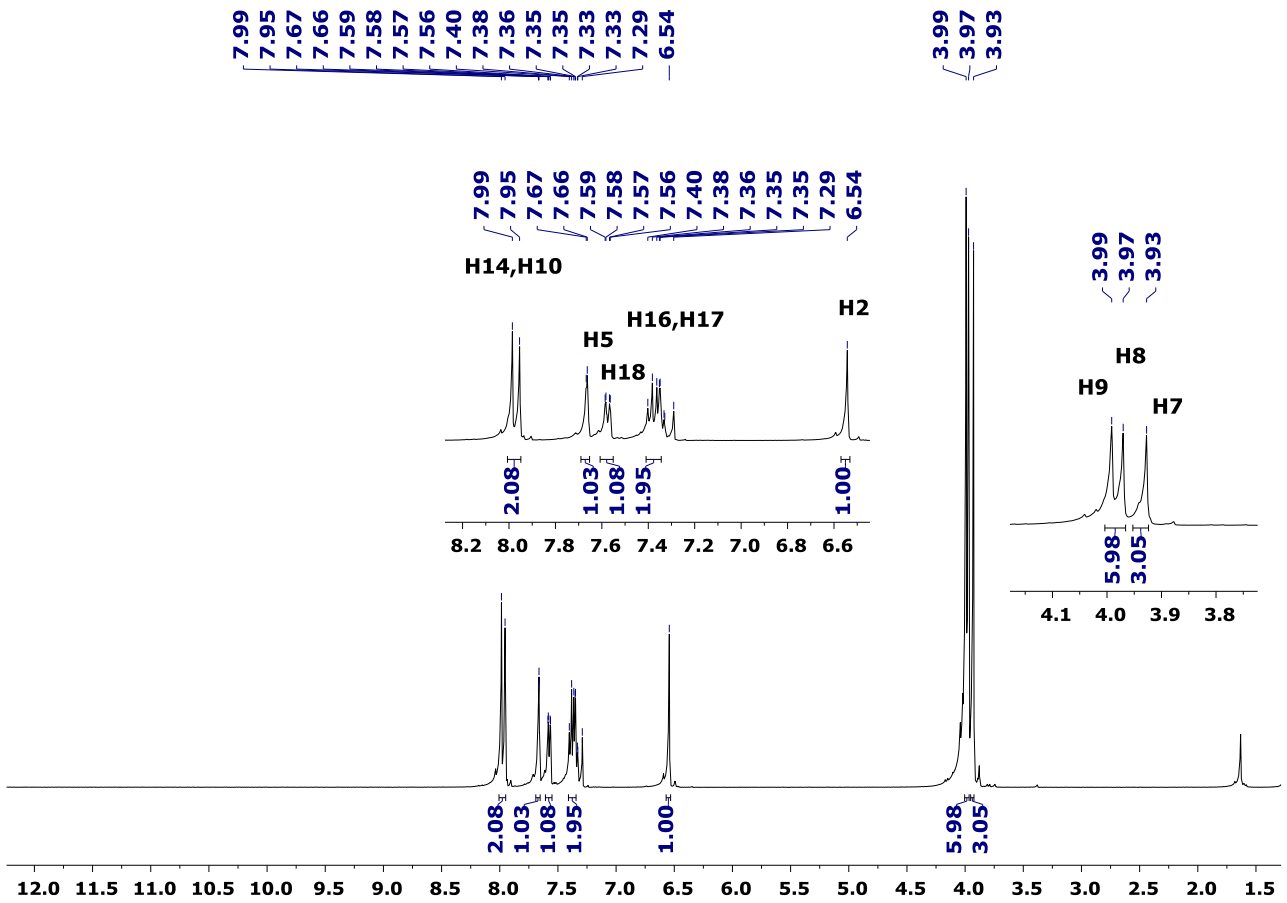
$$\sigma = G_p \frac{d}{A} \quad (3)$$

A: Numunenin alanı (m²); ε': Dielektrik sabiti
C: Numunenin kapasitansı(F); ε'': Dielektrik kayıp
d: Numunenin çapı (m)
ε₀: Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10⁻¹² F/m)

