

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TETRALON VE KİNAZOLİN İÇEREN YENİ KONJUGE
SİSTEMLİ MADDELERİN DİZAYNI, SENTEZİ VE YENİLİKÇİ
UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Özcan GÜLEÇ

Kimya Anabilim Dalı

HAZİRAN 2025

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

**TETRALON VE KİNAZOLİN İÇEREN YENİ KONJUGE
SİSTEMLİ MADDELERİN DİZAYNI, SENTEZİ VE YENİLİKÇİ
UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Özcan GÜLEÇ

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

HAZİRAN 2025

Özcan GÜLEÇ tarafından hazırlanan “Tetralon Ve Kinazolin İçeren Yeni Konjuge Sistemli Maddelerin Dizaynı, Sentezi Ve Yenilikçi Uygulamaları ” adlı tez çalışması 19.06.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı YÖK 100/2000 Öncelikli Alan Programı Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler alanında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Mustafa ZENGİN
	Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Mustafa ARSLAN (Danışman)
	Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU
	Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ
	Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Dr. Öğr. Üyesi Hülya DEMİRHAN
	Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “TETRALON VE KİNAZOLİN İÇEREN YENİ KONJUGE SİSTEMLİ MADDELERİN DİZAYNI, SENTEZİ VE YENİLİKÇİ UYGULAMALARI” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(19/06/2025).

(imza)

Özcan GÜLEÇ





Sevgili Aileme...



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca beni hep destekleyen, her zaman maddi ve manevi olarak yanımda olan Babam, Annem, Abim ve Eşim'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgi birikimlerini benimle paylaşan, her durumda çalışmalarım ile ilgilenen tez danışman hocam Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Laboratuvar çalışmalarında bilgi birikimleri ve tecrübeleriyle çalışmalarımın olumlu sonuçlar göstermesinde yol gösterici olan değerli hocalarım Prof. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'na, Prof. Dr. Mustafa ZENGİN'e, Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ'e, Dr. Öğr.Üyesi Hülya DEMİRHAN'a ve sentezlemiş olduğumuz maddelerin uygulama çalışmalarını yapan Pr. Dr.Ahmet Turgut BİLGİÇLİ, Pr. Dr. Cüneyt TÜRKEŞ, Dr. Öğr. Üyesi Tuna DEMİRCİ hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarında fikir alış verişinde bulunduğum yardımını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma da şükranlarımı sunarım. Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 2211 A Genel Doktora Öğrencisi Bursu, Yüksek Öğretim Kurumu Yüz Tematik Alanda İkibin Doktoralı Öğrenci Yetiştirme Bursu(YOK 100/2000) ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüğü (Proje No. 2023-19-44-1) tarafından desteklenmiştir. Ayrıca (TÜBİTAK) 2250-Lisansüstü Bursları Performans Programından ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüğü 2021-9-33-118, 2024-25-59-87 nolu projelerden destek sağlanmıştır. Desteklerinden dolayı kurumlarımıza teşekkürlerimi sunarım.

Özcan GÜLEÇ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xvii
SİMGELER	xxi
TABLO LİSTESİ	xxiii
ŞEKİL LİSTESİ	xxv
ÖZET	xxxvi
SUMMARY	xxxv
1. GİRİŞ	1
2. ŞALKONLAR	7
2.1. Şalkon Sentez Yöntemleri	9
2.1.1. Cross aldol kondenzasyonu (claisen-schmidt) ile şalkon sentezi	9
2.1.2. Meyer-schuster düzenlenmesi ile şalkon sentezi	9
2.1.3. Aziridin deaminasyonu ile şalkon sentezi	10
2.1.4. Benzil alkollerin oksidasyonu ile şalkon sentezi	10
2.1.5. Wittig reaksiyonu ile şalkon sentezi	10
2.1.6. Coupling reaksiyonları ile şalkon sentezi	11
2.2. Şalkon Bileşiklerinin Reaksiyonları	11
2.2.1. O-fenilendiamin ile reaksiyonu	11
2.2.2. 2-aminotiyofenol ile reaksiyonu	12
2.2.3. Tiyoüre ile reaksiyonu	12
2.2.4. Guanidin hidroklorik asit ile reaksiyonu	12
2.2.5. 2-siyanoasetamit ile reaksiyonu	13
2.2.6. Hidrazin hidrat ile reaksiyonu	13
2.2.7. Tiyosemikarbazit ile reaksiyonu	13
2.3. Şalkon Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri	14
2.3.1. Şalkon türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri	14
2.3.2. Şalkon türevlerinin antikanser aktiviteleri	14
2.3.3. Şalkon türevlerinin antidiyabet aktiviteleri	15
2.3.4. Şalkon türevlerinin antioksidan aktiviteleri	15
2.3.5. Şalkon türevlerinin antihipertansiyon aktiviteleri	16
2.4. α -Tetralon Temelli Karbazol İndol Fenotiyazin İçeren Şalkon Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri	16
2.4.1. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren şalkon türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri	16
2.4.2. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren şalkon türevlerinin antikanser aktiviteleri	19
2.4.3. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren şalkon türevlerinin antidiyabet aktiviteleri	21

2.4.4. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren şalkon türevlerinin antioksidan aktiviteleri	23
3. KINAZOLİNLER	27
3.1. Kinazolinlerin Sentez Yöntemleri	30
3.1.1. Aza-diels-alder reaksiyonu ile kinazolin sentezi.....	30
3.1.2. Aza -Wittig reaksiyonu ile kinazolin sentezi	30
3.1.3. Mikrodalgalı reaksiyon ile kinazolin sentezi	31
3.1.4. Paladyum katalizli reaksiyon ile kinazolin sentezi	31
3.1.5. Şalkonlara üre türevleri katılma reaksiyonu ile kinazolin sentezi.....	32
3.2. Kinazolin Bileşiklerinin Reaksiyonları	32
3.2.1. Kinazolinlerin Lawesson reaktifi ile reaksiyonu.....	32
3.2.2. Kinazolinlerin alkilhalojenürlerle reaksiyonu.....	33
3.2.3. Kinazolinlerin bakır katalizli coupling reaksiyonu	33
3.2.4. Kinazolinlerin Mukaiyama reaktifi ile yapılan coupling reaksiyonu.....	33
3.3. Kinazolin Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri	34
3.3.1. Kinazolin türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri.....	34
3.3.2. Kinazolin türevlerinin antikanser aktiviteleri.....	34
3.3.3. Kinazolin türevlerinin antidiyabet aktiviteleri	35
3.3.4. Kinazolin türevlerinin antioksidan aktiviteleri.....	36
3.3.5. Kinazolin türevlerinin antihipertansiyon aktiviteleri	37
3.4. α -Tetralon Merkezli Karbazol İndol Fenotiyazin Gruplarını İçeren Kinazolin Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri.....	38
3.4.1. α -Tetralon merkezli karbazol, indol veya fenotiyazin içeren kinazolin türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri	38
3.4.2. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren kinazolin türevlerinin antikanser aktiviteleri	40
3.4.3. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren kinazolin türevlerinin antidiyabet aktiviteleri.....	42
3.4.4. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren kinazolin türevlerinin antioksidan aktiviteleri	43
4. FTALOSİYANİNLER	45
4.1. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri	46
4.1.1. Ftalonitril veya izoindolin-1, 3-diiminden fthalosiyanın sentezi	46
4.1.2. 2-siyanobenzamit, izobenzofuran-1,3-dion ve isoindolin-1,3-dion bileşiklerinden fthalosiyanın sentezi	46
4.2. Fthalosiyanın Bileşiklerinin Reaksiyonları	47
4.2.1. Ftalonitril veya izoindolin-1, 3-diiminden fthalosiyanın sentezi	47
4.2.2. Lityumlu fthalosiyanın bileşiklerinde metal değişim reaksiyonu	47
4.3. Fthalosiyanın Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri	48
4.3.1. Fthalosiyanın türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri.....	48
4.3.2. Fthalosiyanın türevlerinin antikanser aktiviteleri.....	49
4.3.3. Fthalosiyanın türevlerinin antidiyabet aktiviteleri	50
4.3.4. Fthalosiyanın türevlerinin antioksidan aktiviteleri.....	51
4.4. α -Tetralon, Şalkon ve Kinazolin Gruplarını İçeren Fthalosiyanın Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri.....	52
4.4.1. α -Tetralon, şalkon ve kinazolin gruplarını içeren fthalosiyanın türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri	52
4.4.2. α -Tetralon, şalkon ve kinazolin gruplarını içeren fthalosiyanın türevlerinin antikanser aktiviteleri	54

4.4.3. α -Tetralon, şalkon ve kinazolin gruplarını içeren ftalosiyanın türevlerinin antidiyabet aktiviteleri.....	55
4.4.4. α -Tetralon, şalkon ve kinazolin gruplarını içeren ftalosiyanın türevlerinin antioksidan aktiviteleri.....	56
5. KUANTUM NOKTA	57
5.1. Kuantum Noktaları - Organik Molekül Hibrit Yapıları	59
6. GÜNEŞ ENERJİSİ	63
6.1. Güneş Hücre Türleri.....	64
6.1.1. Kuantum güneş hücreleri	64
6.1.2. P-İ-N Yapılı güneş hücreleri	65
6.1.2.1. P-İ-N Yapısının çalışma prensibi	66
6.1.3. Kuantum nokta sentezli nano kristal yapılı güneş hücreleri (TiO ₂).....	67
6.2. Güneş Hücreleri Üretim Yöntemleri	70
6.2.1. Spin kaplama yöntemi.....	70
6.2.2. Termal buharlaştırma tekniği	70
6.2.3. İki adımlı daldırarak kaplama yöntemi	71
7. MATERYAL VE YÖNTEM	73
7.1. Materyal, Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar.....	73
7.2. Deneysel Çalışmalar.....	73
7.2.1. (E)-2-(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin sentezi için genel yöntem	73
7.2.2. 4-Nitro-ftalonitril bileşiğinin sentezi için genel yöntem.....	74
7.2.3. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi için genel yöntem	74
7.2.4. (2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanınat türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem.....	75
7.2.5. 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol bileşiğinin sentezi için genel yöntem	76
7.2.6. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi için genel yöntem	76
7.2.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyanınat türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem.....	77
7.2.8. 10-R ₁ -10H-fenotiyazin türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem.....	78
7.2.9. 10-R ₁ -10H-fenotiyazin-3-karbaldehit türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem.....	79
7.2.10. (E)-2-((10-R ₁ -10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem.....	79
7.2.11. 4-(10-R ₁ -10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem	80
7.2.12. 4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo)ftalonitril bileşiğinin sentezi için genel yöntem.....	81
7.2.13. 9-R ₂ -9H-karbazol bileşiklerinin sentezi için genel yöntem	81
7.2.14. 9-R ₂ -9H-karbazol-3-karbaldehit türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem.....	82
7.2.15. (E)-2-((9-R ₂ -9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiğinin sentezi için genel yöntem.....	82
7.2.16. 4-(9-R ₂ -9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem	83

7.2.17. (E)-2-((1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin sentezi için genel yöntem	84
7.2.18. (E)-2-((1-R ₃ -1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem.....	84
7.2.19. 4-(1-R ₃ -1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem.....	85
7.2.20. Sentezlenen CdSeTe QD bileşik türevlerinden güneş hücresi üretim yöntemi.....	86
7.2.20.1. Ön hazırlık.....	86
7.2.20.2. Sol-Jel Çözeltilisinin hazırlanması.....	87
7.2.20.3. Bıçak kaplama (Blade Coating) işlemi.....	87
7.2.20.4. Güneş hücresi kaplama sistemi	87
7.2.20.5. Karşı elektrot hazırlığı.....	88
7.2.20.6. Elektrolit hazırlığı	89
7.2.20.7. J-V Ölçüm sistemi.....	89
8. DENEYSEL BULGULAR	91
8.1. Akıllı ve Yenilikçi Malzeme Uygulamalarında Kullandığımız Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	91
8.1.1. (E)-2-(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (2) bileşiği.....	91
8.1.2. 4-Nitro-ftalonitril (4) bileşiği	91
8.1.3. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril (5) bileşiği	92
8.1.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanimat türevi bileşikler (7(a-b-c-d)).....	92
8.1.4.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanimat çinko (II) (7a).....	92
8.1.4.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanimat bakır (II) (7b)	93
8.1.4.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanimat kobalt (II) (7c).....	93
8.1.4.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanimat (7d).....	93
8.1.5. 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol (9) bileşiği.....	94
8.1.6. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril (10) bileşiği	94
8.1.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyanimat türevi bileşikler (11(a-b-c)).....	95
8.1.7.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyanimat çinko (II) (11a)	95
8.1.7.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyanimat bakır (II) (11b).....	95
8.1.7.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyanimat kobalt (II) (11c).....	96
8.1.8. 10-Etil-10H-fenotiyazin (13a) bileşiği.....	96
8.1.9. 10-Hekzil-10H-fenotiyazin (13b) bileşiği.....	96
8.1.10. 10-Benzil-10H-fenotiyazin (13c) bileşiği	97
8.1.11. 10-Naftil-10H-fenotiyazin (13d) bileşiği	97
8.1.12. 10-Etil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14a) bileşiği	97
8.1.13. 10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14b) bileşiği	98
8.1.14. 10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14c) bileşiği.....	98

8.1.15. 10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14d) bileşiği	99
8.1.16. (E)-2-((10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15a) bileşiği	99
8.1.17. (E)-2-((10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15b) bileşiği	100
8.1.18. (E)-2-((10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15c) bileşiği.....	100
8.1.19. (E)-2-((10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15d) bileşiği	101
8.1.20. 4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17a) bileşiği	102
8.1.21. 4-(10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17b) bileşiği	102
8.1.22. 4-(10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17c) bileşiği	103
8.1.23. 4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo) ftalonitril (18) bileşiği	104
8.1.24. 9-Etil-9H-Karbazol (20a) bileşiği	104
8.1.25. 9-Hekzil-9H-karbazol (20b) bileşiği	105
8.1.26. 9-Benzil-9H-karbazol (20c) bileşiği	105
8.1.27. 9-Naftil-9H-karbazol (20d) bileşiği	105
8.1.28. 9-Allil-9H-karbazol (20e) bileşiği	106
8.1.29. 9-Etil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21a) bileşiği	106
8.1.30. 9-Hekzil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21b) bileşiği	107
8.1.31. 9-Benzil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21c) bileşiği.....	107
8.1.32. 9-Naftil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21d) bileşiği.....	108
8.1.33. 9-Allil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21e) bileşiği.....	108
8.1.34. (E)-2-((9-Etil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22a) bileşiği	109
8.1.35. (E)-2-((9-Hekzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22b) bileşiği	109
8.1.36. (E)-2-((9-Benzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22c) bileşiği	110
8.1.37. (E)-2-((9-Naftil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22d) bileşiği	110
8.1.38. (E)-2-((9-Allil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22e) bileşiği	111
8.1.39. 4-(9-Etil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23a) bileşiği	112
8.1.40. 4-(9-Hekzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23b) bileşiği	112
8.1.41. 4-(9-Benzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23c) bileşiği	113
8.1.42. 4-(9-Naftil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23d) bileşiği	114
8.1.43. 4-(9-Allil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23e) bileşiği	114
8.1.44. (E)-2-((1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (25) bileşiği	115

8.1.45. (E)-2-((1-Etil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26a) bileşiği	116
8.1.46. (E)-2-((1-Hekzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26b) bileşiği	116
8.1.47. (E)-2-((1-Benzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26c) bileşiği.....	117
8.1.48. (E)-2-((1-Naftil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26d) bileşiği	117
8.1.49. (E)-2-((1-Allil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26e) bileşiği.....	118
8.1.50. 4-(1-Etil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27a) bileşiği	119
8.1.51. 4-(1-Hekzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27b) bileşiği	119
8.1.52. 4-(1-Benzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27c) bileşiği	120
8.1.53. 4-(1-Naftil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27d) bileşiği	121
8.1.54. 4-(1-Allil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27e) bileşiği	121
9. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	123
9.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-Okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] Ftalosiyanimat Türevi Bileşiklerin (7(a-b-c-d)) Sentez Ve Uygulamaları	123
9.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol] Ftalosiyanimat Türevi Bileşiklerin (11(a-b-c)) Sentez Ve Uygulamaları	129
9.3. α-Tetralon, Karbazol, İndol Ve Fenotiyazin İçeren Şalkon Türevlerinin Sentez Ve Uygulamaları	137
9.4. α-Tetralon, Karbazol, İndol Ve Fenotiyazin İçeren Kinazolin Türevlerinin Sentez Ve Uygulamaları.....	141
9.4.1. Ligandlar ile güneş pili yapısı ve performansının analizi	142
9.4.2. Güneş hücresi yapısı ve üretimi	146
9.4.3. Fotolüminesans (PL) spektroskopisi ve önemi	147
9.4.4. Hesaplamalı veriler ve ligand özellikleri	150
9.4.5. Güneş pili performans etkileri.....	154
9.4.6. Güneş pili yapılandırması ve temel performans.....	155
KAYNAKLAR.....	163
EKLER	181
ÖZGEÇMİŞ.....	243

KISALTMALAR

A	: Akseptör
AlCl₃	: Alüminyum klorür
AIE	: Toplanma-Tetiklemeli Emisyon
Al₂O₃	: Alüminyum oksit
APT	: Karbon karbon etkileşimi
B	: Boya
B₂O₃	: Diboron trioksit
Ba(OH)₂	: Baryum hidroksit
BDGP	: Boya Duyarlı Güneş Pili
BODIPY	: Bor dipirometenler
Cd	: Kadmiyum
CDCl₃-d	: Dötero kloroform
CdO	: Kadmiyum oksit
COSY	: Proton proton etkileşimi
Co	: Kobalt
CsOH	: Sezyum hidroksit
Cu	: Bakır
CV	: Dönüşümlü voltametri
d	: Dublet
D	: Donör
DBU	: 1,8-Diazabisiklo 5,4,0-undeken 7
ddt	: Dubletin dubletinin tribleti
DEPT	: Proton sayısı karbon etkileşimi
DKE	: Dikloreten
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMSO-d₆	: Dötero dimetil sülfoksit
dq	: Dubletin kuarteti
DSSCs	: Boya duyarlı güneş hücreleri
E.N.	: Erime noktası

EtOAc	: Etilasetat
EtOH	: Etanol
eV	: Elektron volt
FDT	: Fotodinamik terapi
FF	: Doluluk faktörü
FRET	: Förster rezonans enerji transferi
FTO	: Flor katkılanmış kalay oksit
GaAs	: Galyum Arsenit
GW	: Gigawatt
H	: Hidrojen
H₂O	: Hidrat
H₂SO₄	: Sülfürik asit
H₃BO₃	: Borik asit
H₃PO₄	: Fosforik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HETCOR	: Proton karbon etkileşimi
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
ICT	: Molekül içi yük transferi
IPCE	: Foton-akım verim oranı
IR	: İnfrared spektrometresi
ITO	: Karşıt elektrot
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
KNO₃	: Potasyum nitrat
KOH	: Potasyum hidroksit
KOT-Bu	: Potasyum tersiyer butoksit
LED	: Işık yayan diyotlar
LiOH	: Lityum hidroksit
LSC	: Işıldayan güneş konsantratörleri
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
m	: Multiplet
MB	: Metilen mavisi
MeOH	: Metanol
Mo	: Molibden
MTT	: Metiltiazol tetrazolyum
Na₂SO₄	: Sodyum sülfat

NaOCH₃	: Sodyum bikarbonat
NaOH	: Sodyum hidroksit
NH₄OH	: Amonyum hidroksit
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
O	: Oksijen
OBDGP	: Organik boya duyarlı güneş pilleri
OPV	: Organik güneş hücreleri
P	: Fosfor
pH	: Hidrojen şiddeti
PLQY	: Fotolüminesans kuantum verimleri
POCl₃	: Fosfor oksiklorür
q	: Kuartet
QD	: Kuantum nokta
QDSSC	: Kuantum nokta duyarlı güneş hücresi
ROS	: Reaktif oksijen türleri
s	: Singlet
S	: Kükürt
Se	: Selenyum
SiO₂	: Silisyum dioksit
SOCl₂	: Tiyonil klorür
t	: Triplet
td	: Tripletin dubleti
Te	: Tellür
TFAA	: Trifloroasetik anhidrit
THF	: Tetrahidrofuran
TPE	: Tetrafeniletilen
TW	: Terawatt
UV	: Ultraviyole
V	: Vanadyum
vb	: vbenzeri
Zn	: Çinko
ZrO₂	: Zirkonyum dioksit



SİMGELER

J	: Etkileşme sabiti
<i>J_{max}</i>	: Maksimum akım [V]
<i>J_{sc}</i>	: Kısa devre akımı [mA/cm ²]
<i>P_{in}</i>	: Gelen ışın şiddeti [cps]
<i>V_{max}</i>	: Maksimum voltaj [V]
<i>V_{oc}</i>	: Açık devre voltajı [V]
Φ_d	: Işık karşısındaki dayanıklılık verimi
$\Phi\Delta$	: Singlet oksijen verimi
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
η	: Enerji dönüşüm verimi
λ	: Işın dalga boyu [nm]



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 7.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen- 2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanınat türevi bileşikler.	75
Tablo 7.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobzeno[h] kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyanınat türevi bileşikler.	77
Tablo 7.3. 10-R ₁ -10H-fenotiyazın türevi bileşiklerin R ₁ grupları.	78
Tablo 7.4. 4-(10-R ₁ -10H-fenotiyazın-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobzeno[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin R ₁ grupları.	80
Tablo 7.5. 9-R ₂ -9H-karbazol bileşiklerinin R ₂ grupları.	81
Tablo 7.6. 4-(9-R ₂ -9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobzeno[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiklerin R ₂ grupları.	83
Tablo 7.7. (E)-2-((1-R ₃ -1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiklerinin türevleri.	85
Tablo 7.8. 4-(1-R ₃ -1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobzeno[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiklerinin türevleri.	86
Tablo 9.1. ZnPc (7a), CuPc (7b) ve CoPc (7c), 2HPc (7d) yeni ftalosiyanınlerin spektral parametreleri ve fotofiziksel özellikleri.	125
Tablo 9.2. ZnPc (7a), CuPc (7b) ve CoPc (7c), 2HPc (7d) yeni ftalosiyanınlerin karbonik anhidraz I, karbonik anhidraz II (hCA I ve II), α-glikozidaz (α-Gly) enzimlerine karşı enzim inhibisyon sonuçları.	127
Tablo 9.3. β-süstitüe ftalosiyanınin (11(a-c)) DMSO ve THF ortamındaki spektral parametreleri ve fotofiziksel özellikleri.	131
Tablo 9.4. Bileşik 10 ve metaloftalosiyanınin türevleri (11(a-c)) ile muamele edilen MCF-7, MDA-MB-231, HT-29, C6, AGS5, L929 hücre hatları için IC ₅₀ ± SD (µg/mL) ortalama değerleri.	134
Tablo 9.5. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazın türevi şalkonlar ile aldoz redüktaz (AR) Ki cinsinden inhibisyon verileri referans inhibitör Epalrestat ile karşılaştırıldığı değerler.	138
Tablo 9.6. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazın türevi kinazolinli ligant bileşiklerinin homo lumo görüntüleri.	143
Tablo 9.7. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazın türevi kinazolinli ligant bileşiklerinin elektronik ve kimyasal özellikleri.	146
Tablo 9.8. Ligand Sisteminde Ligandların Elektriksel ve Polarize Edilebilirlik Özellikleri.	152
Tablo 9.9. Ligand Sisteminde Ligandların Teorik enerji değerleri.	154
Tablo 9.10. Kuantum nokta bileşiklerinin güneş pili potansiyelleri.	156



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Şalkonun genel yapısı, kaynakları ve çalışma alanları.	8
Şekil 2.2. Cross aldol kondenzasyonu (claisen-schmidt) ile şalkon sentezi.	9
Şekil 2.3. Meyer-schuster düzenlenmesi ile şalkon sentezi.	9
Şekil 2.4. Aziridin deaminasyonu ile şalkon sentezi.	10
Şekil 2.5. Benzil alkollerin oksidasyonu ile şalkon sentezi.	10
Şekil 2.6. Bir satıra sığan şekil başlıkları ortalı olarak yerleştirilmelidir.	11
Şekil 2.7. Coupling reaksiyonları ile şalkon sentezi.	11
Şekil 2.8. Şalkonların o-fenilendiamin ile reaksiyonu.	12
Şekil 2.9. Şalkonların 2-aminotiyofenol ile reaksiyonu.	12
Şekil 2.10. Şalkonların tiyoüre ile reaksiyonu.	12
Şekil 2.11. Şalkonların guanidin hidroklorik asit ile reaksiyonu.	13
Şekil 2.12. Şalkonların 2-siyanoasetamit ile reaksiyonu.	13
Şekil 2.13. Şalkonların hidrazin hidrat ile reaksiyonu.	13
Şekil 2.14. Şalkonların tiyosemikarbazit ile reaksiyonu.	14
Şekil 2.15. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı şalkonlar.	14
Şekil 2.16. Antikanser aktiviteler gösteren bazı şalkonlar.	15
Şekil 2.17. Antidiyabet aktiviteler gösteren bazı şalkonlar.	15
Şekil 2.18. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı şalkonlar.	16
Şekil 2.19. Antihipertansiyon aktiviteler gösteren bir şalkon türevi.	16
Şekil 2.20. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı α -tetralon türevli şalkonlar.	17
Şekil 2.21. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı karbazol türevli şalkonlar.	18
Şekil 2.22. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı indol türevli şalkonlar.	18
Şekil 2.23. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı fenotiyazin türevli şalkonlar.	19
Şekil 2.24. Antikanser aktiviteler gösteren bazı α -tetralon türevli şalkonlar.	19
Şekil 2.25. Antikanser aktiviteler gösteren karbazol türevli bir şalkon bileşiği.	20
Şekil 2.26. Antikanser aktiviteler gösteren indol türevli bazı şalkonlar.	20
Şekil 2.27. Antikanser aktiviteler gösteren fenotiyazin türevli bazı şalkonlar.	21
Şekil 2.28. Antidiyabet aktiviteler gösteren α -tetralon türevli bir şalkon.	22
Şekil 2.29. Antidiyabet aktiviteler gösteren karbazol türevli bazı şalkonlar.	22
Şekil 2.30. Antidiyabet aktiviteler gösteren indol türevli bazı şalkonlar.	23
Şekil 2.31. Antidiyabet aktiviteler gösteren fenotiyazin türevli bazı şalkonlar.	23
Şekil 2.32. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı α -tetralon türevli şalkonlar.	24
Şekil 2.33. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı karbazol türevli şalkonlar.	25
Şekil 2.34. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı indol türevli şalkonlar.	25
Şekil 2.35. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı fenotiyazin türevli şalkonlar.	26
Şekil 3.1. Kinazolin yapılı bazı bileşikler ve çalışma alanları.	29
Şekil 3.2. Aza-diels-alder reaksiyonu ile bazı kinazolin bileşiklerinin sentezi.	30
Şekil 3.3. Aza-wittig reaksiyonu ile bazı kinazolin bileşiklerinin sentezi.	31
Şekil 3.4. Mikrodalga reaksiyonu ile bazı kinazolin bileşiklerinin sentezi.	31
Şekil 3.5. Paladyum katalizli reaksiyon ile bazı kinazolin bileşiklerinin sentezi.	32
Şekil 3.6. Şalkonlara guanidin katılma reaksiyonu ile bazı kinazolinlerin sentezi.	32

Şekil 3.7. Kinazolinlerin Lawesson reaktifi ile reaksiyonu.	32
Şekil 3.8. Kinazolinlerin alkilasyonu reaksiyonu.	33
Şekil 3.9. Bazı kinazolinlerin bakır katalizli coupling reaksiyonu.	33
Şekil 3.10. Bazı kinazolinlerin Mukaiyama reaktifi ile yapılan coupling reaksiyonu.	34
Şekil 3.11. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı kinazolinler.	34
Şekil 3.12. Antikanser aktiviteler gösteren bazı kinazolinler.	35
Şekil 3.13. Antidiyabet aktiviteler gösteren bazı kinazolinler.	36
Şekil 3.14. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı kinazolinler.	37
Şekil 3.15. Antihipertansiyon aktiviteler gösteren bazı kinazolin türevleri.....	37
Şekil 3.16. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı α -tetralon türevli kinazolinler.	39
Şekil 3.17. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı indol türevli kinazolinler.....	39
Şekil 3.18. Antikanser aktiviteler gösteren bazı α -tetralon türevli kinazolinler.	40
Şekil 3.19. Antikanser aktiviteler gösteren karbazol türevli kinazolinler.....	41
Şekil 3.20. Antikanser aktiviteler gösteren indol türevli bazı kinazolinler.....	42
Şekil 3.21. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı α -tetralon türevli kinazolinler.	43
Şekil 3.22. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı indol türevli kinazolinler.....	44
Şekil 4.1. Ftalosiyanın yapıli bileşiklerin genel çalışma alanları.....	45
Şekil 4.2. Ftalonitril ve izoindolin -1,3-diimin ile ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi.	46
Şekil 4.3. 2-siyanobenzamit, izobenzofuran-1,3-dion ve isoindolin-1,3-dion bileşiklerinden ftalosiyanın sentezi.	47
Şekil 4.4. Metalsiz ftalosiyandan lityumlu ftalosiyanın sentezi.	47
Şekil 4.5. Lityumlu ftalosiyanın bileşiklerinde metal değişim reaksiyonu.....	48
Şekil 4.6. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı ftalosiyanın türevleri.	49
Şekil 4.7. İkili üstün antikanser aktivite gösteren bir ftalosiyanın türevi.	50
Şekil 4.8. Antidiyabet aktiviteler gösteren ftalosiyanın türevi ve oluşturan ligant....	50
Şekil 4.9. Antioksidan aktiviteler gösteren bir ftalosiyanın türevi.	51
Şekil 4.10. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı şalkon türevli ftalosiyanınlar. .	53
Şekil 4.11. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı kinazolin türevli ftalosiyanınlar.	53
Şekil 4.12. Antikanser aktiviteler gösteren şalkon türevli bir ftalosiyanın bileşiği. ..	55
Şekil 4.13. Antikanser aktiviteler gösteren karbazol türevli bazı ftalosiyanınlar.	55
Şekil 4.14. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı şalkon türevli ftalosiyanınlar.	56
Şekil 6.1. Kuantum nokta bazli metal-yarı iletken birleşim (Schottky bariyeri).	65
Şekil 6.2. P-İ-N yapıli güneş hücresinin yapısı.....	67
Şekil 6.3. Kuantum nokta sentezli nano kristal yapıli güneş hücresinin yapısı.	68
Şekil 6.4. Boya duyarli güneş pili hücresinin yapısı.....	69
Şekil 7.1. (E)-2-(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin sentezi için genel yöntem.	73
Şekil 7.2. 4-Nitro-ftalonitril bileşiğinin sentezi.	74
Şekil 7.3. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi.....	74
Şekil 7.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanınat türevi bileşiklerin sentezi.....	75
Şekil 7.5. 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol bileşiğinin sentezi... ..	76
Şekil 7.6. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi.....	76
Şekil 7.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyanınat türevi bileşiklerin sentezi.	77

Şekil 7.8.	10-R ₁ -10H-fenotiyazin türevi bileşiklerin sentezi.	78
Şekil 7.9.	10-R ₁ -10H-fenotiyazin-3-karbaldehit türevi bileşiklerin sentezi.	79
Şekil 7.10.	(E)-2-((10-R ₁ -10H-fenotiyazin-3-il) metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiklerin sentezi.	79
Şekil 7.11.	4-(10-R ₁ -10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin sentezi.	80
Şekil 7.12.	4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo)ftalonitril bileşiğinin sentezi.....	81
Şekil 7.13.	9-R ₂ -9H-karbazol bileşiklerinin sentezi.	81
Şekil 7.14.	9-R ₂ -9H-karbazol-3-karbaldehit türevi bileşiklerin sentezi.....	82
Şekil 7.15.	(E)-2-((9-R ₂ -9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiğinin sentezi.	82
Şekil 7.16.	4-(9-R ₂ -9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin sentezi.....	83
Şekil 7.17.	(E)-2-((1-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin sentezi.....	84
Şekil 7.18.	(E)-2-((1-R ₃ -1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiklerin sentezi.....	84
Şekil 7.19.	4-(1-R ₃ -1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin sentezi.	85
Şekil 8.1.	(E)-2-(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (2) bileşiği. .	91
Şekil 8.2.	4-Nitro-ftalonitril (4) bileşiği.....	91
Şekil 8.3.	(E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril (5) bileşiği.	92
Şekil 8.4.	2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanınat türevi bileşikler (7(a-b-c-d)).	92
Şekil 8.5.	4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol (9) bileşiği.	94
Şekil 8.6.	4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4il)fenoksi)ftalonitril (10) bileşiği.	94
Şekil 8.7.	2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyanınat türevi bileşikler (11(a-b-c)).	95
Şekil 8.8.	10-Etil-10H-fenotiyazin (13a) bileşiği.	96
Şekil 8.9.	10-Hekzil-10H-fenotiyazin (13b) bileşiği.	96
Şekil 8.10.	10-Benzil-10H-fenotiyazin (13c) bileşiği.....	97
Şekil 8.11.	10-Naftil-10H-fenotiyazin (13d) bileşiği.....	97
Şekil 8.12.	10-Etil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14a) bileşiği.....	97
Şekil 8.13.	10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14b) bileşiği.....	98
Şekil 8.14.	10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14c) bileşiği.	98
Şekil 8.15.	10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14d) bileşiği.	99
Şekil 8.16.	(E)-2-((10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15a) bileşiği.....	99
Şekil 8.17.	(E)-2-((10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H) - on (15b) bileşiği.	100
Şekil 8.18.	(E)-2-((10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15c) bileşiği.....	100
Şekil 8.19.	(E)-2-((10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15d) bileşiği.	101
Şekil 8.20.	4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17a) bileşiği.	102

Şekil 8.21.	4-(10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17b) bileşiği.	102
Şekil 8.22.	4-(10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17c) bileşiği.	103
Şekil 8.23.	4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo)ftalonitril (18) bileşiği.	104
Şekil 8.24.	9-Etil-9H-karbazol (20a) bileşiği.	104
Şekil 8.25.	9-Hekzil-9H-karbazol (20b) bileşiği.	105
Şekil 8.26.	9-Benzil-9H-karbazol (20c) bileşiği.	105
Şekil 8.27.	9-Naftil-9H-karbazol (20d) bileşiği.	105
Şekil 8.28.	9-Allil-9H-karbazol (20e) bileşiği.	106
Şekil 8.29.	9-Etil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21a) bileşiği.	106
Şekil 8.30.	9-Hekzil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21b) bileşiği.	107
Şekil 8.31.	9-Benzil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21c) bileşiği.	107
Şekil 8.32.	9-Naftil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21d) bileşiği.	108
Şekil 8.33.	9-Allil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21e) bileşiği.	108
Şekil 8.34.	(E)-2-((9-Etil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22a) bileşiği.	109
Şekil 8.35.	(E)-2-((9-Hekzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22b) bileşiği.	109
Şekil 8.36.	(E)-2-((9-Benzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22c) bileşiği.	110
Şekil 8.37.	(E)-2-((9-Naftil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22d) bileşiği.	110
Şekil 8.38.	(E)-2-((9-Allil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22e) bileşiği.	111
Şekil 8.39.	4-(9-Etil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23a) bileşiği.	112
Şekil 8.40.	4-(9-Hekzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2 (1H)-tiyon (23b) bileşiği.	112
Şekil 8.41.	4-(9-Benzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2 (1H)-tiyon (23c) bileşiği.	113
Şekil 8.42.	4-(9-Naftil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2 (1H)-tiyon (23d) bileşiği.	114
Şekil 8.43.	4-(9-Allil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23e) bileşiği.	114
Şekil 8.44.	(E)-2-((1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (25) bileşiği.	115
Şekil 8.45.	(E)-2-((1-Etil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26a) bileşiği.	116
Şekil 8.46.	(E)-2-((1-Hekzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26b) bileşiği.	116
Şekil 8.47.	(E)-2-((1-Benzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26c) bileşiği.	117
Şekil 8.48.	(E)-2-((1-Naftil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26d) bileşiği.	117
Şekil 8.49.	(E)-2-((1-Allil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26e) bileşiği.	118
Şekil 8.50.	4-(1-Etil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27a) bileşiği.	119

Şekil 8.51. 4-(1-Hekzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)- tiyon (27b) bileşiği.	119
Şekil 8.52. 4-(1-Benzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)- tiyon (27c) bileşiği.	120
Şekil 8.53. 4-(1-Naftil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)- tiyon (27d) bileşiği.	121
Şekil 8.54. 4-(1-Allil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)- tiyon (27e) bileşiği.	121
Şekil 9.1. Moleküler kenetlenme sonucunda elde edilen aldoz redüktaz (PDB ID: 4JIR) ile 22b kodlu molekülün etkileşim diyagramları.....	139
Şekil 9.2. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazin türevi kinazolinli ligand bileşiklerinin 350 nm uyarılma dalga boyunda PL grafiği.	148
Şekil 9.3. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazin türevi kinazolinli ligand bileşiklerinin 380 nm uyarılma dalga boyunda PL grafiği.	149
Şekil 9.4. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazin türevi kinazolinli ligand bileşiklerinin 390 nm uyarılma dalga boyunda PL grafiği.	150
Şekil 9.5. Yeni hazırlanan QDSSC bileşiklerinin fotovoltaiik performanslarının grafikleri.....	158



TETRALON VE KINAZOLİN İÇEREN YENİ KONJUGE SİSTEMLİ MADDELERİN DİZAYNI, SENTEZİ VE YENİLİKÇİ UYGULAMALARI

ÖZET

Organik ve organometalik bileşikler, fen bilimleri alanında yürütülen bilimsel araştırmaların önemli bir kısmını oluşturan, doğal ve sentetik maddeler arasında kritik bir yere sahiptir. Bu bileşikler, kanser gibi toplum sağlığını derinden etkileyen hastalıklara karşı mücadelede etkili sonuçlar ortaya koyarak biyomedikal alanda dikkat çekmektedir. Ayrıca, çevreci özellikleriyle, günümüz dünyasının enerji ihtiyacını ekolojik yollarla karşılamaya yönelik çalışmalarda umut vadeden bulgular sunmaktadır. Enzim-substrat ilişkisinden ilham alınarak tasarlanan organik ve organometalik bileşikler, akıllı malzeme olarak kullanıldığında etken maddelerin vücuda minimum zarar vererek maksimum fayda sağlaması hedeflenmektedir. Bu yaklaşım, hedef bölgeye özgü yüksek performanslı iyileşme süreçlerini mümkün kılarak, enzim-substrat ilişkisine benzer şekilde %100'e yakın etkinlik sağlamayı amaçlamaktadır.

Şalkon türevi bileşikler, bitki kaynaklı flavonoidlerin temel yapı taşları arasında yer alan önemli bir bileşik sınıfıdır. Doğal kaynaklardan elde edilebilme potansiyeline sahip olan şalkonlar, antimikrobiyal, antioksidan, antienflamatuar ve antikanser gibi geniş bir biyolojik aktivite yelpazesine sahiptir. Bu özellikleriyle, bitkisel kaynaklı bileşikler arasında öne çıkan şalkonlar, biyomedikal ve farmasötik araştırmalarda yoğun ilgi görmektedir. Şalkon türevlerinin akıllı malzeme olarak geliştirilmesi, hedefe yönelik tedavi yöntemlerinde yenilikçi çözümler sunma potansiyeline sahiptir.

Kinazolin türevi bileşikler, heterosiklik yapılarıyla biyomedikal uygulamalarda önemli bir yere sahip olan bir başka bileşik sınıfıdır. Çeşitli türevleri, biyolojik olarak aktif maddeler ve ilaç moleküllerinde temel yapı olarak kullanılmaktadır. Antimikrobiyal, antienflamatuar, antioksidan ve antikanser gibi geniş bir farmakolojik aktivite yelpazesine sahip olan kinazolin türevleri, biyologlar ve tıbbi kimyagerler tarafından yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Gelecekte, bu bileşiklerin popülerliğinin artarak biyomedikal yeniliklerde merkezi bir rol oynayacağı öngörülmektedir.

Ftalosiyanın (Pc) bileşikleri, çok yönlü uygulamaları ve sağlam kimyasal yapılarıyla dikkat çeken bir diğer önemli bileşik sınıfıdır. Başlangıçta mavi ve yeşil boyar maddeler olarak kullanılan ftalosiyaninler, günümüzde fotokopi cihazlarında fotoiletken maddeler, kimyasal sensörler, elektrokromik cihazlar, fotodinamik tedavi (PDT) için reaktif bileşikler, fotovoltaiik hücreler, sıvı kristaller ve Langmuir-Blodgett filmleri gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Ftalosiyaninlerin çok amaçlı yapısı, bu bileşikleri hem temel bilimlerde hem de endüstriyel uygulamalarda vazgeçilmez kılmaktadır.

Kuantum noktalar (QD'ler), nanometre ölçeğindeki boyutlarıyla maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini dramatik bir şekilde değiştiren yenilikçi malzemelerdir. Tanecik boyutunun azalması, maddenin etkinliğini artırarak, örneğin kuantum dot (QD)

teknolojisine sahip televizyonlarda daha hassas renk duyarlılığı sağlamaktadır. Katalizör olarak incelendiğinde, büyük tanecik boyutunda etkisiz olan maddelerin, kuantum noktalar gibi küçük boyutlara indirildiğinde yüksek etkinlik gösterdiği gözlemlenmiştir. QD'lerin sentezi ve uygulamaları, özellikle insan sağlığı ve enerji üretiminde çığır açıcı potansiyele sahiptir. Ancak, bu malzemelerle çalışmak, sentez ve karakterizasyon süreçlerinde önemli zorluklar barındırmaktadır.

Bu tez çalışmasında, akıllı malzeme özellikleri sergileyen şalkon, kinazolin ve ftalosiyanin türevleri ve bunların hibrid yapıları sentezlenerek detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çalışma, aşağıdaki temel başlıkları kapsamaktadır:

Sentezlemiş olduğumuz ftalosiyanin bileşiklerinden birincisi olan (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)iliden)metil)fenoksi) ftalonitril türevli olanı farklı çözücüler ve pH değerlerindeki floresans, fotokimyasal olarak singlet oksijen verimi ($\Phi\Delta$) ve ışık karşısındaki bozunma kuantum verimi (Φ_d), biyolojik olarak α -glukozidaz ve karbonik anhidraz enzimlerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen göstergeler molekül davranışları açısından maddenin özel bir madde olduğunu ve çevre şartlarına karşı farklı duyarlılıklar gösterdiğini sergilemektedir. Bu fiillere baktığımız zaman bu maddenin normal sıradan maddelerden farklı olduğu görülmektedir. Sentezlenen bu bileşik sahip olduğu bu özelliklerle akıllı ve yenilikçi malzeme sınıfına dahil edilmektedir.

İkinci çalışmada sentezlenen diğer madde serisi olan 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril türevi ftalosiyaninler farklı çözücüler ve farklı pH değerlerindeki floresans özellikleri açısından fotokimyasal olarak singlet oksijen verimi ($\Phi\Delta$) ve ışık karşısındaki bozunma kuantum verimi (Φ_d) incelenmiştir. Biyolojik olarak fototoksit, sitotoksit ve meme kanseri tedavisi için in vitro fotodinamik antitümör aktiviteleri özellikleri incelenmiş olup vermiş olduğu reaksiyonlar molekülün özel bir madde olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak kendine özel şartlar içeren ortamlarda bu moleküller etkili sonuçlar ortaya koymaya aday özel maddelerdir. Akıllı ve yenilikçi malzemeler sınıfı, sentezlemiş olduğumuz bu maddelerin neticesinde üstün özellikler gösteren yeni üyelere sahip olmuştur.

Üçüncü olarak yapmış olduğumuz önemli bir çalışma da diyabet rahatsızlığı ile doğrudan bağı olan aldoz redüktaz enzimini inhibe edici özelliği olan indol, karbazol, fenotiyazin türevli ve tetralon ana iskeletli şalkon türevlerinin sentezi olmuştur. Bu bileşikler ile aldoz redüktaz enziminin inhibe edilmesi sonucu glikozun metabolize edilmesi engellenir ve diyabetik komplikasyonların ortaya çıkmasını engellemiş olur. Sentezlenmiş olan bu bileşikler göstermiş olduğu akıllı malzeme özellikleriyle insan yaşam kalitesini kötü etkileyen rahatsızlıklar; periferik sinir hücrelerinden kaynaklanan, retina ile ilgili problemler ve böbrek dokularında meydana gelen işlevsel bozuklukların giderilmesinde önemli rol oynamış, diyabet tedavisinde önemli bir alternatif etken madde olmuştur.

4. ve son çalışma olarak QD'lerin Lüminesans ve Güneş Pili Uygulamaları: İndol, karbazol, fenotiyazin türevli tetralon ve kinazolin ana iskeletli bileşiklerle QD'lerin sentezi gerçekleştirilmiş ve lüminesans söndürme özellikleri analiz edilmiştir. Bu özellik, sentezlenen bileşiklerin elektron sağlayıcı (donör) olarak işlev gördüğünü ve QD'lerle oluşturulan hibrid yapıların güneş pili hücrelerinde akıllı malzeme olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, bu hibrid yapılarla yeni tip moleküler güneş pili hücreleri geliştirilerek literatüre kazandırılmıştır.

Genel olarak, bu tez çalışması organik bileşiklerin (şalkon, kinazolin, ftalosiyanin) biyolojik ve fotokimyasal avantajlarıyla birleştirilerek hibrid yapıların akıllı malzeme

olarak potansiyelini ortaya koymaktadır. Ftalosiyanin türevleriyle enzim temelli biyomedikal uygulamalar, kinazolin türevleriyle kanser terapileri, şalkon türevleriyle diyabet tedavisi ve CdSeS QD'lerle enerji çözümleri gibi geniş bir yelpazede elde edilen bulgular, hem temel bilimlerde hem de endüstriyel uygulamalarda araştırma alanlarını genişletmeyi hedeflemektedir. Bu hibrid yapıların çevresel duyarlılık, biyolojik etkinlik ve enerji verimliliği gibi özellikleri, gelecekteki uygulamalarda önemli bir rol oynayacağını göstermektedir.





DESIGN, SYNTHESIS, AND INNOVATIVE APPLICATIONS OF NEW CONJUGATED SYSTEM COMPOUNDS CONTAINING TETRALONE AND QUINAZOLINE

SUMMARY

Organic and organometallic compounds constitute a significant portion of scientific research in the field of natural sciences, holding a critical position among natural and synthetic substances. These compounds have garnered attention in the biomedical field by yielding effective results in combating diseases such as cancer, which profoundly impact public health. Furthermore, with their environmentally friendly properties, they offer promising findings in addressing the energy needs of the modern world through ecological means. Inspired by the enzyme-substrate relationship, organic and organometallic compounds are designed as smart materials to deliver active agents with minimal harm to the body while maximizing benefits. This approach aims to enable highly efficient, target-specific healing processes, achieving near-100% efficacy, akin to the enzyme-substrate interaction.

Chalcone-derived compounds are an important class of compounds, serving as fundamental building blocks of plant-derived flavonoids. With the potential to be obtained from natural sources, chalcones exhibit a broad spectrum of biological activities, including antimicrobial, antioxidant, anti-inflammatory, and anticancer properties. These characteristics make chalcones stand out among plant-based compounds, attracting significant interest in biomedical and pharmaceutical research. The development of chalcone derivatives as smart materials holds the potential to offer innovative solutions in targeted treatment methods.

Quinazoline-derived compounds, with their heterocyclic structures, occupy a prominent place in biomedical applications. Various derivatives of quinazolines are utilized as foundational structures in biologically active substances and drug molecules. Possessing a wide range of pharmacological activities, such as antimicrobial, anti-inflammatory, antioxidant, and anticancer effects, quinazoline derivatives are extensively studied by biologists and medicinal chemists. It is anticipated that their popularity will increase in the future, playing a central role in biomedical innovations.

Phthalocyanine (Pc) compounds are another significant class of compounds, distinguished by their versatile applications and robust chemical structures. Initially used as blue and green dyes, phthalocyanines have evolved to serve in a wide range of applications, including photoconductive materials in photocopiers, chemical sensors, electrochromic devices, reactive compounds for photodynamic therapy (PDT), photovoltaic cells, liquid crystals, and Langmuir-Blodgett films. The multifaceted nature of phthalocyanines makes them indispensable in both fundamental science and industrial applications.

Quantum dots (QDs) are innovative materials that dramatically alter the physical and chemical properties of substances due to their nanoscale dimensions. The reduction in

particle size enhances material efficacy, as seen in quantum dot technology used in televisions to provide more precise color sensitivity. When examined as catalysts, substances that are ineffective at larger particle sizes demonstrate high efficiency when reduced to the size of quantum dots. The synthesis and applications of QDs hold groundbreaking potential, particularly in human health and energy production. However, working with these materials presents significant challenges in synthesis and characterization processes.

In this thesis, chalcone, quinazoline, and phthalocyanine derivatives exhibiting smart material properties, along with QDs and their hybrid structures, have been synthesized and thoroughly investigated. The study encompasses the following key areas:

(E)-4-(4-((1-oxo-3,4-dihydronaphthalene-2(1H)ylidene)methyl)phenoxy)phthalonitrile derivative, which is the first of the phthalocyanine compounds we have synthesised, fluorescence properties in different solvents and different pH values, In terms of photochemical properties, singlet oxygen yield ($\Phi\Delta$), photodegradation quantum yield (Φ_d) and biological effects on α -glucosidase and carbonic anhydrase enzymes were investigated. The indicators obtained show that the substance is a special substance in terms of molecular behaviour and shows different sensitivity to environmental conditions. When we look at these verbs, it is seen that this substance is different from normal ordinary substances. This synthesised compound is included in the class of smart and innovative materials with these properties.

4-(4-(4-(2-amino-5,6-dihydrobenzo[h]quinazolin-4-yl)phenoxy)phthalonitrile derivative phthalocyanines, which are the other series of substances synthesised in the second study, have been photochemically investigated in terms of their fluorescence properties in different solvents and at different pH values, singlet oxygen yield ($\Phi\Delta$) and photodegradation quantum yield (Φ_d). Biologically, the properties of phototoxide, cytotoxide and in vitro photodynamic antitumour activities for breast cancer treatment have been investigated and the reactions given show that the molecule is a special substance. As a result, these molecules are special substances that are candidates to produce effective results in environments containing special conditions. The class of smart and innovative materials has new members showing superior properties as a result of these substances we have synthesised.

Our third important study was the synthesis of indole, carbazole, phenothiazine derivative and tetralone main skeleton chalcone derivatives which have the ability to inhibit aldose reductase enzyme which is directly related to diabetes. These compounds prevent the metabolism of glucose as a result of inhibition of aldose reductase enzyme and prevent the emergence of diabetic complications. The synthesised compounds, with their smart material properties, have played an important role in the elimination of disorders that adversely affect the quality of human life; peripheral nerve cells, retinal problems and functional disorders occurring in kidney tissues and have become an important alternative active substance in the treatment of diabetes.

As the 4th and final study; The synthesis of QDs with indole, carbazole, phenothiazine-derived tetralone, and quinazoline-based compounds has been conducted, and their luminescence quenching properties analyzed. These properties indicate that the synthesized compounds function as electron donors, and the hybrid structures with QDs can be utilized as smart materials in solar cell applications. Furthermore, novel molecular solar cell designs developed with these hybrid structures have been introduced to the literature.

Overall, this thesis demonstrates the potential of hybrid structures as smart materials by combining the biological and photochemical advantages of organic compounds (chalcone, quinazoline, phthalocyanine) with CdSeS QDs. The findings, spanning enzyme-based biomedical applications with phthalocyanine derivatives, cancer therapies with quinazoline derivatives, diabetes treatment with chalcone derivatives, and energy solutions with QDs, aim to pave the way for new research avenues in both fundamental science and industrial applications. The environmental sensitivity, biological efficacy, and energy efficiency of these hybrid structures suggest they will play a significant role in future applications.





1. GİRİŞ

Dünyanın var oluşundan yok oluşuna kadar devam edecek olan ekolojik dengenin değişiminden kaynaklanan enerji farkının dengelenmesini sağlamak için bir takım değişiklikleri tetiklemektedir. Ekolojik dengenin korunmasının gerekliliğinin en görünür yüzü çevre kirliliği, en kritik tehlikelerden biri olarak dünya canlı topluluğunun yaşamı önünde durmaktadır [1]. Bu çevre kirliliğine biyolojik sorun dışında enerjide yapmış olduğu dengesizlik açısından baktığımızda bir faaliyet gerçekleştirilmektedir. Faaliyete giren maddeler sonuçta bir ürüne dönüşüyor ve oluşan ürünler kullanıldıklarında atık bırakmaktadır. Bu atıkları doğa kısa sürede dönüşüme sokamıyor ise dünyanın enerji dengesi olumsuz etkilenmektedir. Zamanla artan atık miktarı çevrede gözle görülür bozulmalara neden olmaktadır. Su kaynaklarında faaliyetler sonucu artan metal konsantrasyonları gözle görülür bir kirlilik göstermese bile canlı sağlığını etkileyerek ölümcül hastalıklara sebep olmaktadır. Bu nedenle su kaynaklarındaki metal kirliliği dengesi tespiti zor, ekolojik denge açısından oldukça önemli bir problemdir [2]. Ekolojik denge ile ilgili verilecek oldukça çok örnek mevcut olmasına rağmen konunun daha iyi idrak edilmesi açısından günümüzden örnek vermek daha etkili olur. Örneğin; Enerji kaynaklarımız hızla tükenmektedir. Özellikle motorlu araçlarda kullanılan fosil yakıt kaynakları, artan motorlu araç popülasyonu nedeniyle çevreci kuruluşların ortak öngörüsüne göre 2050 yılına kadar biteceğini bildirmektedirler [3]. Anlaşılacağı üzere bu, ekolojik dengeyi etkileyecek olan çözülmeyi bekleyen önemli bir problem olarak insanlığın önünde durmaktadır. Fosil yakıt kaynaklarının tükenmesinin insan yaşam kalitesini etkilemesinin yanında daha önemli olan yer kürenin bu boşluğu dengelemek için ne aksiyon alacağını önemsenmesidir. Bu nedenle görünen insan yaşam kalitesinden ziyade görünmeyene odaklanmak daha etkili aksiyon alınmasına vesile olur. Bilim camiası bu problemin güneş enerjisine yönelmekle üstesinden gelinebileceği yönünde düşüncelerini aktarmakta ve bu yolda etkili çalışmalar gerçekleştirmektedirler [4]. Bu denge savaşında asıl önemli olan unsur insandır. Çünkü dengeyi bozan tek canlı insan olarak görülmektedir. İnsana yüklenen manevi değerler dengenin bozulması yönünde ya da korunması yönünde kişinin tavır almasını sağlamaktadır. Yani toplum tüm

problemlerini tamamen ortadan kaldırmayı amaçlıyorsa insanın manevi olgularını güçlendirme yönünde harekete geçmesi gerekmektedir [5]. Bahsettiğimiz denge değişimlerinin aşırı derecede olması, yapılacak araştırmalarda bulunan çözümlerin daha akılcı ve zararsız olması gerektiğinin zaruri bir ihtiyaç olduğunu ortaya koymaktadır. Örneğin problemi çözecek olan bir madde olduğunu varsayar isek bunlar akıllı ve yenilikçi malzeme olarak adlandırılabilir. Akıllı ve yenilikçi malzemeleri sıcaklık, pH, gerilme, manyetik alan, nem, elektrik yükü, ışık vb. dış etkenlere veya herhangi bir etkiye tepki olarak özelliklerini (şekil, akışkanlık, rijitlik, ışık geçirgenliği, titreşim sönümlleme, vb.) değiştirebilecek şekilde geliştirilmiş yeni tip malzemelerdir. Akıllı malzemeler denilince aklımıza, termo-tepkili (termoresponsive) malzemeler, şekil hafızalı alaşımlar, piezoelektrik yapılar ve polimerler, fotokromik, termo-elektrik, elektro-reolojik, termokromik yapılar gelebilir. Sıcaklık, pH, nem, gerilme, elektrik yükü, ışık, manyetik alan vb. dış etkenlere veya herhangi bir uyarıcıya bağlı olarak özelliklerini (şekil, akışkanlık, rijitlik, ışık geçirgenliği, sönümlleme, titreşim vb.) kontrol altında değiştirebilecek yeteneklere sahip yeni malzemelerdir [6].

