

Kalkon İçerikli Metakrilat Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Adem ŞENTÜRK¹, M.Fatih COŞKUN^{1,*}, Demet COŞKUN¹

¹Fırat Üniversitesi Fen Fak. Kimya Böl., Elazığ.

Özet

Bu çalışmada, 1-benzofuran-2-il' in vanilin ile reaksiyonundan (1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en-1-on sentezlendi. Sentezlenen bu bileşik ile ticari olarak hazır alınan metakriloilklorür ile açilleme reaksiyonundan (1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil 2-metilakrilat monomeri sentezlendi. Homopolimer hazırlanmasında serbest radikalik polimerizasyon metodu kullanıldı. Yapı karakterizasyonunda ağırlıklı olarak FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR teknikleri kullanıldı. Polimerin termal davranışı DSC ve TGA ile ölçüldü. Ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC ile ölçüldü. Frekansın bir fonksiyonu olarak homopolimerin dielektrik davranışı incelendi ve yapıyla ilişkilendirildi. Polimer önce 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (Cp), dielektrik faktörü (DF) gibi parametreler; ölçüldü.

Anahtar kelimeler: Serbest radikalik polimerizasyon, kalkon, termal davranış.

Synthesis and Characterization of Methacrylate Polymer Bearing Chalcone

Abstract

In this study, (1-benzofurane-2-yl)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)prop-2-1-one was synthesized from the reaction of (1-benzofurane-2-yl) and vaniline. The (1-benzofurane-2-yl)-3-oxo-prop-1-en-1-yl]-2-methoxyphenyl 2-methyl acrylate monomer were synthesized from the acylation reaction of this compound with methacryloyl chloride that commercially purchased. Free radicalic polymerization method were used for preparation of homopolymer. FT-IR, ¹H and ¹³C-NMR techniques were used for structure characterization of polymer. The thermal behaviors of polymer were relatively investigated by DSC and TGA, and the results were compared with each other. The average molecular weights and polydispersities were measured by GPC technique. The

* M. Fatih COŞKUN fcoskun@firat.edu.tr, 424-2370000-3740.

dielectric behaviors of polymers were investigated as a function of temperature and frequency. The results obtained were associated with their the structures.

Keywords: *Free radicalic polymerization, chalcone, thermal behaviors*

1. Giriş

Polimerler çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Organik kimyacılar ondokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlar da ve endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır [1].

Yapılarında heteroatom bulunduran halkalı bileşikler ve türevlerinin günümüzde gerek ziraat gerekse tıp alanında kullanıldığı bilinmektedir. Benzofuran ve türevleri birçok alanda hayatımıza girmiştir. Furan’ın monobenzen türevleri 2,3-benzofuran ve 3,4-benzofurandır. Kumaron adı verilen 2,3-benzofuran (benzofuran), k.n. 170°C olan bir sıvıdır, kararsızdır ve kolay polimerleşir. Kumaronun elde edilen sentetik reçine, yağlıboya katkı maddesi olarak kullanılabilir.

Reaktif fonksiyonel gruplara sahip polimerler hem akademik hem de endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptirler. Çünkü sentezleri spesifik uygulamalarda istenilen makromoleküllere sahip olmak için polimer yapısı temelde modifikasyona uyumludur. Fotopolimerler, makromoleküler ve fotoduyarlı grubun özellikleri dikkate alınarak kullanılır. Onlar arasında kalgon, timin ya da kumarin gibi fotokrosslink olabilen fonksiyonel gruplara sahip polimerler, fotolitografi [2], non-lineer optik materyal [3], ileri mikroelektronik [4], likit kristal materyaller [5] ve elektrofotografik kaplamalar [6] alanında önemli teknolojik önemlerinden dolayı polimer biliminde aktif bir araştırma alanını temsil etmektedir. Kalkon ve türevleri de fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarından dolayı organik ve tıp alanında büyük ölçüde dikkat çekmiştir. Kalkon halkası içeren çok sayıda doğal ve sentetik bileşikler görünür bölgede geniş bir floresans ve biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir [7]. Kalkon türevleri UV ve görünür bölgede güçlü floresans özelliğinden dolayı geniş bir uygulama alanında ticari açıdan mavi ışık bölgesi olarak kullanılır. Kalkon türevlerine sahip metakrilat polimerlerinin 250-400nm aralığında iyi bir UV absorplayıcı olarak ticari potansiyele sahip olacağı tahmin edilmektedir.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir [8-9]. Polimerlerin dielektrik sabiti genellikle 2’den büyüktür, frekans ve sıcaklıkla değişmektedir. Polar gruplar içeren polimerler dielektrik özellikleri gösterirler. Bir

polimerin dielektrik özellikleri genellikle dielektrik sabiti ile karakterize edilir. Bu kavram aynı zamanda bir malzemede polarizasyon olayının derecesini göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

Materyale dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır.