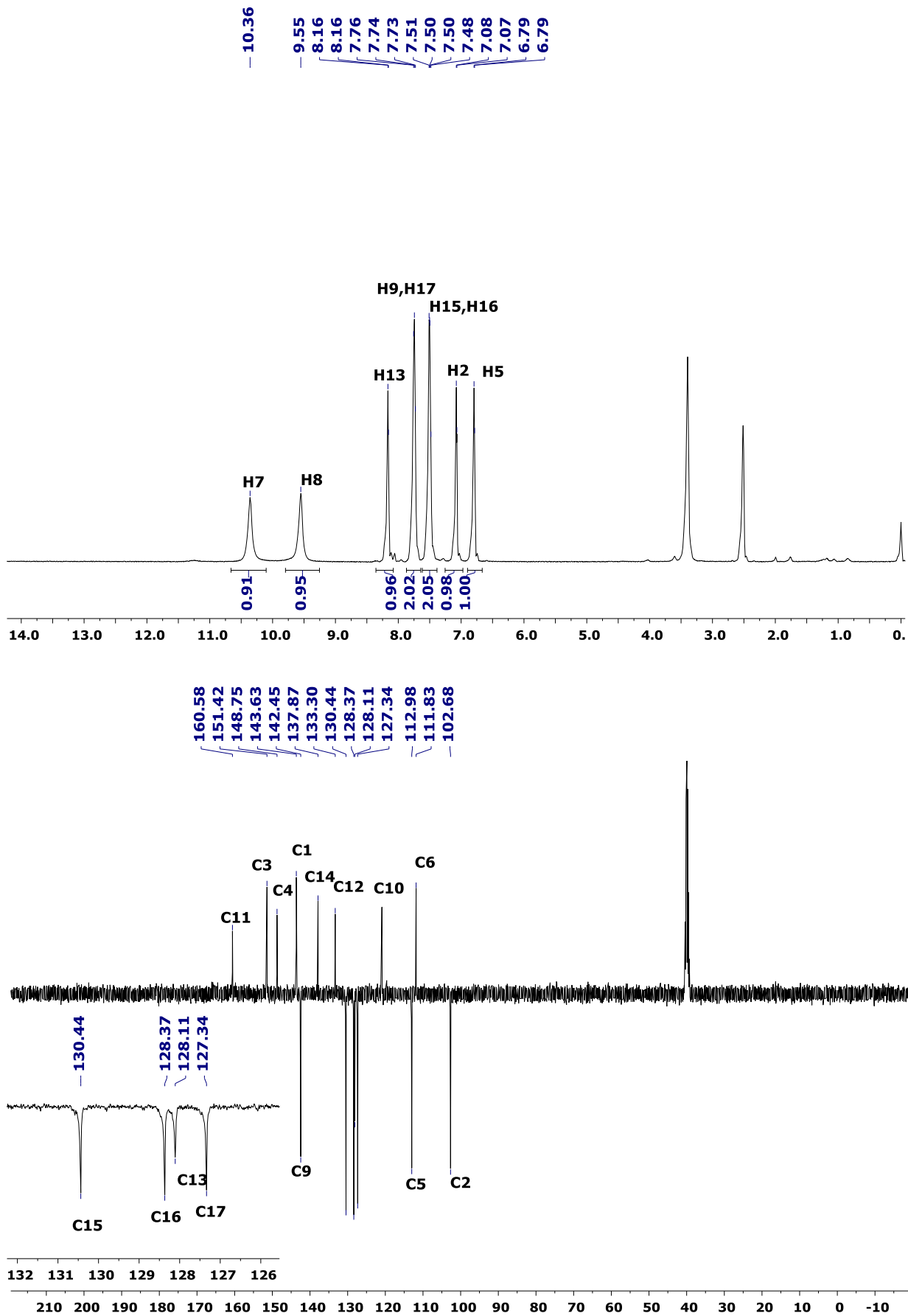
3 BULGULAR

3.1 Sentez ve Karakterizasyon

Çalışmanın sentez basamağında ilk olarak TM, 3-klorobenzilsiyanit (AC) ile etanol içerisinde ve %20'lik NaOH varlığında 70 ° C'de, argon atmosferi altında etkileştirilerek TM-AC bileşiği literatüre benzer metotla elde edildi. Elde edilen TM-AC bileşiği havası alınmış bir balona ilave edildi ardından silikajel:piridinyum hidroklorür (3:1) karışımı eklenerek ev tipi bir mikro dalga fırın içiinde etkileştirilerek DPCI-Kum bileşiği elde edildi. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H- ve ¹³C-NMR teknikleri ile aydınlatıldı ve elde edilen veriler literatürle uyumlu olduğu gözlemlendi [24]. Bileşiklerin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 2 ve 3'de verilmiştir. Detaylı veriler deneysel bölümde açıklanmıştır. Bileşik TM-AC de 2196 cm⁻¹deki -CN pikinin, DPCI-Kum bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmemesi halkanın oluştuğunu göstermektedir. TM-AC Bileşiğinin yapısındaki -CN'e komşu 1612 cm⁻¹deki C=C bağlarının DPCI-Kum bileşiğinin oluşumuyla 1622 cm⁻¹e kaydığı gözlenmiştir. TM-AC Bileşiğindeki -OCH₃ gruplarının -OH a dönüştüğü ve -OH gerilme titreşimleri DPCI-Kum bileşiğinin FT-IR spektrumunda gözlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda 9.5 ve 10.3 ppm'de görülen singlet 1 protonluk pikler yapıda bulunan -OH protonlarına aittir. TM-AC