Yapılan tez çalışmasında akıllı malzeme özellikleri sergileyen ftalosiyanın türevlerinin, salkon türevlerinin ve kinazolin türevleri ile bunların CdSeTe QD'lerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Akıllı malzeme uygulamalarında fotodinamik terapi (FDT), katı tümörlerin, kanser öncesi lezyonların, deri ve damar hastalıklarının tedavisinde reaktif oksijen türleri (ROS) üretmek için ışık ve oksijenin etkileşiminden faydalanarak ışığa duyarlı reaksiyonları kullanan klinik bir tedavi yöntemidir [7]. Yaygın olarak tasarlanan ve geliştirilen porfirinler ve ftalosiyanınler başta olmak üzere metilen mavisi (MB) ve bor dipirometenler (BODIPY'ler) fotosensitizerler FDT'de önemli bir rol oynamaktadır [8]. Bunların en önemlilerinden biri olan ftalosiyanınler, fotofiziksel ve fotokimyasal olarak üstün özellikler göstermesinin yanı sıra modifikasyon kolaylıkları hastalıkların teşhis ve tedavisinde yaygın olarak kullanılma isteği oluşturmuştur [9].

Diğer bir uygulamada π -konjuge sistemi bulunduran moleküller elektronun iletimi, depolaması ve enerji soğurma gibi özellikleri ile akıllı ve yenilikçi malzeme özellikleri sergilemektedir. Bunlara örnek olarak AIE-aktif düzlemsel olmayan π -konjuge eletron sistemine sahip tetrafeniletillen (TPE) türevleri, trifenilamin türevleri, fenotiyazin türevleri gibi yüksek kontrastlı organik türevler mekanik duyarlı floresan malzemeler oluşturmak için geliştirilmiştir [10 - 15]. Bu malzemelerin farklı bir türevi olan α,β -

doymamış yapılar grubunda bulunan şalkon türevlerinin enon kısmı, genişletilmiş π -konjugasyon sistemleri ile kolay sentezlenebilen biyolojik çalışmalar ve malzeme uygulamaları için tasarlanan özel moleküllerdir [16, 17].

Yenilikçi malzeme alanında kullanılan önemli bir bileşikte kinazolin türevleridir. Bu türevler, özellikle merkezi sinir sisteminde etkin bir şekilde rol oynamaktadır [18]. Akıllı bir malzeme özelliği sergileyerek sinir sisteminde özel bölgeler ile bağlar oluşturduğu için önemli ligandlar olarak kullanımları tercih sebebi olmuştur. Bu bileşik türevleri insan sağlığı açısından oldukça önemli bir konu olan lipid çözünürlüğü üzerinde oldukça etkili oldukları tespit edilmiş ve lipid çözünürlüğünü arttırmak için bir çok çalışmada kullanılmışlardır [19]. Yapılan diğer bir çok çalışmada göstermiştir ki canlı organizmaların bakteriyel fonksiyon bozukluklarının daha etkili ve zararsız olarak tedavi edilmesinde kinazolin türevli bileşiklerin önemli katkılar sağlayabilmesinin mümkün olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar göz önüne alındığında bilim camiasının yönelmesi gerektiği gelişmeye açık bir alan olduğu görülmektedir [20, 21].

Malzeme bilimi, son yıllarda teknolojik ilerlemelerle birlikte hızlı bir dönüşüm yaşamaktadır. Özellikle çevresel koşullara duyarlılık gösteren, biyolojik sistemlerle etkileşime girebilen, ışık, sıcaklık, pH gibi dış uyaranlara tepki verebilen “akıllı malzemeler” bu dönüşümün temel taşlarını oluşturmaktadır. Geleneksel malzemelerin yerini alan bu yeni nesil yapılar; sensör teknolojilerinden ilaç taşıyıcı sistemlere, fotodinamik terapilerden yenilenebilir enerji uygulamalarına kadar pek çok alanda geniş bir kullanım yelpazesi sunmaktadır. Bu bağlamda, organik kimya disiplininde sentezlenen özel yapıdaki türevler, özellikle konjuge sistemler içeren aromatik halkalarla zenginleştirilmiş şalkon ve kinazolin bazlı bileşikler, yenilikçi malzeme sınıfında önemli bir yer edinmektedir.

Şalkonlar, α,β -doymamış karbonil yapısı içeren ve iki aromatik halka ile bağ yapabilen özel konfigürasyonları sayesinde oldukça reaktif ve çok yönlü bileşiklerdir. Bu bileşiklerin fotofiziksel özellikleri, pH duyarlılığı, elektron transfer davranışı ve biyolojik aktivite potansiyeli; onları hem temel bilimsel araştırmalarda hem de uygulamalı teknolojik alanlarda vazgeçilmez birer yapı taşı haline getirmiştir. Şalkon türevleri, özellikle antioksidan, antimikrobiyal, antikanser ve enzim inhibisyonu gibi biyolojik aktiviteler sergilemeleri nedeniyle ilaç geliştirme süreçlerinde de dikkate değer bir konumdadır. Bu nedenle, şalkon iskeleti üzerinde gerçekleştirilen

modifikasyonlar, molekülün optik özelliklerini olduğu kadar biyolojik etkileşim yeteneğini de önemli ölçüde şekillendirebilmektedir.

Benzer şekilde, kinazolin türevleri de iki azot içeren heterosiklik yapıları sayesinde çeşitli farmakolojik aktivitelere sahip olmasıyla bilinir. Yapılarındaki π -konjugasyon ve elektron yoğunluğu, bu molekülleri sadece biyolojik sistemlerle etkileşimli kılmakla kalmaz, aynı zamanda fotokimyasal tepkimelerde de oldukça işlevsel hale getirir. Kinazolin çekirdeği; antitümör, antiviral, antiinflamatuvar gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahip bileşiklerin temel yapıtaşıdır ve bu yönüyle hem biyomedikal hem de optoelektronik alanlarda kullanılabilirliğe sahiptir. Tüm bu veriler ışığında, sentezlenen özel yapıdaki organik moleküller; sahip oldukları fotofiziksel, biyolojik ve çevresel duyarlılık özellikleriyle, akıllı ve yenilikçi malzeme teknolojilerinin gelişimine katkı sağlayabilecek nitelikte, çok yönlü işlevsel bileşikler olarak öne çıkmaktadır.

Enerji, sağlık ve teknoloji sektörlerinde yenilikçi çözümlere duyulan ihtiyaçtan kaynaklanan gelişmiş optik malzemelerin geliştirilmesi üzerine son yüzyılda, modern bilimsel araştırmaların temel taşı haline gelmiştir. Nispeten yeni bir nanomalzeme sınıfı olan CdSeS kuantum noktaları (QD), karbon veya metal bazlı muadillerine kıyasla yüksek kuantum verimliliği ve ayarlanabilir optik özellikleriyle, sürdürülebilir malzeme tasarımı için etkili bir alternatif sunar [22]. Şalkon ve kinazolin türevleri gibi organik ve organometalik bileşiklerle birleştirildiğinde, CdSeS QD'leri, bu moleküler sistemlerin fotokimyasal ve biyolojik avantajlarından yararlanarak optik performansı sinerjik olarak artıran hibrit yapılar oluşturur [23]. Doğal olarak oluşan flavonoid öncülleri olan şalkonlar, UV-görünür aralıkta güçlü emilim ve floresan yetenekleri gibi ayarlanabilir optik özellikleri ve biyolojik aktiviteleriyle bilinir, bu da onları optik malzemeler için değerli kılar [24]. Heterosiklik çerçeveleriyle kinazolin türevleri, fotonik ve ilaç taşıma sistemlerinde kullanılan sağlam fotostabilite ve floresan emisyonuna katkıda bulunur [25]. Ftalosiyeninler, tarihsel olarak boya olarak kullanılan ve olağanüstü ışık toplama yetenekleriyle yüksek molar sönüm katsayılarına sahip bileşiklerdir, bu da onları fotovoltaiik ve fotodinamik terapi uygulamalarında temel hale getirir [26]. CdSeS QD'lerinin bu organik iskelelerle entegrasyonu, özel bant aralığı mühendisliği ve gelişmiş lüminesans özellikleri sağlayarak yeni nesil optik cihazlar için kritik bir rol oynar [27].

Son alışmalar, CdSeS QD'lerini organik ligandlarla birleştiren hibrit nanomalzemelerin, optimize edilmiş koşullar altında %80'i aşan fotolüminesans kuantum verimleri (PLQY) elde edebileceğini göstermiştir [22]. Ftalosiyanin türevleriyle işlevselleştirilen CdSeS QD'leri, ışık ışınlaması altında singlet oksijen üretimi gibi özellikler sergileyerek optik sensörler ve fototerapötik ajanlar için potansiyel sunar [26]. Benzer şekilde, şalkon modifiyeli CdSeS QD'leri, pH'a bağlı floresan kaymaları gösterir ve biyolojik ortamlarda akıllı optik problemler olarak kullanılabilir [28]. Kinazolin bazlı hibritler ise yük transfer dinamiklerini artırarak ışık yayan diyotların (LED) ve güneş hücrelerinin verimliliğini yükseltir [25]. Bu hibrit sistemlerin çok yönlülüğü, CdSeS QD'lerinin kuantum sınırlaması ve boyut ayarlanabilir emisyon özellikleriyle organik bileşiklerin yapısal çeşitliliği ve kimyasal ayarlanabilirliğinden kaynaklanır [27]. Örneğin, ftalosiyanin birimleriyle konjuge edilen CdSeS QD'lerinin gelişmiş iki foton emilimi gösterdiği ve doğrusal olmayan optik uygulamalar için yollar açtığı rapor edilmiştir [29]. CdSeS QD'lerinin toksisite sorunlarına rağmen, yüzey modifikasyonları ve organik kaplamalar biyoyumluluğu artırarak tıbbi teşhislerde kullanımını destekler [24]. Hibrit CdSeS QD'leri, fotovoltaiik sistemlerde elektron vericisi olarak hizmet eder ve gelişmiş yük ayırma ile enerji dönüşüm verimlilikleri sağlar [26]. Ancak, bu hibritlerin sentezi, parçacık boyutu kontrolü, yüzey fonksiyonelleştirmesi ve çevresel kararlılık gibi zorluklar içerir [27]. Islak kimya ve solvotermal yöntemlerdeki ilerlemeler, CdSeS QD bazlı optik malzemelerin ölçeklenebilir üretimini kolaylaştırmıştır [29]. şalkon türevleriyle konjuge CdSeS QD'lerinin asidik ortamlarda kırmızıya kayan emisyon spektrumları, pH'a duyarlı optik sensörlerde kullanım potansiyelini vurgular [28]. Enerji uygulamalarında, CdSeS-ftalosiyanin hibritleri, moleküler güneş hücrelerinde geleneksel silikon sistemleriyle rekabet edebilecek güç dönüşüm verimlilikleri sunar [26]. Bu malzemelerin floresan ömrü ve kuantum verimi, çözücü polaritesi ve pH gibi çevresel faktörlerden etkilenir, bu da uyarılara duyarlı sistemlerin tasarımı için kullanılır [22]. CdSeS QD'lerinin kinazolin türevleriyle kombinasyonu, Förster rezonans enerji transferi (FRET) verimliliğini artırarak optik görüntüleme ve algılama platformlarında önemli bir mekanizma sağlar [25]. Bu hibrit sistemler, π -konjugasyon sistemleri üzerinden elektron transferini optimize ederek bant aralığı mühendisliği, kuantum verimliliği ve fotostabilite gibi parametrelerde iyileşmeler sunar. CdSeS QD-organik hibritleri, yenilenebilir enerji dönüşüm sistemlerinden biyofotonik

uygulamalara kadar geniş bir yelpazede yüksek performanslı malzemeler geliştirme potansiyeline sahiptir [29].



2. ŞALKONLAR

Şalkonlar, tüm bitkiler aleminde flavonoidlerin önde gelen kategorileri arasındadır. Şalkon terimi Yunanca bronz anlamına gelen chalcos isminden gelmektedir. Şalkonlar ilk olarak 1800'lü yılların sonlarında araştırma laboratuvarlarında sentezlenmiştir. Şalkon kimyası tüm dünyada kapsamlı bilimsel araştırmalara yol açmıştır. Doğal olarak var olan şalkonların 1910 yılına kadar bilimsel açıdan önemi aydınlatılamamıştır. Doğadan elde edilen şalkonlar çoğunlukla taç yaprağı renkleri olarak bulunur ve ayrıca çeşitli bitki ve botaniklerin öz odununda, yaprağında, kabuğunda, meyvesinde ve kökünde tespit edilmiştir. Şalkonlar benzil asetofenon olarak da adlandırılmaktadır [30].

Şalkonlar doğal kaynaklara sahip olan önemli bir bileşik sınıfıdır. Bitkiler bu kaynakların en zengin olan türü olarak yapılan araştırmalarda ilgi odağı olmuşlardır. Bu bileşikler anti-kanser, anti-inflamatuar, anti-diyabetik, kanser kemopreventif, anti-mikrobiyal ve anti-oksidant aktiviteler gibi tespit edilen önemli biyolojik özelliklere sahiptir [31].

Son yıllarda, çok hedefli ilaçlar, karmaşık kökenli ve ilaç direnciyle ilişkili hastalıklar için potansiyel tedavi seçenekleri olarak önem kazanmıştır. Geleneksel tek hedefli tedaviler hedef dışı etkileri en aza indirecek şekilde tasarlanmış olsa da, çoğu zaman birçok hastalığın çok yönlü doğasını tam olarak ele almakta başarısız olmaktadır [32]. Çok yönlü etken maddelere örnek; Fotodinamik terapide de oldukça etkin olan şalkonlu ftalosiyanın türevlilerinin fotosensitizer olarak kullanılması sonucu hem singlet oksijen üretilir hemde buradaki şalkonların α,β doymamış sistemleri meydana gelen tümörleri oluşturan damarların bozunmasını sağlayarak tümörün daha etkili olarak çift yönlü temizleme işleminin gerçekleşmesi sağlanır (Şekil 2.1.) [33].

Yük transferi (ICT) gibi floresans özelliklere sahip olan intramoleküler yapıları tipik şalkonların literatürde var olan çalışmalarında çok iyi fotofiziksel özellikler gösterdiği tespit edilmiş ve serum albümin tayininde başarılı şekilde kullanılmıştır. Şalkonların bu tayin işleminde kullanılmasının avantajları hem kolay elde edilişleri hemde maliyet açısından kârlı olmalarıdır [34].

Şalkonlar elektron aktarımını sağlayabilecek π -köprüsüne sahip olmaları ile güneş pili uygulamalarının gelişimine katkı sağlamaya aday bileşiklerdir. Sahip olunan aromatik π -köprüsü güneş ışığı absorpsiyonunu önemli derecede artırmaktadır. Şalkonların bulundurduğu π elektron sistemlerinin bitişik olmasının yanı sıra düzlemsel aromatik yapı bulundurması bu konudaki çalışmalarda kendini rakiplerinin bir adım ilerisinde olmasını sağlar [35].

Şalkon türevleri π -konjuge sistemlerinin bir ucunda elektron sağlayıcı bir donör grup ile diğer ucunda elektron çekiçi bir akseptör grup olması aprotik çözücüler tarafından desteklenen moleküller arası değişim transferiyle etkili kuantum verimlerine sahip olmakta ve floresans yoğunluğunda artmaktadır. Bu gibi kuantum çalışmalarında kullanılan şalkon bileşikleri moleküller arası değişim transferiyle canlı hücrelerde emisyon rengini değiştirerek organ, doku ve tümörlü hücrelerin gerçek zamanlı boyanması sonucu çeşitli hastalıklarda kullanılabilen floresans aktiviteleri sergilemektedir [36].

Organik boya duyarlı güneş pili hücrelerinde kullanılan bileşiğin şalkonlarda da olduğu gibi π -konjuge sistemine sahip olmaları fonksiyonel malzemelerde kullanımına olanak sağlamaktadır. Molekül içi yük transferinde (ICT) π -konjuge sisteminin bir ucunda elektron sağlayıcı bir donör grup ile diğer ucunda elektron çekiçi bir akseptör grup olması sayesinde fotodönüşüm verimliliği yüksek seviyelere ulaşması güneş pili ve benzer uygulamalar için kullanımında araştırmacılar tarafından tercih edilmesinin en önemli sebeplerinden biridir [37].



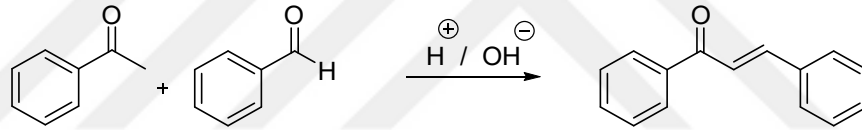
Şekil 2.1. Şalkonların genel yapısı, kaynakları ve çalışma alanları.

2.1. Şalkon Sentez Yöntemleri

Canlı organizmalar için önemli bir bileşik ve heterosiklik yapıdaki flavonoidlerin biyosentezinde önemli bir ara ürün olan şalkonlar, iki aromatik halkanın üç karbonlu α , β doymamış karbonil sistemi ile birbirine bağlandığı 1,3-difenil-2-propen-1-on türevi bileşiklerdir. Bu bileşikler uygun aldehit ve ketonların asit, baz veya başka katalizörler eşliğinde çapraz aldol kondenzasyonu ile sentezlenir [38].

2.1.1. Cross aldol kondenzasyonu (claisen-schmidt) ile şalkon sentezi

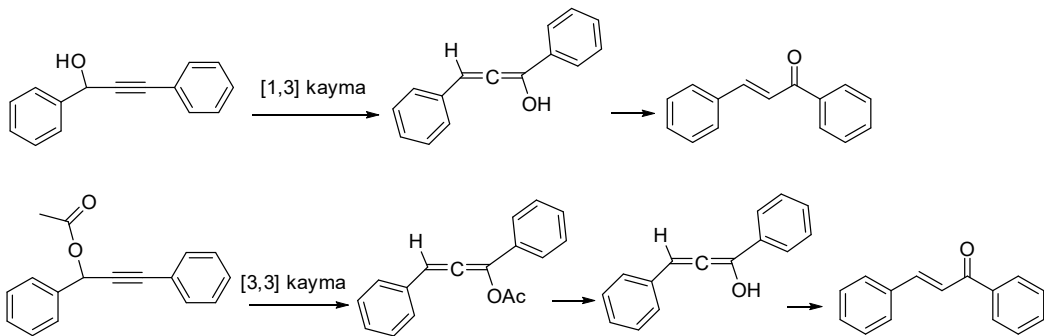
Şalkonların en etkili elde edilme yöntemlerinden olan aldehit ve ketonların kondenzasyonu sonucu gerçekleşen yan ürün oluşumunun çok az olduğu en verimli yöntem claisen-schmidt (Şekil 2.2) aldol kondenzasyonudur. Bu yöntemde literatürde kullanılan çeşitli asit, baz gibi katalizörlerin içerisinde LiOH.H₂O, K₂CO₃, NaOCH₃, KOH, NaOH, AlCl₃, Ba(OH)₂, HCl, H₃BO₃, CsOH- γ -Al₂O₃, 12-tungstofosforik asitin sezyum tuzları, H₅PMo₁₀, V₂O₄₀/SiO₂, SiO₂-H₃PO₄, B₂O₃-ZrO₂ ve silika-H₂SO₄ türleri mevcuttur [39].



Şekil 2.2. Cross aldol kondenzasyonu (claisen-schmidt) ile şalkon sentezi.

2.1.2. Meyer-schuster düzenlenmesi ile şalkon sentezi

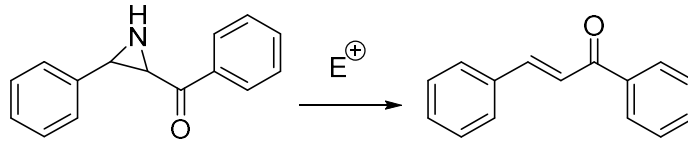
Bir diğer şalkon sentez yöntemi olan meyer-schuster düzenlenmesi propargil alkol veya asetat ve siklopropin gibi reaktantlar ile farklı bir mekanizma üzerinden bu bileşiklerin elde edilmesinin sağlanmasıyla araştırmacıların dikkatlerini üzerine çekmektedir (Şekil 2.3). Buradaki mekanizmada propargil alkoldeki hidroksi grubunun 1,3 kayması rupe düzenlenmesinde gerçekleşen reaksiyondan oldukça farklıdır [39].



Şekil 2.3. Meyer-schuster düzenlenmesi ile şalkon sentezi.

2.1.3. Aziridin deaminasyonu ile şalkon sentezi

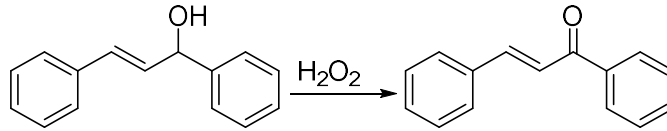
Bir amin grubu (-NH-) ve iki metilen grubundan (-CH₂-) oluşan üç üyeli organik heterosiklik yapı aziridini ihtiva eden fenil (3-fenilaziridin-2-il)metanondan amin grubunun çıkarılması ile şalkon sentezi gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.4). Aziridinin deaminasyonu N₂O₄ gibi yükseltgen bileşiklerin olduğu ortamlarda meydana gelmektedir. Bu yöntem pahalı reaktifler ve yüksek hazırlanış maliyetleri gibi dezavantajlara sahiptir [40].



Şekil 2.4. Aziridin deaminasyonu ile şalkon sentezi.

2.1.4. Benzil alkollerin oksidasyonu ile şalkon sentezi

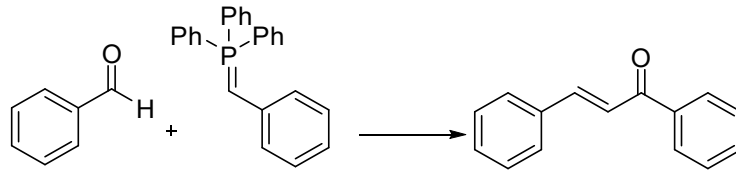
Şalkon sentezi için farklı uygulamalarda pratik bir yöntem olan benzilic alkollerin hidrojen peroksit yükseltgeyici ajanı gibi reaktiflerin ortamında alkollerin yükseltgenerek karbonil oluşturması hedef bileşiğin elde edilmesinde araştırmacılara çeşitli kolaylıklar sağlamaktadır (Şekil 2.5). Bu yöntem de belirli reaksiyonlar için avantaj sağlamasının yanında genel olarak kullanımı yaygın değildir [41].



Şekil 2.5. Benzil alkollerin oksidasyonu ile şalkon sentezi.

2.1.5. Wittig reaksiyonu ile şalkon sentezi

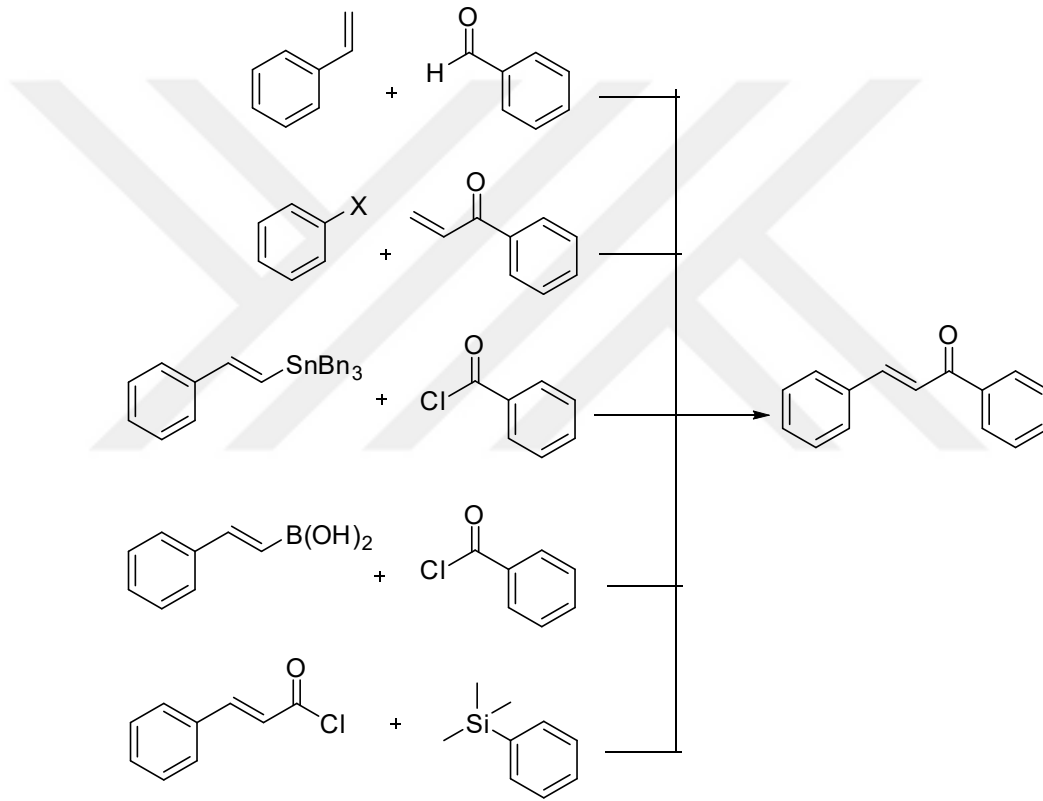
Diğer bir şalkon sentez yöntemi olan wittig reaksiyonu bir aldehit veya bir ketonun trifenil fosfonyum ylid bileşiği ile verdiği reaksiyon sonucu bir alken bileşiği vermesidir (Şekil 2.6). Buradaki trifenil fosfonyum ylid bileşiği reaksiyon sonucunda trifenilfosfin oksite dönüşerek reaksiyondan çıkmaktadır. Literatürde wittig reaksiyonu için çeşitli modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir [42].



Şekil 2.6. Wittig reaksiyonu ile şalkon sentezi.

2.1.6. Coupling reaksiyonları ile şalkon sentezi

Şalkonların sentezi için oksidatif ekleme, geçiş metalasyonu ve redüktif eliminasyon gibi yöntemlerle karbon karbon ve karbon hetero atom kovalent bağlarının oluşturulması sonucu hedef molekülün eldesinden ibarettir (Şekil 2.7) [39].

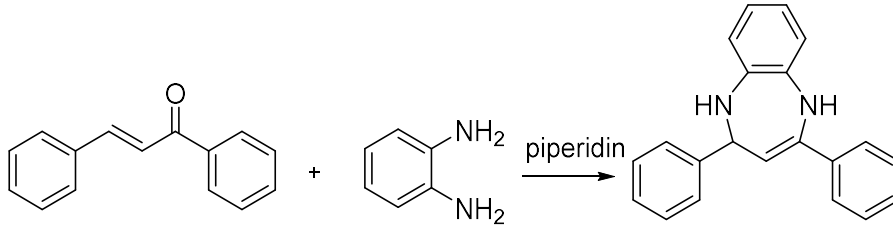


Şekil 2.7. Coupling reaksiyonları ile şalkon sentezi.

2.2. Şalkon Bileşiklerinin Reaksiyonları

2.2.1. O-fenilendiamin ile reaksiyonu

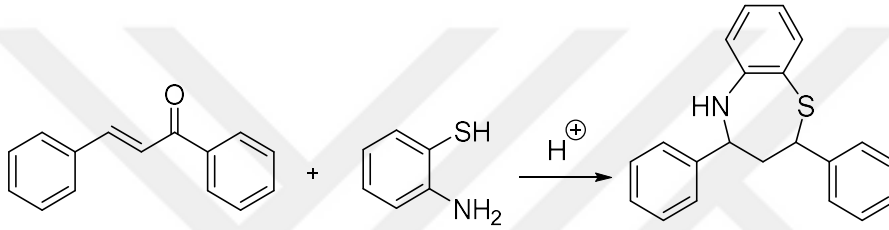
Şalkonları piperidin varlığında ortofenilendiamin ile reaksiyona sokulduklarında 2,4-difenil-1,5-benzodiazepin türevi bileşikler sentezlenmektedir (Şekil 2.8). Benzodiazepin türevi bileşiklerin sentezi için oldukça kullanışlı bir yöntem olarak literatürde yerini almıştır [43].



Şekil 2.8. Şalkonların o-fenilendiamin ile reaksiyonu.

2.2.2. 2-aminotiyofenol ile reaksiyonu

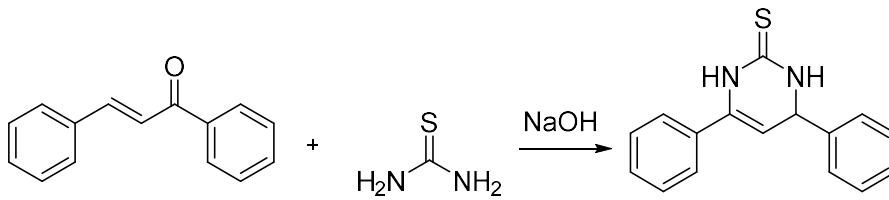
Bir şalkon türevi olan (E)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on ve 2-aminotiyofenol bileşikleri şalkonlardan benzotiyazepin elde edilmesi asidik reaksiyon koşullarında yüksek verimle gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.9) [44].



Şekil 2.9. Şalkonların 2-aminotiyofenol ile reaksiyonu.

2.2.3. Tiyoüre ile reaksiyonu

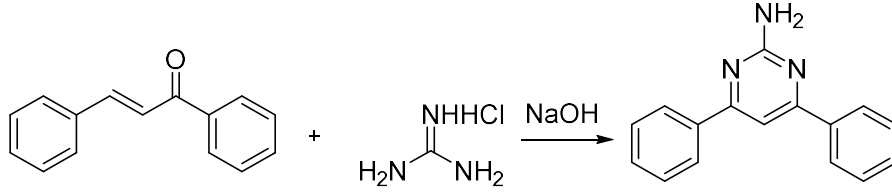
Şalkon türevleri tiyoüre gibi reaktiflerle etanol içerisinde sodyum hidroksit bazı ihtiva eden ortamda reaksiyona sokulduklarında 6-fenil-4-arilpirimidin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerinin sentezini ortalama bir verimle gerçekleştirilmiş olur (Şekil 2.10) [45].



Şekil 2.10. Şalkonların tiyoüre ile reaksiyonu.

2.2.4. Guanidin hidroklorik asit ile reaksiyonu

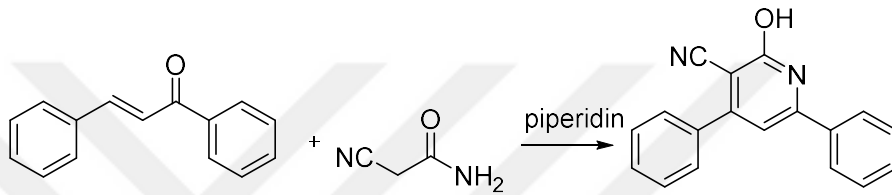
Bir başka özel reaksiyon olan şalkonlara guanidin türevlerinin katılmasına örnek etanol içerisinde sodyum hidroksit bazı eşliğinde guanidin hidroklorik asit ve şalkon türevlerini 80 °C'de reaksiyona sokulmasıyla amino pirimidin bileşiğinin türevleri elde edilmektedir (Şekil 2.11) [46].



Şekil 2.11. Şalkonların guanidin hidroklorik asit ile reaksiyonu.

2.2.5. 2-siyanoasetamit ile reaksiyonu

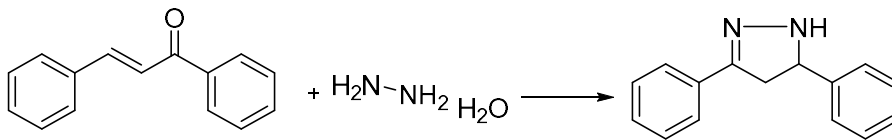
Şalkon türevleri 2-siyanoasetamit ile piperidin bazı varlığında etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmasıyla 6-(6-hidroksi-4,7-dimetoksibenzofuran-5-il)-4-(5-metilfuran-2-il)-3-sianopiridin türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.12) [47].



Şekil 2.12. Şalkonların 2-siyanoasetamit ile reaksiyonu.

2.2.6. Hidrazin hidrat ile reaksiyonu

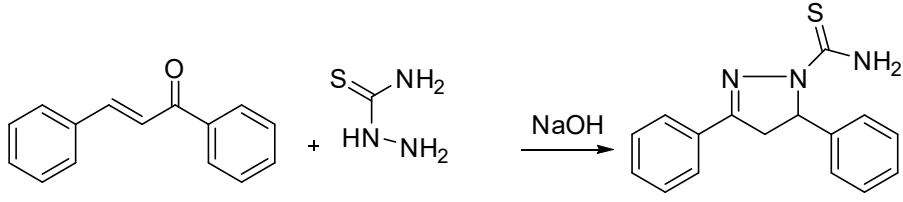
Etanol içerisinde hidrazin hidrat ile şalkon türevlerinin geri soğutucu altında kaynatılması reaksiyonu sonucu pirazolin türevi hetero halkalı sıklık bileşikler elde edilmiştir (Şekil 2.13) [48].



Şekil 2.13. Şalkonların hidrazin hidrat ile reaksiyonu.

2.2.7. Tiyosemikarbazit ile reaksiyonu

Tiyosemikarbazit şalkon türevleri ile sodyum hidroksit bazı eşliğinde saf etanol içerisinde 7 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılması sonucu 4,5-dihidro1H-pirazol-1-karbotiyoamit türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.14) [49].

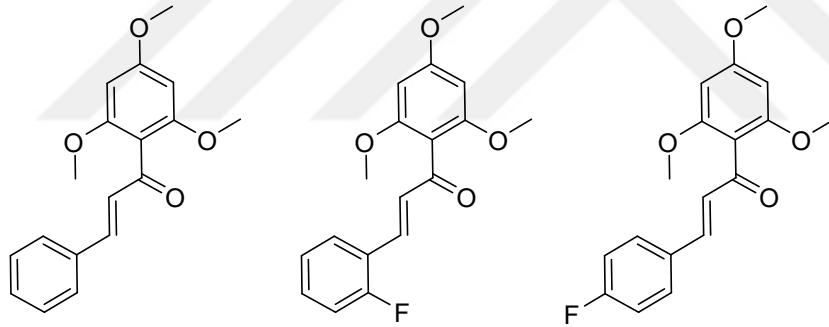


Şekil 2.14. Şalkonların tiyosemikarbazit ile reaksiyonu.

2.3. Şalkon Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri

2.3.1. Şalkon türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri

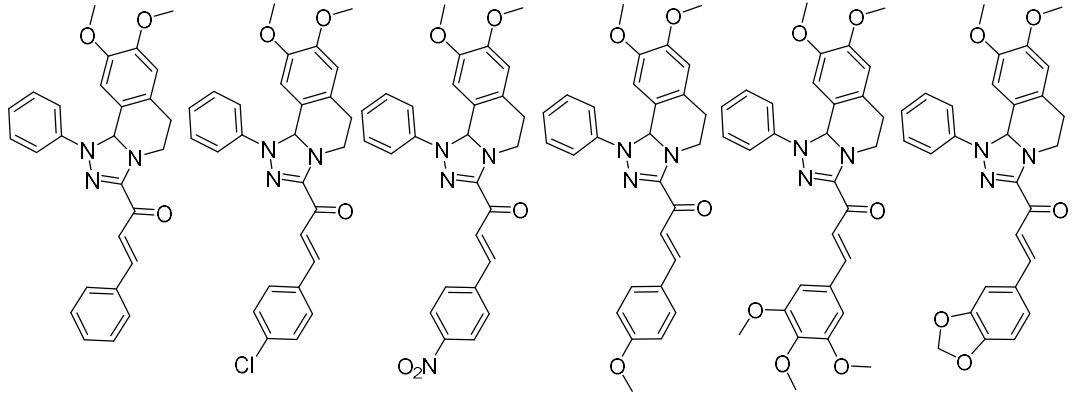
Enfeksiyonların tedavi edilmesinde kullanılan antibiyotikler insanlar ve hayvanların rahatsızlıklarında bakterilerin neden olduğu problemlerin giderilmesini sağlayan ilaçlardır. Bakterilerin üremelerini ve büyümelerini engelleyerek yok olmalarını sağlayan bu ajanlar canlılar için hayati öneme sahiptir [50]. Literatüre kazandırılmış olan bazı şalkonlar mycobacterium tuberculosis bakterileri için antitüberküler aktivite göstermenin yanında ayrıyetten mantar türleri ve patojenik bakteriler içinde oldukça etkili antimikrobiyal aktiviteler göstermiştir (Şekil 2.15) [51].



Şekil 2.15. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı şalkonlar.

2.3.2. Şalkon türevlerinin antikanser aktiviteleri

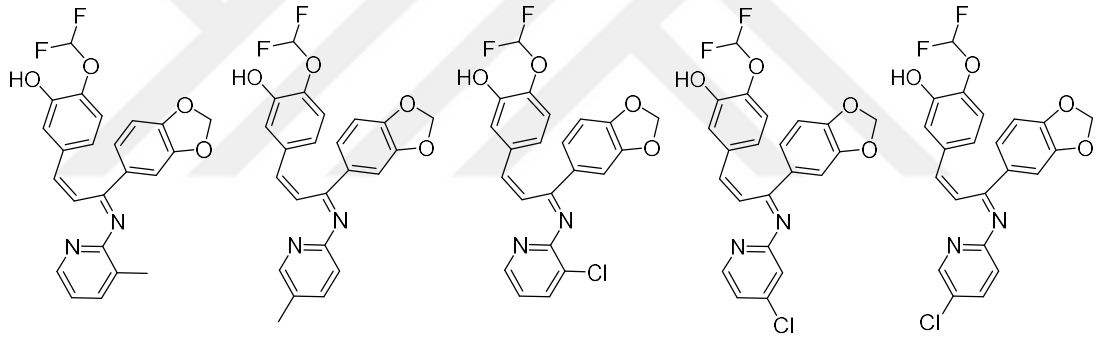
Izokinolin türevi şalkonların yapılan bir biyolojik aktivite incelemesinde meme kanserine karşı göstermiş olduğu antikanser aktivitesi araştırılmıştır. Bulguların meme kanseri üzerine şalkon türlerinin antikanser aktiviteye sahip oldukları tespit edilmiştir (Şekil 2.16) [52].



Şekil 2.16. Antikanser aktiviteler gösteren bazı şalkonlar.

2.3.3. Şalkon türevlerinin antidiyabet aktiviteleri

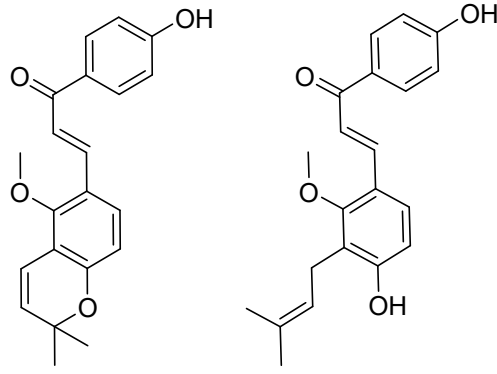
Şalkonların farklı bir türevi olan şalkoniminler göstermiş olduğu α -amilaz inhibisyon aktivitesi neticesinde kayda değer antidiyabetik aktiviteler sahip olduğu görülmüştür. Gerçekleştirilen çalışmadaki şalkonimin türevleri bu moleküllere birer örnektir (Şekil 2.17) [53].



Şekil 2.17. Antidiyabet aktiviteler gösteren bazı şalkonlar.

2.3.4. Şalkon türevlerinin antioksidan aktiviteleri

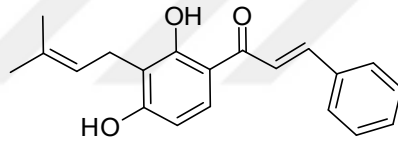
Araştırmacılar yapmış oldukları başka bir çalışmada şalkonların yeni bir serisini glycyglabron türevlerini elde ederek bu ürünlerin antioksidan etkinliklerinin araştırılması çalışmasını gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.18) [54].



Şekil 2.18. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı şalkonlar.

2.3.5. Şalkon türevlerinin antihipertansiyon aktiviteleri

Şalkon türevleri çoğu biyolojik alanda etkili sonuçlar verdiği gibi yapılan biyolojik çalışmaların bir diğerinde dihidrospinoşalkon türevleri şalkon türevlerinin kanserli hücreleri besleyen damarları bozucu etkisine benzer farklı modifiye edilmeleri sonucu damarlardaki düz kasların gevşemelerini sağlayarak damarın genişlemesini ve basıncın düşmesine katkıda bulunurlar. Bunun neticesi olarak hipertansiyona karşı oldukça etkili olduklarını ortaya koymuşlardır (Şekil 2.19) [55].



Şekil 2.19. Antihipertansiyon aktiviteler gösteren bir şalkon türevi.

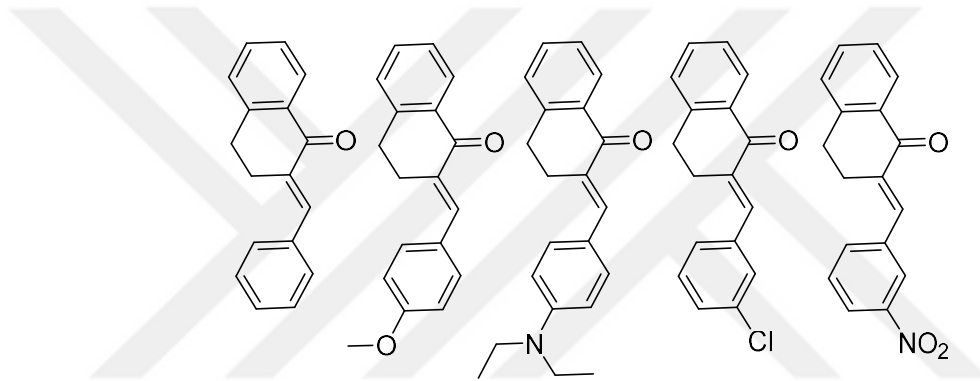
2.4. α -Tetralon Temelli Karbazol İndol Fenotiyazin İçeren Şalkon Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri

α -Tetralon temelli karbazol, indol ve fenotiyazinli şalkon bileşikleri literatürde biyolojik çalışmaları oldukça kısıtlı olduğu görülmektedir. Fakat bu yapılara sahip olan doğal veya sentetik kaynaklı bileşikler canlıların yaşam kalitesini artırmak için oldukça etkilidir. Bu moleküllerin sahip oldukları çok değerli biyolojik etkilerini günümüze kadar yapılmış olan bilimsel araştırmaların ortaya koyduğu biyolojik aktivite çalışmalarında göstermiştir.

2.4.1. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren şalkon türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri

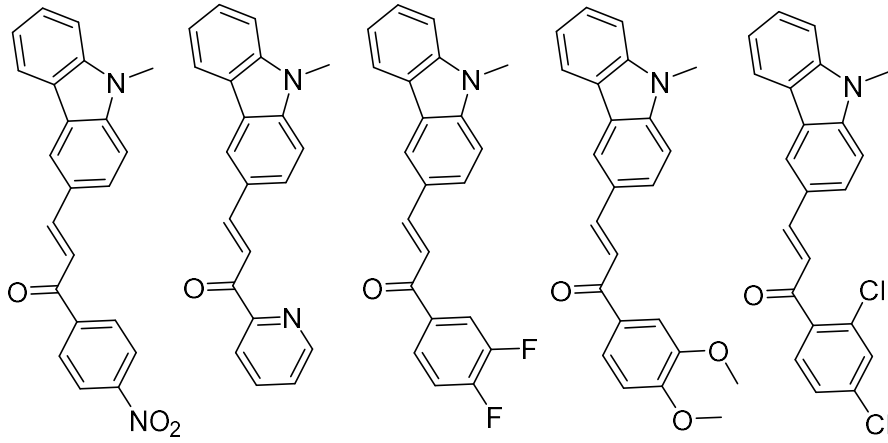
Tetralonlar, alternatif olarak 3,4-dihidro-2H-naftalen-on olarak da adlandırılırlar ve önemli biyolojik aktiviteleriyle tanınan çok önemli bir bileşik sınıfını temsil ederler. Bunlar arasında, birkaç türev kayda değer farmakolojik potansiyeller göstermiştir.

Özellikle, 2-benziliden-1-tetralon sınıfı bileşikler, nörodejeneratif bozukluklar bağlamında umut verici adenosin reseptör antagonistleri olarak ortaya çıkmıştır. Yapısal olarak, bisiklik benzofüzyonlu halka sistemlerinden oluşurlar ve auronlar ve izoflavonlarla yapısal benzerlikler gösterirler [56]. Yapılan bir araştırmada sentezlenen tetralon türevli şalkonların antimikrobiyal özellik olarak bakteriyel etkinlikleri hem gram pozitif (*Bacillus subtilis* ve *Staphylococcus aureus*) hem de gram negatif bakteriler (*Klebsiella pneumoniae* ve *Shigella flexneri*) için incelenmiştir. Bileşiklerin düşük konsantrasyonlarda en çok aktivite gösterdiği ve bakteriyel büyümede maksimum inhibisyon gerçekleşmiştir. Çalışılan moleküller arasında da nitro-süstitüe ve ardından kloro-süstitüe tetralon türevli şalkonlarda en iyi inhibisyon sağlandığı tespit edilmiştir (Şekil 2.20) [57].



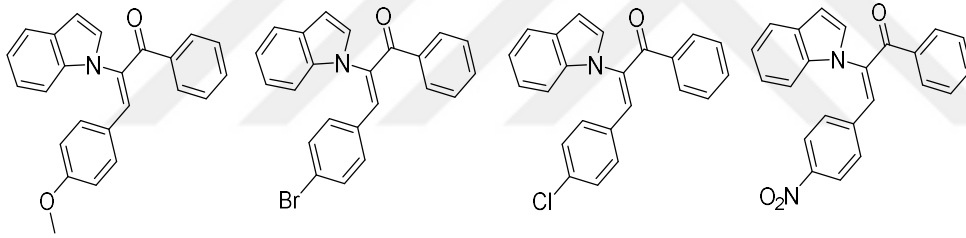
Şekil 2.20. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı α -tetralon türevli şalkonlar.

Karbazol türevli şalkon bileşiklerinin antimikrobiyal çalışmalarına örnek olarak bir bilimsel araştırmada sentezlenen moleküllerin ADME çalışmaları ile birlikte antimikrobiyal çalışmaları da gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.21). Sonuçlar karbazol türevli bileşiklerin biyolojik etkinlik açısından oldukça önemli olduklarının bir diğer kanıtı olduğunu göstermektedir [58].



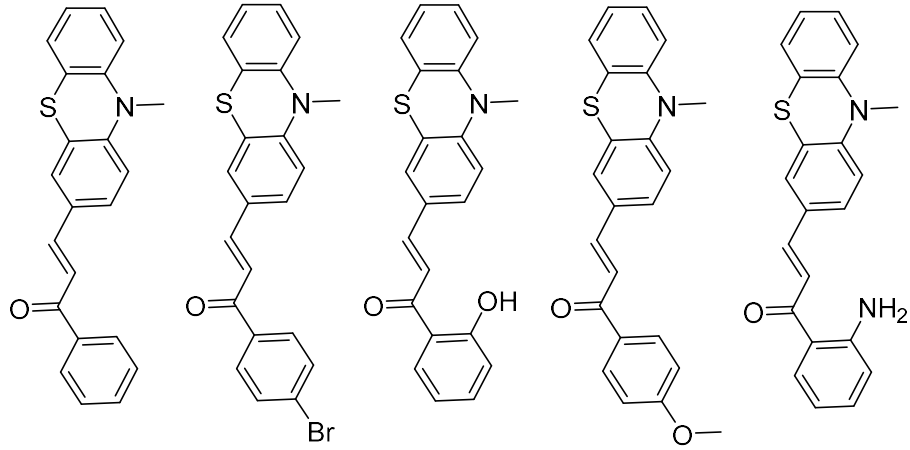
Şekil 2.21. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı karbazol türevli şalkonlar.

Şalkonların bir diğer önemli türevlerinden olan indol içeren yapıya sahip moleküllerin sentezi bilimsel bir araştırmada gerçekleştirilmiş ve bu bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri açısından etkinlikleri tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda bakterilere karşı oldukça etkili sonuçlar tespit edilmesinin yanında mantarlara karşıda oldukça mükemmel sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 2.22) [59].



Şekil 2.22. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı indol türevli şalkonlar.

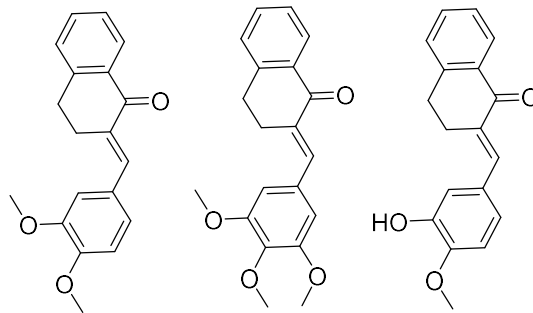
Fenotiyazin içeren şalkon türevleri antimikrobiyal alanda yapılan bir çalışmada önemli sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Gram⁺ olarak *S. aureus* (MTCC 3381), *B. cereus* (MTCC 8372) ve *P. aeruginosa* (MTCC 2295) olmak üzere 3 adet ve Gram⁻ olarak *E. coli* (MTCC 1302) ve *K. pneumonia* (MTCC 3384) 2 adet olmak üzere bakteriler ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Agar kuyu difüzyon yöntemi 25, 50 µg/mL konsantrasyonlarda kullanılarak bileşiklerin bakterilere karşı test işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bileşikler yapılarına bağlı olarak başta fenilli olmak üzere ikinci sırada da bromo sübstitüe bileşik bakteriler üzerinde en iyi inhibisyon değerlerine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 2.23) [60].



Şekil 2.23. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı karbazol türevli şalkonlar.

2.4.2. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren şalkon türevlerinin antikanser aktiviteleri

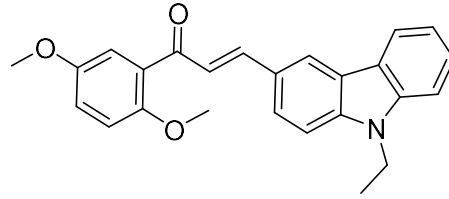
Tetralon temelli üç yeni metoksi süstitüe şalkon türevi bileşikler bir kanser aktivite çalışması için sentezlendi. Ardından bu moleküllerin MCF-7 hücrelerine karşı yapılan çalışmalarda antikanser aktivite değerlerinin tespit çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan biyolojik çalışmalar sonucunda sentezlenen üç bileşiğinde üstün aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Şekil 2.24). Trimetoksili türev üç bileşik arasında MCF-7 hücresinde en iyi etkiye sahip olanıdır. Bu bileşik 15.6 μ g/mL konsantrasyonda %47.77 hücre inhibisyon oranı göstermiştir. Sitotoksosite çalışmasından, IC₅₀ değerlerine göre sentezlenen bileşikler vero hücre hattı üzerinde 1000 μ g/mL'nin (örnek konsantrasyonu) ötesinde bile toksik değildir. [61].



Şekil 2.24. Meyer-schuster düzenlenmesi ile şalkon sentezi.

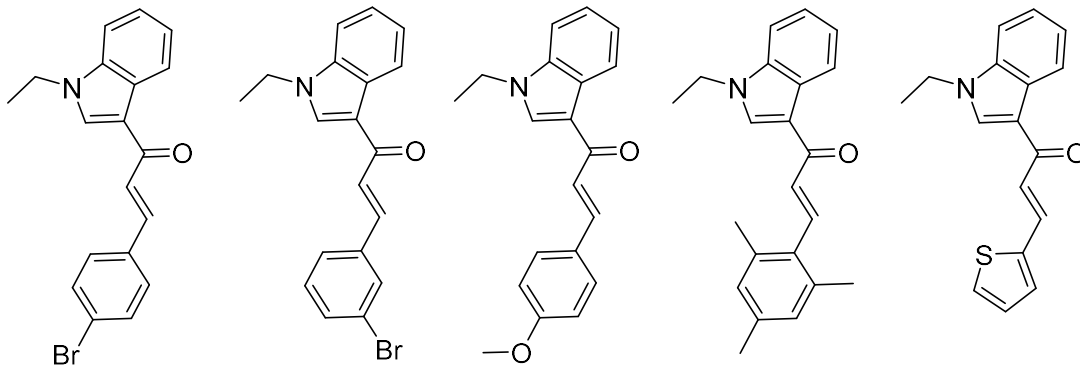
Hem doğal hem de sentetik ürünler gibi biyolojik olarak aktif birçok bileşikte anahtar yapısal motiflerden karbazol iskeletli yapılar uzun süredir antikanser ilaç olarak kullanılmaktadır. [(E)-3(9-etil-9H-karbazol-3-il)-1-(2,5-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on] şalkon içeren karbazol türevi bileşiğin Tayvan'ın Taichung şehrinde ÇinTıp

Üniversitesinin Eczacılık Bölümü laboratuvarında sentezi gerçekleştirilerek antikanser çalışmaları yürütülmüştür (Şekil 2.25) [62].



Şekil 2.25. Antikanser aktiviteler gösteren karbazol türevli bir şalkon bileşiği.