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [10]

Polarizasyon; elektrik izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanın etkisinde bulunan her polimer belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede polarizasyon olayının derecesini, ϵ (Dielektrik sabiti) göstermektedir. Polarizasyon derecesi malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönelen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde 1.9-2.0'dan büyüktür ve frekansa ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti frekans yükseldikçe azalmakta yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [11].

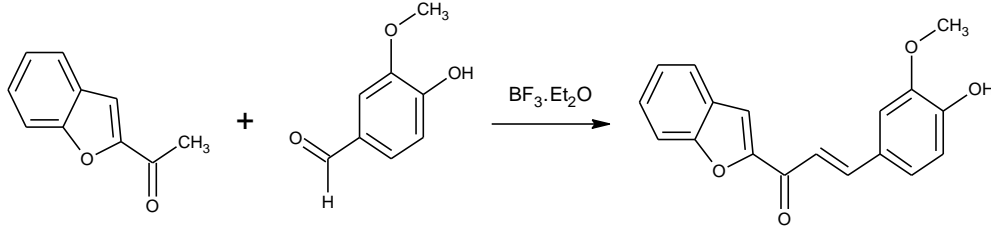
2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Kullanılan Malzemeler

- Tartımlar için elektronik terazi Chyo J.L. 180 model
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektroskopisi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50
- Polimerlerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi için Quad Tech7600 marka impedans analizör
- Kurutma işlemleri için Elektro-Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri.

2.2. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en-1-on'un Sentezi (BFHM)

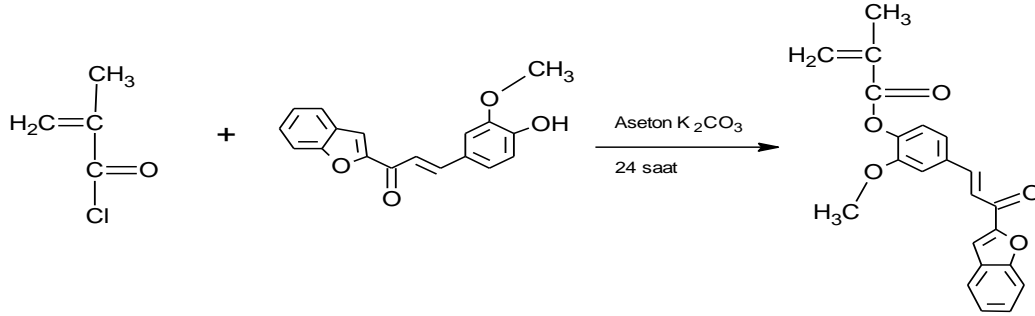
3 ağızlı 100 ml lik reaksiyon balonuna (1-benzofuran-2-il) maddesinden 4 gr (0,025 mmol) ve vanilin 3.8 gr (0,025 mmol) ilave edildi. Bu karışıma 10 ml kuru 1,4-dioksan ilave edilerek oda sıcaklığında bir süre karıştırıldı. Elde edilen karışıma 1,77 gr (1,56 mL, 0,025 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Daha sonra 250 mL suda çöktürüldü. Çöken kısım süzülerek kurutuldu ve eterle yıkandı. Verim%:41, E.n: 177°C [12]



Şekil 1. Kalkon sentez reaksiyonu

2.3.[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat Sentezi (BFMMA)