bileşiğinde aromatik halkaya bağlı 3.5-4 ppm arasında olan -OCH₃ protonlarının DPCI-Kum bileşiğinde gözlenmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir. -OCH₃ Gruplarının -OH'a dönüşmesinin bir sonucu olarak -OH protonlarının varlığı ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması önerilen yapıyı desteklemektedir. ¹³C-NMR spektrumunda da DPCI-Kum bileşiğine ait karakteristik lakton karbonili ve diğer karbon atomlarına ait pikler spektrumda görülmektedir.

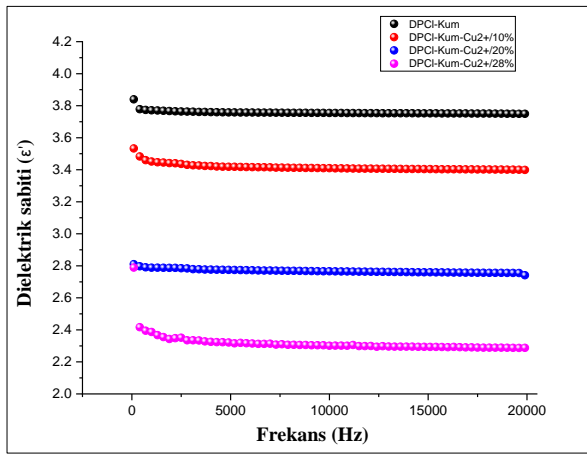


Şekil 2. TM-AC Bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu (Kloroform-d)

Şekil 3. DPCI-Kum Bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

3.2 Dielektrik ve Termal Özellikleri

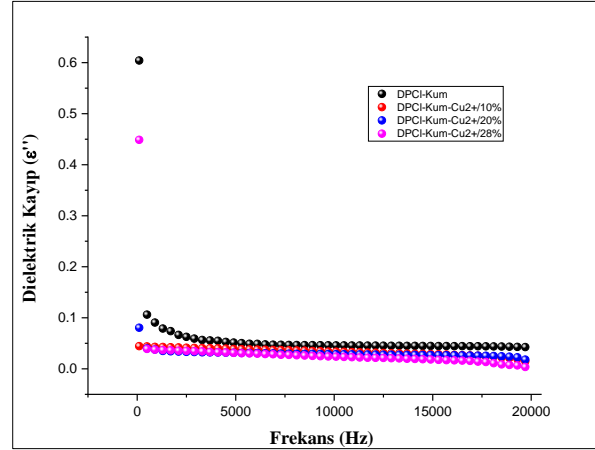
DPCI-Kum bileşiği ve ağırlıkça %10, %20 ve %28 oranlarında Cu(II) klorür ile hazırlanan kompozitlerinin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve ac iletkenlikleri incelendi ve bileşiğin saf hal ile farklı oranlardaki kompozitleri bir birleri ile karşılaştırıldı (Şekil 4-6). DPCI-Kum ve hibrit yapıların termal özelliklerini incelemek amacıyla Shimadzu marka DTG-60 birleşik sistemi kullanıldı. Toz halindeki numunelerden 5 mg örnek alınarak azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızıyla analiz edildi. Sonuçlar aynı sıcaklık ekseninde karşılaştırmalı olarak Şekil 7'de gösterilmiştir.