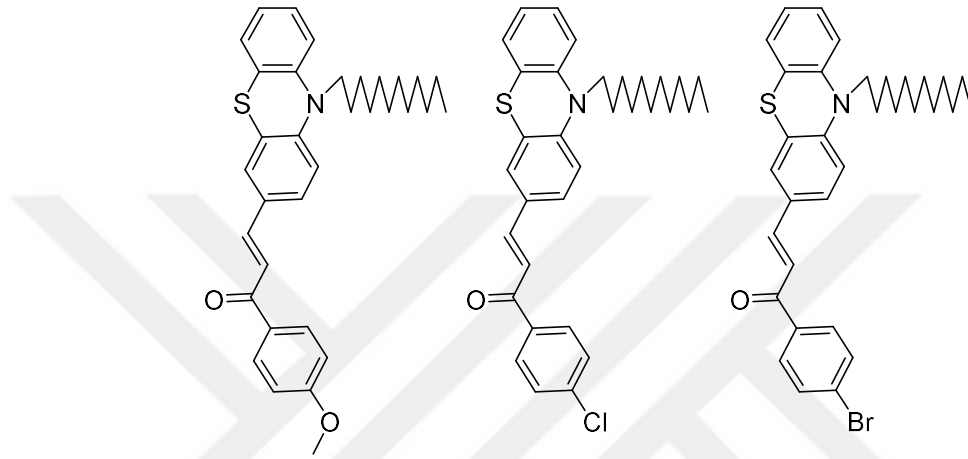
Bir kanser aktivitesi çalışmasında sentezlenen indol tabanlı şalkon türevi bileşikler yedi farklı kanser hücrelerine karşı etkileri gözlemlenmiştir. Bunlar ER-pozitif MCF-7 ve üçlü negatif MDA-MB-231 meme kanseri hücreleri, karaciğer kanseri (HepG2 ve HuH-7), prostat kanseri (PC-3), kolon kanseri (HCT-116) ve ağız kanseri (SAS) hücre hatlarından oluşmaktadır. Üçlü negatif meme kanseri hücreleri (MDA-MB-231) test edilen brom, metoksi, metil sübstitüe ve tiyofen türevli bileşikler IC_{50} değerlerinin 13 ila 19 μ M arasında değiştiği ER-pozitif meme kanseri hücre hattına (MCF-7) göre daha etkili olduğu tespit edildi. Bu değer sisplatin (15 μ M) ile karşılaştırılabilir. 3-Brom, 2,4,6-Trimetil sübstitüe ve tiyofen türevli bileşikler (Şekil 2.26), her iki karaciğer kanseri hücre hattına karşı aktif olan sisplatinin aksine, diğer hepatosellüler karsinom hücre hattına (HuH-7) karşı olmayan ve yalnızca HepG2'ye karşı orta düzeyde antikanser aktivite göstermiştir. 4-Metoksi ve 2,4,6-Trimetil sübstitüe bileşikleri oral, prostat veya kolon kanseri hücre hatlarına karşı sitotoksik aktivite göstermemiştir [63].



Şekil 2.26. Antikanser aktiviteler gösteren indol türevli bazı şalkonlar.

Şalkon bazlı fenotiyazin türevlerinin in vitro büyüme inhibitör aktivitesi iki karşı hücre hattına (insan meme kanseri hücre hattı MCF-7 hücreleri ve insan hepatosellüler

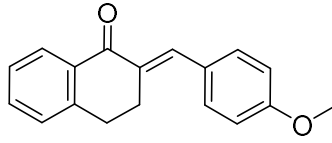
karsinom HepG-2 hücreleri) karşı değerlendirilmiş ve MTT (metiltiazol-tetrazolyum) kolorimetrik testini takiben aynı koşullar altında iyi bilinen antikanser standart ilaçlar sisplatin ve doksorubisin ile karşılaştırılmıştır. Tüm bileşiklerin her iki kanser hücre hattına karşı konsantrasyona bağlı inhibitör aktiviteye sahip olduğunu ve sisplatin ile karşılaştırılabilir olduğunu göstermektedir. Sentezlenen şalkonların sisplatin ile karşılaştırıldığında yapısal olarak bağımlı potansiyel antikanser aktiviteleri ortaya koyduğu görülmektedir (Şekil 2.27) [64].



Şekil 2.27. Antikanser aktiviteler gösteren fenotiyazin türevli bazı şalkonlar.

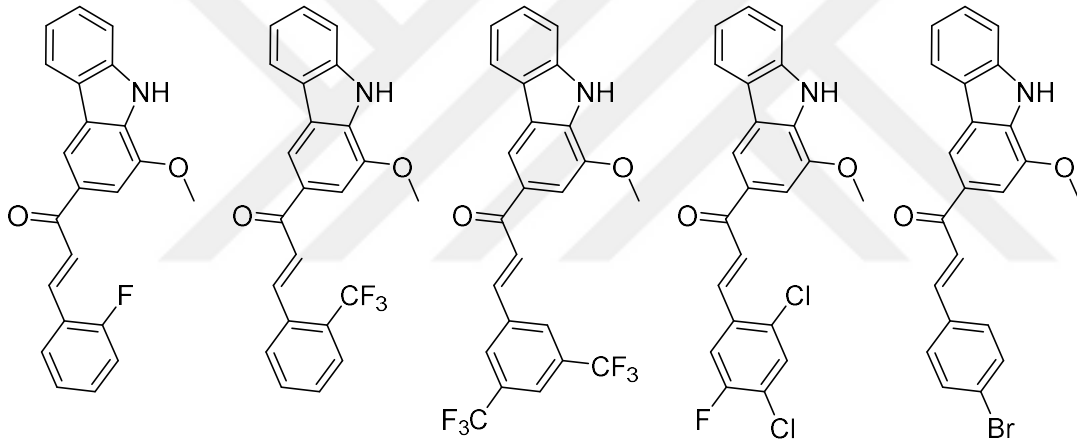
2.4.3. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren şalkon türevlerinin antidiyabet aktiviteleri

Diyabet hastalığı glikozun ortamdan uzaklaştırılma yollarında bir problem olmasından kaynaklanır. Bu problemin ortadan kalkması için sistemin işleyişinde önemli olan enzimlerin aktivitesini etkileyecek ilaç etken maddeler sorumlu bölgelere iletilmelidir. Glikoz sorbitole dönüşümünde fosforile edilmemiş glukozun uzaklaştırılması için poliol yolunda aldoz redüktaz enziminin görevli olması buna bir örnektir. Glukoz yolundaki sorbitol birikimi ve redoks dengesizliği katarakt, betik komplikasyonlar, çeşitli kardiyovasküler rahatsızlıklar, konjestif kalp yetmezliği, kardiyak hipertrofi, miyokardiyal iskemi gibi rahatsızlıklar sonucu organ hasarlarına yol açmaktadır. Ayrıca birkaç kanser türü üzerine glikoz sisteminin çalışmasındaki problemlerin etkili olduğu düşünülmektedir [65]. Bu sistemin çalışmasına katkı sağlayabilecek olan şalkonlarda α -tetralon ihtiva eden yapıya sahip bir bileşik antidiyabetik analizi α -amilaz inhibisyon tekniği ile bir araştırmada sentezi gerçekleştirilen metoksi türevli şalkon bileşiği (Şekil 2.28) standart Acarbose'un beş farklı konsantrasyondaki (10, 25, 50, 125 ve 250 $\mu\text{g/mL}$) antidiyabetik aktivite değeri ölçümleri gerçekleştirilmiştir [66].



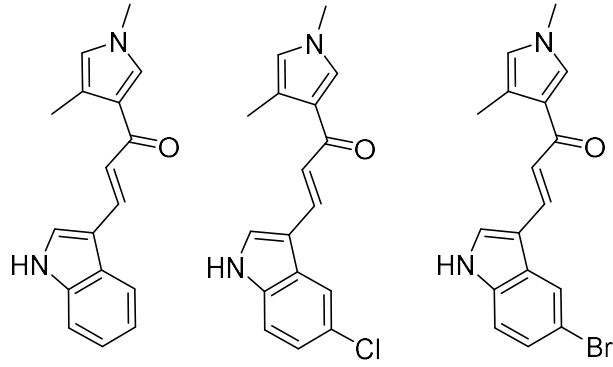
Şekil 2.28. Antidiyabet aktiviteler gösteren α -tetralon türevli bir şalkon.

Mevcut araştırmada, karbazol türevi olan yeni murrayanın-şalkon hibritlerinin %6,27-30,87 aralığında hipoglisemik üretme potansiyelinin üzerinde durulmuştur. Çalışmadan, ikame pozisyonlarının ve sayılarının antidiyabetik aktivite sergilemede yoğun bir rol oynadığı kanıtlanmıştır. Para ve meta pozisyonlarındaki elektrofilik halojen süstitüentleri orto pozisyonundakilere kıyasla daha üstün bir biyolojik aktivite göstermişlerdir (Şekil 2.29). Bununla birlikte, bu çalışmadan çok iyi tanımlanmış bir yapı-aktivite ilişkisi (SAR) çıkarılamaz. Yine de, sentezlenen ilaçların tam etki mekanizmalarını aydınlatmak için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır [67].



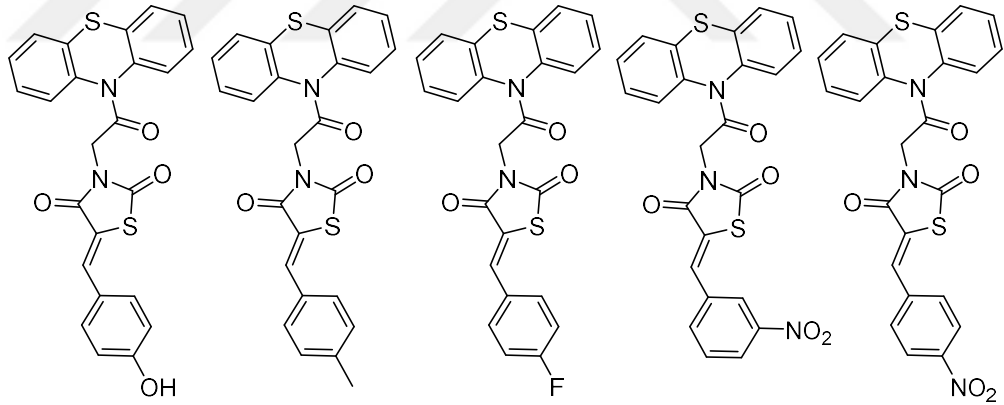
Şekil 2.29. Antidiyabet aktiviteler gösteren karbazol türevli bazı şalkonlar.

İndol ve farklı farmakoforlara sahip 25 şalkonun sentezi gerçekleştirilen bir bioaktivite çalışmasında moleküllerin çeşitli aktivite araştırmaları yanında antidiyabetik çalışmaları da gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.30). Tüm şalkon analogları önemli antiasetilkolinesteraz potansiyeline, α -glukozidaz ve α -amilaza karşı antidiyabetik potansiyele sahip oldukları yapılan çalışmalar neticesinde tespit edilmiştir [68].



Şekil 2.30. Antidiyabet aktiviteler gösteren indol türevli bazı şalkonlar.

Geliştirilen fenotiyazin türevli şalkon bileşiklerinin (Şekil 2.31) antidiyabetik etkinliği α -amilaz inhibisyon tekniği kullanılarak 3, 5, di-nitro salisilik asit (DNS) yöntemi ile test edilmiştir. Standart olarak akarboz kullanılmıştır. Test edilen bileşikler, akarboz (101.7 ± 2.0) μ M ile karşılaştırıldığında (83.7 ± 2) - (60.8 ± 2) μ M aralığında IC_{50} değerleri ile dikkate değer bir α -amilaz inhibitör aktivitesi sergilemişlerdir. Elde edilen veriler, tiyazolidin-2,4-dion'a bağlı fenil halkası üzerinde elektron çeken gruplar taşıyan bileşiklerin, elektron veren gruplara kıyasla önemli bir α -amilaz inhibitör etkinliği sergilediğini göstermiştir [68].

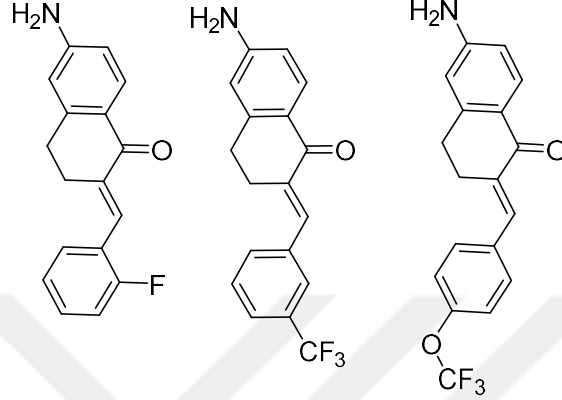


Şekil 2.31. Antidiyabet aktiviteler gösteren fenotiyazin türevli bazı şalkonlar.

2.4.4. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren şalkon türevlerinin antioksidan aktiviteleri

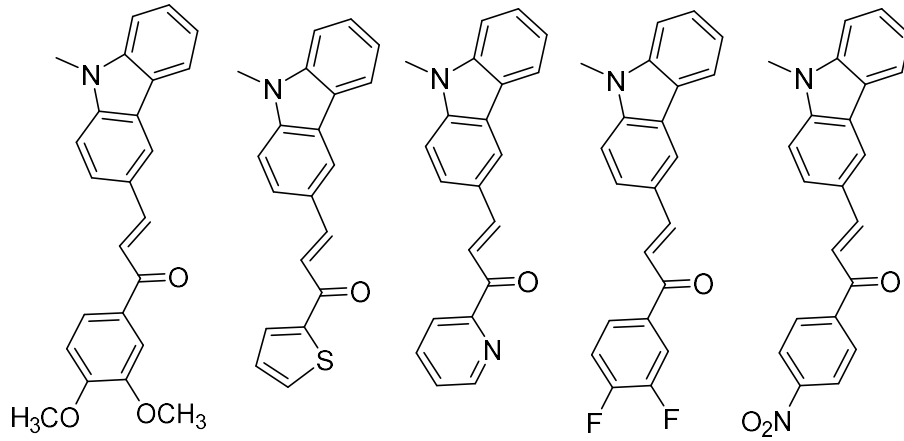
Otuz iki halojenli 1-tetralon ve 6-amino-1-tetralon şalkon türevlerinin tasarımı ve sentezi Claisen-Schmidt kondenzasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilen (Şekil 2.32) bir antioksidan çalışmada LPS ile uyarılan RAW 264.7 makrofajlarında ROS üretimine karşı inhibitör etkileri açısından incelenmiştir. Amino grubunun 1-tetralon iskeletine eklenmesi sonucu oluşan yapı ile 1-tetralon şalkonlar kıyaslandığında inhibitör gücü büyük ölçüde arttığı gözlenmiştir. Sentezlenen bileşikler arasında, o-florobenziliden

ile birlikte 6-amino-1-tetralon iskeletinden oluşan bileşik $0.25 \pm 0.13 \mu\text{M}$ IC_{50} değeri ile en güçlü ROS inhibitör etkisini göstermiştir. SAR analizi, 1-tetralon şalkonların 6. pozisyonundaki amino kısmının, LPS ile uyarılan RAW 264.7 makrofajlarında tek başına 1-tetralon şalkonlar tarafından sergilenenlerden daha yüksek ROS inhibitör gücü uygulamada önemli bir role sahip olduğunu ortaya koymuştur [69].



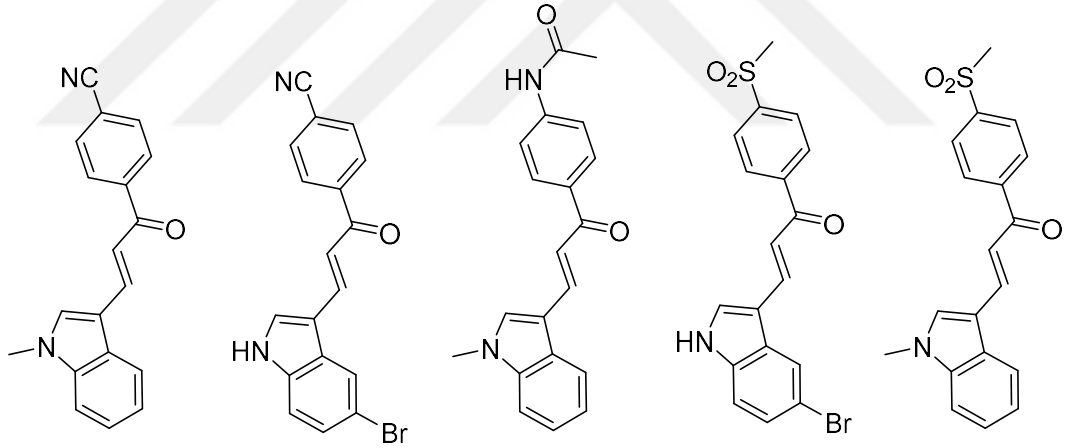
Şekil 2.32. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı α -tetralon türevli şalkonlar.

Bir çalışmada sentezlenen karbazol türevli şalkonlardan oluşan tüm bileşikler (Şekil 2.33) DPPH radikal süpürme aktivitesi açısından değerlendirilmiştir. DPPH radikal süpürme yöntemi antioksidan aktiviteyi belirlemek için iyi bilinen bir yöntemdir. Test edilen şalkonların bir kısmı standart askorbik asit (%95,76) ile karşılaştırıldığında iyi radikal süpürme aktivitesi (%89,53-%82,30) göstermişlerdir. Diğer bir kısım bileşikler ise orta düzeyde DPPH radikal süpürme aktivitesi (%79.03-%70.76) göstermişlerdir. Yapı aktivite ilişkisi (SAR) çalışması, asetofenon aromatik halkası üzerindeki elektron çeken sübstitüentlerin DPPH radikali süpürme aktivitesini artırdığını, elektron veren sübstitüentlerin ise genelde aktiviteyi azalttığını ortaya koymaktadır. Aromatik asetofenon halkasının heteroaromatik halka ile değiştirilmesi DPPH radikal süpürme aktivitesini artırmaktadır [58].



Şekil 2.33. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı karbazol türevli şalkonlar.

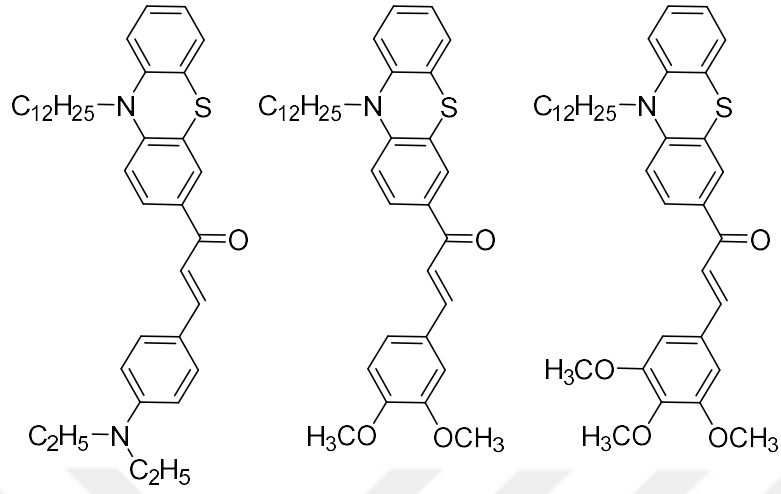
Antioksidan aktivitesi araştırması gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, yeni indol bazlı şalkon türevleri sentezlenmiş (Şekil 2.34) olup antioksidan aktiviteleri başta olmak üzere diğer bazı biyoaktivite çalışmaları gerçekleştirilmesi sonucu önemli bulgular elde edilmiştir. CCK-8 deneyi, tüm bileşiklerin NIH/3T3 fare embriyonik fibroblast hücrelerine karşı sitotoksik etkilerini belirlemek için gerçekleştirilmiştir [70].



Şekil 2.34. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı indol türevli şalkonlar.

Fenotiyazinin antioksidan aktivite açısından önemini yapılan bir çalışmada sentezlenen fenotiyazin türevi şalkon bileşikler (Şekil 2.35) için aynı konsantrasyonda gallik asit ve askorbik asit ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Test edilen bileşiklerin antioksidan aktivitelerinin gallik asitten daha düşük olduğu ancak askorbik asite daha yakın olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, test edilen bileşiklerin antioksidan olarak aktivitesinin aril halkasına hafifçe bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma bu bileşik sınıfının antioksidan gücünün esas olarak fenotiyazin halkasından kaynaklandığını göstermektedir. Bu sonuç, daha önce bildirilen alkillenmemiş

fenotiyazin temelli şalkon türevleri için benzer kimyasal antioksidan aktiviteler ile uyumlu olduğunu göstermektedir [64].



Şekil 2.35. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı fenotiyazin türevli şalkonlar.

3. KINAZOLİNLER

Organik kimyanın önemli bir bileşik sınıfı olan heterosiklik bileşikler biyoaktivite etkilerinin yüksek olması nedeni ile tıbbi kimyanın önemli bir unsurudur. Bu bileşikler bir çok doğal üründe bulunmasının yanında biyolojik olarak aktif olan bileşikler, biyomoleküller ve çoğu vitaminde mevcuttur [71]. Heterosiklik bileşiklerin azot içeren sınıfının biyoaktivite etkinliğinde özel bir yere sahip oldukları göstermelerinin yanında; DNA, RNA ve antijenler gibi canlıların önemli bileşenlerinin yapı taşlarını oluşturduğu için ayrıca bir öneme sahiptir [72]. Heteroatom içeren bileşikler bunlara bağlı olan grupların yanında ortaklanmamış elektronları sayesinde enzimlerle etkileşerek canlıların metabolik işleyişlerine müdahil olur ve problem oluşturan enzimlerin devre dışı bırakılmasında, metabolik işleyiş sorununun çözümünün sağlanmasında etkili olurlar [73]. 1869 yılında Griess ilk kinazolin türevi olan 2-siyano-3,4-dihidro-4-oksokinazolini, siyanojenlerin antranilik asit ile reaksiyonu sonucu hazırlamıştır. Bisiklik ürün bisiyanoamido benzoil olarak adlandırıldı ve 1885 yılına kadar bu isim kullanıldı. Bir dizi biyolojik olarak aktif bileşik ve ilaç molekülünde kinazolin çekirdeği temel bir yapı olarak kullanılmıştır ve yeni çalışmalarda da artan ilgiyle kullanılmaya devam etmektedir. Antimikrobiyal, antimalaryal, antiinflamatuvar, antikonvülsan, antihipertansif, antioksidan, antiviral, antiHIV ve antikanser içeren geniş farmakolojik aktivite yelpazeleri nedeniyle, kinazolin ve türevleri biyologların ve tıbbi kimyagerlerin dikkatini çekmiştir [74].

HOMO ve LUMO enerjileri ve moleküllerin diğer teorik hesaplama sonuçları bileşiklerin elektronik çalışmaları (floresans, güneş pili hücresi verimliliği, kuantum çalışmaları vb.) başta olmak üzere biyoaktivite çalışmalarındaki sonuçlar hakkında da ön tahminler araştırmacılara sunmaktadır. Çünkü molekülün sahip olduğu enerji miktarı molekülün etkinliği konusunda bilgi vermektedir. Enerjisi düşük olan bir molekülün etkin sonuçlar vermesi ön görülmemektedir [75]. Moleküllerin HOMO parametresi için hesaplanan enerji miktarlarında en çok pozitif değere sahip olan molekülün aktivitesinin diğer moleküllere göre daha yüksek olduğu söylenmektedir. Öte yandan, moleküllerin LUMO parametresinin en negatif sayısal değerine sahip molekülün diğer moleküllerden daha yüksek aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir

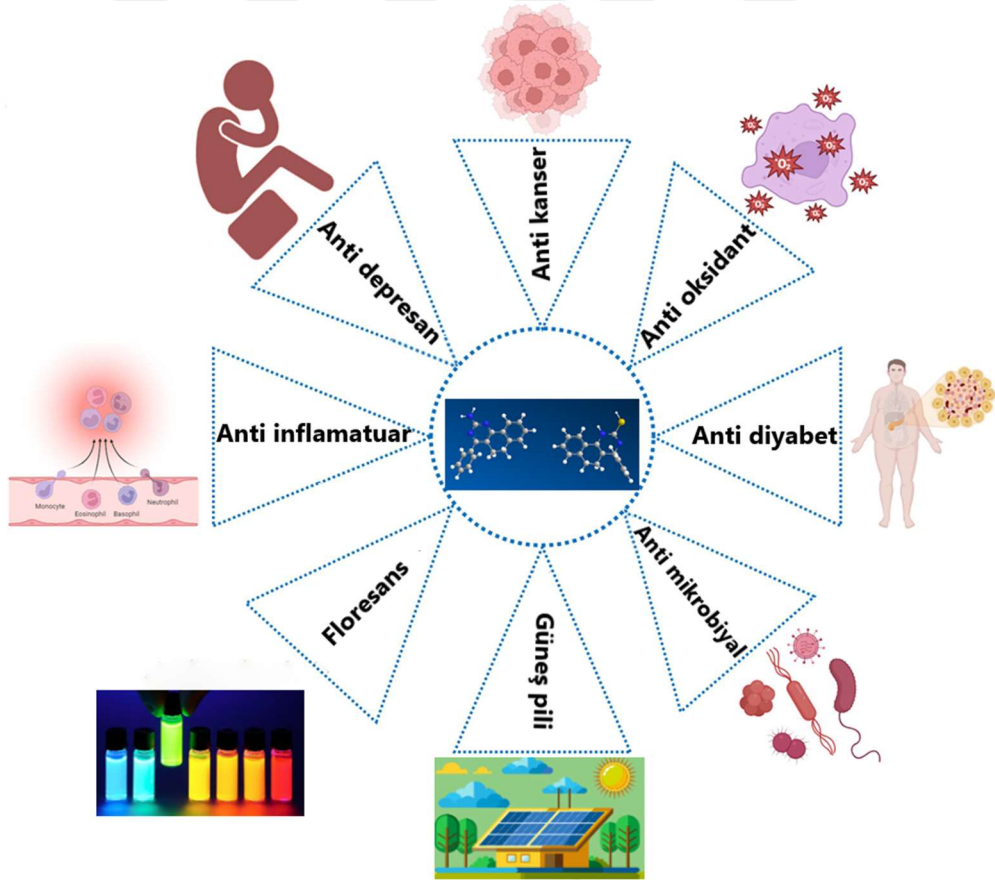
[76]. Fotokimya ve fotodinamik tedaviler, kanserlerin tedavisi için minimum düzeyde incitici yaklaşımlar ve antibiyotiklere karşı bakteriyel dirençle mücadele için güçlü silahlardır. Sentetik ve doğal olarak oluşan kinazolin ve kinazolinonlar ayrıcalıklı antikanser ve antibakteriyel ajanlar olarak kabul edilir ve bunlardan birkaçı ticari olarak mevcut ilaçlar olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca kinazolin türevli bileşiklerin, düşük konsantrasyonlarda, zamana ve konsantrasyona bağlı üstelik pH'dan bağımsız olarak çok etkili DNA fotokırıcıları olduğu kanıtlanmıştır. Reaktif oksijen türlerinin katılımı kinazolin türevlerinin süstitüsyon gruplarına göre değışkenlikler göstermektedir. Bu gibi nedenlerle, uygun şekilde ikame edilmiş bazı kinazolin ve bunların türevleri kinazolinonlar, umut verici biyoteknolojik uygulamaların geliştirilmesi ile yeni fotokimya ve fotodinamik terapötikler için yenilikçi öncü fotosensitizerler olarak hizmet edebilir [77].

Bir kinazolin türevi olan kinazolinon halkası, birçok sentetik kimyasallar için ana yapı taşıdır. Doğal kaynaklardan elde edilen ilaçlar ve kinazolinon alkaloidleri, mükemmel biyouyumluluğu temsil eder. Buna ek olarak, bazı kinazolinon türevleri iyi lüminesans özellikler gösterir ve tek foton floresan biyo-görüntülemeye kullanılmışlardır. Hidroksifenil-kinazolinon (HPQ), hidroksil grubu koruma- korumasız hale getirme stratejisi yoluyla tek foton floresan biyo-görüntülemeye yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok başarı elde edilmesine rağmen, küçük konjuge yapıya sahip HPQ, TPACS değerin küçük olması nedeniyle görüntüleme platformu olarak ideal bir TP probu değildir. Daha uzun konjuge sistemlerine sahip kinazolinler TP probu olarak etkin şekilde kullanılabilir [78].

Kinazolin donör kısmı, organik boyarmaddelerde, özellikle de boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler) alanında önemli bir rol oynamaktadır. DSSC'ler, güneş ışığını yakalamak ve elektriğe dönüştürmek için organik boyalar kullanan bir güneş pili türüdür. Bu boyalar için donör kısmının seçilmesi, elektronik performanslarını doğrudan etkilediği için kritik öneme sahiptir. Kinazolin donör kısmının en önemli avantajlarından biri elektronları DSSC'lerin yarı iletken katmanına verimli bir şekilde enjekte eder. Kinazolin kısmı, elektron bakımından zengin aromatik yapısı nedeniyle yüksek elektron verici özelliğe sahiptir. Bu da boyadan yarı iletkene verimli yük transferine olanak tanıyarak gelişmiş sistem performansı ve daha yüksek güç dönüşüm verimliliği sağlar. Ayrıca, kinazolin donör kısmı elektronik özellikleri açısından ayarlanabilme özelliği sunar. Farklı süstitüentler eklenerek veya moleküler yapı

değiştirilerek, boyanın enerji seviyeleri ve maksimum absorpsiyon için özellikleri güneş spektrumuna uyacak şekilde uyarlanabilir. Bu, daha geniş bir güneş ışığı aralığının emilmesini sağlayarak DSSC'nin ışık verimliliğini (LHE) artırır. Elektron verici özelliklerine ek olarak, kinazolin kısmı organik boya malzemesinin stabilitesine ve dayanıklılığına da katkıda bulunur [79].

Kuantum noktaları (QD'ler), küçük boyutları ve kuantum hapsedici etkileri nedeniyle benzersiz optik ve elektronik özelliklere sahiptir. Bu özellikler QD'leri ilaç dağıtımı da dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için cezbedici hale getirmektedir. QD'ler hedef ligandlarla fonksiyonel hale getirilebilir ve ilaçlar ile yüklenerek ilaçların seçici olarak belirli hücrelere veya dokulara iletilmesini sağlayabilirler. Folik asit ile konjuge edilmiş grafen QD'leri kinazolin türevli yapılar için nanotaşıyıcılar olarak kullanılmasıyla kararlı ve biyouyumlu yapılar oluşturmuştur. In vitro ve in vivo sonuçlarda elde edilen kinazolin türevli QD'leri tümör hücrelerini seçici olarak hedeflediğini ve daha verimli bir şekilde kinazolin türevlerini hücreye ilettiğini ve antikanser aktivitesini artırdığını göstermektedir [80].



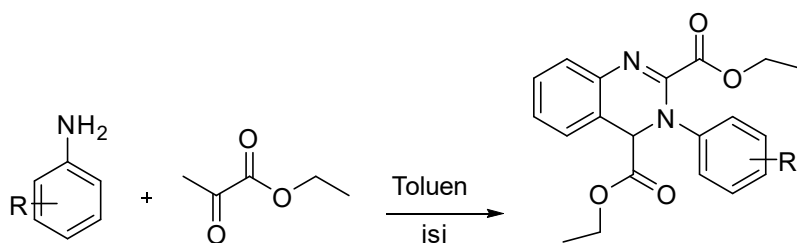
Şekil 3.1. Kinazolin yapıları bazı bileşikler ve çalışma alanları.

3.1. Kinazolinlerin Sentez Yöntemleri

Kinazolin, iki kaynaşmış altı üyeli basit aromatik halka benzen ve pirimidin halkasından oluşan bir bileşiktir. Pirimidin halkasının özellikleri kaynaşmış benzen halkasının varlığından etkilenmiştir. İki azot atomu eşdeğer değildir ve 3,4-çift bağın belirgin polarizasyonu kinazolinlerin reaksiyonlarına etki eder. İlk kez kinazolinler laboratuvarında sentezlenmiştir. Kinazolinlerin ilk türevleri olarak $C_8H_6N_2$ basit formülüne sahip organik bileşiklerdir. Kaynaşmış iki adet altı üyeli aromatik halka, benzen halkası ve pirimidin halkasından oluşan bisiklik yapıya sahip aromatik olan bu bileşik, 1,3-diazanaftalen olarakta bilinir. Bu adı kinazolinin bir aza türevi olmasından almıştır [81].

3.1.1. Aza-diels-alder reaksiyonu ile kinazolin sentezi

Kinazolinlerin sentezi için etkili bir yöntem olan imin ve elektronca zengin alkenin birleşmesini içeren İmino-Diels-Alder reaksiyonu, bu bileşiklerin sentezi için zamanla etkili bir araç haline gelmiştir. Povarov İmino-Diels-Alder reaksiyonunda reaktif olarak anilin ve etil glioksilat seçilmiştir (Şekil 3.2). Anilin ve etil glioksilatın kondenzasyonundan elde edilen iki molekül α -iminoesterin doğrudan katılma ürünü oluşturduğu öne sürülmüştür [82].

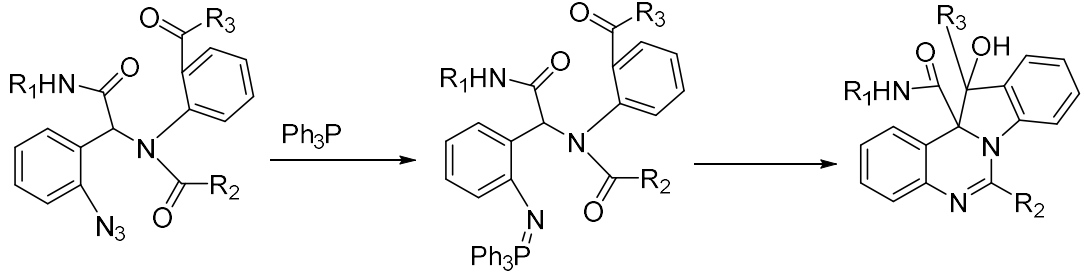


Şekil 3.2. Aza-diels-alder reaksiyonu ile bazı kinazolin bileşiklerinin sentezi.

3.1.2. Aza -Wittig reaksiyonu ile kinazolin sentezi

Aza-Wittig reaksiyonu ılımlı reaksiyon koşulları altında kolayca gerçekleştirilebilen ve genellikle kademeli olarak gerçekleşen bir tepkimedir ve N-heterosikliklerin sentezinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Kısa bir süre önce He ve arkadaşları indolo[1,2-c] kinazolinleri sentezlemek amacıyla bir dizi ardışık Staudinger-Aza-Wittig-Nükleofilik katılma reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir (Şekil 3.3). Bu araştırmanın ana sentez prosedürü, azitleri ve trifenilfosfini kullanarak toluen içerisinde oda sıcaklığında 2 saat boyunca gerçekleştirilen karıştırmanın ardından geri soğutucu altında 6-24 saat boyunca ısıtılmasıyla gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlara

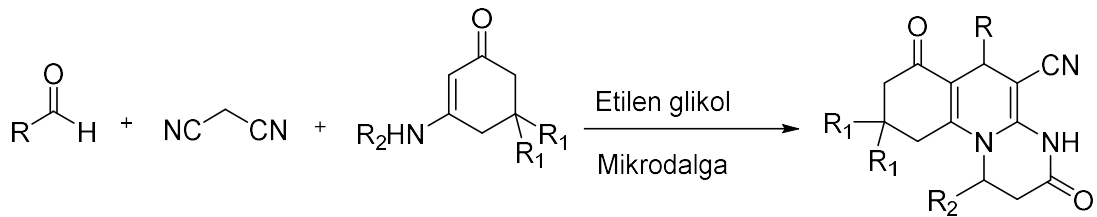
göre, ilk 2 saat boyunca Staudinger reaksiyonu ile azot oluşumunun durduğu görülmüş ve beklenmedik bir şekilde nihai ürün olan indol[1,2-c] kinazolinler doğrudan reaksiyon karışımından elde edilmiştir [83].



Şekil 3.3. Aza -wittig reaksiyonu ile bazı kinazolin bileşiklerinin sentezi.

3.1.3. Mikrodalgalı reaksiyon ile kinazolin sentezi

Mikrodalga ısıtma, bilinen ısıtma yöntemlerine kıyasla reaksiyon aralığı genişletebilir ve reaksiyon süresini birkaç gün veya saatten sadece birkaç dakikaya indirilebilir. Dolayısıyla, organik sentez, farmasötik kimya ve yüksek verimli kimya alanlarında uygulandığında, mikrodalgayla ısıtma, bilinen ısıtma yöntemlerine göre oldukça avantajlıdır. Yapılan bir çalışmada, α -aminofosfonat içeren yeni kinazolin türevlerinin mikrodalga destekli ilk sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, N'-(süstitüe2-siyanofenil)-N,N-dimetil formamidin türevleri ile dialkil amino (fenil)'in asetik asidin 4:1 hacim oranında izopropanol ile karışımında reaksiyonu mikrodalga içerisinde ısınlama (100°C, 100 psi) altında 20 dakikada tamamlanmıştır (Şekil 3.4) [84].

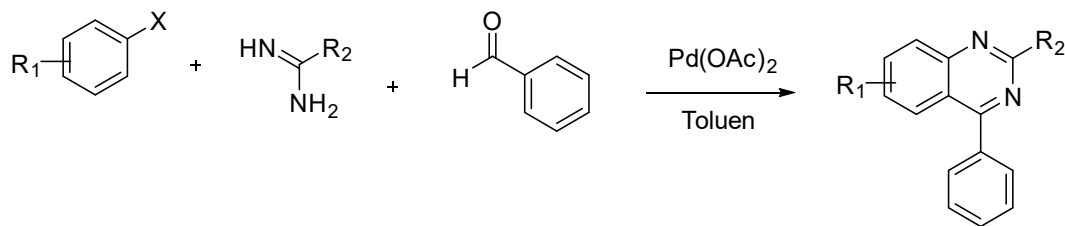


Şekil 3.4. Mikrodalga reaksiyonu ile bazı kinazolin bileşiklerinin sentezi.

3.1.4. Paladyum katalizli reaksiyon ile kinazolin sentezi

İlaç endüstrisinde önemli bir rol oynayan paladyum katalizli birleştirme reaksiyonları, C-C ve C-heteroatom bağlarının oluşumu için etkili bir yöntem olarak günümüzde kimyasal sentez endüstrisinde ve laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Konu ile alakalı yapılan bir çalışmada, kinazolino[3,2-a]kinazolinlerin paladyum katalizli üç bileşenden oluşan sentezi için optimum koşulları şu şekilde tespit etmiştir: Amin (3.0 mmol), izosiyanür (3.0 mmol), karbodiimit (0.2 mmol), Pd(OAc)₂ (%5 mol)

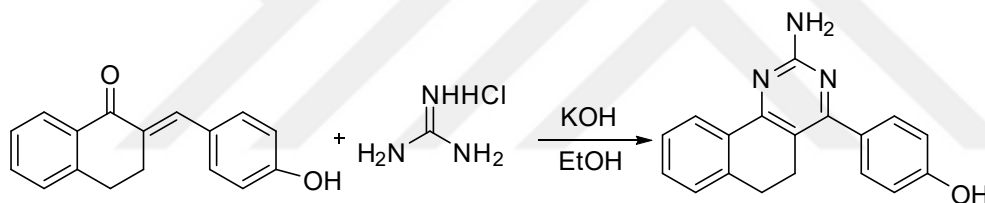
ve Cs_2CO_3 (3.0 mmol)'ın 3.0 ml tolüen içerisinde reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5) [85].



Şekil 3.5. Paladyum katalizli reaksiyon ile bazı kinazolin bileşiklerinin sentezi.

3.1.5. Şalkonlara üre türevleri katılma reaksiyonu ile kinazolin sentezi

Bu tez çalışmasında gerçekleştirmiş ve yayınlamış olduğumuz kinazolin halkasının kendisinin sentezi gerçekleştirilen reaksiyon basamağında 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h] kinazolin-4-il)fenol, şalkon türevi bileşiğin geri soğutucu altında ısıtılarak guanidin hidroklorür ve EtOH/KOH ortamı varlığında sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.6) [86].

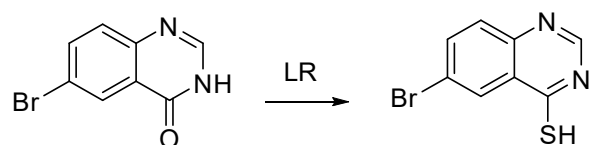


Şekil 3.6. Şalkonlara guanidin katılma reaksiyonu ile bazı kinazolinlerin sentezi.

3.2. Kinazolin Bileşiklerinin Reaksiyonları

3.2.1. Kinazolinlerin Lawesson reaktifi ile reaksiyonu

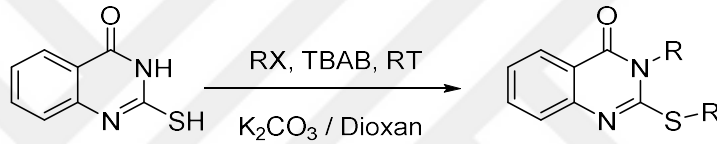
Yapılan bir çalışmada kinazolinlerin karbonil grubunun tiyollere dönüştürülmesi sağlanmıştır. Lawesson reaktifi ile muamele edilen 6-bromokinazolin-4(3H)-on bileşiğinden tespit edilen optimum koşullarda başarılı bir şekilde 6-bromokinazolin-4-tiyol bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7) [82].



Şekil 3.7. Kinazolinlerin Lawesson reaktifi ile reaksiyonu.

3.2.2. Kinazolinlerin alkilhalojenürlerle reaksiyonu

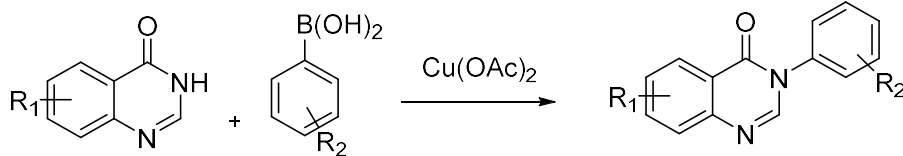
Kinazoller ile ilgili yürütülen bir araştırmada optimum koşullar şöyle belirlenmiştir: Sıvı/katı fazlar olarak dioksan/susuz potasyum karbonat ve katalizör olarak TBAB ortamında 2-merkaptokinazolin-4(3H)-on, 25°C'de 2-4 saat arasında optimum koşullar altında alkil halojenürler ile etkili bir şekilde karıştırıldı. Daha sonra yapılan reaksiyonlarda kinazolin türevleri sırasıyla etil bromür, allil bromür, bromoaktilaseton ve dietil malonat ile muamele edilmiştir. Bromür halojenürleri ile 1:3 oranında muamele edilmiş ve S-monoalkilasyon ile bir dizi kinazolin türevi elde edilmiştir. Metil iyodür de dahil olmak üzere diğer birkaç bileşikle yapılan işlemler, benzil bromür, ω-bromo-4-metoksiasetofenon, etil bromoasetat ve kloroasetil klorür, eşzamanlı S- ve N-dialkilasyon üzerinden yeni kinazolin türevlerinin oluşmasını sağlar (Şekil 3.8) [87].



Şekil 3.8. Kinazolinlerin alkilasyonu reaksiyonu.

3.2.3. Kinazolinlerin bakır katalizli coupling reaksiyonu

Kinazolinler ile ilgili yürütülen bir araştırmada, kinazolin-4(3H)-on'un bakır katalizli olarak moleküller arası N-arilasyonunu gerçekleştirilerek 3-sübstitüe kinazolinonlar oluşturmak için kullanılan arilboronik asitler üzerinden %55-80 düzeyinde iyi bir verimle sentezlerinin gerçekleşmesi sağlandı (Şekil 3.9) [88].

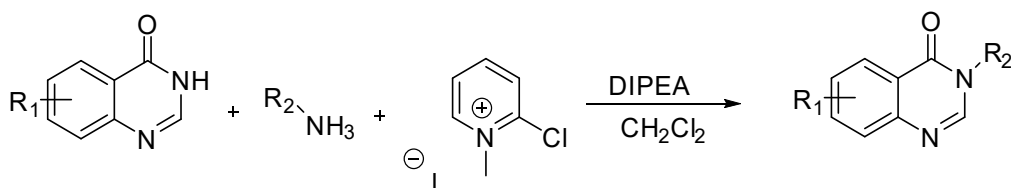


Şekil 3.9. Bazı kinazolinlerin bakır katalizli coupling reaksiyonu.

3.2.4. Kinazolinlerin Mukaiyama reaktifi ile yapılan coupling reaksiyonu

Kinazolinlerin önemli bir reaksiyonunda, sübstitüe olmayan kinazolinonlardan başarılı bir verimle 3-sübstitüe kinazolinonları Mukaiyamanın reaktifinin kullanılmasıyla eldesi gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonda, primer alkil aminlerin Mukaiyama reaktifi varlığında kinazolin-4(3H)-on bileşiği ile oda sıcaklığında reaksiyona girmesi

sağlanarak 3- sübstitüe kinazolinonlar elde edilmiştir. Reaksiyon, %81 verimle tek aşamada ekonozolinon sentezi için başarıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10) [89].

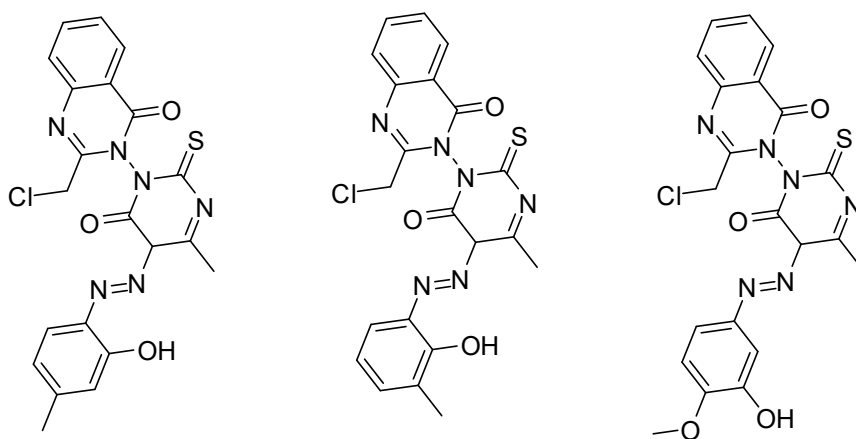


Şekil 3.10. Bazı kinazolinlerin Mukaiyama reaktifi ile yapılan coupling reaksiyonu.

3.3. Kinazolin Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri

3.3.1. Kinazolin türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri

Yeni 2-(klorometil)-3-(4-metil-6-okso-5-[(E)-fenildiazenil]-2-tiyokso-5,6-dihidropirimidin-1(2H)-il) kinazolin -4(3H)-on türevlerinin sentezi ve antimikrobiyal aktivite incelemesi çalışmaları gerçekleştirilen kinazolin türevlerinin sentezlendiği önemli bir araştırmanın sonucunda önemli bulgulara ulaşılmıştır. Antibakteriyel incelemelerden elde edilen veriler, fenil halkası üzerindeki sübstitüentlerin moleküllerin antibakteriyel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir; metoksi ve metil sübstitüe halkalı bileşikler (Şekil 3.11), diğer elektron veren veya çeken grup taşıyan bileşiklere kıyasla daha etkili bileşikler olmuşlardır. Sonuçlar gram pozitif bakterilerin bu yeni sentezlenen kinazolin-4(3H)-on'lara karşı daha duyarlı olduğunu göstermiştir [90].

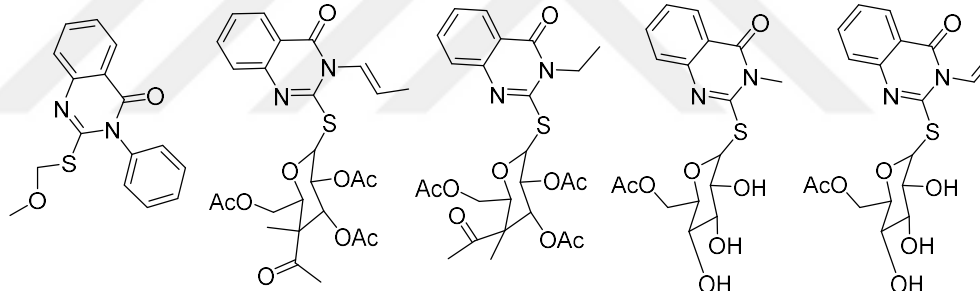


Şekil 3.11. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı kinazolinler.

3.3.2. Kinazolin türevlerinin antikanser aktiviteleri

Bir araştırmanın sonucunda, kinazolinlerin farklı kanser hücre hatlarına karşı biyolojik olarak ilgili bileşikler olduğu görülmüştür, bu nedenle bu çalışmada kinazolinlerin

yeni türevleri (Şekil 3.12) hedefe yönelik kemoterapötik antikanser ilaçları olarak incelenmiş bulunmaktadır. Elde edilen umut verici sonuçlar bileşiklerin antikanser aktivitesi meme (MCF-7), karaciğer (HepG2) hücre hatlarına karşı, hücre hayatta kalma yüzdesi seri seyreltmelerine göre ölçülerek test edilmiştir. Ayrıca, güvenliklerini test etmek için normal hücre hattı olarak GMSC'ye karşıda tarandılar. Hücre hayatta kalma yüzdesi kontrolüne göre artan konsantrasyonlarla azalır ve bu da sitotoksik aktivitelerini kanıtlar. Doz-etki eğrisindeki azalma, artan konsantrasyonlarla hücre hayatta kalma yüzdesinin azaldığı anlamına gelir, ancak biyolojik davranışındaki bazı farklılıklar nedeniyle yapılan tedaviler hücreler üzerinde etkili olmuştur. Ayrıca, analiz edilen bileşiklerden bazıları, standart ilacın kendisine kıyasla hücrelerin hayatta kalma yüzdesinde önemli bir düşüş sergilemiştir. Normal GMSC hücrelerine karşı sitotoksik aktivite için, bileşiklerin uygulanmasının güvenli (toksik olmayan) olduğu bulunmuştur. Çünkü hücre hayatta kalma yüzdesinde hafif bir azalma olmuştur. Bu sonuçlar, bileşiklerin kanserli olmayan hücrelere yönelik tedavilerinin güvenli olduğunu kanıtlamıştır [91].



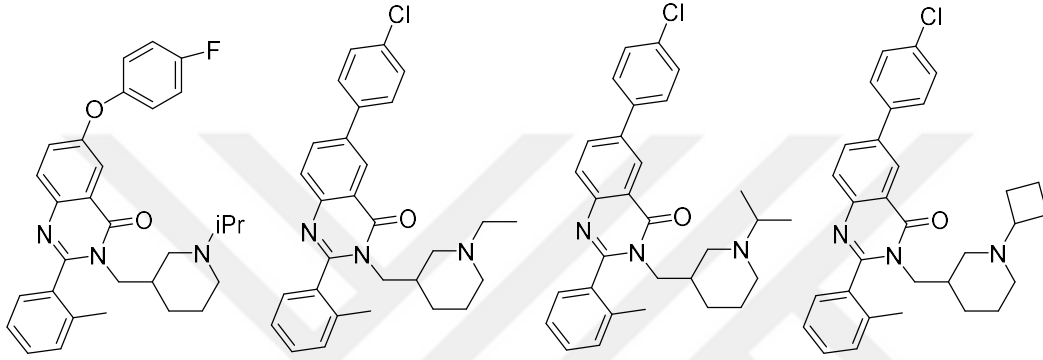
Şekil 3.12. Antikanser aktiviteler gösteren bazı kinazolinler.

3.3.3. Kinazolin türevlerinin antidiyabet aktiviteleri

Obezite tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de başı çeken en önemli meselelerden biri olmasının yanında bunun sebep olduğu komorbiditelerde bir okadar ciddi konu olarak sağlık birimlerinin önünde durmaktadır. Başta erken ölüm olmak üzere kardiyovasküler rahatsızlıklar obezitenin kötü sonuçları olarak başı çekmektedir [92].

Yapılan bir çalışmada sentezlenen kinazolin türevleri Ghrelin peptid hormonu, tip 1a büyüme hormonu salgılatıcı reseptörü (GHS-R1a) için bir endojen ligand ve şu anda dolaşımdaki bilinen tek iştah uyarıcısı üzerine etki çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada GHS-R1a antagonizmasının obezite tedavisi için kullanılması önerilmektedir. Yakın zamanda, grelinin glikoz kaynaklı insülin salgılanmasının kontrol edilmesinde de rol oynadığı kabul edilmiştir; bu durum da bir GHS-R1a

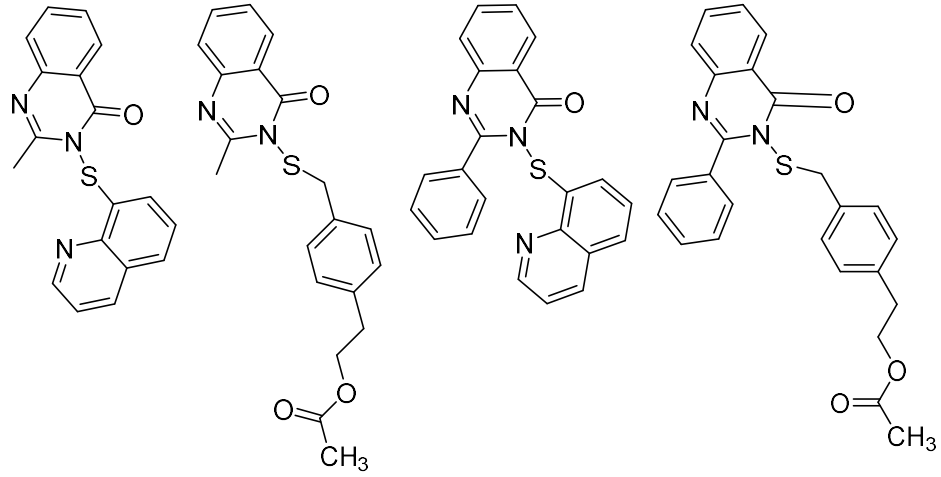
antagonisti için başka bir olası faydayı, yani bir diyabet tedavisi için potansiyeli olan bir insülin salgılatıcısı rolünü akla getirmektedir. Laboratuvarında, piperidin süstitüe kinazolinon türevleri yeni bir sınıf küçük molekül yapıları GHS-R1a antijeni olarak sentezleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.13). Oral biyoyararlılığı zayıf olan bir agonistten başlayarak, yapılan optimizasyon sonucunda güçlü, seçici ve ağız yoluyla alınabilen antagonistler elde edilmiştir. Seçilen bileşiklerin in vivo etkinlik değerdendirmesi, gıda alımının baskılanması ve vücut ağırlığının azaltılmasının yanı sıra glikoza bağı insülin salgılanmasının aracılık ettiğı glikoz düşürücü etkileri ortaya çıkarılmıştır [93].



Şekil 3.13. Antidiyabet aktiviteler gösteren bazı kinazolinler.

3.3.4. Kinazolin türevlerinin antioksidan aktiviteleri

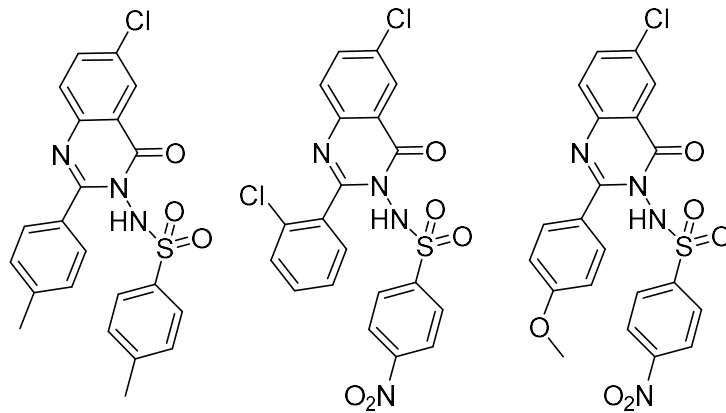
Antioksidan olarak kinazolinlerin aktivitesini gösteren bu çalışmada birkaç yeni kinazolin-4(3H)-on sentezi yer almaktadır. Reaksiyon verimleri makul düzeyde gerçekleşmiştir. Bu moleküllerin antioksidan özellikleri DPPH antioksidan aktivite yöntemi ile değerdendirilmiştir. Çalışılan bileşiklerin belirgin antioksidan etkinliğı, kinazolin-4(3H)-on halkasındaki brom, fenil halkası ve tiyazol yapısının varlığı ile ilişkili olduğı görölmüştür (Şekil 3.14). Bu bileşiklerde farklı süstitüentlerle daha ileri düzey çalışmalar yapılması mümkün görölmektedir [94].