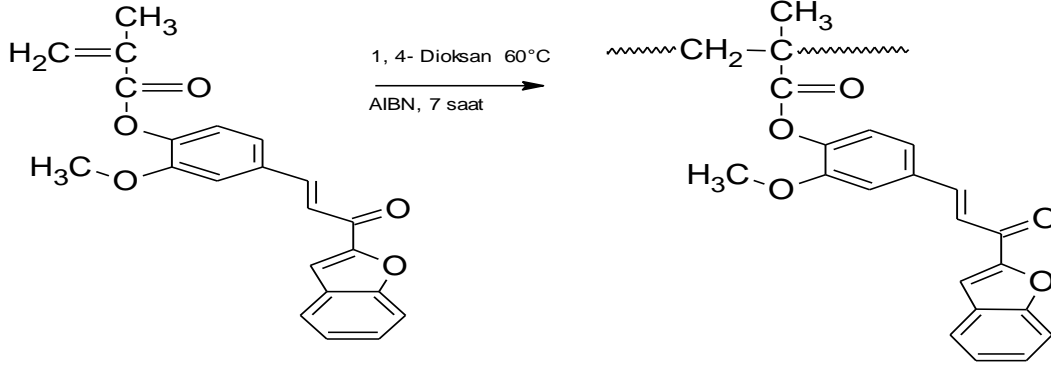
3 ağızlı 250 ml lik reaksiyon balonuna 1 g (0,003 mmol) 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil) prop-2-en-1-on'un 30 mL asetondaki çözeltisi konuldu. 0,47 g (0,003 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Buz banyosu içinde, 0-5°C sıcaklık aralığı sağlanıncaya kadar manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. 30dk sonra 0,35 mL (0,35 g, 0,003 mmol) metakriloyl klorür'ün 10 mL asetondaki çözeltisi yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsü bir miktar uçurulduktan sonra suda çöktürüldü. Çöken kısım süzülerek ayrıldı ve metanol ile kristallendirildi. Verim %:45, E.n:126°C



Şekil 2. Monomer sentez reaksiyonu

2.4. P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2,2-dimetilbutenoat Sentezi P(BFMMA)

Kauçuk kapaklı polimerizasyon tüpüne [3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilatın (0.001 mmol) 1,4 dioksan'daki (2 mL) çözeltisi konuldu. Ardından başlatıcı olarak AIBN (0.00001 mmol) konuldu. Hazırlanan karışım 60°C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 7 saat bekletildi. Elde edilen polimer çözeltisi diklormetan çözücüsünde seyreltilerek metil alkolde çöktürüldü. Saflaştırma işlemi için aynı çözücü ve çöktürücü sistemi kullanılarak çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40°C'de 24 saat kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. Homopolimerin oluşum reaksiyonu Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Monomer sentez reaksiyonu

2.5. Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

Homopolimerin camsı geçiş sıcaklığı DSC termogramından, termal bozunması da TGA ölçümünden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktardaki polimer örneği azot gazı atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 200°C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri, 10°C/dk ısıtma hızıyla 500°C'ye kadar ısıtılarak TGA eğrisi kaydedildi. Hazırlanan homopolimerin DSC ve TGA sonuçları Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Homopolimerin termal analiz ölçümleri

Polimer	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T % 50 (°C)	350 °C'de % Ağırlık kaybı	500°C'deki % Artık
P(BFMMA)	130	236	440	354	48.48	31.83

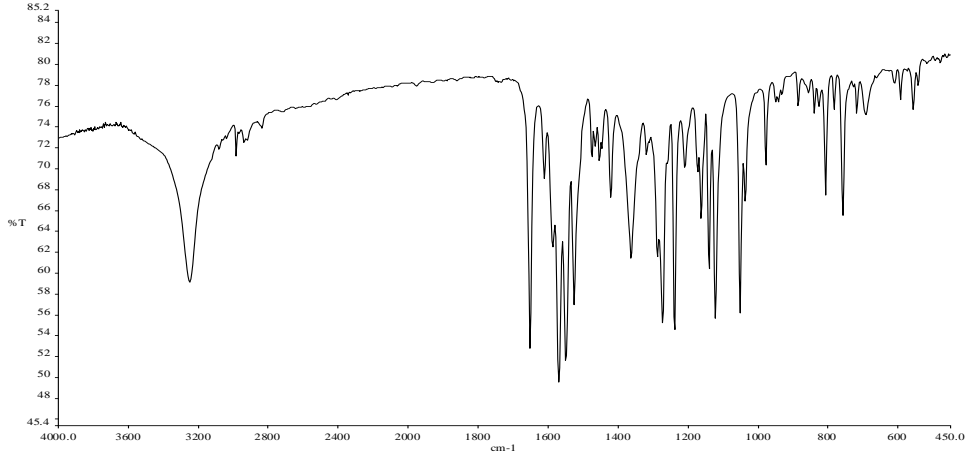
2.6. Homopolimerin Dielektrik Ölçümleri

Sentezlenen polimerin dielektrik özelliği incelendi. Bunun için polimer uygun basınç altında disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boya ile boyandı. İmpedans analizörle farklı frekanslarda kapasitans ölçümleri yapıldı.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. 1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en-1-on'un (BFHM) Karakterizasyonu