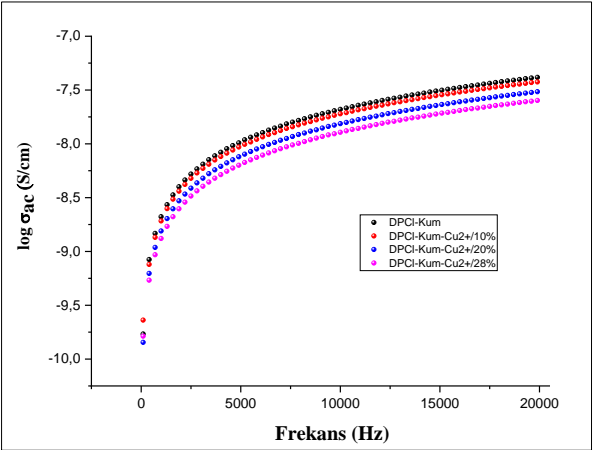
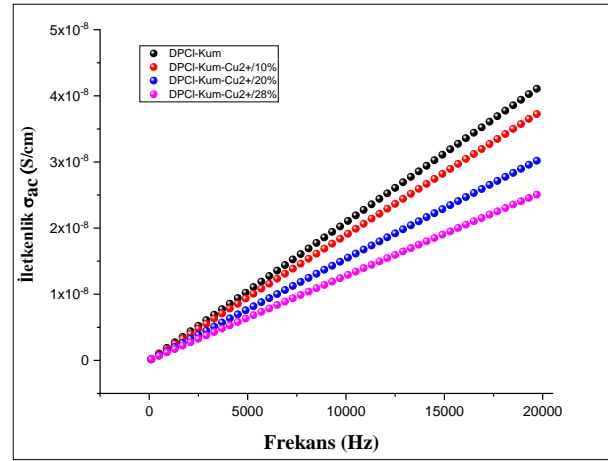
Şekil 4. DPCI-Kum bileşiği ve Cu(II) kompozitlerinin artan frekansa karşı dielektrik sabitlerinin değişimi

Dielektrik özellikler üzerinde artan Cu²⁺ yüzdesinin etkisi frekansın bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında incelendi. **DPCI-Kum** bileşiğinin 2 kHz'deki dielektrik sabiti 3.77 iken Cu(II) kompozitlerinde bu değer konsantrasyona bağlı olarak azalmış ve %28 kompozit oranına 2.28'e düşmüştür. **DPCI-Kum** ve kompozitlerin değerleri artan frekansla azaldığı tespit edildi (Şekil 4). Genellikle düşük frekanslarda bu azalma oldukça belirgindir. Yüksek frekans değerlerine doğru dielektrik sabitindeki azalma eğilimi yavaşlamakta ancak düşüş yine de devam etmektedir. Düşük frekanslardaki ani azalmalar, muhtemelen bu frekanslarda uygulanan elektriksel alan yönünde maddenin yapısında bulunan yüklü dipollerin kendi eksenleri etrafında ve alan yönünde hareket etme eğilimlerinin yüksek olmasındandır. Benzer durum Şekil 5'teki dielektrik kayıp grafiğinde de görülmektedir.

DPCI-Kum ve Cu(II) kompozitleri için Şekil 6'da, AC iletkenliğinin frekans ile değişimini de gösterilmektedir. Buna göre, iletkenlik düşük frekans bölgelerinde oldukça hızlı artarken, yüksek frekans bölgelerine doğru artış hızı azalmakta ve sabit bir değişim durumuna yaklaşmaktadır. Elde edilen kompozitlerin için 1 kHz'de ölçülen dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve iletkenlik ($\log \sigma$) sonuçları Tablo 1'de özetlenmiştir.