Şekil 3.14. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı kinazolinler.

3.3.5. Kinazolin türevlerinin antihipertansiyon aktiviteleri

Önemli bir kinazolin türevi olan kinazolinonlar yapı-aktivite ilişkisi yapılan bir bilimsel çalışmada, bileşiklerin antihipertansif aktivitesi üzerinde periferik fenil halkalarının süstitüsyonunun büyük bir etkisi olduğunu göstermiştir. Bu farklılıklar, süstitüentlerin stereoelektronik özelliklerinden kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir. Genel olarak, kinazolinon parçasına bağlı fenil halkasındaki NO_2 ve Cl gibi elektron çeken grupların süstitüsyonu, konumlarına bakılmaksızın antihipertansif aktiviteyi artırmaktadır. Öte yandan, fenil halkasındaki CH_3 gibi elektron verici gruplar aktivitede azalmaya neden olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, süstitüe olmayan fenil halkası aktivitede kayba yol açmıştır. Elde edilen bulgular kinazolinon serisinde elektron çeken grupların önemini ortaya koymaktadır (Şekil 3.15) [95].



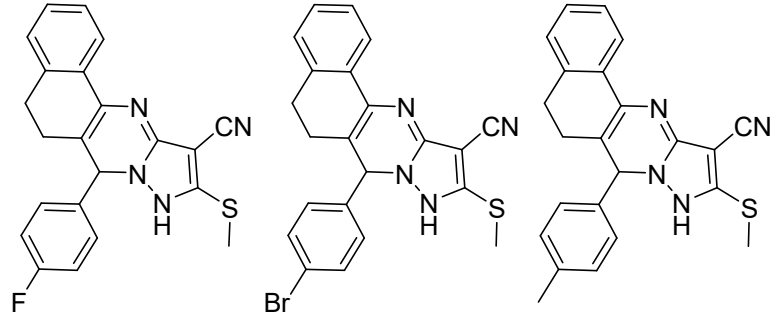
Şekil 3.15. Antihipertansiyon aktiviteler gösteren bazı kinazolin türevleri.

3.4. α -Tetralon Merkezli Karbazol İndol Fenotiyazin Gruplarını İçeren Kinazolin Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri

Merkezinde α -tetralon bulunan karbazol, indol ve fenotiyazin gruplarını bir arada içeren kinazolin bileşiklerinin literatüre geçmiş herhangi bir bilimsel çalışması yada bu maddelerin literatürde sentez çalışmasına dair hiçbir bilgi olmadığı görülmektedir. Fakat bu gibi yapılara sahip olan doğal yada sentetik olsun bu bileşikler canlıların yaşam kalitesine katkı sağlama açısından oldukça etkilidir. Bu moleküller göstermiş oldukları çok değerli biyoetkilerini bilim tarihi boyunca yapılmış olan bilimsel araştırmalardaki biyoaktivite çalışmalarında göstermiştir.

3.4.1. α -Tetralon merkezli karbazol, indol veya fenotiyazin içeren kinazolin türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri

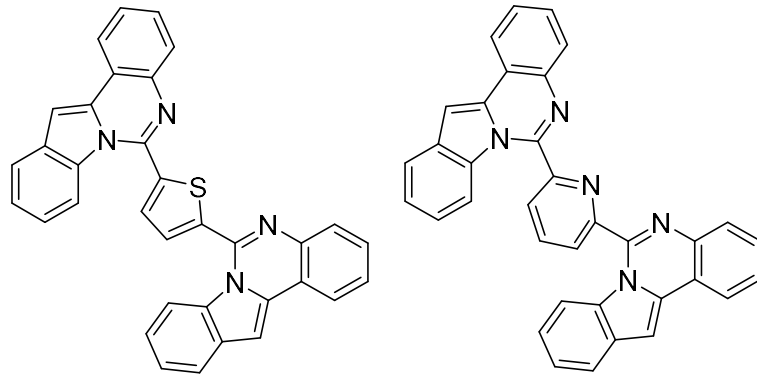
Gerçekleştirilen bir çalışmada elde edilen α -tetralon türevi kinazolin bileşiklerinin gram negatif bakterilere karşı olan antibakteriyal aktiviteleri oldukça zayıf düzeyde kalmaktadır. İncelenen bileşiklerden hiçbiri *E. coli* ve *P. aeruginosa*'ya karşı etkili olmamıştır ve dolayısıyla bu bakteriler dirençli bakteriler olmuştur. *S. typhimurium* ise en çok duyarlılık gösteren bakteri olmuş ve test edilen bileşiklerin neredeyse tamamı tarafından inhibe edilmiştir. *K. pneumoniae* da sentezlenen birkaç kinazolin tarafından inhibe edilmiştir. Hem *S. typhimurium* hem de *K. pneumoniae*'yi inhibe eden kinazolin türevide bu çalışmalar sonucundaki bulgulara tespit edilmiştir. Sonuç olarak, sentezlenen bileşiklerin (Şekil 3.16) Gram pozitif bakterilere karşı daha fazla antibakteriyel aktivite gösterdiği sonucuna varılabilir. Benzer sonuçlar Bhalu ve arkadaşları tarafından sentezlenen dihidropirano[c]kromen türevleri içinde elde edilmiştir. Sübstitüe fenil halkasındaki 4-Br gibi bir yan zincire sahip olan bileşiklerde inhibisyon kabiliyeti artırmıştır. Antimikrobiyal aktivitenin kullanılan çözücüye, moleküler yapıya ve kullanılan bakteri türüne bağlı olduğu ve bu nedenle antimikrobiyal aktivitenin diğer çözücülerle de kontrol edilmesi gerektiği düşünülmektedir. Bu nedenle, sentezlenen bu bileşiklerin Gram pozitif bakterilerin neden olduğu bulaşıcı hastalıkların tedavisi için araştırılabileceği sonucuna varılmıştır [96].



Şekil 3.16. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı α -tetralon türevli kinazolinler.

Bilimsel çalışmalarda kinazolin türevlerinin ve karbazol türevlerinin üstün biyoetkinliğe sahip oldukları ve bilim insanlarının bu alanda artan ilgiyle çalışmalarını gerçekleştirmeye devam ettikleri görülmektedir. Fakat yapılan literatür araştırmalarında görüldüğü gibi karbazol içeren kinazolin bileşikler biyoaktivite çalışmalarında halen kullanılmamıştır. Yapmış olduğumuz çalışmalarla bu konudaki bilimsel açıklığın giderilmesine katkı sağlanmaktadır.

Doğada nadir bulunan indolkinazolinlerin kimyasını yapılan bir bilimsel çalışmada antimikrobiyal etkinliğinde kapsayacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Hinckdentine A ve diğerleri indolo[1,2-c]kinazolin türevlerinin sentezine yönelik farklı bir metod geliştirilmiştir (Şekil 3.17). Bu çalışmada, biyolojik olarak aktif mono ve bis-6-süstitüe indolo[1,2-c]kinazolin türevlerini elde etmek için kolay ve kullanışlı bir yöntem sunulmuş ve sentezlenen tüm bileşikler farklı bakteri türlerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri açısından incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Antimikrobiyal verilere göre yapılarında iki kinazolin yapısı ve heterosiklik bir yapı içeren bileşiklerin standart ilaçlar olan ampisilinin ve ketokonazolinin göstermiş olduğu antimikrobiyal aktiviteye kıyasla oldukça daha güçlü etkiye sahip olduğu görülmektedir [97].

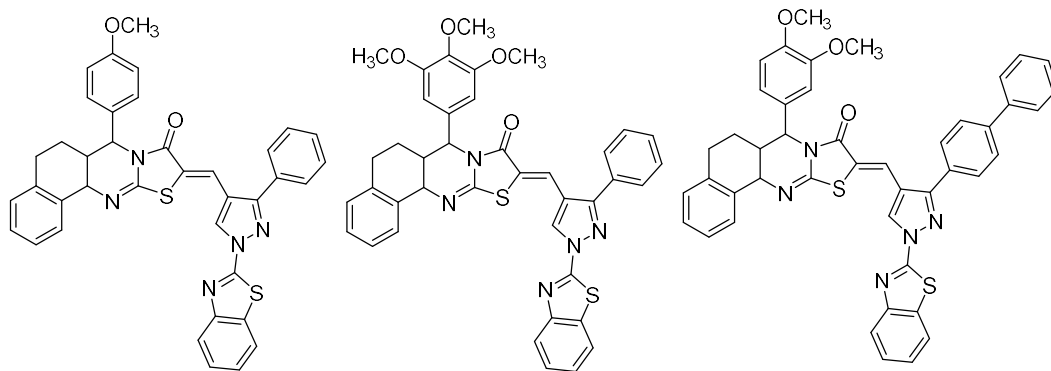


Şekil 3.17. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı indol türevli kinazolinler.

Kinazolinlerin fenotiyazin türevli bileşikleri biyoaktivite çalışmalarında kullanıldığına dair bir akademik çalışmaya ulaşılamamıştır. Karbazol türevli kinazolinlerde olduğu gibi fenotiyazin türevli kinazolinler içinde yapmış olduğumuz bu çalışma önemli bir yere sahiptir. Diğer taraftan fenotiyazin içeren bileşik türevleri ve kinazolin içeren bileşik türevleri antimikrobiyal alanda yapılan çalışmalarda önemli sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Bu münasebet ile kinazolin ve fenotiyazin gruplarının bir arada olduğu molekülünde bu alanda daha etkili sonuçlar elde edileceği tahmin edilmektedir.

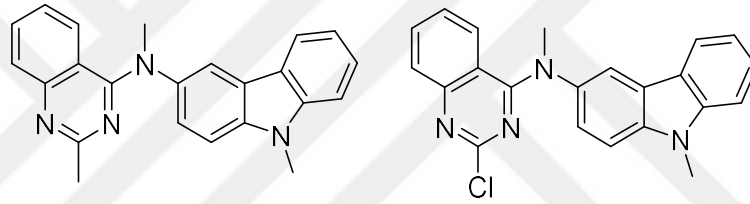
3.4.2. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren kinazolin türevlerinin antikanser aktiviteleri

Kinazolinlerin α -tetralon türevli yapıya sahip bir grup molekül çalışmasında moleküllerin antikanser aktivitesi HepG2 (insan karaciğer kanserli hücre hattı) ve MCF-7'ye (insan meme kanserli hücre hattı) karşı iyi bilinen MTT deneyi takip edilerek değerlendirilmiştir. Elde edilen IC₅₀ değerlerini karşılaştırmak için standart ilaç olarak doksorubisin kullanılmıştır. Moleküllerden bazıları, doksorubisin (IC₅₀ 3.01 μ M) ile karşılaştırıldığında HepG2'ye karşı umut verici aktivite göstermiştir. Standart ilaç Doksorubisin (IC₅₀ 1.08 μ M) ile karşılaştırıldığında grup üyelerinden bir kaç kayda değer aktivite göstermiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin (Şekil 3.18) antikanser potansiyeli, 1,3-disübstitüe-1H-pirazol-4-il-metilen grubu yerine 1-fenil-3-kumarinil metilen moleküllerinin yanı sıra indolilmetilen içeren bildirilen kaynaşmış tiyazolo [2,3-b] pirimidinonlarla da karşılaştırılmıştır. İlginç bir şekilde, HepG2'ye karşı sentezlenen bazı moleküller belirtilen bileşiklerden daha mükemmel aktivite sergilemiştir. Bu nedenle, HepG2'ye karşı en güçlü bileşik ve MCF-7'ye karşı en güçlü bileşik, daha ileri yapısal modifikasyonlar için öncü bileşikler olarak düşünülebilir [98].



Şekil 3.18. Antikanser aktiviteler gösteren bazı α -tetralon türevli kinazolinler.

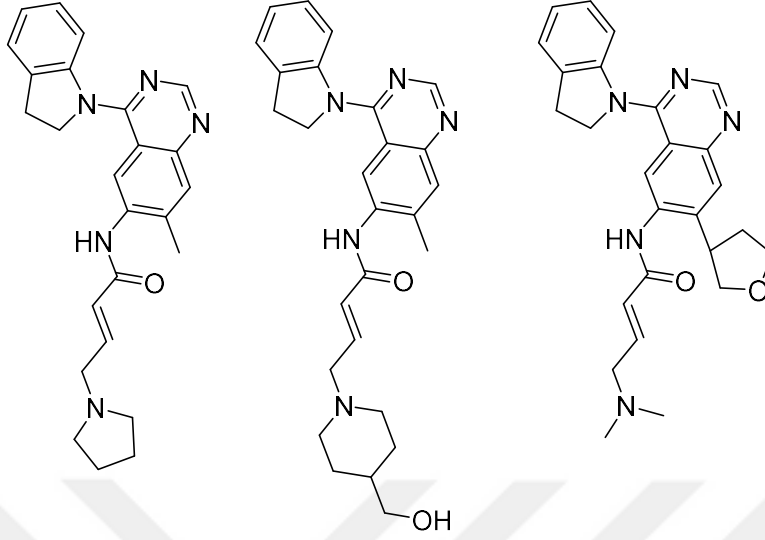
Yapılan bir bilimsel çalışmada sentezlenen bir seri N,N-bis-heterosiklik-metilamin 1'in izoazaerianin analogları olarak sentez ve biyoaktivite etkinlikleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, karbazol grubunun moleküllerin aktivitesinde çok etkili olduğu ve bu da antikanser ilaçları 1a'nın nanomolar altı düzeyde sitotoksisiteye sahip olmasına yol açmıştır (1a: HCT116 hücrelerine karşı IC₅₀ % 70 pM). Diğer taraftan 1a, diğer dört insan kanser hücresine karşı yüksek düzeyde sitotoksisite göstermiş ve mikromolar düzeyde tübülün oluşumunu engellemiştir. Dahası, 5 nM konsantrasyondaki 1a, hücrel döngüyü G2/M fazında durdurmuş ve HCT116 hücrelerinin apoptozisini indüklemiştir. Birkaç saat sonra 10 nM konsantrasyondaki 1a'nın Matrijel üzerinde gerçekleşen endotelyal ağ oluşumunu tamamen bozduğu da gösterilmiştir. Bir ileriki aşama ürünleri olan karbazol ve kinazolin yapısı ihtiva eden bileşiklerde (Şekil 3.19) kanser hücreleri üzerine kayda değer etkilere sahip oldukları tespit edilmiştir [99].



Şekil 3.19. Antikanser aktiviteler gösteren karbazol türevli kinazolinler.

İndol içeren kinazolin türevleri ile ilgili antikanser çalışmalara örnek 2,3-dihidroindol veya 1,2,3,4-tetrahidrokinolin grubu içeren sekiz seri indol içeren kinazolin türevi tasarlanarak sentezlendi. Üç kanser hücre hattına karşı IC₅₀ değerleri için değerlendirildi (A549, MCF-7 ve PC-3). Bileşiklerin çoğu farklı kanser hücrelerine karşı mükemmel antiproliferatif aktivite göstermiştir. Özellikle, dimetilamin türevli bileşik A549, MCF-7 ve PC-3 kanser hücre hatlarına karşı en iyi aktiviteyi göstermiş ve doza bağlı bir şekilde antiproliferatif etkiler sergilemiştir. Antiproliferatif aktivite verileri, sekiz bileşik dizisinin A549 hücre hattı için MCF-7 ve PC-3 hücre hatlarına göre daha fazla seçiciliğe sahip olduğunu göstermiştir. Bu da bu bileşiklerin akciğer kanseri üzerinde daha iyi tedavi etkisine sahip olduğu anlamına gelmektedir. Genel olarak, ikincil aminler ile ikame edilen bileşikler antiproliferatif aktivite açısından olumlu sonuçlar vermiştir. Dahası, dimetilamin türevli bileşik A549 hücrelerinin apoptozunu indükleyebilmiş ve EGFR'ye bağlanma modeli H-bağı açısından afatinib ile benzerlik göstermiştir. Prolidin, piperidin ve dimetilamin türevli bileşiklerin EGFR kinaza karşı aktivitesi referans bileşik afatinib ile eşit değerde bulunmuştur. Sonuçlar

bize Prolidin, piperidin ve dimetilamin türevli bileşiklerin (Şekil 3.20) potansiyel EGFR kinaz inhibitörleri olabileceğini düşündürmektedir [100].



Şekil 3.20. Antikanser aktiviteler gösteren indol türevli bazı kinazolinler.

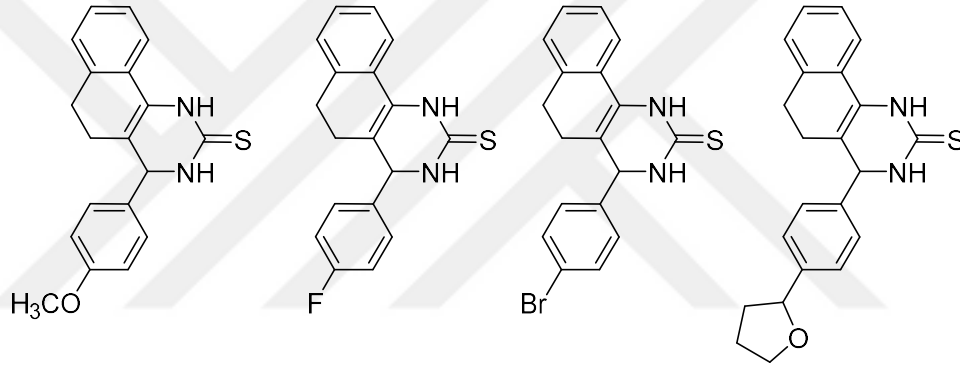
Fenotiyazin ile ilgili bilimsel araştırmalara baktığımızda molekülün kendisinin yada farklı türevlerinin antikanser etkinliği açısından oldukça etkili olduğu görülmektedir. Fakat fenotiyazinin kinazolinli türevlerinin literatürde gerçekleştirilen herhangi bir antikanser çalışmasına erişim sağlanamamıştır. Diğer taraftanda kinazolin türevlerinde antikanser çalışmaları üzerindeki etkinliği yapılan araştırmalarda ortaya koyulmuştur. Çalışmamızda sentezlenen bileşiklerin literatürün sahip olmadığı biyoaktivite çalışmaları gerçekleştirilmesi bilime önemli katkılar sağlamaktadır.

3.4.3. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren kinazolin türevlerinin antidiyabet aktiviteleri

Bu konu ile alakalı literatür araştırmaları gerçekleştirdiğimizde α -tetralon, karbazol, indol veya fenotiyazin türevli kinazolin bileşiklerinin varlığı görülmektedir. Fakat bu bileşikler biyoaktivite çalışmaları açısından bakıldığında antidiyabet etkinliği test edilen herhangi bir türeve rastlanmamıştır. Sentezlenen diğer maddelerde de olduğu gibi ayrı ayrı bakıldığında α -tetralon, karbazol, indol, fenotiyazin, kinazolin türevli bileşiklerin biyoaktivite etkinliği açısından bir çok antidiyabet etkinliği çalışmasının mevcut olduğu görülmesinin yanında bu grupların bir arada olduğu bileşiklerle alakalı çalışmalar görülmemektedir. Tez kapsamında bu konuda literatüre özgün maddeler kazandırılması yapılan çalışma açısından ne derece öneme sahip olduğunun göstergesidir.

3.4.4. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren kinazolin türevlerinin antioksidan aktiviteleri

α -Tetralon içeren kinazolin türevli bileşiklerin sentezi gerçekleştirilen bir çalışmada, 3,4,5,6-tertrahidro-4-sübstitüe kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin sodyum hidroksit ile gerçekleştirilen sentezi geliştirildi ve metoksili bileşiğin tek kristal X-ışını analizi ile karakterize edilmiştir. Söz konusu yöntem, ucuz reaktifler, kısa reaksiyon süreleri, kolay sentetik prosedür, iyi verim, teknik işlemlerin basitliği ve kolay izolasyon gibi çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Kinazolin-2(1H)-tiyon grubunu içeren çok çeşitli ilaç benzeri moleküllerin sentezi için yararlı bir sentetik bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Sentezlenmiş tüm bileşikler antioksidan aktivite açısından taranmıştır. Tüm sentezlenen bileşikler arasında tetrahidrofuran türevli olanı mükemmel bir antioksidan aktivite sergilemiştir [101].

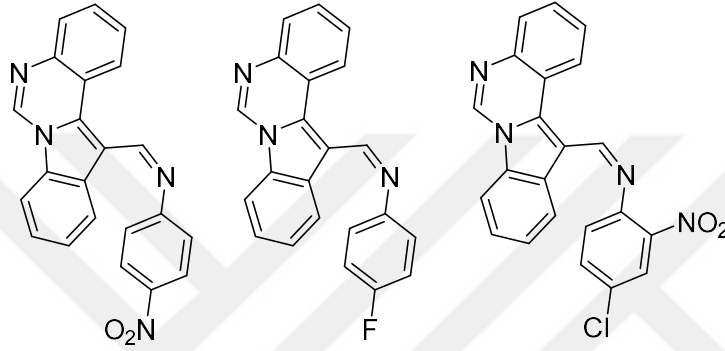


Şekil 3.21. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı α -tetralon türevli kinazolinler.

Kinazolin türevlerinin antioksidan çalışmalarına göz atıldığında şu ana kadar yapılmış olan ilgili çalışmalarda karbazol veya fenotiyazin içeren türlerine rastlanamamıştır. Söz konusu bileşik türlerinin kısıtlı olsa diğer uygulama alanlarında çalışılmış olduğu görülmektedir. Yani sentezlemiş olduğumuz bileşik türevlerinin önemini fark edilmiş olduğunu aşırı derecede bilimsel çalışmalara ihtiyaç duyan bir bileşik sınıfları olduğunu bizlere göstermektedir. Bu bileşik sınıflarının önemini gösteren karbazol, fenotiyazin veya kinazolinin diğer türevleri ile makul miktarda çalışmalarının gerçekleştirilmiş olmasıdır.

Kinazolinlerin indol içeren türevleri ile ilgili yapılan bir çalışmada bazı yeni 12-(N-arilmetaniminil)indolo[1,2c] kinazolinlerin sentezi gerçekleştirilmiş ve ardından ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR ve kütle spektrofotometresi ile karakterize edilmiştir. Bu bileşikler antioksidan potansiyeli açısından değerlendirilmiştir. Bileşiklerin çoğu tüm

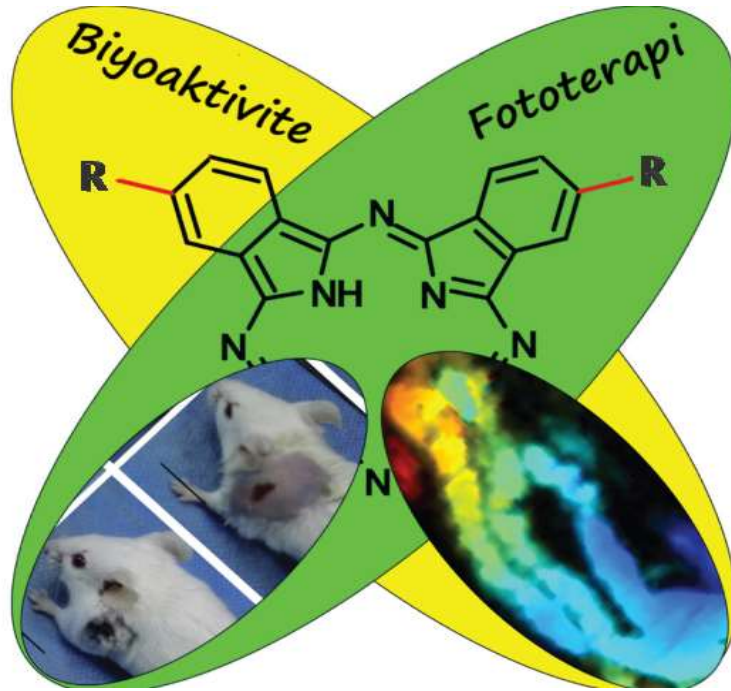
çözeltilerde iyi antioksidan potansiyeli göstermiştir. Bileşiklerden 4-nitro, 4-floro ve 4-kloro-2-nitro en güçlü antioksidanlar oldukları tespit edilmiştir (Şekil 3.22). Bu sonuçlarla, indolokinazolin grubunun 12. pozisyonundaki metaniminil grubu üzerinde para süstitüe anilinler (4-nitro, 4-floro, 4-bromo ve 4-kloro-2-nitro) içeren bileşenlerin iyi bir antioksidan aktiviteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ileride yapılacak olan çalışmalarda daha iyi bir antioksidan ve antibakteriyel aktivite için önerilen bileşenlerin invivo modeli üzerinde çalışma yapılabileceği sonucuna varılmıştır [102].



Şekil 3.22. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı indol türevli kinazolinler.

4. FTALOSİYANİNLER

Ftalosiyanın grubu bileşikler bilim camiası için oldukça önemli bileşiklerdir. Yapılan araştırmalarda görülmüş ki bu maddeler farklı uygulama alanlarında oldukça etkili sonuçlar vermiştir. Ftalosiyanınlar ile ilgili çalışmalar genişledikçe başta mavi ve yeşil boyar maddeler olarak kullanımları giderek yaygınlaşmıştır. Son zamanlarda fotokopi cihazlarında fotoiletken madde olarak kullanılmaya başlanmaları, kimyasal sensörler, elektrokromizm, kanser tedavisi, diğer tıbbi uygulamalar için kullanılan fotodinamik reaktif maddeler, elektrik üretimi için fotovoltajik hücre elemanları, elektrofotografi, optik bilgisayar okuma/yazma disklerine uygulama, düşük boyutlardaki metaller, doğrusal olmayan optikler, elektrokataliz, sıvı kristaller ve Langmuir-Blodgett filmlerinin de aralarında bulunduğu çeşitli alanlarda araştırmalara neden olmuştur. Bu uygulamalardan çoğu, pc'lerin büyük ve düz π -konjugasyon sistemlerinin yanı sıra merkezi metal türüyle de ilgilidir. π -sistemlerine istinaden D_{4h} simetrisine sahip pc'ler bu şekilde kapsamlı olarak incelenmiş olsada, düşük simetrik pc'ler üzerinde yapılan araştırmalar 1990'dan itibaren popüler olmuştur ve son dönemlerde, birkaç çeşit dendritik ve optik olarak aktif pc'lerin de çalışmaları gerçekleştirilmiştir [103].



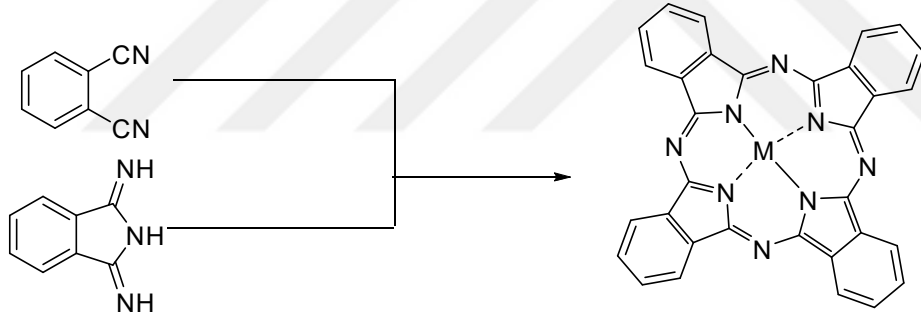
Şekil 4.1. Ftalosiyanın yapıları bileşiklerin genel çalışma alanları.

4.1. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

Ftalosiyaninler (Pcs) çok amaçlı ve oldukça sağlam bir bileşik sınıfıdır. İlk kez 1907 yılında sentezleri laboratuvarlarda gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyaninlerin sentez çalışmalarına bakıldığında genel kullanılan prosedürlere sahiptir. Ftalosiyanin sentezinde reaksiyonu etkileyen etmenlerin çok olması uygulanabilir prosedürleri kısıtlamaktadır. Bu nedenle kağıt üstünde farklı metodlar olsada yöntem seçiminde pek alternatif yoktur [104].

4.1.1. Ftalonitril veya izoindolin-1, 3-diimininden ftalosiyanin sentezi

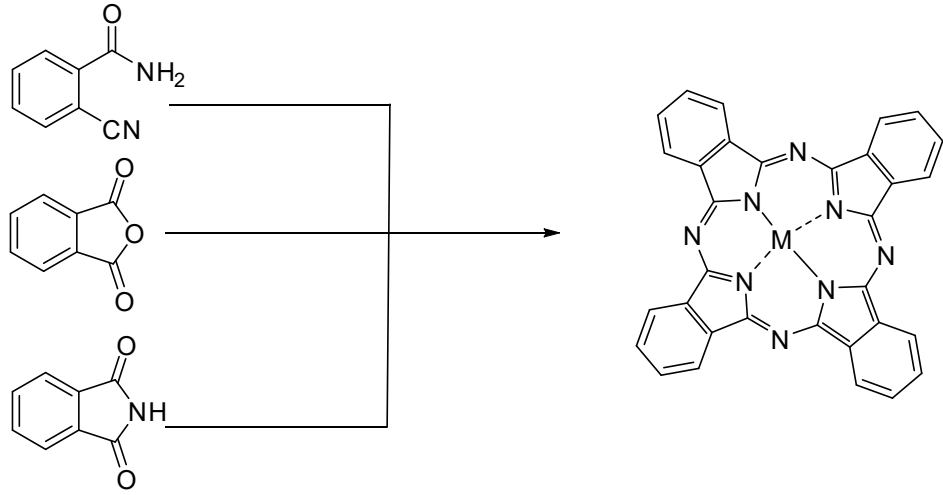
Ftalosiyaninlerin sentezi genel olarak yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için kaynama noktası 150 °C'den fazla olan çözücüler tercih edilmesi gerekmektedir. Ve metal içeren ftalosiyanin elde etmek istiyorsa kullanmak istediğimiz metalin tuz formlarını reaksiyon ortamına eklememiz gerekmektedir. Ftalonitril ve izoindolin-1,3-diimin bu şekilde reaksiyon vererek ftalosiyaninlerin eldesi sağlanmıştır (Şekil 4.2) [105].



Şekil 4.2. Ftalonitril ve izoindolin-1,3-diimin ile ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi.

4.1.2. 2-siyanobenzamit, izobenzofuran-1,3-dion ve isoindolin-1,3-dion bileşiklerinden ftalosiyanin sentezi

Hedef molekül ftalosiyanin eldesi için farklı bir metod olarak 2-siyanobenzamit, izobenzofuran-1,3-dion ve isoindolin-1,3-dion diğer yöntemde olduğu gibi kaynama noktası yüksek olan bir çözücü (150°C'den fazla) ortamında üre ve istediğimiz bir metal tuzu ile reaksiyon vermesi sağlanarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3) [105].

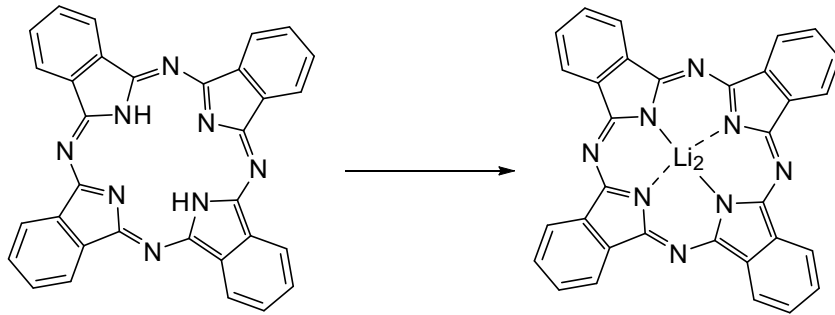


Şekil 4.3. 2-siyanobenzamit, izobenzofuran-1,3-dion ve isoindolin-1,3-dion bileşiklerinden ftalosiyanin sentezi.

4.2. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Reaksiyonları

4.2.1. Ftalonitril veya izoindolin-1, 3-diiminden ftalosiyanin sentezi

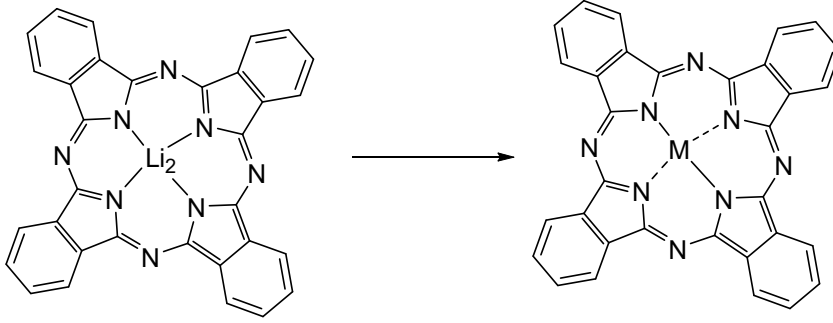
Ftalosiyanin bileşiklerinin etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için farklı bir türevlendirme çalışmasının bir metodu olarak yüksek kaynama noktasına sahip olan n-bütanol çözücüsünün ortamında metallsiz ftalosiyanin bileşiğinin lityum ile reaksiyona girmesini sağlayarak lityumlu ftalosiyanin bileşiğinin eldesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4) [105].



Şekil 4.4. Metallsiz ftalosiyaninden lityumlu ftalosiyanin sentezi.

4.2.2. Lityumlu ftalosiyanin bileşiklerinde metal değişim reaksiyonu

Araştırmacılar için alternatif bir metod olarak görülen bu yöntemde lityumlu ftalosiyanin bileşiği yüksek kaynama noktalı bir çözücüde sentezlemek istediğimiz metalli ftalosiyanin bileşiğinin metal tuzu ile reaksiyona sokularak elde edilmesi istenen metalli ftalosiyanin bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5) [105].

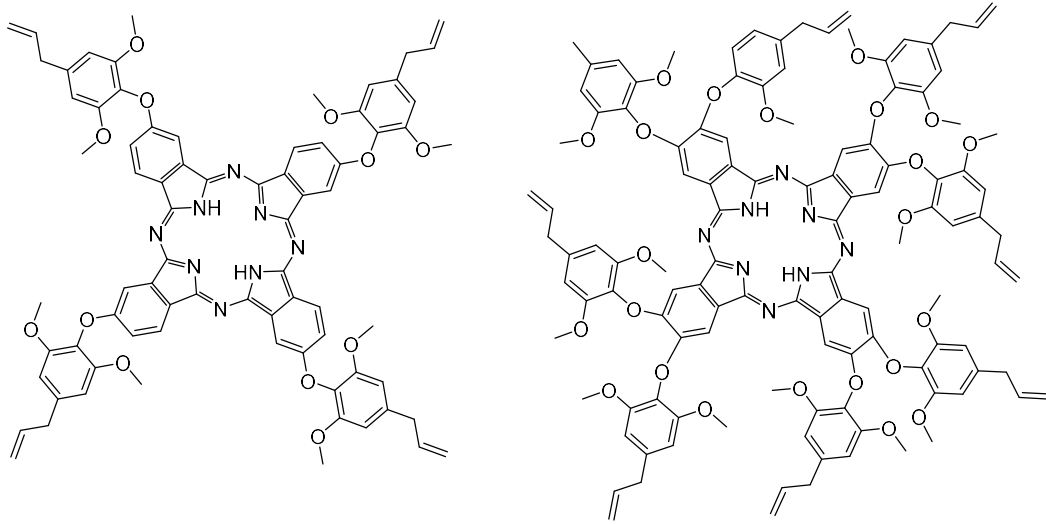


Şekil 4.5. Lityumlu ftalosiyanin bileşiklerinde metal değişim reaksiyonu.

4.3. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri

4.3.1. Ftalosiyanin türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri

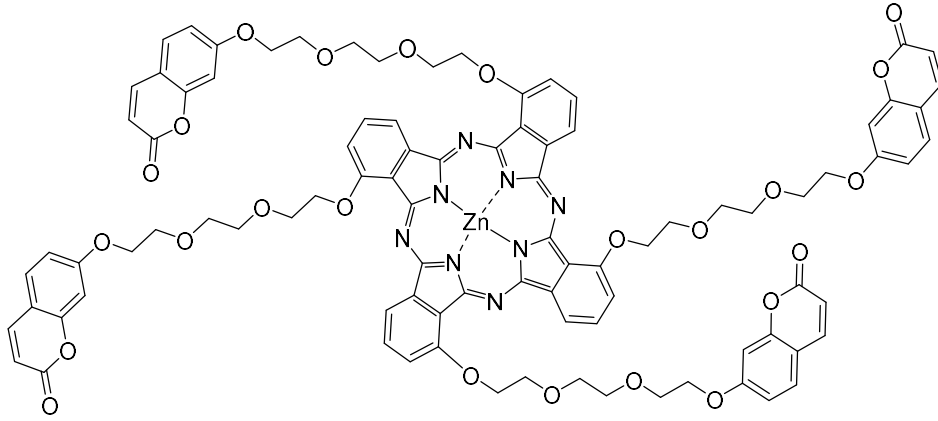
Ftalosiyanin türevlerinin antibakteriyel aktivitelerinin araştırılması son yıllarda önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Bildiğimiz kadarıyla, eugenol ile süstitüe ftalosiyanin komplekslerinin antioksidan özellikleri üzerine literatürde birkaç çalışma bulunmaktadır. Bununla birlikte, eugenol-süstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin antimikrobiyal çalışmaları bulunmamaktadır. Gerçekleştirilen çalışmada literatüre bu konuda katkılar sağlamak amacıyla, metalsiz, çinko, kobalt ve bakır ftalosiyanin komplekslerinin sentezi, spektral ve antimikrobiyal özellikleri periferel pozisyonlarda 4-Alil-2,6-dimetoksifenol grubu taşıyan ve periferel okta-süstitüe metalsiz, çinko, kobalt ve bakır ftalosiyanin kompleksleri çalışılmıştır (Şekil 4.5). Sentezlenen yeni bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri mikrodilüsyon broth yöntemi ile araştırılmış ve en düşük inhibitör konsantrasyonu (MİK) belirlenmiştir. Sonuçlar ftalosiyanin bileşiklerinin antimikrobiyal etkinliklerinin oldukça iyi olduklarını göstermektedir [106].



Şekil 4.6. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı ftalosiyanın türevleri.

4.3.2. Ftalosiyanın türevlerinin antikanser aktiviteleri

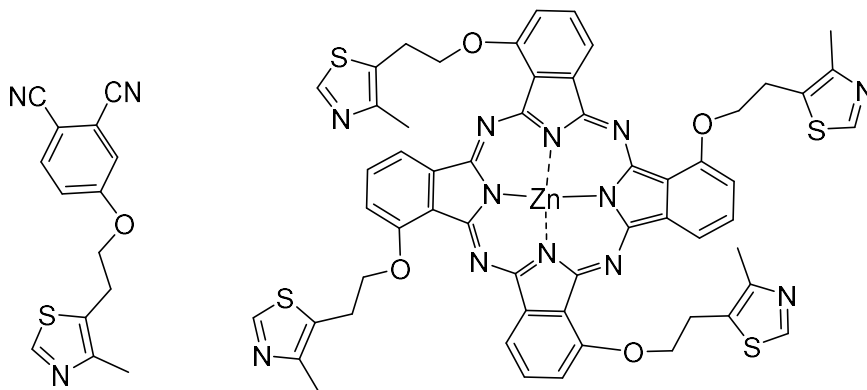
Ftalosiyanınlar, dokulara nüfuz eden kırmızı ışık dalga boyu aralığındaki güçlü absorpsiyonları ve singlet oksijen üretmedeki yüksek etkinlikleri nedeniyle FDT için umut verici ikinci nesil fotosensitizerlerdir. 7-Hidroksikumarin, kötü huylu kanser, kan kanseri, böbrek kanseri, prostat ve meme kanserlerine karşı oldukça etkili bir antikanser ajandır. Birçok kanser türünde aşırı derecede açığa çıkan siklin D1'in salınımını azaltarak hücre çoğalmasının inhibisyonu yoluyla çalışır. Kumarin süstitüe ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve bunların fotofiziksel ile birlikte fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Yakın zamanda yapılan bir çalışma, bütanoik asit taşıyan kumarin süstitüe çinko (II) ftalosiyanın (ZnPc) komplekslerinin ve bunların sodyum tuzları sulu çözeltide mükemmel çözünürlük gösterir. Dahası bunlar yüksek verimli singlet oksijen jeneratörleridir, ancak bu kumarin süstitüe ZnPc kompleksleri işbirliğine dayalı antikanser etkileri sergileyemezler. Burada, bir kumarin parçasının bir tri(etilen glikol) ara parçası aracılığıyla Pc iskelesi üzerindeki periferik konumlarda bir ZnPc çekirdeğine katıldığı bazı yenilikçi ZnPc-kumarin konjugatlarının hazırlanması ve in vitro fotodinamik antikanser aktiviteleri incelenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen konjugat (Şekil 4.6), yüksek fotositotoksiste ve diğer ilgili kumarin bileşiklerinden daha yüksek kemositotoksiste göstererek ikili antikanser etki sergilemektedir [107].



Şekil 4.7. İkili üstün antikanser aktivite gösteren bir ftalosiyanın türevi.

4.3.3. Ftalosiyanın türevlerinin antidiyabet aktiviteleri

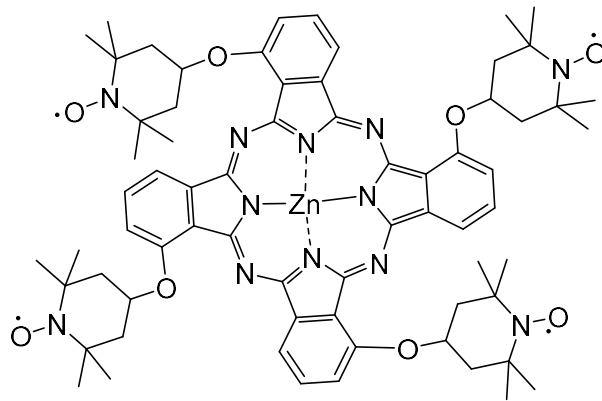
Antidiyabet etkinliği için ftalosiyanın üzerine yapılan bir çalışmada sentezlenen bileşiklerin (Şekil 4.7) antidiyabetik aktivitesi Kifleet ve arkadaşlarının yöntemine göre yapılan küçük değişikliklerle gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, bileşiklerin 100, 200 ve 400 mg/L konsantrasyonları α -amilaz enziminin (0.1 ünite/mL) 37°C'de 10 dakika süreyle ön inkübasyona tabi tutulmuştur. İkinci safhada, tüm örnek tüplerine 200 μ L %1 nişasta ilave edildikten sonra tüpler tekrar 37°C'de 20 dakikalık inkübasyona bırakılmıştır. Her bir test tüpüne 20 dakika inkübasyondan sonra 3,5 dinitro salisilikasit (3,5 DNS) eklenerek spektrofotometrik olarak şekerlenme ölçülmüş ve ardından reaksiyonu durdurmak için test tüpleri 100°C'de 5 dakika kaynatılmıştır. Tüpler soğuduktan sonra 3 mL damıtılmış su ile seyreltme işlemi yapılmış ve spektrofotometrik ölçümler 540 nm'de yapılmıştır. İçinde numune bulunmayan tüp kontrol olarak kullanılmış ve antidiyabetik aktivite değerleri tespit edilmiştir [108].



Şekil 4.8. Antidiyabet aktiviteler gösteren ftalosiyanın türevi ve oluşturan ligant.

4.3.4. Ftalosiyanin türevlerinin antioksidan aktiviteleri

Bu alanda yapılan bir çalışmada, çevre dışı konumlarda kararlı serbest radikal bileşik sübstitüentlerine sahip çinko(II) ftalosiyanin sentezlenmiş (Şekil 4.9) ve bu maddenin manyetik yapısı ve antioksidan özellikleri incelenmiştir. Biyolojik sistemlerde bu bileşikler başta radikal süpürme aktiviteleri olmak üzere, antioksidan özellikleri serbest radikallerin zararlı rolü nedeniyle çok önemlidir. DPPH deneyi antioksidanların serbest radikalleri yok etme yeteneğini belirlemektedir. Sentezlenen bileşik ZnPc, DPPH radikalini derişime bağı bir şekilde inhibe ederek antiradikal aktivite göstermiştir. Bu, yeni sentezlenen bileşiğin antioksidan olarak davranmak üzere hidrojen verme yeteneği sergilediğinin bir göstergesidir. Güçlü bir biyolojik aktiviteye sahip olan b-karoten, fizyolojik olarak önemli bir bileşiktir. Sentezlenen Pc, b-karoten-linolat test sisteminde antioksidan aktivite sergilemiştir. Bu testte, b-karoten bir antioksidan varlığında ani renk değışimine uğramıştır. B-karoten molekülleri konjugasyonlarını kaybettikçe, karotenoidlerin karakteristik turuncu rengi kayboldu; bu süreç spektrofotometrik olarak izlendi. Bileşiğin b-karoten renk açma etkisi ile elde ettiğimiz sonuç BHT'den daha yüksek olduğı görüldü. Böylece, sentezlenen yeni-ZnPc'nin b-karotenin renk değışimine karşı güçlü etkilere sahip olduğına ulaşılmıştır. Bu bileşiğin in vitro olarak çeşitli antioksidan sistemlere karşı güçlü bir etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle, aktif bileşik gıda, ilaç ve kozmetik preparatlarında katkı maddesi olarak kullanılan sentetik antioksidanlara bir alternatif olduğı sonucuna varılmıştır [109].



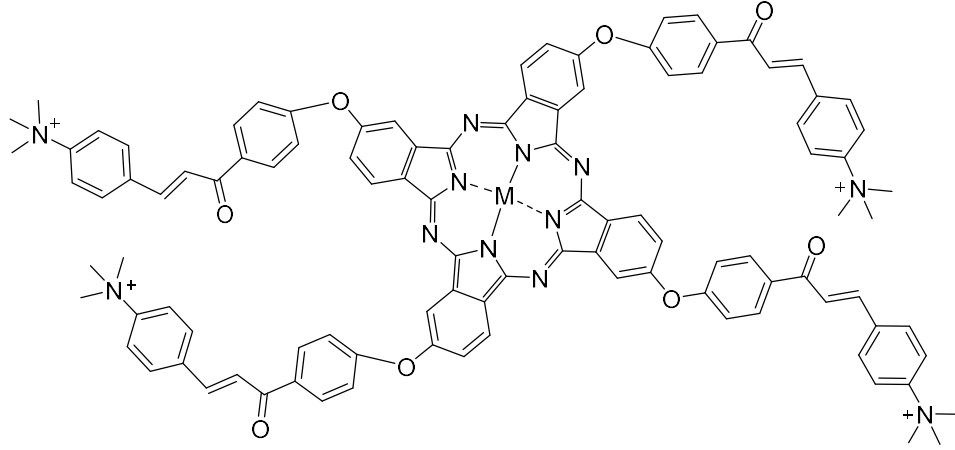
Şekil 4.9. Antioksidan aktiviteler gösteren bir ftalosiyanin türevi.

4.4. α -Tetralon, Şalkon ve Kinazolin Gruplarını İçeren Ftalosiyanin Bileşiklerinin Biyolojik Aktiviteleri

α -tetralon, şalkon ve kinazolin türevli ftalosiyanin bileşikleri literatürdeki çalışmalarının çok nadir olduğu ve yapılan araştırmalarda mevcut çalışmaların tez kapsamında gerçekleştirilen bilimsel incelemeler olduğu göze çarpmaktadır. Komplike yapıda kullandığımız yapıların ayrı ayrı ftalosiyanin türevlerinin çalışmaları literatürde daha yaygın olduğu görülmektedir. Yapılan araştırmalar çalışılan grupların ftalosiyanin türevlerinin göstermiş olduğu biyoaktivite ve diğer özelliklerinin kayda değer seviyede olduğu görülmektedir. Bu yapıları bir arada içeren ftalosiyanin türevlerinin daha etkin çalışmalar ortaya koyacağı tahmini ile literatürde de benzeri olmayan yapıların çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

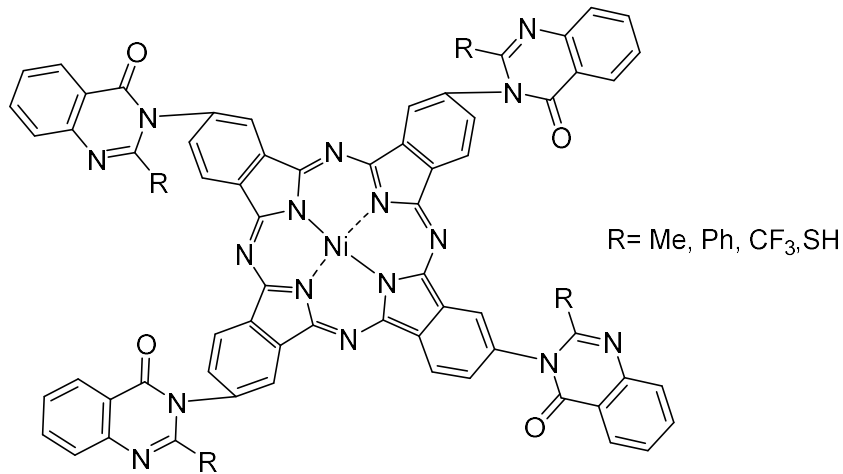
4.4.1. α -Tetralon, şalkon ve kinazolin gruplarını içeren ftalosiyanin türevlerinin antimikrobiyal aktiviteleri

Yapılan literatür araştırmalarında tez çalışmasında gerçekleştirilen makale çalışmaları dışında α -tetralon temelli ne şalkonlu ftalosiyanin türevi bileşikler nede kinazolinli ftalosiyanin türevi bileşiklere rastlanmamıştır. Yapıları ayrı ayrı incelediğimizde de α -tetralon türevli ftalosiyanin türevleri ile alakalı herhangi bir antimikrobiyal çalışma literatürde yer almadığı görülmektedir. Şalkon türevli ftalosiyanin ile ilgili yapılan antimikrobiyal etki bilimsel çalışmasında artan antibiyotik dirençli E. coli ve S. aureus enfeksiyonu oranları sağlık sistemleri için büyük bir endişe kaynağı haline geldiği için, bu çalışmada, yeni hazırlanan pozitif yüklü Pc'lerin ve bunların yüksüz türevlerinin (M:Zn,In) (Şekil 4.10) fotodinamik antibakteriyal aktiviteleri araştırılmıştır. Yapılan optimizasyon deneyleri sonucunda, sırasıyla kuaternize Pc'ler 10 ve 1.25 μ M konsantrasyonlarda kuaternize edilmemiş ve kuaternize edilmiş maddeler için en iyisiydi. En uygun konsantrasyonlar mümkün olan en düşük değerleri ile bileşiklerin hala antimikrobiyal etki gösterebildiği ve bakterilerin %50'sinden fazlasını inhibe ettiği tespit edilmiştir [110].



Şekil 4.10. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı şalkon türevli ftalosiyaninler.

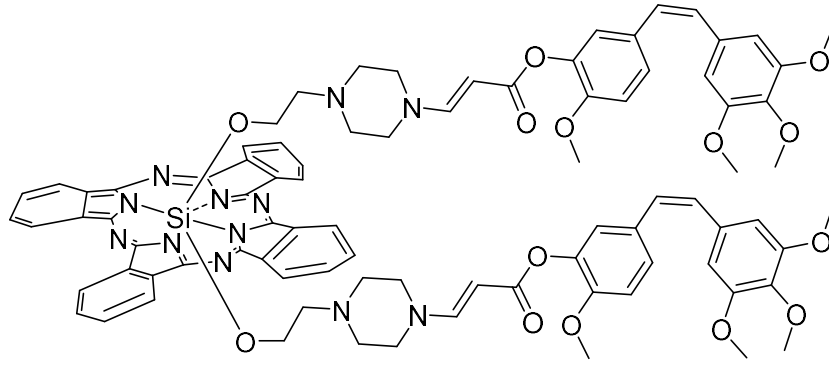
Antimikrobiyal etki çalışmalarında kinazolin türevli ftalosiyaninlerin etkilerine örnek olarak gerçekleştirilen bir çalışmada, 4 adet 4(3H)-kinazolinon halka sistemine sahip bir dizi nikel(II)ftalosiyanin (NiPc) sentezlenmiştir, (qz)NiPc iskeletine bağlanan 4(3H)-kinazolinon yapısındaki elektronik faktörler, bu bileşiğin *Escherichia coli*'ye karşı antibakteriyel aktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Minimum MIC ve MBC değerleri bu bileşiklerde tespit edilmiştir. Sonuçlar, incelenen (qz)NiPcs bileşiklerinin (Şekil 4.11) *Escherichia coli*'ye karşı geniş bir aktivite aralığına sahip olduğunu göstermiştir. *Escherichia coli*'ye yönelik antibakteriyel aktiviteleri tiyol türevinde en etkili, ikinci sırada triflourometan türevi, üçüncü sırada fenil türevi ve son olarakta metil türevi etkili olmuştur ve en güçlü antibakteriyel aktivitede tiyol türevli olan bileşikten elde edilmiştir [111].



Şekil 4.11. Antimikrobiyal aktiviteler gösteren bazı kinazolin türevli ftalosiyaninler.