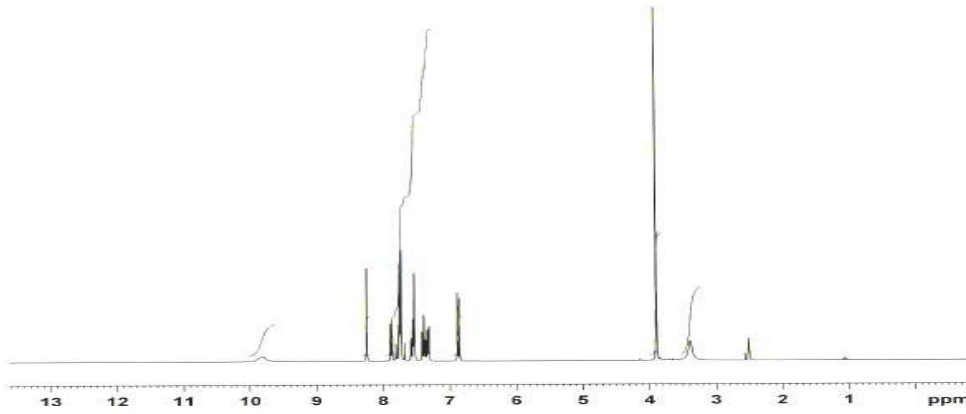
BFHM'nin IR spektrumu Şekil 4., değerlendirmesi Tablo 2., ¹H-NMR spektrumu Şekil 5. ve değerlendirmesi Tablo 3'de verilmiştir.



Şekil 4 BFHM'nın IR spektrumu

Tablo 2. BFHM'nın IR spektrumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3250	-OH gerilmesi
3100-3000	Aromatik C-H gerilmeleri
1652	-C=O gerilme
1611	Aromatik C=C gerilmesi
1580	Alifatik C=C gerilmesi
1163	C-O-C asimetrik gerilme



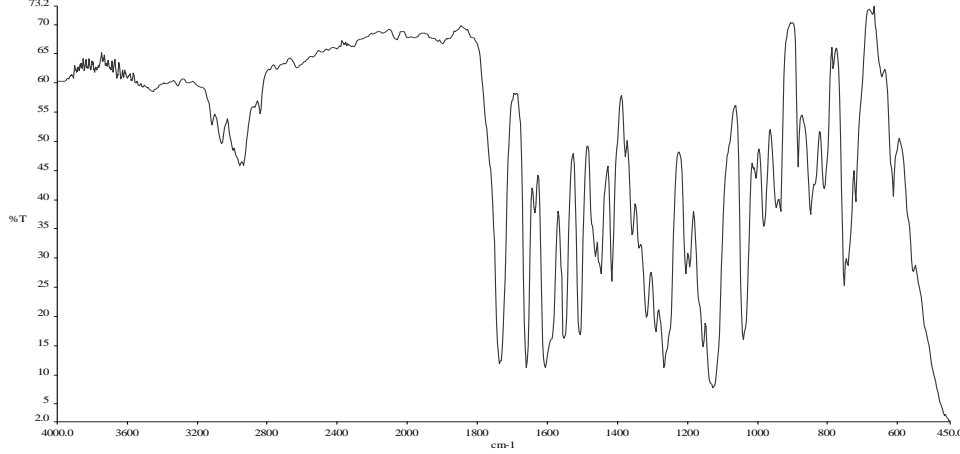
Şekil 5. BFHM Bilesiğinin ¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆ 400 MHz)

Tablo 3. BFHM'nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kalkon	Kimyasal Kayma(ppm)	Sinyal Türü
BFHM	9.8	-OH
	8.25- 6,87	Aromatik halka protonları
	3.90	OCH ₃ protonları
	3,3	DMSO'daki H ₂ O
	2,6	DMSO(çözücü sinyali)

3.2. [3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2-metilakrilat (BFMMA) Karakterizasyonu