Şekil 5. DPCI-Kum Bileşiği ve kompozitlerinin artan frekansa karşı dielektrik kayıp faktörlerinin karşılaştırılması



Şekil 6. DPCI-Kum Bileşiği ve kompozitlerinin artan frekansa karşı AC iletkenliğinin değişimi

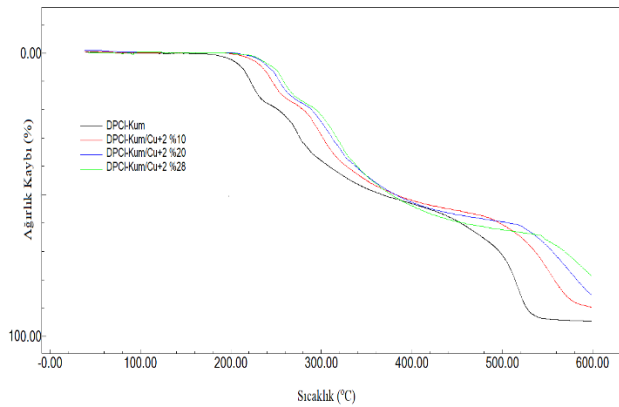
Tablo 1. DPCI-Kum Bileşiği ve kompozitlerinin 25 °C ve 1 kHz'deki Dielektrik Sonuçları

	ϵ'	ϵ''	$\log \sigma$
DPCI-Kum	3.77	0.086	-8.67
DPCI-Kum-Cu²⁺/10%	3.45	0.042	-8.71
DPCI-Kum-Cu²⁺/20%	2.78	0.037	-8.80
DPCI-Kum-Cu²⁺/28%	2.38	0.036	-8.87

4 TARTIŞMA

Bu çalışmada, 6,7-Dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin (**DPCI-Kum**) bileşiği ve ağırlıkça %10, 20 ve 28 oranlarında Cu (II) klorür ile hazırlanan kompozitlerinin dielektrik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Sentezleri gerçekleştirilen bu **DPCI-Kum** bileşiğinin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve AC iletkenlik değerleri sabit sıcaklıkta frekansın bir fonksiyonu olarak (100 Hz ile 20 kHz arasında) empedans analizörü ile belirlendi. Bu bileşiklerde artan frekans ile dielektrik özellikleri değişmektedir. Dielektrik sabitinin frekans arttıkça bir miktar azaldığı ve yüksek frekans değerlerinde sabit kaldığı görülmüştür. Ayrıca, dielektrik kayıp faktörleri frekansla bir azalış eğilimi gösterdiği, AC iletkenlik değerlerinin ise frekansla arttığı gözlenmiştir. Bu artışlar literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında sonuçların artan frekansla uyumluluk gösterdiği bulunmuştur[28, 30, 31]. Ayrıca, Cu(II) iyonunun artan mol oranlarında dielektrik özelliklerinde de azalma olduğu görüldü. Bunun nedenin **DPCI-Kum** bileşiğindeki polarize olan serbest -OH fonksiyonel gruplarının Cu(II) iyonları ile etkileşimi sonucu polarizasyonun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde bileşiklerin iletkenliği hem frekansa hem de Cu(II) iyonlarına duyarlı olup bu ölçütlerin artışıyla azaldığı görülmüştür.



Şekil 7. DPCI-Kum Bileşiği ve kompozitlerinin TGA eğrileri

TGA eğrilerindeki sonuçlara göre CuCl_2 oranı arttıkça yapının termal kararlılık kazandığı görülmektedir. Bu durumun sebebinin organik bileşiğin metal ile etkileşimi sonucu bozunmanın geciktirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Cu(II) konsantrasyonun arttıkça 600 °C'deki % atık miktarları da artmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte moleküldeki zayıf etkileşimler ve kimyasal bağların kırılması ayrıca molekülde uçucu bileşenlerin ayrılması ile kütle kaybı olmuştur. Organik yapılarının bozunduğu son sıcaklık değerinde inorganik bileşenlerin daha kararlı olması sebebiyle bozunmadan kaldığı düşünülmektedir.

5 SONUÇLAR

Literatür çalışmaları incelendiğinde **DPCI-Kum** bileşiğinin ölçülen floresans özelliğine bağlı olarak Cu(II) iyonlarına karşı sensör özelliği gösterdiği tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar yapılan bu çalışmanın da Cu(II) iyonuna karşı duyarlı olduğunu ve elektriksel özelliklerinde de değişime neden olduğunu açıkça gösteren ve ispatlayan parametrelerden olmuştur.