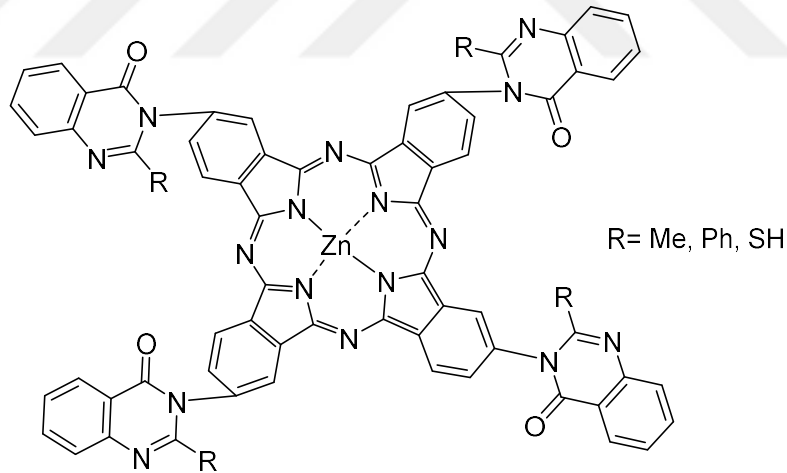
4.4.2. α -Tetralon, şalkon ve kinazolin gruplarını içeren ftalosiyanin türevlerinin antikanser aktiviteleri

Antikanser incelemelerinde de diğer biyoaktivite çalışmalarında olduğu gibi bu bileşik türlerinin üzerine gerçekleştirilen araştırmalar oldukça kısıtlıdır. Yapılan araştırmalarda tez kapsamında sentezlemiş olduğumuz maddelerin aktivite çalışmaları görülmektedir. Literatürde başka α -tetralon, şalkon ve kinazolin gruplarını içeren ftalosiyanin bileşiklerinin çalışması bulunmamaktadır. Antikanser etkileri açısından şalkon türevli ftalosiyaninlerin incelendiği bir çalışmada, VDA kombretastatin A-4'ün aktivitesini, bir amino-akrilat bağlayıcı aracılığıyla bir SiPc (Şekil 4.12) fotosensitizöre ligasyon yoluyla kullanılmıştır. Buradaki hipotez, bağlayıcının singlet-oksijen oluşturmak üzerine parçalanarak ilacın serbest kalmasından ibaret bir durum olmuştur. Bölünemeyen bir alkil bağlayıcıya sahip olan bu ikinci konjugat da aynı şekilde sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin her ikisi de lazer uyarımı üzerine artan düşük karanlık sitotoksosite göstermiştir ve bu durum sadece kombretastatin A-4 için 9 nM'lik karanlık IC₅₀ değerine kıyasla, bölünebilen ve bölünemeyen bağlayıcılar için sırasıyla 173 nM ve 916 nM'ye eşit ilk karanlık IC₅₀ değerleri ile gerçekleşmiştir. Aydınlatmanın ardından IC₅₀ değerleri bölünebilen ve bölünemeyen bağlayıcı için sırasıyla 6 nM (PI = 30) ve 34 nM'ye (PI = 27) düşmüştür. Hem bölünebilen hem de bölünemeyen konjugatların farklı etki mekanizmalarına sahip olduğu da gösterilmiştir. Bölünemeyen bağlayıcıya sahip Pc kombretastatin A-4 konjugatı tubuline etkili bir şekilde bağlanmamış ve bu nedenle sadece PDT etkisine sahipken, bölünebilir bağlayıcıya sahip analog, in vitro yan etkilerin gösterdiği gibi sinerjik bir etkiye sahip olmuştur. Her iki ilaç da tümörlerin yakınında floresan optik görüntüleme teknikleri ile tespit edilmiş ve bu da kombretastatin parçasının ince hedefleme etkisini göstermiştir. Fenolik-OH'ye konjugasyonu, kombretastatinin mikrotübüllere bağlanmasını engelliyor olabileceği ve bu nedenle alternatif bir konjugasyon bölgesinin aktiviteyi ve hedeflemeyi iyileştirebileceği sonucuna varılmıştır [112].



Şekil 4.12. Antikanser aktiviteler gösteren şalkon türevli bir ftalosiyanin bileşiği.

Kinazolin türevli ftalosiyaninlerin antikanser çalışmaları açısından incelemesi yapılan bir bilimsel araştırmada seçilen üç ZnPc türevi (Şekil 4.13) sırasıyla kullanılarak in vitro sitotoksik etkileri açısından değerlendirilmiştir. Standart olarak Doksorubisin HCl referans ilaç ile karşılaştırıldığında insan tümör hücre hatlarından oluşan üç panel; hepatosellüler karsinom (HePG2), akciğer adenokarsinomu (A549) ve göğüs adenokarsinomu (MCF7) MTT kullanılarak inhibisyon değerleri tespit edildi. Sonuçlar, 24 saat içinde hücrelerin %50'sinin ölümüne neden olan ZnPc'nin öldürücü konsantrasyonu için gerekli çalışmalar başarı ile gerçekleştirilmiştir [113].



Şekil 4.13. Antikanser aktiviteler gösteren karbazol türevli bazı ftalosiyaninler.

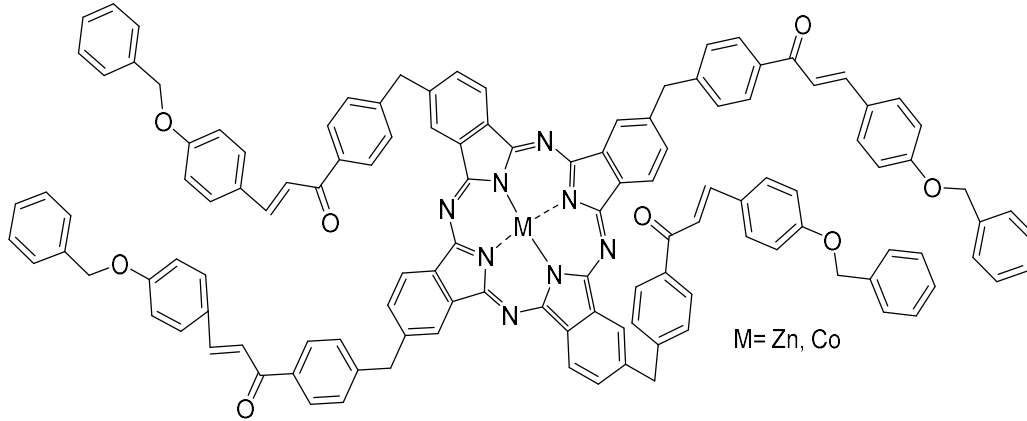
4.4.3. α -Tetralon, şalkon ve kinazolin gruplarını içeren ftalosiyanin türevlerinin antidiyabet aktiviteleri

α -Tetralon, şalkon ve kinazolin yapılarını içeren ftalosiyanin çalışmaları gerçekleştirilen bilimsel kaynaklar araştırıldığında bu grupların birlikte bulunduğu bileşik sınıfı oldukça kısıtlıdır. Gerçekleştirilmiş çalışmalarda da sentezlemiş olduğumuz bileşikler biyoaktivite çalışmalarında ilk ve tek olduğu görülmektedir. Diyabet üzerine ftalosiyaninlerin etkisi konusunda α -tetralon, şalkon ve kinazolin

içeren türleri bu tez çalışmasında sentezlenen bir seri hariç başka bir çalışma bulunamamıştır. Fakat diğer bileşiklerin sentezinin tasarlanmasında olduğu gibi bu grupların ayrı olarak diyabet üzerine etkileri incelendiğinde önemli biyoaktivite etkileri göze çarpmaktadır.

4.4.4. α -Tetralon, şalkon ve kinazolin gruplarını içeren ftalosiyanın türevlerinin antioksidan aktiviteleri

α -Tetralone veya kinazolin içeren ftalosiyoninlerin antioksidan özellikleri ile ilgili bir çalışmaya literatür araştırmaları neticesinde ulaşılamamıştır. Bu seri maddelerinde literatüre kazandırılması bilim açısından oldukça önemli olduğu görülmektedir. Ftalosiyanın şalkon türevlerinin antioksidan özellikleri incelenen bir çalışmada ise sentezlenen Pc'lerin DPPH radikal giderme etkinlikleri, in vitro antioksidan aktivitelerini belirlemek için ölçülmüştür. DMSO içinde farklı konsantrasyonlarda 0.5 mL ZnPc ve CoPc (Şekil 4.14), metanol içinde taze hazırlanmış 1 mL 0.1 mM DPPH'ye eklenmiştir. Deney karışımları 50 dakika boyunca karanlıkta, oda sıcaklığında inkübe edilmiştir. Test karışımlarının sahip oldukları optik yoğunluk 517 nm'de ölçülmüştür. Pc içermeyen bir kontrol ve bir gallik asit standardı aynı koşullarda çalışılmıştır. Tüm deneyler üç kez tekrarlanmış ve sonuçlar ortalama $\pm$ standart sapma (S.D.) olarak belirtilmiştir [114].



Şekil 4.14. Antioksidan aktiviteler gösteren bazı şalkon türevli ftalosiyanınlar.

5. KUANTUM NOKTA

Bir kuantum noktası (QD), kuantum mekaniksel etkiler nedeniyle daha büyük parçacıklardan farklı elektronik özelliklere sahip nano ölçekli bir yarı iletken parçacıktır. Bu etkiler, QD'nin elektronlarının üç uzamsal boyutta da hapsedileceği kadar küçük olması nedeniyle ortaya çıkar. Boyutsal sınırlama, enerji seviyelerinin kuantizasyonuna yol açarak atomlarda bulunanlara benzer ayırık enerji durumlarına neden olur. Bu olgu, kuantum noktalarının boyutlarını ve şekillerini değiştirerek ince bir şekilde ayarlanabilen benzersiz optik ve elektronik özellikler sergilemesini sağlar; bu, özellikle optik ve elektronik olmak üzere çeşitli alanlarda geniş bilimsel ilgiyi ve çok sayıda uygulamayı tetikleyen temel bir özelliktir [115]. Kuantum noktaları, olağanüstü fotoluminesan özellikleri nedeniyle optoelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Işıkla uyarıldıklarında, noktanın boyutuna bağlı olan belirli dalga boylarında ışık yayabilirler; daha küçük noktalar daha kısa dalga boyları (maviler) yayarken, daha büyük noktalar daha uzun dalga boyları (kırmızılar) yayar [116, 117]. Bu özellikler kuantum noktalarını, kuantum nokta LED'leri (QLED'ler) gibi ekranlardaki uygulamalar ve katı hal aydınlatmasında renk dönüştürücüler olarak uygun hale getirmektedir. Örneğin, kuantum noktalarının kararlılığı ve performansındaki gelişmeler, tutarlı ışık emisyonu için gerekli olan düşük seviyelerde fotobozulma ve yanıp sönme gösteren verimli kırmızı yayan QLED'lerin geliştirilmesiyle sonuçlanmıştır [118, 117]. Biyomedikal alanda kuantum noktaları, benzersiz floresan özellikleri ve yüzey modifikasyonu kapasiteleri nedeniyle çok yönlü araçlar olarak parlamakta ve hedeflenen görüntüleme ve teşhis için biyolojik moleküllere bağlanmalarına izin vermektedir [119, 120]. Noktaların hücreler veya proteinler için etiket görevi gördüğü floresan görüntülemede kullanılabilirler ve biyolojik tahlillerde tespit hassasiyetini önemli ölçüde artırır. Geleneksel organik boyalara kıyasla fotostabiliteyi, onları uzun vadeli görüntüleme çalışmaları için üstün adaylar haline getirmektedir [117, 121].

Ayrıca, kuantum noktaları kuantum hesaplama ve bilgi sistemlerinde de önemli bir rol oynamaktadır. Kuantum bilgisinin temel birimleri olan kübitler olarak işlev görme yetenekleri, ayırık enerji seviyelerine ve içlerinde hapsedilen elektronların spinlerine

dayanmaktadır. Araştırmalar, kuantum noktalarının yalnızca kuantum bilgilerini depolamakla kalmayıp aynı zamanda hataya dayanıklı kuantum bilgisayarları oluşturmak için gerekli olan verimli kuantum geçit işlemlerini de potansiyel olarak mümkün kıldığını göstermiştir [122, 123]. Kuantum nokta tabanlı kübitlerin ilerlemesi, tutarlılık sürelerini ve kontrol doğruluğunu artıran tekniklerle kolaylaştırılmıştır ve bu da onları ölçeklenebilir kuantum hesaplama mimarileri için tercih edilen adaylar haline getirmiştir [122, 124].

Kuantum noktaları kuantum hapsinden kaynaklanan benzersiz elektronik özelliklere sahip yarı iletken nano yapılarıdır. Ayarlanabilir zellikleri ve ışık emisyonundan kuantum sistemlerinde kübit olarak hizmet etmeye kadar çeşitli kapasitelerde işlev görme yetenekleri nedeniyle optoelektronik, biyotıp ve kuantum hesaplama gibi alanlarda kapsamlı uygulamalar kullanılmaktadır.

Kuantum noktalarının en büyük avantajlarından biri, kuantum sınırlaması etkisiyle ortaya çıkan çoklu uyarılma üretimidir. Tek bir fotonun birden fazla elektron-boşluk çifti oluşturabilmesi, enerji kayıplarını azaltarak verimliliği artırır [125]. Ayrıca, kuantum noktalar, plastik, cam veya polimer gibi ekonomik malzemelerle birleştirilebilir ve çözelti bazlı yöntemlerle (rneğin, spin kaplama, daldırma kaplama) düşük maliyetle üretilir [28]. Bu, QDSSC'lerin büyük ölçekli üretimde maliyet avantajı sağlamasını ve gelişmekte olan ülkeler için erişilebilir bir enerji çözümü sunmasını sağlar. Örneğin, CdSe veya PbS gibi kuantum noktalar, düşük maliyetli sentez yöntemleriyle yüksek performanslı hücreler üretmek için kullanılmaktadır [29].

Geleneksel silikon hücreler, yaklaşık %20-25 verimlilikle sınırlıyken, boya duyarlı güneş hücreleri (DSSCs) gibi alternatifler %10-12 civarında verimlilik sunar. QDSSC'ler ise, optimize edilmiş koşullarda %11'i aşan verimliliklere ulaşmış ve teorik potansiyelleriyle silikon hücreleri geride bırakma kapasitesine sahiptir [26]. Bununla birlikte, QDSSC'lerin ticari uygulamalarda karşılaştığı zorluklar arasında uzun vadeli kararlılık, toksik malzeme kullanımı (rneğin, kadmiyum) ve üretim süreçlerinin ölçeklendirilmesi yer alır [27]. Bu sorunlara çözüm olarak, evre dostu kuantum noktalar (rneğin, karbon veya indiyum bazlı) ve gelişmiş yüzey pasivasyon teknikleri üzerine çalışmalar devam etmektedir. Geleneksel silikon tabanlı güneş hücreleri, yüksek üretim maliyetleri ve sınırlı verimlilikleriyle karşı karşıya kalırken, kuantum noktalar, ayarlanabilir bant aralığı, çoklu uyarılma retimi (MEG) ve düşük maliyetli üretim avantajlarıyla ne çıkar [27]. Kuantum noktalar, II-VI, III-V veya IV-

VI grubu elementlerden oluşan nano kristallerdir ve boyutlarına bağlı olarak bant aralıkları kontrol edilebilir, bu da güneş spektrumunun geniş bir kısmından enerji toplanmasını sağlar [26]. Bu özellik, QDSSC'lerin, silikon hücrelere kıyasla daha geniş dalga boylarında ışık Emilimi gerçekleştirmesini ve teorik olarak %65'e varan verimliliklere ulaşmasını mümkün kılar [126].

Kuantum noktalarının güneş enerjisi kullanımındaki önemi, yalnızca enerji üretiminde değil, aynı zamanda LED'ler, ekran teknolojileri ve biyomedikal uygulamalar gibi çok yönlü alanlarda da kendini gösterir [29]. Türkiye gibi güneş enerjisi potansiyeli yüksek ülkelerde, QDSSC'lerin geliştirilmesi, yenilenebilir enerji hedeflerine ulaşmada kritik bir rol oynayabilir. Sonuç olarak, kuantum noktalar, yüksek verimlilik, düşük maliyet ve esnek üretim avantajlarıyla güneş enerjisi teknolojilerinde geleceğin en umut verici çözümlerinden biridir.

5.1. Kuantum Noktaları - Organik Molekül Hibrit Yapıları

Kuantum noktaları (QD'ler), özellikle kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin (QDSSC'ler) geliştirilmesinde, güneş enerjisi hasadındaki potansiyel uygulamaları için önemli araştırma ilgisi toplayan benzersiz nano ölçekli yarı iletken parçacıklardır. Bu güneş pilleri, QD'lerin ışığı absorbe etmelerine ve geleneksel malzemelerden daha verimli bir şekilde eksiton üretmelerine olanak tanıyan ayırt edici fotofiziklerinden yararlanmaktadır. Bu bağlamda, QDSSC'lerin performansını ve kararlılığını artırmak için genellikle organik moleküller kullanılır.

Kuantum noktaları kullanmanın bir avantajı, boyutlarına göre ayarlanabilen ve güneş spektrumunun daha geniş bir aralığının emilmesine olanak tanıyan ayarlanabilir bant aralıklarıdır. Bu özellik, özellikle UV'den yakın kızılötesi bölgelere kadar çok çeşitli dalga boylarına karşılık gelen ışığın etkili bir şekilde toplanmasını sağladığından güneş enerjisi uygulamaları için çok önemlidir [127-129]. Örneğin, araştırmalar CdS QD'lerin Galyum Arsenit (GaAs) güneş pilleriyle entegre edilmesinin, öncelikle UV ışığının varlığı nedeniyle gelişmiş yüzey fotoiletkenliği yoluyla genel güç dönüşüm verimliliğini %18,9'a kadar artırabileceğini göstermiştir [127, 129].

Ayrıca, organik moleküllerin dahil edilmesi QDSSC'lerde çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu moleküller QD agregasyonunu azaltan stabilizatörler olarak hizmet edebilir ve etkili yük transferi için bir yol sağlayabilir. Araştırmalar, organik ligandları içeren yüzey modifikasyonlarının QD'ler ve elektron taşıyan malzemeler arasındaki

etkileşimi önemli ölçüde artırabileceğini ve böylece cihazın genel verimliliğini artırabileceğini göstermektedir [130, 131]. Örneğin, Kurşun Sülfür (PbS) kuantum noktalarının organik moleküller kullanılarak yüzey modifikasyonları, optoelektronik özelliklerini optimize etmede kilit bir faktör olarak tanımlanmış ve güneş enerjisi uygulamalarında daha iyi performansı kolaylaştırmıştır [131].

Dahası, QD'lerin tek bir yüksek enerjili fotonun birden fazla elektron deliği çifti oluşturabildiği ve ardından verimliliği geleneksel tek kavşaklı güneş pillerinin doğal sınırının ötesinde artırdığı bir fenomen olan çoklu eksiton üretimi (MEG) sergilediği bilinmektedir [132, 133]. Bu özellik, eksiton ayrışma süreci sırasında kaybedilen enerjinin genel verimliliği en üst düzeye çıkarmak için kritik öneme sahip olduğu QDSSC'lerde özellikle faydalıdır. Hatta bazı araştırmalar, QDSSC'lerin nanoyapılı kuantum noktalarındaki gerilme etkilerinden yararlanan gelişmiş malzeme mühendisliği yoluyla %63'e kadar yüksek teorik verimliliklere ulaşabileceğini öne sürmektedir [134, 135].

Kuantum noktaları, QDSSC'lerdeki uygulamalarına ek olarak, ışığı daha küçük bir alana yönlendirerek güneş enerjisi toplama verimliliğini artırabilen ve böylece fotovoltaiik hücrelerin etkinliğini artıran ışıldayan güneş konsantratörlerinin (LSC'ler) geliştirilmesini de kolaylaştırır [136, 137]. Bu özellik, QD'leri organik ve inorganik malzemeleri birleştiren hibrit sistemler de dahil olmak üzere çeşitli fotovoltaiik mimarilere entegrasyon için özellikle çekici kılmaktadır.

Özetle, kuantum noktalarının güneş enerjisi uygulamalarında organik moleküllerle entegrasyonu, gelişmiş yük taşıma ve kararlılık mekanizmaları sağlarken güneş ışığından faydalanmanın verimliliğini ve özgüllüğünü artırma potansiyeline sahiptir. QD malzemelerinin sentezi ve uygulanmasındaki sürekli gelişmeler, sürdürülebilir bir enerji çözümü olarak QDSC'ler için umut verici bir geleceğe işaret etmektedir.

CdSeS (kadmiyum selenyum sülfür) kuantum noktaları, geniş bir ışık absorpsiyon aralığı ve ayarlanabilir bant aralığı özellikleri sayesinde güneş hücrelerinde ışık soğurucu malzeme olarak kullanılmaktadır. CdSeS kuantum noktaları kullanılarak üretilen güneş hücrelerinde, özellikle ışığın farklı dalga boylarını daha etkin şekilde emebilme yetenekleri sayesinde, enerji dönüşüm verimliliği artırılmaktadır. Bu tür kuantum nokta temelli güneş hücrelerinde verimlilikler genellikle %5-13 aralığında rapor edilmiştir. Ancak araştırmalar, malzeme kalitesi, kuantum nokta yüzey

pasivasyonu ve cihaz mimarisi optimize edilerek bu verimliliğin daha da artırılabilceğini göstermektedir.

Organik moleküller kullanılarak geliştirilen organik güneş hücreleri (OPV – Organic Photovoltaics) ise, hafiflikleri, esneklikleri, düşük üretim maliyetleri ve geniş yüzeylere uygulanabilirlikleri nedeniyle önemli bir araştırma alanıdır. Organik yarı iletkenler, güneş ışığını absorbe ederek eksiton (elektron-delik çifti) oluşturur ve bu eksitonlar donör-akseptör heteroeklemlerinde ayrıştırılarak elektrik akımı üretilir. Ticari olmayan laboratuvar ortamında geliştirilen ileri OPV hücrelerinde enerji dönüşüm verimi %18'e kadar ulaşmıştır. Ancak piyasadaki standart organik güneş hücrelerinde tipik verimler genellikle %10-12 civarındadır.





6. GÜNEŞ ENERJİSİ

Güneş enerjisinin kullanımının önemi her geçen gün daha da artmaktadır. Özellikle sanayileşmenin hız kazandığı ve küresel enerji ihtiyacının dramatik bir şekilde yükseldiği günümüzde, sürdürülebilir enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç kaçınılmaz hale gelmiştir. Yirminci yüzyılda dünya nüfusu yaklaşık dört katına çıkarken, enerji talebinde ise on altı kat gibi çok daha yüksek bir artış gözlemlenmiştir [138]. Bugün, 6,5 milyar insanın mevcut yaşam standartlarını koruyabilmesi için ihtiyaç duyulan toplam enerji miktarı yaklaşık olarak 13 terawatt (TW) seviyesindedir. Ancak yapılan ileriye dönük projeksiyonlara göre, 2050 yılına gelindiğinde insanlık tarihinin gördüğü en yüksek enerji talebi yaşanacak ve bu talep mevcut duruma kıyasla en az 10 TW daha artacaktır [139]. Bu da, eğer küresel ısınmayı artırmadan enerji ihtiyacını karşılamak istiyorsak, her gün 1 gigawatt (GW) kapasiteli yeni bir nükleer santral inşa edilmesi gerektiği anlamına gelmektedir.

Alternatif enerji kaynaklarının potansiyelleri incelendiğinde; dünya üzerindeki toplam rüzgar enerjisi kapasitesi 2-4 TW, hidroelektrik enerji kapasitesi 0,5 TW, jeotermal enerji potansiyeli 12 TW, gelgit ve okyanus akıntılarından elde edilebilecek enerji miktarı ise yaklaşık 2 TW olarak hesaplanmaktadır [140]. Ancak bunların yanında, dünyanın yüzeyine ulaşan ve teorik olarak kullanılabilir durumda olan güneş enerjisi potansiyeli yaklaşık 120.000 TW gibi son derece yüksek bir değere sahiptir [24]. Bu bilimsel veriler, güneş enerjisinin neden diğer enerji kaynaklarına göre çok daha büyük bir öneme sahip olduğunu açık bir şekilde göstermektedir.

Güneş enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üretimini mümkün kılan cihazlar, güneş pilleri (fotovoltaik hücreler) olarak adlandırılmaktadır. Güneş pilleri, ışığı doğrudan elektrik akımına dönüştürebilen fotovoltaik (PV) araçlardır ve yarı iletken bir diyot gibi çalışarak güneş ışığının taşıdığı enerjiyi iç fotoelektrik etki mekanizması ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştürürler [141]. Güneş pilleri, en basit haliyle, yıllardır kullanılan küçük hesap makinelerinde bulunan ve güneş ışığını kullanarak çalışan küçük modüller şeklinde örneklendirilebilir. Ancak günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte düşük voltajlı taşınabilir cihazlardan, yüksek güçlü enerji

santrallerine kadar farklı ölçeklerde ve farklı güç ihtiyaçlarına göre tasarlanmış birçok güneş pili bulunmaktadır. Bununla birlikte, birden fazla güneş pilinin seri ya da paralel bağlanmasıyla oluşturulan yapılar güneş panelleri olarak adlandırılmaktadır. Güneş panellerinden elde edilen enerji miktarı, panelin yüzey alanına, güneş ışınlarının geliş açısına, atmosferdeki nem oranına ve kurulum yapılan yerin coğrafi konumuna doğrudan bağlıdır. Güneş panelleri, uzun kullanım ömrüne sahip olmaları, doğaya zarar vermemeleri, sınırsız bir enerji kaynağı olan güneşten beslenmeleri ve bakım maliyetlerinin oldukça düşük olması gibi avantajları sayesinde günümüzde yenilenebilir enerji sistemleri içerisinde çok önemli bir yer edinmişlerdir [142]. Tüm bu özellikleri, güneş enerjisinin hem bireysel hem de endüstriyel uygulamalarda daha fazla tercih edilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle, gelecekte sürdürülebilir kalkınma hedefleri doğrultusunda güneş enerjisine dayalı teknolojilerin daha da yaygınlaşması beklenmektedir.

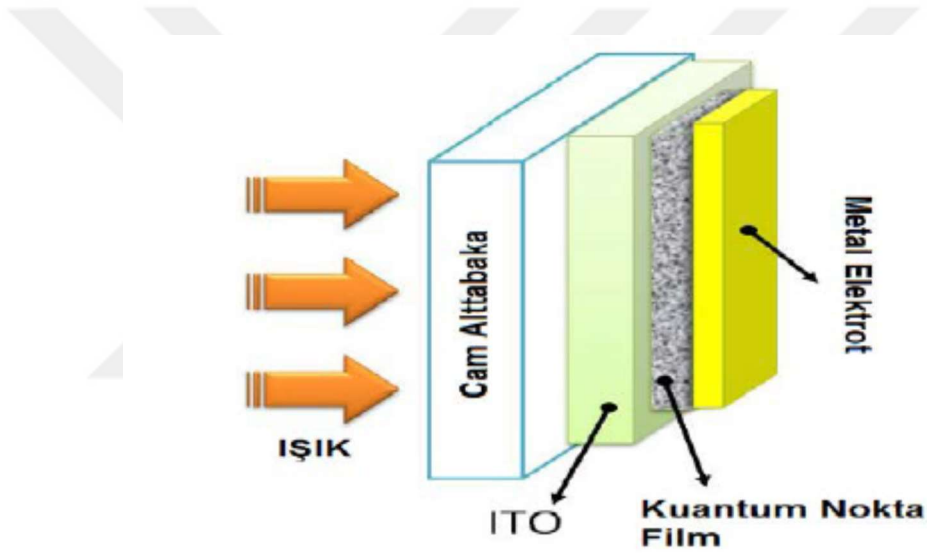
6.1. Güneş Hücre Türleri

Günümüzde, enerji ihtiyacının artmasıyla birlikte güneş enerjisinden daha verimli ve ekonomik şekilde yararlanabilmek amacıyla çeşitli güneş hücresi türleri geliştirilmiştir. Başlıca güneş hücresi çeşitleri arasında perovskit temelli, çok eklemli (multi-junction), kristalin yapılı, silikon bazlı, boya duyarlı (dye-sensitized) ve kuantum noktalı (quantum dot) güneş hücreleri bulunmaktadır. Her bir hücre türü, farklı yapısal özellikleri ve üretim yöntemleri sayesinde belirli avantajlar ve dezavantajlar sunmakta olup, farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

6.1.1. Kuantum güneş hücreleri

Kuantum noktalar, boyut varyasyonuna sahip olduklarından dolayı ayarlanabilir bant genişliğine sahiptirler. Amorf gibi geleneksel yarı iletken malzemelerin aksine kuantum noktalar, iki boyutlu veya üç boyutlu dizilimlere sahip olabilirler [126]. Kuantum noktalar, nispeten ekonomik olan plastik, boya, cam, metal sac gibi malzemelerle ve organik polimerler ile kolaylıkla birleşebilecek şekilde üretilebilirler [143]. Kuantum noktalar, özel yarı iletkenler sınıfına aittirler ve periyodik tablonun II-VI, III-V veya IV-VI gruplarından oluşan, kuantum sınırlaması gösteren nano kristallerdir. Kuantum noktanın büyüklüğü, malzemenin Bohr uyarım yarıçapına ulaştığında kuantum sınırlaması ortaya çıkar ve elektron enerji seviyeleri devamlılığını yitirerek ayırık enerji seviyeleri oluşturur [144]. Böylece, kuantum noktalar

yarıçaplarına bağlı olarak değişen bant genişliği ve enerji seviyelerine sahip olan yapay moleküller olarak değerlendirilebilir. Enerji bant boşluğu, kuantum noktanın boyutu küçüldükçe artar [145]. Ayarlanabilir bant genişliği sayesinde kuantum noktalı güneş hücreleri, güneş spektrumundan daha etkin şekilde yararlanarak gelen fotonları çok iyi şekilde toplar. Klasik silikon güneş hücrelerinin aksine, kuantum noktalı güneş hücreleri foton başına üç elektron kopararak çoklu uyarılma yaratabilir [125]. Teoride bu, güneş enerjisi verimliliğini %20'lerden %65'lere kadar çıkarabilir [126]. Şekilde görüldüğü gibi, Schottky bariyeri olarak bilinen kuantum nokta bazlı metal-yarı iletken birleşimi, güneş hücresini şematik olarak göstermektedir. Kuantum noktalı katmanlar (nano kristal film), metalik elektrot ile karşıt elektrotların (ITO) arasında sandviçlenerek üretilmiştir. Alt katmanda ise cam materyal bulunur [146].



Şekil 6.1. Kuantum nokta bazlı metal-yarı iletken birleşim (Schottky bariyeri).

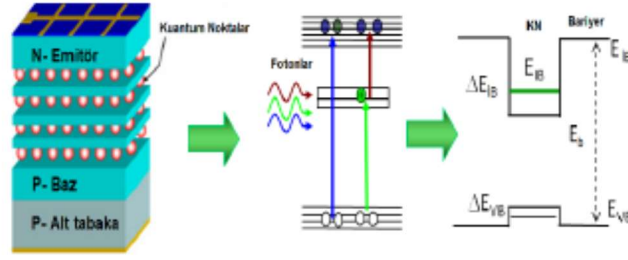
6.1.2. P-İ-N Yapılı güneş hücreleri

P-İ-N yapılı güneş hücreleri, fotovoltaiik teknolojilerde yüksek verimlilik elde etmek için geliştirilen yenilikçi bir yaklaşımdır. Bu yapılar, p-tipi (pozitif katkılı), i-tipi (intrinsik, katkısız) ve n-tipi (negatif katkılı) yarı iletken tabakaların bir araya gelmesiyle oluşur. Geleneksel silikon tabanlı güneş hücrelerinden farklı olarak, p-i-n yapılı güneş hücreleri, özellikle kuantum noktaların (QD) entegrasyonu ile dikkat çeker. Nozik ve çalışma arkadaşları, üç boyutlu kuantum nokta dizilerinin klasik p^+-i-n^+ birleşimi hücrelerin içerisine entegre edilmesini önererek, bu alanda çığır açan bir yaklaşım sunmuşlardır [147]. Bu sistemde, kuantum noktalar, p^+-i-n^+ yapısının içerisine üç boyutlu diziler halinde yerleşik olarak bulunur. Bu düzenleme, güçlü elektronik çiftler (elektron-boşluk çiftleri) ve mini bantlar oluşturarak uzun mesafeli

elektron transfer yollarının sağlanmasını amaçlar. Ayrıca, bu yapı, foton taşıyıcılarının soğuma prosesini yavaşlatarak enerji kayıplarını azaltır ve teorik hesaplamalara göre %50'den fazla verimlilik potansiyeli sunar [126].

6.1.2.1. P-İ-N Yapısının çalışma prensibi

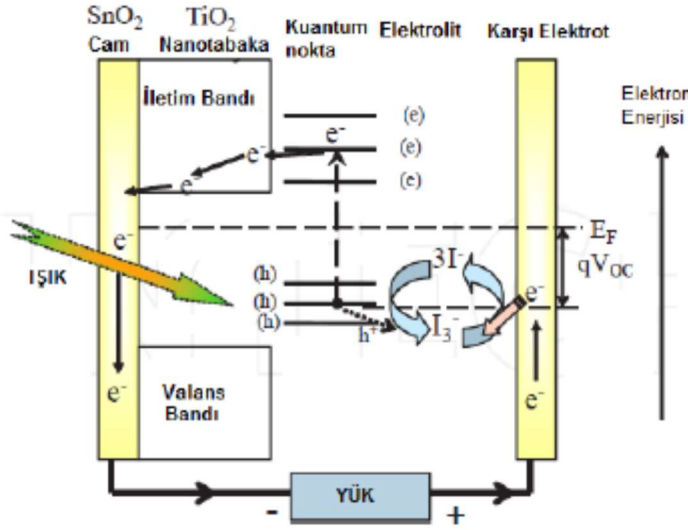
P-İ-N yapıları güneş hücrelerinde, p^+ ve n^+ bölgeleri yüksek oranda katkılıdır ve yük taşıyıcılarının (elektron ve boşlukların) toplanmasını kolaylaştırır. İntrinsik (i) bölge ise genellikle geniş bir bant aralığına sahip olup, fotonların emilimini ve yük taşıyıcılarının ayrılmasını sağlar. Kuantum noktaların i bölgesine entegrasyonu, bu bölgenin optik ve elektronik özelliklerini önemli ölçüde geliştirir. Kuantum noktalar, boyutlarına bağlı olarak ayarlanabilir bant aralıklarına sahiptir ve bu özellik, güneş spektrumunun daha geniş bir kısmından enerji toplanmasını sağlar [143]. Ayrıca, kuantum noktalar, çoklu uyarılma üretimi (multiple exciton generation - MEG) yoluyla tek bir fotondan birden fazla elektron-boşluk çifti oluşturabilir, bu da geleneksel silikon hücrelere kıyasla verimliliği artırır [125]. Kuantum noktalar, periyodik tablonun II-VI, III-V veya IV-VI gruplarından oluşan nano kristallerdir ve kuantum sınırlaması etkisiyle benzersiz optik ve elektronik özellikler sergiler [148]. P-İ-N yapıları güneş hücrelerinde, kuantum noktalar üç boyutlu diziler halinde düzenlenerek mini bantlar oluşturur. Bu mini bantlar, yük taşıyıcılarının etkili bir şekilde taşınmasını sağlar ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon kayıplarını azaltır. Ayrıca, kuantum noktaların boyutları ayarlanarak bant aralığı optimize edilebilir, böylece güneş ışığının farklı dalga boylarından maksimum enerji toplanır [146]. Örneğin, CdSe veya PbS gibi kuantum noktalar, i bölgesinde kullanılarak absorpsiyon spektrumunu genişletir ve fotovoltaj performansı artırır. P-İ-N yapıları kuantum noktalı güneş hücrelerinin en büyük avantajı, teorik olarak yüksek verimlilik potansiyelidir. Çoklu uyarılma üretimi ve yavaş taşıyıcı soğuma gibi özellikler, bu hücrelerin Shockley-Queisser sınırını aşmasını sağlar [126]. Ayrıca, kuantum noktaların ekonomik malzemelerle (örneğin, plastik, cam veya polimerler) birleştirilebilmesi, üretim maliyetlerini düşürme potansiyeli sunar [143]. Ancak, bu teknolojinin karşılaştığı zorluklar arasında kuantum nokta dizilerinin homojen üretiminde karşılaşılan teknik sorunlar, yüzey kusurları ve uzun vadeli kararlılık problemleri yer alır [146]. Bu sorunların üstesinden gelmek için, gelişmiş sentez yöntemleri ve yüzey pasivasyon teknikleri üzerine çalışmalar devam etmektedir. bulunur [146].



Şekil 6.2. P-I-N yapılı güneş hücresinin yapısı.

6.1.3. Kuantum nokta sentezli nano kristal yapılı güneş hücreleri (TiO₂)

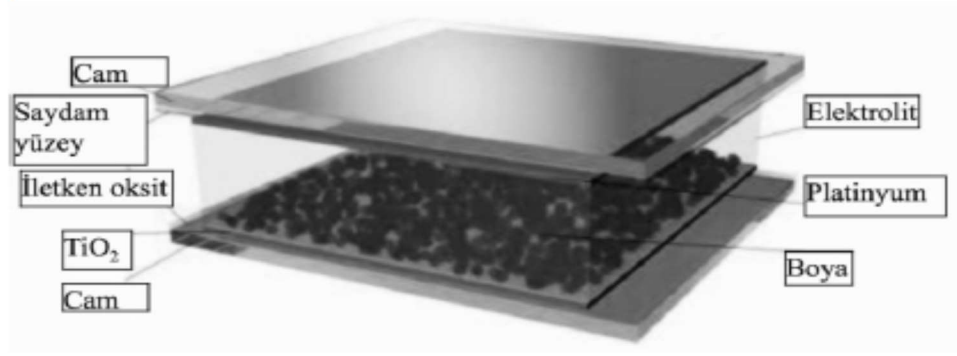
Kuantum nokta sentezli güneş hücreleri, boya duyarlı güneş hücrelerinin (DSSCs) bir benzeri olarak kabul edilir ve bu hücrelerde boyanın yerini kuantum noktalar (QD) alır. İlk testlerde, kuantum noktalı güneş hücrelerinin (QDSSCs) enerji dönüşüm verimliliği fotovoltajik performans açısından %1'den daha düşüktü. Ancak CdS kuantum noktalarının kullanımıyla 2008 yılında bu oran %1'e ulaşmış, sonrasında metal kalkojen tabanlı kuantum noktalarla verimlilik %5'lere yükselmiştir [26]. Kuantum noktaların boyutları Bohr uyarım yarıçapından küçük olduğunda kuantum sınırlaması ortaya çıkar ve bu durum verimliliği artırır. Klasik silikon güneş hücrelerinin aksine, QDSSCs'de tek bir fotonla çoklu uyarılma (multiple exciton generation - MEG) sağlanabilir, bu da verimliliği önemli ölçüde yükseltir [27]. Ayrıca, kuantum noktaların boyutlarının kontrol edilebilmesi, ışınma renginin değiştirilmesini mümkün kılar; bu özellik, güneş panellerinin yanı sıra tıpta biyo-ajanlar, LED aydınlatmalar, LCD televizyonlar ve ekran teknolojileri gibi mühendislik uygulamalarında eşsiz bir avantaj sağlar [29].



Şekil 6.3. Kuantum nokta sentezli nano kristal yapıli güneş hücresinin yapısı.

Sonuç olarak kuantum noktalarda, parçacığın boyutu Bohr uyarım yarıçapından küçük olduğu zaman kuantum sınırlaması ortaya çıkar. Kuantum sınırlaması sayesinde verimlilik daha da artar. Kuantum noktali güneş hücrelerinde klasik güneş hücrelerinin aksine tek bir foton ile çoklu uyarılma sağlanabilir bu da verimliliği artırır. Kuantum noktaların boyutu kontrol edilebilir olduğundan, kuantum noktanın boyutunu değiştirerek yaptığı ışımanın renginin de değişmesi sağlanabilir ki bu mühendislik uygulamalarında kullanımı için eşsiz bir özelliktir. Güneş panelleri dışında bu özellikleri ile tıpta teşhis için kullanılan biyo ajanlar, sınırsız renk skalasına sahip led aydınlatmalar, sınırsız renkte lcd televizyonlar ve her türlü ekranlar kuantum noktaların kullanım alanları arasındadırlar.

Boya duyarlı güneş pilleri (DSSCs), cam, boya, TiO_2 (fotoanot), elektrolit, platin karşı elektrot, saydam yüzey ve iletken oksitten (örneğin, FTO veya ITO) oluşur. Ancak bu yapı, uygulamaya göre özelleştirilebilir; örneğin, farklı boyalar (sebze veya meyve özleri), fotoanotlar (ZnO , Nb_2O_5 , SnO_2) veya cam türleri kullanılabilir [28]. Güneş pillerinin ışık emilim etkinliği, kullanılan boyanın kimyasal yapısına, kaynağına ve boya ile fotoelektrot arasındaki etkileşime bağlıdır. Bitkilerin pigmentasyonu, elektronik pigment yapısı ile güneş ışığı arasındaki etkileşimi sağlar ve ışığın dalga boyunu değiştirerek bitki dokusu tarafından absorbe edilmesini mümkün kılar [24]. Organik boya duyarlı güneş pilleri (OBDGP), organik malzeme (meyve, sebze, yaprak) kullanımı, çevre dostu olması ve düşük üretim maliyeti gibi avantajları nedeniyle diğer güneş pillerine göre daha çok tercih edilir [25].



Şekil 6.4. Boya duyarlı güneş pili hücresinin yapısı.

Organik boya eldesinde kullanılan doğal boya özleri, bir veya birkaç pigmentten oluşur ve bu pigmentlerin moleküler yapıları ile güneş ışığını absorbe etme özellikleri farklılık gösterir. Bu nedenle, yarı iletken malzeme üzerine emdirilen doğal boya özlerinin duyarlılık davranışları da çeşitlilik arz eder. Pigmentlerin güneş ışığını absorbe etme kapasitesi arttıkça, OBDGP'lerin verimliliği de yükselir [28]. Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynaklarından, özellikle güneş enerjisinden daha fazla yararlanması gerektiği açıktır. Bu bağlamda, güneş paneli üreten şirketlerin ve araştırmacıların, organik boya duyarlı güneş pillerinin verimliliğini artırmaya yönelik çalışmalara hız vermesi büyük önem taşımaktadır [25].

Organik boya duyarlı güneş pilleri, organik malzeme tabanlı (meyve, sebze, yaprak) kullanıma olanak vermesi, çevreye zarar vermemesi ve maliyetinin düşük olması gibi faktörlerden dolayı diğer güneş pillerine göre daha çok tercih edilmektedir. Boya duyarlı güneş pilleri için organik boya eldesinde kullanılan doğal boya özleri, bir veya birkaç pigmentten meydana gelmektedir. Bu pigmentlerin kendine ait molekül yapıları ve güneş ışığını absorbe etme özellikleri farklıdır. Bu nedenle yarıiletken malzeme üzerine emdirilen doğal boya özlerinin duyarlılık davranışlarında da farklılıklar gözlemlenmektedir. Ayrıca pigmentlerin güneş ışığını absorbe etme özelliği arttıkça boya duyarlı güneş pillerinin verimleri de artmaktadır. Türkiye'nin önümüzdeki yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklardan biri olan güneş enerjisinden daha fazla yararlanması gerekmektedir. Sonuç olarak, güneş paneli üretimi yapan şirketlerin ve bu konuda araştırma yapan insanların organik boya duyarlı güneş pillerinin (OBDGP) verimliliklerinin arttırılmasına yönelik yapılan çalışmalara hız vermesi gerekmektedir.

6.2. Güneş Hücreleri Üretim Yöntemleri

6.2.1. Spin kaplama yöntemi

Spin kaplama yöntemi, güneş hücrelerinin üretiminde ince film tabakalarının alttaşlar üzerine homojen ve kontrollü bir şekilde biriktirilmesi için kullanılan yaygın bir çözelti tabanlı tekniktir. Bu yöntem, özellikle organik güneş hücreleri, perovskit güneş hücreleri ve kuantum nokta hassaslaştırılmış güneş hücreleri (QDSSC) gibi yeni nesil fotovoltaiik cihazlarda yarı iletken, polimer veya hassaslaştırıcı tabakaların kaplanması tercih edilir. Spin kaplama, çözeltinin alttaş üzerine damlatılması ve yüksek hızda döndürülmesiyle ince bir film oluşturulması prensibine dayanır [149]. Spin kaplama işlemi, bir spin kaplama cihazı (örneğin, Laurell WS-650Mz) kullanılarak gerçekleştirilir. Alttaş (örneğin, ITO veya FTO kaplı cam), cihazın vakumlu tablasına sabitlenir. Biriktirilecek malzemenin çözeltisi (örneğin, ZnO, perovskit veya organik yarı iletken içeren çözelti), alttaş üzerine belirli bir hacimde (genellikle 50-200 μ L) damlatılır. Alttaş, 1000-6000 rpm gibi yüksek hızlarda 10-60 saniye boyunca döndürülür. Dönme işlemi, çözeltinin merkezkaç kuvvetiyle yüzeyde eşit olarak yayılmasını sağlar ve fazla çözelti kenarlara atılır, böylece homojen bir ince film oluşur [150]. Film kalınlığı, çözelti viskozitesi, dönme hızı ve süresi gibi parametrelerle kontrol edilir. Kaplama sonrası, filmler genellikle ön tavlama veya kurutma işlemine tabi tutulur.

Spin kaplama, güneş hücrelerinde çok çeşitli tabakaların biriktirilmesi için kullanılır. Örneğin, QDSSC'lerde ZnO veya TiO₂ gibi geniş bant aralıklı yarı iletken tabakalar spin kaplama ile biriktirilir. Organik güneş hücrelerinde, P3HT:PCBM gibi aktif tabakalar veya PEDOT:PSS gibi delik taşıma tabakaları bu yöntemle kaplanır [149]. Perovskit güneş hücrelerinde, CH₃NH₃PbI₃ gibi perovskit tabakalar spin kaplama ile yüksek homojenlikte biriktirilir, bu da yüksek güç dönüşüm verimliliği (PCE) sağlar. Ayrıca, organik moleküllerin veya kuantum noktalarının çözelti bazlı kaplamaları için de spin kaplama sıkça tercih edilir [151].

6.2.2. Termal buharlaştırma tekniği

Termal buharlaştırma tekniği, güneş hücrelerinin üretiminde ince film tabakalarının alttaşlar üzerine biriktirilmesi için kullanılan fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemlerinden biridir. Bu yöntem, yüksek saflıkta malzemelerin vakum ortamında ısıtılarak buharlaştırılması ve bu buharın alttaş üzerine yoğunlaşarak film oluşturması prensibine dayanır. Özellikle organik güneş hücreleri, kuantum nokta hassaslaştırılmış

güneş hücreleri (QDSSC) ve ince film güneş hücrelerinde metal elektrotlar, yarı iletken tabakalar veya ara katmanların biriktirilmesi için yaygın olarak kullanılır [152]. Termal buharlaştırma, bir vakum odasında gerçekleştirilir (tipik olarak 10^{-5} ila 10^{-7} Torr). Biriktirilecek malzeme (örneğin, alüminyum, gümüş, organik yarı iletkenler veya metal oksitler), bir tungsten veya molibden teknesi ya da pota içinde yüksek sıcaklıklara ısıtılır. Malzeme eriyip buharlaştığında, buhar molekülleri vakum ortamında alttaşa ulaşır ve yüzeyde yoğunlaşarak ince bir film oluşturur [153]. Alttaş genellikle kontrollü bir sıcaklıkta tutulur ve biriktirme oranı, teknenin sıcaklığı ve vakum düzeyi gibi parametrelerle ayarlanır. Film kalınlığı, bir kuvars kristal mikrobalaansı ile hassas bir şekilde izlenir.

Güneş hücrelerinde termal buharlaştırma, genellikle metal elektrotların (örneğin, Al, Ag, Au), şeffaf iletken oksitlerin (örneğin, ITO, ZnO) ve organik yarı iletken tabakaların (örneğin, P3HT, PCBM) biriktirilmesi için kullanılır. Örneğin, organik güneş hücrelerinde aktif tabaka ve ara katmanlar termal buharlaştırma ile kaplanabilir, bu da cihazın yük toplama verimliliğini artırır [154]. QDSSC'lerde, metal karşı elektrotların veya ara katmanların biriktirilmesi için bu yöntem tercih edilir. Ayrıca, CdTe veya CIGS gibi ince film güneş hücrelerinde yarı iletken tabakaların biriktirilmesi için de kullanılabilir. Termal buharlaştırma tekniğinin en büyük avantajları, yüksek saflıkta filmler üretebilmesi, homojen kaplama sağlaması ve nispeten basit bir sistemle uygulanabilmesidir. Yöntem, düşük maliyetli ekipmanlarla geniş bir malzeme yelpazesine uygulanabilir ve film kalınlığı yüksek hassasiyetle kontrol edilebilir [152]. Ancak, yöntemin sınırlamaları arasında yüksek sıcaklık gerektiren malzemelerin buharlaştırılmasında zorluklar, vakum sisteminin bakım maliyetleri ve karmaşık alaşımların bileşim kontrolündeki problemler yer alır. Ayrıca, büyük ölçekli üretimde homojenlik sorunları ortaya çıkabilir [153].

6.2.3. İki adımlı daldırarak kaplama yöntemi

İki aşamalı daldırma kaplama yöntemi, güneş hücrelerinin üretiminde ince film tabakalarının alttaşlar üzerine düşük maliyetli ve basit bir şekilde biriktirilmesi için kullanılan etkili bir tekniktir. Bu yöntem, özellikle kuantum nokta hassaslaştırılmış güneş hücreleri (QDSSC) ve organik güneş hücreleri gibi yeni nesil fotovoltaiik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntem, alttaşın sırayla iki farklı çözeltiye daldırılması ve çıkarılması prensibine dayanır, böylece kontrollü bir şekilde katman oluşumu sağlanır [155].

İki aşamalı daldırma kaplama, genellikle kimyasal banyo biriktirme (CBD) veya ardışık iyonik katman adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) yönteminin bir varyasyonu olarak uygulanır. İlk aşamada, alttaş (örneğin, ITO veya FTO kaplı cam) bir katyon öncül çözeltisine (örneğin, kadmiyum veya çinko tuzları) daldırılır. Bu adımda, katyonlar alttaş yüzeyine adsorbe edilir. İkinci aşamada, alttaş bir anyon öncül çözeltisine (örneğin, sülfür veya selenyum içeren çözeltiler) daldırılır, burada katyonlarla reaksiyona girerek istenen bileşik (örneğin, CdS, CdSe) yüzeyde birikir [156]. Her iki adım arasında alttaş, fazla iyonları temizlemek için deiyonize su ile yıkanır. Bu döngü, istenen film kalınlığına ulaşılan kadar tekrarlanır.

Güneş hücrelerinde, bu yöntem genellikle yarı iletken kuantum noktalarının (örneğin, CdSe, PbS) veya hassaslaştırıcı tabakaların biriktirilmesi için kullanılır. Örneğin, ZnO veya TiO₂ gibi geniş bant aralıklı yarı iletkenler üzerine CdSeS kuantum noktaları kaplanarak QDSSC'ler üretilir. İki aşamalı daldırma yöntemi, kuantum noktalarının boyutunu ve kaplama yoğunluğunu kontrol etme avantajı sağlar, bu da hücrenin ışık absorpsiyonunu ve yük taşıma verimliliğini optimize eder [157]. Ayrıca, organik yarı iletkenlerin veya polimer tabakalarının THF gibi çözücülerde çözülerek daldırma kaplama ile biriktirilmesi, hibrit güneş hücrelerinin üretiminde sıkça tercih edilir.

Yöntemin en büyük avantajlarını ele aldığımızda ekonomik olarak diğer uygulamalara karşı oldukça düşük maliyetli olması, ekipman olarak karmaşık sistemlerden ziyade oldukça basit bileşenlerle gerçekleştirilmesi ve geniş alan kaplama işleminde oldukça uygun olmasının çekiciliğidir. Diğer taraftan baktığımızda, çözelti konsantrasyonu açısından oldukça elverişli, daldırma süresi açısından minimum seviyelerde yüksek performansla sahip ve döngü sayısı açısından bakıldığında da kayda değer ölçülere sahip olması gibi parametrelerle film kalınlığı ve yapısı hassas bir şekilde kontrol edilebilir [155]. Ancak, yöntemin sınırlamaları arasında kaplama homojenliğinin sağlanmasında zorluklar ve büyük ölçekli üretimde tekrarlanabilirlik sorunları yer alır. Bu sorunlar, otomatik daldırma sistemleri ve optimize edilmiş çözelti koşullarıyla azaltılabilir [156].

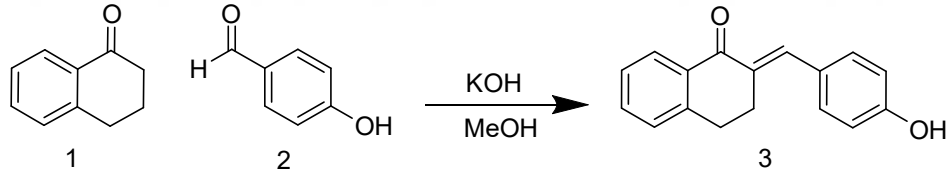
7. MATERİYAL VE YÖNTEM

7.1. Materyal, Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Reaksiyonların gerçekleştirilmesinde Heidolph marka ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar kullanıldı. Çözücü buharlaştırma işlemleri Heidolph marka evaporatör cihazı ile gerçekleştirildi. Erime noktaları, Yanagimoto mikro erime noktası tayin cihazı ile belirlendi. IR spektrumları SHIMADZU Prestige-21 (200 VCE) spektrometresi ile elde edildi. Bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları VARIAN Infinity Plus'ta sırasıyla 300 ve 75 Hz'de elde edildi. Kütle analizleri Shimadzu LCMS 9030 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin sentez ve saflaştırma aşamalarında kullanılan tüm kimyasallar Merck, Alfa Aesar ve Sigma-Aldrich'ten temin edildi.

7.2. Deneysel Çalışmalar

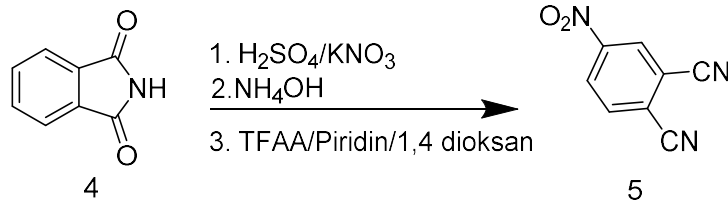
7.2.1. (E)-2-(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin sentezi için genel yöntem



Şekil 7.1. (E)-2-(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin sentezi.

3 numaralı bileşik literature göre sentezlenmiştir [76]. α -tetralon (5 mmol) ve 4-hidroksibenzaldehit (5 mmol) metanolde (50 ml) çözüldü ve 10 ml % 20'lik sulu potasyum hidroksit çözeltisi ilave edildi. Sonra oda sıcaklığında 24 saat karışması sağlanarak reaksiyon tamamlandı. Karışım buzlu suya dökülerek % 5'lik HCl ile nötralize edildi. Oluşan katılar süzülerek bol su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Elde etmiş olduğumuz açık kahve rengi katının aseton ile kristallendirilmesi sonucu saflaştırılması sağlandı. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları ile yapılarak literatür sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edildi.

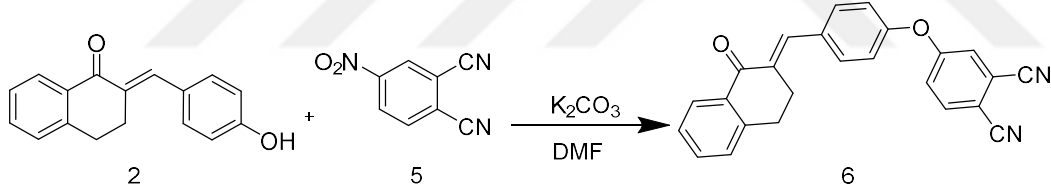
7.2.2. 4-Nitro-ftalonitril bileşiğinin sentezi için genel yöntem



Şekil 7.2. 4-Nitro-ftalonitril bileşiğinin sentezi.

5 mmol 4-Nitro-ftalamit, 20 ml 1,4 dioksan ve 5 ml piridin karışımında çözüldü ve reaksiyon 0°C'ye kadar soğutuldu. 2 ml TFAA 30 dakika boyunca sıcaklık kontrollü olarak karışıma damlatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon tamamlandı. Karışıma 30 ml su ilave edildi. 3x15 ml EtOAc ile ekstraksiyon edildi. Organik faz HCl ile yıkanarak Na₂SO₄ ile kurutuldu. Ayırıp kurutmuş olduğumuz organik faz düşük basınç altında uzaklaştırılarak elde edilen krem renkli maddenin etanolde kristallendirilmesi sağlandı [76]. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları ile yapılarak sonuçların literatür ile örtüştüğü görüldü.