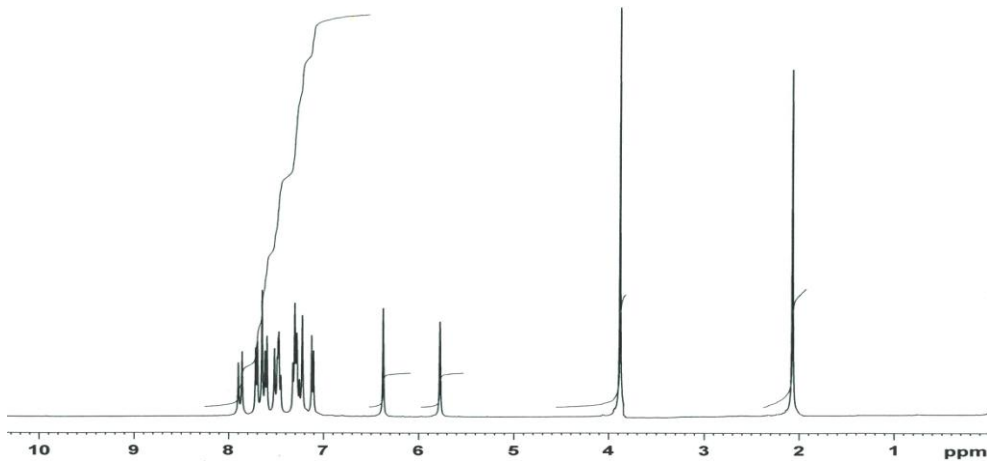
BFMMA'nın IR spektrumu Şekil 6., değerlendirmesi Tablo 4., $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 7., değerlendirmesi Tablo 5., $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 8. ve değerlendirmesi Tablo 6.'da verilmiştir.



Şekil.6. BFMMA monomerinin IR spektrumu

Tablo 4. BFMMA'nın IR spektrum değerlendirmesi

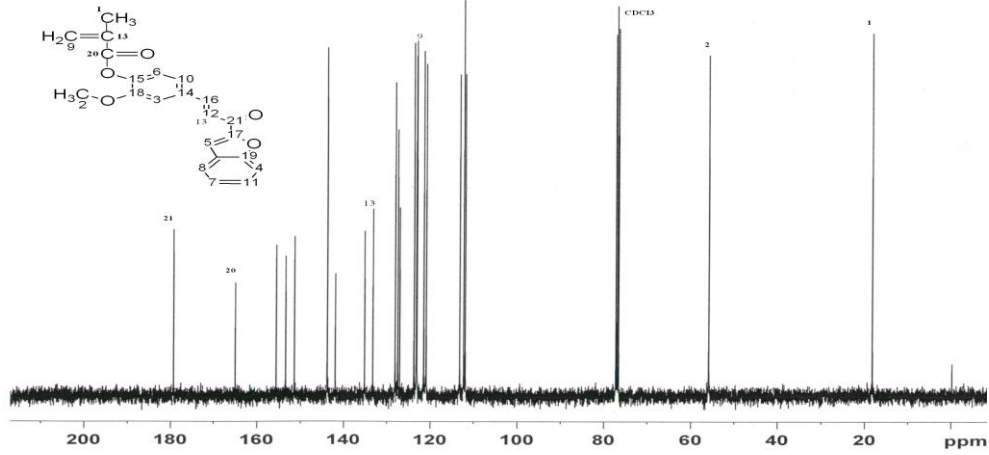
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3087–3010 ve 2956–2851	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1737	-OC=O ester karbonili
1660	-OC=O gerilmesi
1637	C=C gerilmesi
1611	Aromatik C=C gerilmesi
1206-1127	C-O asimetrik gerilme



Şekil 7. BFMMA Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ 400 MHz)