Bu tür malzemelerin yararlılığı bu maddelerin yapısal özelliklerinin yanında metal iyonları ile yapmış oldukları etkileşimde bağlı olduğunu göstermektedir. Kumarin bileşikleri metal iyonlarına karşı sensör özelliği göstermesinin [24] yanında aynı metal iyonlarına karşı elektriksel özelliklerinde değişimin olduğu yapılan bu çalışma ile ortaya koyulmuştur. Bu tür yapıların elektriksel aygıtlarda da kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

Çıkar Çatışması

Yazarlar hiçbir rekabet eden finansal çıkar beyan etmemektedir.

Etik Onay: Bu çalışma için Etik Onayı gerekmemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] D. Cao *et al.*, "Coumarin-Based Small-Molecule Fluorescent Chemosensors," *Chemical Reviews*, vol. 119, no. 18, pp. 10403-10519, 2019/09/25 2019.
- [2] E. A. Azzopardi *et al.*, "Chromophores in operative surgery: Current practice and rationalized development," *Journal of Controlled Release*, vol. 249, pp. 123-130, 2017/03/10/ 2017.
- [3] P. Chinna Ayya Swamy *et al.*, "Near Infrared (NIR) absorbing dyes as promising photosensitizer for photo dynamic therapy," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 411, p. 213233, 2020/05/31/ 2020.
- [4] Y. Jung, J. Jung, Y. Huh, and D. Kim, "Benzocoumarin-Based Fluorescent Probes for Bioimaging Applications," *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, vol. 2018, p. 5249765, 2018/06/14 2018.
- [5] A. Vogel, "Darstellung von Benzoesäure aus der Tonka-Bohne und aus den Meliloten - oder Steinklee - Blumen," *Annalen der Physik*, vol. 64, no. 2, pp. 161-166, 1820.
- [6] W. H. Perkin, "On the artificial production of coumarin and formation of its homologues," *Journal of the Chemical Society*, vol. 21, pp. 53-63, 1868.
- [7] D. Yu, M. Suzuki, L. Xie, S. L. Morris-Natschke, and K.-H. Lee, "Recent progress in the development of coumarin derivatives as potent anti-HIV agents," *Medicinal Research Reviews*, vol. 23, no. 3, pp. 322-345, 2003.
- [8] S. Emami and S. Dadashpour, "Current developments of coumarin-based anti-cancer agents in medicinal chemistry," *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 102, pp. 611-630, 2015/09/18/ 2015.