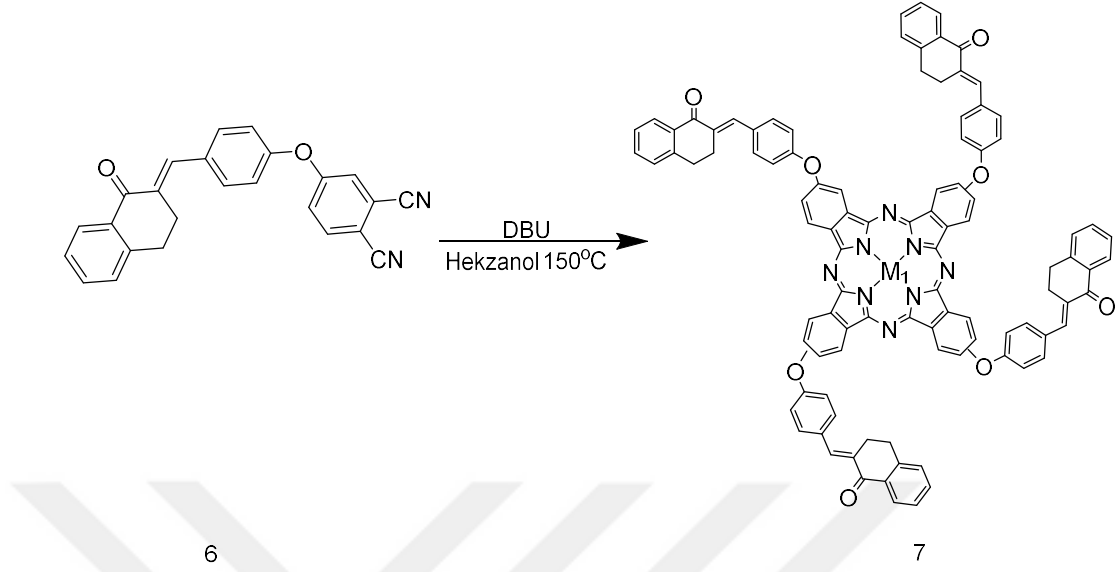
7.2.3. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi için genel yöntem



Şekil 7.3. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi.

1 mmol E)-2-(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on ve 1 mmol 4-Nitro-ftalonitril 10 ml DMF'de çözüldü. Sonra oluşan homojen karışıma 3 mmol K₂CO₃ ilave edildi ve 24 saat karışması sağlandı [76]. Reaksiyon tamamlandığında buzlu su karışımına dökülerek çöktürülmesi sağlandı. HCl ile karışım nötralize edildi. Oluşan krem renkli katılar süzülerek bol su ile yıkandı. Kuruması sağlandıktan sonra aseton-dmso karışımında kristallendirildi. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR, HETCOR, COSY, APT, DEPT ve FT-IR spektroskopileri ile gerçekleştirildi.

7.2.4. (2(3), 9(10), 16(17), 23(24))-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyaniyat türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem



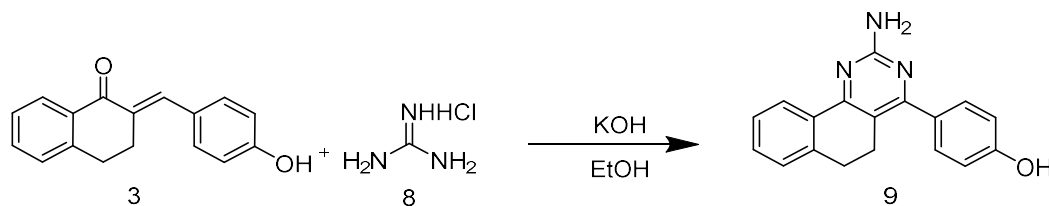
Şekil 7.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyaniyat türevi bileşiklerin sentezi.

Tablo 7.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyaniyat türevi bileşikler.

Bileşikler	M ₁
7a	Zn
7b	Cu
7c	Co
7d	Metalsiz

(E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi) ftalonitril (0.59 mmol) 6 ml DBU/Hekzanol (1:2) karışımında çözündürüldü. Metal tuzları (0.15 mmol) karıştırılmakta olan bu karışıma eklendi, 24 saat 150°C’de geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çökelti elde etmek için metanol su (1:1) kullanıldı . Elde edilen koyu yeşil katı santrifüj edildi. Katı vakum etüvünde kurutuldu ve etil asetat/hekzan ile kolon yapıldı. Koyu yeşil katı elde edildi [76]. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ¹H NMR, FT-IR ve MS (MALDI-TOF) spektrumları ile yapıları aydınlatıldı.

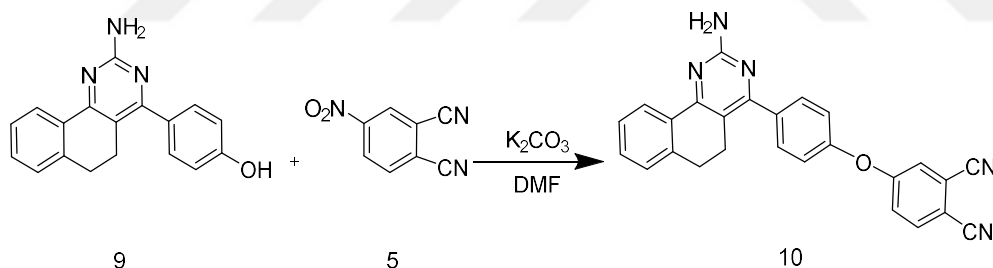
7.2.5. 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol bileşiğinin sentezi için genel yöntem



Şekil 7.5. 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol bileşiğinin sentezi.

(E)-2-(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (3 mmol) ve guanidin hidroklorür (12 mmol) 50 ml etanolde çözüldü ve KOH (15 mmol) karışıma ilave edildi. 24 saat 80 °C’de geri soğutucu altında karışması sağlandı. Reaksiyonun oda sıcaklığına kadar soğuması sağlanarak karışım buzlu suya döküldü. HCl ile nötralize işlemi yapıldı. Oluşan katılar süzülerek kurumaya bırakıldı. Elde etmiş olduğumuz koyu kırmızı renkli katı asetonda kristallendirilerek saflaştırılması sağlandı [86]. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları ile yapılarak sonraki reaksiyona geçildi.

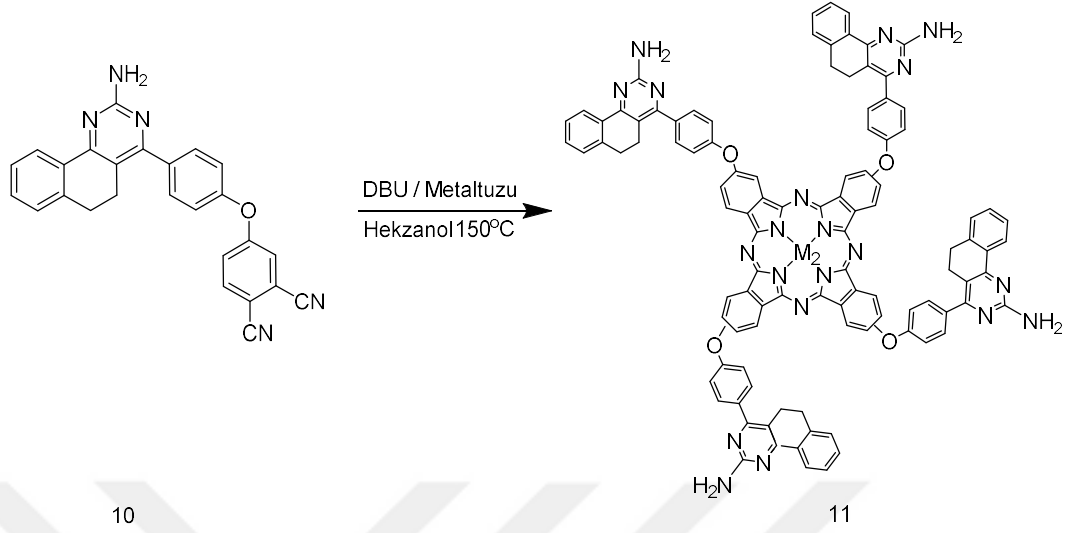
7.2.6. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi için genel yöntem



Şekil 7.6. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşiğinin sentezi.

1 mmol 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol ve 1 mmol 4-nitroftalonitril 10 ml DMF’de çözüldü. Oluşan homojen karışıma 3 mmol K₂CO₃ ilave edildi ve 24 saat karışması sağlandı [86]. Reaksiyon tamamlandığında buzlu su karışımına dökülerek çöktürülmesi sağlandı. HCl ile karışım nötralize edildi. Oluşan açık kahverengi katılar süzülerek bol su ile yıkandı. Kuruması sağlandıktan sonra aseton-hekzan karışımında kristallendirildi. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR , ¹³C NMR, HETCOR, COSY, APT, DEPT ve FT-IR spektroskopisi ile yapılarak sonraki reaksiyona geçildi.

7.2.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniyat türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem



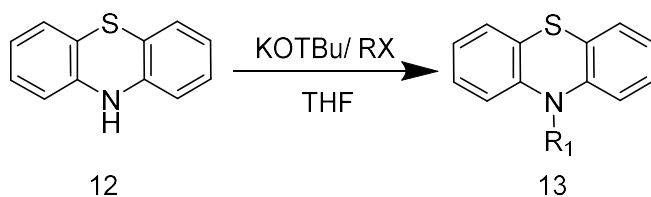
Şekil 7.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniyat türevi bileşiklerin sentezi.

Tablo 7.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniyat türevi bileşikler.

Bileşikler	M ₁
11a	Zn
11b	Cu
11c	Co

4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril (0.59 mmol) 6 ml DBU/Hekzanol (1:2) karışımında çözündürüldü. Metal tuzları (0.15 mmol) karıştırılmakta olan bu karışıma eklendi, 24 saat 150°C'de geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çökelti elde etmek için metanol su (1:1) kullanıldı . Elde edilen koyu yeşil katı santrifüj edildi. Katı vakum etüvünde kurutuldu ve etil asetat:hekzan ile kolon yapıldı. Koyu yeşil katı elde edildi [86]. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ¹H NMR, FT-IR ve MS (MALDI-TOF) spektrumları ile gerçekleştirildi.

7.2.8. 10-R₁-10H-fenotiyazin türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem



Şekil 7.8. 10-R₁-10H-fenotiyazin türevi bileşiklerin sentezi.

Tablo 7.3. 10-R₁-10H-fenotiyazin türevi bileşiklerin R₁ grupları.

Bileşikler	R ₁
13a	Etil
13b	Hekzil
13c	Benzil
13d	Naftil

5 mmol 10H-fenotiyazin bileşiğinden alınarak 50 ml kuru THF’de çözüldü. Üzerine 7,5 mmol potasyum tersiyerbütoksit bazı ilave edildi. Bir saat oda sıcaklığında karışması sağlandıktan sonra 6 mmol alkilhalojenür türevi bileşikler ilave edildi. Reaksiyonun 4 saat oda sıcaklığında karışması sağlandı. Reaksiyon tamamlanınca karışımın evaporatörde düşük basınç altında THF çözücüsünden ayrılması sağlandı. Kalan katı kısma 50 ml etilasetat ve 30 ml su eklenerek çözüldü. Potasyum tersiyerbutoksit bileşiklerinin tamamen su fazına geçmesi için 1 N HCl ile muamele edildi. Organik faz ayrılarak sodyum sülfat ile kurutuldu. Etilasetat evaporatörde düşük basınç altında uzaklaştırıldı [158]. Kalan katı kısım aseton ile kristallendirilerek hekzan ile yıkandı. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopisi ile yapılarak sonraki reaksiyona geçildi.

100 ml'lik reaksiyon balonunda 11 ml DMF argon atmosferinde buz banyosu ile 0°C'ye soğuması sağlandı. Sıcaklık kontrolü altında aynı sıcaklıkta kalacak şekilde 5,5 ml fosfor oksiklorür yavaş yavaş damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika bu sıcaklıkta karışmaya devam ettirildi. 9 mmol 10-R₁-10H-fenotiyazin türevi bileşikleri 20 ml dikloretanda çözülerek buz banyosundaki karışıma yavaş yavaş damlatılarak ilave edildi. Karışımın sıcaklığının zamanla oda sıcaklığına gelmesine izin verilerek bu sıcaklıkta bir saat karışması sağlandı. Daha sonra karışım reflaks düzeneğine alınarak geri soğutucu altında 80 °C'de 4 saat boyunca ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandığında karışımın oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Karışıma buzlu su ve etilasetat ilave edildi. Fosfor oksiklorürün nötürleştirilmesi için derişik sodyum bikarbonat çözeltisi ilave edildi. Organik faz ayrılarak sodyum sülfat ile kurutuldu. Etil asetat evaporatörde düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım hekzan ile kolon yapılarak saflaştırıldı [158]. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopisi ile yapılarak sonraki reaksiyona geçildi.

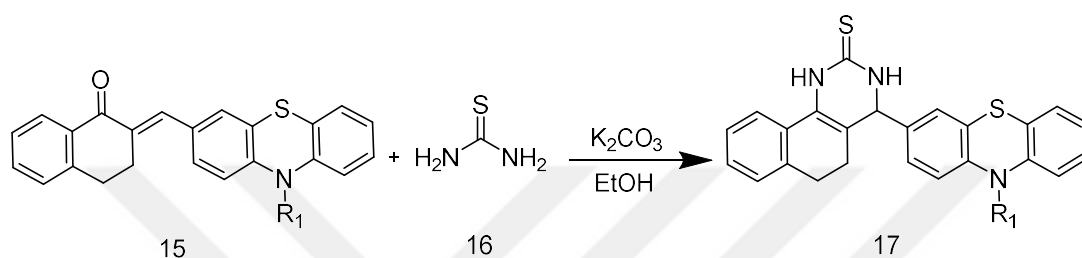
Chemical reaction scheme showing the synthesis of compound 15 from compound 1 and compound 14.

Compound 1 (a benzocyclohexenone derivative) reacts with compound 14 (a benzothiazine derivative with an aldehyde group) in the presence of KOH and EtOH to form compound 15 (a benzocyclohexenone derivative with a benzothiazine substituent).

2 mmol 3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiği 100 ml’lik reaksiyon balonunda 20 ml etanolde çözüldü. 2 mmol 10-R₁-10H-fenotiyazın-3-karbaldehit türevi bileşiklerden ilave edildi. Reaksiyon balonu bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Buz banyosunda

0°C'ye soğutuldu. 2 ml % 60'lık potasyumhidroksit çözeltisi yavaş yavaş damlatılarak eklendi. Reaksiyonun yavaş yavaş oda sıcaklığına gelmesi sağlanarak 24 saat karışması devam ettirildi. Reaksiyon tamamlandığında karışım buzlu suya dökülerek ürünlerin çökmesi sağlandı. Oluşan katılar süzüldü ve kurutulmaya bırakıldı [76]. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektroskopisi ile yapılarak sonraki reaksiyona geçildi.

7.2.11. 4-(10-R₁-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem



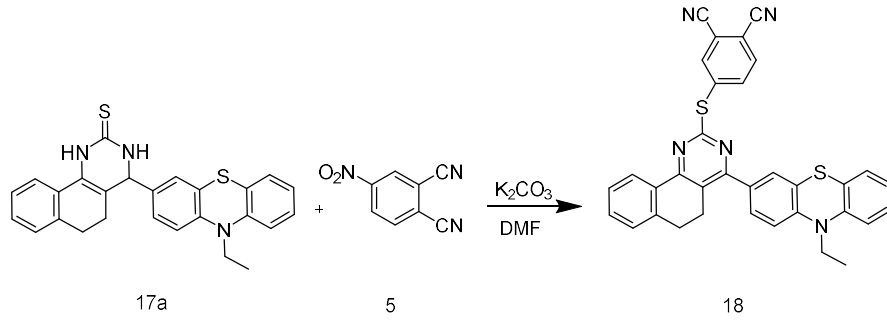
Şekil 7.11. 4-(10-R₁-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin sentezi.

Tablo 7.4. 4-(10-R₁-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin R₁ grupları.

Bileşikler	R ₁
17a	Etil
17b	Hekzil
17c	Benzil

1 mmol (E)-2-((10-R₁-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiklerden alınarak 30 ml etanolde çözöldü. Üzerine 5 mmol tiyoüre bileşiğı ilave edildi. Bir süre karışması sağlandıktan sonra 5 mmol potasyum karbonat ilave edildi. Reaksiyon 24 saat 80 °C geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlanınca karışım soğutuldu ve buzlu suya dökölerek ürünün çökmesi sağlandı. Katılar süzöldü ve kurutuldu [159]. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spekroskopileri ile gerçekleştirildi.

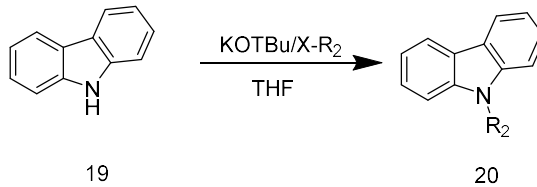
7.2.12. 4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo)ftalonitril bileşiğinin sentezi için genel yöntem



Şekil 7.12. 4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo)ftalonitril bileşiğinin sentezi.

1 mmol 4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon ve 1 mmol 4-Nitro-ftalonitril 10 ml DMF'de çözüldü. Sonra oluşan homojen karışıma 3 mmol K_2CO_3 ilave edildi ve 24 saat karışması sağlandı [86]. Reaksiyon tamamlandığında buzlu su karışımına dökülerek çöktürülmesi sağlandı. HCl ile karışım nötralize edildi. Oluşan açık kahverengi katılar süzülerek bol su ile yıkandı. Kuruması sağlandıktan sonra aseton hekzan karışımında kristallendirildi. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR, HETCOR, COSY, DEPT ve FT-IR spektroskopileri ile gerçekleştirildi.

7.2.13. 9-R₂-9H-karbazol bileşiklerinin sentezi için genel yöntem

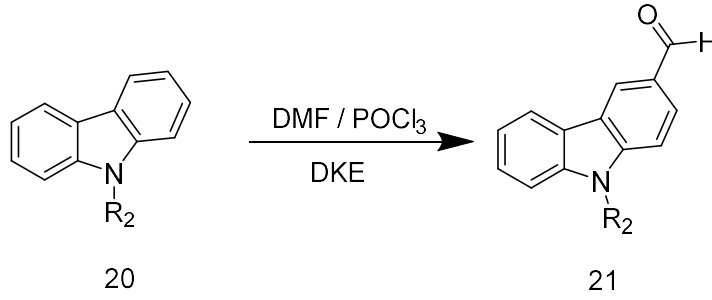


Şekil 7.13. 9-R₂-9H-karbazol bileşiklerinin sentezi.

Tablo 7.5. 9-R₂-9H-karbazol bileşiklerinin R₂ grupları.

Bileşikler	R ₂
20a	Etil
20b	Hekzil
20c	Benzil
20d	Naftil
20e	Allil

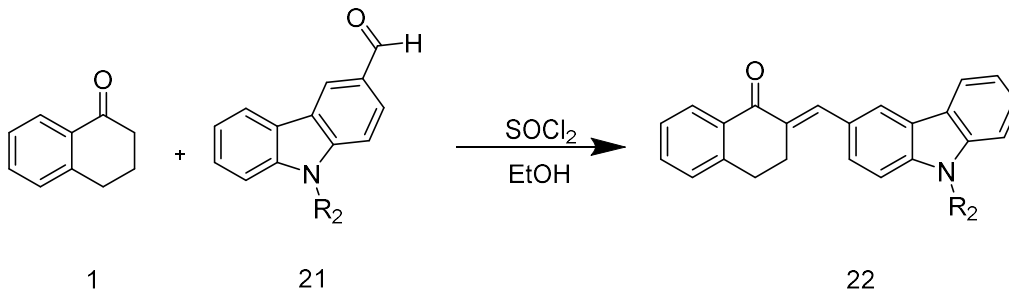
7.2.14. 9-R₂-9H-karbazol-3-karbaldehit türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem



Şekil 7.14. 9-R₂-9H-karbazol-3-karbaldehit türevi bileşiklerin sentezi.

100 ml'lik reaksiyon balonunda 11 ml DMF argon atmosferinde buz banyosu ile 0°C'ye soğuması sağlandı. Sıcaklık kontrolü altında aynı sıcaklıkta kalacak şekilde 5,5 ml fosfor oksiklorür yavaş yavaş damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika bu sıcaklıkta karışmaya devam ettirildi. 9 mmol 9-R₂-9H-karbazol türevi bileşikler 20 ml dikloretanda çözülerek buz banyosundaki karışıma yavaş yavaş damlatılarak ilave edildi. Karışımın sıcaklığının zamanla oda sıcaklığına gelmesine izin verilerek bu sıcaklıkta bir saat karışması sağlandı. Daha sonra karışım ısıtma düzeneğine alınarak geri soğutucu altında 80 °C'de 4 saat boyunca karışması sağlandı. Reaksiyon tamamlandığında karışımın oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Karışıma buzlu su ve etilasetat ilave edildi. Fosfor oksiklorürün kuenç olması için derişik sodyum bikarbonat çözeltisi ilave edildi. Organik faz ayrılarak sodyum sülfat ile kurutuldu. Etil asetat evaporatörde düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan kısım hekzan ile kristallendirildi [158]. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopileri ile yapılarak sonraki reaksiyona geçildi.

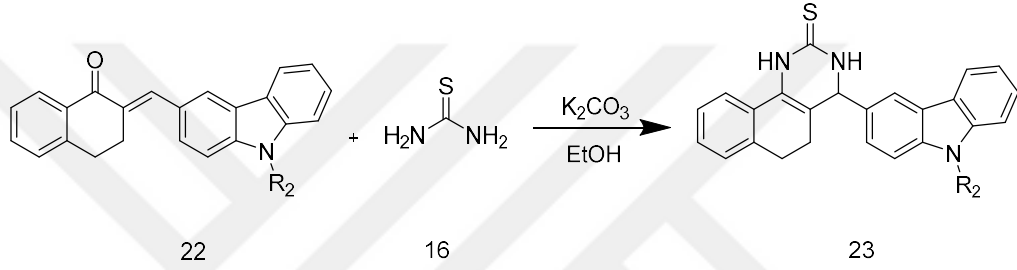
7.2.15. (E)-2-((9-R₂-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiğinin sentezi için genel yöntem



Şekil 7.15. (E)-2-((9-R₂-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiğinin sentezi.

5 mmol 3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiği 100 ml'lik reaksiyon balonunda 50 ml etanol de çözüldü. 5 mmol 9-R₂-9H-karbazol-3-karbaldehit türevi bileşikler ilave edildi. Reaksiyon balonu bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu. 0,5 ml tiyoniklorür yavaş yavaş damlatılarak eklendi. Reaksiyonun yavaş yavaş oda sıcaklığına gelmesi sağlanarak 24 saat karışması sağlandı. Reaksiyon tamamlandığında karışım buzlu suya dökülerek ürünlerin çökmesi sağlandı. Oluşan katılar süzüldü ve kurutulmaya bırakıldı [160]. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR spektroskopileri ile yapılarak sonraki reaksiyona geçildi.

7.2.16. 4-(9-R₂-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem



Şekil 7.16. 4-(9-R₂-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin sentezi.

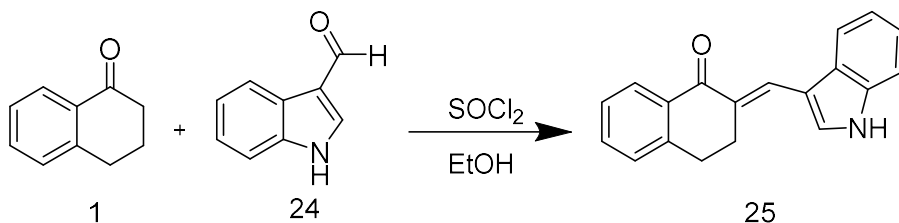
Tablo 7.6. 4-(9-R₂-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiklerin R₂ grupları.

Bileşikler	R ₂
23a	Etil
23b	Hekzil
23c	Benzil
23d	Naftil
23e	Allil

1 mmol (E)-2-((9-R₂-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiklerden alınarak 30 ml etanolde çözüldü. Üzerine 5 mmol tiyoüre bileşiği ilave edildi. Bir süre karışması sağlandıktan sonra 5 mmol potasyum karbonat ilave edildi. Reaksiyon 24 saat 80 °C geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlanınca

karişım soğutuldu ve buzlu suya dökölerek ürünlerin çökmesi sağlandığı. Katılar süzölldü ve kurutuldu [159]. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR spektroskopileri ile yapılarak sonraki reaksiyona geçildi.

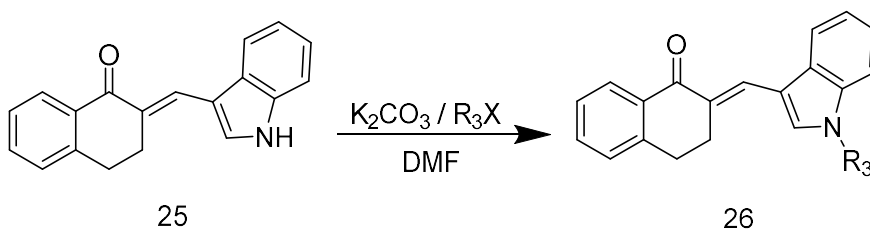
7.2.17. (E)-2-((1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin sentezi için genel yöntem



şekil 7.17. (E)-2-((1-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin sentezi.

5 mmol 3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiği 100 ml'lik reaksiyon balonunda 50 ml etanol de çözüldü. 5 mmol 1H-indol-3-karbaldehit bileşiği ilave edildi. Reaksiyon balonu bir saat oda sıcaklığında kariştırıldı. Buz banyosunda 0°C 'ye soğutuldu. 0,5 ml tiyoniklorür yavaş yavaş damlatılarak eklendi. Reaksiyonun yavaş yavaş oda sıcaklığına gelmesi sağlanarak 24 saat karişması sağlandı. Reaksiyon tamamlandığında karişım buzlu suya dökölerek ürünlerin çökmesi sağlandı. Oluşan katılar süzölldü ve kurutulmaya bırakıldı [160]. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR spektroskopileri ile yapılarak sonraki reaksiyona geçildi.

7.2.18. (E)-2-((1- R_3 -1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem



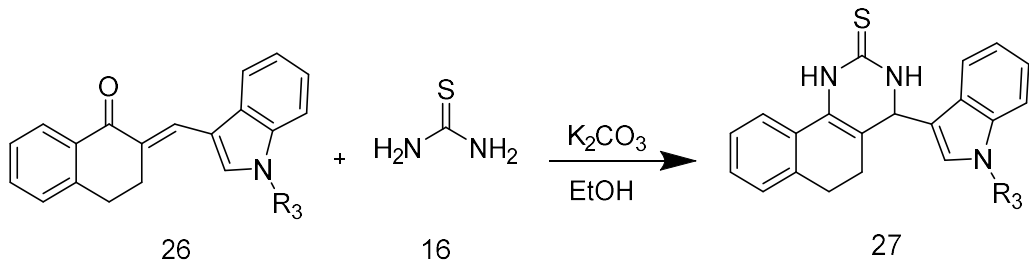
şekil 7.18. (E)-2-((1- R_3 -1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiklerin sentezi.

Tablo 7.7. (E)-2-((1-R₃-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiklerinin türevleri.

Bileşikler	R ₃
26a	Etil
26b	Hekzil
26c	Benzil
26d	Naftil
26e	Allil

(E)-2-((1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinden 3 mmol alınarak 100 ml'lik reaksiyon balonuna koyuldu. 10 ml DMF ilave edildi. Üzerine 5 mmol potasyum karbonat ilave edildi. Bir süre karışması sağlandıktan sonra üzerine 5 mmol alkilhalojenür bileşiklerinden ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karışması sağlandı. Reaksiyon tamamlandığında karışım buzlu suya yavaş yavaş damlatıldığında katılar oluştu. Oluşan katılar süzülerek kurumaya bırakıldı [161, 162]. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR spektroskopileri ile yapılarak sonraki reaksiyona geçildi.

7.2.19. 4-(1-R₃-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin sentezi için genel yöntem



Şekil 7.19. 4-(1-R₃-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon türevi bileşiklerin sentezi.

Tablo 7.8. 4-(1-R₃-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiklerinin türevleri.

Bileşikler	R ₃
27a	Etil
27b	Hekzil
27c	Benzil
27d	Naftil
27e	Allil

1 mmol (E)-2-((1-R₃-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on türevi bileşiklerden alınarak 30 ml etanolde çözüldü. Üzerine 5 mmol tiyoüre bileşiği ilave edildi. Bir süre karışması sağlandıktan sonra 5 mmol potasyum karbonat ilave edildi. Reaksiyon 24 saat 80 °C'de geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlanınca karışım soğutuldu ve buzlu suya dökülerek ürünlerin çökmesi sağlandı [159]. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR spektroskopileri ile yapılarak sonraki reaksiyona geçildi.

7.2.20. Sentezlenen CdSeTe QD bileşik türevlerinden güneş hücresi üretim yöntemi

Bu çalışmada, indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam alttaşlar üzerine çinko oksit (ZnO) ince filmlerin kaplanması için sol-jel döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi kullanılmıştır. ITO kaplı cam alttaşlar (Sigma-Aldrich, 10 Ω/cm² yüzey direnci) ticari olarak temin edilmiştir. ZnO öncül maddesi olarak çinko asetat dihidrat (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, Merck, %99 saflık) kullanılmıştır. Çözücü olarak 2-metoksietanol (C₃H₈O₂, Sigma-Aldrich, %99,8 saflık) ve stabilizatör olarak monoetanolamin (MEA, C₂H₇NO, Merck, %99 saflık) tercih edilmiştir. Tüm kimyasallar analitik saflıkta olup herhangi bir ek saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Deiyonize su (18 MΩ·cm) temizlik işlemleri için kullanılmıştır.

7.2.20.1. Ön hazırlık

ITO kaplı cam alttaşlar, yüzeydeki organik ve inorganik kalıntıları gidermek için sırasıyla aseton, izopropanol ve deiyonize su ile 10 dakika ultrasonik banyoda

temizlenmiştir. Temizlenen alttaşlar, azot gazı ile kurutulmuş ve 100 °C’de 10 dakika boyunca ısıtma plakasında bekletilerek yüzeydeki nem tamamen uzaklaştırılmıştır.

7.2.20.2. Sol-Jel Çözeltisinin hazırlanması

ZnO filmlerin hazırlanması için sol-jel yöntemi kullanılmıştır. 0,5 M konsantrasyonda çinko asetat dihidrat, 2-metoksietanol içinde çözülmüştür. Çözeltiye, çinko asetat ile 1:1 molar oranında monoetanolamin (MEA) eklenmiştir. Karışım, homojen bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda 60 °C’de 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti, partikül oluşumunu önlemek için 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir.

7.2.20.3. Bıçak kaplama (Blade Coating) işlemi

ZnO filmler, temizlenmiş ITO kaplı cam alttaşlar üzerine bıçak kaplama yöntemiyle biriktirilmiştir. Kaplama işlemi, bir bıçak kaplama cihazı (MTI Corporation, MSK-AFA-III) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözelti, alttaş üzerine 200 µL hacminde damlatılmış ve bıçak, alttaş yüzeyinden 100 µm yükseklikte, 20 mm/s hızda hareket ettirilerek homojen bir film oluşturulmuştur. Her kaplama işleminden sonra, filmler 150 °C’de 10 dakika boyunca ısıtma plakasında ön tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem, 3 kat kaplama elde edilene kadar tekrarlanmıştır. Kaplama işlemi tamamlanan filmler, homojen kristal yapı oluşumunu sağlamak için kare bir fırında 500 °C’de 1 saat boyunca tavlansmıştır. Tavlama işlemi, kontrollü bir atmosfer altında (hava) gerçekleştirilmiş ve filmler oda sıcaklığına yavaşça soğutulmuştur [163]

7.2.20.4. Güneş hücresi kaplama sistemi

Kimyasal banyo biriktirme (CBD) çözeltisinin hazırlanması

CdSeS filmlerin biriktirilmesi için kimyasal banyo biriktirme yöntemi kullanılmıştır. Birinci öncül çözelti, 0,05 M kadmiyum asetat dihidratın 50 mL deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. pH ayarı için amonyak çözeltisi eklenerek çözeltinin pH değeri 10,5-11 aralığına getirilmiştir. İkinci öncül çözelti, 0,1 M Selenyum Oksit (SeO₂) hazırlanarak elde edilmiştir. Bunun için, 0,2 M sodyum sülfid, 80 °C’de 2 saat boyunca deiyonize suda karıştırılarak çözelti hazırlanmıştır. Her iki çözelti, homojenlik sağlamak için manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmış ve partikül oluşumunu önlemek için süzölmüştür.

CdSeS Kaplama işlemi

ZnO kaplı ITO alttaşlar, kimyasal banyo biriktirme çözeltisine daldırılarak CdSeS kaplama gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi, 60 °C’de sabit sıcaklıkta bir su banyosunda yapılmıştır. Kadmiyum asetat çözeltisi ve selenyum oksit çözeltisi eşit hacimlerde karıştırılmış, ZnO kaplı alttaş bu karışıma daldırılmıştır. Kaplama süresi, film kalınlığına bağlı olarak 2 saat (30 dk x4) olarak ayarlanmıştır. Süre sonunda alttaşlar çıkarılmış, deiyonize su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur. CdSeS kaplı filmler, kristal yapının iyileştirilmesi için kare bir fırında (Nabertherm) 300 °C’de 30 dakika boyunca tavlansmıştır. Tavlama, kontrollü hava atmosferinde gerçekleştirilmiş ve filmler oda sıcaklığına yavaşça soğutulmuştur.

Organik molekül kaplama (daldır-çıkart yöntemi)

Organik sentez molekülleri, THF içinde 10 mg/mL konsantrasyonda çözülmüştür. Çözelti, homojenlik için 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve partikül oluşumunu önlemek için 0,45 µm PTFE filtre ile süzölmüştür. CdSe/ZnO kaplı ITO alttaşlar, daldır-çıkartma metodu kullanılarak organik molekül çözeltisine daldırılmıştır. Alttaşlar, daldırılıp çıkarılmış ve her döngüden sonra 60 °C’de 15 dakika ısıtma plakasında kurutulmuştur. Bu işlem, istenen film kalınlığına ulaşmak için 3 döngü tekrarlanmıştır. Organik molekül kaplı filmler, molekülün term ve ZnO/CdSeS kristal yapısının bozulmasını önlemek için 150 °C’de 15 dakika vakum fırınında tavlansmıştır. Filmler, oda sıcaklığına yavaşça soğutulmuştur.

7.2.20.5. Karşı elektrot hazırlığı

Bu çalışmada, karşı elektrot olarak platin (Pt) kullanılmıştır. Pt’nin florlu kalay oksit (FTO) yüzeyler üzerine kaplanması, elektrokimyasal biriktirme tekniği ile gerçekleştirilmiştir [27]. Kaplama işlemi için FTO kaplı cam alttaşlar öncelikle aseton, izopropanol ve deiyonize su ile ultrasonik banyoda 10 dakika temizlenmiş ve azot gazı ile kurutulmuştur. Elektrokimyasal biriktirme, bir potansiyostat (örneğin, Metrohm Autolab) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pt öncül çözeltisi olarak 0,01 M platin klorür (H_2PtCl_6 , Sigma-Aldrich, %99 saflık) içeren sulu bir çözelti hazırlanmıştır. Biriktirme işlemi, sabit potansiyel modunda -0,2 V (Ag/AgCl referans elektrotuna karşı) uygulanarak 60 saniye boyunca yapılmıştır. Kaplama sonrası FTO/Pt elektrotlar, deiyonize su ile yıkanmış ve 100 °C’de 10 dakika ısıtma plakasında kurutulmuştur.

7.2.20.6. Elektrolit hazırlığı

Elektrolit olarak iyot/iyodür (I_3^-/I^-) redoks çifti kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi, 0,05 M iyot (I_2 , Merck, %99,8 saflık) ve 0,5 M lityum iyodür (LiI , Sigma-Aldrich, %99 saflık) içeren asetonitril (CH_3CN , Sigma-Aldrich, %99,9 saflık) içinde hazırlanmıştır. Çözelti, homojen bir karışım elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan elektrolit, oksijen ve nemden korumak için karanlıkta ve hava geçirmez bir kapta saklanmıştır. Bu yöntem, karşı elektrot ve elektrolit hazırlığı için yüksek verimli ve tekrarlanabilir bir süreç sunmaktadır.

7.2.20.7. J-V Ölçüm sistemi

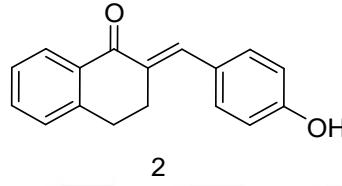
J-V karakterizasyonu, bir güneş simülatörü ve bir kaynak ölçüm birimi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Güneş simülatörü, 100 mW/cm^2 (1 güneş) ışık yoğunluğu sağlayacak şekilde kalibre edilmiştir. Kalibrasyon, bir silikon referans hücresi ile doğrulanmıştır. Ölçümler, standart test koşullarında (25°C , hava atmosferi) yapılmıştır. J-V eğrilerinden kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc} , ışık altında sıfır gerilimdeki akım yoğunluğu, mA/cm^2), açık devre gerilimi (V_{oc} , ışık altında sıfır akımdaki gerilim, V), dolgu faktörü (FF, maksimum güç noktasının P_{max} teorik maksimum güce $J_{sc} \times V_{oc}$ oranı, $FF = (J_{max} \times V_{max}) / (J_{sc} \times V_{oc})$) ve güç dönüşüm verimliliği (PCE, $PCE = (P_{max} / P_{in}) \times 100$, $P_{in} = 100 \text{ mW/cm}^2$) hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar OriginPro yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve SILAR döngü sayılarına bağlı performans değişimleri grafiklerle analiz edilmiştir [164].



8. DENEYSEL BULGULAR

8.1. Akıllı ve Yenilikçi Malzeme Uygulamalarında Kullandığımız Bileşiklerin Karakterizasyonu

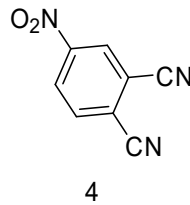
8.1.1. (E)-2-(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (2) bileşiği



Şekil 8.1. (E)-2-(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (2) bileşiği.

(E)-2-(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (2): Açık kahverengi madde; Verim 70 % ; ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ ; 9.19 (s, 1H, -OH), 7.91 (d, J = 7.8 Hz, 1H, =CH), 7.64 (s, 1H, =CH), 7.32 (t, J = 7.61 Hz, 1H, =CH), 7.20 (d, J = 7.6 Hz, 2H, =CH), 7.09 (t, J = 7.6 Hz, 1H, =CH), 6.74 (d, J = 9.0 Hz, 2H, =CH), 2.97 (t, J = 7.0 Hz, 2H, -CH₂), 2.77 (t, J = 6.4 Hz, 2H, -CH₂). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 188.02, 158.45, 143.23, 137.44, 133.81, 133.74, 133.23, 132.15, 128.39, 128.29, 126.99, 116.30, 115.84, 28.83, 27.35.

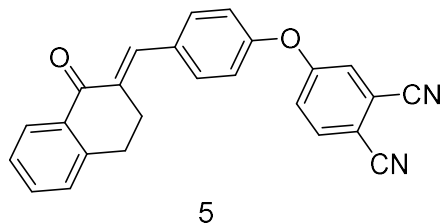
8.1.2. 4-Nitro-ftalonitril (4) bileşiği



Şekil 8.2. 4-Nitro-ftalonitril (4) bileşiği.

4-Nitro-ftalonitril (4): Açık sarı madde; Verim 86 % ; ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ ; 8.77 (s, 1H, =CH), 8.60 (d, J = 8.7 Hz, 1H, =CH), 8.24 (d, J = 8.4 Hz, 1H, =CH). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 150.04, 136.10, 128.97, 121.12, 117.55, 114.71.

8.1.3. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril (5) bileşiği

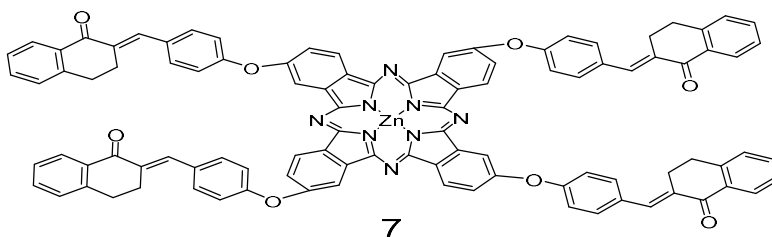


Şekil 8.3. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril (5) bileşiği.

(E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril (5):

Krem beyaz renkli ince kristal Verim 86 % , E.N. 189 °C; IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}) : 3041 (=C-H), 2963 (Alifatik C-H), 2229 (C≡N), 1665 (C=O), 1590(C=C), 1456(CH₂), 1143(C-O-C); ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 8.09 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.94 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.64 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.56 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 8.9, 1H), 7.43 – 7.31 (m, 2H), 7.25 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 3.14-3.05 (m, J = 8.8, 7.5 Hz, 2H), 2.99 – 2.90 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 187.29, 161.22, 154.80, 144.05, 137.03, 136.18, 135.33, 134.26, 133.50, 133.29, 133.03, 129.22, 128.09, 127.72, 123.78, 123.21, 120.91, 117.47, 116.57, 116.06, 109.31, 28.54, 27.34. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR, HETCOR, COSY, APT, DEPT ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.1, EK A.2, EK A.3, EK A.4, EK A.5, EK A.6 ve EK A.7’de verilmiştir.

8.1.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyaniyat türevi bileşikler (7(a-b-c-d))



Şekil 8.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen 2(1H) iliden)metil)fenol] ftalosiyaniyat türevi bileşikler (7(a-b-c-d)).

8.1.4.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyaniyat çinko (II) (7a)

Verim (7a): 0.041 g (40%). Kimyasal Formül: C₁₀₀H₆₄N₈O₈Zn, Teorik Molekül Ağırlığı: 1571,04 g/mol. IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}) : 3066 (Ar-CH), 2928, 2857 (Alifatik-CH), 1662 (C=O), 1598, 1504, 1469, 1392, 1229, 1161, 1088, 1044, 944, 834, 745. ¹H NMR

(300 MHz, DMSO- d_6) δ 7.93–7.81 (m, 8H, =CH), 7.80–7.31 (m, 20H, =CH), 7.32–6.74 (m, 20H, =CH), 2.48 (s, 2H, –CH₂). MS (MALDI-TOF, matriks olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): 1571.75 [M]⁺. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, FT-IR ve MS (MALDI-TOF) spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.8, EK A.9, EK A.10’da verilmiştir.

8.1.4.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanat bakır (II) (7b)

Verim (7b): 0.037 g (36%). Kimyasal Formül: C₁₀₀H₆₄N₈O₈Cu, Teorik Molekül Ağırlığı: 1569,17 g/mol. IR ($\nu_{\max}$, cm⁻¹) : 3063 (Ar-CH), 2932, 2863 (Alifatik-CH), 1665 (C=O), 1595, 1502, 1467, 1400, 1341, 1317, 1296, 1230, 1162, 1117, 1051, 950, 831, 704, 527. MS (MALDI-TOF, matriks olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): 1569.21 [M]⁺. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi FT-IR ve MS (MALDI-TOF) spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.11, EK A.12’de verilmiştir.

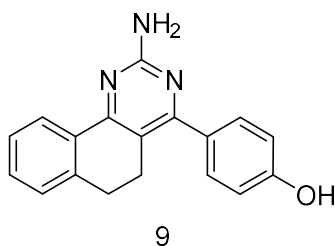
8.1.4.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanat kobalt (II) (7c)

Verim (7c): 0.030 g (29%). Kimyasal Formül: C₁₀₀H₆₄N₈O₈Co, Teorik Molekül Ağırlığı: 1564,56 g/mol. IR ($\nu_{\max}$, cm⁻¹) : 3060 (Ar-CH), 2952, 2920, 2868 (Alifatik-CH), 1664 (C=O), 1594, 1523, 1502, 1469, 1406, 1316, 1295, 1227, 1162, 1117, 1092, 951, 882, 831, 738, 704, 526. MS (MALDI-TOF, matriks olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): 1564.40 [M]⁺. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi FT-IR ve MS (MALDI-TOF) spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.13, EK A.14’de verilmiştir.

8.1.4.4. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] ftalosiyanat (7d)

Verim (7d): 0.025 g (25%). Molekül formülü: C₁₀₀H₆₆N₈O₈, Teorik molekül ağırlığı: 1507,64 g/mol. IR ($\nu_{\max}$, cm⁻¹) : 3281 (NH peak), 3057 (Ar-CH), 2926 (Alifatik-CH), 1664 (C=O), 1595, 1500, 1473, 1364, 1319, 1225, 1165, 1091, 1011, 928, 830, 741, 521. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.41–7.94 (m, 8H, =CH), 7.94–7.36 (m, 21H, =CH), 7.36–7.06 (m, 19H), 3.72–3.43 (m, 16H, –CH₂). MS (MALDI-TOF, matriks olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): 1507.127 [M]⁺. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi FT-IR ve MS (MALDI-TOF) spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.15, EK A.16’da verilmiştir.

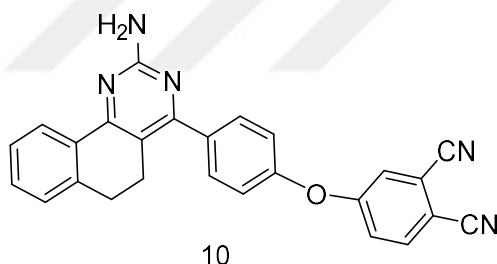
8.1.5. 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol (9) bileşiği



şekil 8.5. 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol (9) bileşiği.

4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol (9): ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10.18 (s, 1H, -OH), 8.17 (d, J = 7.5 Hz, 1H, =CH), 7.50 (d, J = 8.8 Hz, 4H, =CH), 7.33 (t, J = 7.2 Hz, 1H, =CH), 6.92 (d, J = 8.2 Hz, 2H, =CH), 2.81 (s, 4H, -CH $_2$). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 160.51, 158.36, 141.10, 132.87, 131.94, 131.60, 131.51, 128.86, 127.76, 126.60, 124.45, 116.00, 115.65, 115.26, 27.78, 23.98. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.17, EK A.18’de verilmiştir.

8.1.6. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril (10) bileşiği

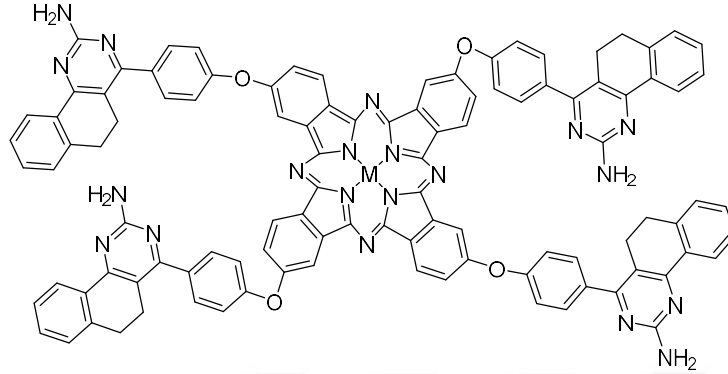


şekil 8.6. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril (10) bileşiği.

4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril (10): Kırmızısi kahverengi madde; Verim 75 % , E.N. 176 $^{\circ}\text{C}$; IR (ν_{max} , cm^{-1}) : 3166 (-NH $_2$), 3085 (=C-H), 2929 (Alifatik C-H), 2228 (C $\equiv$ N), 1589 (C=N) 1546(C=C), 1480(CH $_2$), 1157(C-O-C); ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8.13 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 8.04 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.43 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 7.33 – 7.38 (m, 1H), 7.24 (d, J = 9 Hz, 3H), 6.46 (s, 2H), 2.75 (s, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 164.14, 162.50, 161.34, 160.88, 154.97, 140.09, 136.99, 135.93, 133.41, 131.81, 131.28, 128.56, 127.46, 125.75, 123.57, 123.02, 120.46, 117.39, 116.59, 116.07, 114.98, 109.13, 28.25, 24.20. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR, HETCOR, COSY, APT, DEPT ve FT-IR

spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.19, EK A.20, EK A.21, EK A.22, EK A.23, EK A.24 ve EK A.25’de verilmiştir.

8.1.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniyat türevi bileşikler (11(a-b-c))



11

Şekil 8.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniyat türevi bileşikler (11(a-b-c)).

8.1.7.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniyat çinko (II) (11a)

Verim (11a): 0.033 g (35 %). Kimyasal Formül $C_{104}H_{68}N_{20}O_4Zn$ Teorik Molekül Ağırlığı 1727,19 g/mol. IR (ν_{max} , cm^{-1}) : 3492, 3332, 3196, 3064, 2932, 2850, 1598, 1549, 1500, 1442, 1368, 1288, 1162, 1088, 1039, 940. ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 8.39 – 8.04 (m, -ArH), 8.04–7.46 (m, -ArH), 7.45 – 7.08 (m, -ArH), 6.66–6.44 (m, -NH₂), 3.00–2.68 (m, -CH₂). M.S. (MALDI-TOF, matriks olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): 1726.91 [M]⁺. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.26, EK A.27, EK A.28’de verilmiştir.

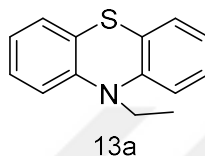
8.1.7.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniyat bakır (II) (11b)

Verim (11b): 0.036 g (38 %). Kimyasal Formül $C_{104}H_{68}N_{20}O_4Cu$ Teorik Molekül Ağırlığı 1725,33 g/mol. IR (ν_{max} , cm^{-1}) : 3501, 3393, 3195, 3055, 2941, 2842, 1601, 1549, 1501, 1450, 1368, 1228, 1162, 1096, 1045, 948. M.S. (MALDI-TOF, matriks olarak 2,5-dihidroksi benzoik asit): 1725.31 [M]⁺. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.29, EK A.30’da verilmiştir.

8.1.7.3. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyanimat kobalt (II) (11c)

Verim (11c): 0.030 g (32 %). Kimyasal Formül $C_{104}H_{68}N_{20}O_4Co$ Teorik Molekül Ağırlığı 1720,72 g/mol. IR (ν_{max} , cm^{-1}) : 3495, 3335, 3311, 3196, 2949, 2924, 2852, 1607, 1549, 1508, 1452, 1409, 1376, 1318, 1228, 1162, 1096, 1055, 956. M.S. (MALDI-TOF, matriks olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit): 1719.90 $[M]^+$. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.31, EK A.32’de verilmiştir.

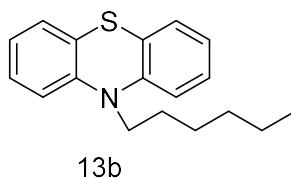
8.1.8. 10-Etil-10H-fenotiyazin (13a) bileşiği



Şekil 8.8. 10-Etil-10H-fenotiyazin (13a) bileşiği.

10-Etil-10H-fenotiyazin (13a): Şeffaf iri kristal; Verim (%90); ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.16 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.92 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.93 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.42 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 145.25, 127.62, 127.47, 124.67, 122.56, 115.35, 41.97, 13.29.

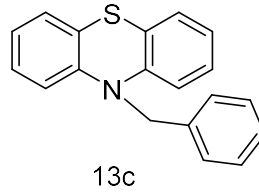
8.1.9. 10-Hekzil-10H-fenotiyazin (13b) bileşiği



Şekil 8.9. 10-Hekzil-10H-fenotiyazin (13b) bileşiği.

10-Hekzil-10H-fenotiyazin (13b): Koyu kırmızımsı sıvı; Verim (%82); ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.16 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 6.93 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.82 (p, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.55 – 1.38 (m, 2H), 1.38 – 1.25 (m, 4H), 0.91 (t, $J = 6.2$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 145.57, 127.68, 127.43, 125.12, 122.65, 115.65, 47.69, 31.75, 27.15, 26.95, 22.88, 14.30.

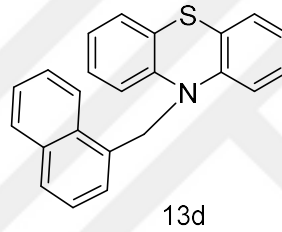
8.1.10. 10-Benzil-10H-fenotiyazin (13c) bileşiği



Şekil 8.10. 10-Benzil-10H-fenotiyazin (13c) bileşiği.

10-Benzil-10H-fenotiyazin (13c): Koyu krem renkli katı; Verim (%85); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.40 – 7.30 (m, 8H), 7.10 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.98 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.92 – 6.82 (m, 1H), 6.64 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 5.09 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 144.65, 136.82, 128.99, 127.58, 127.51, 127.09, 126.86, 123.27, 122.79, 115.71, 52.95.

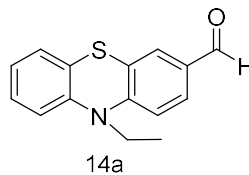
8.1.11. 10-Naftil-10H-fenotiyazin (13d) bileşiği



Şekil 8.11. 10-Naftil-10H-fenotiyazin (13d) bileşiği.

10-Naftil-10H-fenotiyazin (13d): Koyu krem renkli katı; Verim (%78); ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.05 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.55 – 7.44 (m, 2H), 7.26 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.23 – 7.17 (m, 1H), 6.99 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.82 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.77 (td, $J = 7.4$, 1H), 6.57 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 5.42 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 144.33, 134.36, 130.74, 130.22, 129.42, 128.00, 127.55, 126.91, 126.19, 125.69, 125.17, 122.97, 122.86, 122.78, 122.64, 115.66, 51.91.

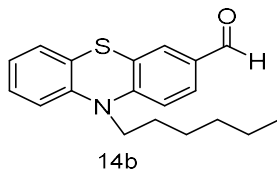
8.1.12. 10-Etil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14a) bileşiği



Şekil 8.12. 10-Etil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14a) bileşiği.

10-Etil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14a): Sarı renkli katı; Verim (%70); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.78 (s, 1H), 7.65 – 7.61 (m, 1H), 7.56 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.19 – 7.13 (m, 1H), 7.11 – 7.07 (m, 2H), 6.99 – 6.94 (m, 1H), 6.91 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 3.97 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 1.45 (t, J = 7.0 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 190.31, 143.27, 131.18, 130.45, 128.48, 127.83, 127.72, 124.64, 123.79, 123.43, 115.81, 114.62, 42.70, 13.10.

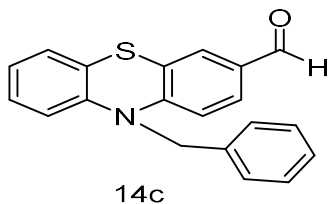
8.1.13. 10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14b) bileşiği



Şekil 8.13. 10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14b) bileşiği.

10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14b): Turuncu renkli katı; Verim (%85); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.77 (s, 1H), 7.68 – 7.58 (m, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.22 – 7.06 (m, 2H), 7.03 – 6.91 (m, 1H), 6.87 (dd, J = 8.4, 2H), 3.87 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 1.93 – 1.66 (m, 2H), 1.59 – 1.35 (m, 2H), 1.36 – 1.22 (m, 4H), 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 190.32, 150.96, 143.62, 131.18, 130.37, 128.59, 127.79, 125.14, 123.93, 123.80, 116.17, 115.00, 48.23, 31.62, 26.92, 26.75, 22.82, 14.25.