Tablo 5. BFMMA'nın ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

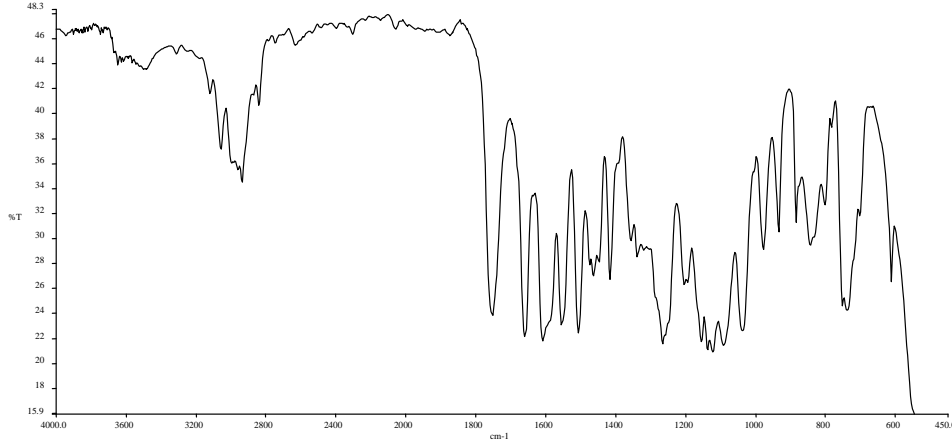
Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
BFMMA	7.93- 7,15	Aromatik halka protonları
	6.38	-CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre cis hidrojen)
	5.78	-CH ₂ =C protonları (C=O'ye göre trans hidrojen)
	3.90	OCH ₃ protonları
	2,03	CH ₃ protonları

Şekil 8. BFMMA Bilesiğinin ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃-d₆ 100 MHz)Tablo 6. BFMMA'nın ¹³C-NMR spektrumu değerlendirmesi

Monomer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
BFMMA	179.36	C=O karbonu
	165.0	C=O ester karbonu
	155.62 - 111.97	Aromatik karbonlar
	77.24	CDCl ₃
	55.90	OCH ₃ karbonu
	18.28	CH ₃ karbonu
	135.28	C-13
	125.00	C-9

3.3. P[3-(1-benzofuran-2-il)-3-okso-prop-1-en-1-il]-2-metoksifenil-2,2-dimetilbutenaot'un Karakterizasyonu P(BFMMA)

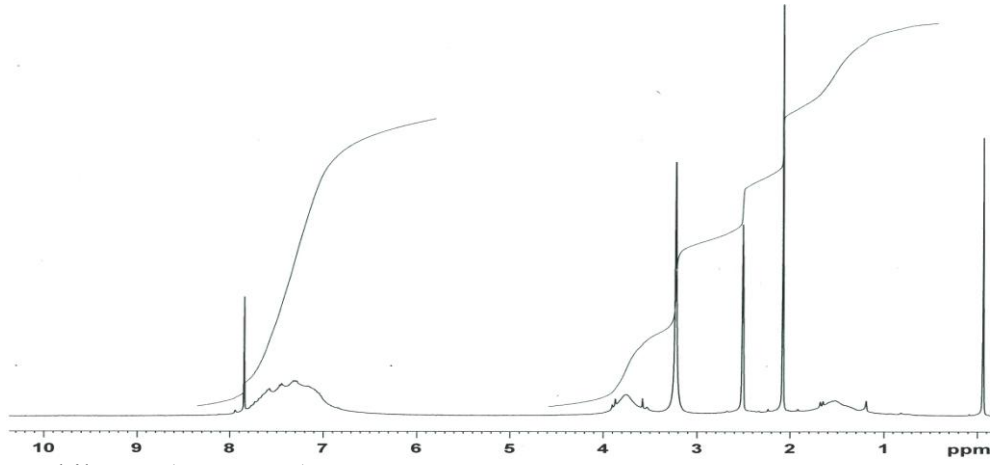
P(BFMMA)'ın IR spektrumu Şekil 9., değerlendirmesi Tablo 7., ¹H-NMR spektrumu Şekil 10. ve değerlendirmesi Tablo 8.'de verilmiştir.



Şekil 9. P(BFMMA)' nın IR spektrumu

Tablo 7. P(BFMMA)'ın IR spektrumu değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3100–3000 ve 2990–2850	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1752	-OC=O (ester karbonili)
1661	-C=O gerilmesi
1609	Aromatik C=C gerilmesi
1123	C-O asimetrik gerilme



Şekil 10. P(BFMMA) ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃-DMSO-d₆ 400 MHz)