- [9] A. Stefanachi *et al.*, "Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Imidazolyl Derivatives of 4,7-Disubstituted Coumarins as Aromatase Inhibitors Selective over 17- α -Hydroxylase/C17-20 Lyase," *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 54, no. 6, pp. 1613-1625, 2011/03/24 2011.
- [10] A. P. Dwivedi, S. Kumar, V. Varshney, A. B. Singh, A. K. Srivastava, and D. P. Sahu, "Synthesis and antihyperglycemic activity of novel N-acyl-2-arylethylamines and N-acyl-3-coumarylamines," *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 18, no. 7, pp. 2301-2305, 2008/04/01/ 2008.
- [11] C. A. Kontogiorgis and D. J. Hadjipavlou-Litina, "Synthesis and biological evaluation of novel coumarin derivatives with a 7-azomethine linkage," *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 14, no. 3, pp. 611-614, 2004/02/09/ 2004.
- [12] M. J. Matos *et al.*, "Structure-Based Optimization of Coumarin hA3 Adenosine Receptor Antagonists," *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 63, no. 5, pp. 2577-2587, 2020/03/12 2020.
- [13] J. Breidenbach, U. Bartz, and M. Gütschow, "Coumarin as a structural component of substrates and probes for serine and cysteine proteases," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*, vol. 1868, no. 9, p. 140445, 2020/09/01/ 2020.
- [14] S. Feng *et al.*, "Coumarin-Containing Light-Responsive Carboxymethyl Chitosan Micelles as Nanocarriers for Controlled Release of Pesticide," *Polymers*, vol. 12, no. 10, p. 2268, 2020.
- [15] Y.-H. Wang, B. Avula, N. P. D. Nanayakkara, J. Zhao, and I. A. Khan, "Cassia Cinnamon as a Source of Coumarin in Cinnamon-Flavored Food and Food Supplements in the United States," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 61, no. 18, pp. 4470-4476, 2013/05/08 2013.
- [16] F. Floc'h, F. Mauger, J. R. Desmurs, and A. Gard, "Coumarin in plants and fruits: implication in perfumery," *Perfum. Flavor.*, vol. 27, no. 2, pp. 32-36, 2002.
- [17] M. T. Baltazar *et al.*, "A Next-Generation Risk Assessment Case Study for Coumarin in Cosmetic Products," *Toxicological Sciences*, vol. 176, no. 1, pp. 236-252, 2020.
- [18] V. Decottignies, G. Filippi, and A. Bruchet, "Characterisation of odour masking agents often used in the solid waste industry for odour abatement," *Water Science and Technology*, vol. 55, no. 5, pp. 359-364, 2007.
- [19] F. A. Wan Mohd Nuzul Hakimi Wan Salleh, *Phytochemistry and Biological Activities of the Genus Ocotea (Lauraceae): A Review on Recent Research Results (2000-2016)*. Issue: 5, 2017, pp. 204-218.
- [20] S. J. Sharma and N. Sekar, "Deep-red/NIR emitting coumarin derivatives - Synthesis, photophysical properties, and biological applications," *Dyes and Pigments*, vol. 202, p. 110306, 2022/06/01/ 2022.
- [21] R. H. Vekariya and H. D. Patel, "Recent Advances in the Synthesis of Coumarin Derivatives via Knoevenagel Condensation: A Review," *Synthetic Communications*, vol. 44, no. 19, pp. 2756-2788, 2014/10/02 2014.
- [22] M. M. Heravi, S. Khaghaninejad, and M. Mostofi, "Chapter One - Pechmann Reaction in the Synthesis of Coumarin Derivatives," in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 112, A. R. Katritzky, Ed.: Academic Press, 2014, pp. 1-50.
- [23] B. Kahveci and E. Mentese, "Microwave Assisted Synthesis of Coumarins: A Review From 2007 to 2018," *Current Microwave Chemistry*, vol. 5, no. 3, pp. 162-178, 2018.
- [24] Ş. N. Karuk Elmas, F. Ozen, K. Koran, I. Yilmaz, A. O. Gorgulu, and S. Erdemir, "Coumarin based highly selective "off-on-off" type novel fluorescent sensor for Cu²⁺ and S²⁻ in aqueous solution," *Journal of fluorescence*, vol. 27, no. 2, pp. 463-471, 2017.
- [25] Priyanka, R. K. Sharma, and D. Katiyar, "Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed Synthesis of Coumarins," (in En), *Synthesis*, vol. 48, no. 15, pp. 2303-2322, 19.07.2016 2016.
- [26] F. Özen, S. Tekin, K. Koran, S. Sandal, and A. O. Görgülü, "Synthesis, structural characterization, and in vitro anti-cancer activities of new phenylacrylonitrile derivatives," *Applied Biological Chemistry*, vol. 59, no. 2, pp. 239-248, 2016/04/01 2016.
- [27] K. Koran, F. Özen, F. Biryán, K. Demirelli, and A. O. Görgülü, "Eu³⁺-doped chalcone substituted cyclotriphosphazenes: Synthesis, characterizations, thermal and dielectrical properties," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 450, pp. 162-169, 2016.
- [28] F. Biryán and K. Demirelli, "Copolymerization of benzyl methacrylate and a methacrylate bearing benzophenoxy and hydroxyl side groups: Monomer reactivity ratios, thermal studies and dielectric measurements," *Fibers and polymers*, vol. 18, no. 9, pp. 1629-1637, 2017.
- [29] E. Çalışkan, F. Biryán, and K. Koran, "Dipeptit Kaplı Manyetik Fe₃O₄ Nanopartikülünün Termal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi," *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, vol. 10, no. 1, pp. 259-268.
- [30] K. Koran, "2, 2-(3-(Süstitüie-florofenil)-1-(4-oksifenil) prop-2-en-1-one)-4, 4, 6, 6-bis [spiro (2', 2"-dioksi-1', 1"-bifenilil)] Siklotrifosfazenlerin Dielektrik ve Termal Özellikleri," *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 18, no. 2, pp. 458-467.

- [31] F. Biryan and K. Demirelli, "Characterization, thermal behavior, and electrical measurements of poly[4-(2-bromoisobutyryl methyl)styrene]," *Advances in Polymer Technology*, vol. 37, no. 6, pp. 1994-2012, 2018.