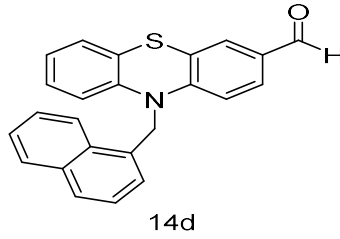
8.1.14. 10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14c) bileşiği



Şekil 8.14. 10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14c) bileşiği.

10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14c): Sarı renkli kristal; Verim (%74); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.73 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.44 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.32 (m, 4H), 7.05 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.95 (m, 2H), 6.66 (m, 2H), 5.11 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 190.19, 149.96, 143.12, 135.72, 131.40, 130.72, 129.22, 127.88, 127.76, 127.64, 127.21, 126.57, 124.02, 123.76, 122.50, 116.23, 115.14, 53.43.

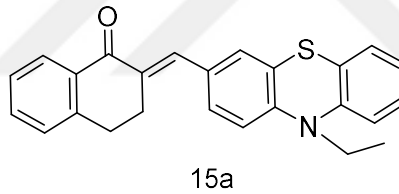
8.1.15. 10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14d) bileşiği



Şekil 8.15. 10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14d) bileşiği.

10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-karbaldehit (14d): Sarı renkli kristal; Verim (%60); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.72 (s, 1H), 8.09 – 7.94 (m, 2H), 7.84 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.71 – 7.56 (m, 2H), 7.56 (s, 1H), 7.45 – 7.31 (m, 2H), 7.21 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.11 – 7.02 (m, 1H), 6.97 – 6.86 (m, 2H), 6.61 (m, 2H), 5.53 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 190.14, 149.60, 142.76, 134.39, 131.39, 130.81, 130.51, 129.51, 129.12, 128.42, 127.90, 127.51, 127.05, 126.90, 126.40, 125.63, 124.73, 124.07, 123.23, 122.62, 122.06, 116.27, 115.08, 52.41.

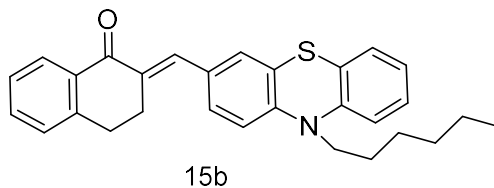
8.1.16. (E)-2-((10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15a) bileşiği



Şekil 8.16. (E)-2-((10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15a) bileşiği.

(E)-2-((10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15a): Koyu turuncu renkli katı; Verim (%85); E.N. 105 °C; IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3066 (=C-H), 2970 (Alifatik C-H), 1662 (C=O), 1587(C=C), 1462(CH_2), 1237(C-N-C), 1134(C-S-C); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.11 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.52 – 7.45 (m, 1H), 7.35 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.25 (m, 2H), 7.20 – 7.07 (m, 2H), 6.91 (m, 3H), 3.95 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.30 – 3.06 (m, 2H), 3.06 – 2.77 (m, 2H), 1.45 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 187.99, 145.49, 144.35, 143.31, 136.15, 134.11, 133.82, 133.40, 130.26, 130.21, 128.77, 128.40, 128.35, 127.78, 127.68, 127.24, 124.23, 123.73, 123.02, 115.40, 114.90, 42.21, 28.96, 27.56, 13.16. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.33, EK A.34 ve EK A.35’de verilmiştir.

8.1.17. (E)-2-((10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15b) bileşiği

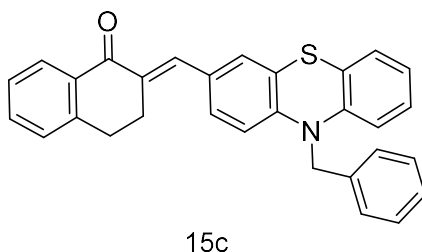


şekil 8.17. (E)-2-((10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15b) bileşiği.

(E)-2-((10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on

(15b): Sarı renkli katı; Verim (%89); E.N. 103 °C; IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3060 (=C-H), 2957 (Alifatik C-H), 1655 (C=O), 1586(C=C), 1457(CH_2), 1239(C-N-C), 1134(C-S-C); ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 7.90 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.57 (s, 2H), 7.51 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.31 (m, 4H), 7.20 – 7.06 (m, 2H), 7.06 – 6.86 (m, 3H), 3.83 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 3.01 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.85 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 1.62 (dd, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.42 – 1.26 (m, 2H), 1.26 – 1.11 (m, 4H), 0.77 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 187.07, 145.87, 144.58, 143.81, 135.61, 134.43, 134.00, 133.66, 130.73, 130.09, 129.15, 129.11, 128.40, 127.99, 127.85, 127.61, 124.07, 123.54, 123.52, 116.61, 116.14, 47.28, 31.51, 28.47, 27.44, 26.82, 26.50, 22.76, 14.50. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.36, EK A.37 ve EK A.38’de verilmiştir.

8.1.18. (E)-2-((10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15c) bileşiği



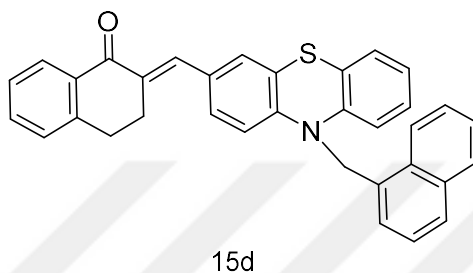
şekil 8.18. (E)-2-((10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15c) bileşiği.

(E)-2-((10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on

(15c): Sarımsı kahverengi katı; Verim (%77); E.N. 186 °C; IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3063 (=C-H), 2940 (Alifatik C-H), 1657 (C=O), 1590(C=C), 1455(CH_2), 1220(C-N-C), 1131(C-S-C); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 7.52 – 7.44 (m, 1H), 7.32 (m, 7H), 7.08 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 6.98 (t, $J = 7.7$

Hz, 1H), 6.87 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 6.67 – 6.57 (m, 2H), 5.11 (s, 2H), 3.15 – 3.00 (m, 2H), 2.99 – 2.87 (m, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 187.88, 144.97, 143.96, 143.30, 136.37, 136.02, 134.16, 133.82, 133.41, 130.44, 130.15, 129.13, 128.55, 128.39, 127.73, 127.45, 127.25, 127.16, 126.71, 123.26, 123.13, 122.64, 115.83, 115.34, 53.06, 28.95, 27.55. Bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.39, EK A.40 ve EK A.41’de verilmiştir.

8.1.19. (E)-2-((10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15d) bileşiği

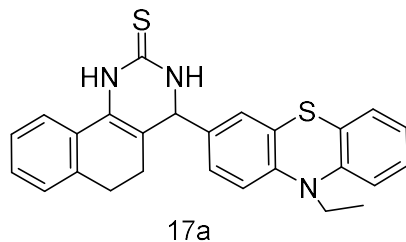


Şekil 8.19. (E)-2-((10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (15d) bileşiği.

(E)-2-((10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on

(15d): Mat sarı renkli katı; Verim (%61); E.N. 245 °C; IR (v_{max}, cm⁻¹): 3056 (=C-H), 2935 (Alifatik C-H), 1656 (C=O), 1586(C=C), 1462(CH₂), 1226(C-N-C)), 1133(C-S-C); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.19 – 7.93 (m, 3H), 7.92 – 7.78 (m, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.62 (m, 2H), 7.47 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.36 (m, 2H), 7.26 (m, 2H), 7.23 – 7.16 (m, 1H), 7.04 (m, 2H), 6.91 (m, 2H), 6.60 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 5.52 (s, 1H), 3.19 – 3.01 (m, 2H), 2.93 (t, J = 6.5 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 187.85, 144.63, 143.65, 143.27, 135.93, 134.37, 134.16, 133.84, 133.34, 130.64, 130.46, 130.11, 129.76, 129.43, 128.39, 128.30, 128.21, 128.16, 127.70, 127.22, 126.95, 126.74, 126.23, 125.63, 124.93, 123.23, 122.69, 122.65, 122.18, 115.80, 115.28, 52.02, 28.94, 27.53. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.42, EK A.43 ve EK A.44’de verilmiştir.

8.1.20. 4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17a) bileşiği

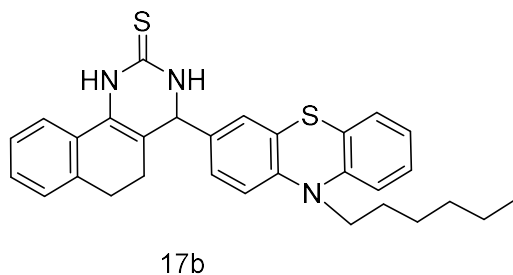


Şekil 8.20. 4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17a) bileşiği.

4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon

(17a): Açık kahverengi madde; Verim 71%, E.N. 248 °C. IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3183 (N–H), 2966, 2933, (Ar–H), 1573 (C=S), 1468 (C=N). ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 9.76 (s, 1H, –NH), 9.01 (s, 1H, –NH), 7.65 (m, 1H, =CH), 7.25 – 7.03 (m, 11H, =CH), 4.84 (s, 1H, –CH), 3.84 (d, J = 6.9 Hz, 2H, –CH₂), 2.65 (m, 1H, –CH), 2.56 (m, 1H, –CH₂), 2.16 – 2.07 (m, 1H, –CH₂), 1.88 – 1.74 (m, 1H, –CH₂), 1.24 (m, 3H, –CH₃). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 174.72, 145.01, 144.76, 137.67, 136.08, 128.66, 128.53, 128.35, 127.79, 127.48, 127.40, 127.04, 126.32, 126.23, 123.78, 123.40, 123.13, 122.33, 116.17, 116.10, 111.71, 58.23, 41.79, 28.03, 24.22, 13.28. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.45, EK A.46 ve EK A.47’de verilmiştir.

8.1.21. 4-(10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17b) bileşiği



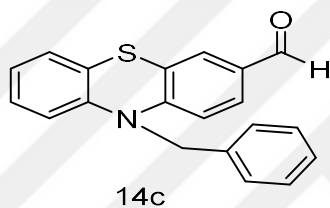
Şekil 8.21. 4-(10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17b) bileşiği.

4-(10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-

tiyon (17b) : Açık sarı renkli madde; Verim 79%, E.N. 242 °C. IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3203 (N–H), 2927, (Ar–H), 1547 (C=S), 1463 (C=N). ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 9.74 (s, 1H, –NH), 9.00 (s, 1H, –NH), 7.65 (d, J = 6.8 Hz, 1H, =CH), 7.18 – 7.05 (m,

8H, =CH), 6.99 – 6.86 (m, 3H, =CH), 4.84 (s, 1H, -CH), 3.80 (d, J = 6.9 Hz, 2H, -CH₂), 2.70 – 2.58 (m, 1H, -CH), 2.56 (m, 1H, -CH), 2.12 (dd, J = 16.4, 8.0 Hz, 1H, -CH), 1.80 (dt, J = 16.4, 7.8 Hz, 1H, -CH), 1.61 (s, 2H, -CH₂), 1.38 – 1.26 (m, 2H, -CH₂), 1.18 (m, 6H, -CH₂), 0.88 – 0.71 (m, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 174.70, 145.19, 137.99, 136.02, 129.22, 129.16, 129.00, 128.67, 128.23, 127.85, 127.54, 127.14, 126.97, 126.30, 126.18, 124.45, 123.86, 123.06, 122.22, 116.41, 111.57, 58.30, 47.20, 31.52, 28.03, 26.85, 26.42, 24.14, 22.75, 14.51. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.48, EK A.49 ve EK A.50’de verilmiştir.

8.1.22. 4-(10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17c) bileşiği

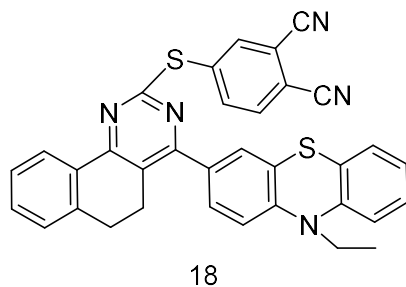


Şekil 8.22. 4-(10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (17c) bileşiği.

4-(10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-

tiyon (17c): Krem beyaz renkli madde; Verim 83%, E.N. 227 °C. IR (ν_{max}, cm⁻¹): 3210 (N-H), 2938, 2883, 2826 (Ar-H), 1571 (C=S), 1469 (C=N). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 9.75 (s, 1H, -NH), 9.01 (s, 1H, -NH), 7.65 (d, J = 7.0 Hz, 1H, =CH), 7.26 (m, 4H, =CH), 7.08 (m, 10H, =CH), 6.86 (d, J = 7.1 Hz, 1H, =CH), 6.73 (d, J = 8.3 Hz, 1H, =CH), 5.07 (s, 2H, -CH₂), 4.81 (s, 1H, -CH), 2.81 – 2.59 (m, 1H, -CH₂), 2.57 – 2.48 (m, 1H, -CH₂), 2.10 (m, 1H, -CH₂), 1.80 (m, 1H, -CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 174.74, 144.65, 137.98, 137.41, 136.09, 129.64, 129.28, 128.99, 128.72, 128.46, 128.46, 128.34, 128.29, 127.58, 127.44, 127.34, 127.02, 126.88, 125.95, 123.43, 122.74, 122.36, 116.68, 116.56, 111.65, 58.15, 51.70, 28.01, 24.22. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.51, EK A.52 ve EK A.53’de verilmiştir.

8.1.23. 4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo) ftalonitril (18) bileşiği

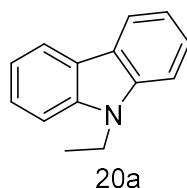


şekil 8.23. 4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo) ftalonitril (18) bileşiği.

4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo) ftalonitril (18):

Kırmızımsı kahverengi madde; Verim 65% , E.N. 165 °C; IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3060 (=C-H), 2933 (Alifatik C-H), 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1582 ($\text{C}=\text{N}$) 1532($\text{C}=\text{C}$), 1465(CH_2), 746(C-S-C); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.19 (s, 1H, =CH), 7.97 (d, J = 7.3 Hz, 1H, =CH), 7.81 – 7.62 (m, 1H, =CH), 7.52 – 6.98 (m, 8H, =CH), 6.99 – 6.69 (m, 3H, =CH), 4.14 – 3.75 (m, 2H, - CH_2), 2.94 (m, 2H, - CH_2), 2.84 – 2.64 (m, 2H, - CH_2), 1.70 – 1.19 (m, 3H, - CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 165.68, 164.01, 161.32, 146.61, 144.16, 140.17, 139.42, 137.92, 137.50, 133.36, 131.88, 131.84, 130.79, 128.83, 127.69, 126.08, 124.05, 115.72, 115.66, 114.37, 42.22, 27.81, 24.98, 13.19. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR, HETCOR, COSY, DEPT ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.54, EK A.55, EK A.56, EK A.57, EK A.58, ve EK A.59’da verilmiştir.

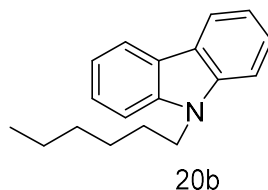
8.1.24. 9-Etil-9H-Karbazol (20a) bileşiği



şekil 8.24. 9-Etil-9H-karbazol (20a) bileşiği.

9-Etil-9H-karbazol (20a): Sarımsı kristal; Verim (%80); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.18 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.52 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.31 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 4.40 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 1.48 (t, J = 6.9 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 140.20, 125.90, 123.20, 120.73, 119.04, 108.73, 37.77, 14.11.

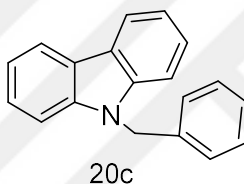
8.1.25. 9-Hekzil-9H-karbazol (20b) bileşiği



Şekil 8.25. 9-Hekzil-9H-karbazol (20b) bileşiği.

9-Hekzil-9H-karbazol (20b): Açık krem renkli madde; Verim (%83); ^1H NMR (300 MHz, Kloroform-d) δ 8.15 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 4.31 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.89 (dq, $J = 15.1, 7.4$ Hz, 2H), 1.51 – 1.21 (m, 4H), 0.92 (t, $J = 4.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 140.69, 125.84, 123.06, 120.62, 118.96, 108.94, 43.34, 31.91, 29.22, 27.27, 22.84, 14.33.

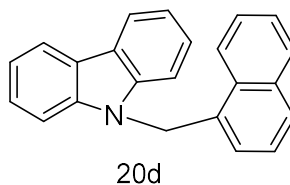
8.1.26. 9-Benzil-9H-karbazol (20c) bileşiği



Şekil 8.26. 9-Benzil-9H-karbazol (20c) bileşiği.

9-Benzil-9H-karbazol (20c): Krem renkli katı; Verim (%75); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.58 – 7.42 (m, 3H), 7.39 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.36 – 7.22 (m, 4H), 7.16 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 5.53 (s, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 140.90, 137.44, 129.05, 127.72, 126.67, 126.13, 123.26, 120.68, 119.48, 109.17, 46.78.

8.1.27. 9-Naftil-9H-karbazol (20d) bileşiği

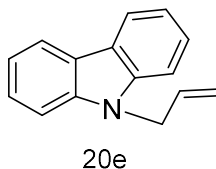


Şekil 8.27. 9-Naftil-9H-karbazol (20d) bileşiği.

9-Naftil-9H-karbazol (20d): Kremsi madde; Verim (%86); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.24 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.18 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.70 – 7.58 (m, 2H), 7.44 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 7.34 (d, $J = 7.8$

Hz, 2H), 7.29 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.21 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.65 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 5.96 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 141.13, 133.99, 131.88, 130.88, 129.38, 128.08, 126.78, 126.24, 126.15, 125.96, 123.39, 123.24, 122.58, 120.76, 119.64, 109.27, 44.56.

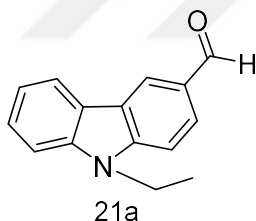
8.1.28. 9-Allil-9H-karbazol (20e) bileşigi



Şekil 8.28. 9-Allil-9H-karbazol (20e) bileşigi.

9-Allil-9H-karbazol (20e): Koyu kahverengi madde; Verim (%79); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.15 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.48 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 7.41 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.29 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 6.19 – 5.91 (m, 1H), 5.18 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 5.08 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 4.97 – 4.91 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 140.93, 132.85, 126.28, 123.50, 120.92, 119.63, 117.14, 109.38, 45.60.

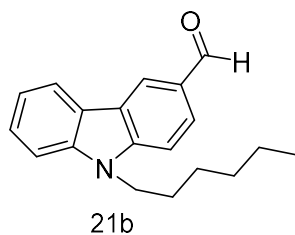
8.1.29. 9-Etil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21a) bileşigi



Şekil 8.29. 9-Etil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21a) bileşigi.

9-Etil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21a): Krem renkli katı; (%76); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.08 (d, J = 3.1 Hz, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.14 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.99 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 7.54 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 4.37 (q, J = 7.3 Hz, 2H), 1.45 (t, J = 7.0 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 192.10, 143.78, 140.88, 128.68, 127.42, 126.98, 124.28, 123.34, 123.27, 121.04, 120.55, 109.40, 108.92, 38.15, 14.09.

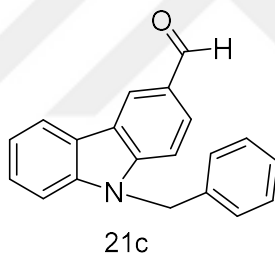
8.1.30. 9-Hekzil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21b) bileşigi



Şekil 8.30. 9-Hekzil- 9H-karbazol-3-karbaldehit (21b) bileşigi.

9-Hekzil- 9H-karbazol-3-karbaldehit (21b): Krem beyaz renkli katı; Verim (%75); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.09 (s, 1H), 8.61 (s, 1H), 8.16 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.01 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.46 (dd, $J = 8.2, 3.6$ Hz, 2H), 7.33 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.33 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.88 (p, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.55 – 1.16 (m, 4H), 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 192.03, 144.31, 141.40, 128.71, 127.38, 126.93, 124.23, 123.28, 121.01, 120.51, 109.63, 109.17, 43.66, 31.74, 29.13, 27.15, 22.75, 14.22.

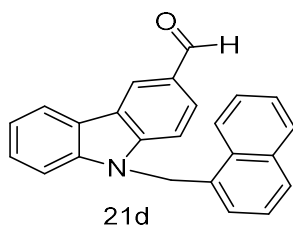
8.1.31. 9-Benzil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21c) bileşigi



Şekil 8.31. 9-Benzil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21c) bileşigi.

9-Benzil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21c): Kremsi beyaz renkli madde; Verim (%74); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.09 (s, 1H), 8.63 (s, 1H), 8.18 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.39 – 7.31 (m, 2H), 7.27 (m, 2H), 7.13 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 5.52 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 191.96, 144.39, 141.59, 136.54, 129.21, 129.12, 128.10, 127.61, 127.28, 126.71, 124.02, 123.30, 121.04, 120.97, 109.96, 109.46, 46.92.

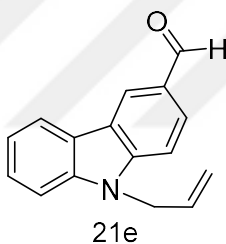
8.1.32. 9-Naftil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21d) bileşiği



şekil 8.32. 9-Naftil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21d) bileşiği.

9-Naftil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21d) : Krem renkli madde; Verim (%60); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.11 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.24 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.14 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.94 (t, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.72 – 7.57 (m, 2H), 7.47 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.39-7.32 (m, 3H), 7.18 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.58 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 5.98 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 191.96, 144.63, 141.82, 134.07, 131.15, 130.83, 129.52, 129.33, 128.51, 127.80, 127.42, 127.11, 126.55, 125.84, 123.99, 123.59, 123.43, 123.06, 122.55, 121.18, 110.03, 109.53, 44.68.

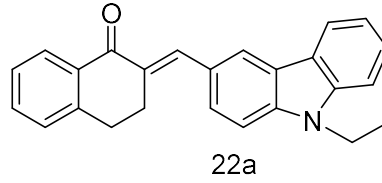
8.1.33. 9-Allil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21e) bileşiği



şekil 8.33. 9-Allil- 9H-karbazol-3-karbaldehit (21e) bileşiği.

9-Allil-9H-karbazol-3-karbaldehit (21e): Kırmızımsı kahverengi madde; Verim (%72); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.09 (s, 1H), 8.64 (s, 1H), 8.16 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.52 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.44 (m, 2H), 7.30 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.00 (ddt, $J = 17.1, 10.2, 4.9$ Hz, 1H), 5.20 (d, $J = 10.3$ Hz, 1H), 5.04 (d, $J = 17.9$ Hz, 1H), 4.95 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 192.05, 144.16, 141.29, 131.73, 128.89, 127.47, 127.07, 124.05, 123.17, 120.94, 120.76, 117.57, 109.75, 109.30, 45.65.

8.1.34. (E)-2-((9-Etil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22a) bileşiği

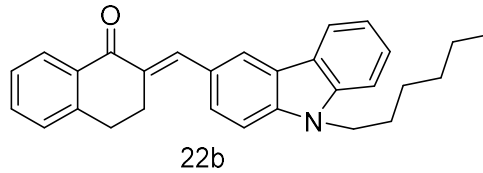


Şekil 8.34. (E)-2-((9-Etil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22a) bileşiği.

(E)-2-((9-Etil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22a):

Kahverengi katı; Verim (%67); E.N. 65 °C; IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3060 (=C-H), 2972 (Alifatik C-H), 1658 (C=O), 1580(C=C), 1470(CH₂), 1229(C-N-C)); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.24 (s, 1H), 8.15 (t, J = 9.8 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.59 – 7.24 (m, 6H), 7.28 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 4.39 (q, J = 10.0, 7.2 Hz, 2H), 3.31 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.00 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 1.47 (t, J = 7.3 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 188.22, 143.33, 140.66, 140.29, 138.74, 134.11, 133.30, 133.11, 128.69, 128.38, 127.22, 126.88, 126.45, 123.34, 123.12, 122.84, 120.82, 119.71, 109.08, 108.71, 37.95, 29.13, 27.72, 14.13. Bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.60, EK A.61 ve EK A.62’de verilmiştir.

8.1.35. (E)-2-((9-Hekzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22b) bileşiği



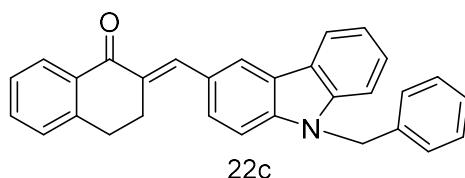
Şekil 8.35. (E)-2-((9-Hekzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22b) bileşiği.

(E)-2-((9-Hekzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22b):

Koyu kahverengi katı; Verim (%78); E.N. 91 °C; IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3049 (=C-H), 2928 (Alifatik C-H), 1680 (C=O), 1585(C=C), 1450(CH₂), 1231(C-N-C)); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.21 (s, 1H), 8.13 (t, J = 11.3 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.53 – 7.31 (m, 4H), 7.23 (m, 2H), 4.29 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 3.28 (q, J = 6.5 Hz, 2H), 2.65 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.13 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 1.97 – 1.78 (m, 2H), 1.50 – 1.17 (m, 4H), 0.87 (t, J = 7.1 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 188.30, 144.78, 143.32, 141.13, 139.83, 138.77, 134.08, 133.30, 132.84, 129.05,

128.34, 127.22, 125.94, 122.97, 122.75, 120.72, 120.42, 119.43, 111.06, 109.29, 108.94, 43.52, 39.44, 31.82, 29.21, 29.14, 27.22, 22.80, 14.30. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.63, EK A.64 ve EK A.65’de verilmiştir.

8.1.36. (E)-2-((9-Benzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22c) bileşiği

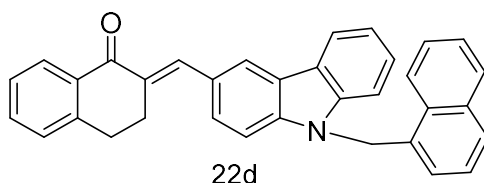


Şekil 8.36. (E)-2-((9-Benzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22c) bileşiği.

(E)-2-((9-Benzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4 -dihidronaftalen-1(2H)-on (22c):

Koyu kahverengi katı; Verim (%81); E.N. 93 °C; IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3027 (=C-H), 2932 (Alifatik C-H), 1737 (C=O), 1580(C=C), 1462(CH_2), 1212(C-N-C)); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.26 (s, 1H), 8.24 – 8.11 (m, 2H), 7.58 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.47 (m, 3H), 7.40 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.37 – 7.23 (m, 4H), 7.18 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 5.53 (s, 2H), 3.30 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.97 (t, J = 7.5 Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 188.19, 143.34, 141.39, 140.99, 138.54, 137.07, 134.11, 133.34, 133.26, 129.26, 129.14, 128.84, 128.41, 127.92, 127.38, 127.25, 126.81, 126.71, 123.48, 123.21, 122.82, 120.81, 120.15, 109.57, 109.22, 46.94, 29.13, 27.71. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.66, EK A.67 ve EK A.68’de verilmiştir.

8.1.37. (E)-2-((9-Naftil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22d) bileşiği



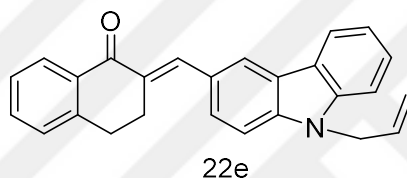
Şekil 8.37. (E)-2-((9-Naftil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22d) bileşiği.

(E)-2-((9-Naftil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22d):

Krem beyaz renkli katı; Verim (%75); E.N. 193 °C; IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3021 (=C-H), 2903

(Alifatik C-H), 1739 (C=O), 1587(C=C), 1463(CH₂), 1215(C-N-C)); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.31 (s, 1H), 8.18 (m, 3H), 7.96 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.77 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.65 (m, 2H), 7.51 (q, J = 7.8 Hz, 2H), 7.41 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.31 (m, 4H), 7.20 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 6.65 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 5.98 (s, 2H), 3.30 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 2.99 (t, J = 6.5 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 188.18, 143.36, 141.58, 141.20, 138.53, 134.12, 134.03, 133.36, 133.26, 131.60, 130.87, 129.43, 128.91, 128.62, 128.44, 128.30, 127.51, 127.28, 126.94, 126.81, 126.37, 125.90, 123.57, 123.28, 123.19, 122.94, 122.56, 120.90, 120.30, 109.64, 109.29, 44.67, 29.13, 27.72. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.69, EK A.70 ve EK A.71’de verilmiştir.

8.1.38. (E)-2-((9-Allil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22e) bileşiği

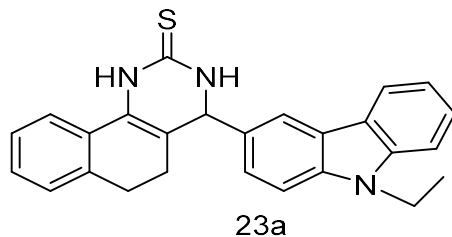


Şekil 8.38. (E)-2-((9-Allil-9H-karbazol-3-il) metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22e) bileşiği.

(E)-2-((9-Allil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (22e):

Koyu kahverenkli katı; Verim (%83); E.N. 98 °C; IR (ν_{max}, cm⁻¹): 3015 (=C-H), 2921 (Alifatik C-H), 1740 (C=O), 1588(C=C), 1463(CH₂), 1216(C-N-C)); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.24 (s, 1H), 8.22 – 8.10 (m, 3H), 7.60 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.51 (t, J = 8.3 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.4 Hz, 3H), 7.37 – 7.22 (m, 2H), 6.01 (ddt, J = 16.9, 10.0, 4.7 Hz, 1H), 5.20 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 5.06 (d, J = 17.2 Hz, 1H), 4.92 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 3.29 (t, J = 8.8 Hz, 2H), 2.99 (t, J = 6.0 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 188.24, 143.30, 141.08, 140.71, 138.61, 134.04, 133.30, 133.23, 132.21, 128.72, 128.36, 128.34, 127.21, 126.50, 123.33, 123.07, 122.72, 122.49, 120.73, 119.93, 117.33, 109.39, 109.05, 45.65, 29.15, 27.70. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.72, EK A.73 ve EK A.74’de verilmiştir.

8.1.39. 4-(9-Etil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23a) bileşiği

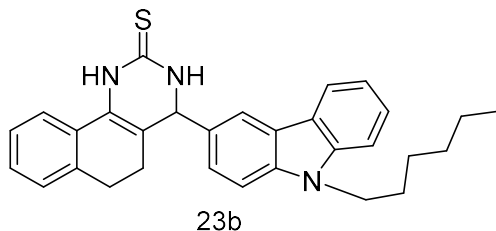


Şekil 8.39. 4-(9-Etil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23a) bileşiği.

4-(9-Etil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon

(23a): Krem beyaz renkli katı; Verim (%67); E.N. 248 °C; IR ($v_{\max}$, cm^{-1}): 3195 (N–H), 3038 (Ar–H), 2975, 2932, 2888, 2829 (R–H), 1566 (C=N), 1486 (C=C); ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 9.76 (s, 1H), 9.10 (s, 1H), 8.09 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.71 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.59 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.32 – 7.06 (m, 4H), 5.10 (s, 1H), 4.42 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 2.67 (m, 1H), 2.57 (m, 1H), 2.20 (m, 1H), 1.86 (m, 1H), 1.27 (t, $J = 6.2$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 174.43, 140.51, 139.87, 136.11, 134.31, 128.57, 128.38, 128.28, 127.05, 126.90, 126.56, 125.69, 122.61, 122.52, 122.41, 120.97, 119.65, 119.56, 112.58, 110.24, 109.93, 59.68, 37.69, 28.08, 24.35, 14.42. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.75, EK A.76 ve EK A.77’de verilmiştir.

8.1.40. 4-(9-Hekzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23b) bileşiği



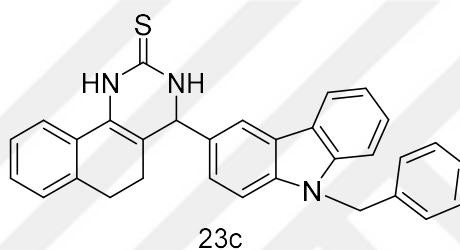
Şekil 8.40. 4-(9-Hekzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23b) bileşiği.

4-(9-Hekzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon

(23b): Koyu krem renkli katı; Verim (%78); E.N. 225 °C; IR ($v_{\max}$, cm^{-1}): 3210 (N–H), 3047 (Ar–H), 2960, 2927, 2851 (R–H), 1557 (C=N), 1477 (C=C); ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 9.74 (s, 1H), 9.10 (s, 1H), 8.08 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.04 (s, 1H),

7.72 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 7.42 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.18 (m, 4H), 5.11 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 4.34 (q, J = 6.6 Hz, 2H), 2.71 (m, 1H), 2.55 (m, 1H), 2.18 (m, 1H), 1.97 – 1.78 (m, 1H), 1.75 – 1.64 (m, 2H), 1.20 (m, 4H), 0.77 (t, J = 6.6 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 174.55, 141.08, 140.39, 136.12, 134.28, 128.58, 128.36, 128.27, 127.07, 127.05, 126.52, 125.71, 125.66, 122.54, 122.48, 122.39, 120.88, 119.51, 112.53, 110.38, 110.10, 59.74, 43.01, 31.65, 29.18, 28.10, 26.82, 24.39, 22.69, 14.54. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.78, EK A.79 ve EK A.80’de verilmiştir.

8.1.41. 4-(9-Benzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23c) bileşiği

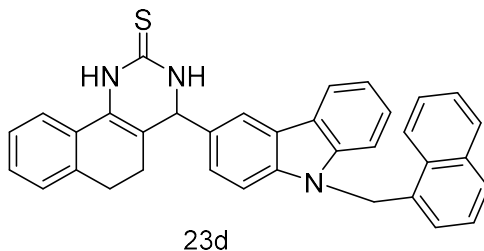


Şekil 8.41. 4-(9-Benzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23c) bileşiği.

4-(9-Benzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon

(23c): Sarı renkli katı; Verim (%81); E.N. 231 °C; IR (v_{max}, cm⁻¹): 3202 (N–H), 3060 (Ar-H), 2929, 2885, 2835 (R-H), 1578(C=N), 1487 (C=C); ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 9.73 (s, 1H), 9.09 (s, 1H), 8.12 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.78 – 7.58 (m, 3H), 7.43 (t, J = 8.3 Hz, 3H), 7.32 – 7.10 (m, 8H), 5.66 (s, 2H), 5.12 (s, 1H), 2.70 (m, 1H), 2.59 (m, 1H), 2.21 (m, 1H), 1.88 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 174.61, 141.23, 140.62, 138.30, 136.15, 134.73, 129.48, 129.28, 128.58, 128.43, 128.32, 128.00, 127.55, 127.41, 127.18, 127.08, 126.80, 125.96, 122.83, 122.38, 121.00, 119.99, 119.69, 112.47, 110.62, 110.37, 59.85, 56.89, 28.11, 24.42. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.81, EK A.82 ve EK A.83’de verilmiştir.

8.1.42. 4-(9-Naftil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23d) bileşiği

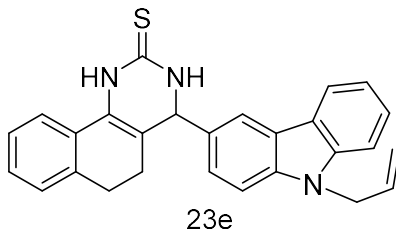


Şekil 8.42. 4-(9-Naftil -9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23d) bileşiği.

4-(9-Naftil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon

(23d): Koyu sarı renkli katı; Verim (%75); E.N. 215 °C; IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3194 (N–H), 3051 (Ar–H), 2935, 2835 (R–H), 1542 (C=S), 1598 (C=N), 1467 (C=C); ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.80 (s, 1H), 9.17 (s, 1H), 8.31 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.17 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.61 (m, 2H), 7.38 (m, 4H), 7.16 (m, 4H), 6.33 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.12 (s, 2H), 5.14 (s, 1H), 2.78 – 2.59 (m, 1H), 2.59 – 2.51 (m, 1H), 2.17 (m, 1H), 1.86 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 174.54, 141.49, 140.89, 136.13, 134.82, 134.04, 133.27, 131.09, 129.33, 128.57, 128.40, 128.33, 128.29, 128.15, 127.16, 127.09, 127.05, 126.82, 126.09, 125.99, 123.98, 122.93, 122.85, 122.72, 122.39, 121.08, 120.08, 119.72, 112.46, 110.57, 110.34, 59.74, 44.48, 28.09, 24.42. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.84, EK A.85 ve EK A.86’da verilmiştir.

8.1.43. 4-(9-Allil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23e) bileşiği



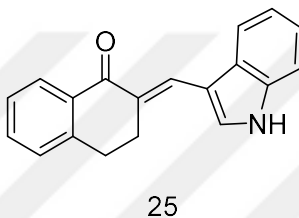
Şekil 8.43. 4-(9-Allil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (23e) bileşiği.

4-(9-Allil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon

(23e): Kahverengi katı; Verim (%83); E.N. 203 °C; IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3185 (N–H), 3047 (Ar–H), 2985, 2926, 2876, 2829 (R–H), 1569 (C=N), 1486 (C=C); ^1H NMR (300 MHz,

DMSO-d₆) δ 9.74 (s, 1H), 9.12 (s, 1H), 8.08 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.73 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.51 - 7.43 (m, 4H), 7.15 (m, 4H), 5.93 (ddt, J = 16.3, 10.4, 5.4 Hz, 1H), 5.14 (s, 1H), 5.05 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 5.02 – 4.81 (m, 3H), 2.79 – 2.61 (m, 1H), 2.60 – 2.52 (m, 1H), 2.16 (m, 1H), 1.83 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 174.51, 141.01, 140.37, 136.12, 134.53, 133.66, 128.55, 128.41, 128.29, 127.13, 127.08, 126.63, 125.75, 122.71, 122.64, 122.35, 120.92, 119.80, 119.55, 117.11, 112.52, 110.50, 110.23, 59.75, 45.31, 28.08, 24.38. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.87, EK A.88 ve EK A.89’da verilmiştir.

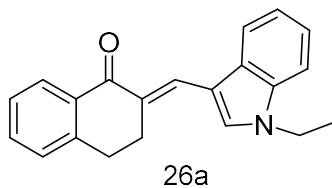
8.1.44. (E)-2-((1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (25) bileşiği



Şekil 8.44. (E)-2-((1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (25) bileşiği.

(E)-2-((1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (25): Kırmızımsı kahverengi katı; Verim (%74); E.N. 219 °C; IR (ν_{max} , cm⁻¹): 3157 (N-H), 3053 (=C-H), 2945 (Alifatik C-H), 1642 (C=O), 1546(C=C), 1457(CH₂), 1233(C-N-C)); ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 11.90 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.94 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.88 (s, 1H), 7.76 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.57 – 7.43 (m, 2H), 7.37 - 7.18 (m, 2H), 3.23 – 3.05 (m, 2H), 3.05 – 2.89 (m, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 186.46, 143.62, 136.60, 134.29, 133.50, 129.77, 129.07, 128.98, 128.84, 128.46, 127.78, 127.52, 123.15, 121.11, 118.90, 112.79, 111.94, 28.20, 28.06. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.90, EK A.91 ve EK A.92’de verilmiştir.

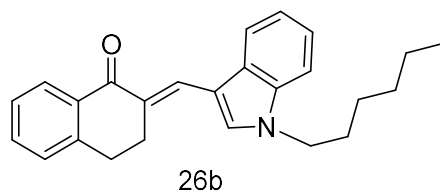
8.1.45. (E)-2-((1-Etil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26a) bileşiği



Şekil 8.45. (E)-2-((1-Etil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26a) bileşiği.

(E)-2-((1-Etil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26a) : Koyu kahverengi katı; Verim (%67); E.N. 92 °C; IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3057 (=C-H), 2923 (Alifatik C-H), 1644 (C=O), 1555(C=C), 1473(CH_2), 1210(C-N-C)); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (s, 1H), 8.14 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.60 – 7.44 (m, 3H), 7.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.28 (m, 2H), 4.24 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.29 – 3.10 (m, 2H), 3.12 – 2.95 (m, 2H), 1.52 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 187.41, 143.00, 135.92, 134.42, 132.93, 129.86, 129.24, 129.13, 128.23, 127.14, 123.09, 121.02, 119.80, 112.28, 109.96, 41.86, 28.59, 28.32, 15.69. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.93, EK A.94 ve EK A.95’de verilmiştir.

8.1.46. (E)-2-((1-Hekzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26b) bileşiği

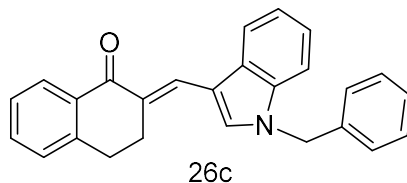


Şekil 8.46. (E)-2-((1-Hekzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26b) bileşiği.

(E)-2-((1-Hekzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26b): Kahverengi katı; Verim (%81); E.N. 58 °C; IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3045 (=C-H), 2925 (Alifatik C-H), 1649 (C=O), 1560(C=C), 1468(CH_2), 1243(C-N-C)); ^1H NMR (300 MHz, ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.21 (s, 1H), 8.05 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.46 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.37 (m, 2H), 7.33 – 7.14 (m, 3H), 4.18 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.13 (m, 2H), 3.01 (m, 2H), 1.96 – 1.76 (m, 2H), 1.33 (m, 6H), 0.88 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 186.90, 143.05, 136.19, 134.29, 132.98, 130.18, 129.68, 129.10, 128.73, 128.42, 127.84, 127.08,

123.08, 120.97, 119.29, 111.74, 110.36, 47.12, 31.52, 30.28, 28.41, 28.18, 26.75, 22.72, 14.33. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.96, EK A.97 ve EK A.98’de verilmiştir.

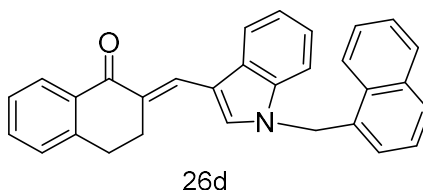
8.1.47. (E)-2-((1-Benzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26c) bileşiği



Şekil 8.47. (E)-2-((1-Benzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26c) bileşiği.

(E)-2-((1-Benzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26c): Sarı renkli katı; Verim (%87); E.N. 132 °C; IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3047 (=C-H), 2932 (Alifatik C-H), 1651 (C=O), 1563(C=C), 1451(CH_2), 1288(C-N-C)); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 8.31 (s, 1H), 8.14 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J = 3.4$ Hz, 3H), 7.44 – 7.22 (m, 7H), 7.22 – 7.08 (m, 2H), 5.39 (s, 2H), 3.23 – 3.07 (m, 2H), 3.10 – 2.94 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 187.39, 143.01, 136.76, 136.50, 134.35, 132.96, 130.47, 130.01, 129.26, 129.22, 128.85, 128.40, 128.23, 128.22, 127.16, 127.00, 126.96, 123.41, 121.26, 119.85, 112.84, 110.38, 50.82, 28.58, 28.33. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.99, EK A.100 ve EK A.101’de verilmiştir.

8.1.48. (E)-2-((1-Naftil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26d) bileşiği

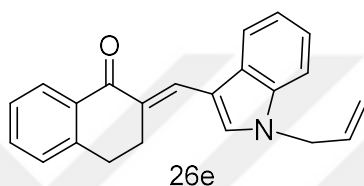


Şekil 8.48. (E)-2-((1-Naftil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26d) bileşiği.

(E)-2-((1-Naftil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26d): Sarı renkli katı; Verim (%71); E.N. 171 °C; IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3063 (=C-H), 2929 (Alifatik C-H), 1657 (C=O), 1569(C=C), 1455(CH_2), 1290(C-N-C)); ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.18 (s, 1H), 8.11 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.93 (d, J

= 6.9 Hz, 1H), 7.84 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.76 (s, 1H), 7.63 – 7.54 (m, 2H), 7.47 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.44 – 7.31 (m, 2H), 7.31 – 7.18 (m, 3H), 6.89 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 5.98 (s, 2H), 3.06 (m, 2H), 2.98 (m, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 186.66, 143.13, 136.75, 134.23, 133.87, 133.09, 132.61, 131.13, 130.91, 130.22, 129.22, 129.17, 128.73, 128.53, 128.36, 127.82, 127.14, 127.08, 126.52, 125.89, 124.84, 123.44, 123.09, 121.35, 119.36, 112.26, 110.91, 48.41, 28.31, 28.07. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.102, EK A.103 ve EK A.104’de verilmiştir.

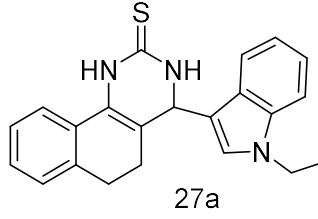
8.1.49. (E)-2-((1-Allil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26e) bileşiği



Şekil 8.49. (E)-2-((1-Allil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26e) bileşiği.

(E)-2-((1-Allil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on (26e): Koyu kahverengi katı; Verim (%85); E.N. 85 °C; IR (ν_{max}, cm⁻¹): 3045 (=C-H), 2929 (Alifatik C-H), 1642 (C=O), 1548(C=C), 1470(CH₂), 1288(C-N-C)); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.28 (s, 1H), 8.13 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.51 – 7.39 (m, 3H), 7.34 (q, J = 6.4, 5.6 Hz, 2H), 7.30 – 7.20 (m, 2H), 6.02 (ddt, J = 16.1, 10.5, 5.5 Hz, 1H), 5.26 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 5.15 (d, J = 17.0 Hz, 1H), 4.78 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 3.17 – 3.08 (m, 2H), 3.04 – 2.96 (m, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 187.37, 143.01, 136.35, 134.41, 132.90, 132.83, 130.33, 129.55, 129.23, 129.22, 128.90, 128.20, 127.13, 123.23, 121.15, 119.80, 118.36, 112.63, 110.22, 49.52, 28.60, 28.31. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.105, EK A.106 ve EK A.107’de verilmiştir.

8.1.50. 4-(1-Etil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27a) bileşiği

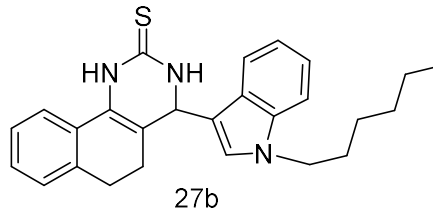


Şekil 8.50. 4-(1-Etil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27a) bileşiği.

4-(1-Etil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27a):

Sarı renkli katı; Verim (%82), E.N. 221 °C. IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3192 (N-H), 3090 (Ar-H), 2972, 2929, 2876, 2829 (R-H), 1564 (C=S), 1539 (C=N), 1488 (C=C). ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 9.77 (s, 1H, -NH), 8.88 (s, 1H, -NH), 7.68 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, =CH), 7.56 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, =CH), 7.44 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, =CH), 7.33 (s, 1H, =CH), 7.30 – 7.05 (m, 4H, =CH), 6.97 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, =CH), 5.21 (s, 1H, -CH), 4.17 (s, 2H, -CH₂), 2.67 (d, 2H, -CH₂), 2.14 (d, 1H, -CH₂), 1.83 (d, 1H, -CH₂), 1.32 (d, 3H, -CH₃). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 174.53, 136.91, 136.88, 136.14, 128.71, 128.34, 128.28, 127.13, 127.03, 126.40, 122.05, 120.04, 119.98, 119.72, 116.11, 111.68, 110.70, 52.35, 28.09, 24.33, 16.10. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.108, EK A.109 ve EK A.110'da verilmiştir.

8.1.51. 4-(1-Hekzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27b) bileşiği



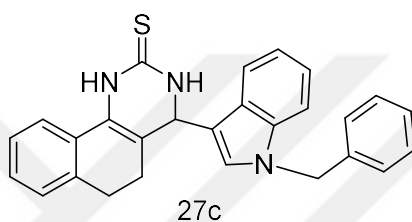
Şekil 8.51. 4-(1-Hekzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27b) bileşiği.

4-(1-Hekzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27b):

Sarı renkli katı; Verim 74%, E.N. 157 °C. IR ($\nu_{\max}$, cm^{-1}): 3163 (N-H), 3080 (Ar-H), 2927, 2857 (R-H), 1572 (C=S), 1543 (C=N), 1492 (C=C). ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 9.76 (s, 1H, -NH), 8.89 (s, 1H, -NH), 7.69 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, =CH), 7.55 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, =CH), 7.43 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, =CH), 7.31 (s, 1H, =CH), 7.16 (m,

4H, =CH), 7.05 – 6.88 (m, 1H, =CH), 5.21 (s, 1H, -CH), 4.31 – 3.95 (m, 2H, -CH₂), 2.65 (m, 1H, -CH₂), 2.14 – 2.03 (m, 1H, -CH₂), 1.95 – 1.73 (m, 1H, -CH₂), 1.73 – 1.58 (m, 2H, -CH₂), 1.22 (s, 6H, -CH₂), 0.81 (s, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 174.61, 137.17, 136.17, 128.74, 128.41, 128.38, 128.23, 128.06, 127.20, 127.03, 126.39, 122.23, 120.00, 119.65, 115.98, 111.69, 110.77, 52.36, 46.08, 40.45, 31.52, 30.41, 28.18, 26.58, 24.34, 22.74, 14.54. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.111, EK A.112 ve EK A.113’de verilmiştir.

8.1.52. 4-(1-Benzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27c) bileşiği

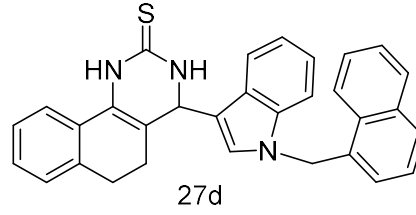


Şekil 8.52. 4-(1-Benzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27c) bileşiği.

4-(1-Benzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27c):

Sarı renkli katı; Verim 85%, E.N. 142 °C. IR (v_{max}, cm⁻¹): 3210 (N-H), 3044 (Ar-H), 2932, 2838 (R-H), 1535 (C=S), 1543 (C=N), 1466 (C=C). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 9.80 (s, 1H, -NH), 8.95 (s, 1H, -NH), 7.68 (d, J = 7.0 Hz, 1H, =CH), 7.55 (d, J = 7.7 Hz, 1H, =CH), 7.47 (s, 1H, =CH), 7.39 (d, J = 8.1 Hz, 1H, =CH), 7.32 – 7.01 (m, 9H, =CH), 6.96 (d, J = 7.8 Hz, 1H, =CH), 5.38 (s, 2H, -CH₂), 5.23 (s, 1H, -CH), 2.66 (m, 1H, -CH₂), 2.57 – 2.47 (m, 1H, -CH₂), 2.25 – 2.00 (m, 1H, -CH₂), 1.81 (m, 1H, -CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 174.53, 138.83, 137.24, 136.13, 129.27, 129.20, 128.27, 128.03, 127.73, 127.64, 127.09, 127.03, 126.57, 126.55, 122.34, 122.22, 120.10, 119.91, 116.50, 111.56, 111.20, 52.33, 49.62, 28.09, 24.32. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.114, EK A.115 ve EK A.116’da verilmiştir.

8.1.53. 4-(1-Naftil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27d) bileşiği

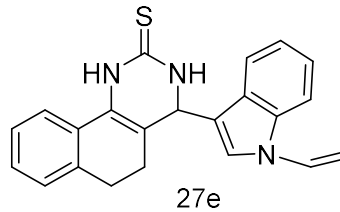


Şekil 8.53. 4-(1-Naftil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27d) bileşiği.

4-(1-Naftil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27d):

Koyu krem renkli katı; Verim (%83); IR ($v_{\max}$, cm^{-1}): 3220 (N-H), 3057 (Ar-H), 2925, 2819 (R-H), 1548 (C=S), 1578 (C=N), 1488 (C=C); ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 9.77 (s, 1H), 8.94 (s, 1H), 8.23 – 8.08 (m, 1H), 7.95 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 7.0 Hz, 4H), 7.58 (m, 3H), 7.50 – 7.30 (m, 5H), 6.81 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 5.89 (s, 2H), 5.25 (s, 1H), 2.58 – 2.49 (m, 1H), 2.33 – 2.01 (m, 2H), 2.02 – 1.70 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 174.67, 137.73, 136.15, 134.13, 133.97, 131.14, 129.31, 128.81, 128.61, 128.28, 128.25, 127.16, 127.04, 126.76, 126.54, 126.15, 125.04, 123.97, 123.91, 123.89, 122.42, 122.23, 120.16, 120.15, 120.10, 116.79, 111.58, 111.18, 52.46, 47.70, 28.11, 24.31. Sentezlenen bileşiğin yapı analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.117, EK A.118 ve EK A.119’da verilmiştir.

8.1.54. 4-(1-Allil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27e) bileşiği



Şekil 8.54. 4-(1-Allil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27e) bileşiği.

4-(1-Allil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (27e):

Sarı renkli katı; Verim (%83); IR ($v_{\max}$, cm^{-1}): 3193 (N-H), 3054 (Ar-H), 2982, 2879 (R-H), 1540 (C=S), 1570 (C=N), 1486 (C=C). ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 9.74 (s, 1H), 8.89 (s, 1H), 7.70 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.34 – 7.04 (m, 5H), 6.99 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 6.22 – 5.81 (m, 1H), 5.24 (s,

1H), 5.12 (d, J = 10.0 Hz, 1H), 5.00 (d, J = 17.0 Hz, 1H), 4.74 (s, 2H), 2.90 – 2.60 (m, 1H), 2.59 – 2.37 (m, 1H), 2.31 – 2.03 (m, 1H), 1.84 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 174.68, 137.30, 136.16, 134.94, 128.61, 128.29, 128.27, 128.06, 127.07, 126.49, 122.20, 120.01, 119.93, 117.47, 116.43, 111.61, 111.04, 52.37, 48.64, 28.15, 24.37. Sentezlenen bileşğin yapı analizi ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları ile yapılarak sırası ile EK A.120, EK A.121 ve EK A.122’de verilmiştir.



9. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz tez çalışmasında tetralon bileşiği ve kinazolin halkası esas alınarak indol, karbazol ve fenotiyazin türevli organik ve inorganik yeni hibrit moleküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ftalosiyonin bileşiklerinin başta singlet oksijen üretim verimliliği, ışık karşısındaki bozunmaya duyarlılığı, farklı çözücülerdeki absorpsiyon değerleri (Q ve B bantları) ve pH karşısındaki değişimleri başta olmak üzere karbonik anhidraz I, karbonik anhidraz II (hCA I ve II), α -glukosidaz (α -Gly) enzimi etkileri ve beş farklı kanser hücre hattı; meme kanseri (MCF-7 (ER -); ATCC® HTB-22™, MDA-MB-231 (ER +); ATCC® HTB-26™), insan kolon kolorektal adenokarsinomu (HT-29; ATCC® HTB-38™), bir sıçan glioması (C6; ATCC ® CCL-107™), insan gastrik adenokarsinomu (AGS; CRL-1739™), fare fibroblast (L-929; ATCC CCL1) üzerine etkileri incelenmiştir. Sentezlenen şalkon bileşiklerinin ise aldoz redüktaz enzimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Tez çalışmasının diğer bileşikleri olan kinazolin türevli kuantum moleküllerinin çözücü içerisindeki absorpsiyon kazanımlarının incelenmesi ve güneş pili uygulamaları yapılmıştır. Bu gibi uygulamalarla sentezlenen bileşiklerin akıllı ve yenilikçi malzeme olarak kullanılabilirlik ölçülerinin tespitinde zengin uygulamalar grubu gerçekleştirildi.