Tablo 8. P(BFMMA)'ın ¹H-NMR spektrumu değerlendirilmesi

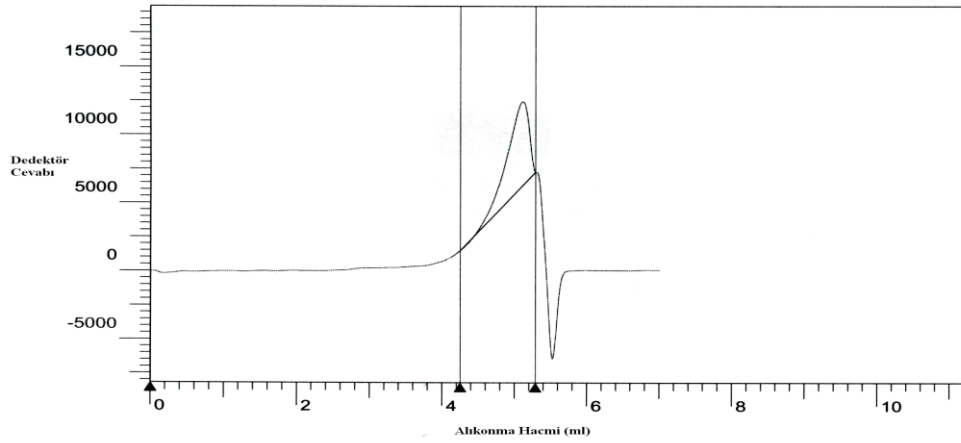
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(BFMMA)	7.84- 7,28	Aromatik halka protonları
	3,90-3,53	-OCH ₃ protonları
	1,68-1,19	Ana zincirdeki -CH ₂ ve -CH ₃ protonları

3.4. P(BFMMA)'nın GPC Ölçümü

Homopolimerin ortalama molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C'de refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak 1mL/dk. çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı.

Tablo 9. Homopolimerin GPC verileri

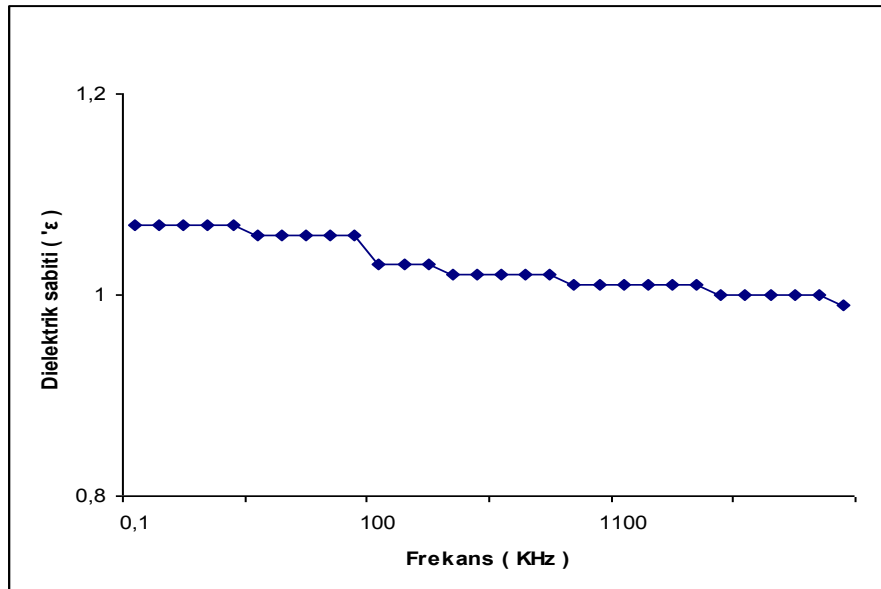
Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI
P(BFMMA)	9900	17018	35557	17018	1.73



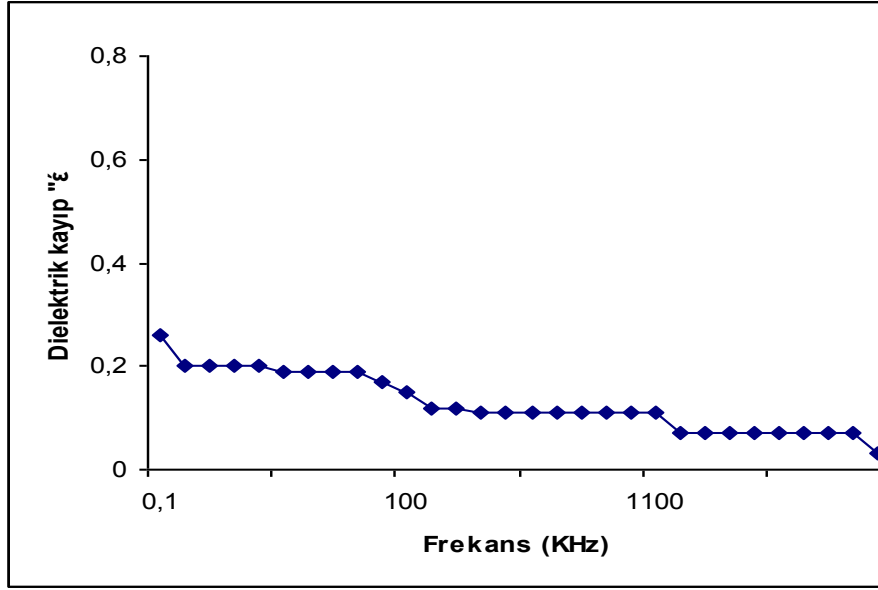
Şekil 11. Homopolimerin GPC grafiği

3.5. Homopolimer ve Kopolimerlerin Dielektrik Ölçümleri

Sentezlenen polimerin dielektrik özelliği incelendi. Bunun için polimer uygun basınç altında disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyi gümüş boya ile boyandı. İmpedans analizörle farklı frekanslarda kapasitans ölçümleri yapıldı.



Şekil 13. Homopolimerin Dielektrik Sabitinin frekansla değişim grafiği



Şekil 14. Homopolimerin Dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği

Bu çalışmada, polimerler önce 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (Cp), dielektrik faktörü (DF) gibi parametreler; ölçüldü. Polimerinin dielektrik sabitlerinin artan frekansla azaldığı görüldü. Dielektrik sabiti değerinin azalması 1 kHz'den 2 MHz'e yaklaşık % 5'tir. Polimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerinin artan frekansla azaldığı ve bir noktadan sonra değişmediği görüldü. (Şekil 13-14).

Camsı geçiş sıcaklığının altında hareketsiz ve donuk olan polimer moleküllerinde polimer zincirlerinin bir kapasitör olarak hareket etmesi için alternatif alanda polarlaşma olur.

Kaynaklar

- [1] Emiroğlu, S., Stiren-p-Klormetilstiren Kopolimeri Üzerinde Aminlerle Modifikasyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Elazığ, (2008).
<http://yararlibilgiler.blogder.com/polimer>.
- [2] Jeong, J.W., Kwon, Y., Han, Y.S., Park, L.S., Electroluminescent property and photolithographic process of photosensitive random copolymers, **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 443, 59, (2005).
- [3] Zhang, L.Z., Li, Y., Liang, Z.X., Yu, Q.S., Cai, Z.G., New crosslinked polymer systems with high and stable optical nonlinearity, **Reactive and Functional Polymers**, 40, 255, (1999).
- [4] Mizoguchi, K., Hasegawa, E., Photoactive polymers applied to advanced microelectronic devices, **Polymers for Advanced Technologies**, 7, 471, (1996).
- [5] Song, D.M., Jung, K.H., Moon, J.H., Shin, D.M., Photochemistry of chalcone and the application of chalcone-derivatives in photo-alignment layer of liquid crystal display, **Optical Materials**, 21, 667, (2002).
- [6] Allen, N.S., Khan, L., Edge, M., Billings, M., Verca, J., Studies on UV and thermally radical induced cross-linked polymer networks as charge-transport layers in electrophotographic coating applications, **Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry**, 116, 235, (1998).

- [7] Trenor, S.R., Shultz, A.R., Love, B.J., Long, T.E., Coumarins in polymers: From light harvesting to photo-cross-linkable tissue scaffolds, **Chemical Reviews**, 104, 3059, (2004).
- [8] Muthusamy, T., Arumugam P., Boreddy SR R. and Kathavarayan S., Synthesis, characterization and properties of photoresponsive polymers comprising photocrosslinkable pendant chalcone moieties **Polymer International**, 56:104–111, (2007).
- [9] Santhi, R., Victor Babu, K., Penlidis, A., Nanjundan, S., Studies on copolymers of 3-methacryloyloxystyryl-40- methylphenyl ketone and methyl methacrylate **Reactive & Functional Polymers**, 66, 1215–1226, (2006)
- [10] Coşkun M.F., Atom Transfer Radikal Polimerizasyon metoduyla Amfifilik karakterde polimer sentezi ve karakterizasyonu, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Elazığ, (2007).
- [11] İyibakanlar, G. ve Oktay A., Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, **Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi**, 3, 1, 11-19.–2207, (2007).
- [12] Coşkun D., Benzofuran süstitüe α,β -doymamış ketonlar ve türevlerinin sentezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Elazığ, (2008).