9.1. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-Okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenol] Ftalosiyaninat Türevi Bileşiklerin (7(a-b-c-d)) Sentez Ve Uygulamaları

Claisen-Schmidt kondenzasyon reaksiyonu, (E)-2-[(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on] şalkon bileşiği elde etmek için tetralon ve p-hidroksi benzaldehit kullanarak bazik koşullar altında etanol içinde oda sıcaklığında 2 saat karıştırılması sonucu elde etmek için kullanılmıştır. 5-Nitroizindolin-1,3-dion, izindoline-1,3-dion'un yaklaşık 10°C'de HNO₃ ve H₂SO₄ karışımında nitrolanması ile elde edilmiştir. 4-Nitroftalamit, 5-nitroizindolin-1,3-dionun amonyak çözeltisinde 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmasıyla elde edildi. Daha sonra, 4-nitroftalamitin 1,4-dioksan/piridin karışımında trifloroasetik anhidrit varlığında 0°C'de karıştırılmasıyla

4-nitroftalonitril elde edildi. 4-Nitroftalonitril ve (E)-2-[(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H-on)] DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında 24 saat karıştırılarak (E)-4-{4-[(1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil]fenoksi ftalonitril elde edilmiştir. (E)-4-{4-[(1-oxo-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil]fenoksi ftalonitril'in yapısal analizi ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, COSY, APT, DEPT, IR spektrumları ile gerçekleştirilmiştir. Metalsiz ftalosiyenin 2HPc (**7d**) ve metalo-ftalosiyeninlerin (**7a**, **7b**, **7c**) sentezlenmesi için sentetik süreçlerinde ftalonitril türevi ve ilgili metal tuzları (Zn, Cu veya Co) n-hekzanol içinde 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında $150^\circ C$ 'de 8 saat karıştırılmıştır. Elde edilen yeşil ürün saflaştırma için n-hekzan, metanol, aseton ve n-propanol ile yıkandı. Daha ileri saflaştırma kolon kromatografisinden elde edilmiştir. ^1H -NMR'da 4-nitroftalonitril spektrumunda 9 ppm civarında görülen singlet pik 7.72 ppm' e taşınmıştır. Fenoksi grubu nedeniyle 10 ppm'deki hidroksil piki nihai ürün (E)-4-{4-[(1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil]fenoksi} ftalonitril bileşiği oluştuğunda kaybolmuştur. Karbonil pikinin sinyali ^{13}C -NMR'da 187.29 ppm'de görüldü. Kızılötesi spektrumda, spesifik $C\equiv N$ ve karbonil grubu pikleri sırasıyla 2229 ve 1665 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Eterik yapının gerilme piki 1143 cm^{-1} 'de görülmüştür. Ftalonitril türevinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanan metalsiz ve metaloftalosiyeninlerin FT-IR spektrumunda, $C\equiv N$ grubuna ait 2229 cm^{-1} 'deki pik kaybolmuş ve 1500 cm^{-1} civarında $C=C$ pikleri kaydedilmiştir. Ayrıca, aromatik-CH pikleri $3200-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve alifatik CH pikleri $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. $C=O$ titreşiminin piki 1665 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Metalsiz ftalosiyaninde halka içindeki NH titreşiminin piki 3281 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. Tüm FT-IR spektrum verileri beklenen yapıları desteklemektedir. Sentezlenen yeni metalsiz ve metal içeren ftalosiyenin türevlerinin yapıları ^1H -NMR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Ancak, merkezinde Cu ve Co bulunan metaloftalosiyeninlerin NMR spektrumları kaydedilememiştir. Bunun nedeni, ftalosiyenin çekirdeği içindeki Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının paramanyetik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Merkezinde Zn içeren ve periferel pozisyonlarında şalkon grupları ile süstitüe edilmiş metalsiz ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumları döterolanmış dimetil sülfoksit (d_6 -DMSO) ve kloroform-d çözeltileri ile elde edilmiştir. Beklendiği gibi, aromatik protonlar 8,5 ve 7,3 ppm arasındadır. Ancak yüksek konsantrasyonlarda, konjuge π sistemlerindeki artan etkileşim nedeniyle bu bölgedeki pikler geniş pikler olarak gözlenmiştir. Yeni sentezlenen periferel süstitüe metalsiz ve metaloftalosiyeninler (**7a**, **7b**, **7c**, **7d**) de matris destekli lazer desorpsiyon

iyonizasyon uçuş zamanla kütle spektrometresi (MALDI-TOF) ölçümleri ile doğrulanmıştır. Kütle spektrumlarında elde edilen $[M]^+$ pikleri, hedef ftalosiyanınların başarıyla sentezlendiğini kanıtlamaktadır. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2 (1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiğinden elde edilen **7a**, **7b**, **7c** ve **7d** ftalosiyanın bileşiklerinin kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerinin tespiti Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalı Prof. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. UV-Vis spektroskopisi, spektroskopik analiz için ftalosiyanınların karakterizasyonunda ilk tercih edilen yöntemlerden biridir. Bunun temel nedeni, elektronik spektrumlarında Q ve B (Soret) bantları olarak adlandırılan karakteristik piklerdir. $\pi-\pi^*$ geçişi nedeniyle ortaya çıkan Q-bantları, görünür bölgenin yüksek dalga boyu bölgesi olan 650-700 nm'de gözlenir. Diğer karakteristik pik, daha derin $\pi-\pi^*$ geçişiyle ilgili olan B-bandı, 300-400 nm civarında ortaya çıkar. Ayrıca, elektronik spektrumların incelenmesi, sentezlenen Pc yapılarının metal içerikli mi yoksa metalsiz mi olduğu konusunda önemli ipuçları sağlar. Q-bandı, metal içermeyen ftalosiyanınlerde düşük simetri nedeniyle ikiye ayrılır. Bu çalışma kapsamında metal içermeyen ve metal içeren ftalosiyanınler sentezlenmiştir.

Tablo 9.1. ZnPc (**7a**), CuPc (**7b**) ve CoPc(**7c**), 2HPc (**7d**) yeni ftalosiyanınların spektral parametreleri ve fotofiziksel özellikleri [76].

Bileşikler	Absorpsiyon			Floresans			Singlet oksijen verimi		
	λ_{max} (nm) Q-Bantı	λ_{max} (nm) B-Bantı	λ_{max} (nm) Skoulder	λ_{max} (nm) Emisyon	λ_{max} (nm) Uyarılma	λ_{max} (nm) Stokes kayma	ΦF , % Kuantum verimi	$\Phi \Delta$, % $^1O_2$ nin kuantum verimi	Φd $\times 10^{-4}$
7a	676	333	614	695	676	19	0.18	0.83	2.1
7b	675	337	612	-	-	-	-	-	-
7c	662	332	600	-	-	-	-	-	-
7d	665-698	331	608	709	665, 699	11	0.11	0.58	1.8
Stnd ZnPc	672	-	-	682	672	10	0.20	-	-

Bu çalışmada ilk kez sentezlenen Pc yapılarının UV-Vis spektrumları farklı organik çözücülerde 300-800 nm aralığında başarılı bir şekilde kaydedilmiştir. Şalkon grupları içeren metalsiz ve metal içeren ftalosiyanınların UV-Vis spektrumu gösterilmektedir. THF çözücüsü kullanılarak hazırlanan ftalosiyanınların periferik konumları beklendiği gibi, karakteristik Q bantları 700 nm civarında ortaya çıkmıştır. Q-bantının metalsiz ftalosiyanın için ikiye bölündüğü gözlenmiştir. Daha derin $\pi-\pi^*$ geçişlerinden

kaynaklanan B-(Soret) bantları 330 nm civarında ortaya çıkar ve beklenen yapı ile uyumludur. 2HPc(**7d**) için 665 nm (Qx), 698 nm (Qy), ZnPc(**7a**) için 676 nm (Q-bandı), CuPc(**7b**) için 675 nm (Q-bandı), CoPc(**7c**) için 662 nm (Q-bandı) Q bantları ortaya çıkmıştır. Ayrıca, titreşimsel uydu pikleri sırasıyla 608, 614, 612 ve 600 nm'de kaydedilmiştir. Diğer önemli pikler olarak kabul edilen B (Soret) bantları sırasıyla 331, 333, 337 ve 332 nm'de dir. Q-bandının metalsiz ftalosiyanin için ikiye bölündüğü gözlenmiştir. Daha derin π - π^* geçişlerinden kaynaklanan B-(Soret) bantları 330 nm civarında ortaya çıkar ve beklenen yapı ile uyumludur. Bu çalışma kapsamında sentezlenen ftalosiyaninlerden 2HPc (**7d**) ve ZnPc (**7a**)'nin uyarma ve emisyon spektrumları çözelti içinde ve oda sıcaklığında incelenmiştir. Elde edilen sayısal veriler Tablo 9.1'de özetlenmiştir. Ayrıca, oda sıcaklığında, DMSO ortamında 2HPc (**7d**) ve ZnPc (**7a**) için absorbans, uyarma ve emisyon spektrumları kaydedilmiştir. ZnPc (**7a**) ve 2HPc (**7d**) molekülleri için floresan emisyon pikleri sırasıyla 695 ve 709 nm'de ortaya çıkmıştır. Bu da bize uyarımın çözelti ortamındaki uyarılmış ve temel durumların nükleer konfigürasyonlarını etkilemediğini göstermektedir. 2HPc (**7d**) ve ZnPc (**7a**) için Stokes kayması değerleri sırasıyla 11 ve 19 nm'dir (Tablo 9.1). Elde edilen bu değerler yeni ftalosiyaninler için uyumludur. Yeni sentezlenen tetra-süstitüe ftalosiyaninlerin periferik konumlarından floresan kuantum verimleri Φ_F 2HPc (**7d**) için 0,11 ve ZnPc (**7a**) için 0,18 olarak hesaplanmıştır (Tablo 9.1). Bu değerler referans olarak kullanılan süstitüe edilmemiş ZnPc'den daha düşüktür. Bu, (E)-2-[(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on)] grubunun periferik pozisyonlarında ikame edilmesinin floresan kuantum veriminde bir düşüşe neden olduğunu göstermiştir. Ftalosiyaninlerin PDT uygulamaları için fotosensitizer olarak etkinliğinin araştırılmasında, singlet oksijen ($^1O_2$) üretim etkinliğinin belirlenmesi gereken ilk parametrelerden biridir. Singlet oksijen üretme yeteneği, singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ) hesaplanarak yorumlanır. Bir molekülün PDT uygulamaları için fotosensitizer olarak kullanılıp kullanılamayacağı hakkında önemli ipuçları sağlar. Ek olarak, Φ_Δ kullanılan çözücüye bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle uygun çözücü seçimi önemlidir. Biyolojik sistemler için en uygun çözücü elbette sudur. Ancak bu çalışma kapsamında hazırlanan ftalosiyaninler suda çözünürlüğe sahip olmadığından, su ile uyumlu olduğu bilinen DMSO biyolojik sistemlerde çözücü olarak kullanılmıştır. Söndürücü olarak 417 nm'de karakteristik bir absorpsiyon piki olan 1,3-Difenilizobenzofuran (DPBF) seçilmiştir. Φ_Δ hesaplamasında standart olarak süstitüe edilmemiş ZnPc kullanılmıştır. 2HPc (**7d**) ve ZnPc(**7a**) için Φ_Δ değerleri sırasıyla 0,58

ve 0,83'tür. Elde edilen bu değerler, yeni hazırlanan periferal (E)-2-[(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on)] grubu süstitüe metalsiz (**7d**) ve metaloftalosiyenin DMSO ortamında umut verici fotosensitizer moleküller olduğunu göstermektedir. Fotokatalizör uygulamalarında kullanılacak moleküllerin ışık altında bozunmadan uzun süre kalması, diğer bir deyişle yüksek fotostabilite potansiyeli göstermesi beklenir. Bu nedenle, sentezlenen ftalosiyenin periferal/nonperiferal pozisyonlarında süstitüe edilmiş grupların varlığında kararlılıklarının belirlenmesi önemlidir. Işığa maruz kaldıklarında görünür bölgedeki karakteristik piklerindeki değişimler incelenerek ftalosiyenin fotostabilitesi hakkında yorumlar yapılabilir. Bu amaçla, fotodegradasyon kuantum verimleri (Φ_d) hesaplanmıştır. Φ_d değeri 10^{-6} civarında hesaplanan moleküller kararlı kabul edilmiştir. Φ_d değeri 10^{-3} ve üzerine çıktığında fotokatalizör uygulamaları için uygun olmadıkları değerlendirilmiştir. Bu çalışmada, 2HPc (**7d**) ve ZnPc (**7a**) için Φ_d değerleri hesaplanarak singlet oksijen üretimi açısından değerlendirilmiştir. Bu amaçla, ışık altında elektronik spektrumlardaki değişiklikler belirlenmiştir. 2HPc (**7d**) ve ZnPc(**7a**) için Φ_d değerleri DMSO içinde sırasıyla $1,8 \times 10^{-4}$ ve $2,1 \times 10^{-4}$ olarak hesaplanmıştır (Tablo 9.1). Bu sonuçlar, periferal pozisyonlarında (E)-2-[(4-hidroksibenziliden)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on)] içeren ftalosiyenin fotosensitizer uygulamaları açısından kararlı yapılar olduğunu göstermektedir [76].

Tablo 9.2. ZnPc (**7a**), CuPc (**7b**) ve CoPc(**7c**), 2HPc (**7d**) yeni ftalosiyenin karbonik anhidraz I, karbonik anhidraz II (hCA I ve II), α -glikozidaz (α -Gly) enzimlerine karşı enzim inhibisyon sonuçları [76].

Bileşikler	IC ₅₀ Değerleri						K _i Değerleri		
	hCA I (μ M)	r ²	hCA II (μ M)	r ^{2***}	α -Gly (nM)	r ²	hCA I (μ M)	hCA II (μ M)	α -Gly (nM)
7a	1.67	0.978	2.30	0.968	31.70	0.969	2.60 $\pm$ 9.87	3.35 $\pm$ 0.53	34.52 $\pm$ 3.76
7b	2.42	0.993	3.60	0.983	36.68	0.974	3.52 $\pm$ 0.91	4.26 $\pm$ 0.75	40.58 $\pm$ 7.37
7c	5.75	0.989	7.35	0.980	24.27	0.983	5.93 $\pm$ 6.30	9.01 $\pm$ 1.31	28.60 $\pm$ 4.82
7d	9.06	0.932	13.12	0.989	30.46	0.981	11.53 $\pm$ 6.92	15.47 $\pm$ 1.20	32.31 $\pm$ 4.40
AZA	16.27	0.982	18.82	0.979	-	-	18.42 $\pm$ 2.87	20.38 $\pm$ 3.45	-
ACR	1.67	-	-	-	75.93	0.974	-	-	81.37 $\pm$ 6.57

Tablo 9.2’de IC₅₀ ve K_i değerleri her madde için hesaplanmıştır. Her iki CA izoenzimi için ligand bağlama afiniteleri K_i değerleri ile gösterilmiştir. Her bir maddenin CA

izoenzim aktivitesini önlemedeki etkinliği de IC_{50} değeri ile gösterilmiştir. Bu yöntem, her bir bileşiğin IC_{50} değerini mutlak inhibisyon sabitine veya K_i değerine dönüştürür. Mevcut araştırmada yeni tetra-süstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin (**7(a-d)**) IC_{50} değerleri hCA I izoenzimi için 1.67-9.06 μM ve hCA II izoenzimi için 2.30-13.12 μM aralığına denk gelmektedir. Ayrıca, yeni maddeler hCA I ve II izoenzimlerini sırasıyla 2,60 ile 11,53 μM ve 3,35 ile 15,47 μM arasında değişen K_i değerleri ile inhibe etmiştir. Tablo 9.2’de, yukarıda bahsedilen iki izoenzimin ve yeni bileşiklerin IC_{50} ve K_i değerlerini göstermektedir. Her iki izoenzim için de en büyük inhibisyonu sergileyen molekül bileşik **7a** olmuştur (K_i : 2.60 ± 9.87 ve 3.35 ± 0.53 μM). Çalışılan tetra-süstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin (**7(a-d)**) hCA I’e karşı inhibisyon etkileri aşağıdaki sırayla azalmıştır: **7a** (K_i : 2.60 ± 9.87 μM) < **7b** (K_i : 3.52 ± 0.91 μM) < **7c** (K_i : 5.93 ± 6.30 μM) < **7d** (K_i : 11.53 ± 6.92 μM) < AZA (K_i : 18.42 ± 2.87 μM). **7a** bileşiği, dominant bileşiklerin en zayıf baskılanmasını göstermiştir. Düşük mikromolar aralıkta sitozolik CA I ve II (IC_{50} : 1.67-9.06 ve 2.30 ± 13.12 μM). Çalışılan bileşiklerin (**7(a-b)**) hCA II’ye karşı inhibisyon etkileri aşağıdaki sıraya göre azalmıştır: **7a** (IC_{50} : 2.30 μM , r^2 : 0.968) < **7b** (IC_{50} : 3.60 μM , r^2 : 0.983) < **7c** (IC_{50} : 7.35 μM , r^2 : 0.980) < **7d** (IC_{50} : 13.12 μM , r^2 : 0.989) < AZA (IC_{50} : 18.82 μM , r^2 : 0.979). Bu bileşikler ayrıca α -glikozidaza karşı teşvik edici inhibitör olarak etki göstermiştir, IC_{50} değerlerinin 24,27 ila 36,68 nM arasında değiştiği görülmektedir. Bu sonuç, akarbozdan ($IC_{50} = 75.93$ nM) yaklaşık iki ila üç kat daha aktif olduklarını göstermektedir. Bileşik **7c**, bunların arasında en fazla inhibitör etkiye sahip olan bileşiktir ($IC_{50} = 24.27$ nM). Bulgulara göre, yeni bileşikler olası AGI’lerin oluşturulması için faydalı olabilir. Sonuç olarak, α -glikozidazın inhibe edilmesi, DM tedavisinde faydalı bir strateji olabilir. Son olarak, α -glikozidaz enzimi çalışılan yeni bileşiklere karşı değerlendirilmiştir. Sentezlenen bileşikler, 24,27 ila 36,68 nM arasında değişen IC_{50} değerleri ve $28,60 \pm 4,82$ ila $40,58 \pm 7,37$ nM arasında değişen K_i değerleri ile α -glikozidazı etkili bir şekilde inhibe etmiştir. Araştırma kapsamında incelenen yeni tetra-süstitüe ftalosiyanın bileşiklerinin (**7(a-d)**) α -glikozidaza karşı inhibitör etkileri için aşağıda belirtilen sıra gözlenmiştir: **7c** (K_i : 28.60 ± 4.82 nM) < **7a** (K_i : 32.31 ± 4.40 nM) < **7b** (K_i : $34,52 \pm 3,76$ nM) < **7d** (K_i : $40,58 \pm 7,37$ nM) < ACR (K_i : $81,37 \pm 6,57$ nM) (Tablo 9.2) [76].

CA’lar üzerine yapılan kapsamlı çalışmalar, glokom, obezite, osteoporoz, kanser, yüksek irtifa hastalığı, nöropatik ağrı ve uyku apnesi gibi durumların tedavisinde

önemli rol oynadıklarını göstermiştir. Bu nedenle, birçok hCA izoformu, terapötik kullanımları olan inhibitörlerin geliştirilmesi için çok önemli hedeflerdir. Sentezlemiş olduğumuz moleküllerin CA'lar üzerine göstermiş olduğu etkiler neticesinde saymış olduğumuz hastalıkların tedavisinde de kullanılması güzel sonuçlar ortaya koyması beklenebilir. α -glukozidaz olarak bilinen antidiyabetik ilaçların farklı bir sınıfı (AGI) inhibitörleri, bu sindirim enzimini inhibe etmek için onunla rekabet eder. Glisemik kontrolü iyileştirmek için kullanılan ve piyasada bulunan ilaçlar olan AGI'ler arasında akarboz, vogliboz ve miglitol bulunmaktadır. Bu ajanlar sindirim sürecini yavaşlatarak daha yavaş glukoz emilimine neden olur. Sentezlemiş olduğumuz moleküllerin göstermiş olduğu biyolojik sonuçlarda bu AGI'lere alternatif olacak seviyede olduğu görülmektedir. Bu moleküller üzerine yapılacak bir kaç küçük değişiklik ile daha iyi sonuçlar alınabileceği ihtimali gözükmemektedir [76].

9.2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol] Ftalosiyanimat Türevi Bileşiklerin (11(a-b-c)) Sentez Ve Uygulamaları

Bu çalışma kapsamında ilk olarak (E-2-(4-hidroksibenziliden)- 3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on) tetralon ve para-hidroksibenzaldehit kullanılarak Claisen-Schmidt kondenzasyon reaksiyonu ile bazik koşullar altında etanol içerisinde ve oda sıcaklığında 2 saat süreyle karıştırılarak sentezlenmiştir. İkinci adımda, 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol, guanidin hidroklorür ve EtOH/ KOH ortamında geri soğutucu altında ısıtılması ile elde edilmiştir. Üçüncü adımda, yeni bir ftalonitril türevi olarak 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril elde etmek için 4-nitroftalonitril ve 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol, DMF içinde K_2CO_3 varlığında 24 saat karıştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapısal analizi ^1H NMR, ^{13}C NMR, HETCOR, COSY, APT, DEPT ve FT-IR spektrumları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol grupları ile periferik pozisyonlardan süstitüe ftalosiyaniminler, metal tuzları ile n-hekzanol/DBU ortamında geri soğutucu altında 12 saat ısıtılarak ve karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Sentezlenen metalloftalosiyaniminlerin yapıları FT-IR, ^1H NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. FTIR spektroskopisi yapı aydınlatmasında ve fonksiyonel grupların analizinde kullanılan yöntemlerde en çok tercih edilen spektroskopik yöntemlerden

biridir. Bu teknik, ftalonitril türevleri ve ftalosiyeninler için sıklıkla kullanılmaktadır. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi) ftalonitril ve metaloftalosiyeninlerin FTIR spektrumları (**11a,11b,11c**) karakterizasyonlarının tespiti için gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi) ftalonitril ligand bileşiği için $\text{C}\equiv\text{N}$ piki 2228 cm^{-1} 'de elde edildi. Beklendiği gibi, aromatik CH- pikleri $3200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'de ve alifatik CH- pikleri $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıktı. NH_2 piki 3312 ve 3445 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. Ftalosiyenin halka yapısındaki ($\text{N-C} = \text{N}$) ve ($\text{C} = \text{C}$) ile ilgili titreşimler 1500 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} civarında kaydedilmiştir ve beklenen yapı ile uyumludur. $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, ilgili metal tuzları ile reaksiyona girdikten sonra ftalosiyeninlerde kaybolmuştur. Çekirdekte farklı metaller (çinko, bakır veya kobalt) içeren ftalosiyeninlerin FTIR spektrumları küçük farklılıklarla benzerdir. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi) ftalonitril'in NMR spektrumu, döteryumlu dimetilsülfoksit içinde iyi bir şekilde elde edilmiştir. Ftalonitril türevinin aromatik protonları δ 7.24 ppm ile 8.13 ppm arasında kaydedilmiş ve elde edilen tüm değerler deneysel bölümde listelenmiştir. ^1H NMR spektrumunda -NH_2 protonları δ 6.46 ppm'de singlet olarak ve CH_2 protonları δ 2.75 ppm'de ortaya çıkmıştır. Ayrıca, ftalonitril türevi için tüm karbon atomları beklenen kimyasal kaymaları göstermiş ve elde edilen değerler deneysel bölümde listelenmiştir. Daha ileri karakterizasyon için, yeni sentezlenen ftalonitril türevinin yapısı HETCOR, COSY, APT ve DEPT NMR spektrumları ile değerlendirilmiştir. Merkezinde Zn^{2+} iyonları içeren ve 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol gruplarından oluşan periferel tetra-süstitüe ftalosiyenin ^1H NMR spektrumu döterolanmış DMSO içinde ölçülmüştür. Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının makrosiklik π -sistemi nedeniyle düşük alana kimyasal kayma gösterdiği iyi bilinmektedir. Bu nedenle çinkolu ftalosiyenin bileşiğinin aromatik protonları yaklaşık δ 7,08 ppm ile 8,39 ppm arasında geniş çoklu pikler olarak elde edilmiştir. NH_2 protonları küçük bir aşağı kayma ile δ 6,66 ppm'de elde edilmiştir. CH_2 protonları δ 3,00 ppm ile 2,68 ppm arasında kaydedilmiştir. Çekirdekte kobalt ve bakır içeren diğer sentezlenmiş ftalosiyeninlerin ^1H NMR spektrumu paramanyetik özelliklerinden dolayı elde edilememiştir. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşiğinden elde edilen **11a,11b** ve **11c** ftalosiyenin bileşiklerinin kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerinin tespiti Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalı Prof. Dr. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyeninler için

bir başka standart karakterizasyon yöntemi de absorpsiyon spektrumlarının ölçümüdür. Ftalosiyaninlerin elektronik ve yapısal özellikleri hakkında değerli bilgiler UV-Vis spektroskopisi ile elde edilir. Bu nedenle, ftalosiyaninlerin karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan tekniklerden biri olan elektronik spektrumun ölçümü, elektromanyetik spektrumun ultraviyole ve görünür bölgelerindeki ışığın emilimini içerir. Ftalosiyaninler için bu yöntem, π -konjugat sistemleri, elektronik geçişler ve koordinasyon ortamları hakkında bilgi sağlar. Bu nedenle, UV-Vis spektroskopisi ftalosiyanin karakterizasyonu için vazgeçilmezdir.

Tablo 9.3. β -süstitüe ftalosiyaninin (**11(a-c)**) DMSO ve THF ortamındaki spektral parametreleri ve fotofiziksel özellikleri [86].

Bileşikler	Çözücü	Absorpsiyon			Floresans		Singlet oksijen verimi			
		$\lambda_{\max}$ (nm) Q-Bantı	$\lambda_{\max}$ (nm) B-Bantı	$\lambda_{\max}$ (nm) Skoulder	$\lambda_{\max}$ (nm) Emisyon	$\lambda_{\max}$ (nm) Uyarılma	$\lambda_{\max}$ (nm) Stokes kayma	Φ_F , % Kuantum verimi	Φ_{Δ} , % $^1O_2$ nin kuantum verimi	Φ_d $\times 10^{-4}$
11a	THF	676	351	612	693	676	17	0.16	0.75	3.2
	DMSO	682	350	617	699	681	18	0.15	0.79	3.9
11b	THF	675	347	613	-	-	-	-	-	-
	DMSO	680	349	615	-	-	-	-	-	-
11c	THF	662	338	601	-	-	-	-	-	-
	DMSO	669	341	605	-	-	-	-	-	-
Stnd ZnPc		666	342	-	673	666	7	0.23	-	-

Ftalosiyaninler, elektronik spektrumlarında iyi bilinen iki karakteristik pik gösterirler. Bunlar, π - π^* geçişleri (HOMO-LUMO) nedeniyle 650-670 nm aralığında ortaya çıkan Q bantları ve daha derin π - π^* geçişleri nedeniyle oluşan ve 300-400 nm civarında gözlenen B bantlarıdır. Ftalosiyaninlerin elektronik spektrumları simetrileri hakkında bilgi verir. Metaloftalosiyaninlerdeki absorpsiyon bantları dejenere olur ve D_{4h} simetrisi nedeniyle tek bir bant elde edilir. Bunun aksine, metalsiz ftalosiyaninlerin Q-bantı absorpsiyonu D_{2h} simetrisi nedeniyle ikiye bölünmüş olarak elde edilir. Bu çalışma kapsamında hazırlanan ftalosiyaninler için karakteristik Q-bantları THF ortamında **11a** nolu bileşik için 676 nm, **11b** nolu bileşik için 675 nm ve **11c** nolu bileşik için 662 nm'de tek bir pik olarak başarılı bir şekilde kaydedilmiştir. Derin π - π^* geçişleri nedeniyle oluşan B(Soret)-bantları **11a** nolu bileşik için 351 nm'de, **11b** nolu bileşik için 347 nm'de ve **11c** nolu bileşik için 338 nm'de ortaya çıkmıştır. Q-bantı titreşimine bağlı olarak gözlenen omuz pikleri sırasıyla **11a** nolu bileşik için 612 nm, **11b** nolu

bileşik için 613 nm ve **11c** nolu bileşik için 601 nm'de tespit edilmiştir. Sentezlenen tetra-süstitüe ftalosiyanin türevlerinin (**11(a-c)**) yapıları matris destekli lazer desorpsiyon/ iyonizasyon uçuş zamanı (MALDI-TOF) kütlesi ile doğrulandı. Kütle spektrumlarını elde etmek için MALDI matrisi olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanılmıştır. **11(a-c)** bileşikleri için moleküler iyon pikleri sırasıyla 1726.91, 1725.31 ve 1719.90'da gözlenmiştir. Elde edilen pikler sentezlenen moleküllerin yapısını doğrulamaktadır. Q- ve B-bantları için R^2 değerleri 0.99 civarında hesaplanmıştır. Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde, 4-(2-amino-5,6 dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol gruplarını periferik pozisyonlarında içeren metaloftalosiyaninlerin çözelti ortamında kendi kendine toplanma davranışı göstermediği, yani elektronik spektrumlarının Lambert-Beer yasasına uyduğu sonucuna varılmıştır. Sentezlenmiş olan ve merkezinde çinko içeren tetra-süstitüe ftalosiyanin türevinin (**11a**) floresans ölçümü oda sıcaklığında DMSO ortamında elde edilmiştir. Spektroskopik ölçümlerden elde edilen değerler Tablo 9.3'de gösterilmiştir. Floresans kuantum verimleri (Φ_F), boyalar, pigmentler ve fotosensitizerler gibi çeşitli alanlarda uygulamaları olan sentetik makrosiklik bileşiklerin önemli bir bileşeni olan ftalosiyaninler için belirlenmesi gereken önemli bir parametredir. Bir uyarma ile ortaya çıkan floresans emisyonu moleküler yapı hakkında önemli ipuçları sağlar. Bu çalışma kapsamında çinko, bakır ve kobalt içeren yeni metalloftalosiyaninler hazırlanmıştır. Kobalt ve bakır içeren metallo-ftalosiyaninler için emisyon spektrumları elde edilememiştir. DMSO içinde çözünmüş bileşik **11a** çözeltisi 699 nm'de ($\lambda_{exc} = 650$ nm) bir emisyon piki göstermiştir. Bu, çevresel konumlarından ikame edilen çinko metallo-ftalosiyanin yapısının temel durum elektron konfigürasyonu ile uyarılmış elektron konfigürasyonunun aynı olduğunu göstermiştir. Başka bir deyişle, bileşik (**11a**) bu uyarma dalga boyunda herhangi bir bozulma göstermez. Bileşik **11a** için Stokes-Kayma değeri 18 nm'dir ve bu değer çinko metalloftalosiyaninler için makul bir değer olarak kabul edilir. Karşılaştırmalı yöntem kullanılarak, süstitüe edilmemiş çinko ftalosiyanin (DMSO'da $\Phi_F = 0,18$) standart olarak kullanıldığında, yeni sentezlenen bileşik **11a** için floresan kuantum verimliliği (Φ_F) 0,15 olarak bulunmuştur. Bu değer, standart olarak kullanılan ftalosiyanin ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Bu, periferik konumlarından 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il) fenol grupları ile ikame edilen ftalosiyaninin floresan kuantum veriminde bir miktar söndürmeye neden olduğunu göstermektedir. Ftalosiyaninlerin ışığa duyarlı olmaları sayesinde sahip oldukları dikkat çekici

özellikler, onları çağımızın hastalığı olarak kabul edilen kanserle mücadelede umut vaat eden moleküller arasına sokuyor. Ftalosiyanınlar, bu alandaki etkinliklerini oksijenin fototoksik varyantı olan singlet oksijen üretiminde gösterdikleri başarı ile kanıtlamışlardır. Bu dönüşümü düzenlemekten sorumlu kritik ajan olan bir fotosensitizer ile triplet halden ($^3\text{O}_2$) singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) formuna dönüşüm süreci kolaylaştırılır. Bu verimlilik, Singlet oksijen kuantum verimi (Φ_Δ) olarak adlandırılan singlet oksijen üretim kapasitesinin belirlenmesiyle değerlendirilir. $^1\text{O}_2$ üretiminin dinamikleri, DPBF'nin elektronik spektrumunda 417 nm'deki karakteristik absorpsiyon yoğunluğundaki azalma incelenerek aydınlatılmıştır. Değerlendirme ölçütü olarak, süstitüe edilmemiş ZnPc standart olarak kullanılmıştır. Periferel pozisyonlarından 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol grupları ile süstitüe edilen ZnPc (**11a**) için Φ_Δ değerleri DMSO içinde 0.79 ve THF içinde 0.75 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu $^1\text{O}_2$ üretim yeteneği, bileşik (**11a**)'in PDT uygulamaları ile kanser tedavisi için potansiyel bir aday molekül olduğunu göstermektedir. Bir molekülün fotokatalizör olarak kullanılması, ışık Emilimi ve fotostabilite ön planda olmak üzere birçok parametreye bağlıdır. Fotostabilite, ışığı absorbe etme ve bozunmadan ışık etkilerine direnme kapasitesidir. Bir molekülü fotosensitizer olarak değerlendirmenin en önemli adımlarından biri ışık altındaki kararlılığını ölçmektir. Bilindiği üzere ftalosiyanınlar UV-Vis spektrumlarında karakteristik Q- ve B-bantları gösterirler. Ftalosiyanın türevlerinde fotostabilitenin değerlendirilmesi, ışığa maruz kaldıktan sonra tipik Q ve B bantlarının yoğunluğundaki kaymalar veya değişiklikler izlenerek gerçekleştirilir. Bu çalışmada, belirlenen yerleşik bir deneysel düzenek kullanılarak fotodegradasyon kuantum verimleri (Φ_d) belirlenmiştir. Φ_d değerleri yaklaşık 10^{-6} olan ftalosiyanınlar kararlı türevler iken, 10^{-3} 'e yaklaşanlar kararsız bileşikler olarak kabul edilir. Bu kriterler doğrultusunda, süstitüe çinko metaloftalosiyanın (**11a**) için periferel pozisyonlarından DMSO içerisinde 3 dakikalık aralıklarla ölçüm yapılarak bir fotodegradasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. ZnPc(**11a**) için Φ_d değerleri DMSO'da $3,9 \times 10^{-4}$ ve THF'de $3,2 \times 10^{-4}$ olarak hesaplanmıştır, bu da bu molekülün fotosensitizer olarak uygulamalar için uygun kararlı bir türev olduğunu göstermektedir [86].

Tablo 9.4. Bileşik 10 ve metaloftalosiyenin türevleri (11(a-c)) ile muamele edilen MCF-7, MDA-MB-231, HT-29, C6, AGS5, L929 hücre hatları için IC₅₀ ± SD (µg/mL) ortalama değerleri [86].

Bileşikler	Hücre hatları	Sitotoksosite	Fototoksosite	SI	PI
11a	MCF-7	120.63 ± 2.63	13.02 ± 0.29	0.85	9.26
	MDA-MB-231	98.63 ± 1.93	14.24 ± 0.69	0.78	6.93
	HT-29	98.87 ± 2.94	13.43 ± 0.35	0.83	7.36
	C6	68.83 ± 3.84	14.64 ± 0.43	0.76	4.70
	AGS5	76.98 ± 2.03	5.76 ± 0.47	1.93	13.36
	L929	67.94 ± 1.07	11.12 ± 0.26	-	6.11
11b	MCF-7	75.36 ± 1.63	5.34 ± 0.28	4.05	14.11
	MDA-MB-231	45.87 ± 3.72	4.93 ± 0.10	4.38	9.30
	HT-29	110.54 ± 1.53	12.60 ± 0.53	1.72	8.77
	C6	64.93 ± 2.84	9.36 ± 0.32	2.31	6.94
	AGS5	99.07 ± 2.48	12.54 ± 0.17	1.72	7.90
	L929	78.94 ± 1.98	21.61 ± 0.29	-	3.65
11c	MCF-7	50.97 ± 1.35	15.90 ± 0.73	1.04	3.20
	MDA-MB-231	67.73 ± 1.63	15.90 ± 0.73	0.91	3.73
	HT-29	130.36 ± 2.84	10.41 ± 0.23	1.59	12.52
	C6	76.93 ± 1.84	13.72 ± 0.10	1.20	5.60
	AGS5	67.03 ± 1.83	4.05 ± 0.05	4.07	16.55
	L929	55.93 ± 1.28	16.50 ± 0.26	-	3.39
Bileşik 10 Ligant	MCF-7	-	19.49 ± 0.78	2.44	-
	MDA-MB-231	-	19.64 ± 0.95	2.42	-
	HT-29	-	28.98 ± 0.83	1.65	-
	C6	-	15.26 ± 0.41	3.13	-
	AGS5	-	20.98 ± 0.43	2.28	-
	L929	-	47.76 ± 0.62	-	-

Çalışma beş farklı kanser hücre hattı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada insan meme kanseri (MCF-7 (ER -); ATCC® HTB-22™, MDA-MB-231 (ER +);ATCC® HTB-26™), insan kolon kolorektal adenokarsinomu (HT-29; ATCC® HTB-38™), bir sıçan gliomu (C6; ATCC ® CCL-107™), humangastrikadenokarsinom (AGS; CRL-1739™), fare fibroblast (L-929; ATCC CCL1) hücre hatları kullanılmıştır. Elde edilen veriler normal hücre hatları ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada, bileşiklerin sekiz farklı konsantrasyonu (0.00, 1.56, 3.12, 6.25, 12.50, 25.00, 50.00 ve 100.00 µg/mL) çalışılmıştır. Çalışılan örnekler beş tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Ortalamalar ± SD (standart sapma) olarak verilmiştir. Ftalosiyeninlerin (11(a-c)) hesaplanan IC₅₀ değerleri Tablo 9.4'de verilmiştir (Fototoksosite). Aynı zamanda, ftalosiyenin türevlerinin (11(a-b)) karanlık toksisitesi herhangi bir uygulama yapılmadan çalışılmış ve elde edilen IC₅₀ değerleri Tablo 9.4'de (Sitotoksosite) verilmiştir. Sentezlenen

bileşikler DMSO (Dimetil sülfoksit) içinde çözülmüştür. Çözücü, hücreler için toksik olmayan doz olarak kabul edilen %2'den daha yüksek konsantrasyonlar içermemiştir. Tüm bileşikler yedi konsantrasyonda ($1-100 \mu\text{gml}^{-1}$) hazırlanmış ve ardından 2 saat süreyle inkübasyona bırakılmıştır. 2 saat sonra, her bir kuyu kırmızı bir Diyet Lazer ($670-750 \text{ nm}$) ile aydınlatılmıştır. Yarıçapı 1 cm olan 90 mW 'lık bir ışık kaynağı ile her bir kuyucuğa $4,5 \text{ J.cm}^{-2}$ 'lik ışık dozu verilmiştir. Tüm bu işlemler akış kabininde karanlık bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ftalosiyanın türevleri (**11(a-b)**) her bir hücreye $12,5 \mu\text{g/L}$ konsantrasyonda verilmiştir. Seçicilik indeksi (SI), aynı bileşiğin sağlıklı hücreler için IC_{50} değerinin kanser hücreleri için IC_{50} değerine bölünmesiyle hesaplanır. Seçicilik indeks değeri 2 (iki) ve üzerinde olan bileşikler sağlıklı hücreler ile kanser hücreleri arasında önemli seçici özelliklere sahiptir ve kanser hücreleri üzerinde, sağlıklı hücrelere kıyasla daha yüksek toksik etkiye sahiptir. Başlangıç ftalonitril (**10**) ve onun metalloftalosiyanın türevlerinin **11(a-c)** hesaplanan seçicilik indeksi Tablo 9.4'de özetlenmiştir. Fototerapötik indeksler (PI) karanlık ve aydınlık IC_{50} değerleridir ve ışığa bağlı gücün bir ölçüsü olarak kullanılır. Dinlenme halindeki bileşiğin IC_{50} değeri (yarı-maksimal inhibitör konsantrasyon) ile aktive edilen bileşiğin IC_{50} değeri arasındaki oran mümkün olduğunca yüksek olmalıdır (Tablo 9.4). Bu çalışma kapsamında daha iyi bir değerlendirme yapabilmek için Hoechst ve PI boyama boyaları MDA-MB-231 hücrelerine farklı dozlarda uygulanmış ve mikroskopik görüntüleri incelenmiştir. Genotoksik olayların neden olduğu hücre hasarı p53 aktive eder. P53 protein ürünü doğrudan DNA'ya bağlanır ve hasarı tanıdıktan sonrada G1'de hücre döngüsü durmasını indükleyerek apoptoza yol açar. Çalışmada, CuPc(**11b**)'nın MDA-Mb-231 hücre hattındaki seçiciliğinin iyi olduğu gözlenmiştir. CuPc(**11b**) sonraki çalışmalar için kullanıldı. Bileşikler karşılaştırmak için standart olarak Cis platin kullanılmıştır. IC_{50} değeri CuPc(**11b**)'ya uygulandığında, kanser hücrelerinin yaklaşık %50'sini öldürdüğü görülmektedir. Yeni sentezlenen bakır metalloftalosiyanın (**11b**) meme kanseri hücrelerini G0/G1 fazında durdurmuştur. Bir hücrenin apoptoza eğilimli olup olmadığı Bcl-2 ailesinin genleri tarafından tahmin edilir. Bunun için, Bcl-2 ailesi genlerin bu iki karşıt grubun, heterodimer veya homodimer, hangi formunun aktif olduğunun belirlenmesi gerekir. Genel bir ifade olarak, Bad, Bax, Bid, BclXs, Bak, Bim, Puma ve Noxa gibi proapoptotik proteinler hücrede bulunuyorsa hücrenin apoptoza eğilimli olduğu söylenebilir. Öte yandan, Bcl-2, Bcl-xL ve Mcl-1 gibi anti-apoptotik proteinler daha fazla ise hücrenin apoptoza eğiliminin düşük olduğu söylenebilir. Pro-apoptotik

proteinler sitozolde bulunur. Bunlar, sitokrom-c ve AIF (Apoptoz indükleyici faktör) salınımını artırarak apoptozu indükler. Antiapoptotik proteinler mitokondriyon dış membranında, endoplazmik retikulumda ve nükleer membranda bulunur. Bu çalışma kapsamında, metal merkezinde bakır içeren bileşik (**11b**), proapoptotik proteinlerin çok yaşlı olması nedeniyle çalışılan tüm moleküller arasında apoptoza eğilimlidir. Bu sentezlenen metalloftalosiyanın sitotoksik aktivitesi MTT analizi kullanılarak MCF 7, MDA-MB-231, HT-29, C6, AGS ve L-929 hücre hatları üzerinde araştırılmıştır. Sağlıklı hücreler olarak L-929 hücre hatları kullanılmıştır. Hücrelerin canlılığı MTT yöntemi ile analiz edilmiş ve farklı konsantrasyonlarda canlılıkları bulunmuş ve IC₅₀ değeri hesaplanmıştır. Hücre canlılığındaki azalmalar doza bağlı bir şekilde artmıştır. CuPc(**11b**), MCF-7, MDA-MB231, HT-29, C6 ve AGS5 hücre hatlarına karşı sırasıyla 5.34, 4.93, 12.60, 9.36 ve 12.56 µg/mL IC₅₀ değerleri ile beş farklı hücre hattının tümüne karşı en güçlü inhibitör aktiviteye sahip bulunmuştur. CoPc(**11c**)'nin HT-29 hücre hatlarına karşı 10.41 µg/mL'lik IC₅₀ değerlerine karşı en güçlü inhibitör aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. ZnPc(**11a**), MCF-7 hücre hatlarına karşı 13.20 µg/mL IC₅₀ değerlerine karşı en güçlü inhibitör aktiviteyi sergilemiştir. Yeni sentezlenen başlangıç ftalonitril türevi (**10**), C6 hücre hatlarına karşı 15.26 µg/mL IC₅₀ değerlerine karşı en güçlü inhibitör aktiviteyi göstermiştir. Şaşırtıcı bir şekilde, ligandın (**10**) IC₅₀ değeri tüm hücrelerde metalloftalosiyanın türevinden (**11(a-c)**) daha yüksekti. Tüm bileşiklerin kanser ve sağlıklı hücre hatları arasında iyi bir seçiciliğe sahip olduğu ve seçicilik indeksinin 2'den yüksek olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, yeni sentezlenen ftalonitril türevi (**10**) ve onun metalloftalosiyaninleri (**11(a-c)**) de tüm kanser hücrelerine karşı IC₅₀ değerleri < 30 mg/mL ile iyi aktiviteye sahiptir. Seçicilik İndeksi (SI) hesaplandığında, en iyi aktivitenin metal merkezinde bakır içeren CuPc(**11b**)'da mdamb-231 hücreleri üzerinde olduğu bulunmuştur. Apoptoz görüntüleme IC₅₀ değerleri uygulanarak Annexin-V ile gerçekleştirilmiştir. IC₅₀ değeri kullanıldığında, canlı hücrelerin %64'ünde cis-platin bulunurken, %51'inde CuPc(**11b**) bileşiği bulunmuştur. CuPc(**11b**)'nın kanseri hangi aşamada durdurduğunu bulmak için hücre döngüsü analizi yapılmış ve meme kanseri hücrelerini G0/G1 fazında durdurduğu görülmüştür. Meme kanserinde aktif olan üç ana yol incelenmiş ve yaklaşık olarak cisplatin kadar aktif olduğu bulunmuştur [86].

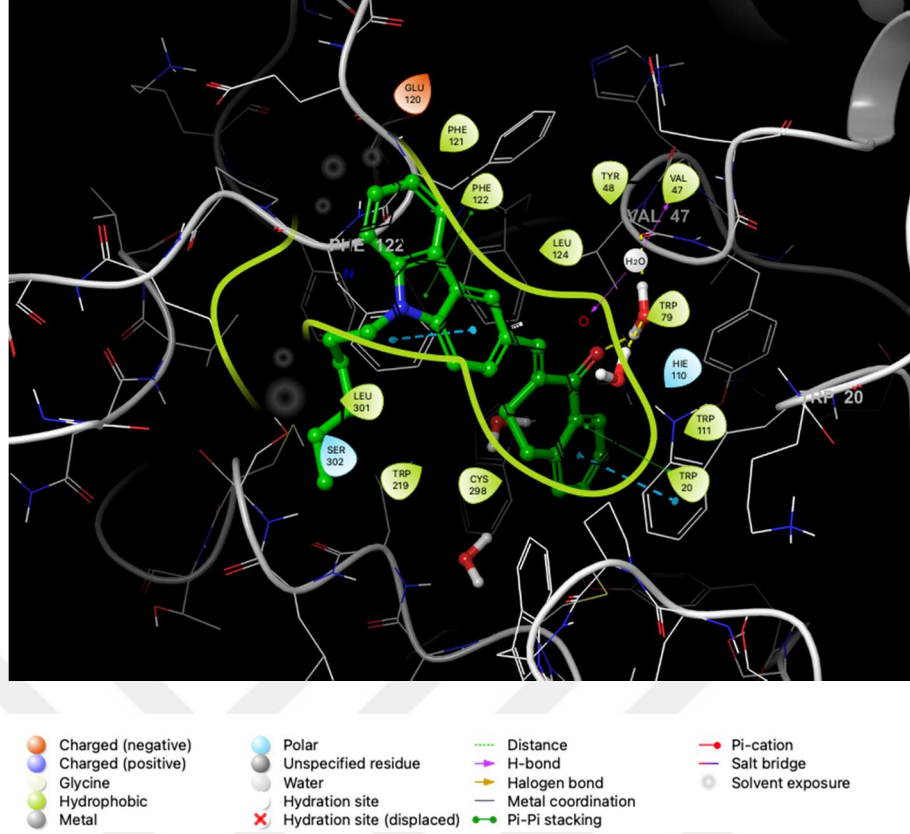
9.3. α -Tetralon, Karbazol, İndol Ve Fenotiyazin İçeren Şalkon Türevlerinin Sentez Ve Uygulamaları

İlk aşamada şalkon bileşiklerinin elde edilmesi için gerekli olan aldehit türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Satın aldığımız 1H-indol-3-karbaldehit bileşiği DMF ortamında potasyum karbonat varlığında alkil halojenürler ile reaksiyona sokularak 1H-indol-3-karbaldehit türevleri elde edildi. 10H-Fenotiyazin-3-karbaldehit türevi bileşiklerin sentezi için öncelikle 10H-Fenotiyazin'in alkilasyonu gerçekleştirilmiştir. Kuru THF ortamında potasyum tersiyer bütoksit bazı varlığında alkil halojenürlerle reaksiyonu sonucu elde edildi. Aldehit elde etme basamağında ise DMF ve POCl_3 'ün buz banyosunda reaksiyonu ile oluşturulan Vills Mayer reaktifi ile 10H-Fenotiyazin türevi bileşiklerin reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir. 9H-Karbazol-3-karbaldehit türevi bileşikler de 10H-Fenotiyazin-3-karbaldehit türevi bileşiklerle aynı şekilde elde edildi. Elde edilen aldehit türevlerinden 1H-indol-3-karbaldehit ve 9H-Karbazol-3-karbaldehit, şalkon türevlerini elde etmek için tiyonilklorür varlığında α -tetralon ile etanol çözücüsünde reaksiyona sokuldu. 10H-Fenotiyazin-3-karbaldehit türevi bileşiklerin şalkon türevleri etanol çözücüsünde sodyum hidroksit bazı varlığında α -tetralon ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Hazırlanan bileşikler tanımlamak için IR, NMR (^1H ve ^{13}C) ve Kütle spektroskopisi kullanıldı. Bileşiklerin yapı aydınlatması analizinde, özellikle α - β doymamış sistemlerin singlet 1H =CH piki ^1H NMR spektrumunda 8-8.5 ppm aralığında gözlenmiştir. 1H-indol-3-karbaldehit, 9H-Karbazol-3-karbaldehit ve 10H-Fenotiyazin-3-karbaldehit türevi şalkonlarda bu gruplara ait singlet 1H=CH piki 7-9 ppm aralığında gözlenmiştir. Aromatik halkaların 1H=CH pikleri ise 6.5-9 ppm aralığında görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda şalkonların karbonil karbon piki 180-190 ppm aralığında, aromatik ve alken karbon pikleri ise 100-150 ppm aralığında görülmektedir. Bileşiklerin IR spektrumunda karbonil germe pikleri 1600-1700 cm^{-1} 'de absorpsiyon göstermiştir. Aromatik =CH pikleri yaklaşık 3050 cm^{-1} 'de, alifatik olanlar ise yaklaşık 2950 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 1H-indol 3 karbaldehitten sentezlenen şalkon bileşiğindeki NH absorpsiyonu 3157 cm^{-1} 'de gerçekleşmiştir. ^1H NMR spektrumlarına göre, sentezlenen bileşiklerin yapıları tüm spektrumlar ve kütle analizleri tarafından desteklenmektedir. α -Tetralon, karbazol, indol ve fenotiyazin içeren şalkon türevi bileşiklerin biyolojik özelliklerinin incelenmesi ve teorik etkilerinin denemesinin tespiti Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Temel Eczacılık Bilimleri Biyokimya

Anabilim dalı Prof. Dr. Cüneyt TÜRKES ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir.

Tablo 9.5. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazin türevi şalkonlar ile aldoz redüktaz (AR) Ki cinsinden inhibisyon verileri referans inhibitör Epalrestat ile karşılaştırıldığı değerler.

Molekül ID	K_i (nM)	R^2
15a	$3,82 \pm 0,38$	0,9871
15b	$14,07 \pm 0,80$	0,9882
15c	$5,13 \pm 0,51$	0,9877
15d	$13,81 \pm 0,81$	0,9893
22a	$6,90 \pm 0,39$	0,9866
22b	$3,59 \pm 0,33$	0,9890
22c	$4,35 \pm 0,42$	0,9875
22d	$4,22 \pm 0,43$	0,9862
22e	$7,77 \pm 0,78$	0,9877
25	$15,53 \pm 0,94$	0,9877
26a	$10,66 \pm 0,57$	0,9883
26b	$13,90 \pm 0,85$	0,9873
26c	$5,83 \pm 0,36$	0,9885
26d	$8,92 \pm 0,56$	0,9864
26e	$8,69 \pm 0,49$	0,9873
EPR	$232,10 \pm 14,42$	0,9888



Şekil 9.1. Moleküler kenetlenme sonucunda elde edilen aldoz redüktaz (PDB ID: 4JIR) ile 22b kodlu molekülün etkileşim diyagramları.

Sentezlenen şalkon-türevi heteroaril-dihidronaftalenon hibritlerinin aldoz redüktaz (ALR2) enzimi üzerindeki inhibitör etkisini değerlendirmek amacıyla standardize edilmiş bir protokole göre *in vitro* enzimatik inhibisyon deneyi uygulanmış ve inhibisyon sabitleri (K_i) nanomolar düzeyde belirlenmiştir. Referans bileşik olan Epalrestat (EPR)'ın K_i değeri 232,10 nM olarak ölçülmüş ve bu değer, literatürde bildirilen ALR2 inhibitör etkinliğiyle uyumlu olup yeni bileşiklerin karşılaştırmalı değerlendirmesi için geçerli bir referans sağlamaktadır. Test edilen bileşikler arasında, **22b** en güçlü inhibisyonu sergileyerek $K_i = 3,59$ nM değeri ile serideki diğer analoglardan daha üstün performans göstermiştir. Bu yüksek afinite, karbazol çekirdeğine bağlı N-heksil yan zincirin, ALR2 aktif bölgesindeki hidrofobik etkileşimleri artırmasına bağlanabilir. Benzer şekilde, **15a** ($K_i = 3,82$ nM) ve **22d** ($K_i = 4,22$ nM) bileşikler de yüksek bağlanma eğilimi göstermiştir. Bu durum, geniş aromatik sistemlerin ve optimize edilmiş alkil yan zincirlerin bağlanma gücünü artırabileceğini göstermektedir. Seri genelinde yapı-aktivite ilişkisi (SAR) karşılaştırması yapıldığında belirgin eğilimler saptanmıştır:

(i) İndol-tabanlı hibritler genel olarak orta düzeyde inhibisyon göstermiştir (K_i : 5,83–15,53 nM). En zayıf aktivite, NH bulunduran indol taşıyan **25** (K_i = 15,53 nM) tarafından sergilenmiştir. Buna karşılık, benzilli (**26c**, K_i = 5,83 nM) ve allilli (**26e**, K_i = 8,69 nM) sübstitüentleri, π - π yığılma etkileşimleri ve yan zincir oryantasyonlarıyla aktiviteyi artırmıştır.

(ii) Karbazol türevleri (**22a–22e**) belirgin şekilde daha güçlü ALR2 inhibisyonu sergilemiş (K_i : 3,59–7,77 nM) ve **22b**, en güçlü bileşik olarak öne çıkmıştır. Ayrıca benzilli (**22c**, K_i = 4,35 nM) ve naftilmetil (**22d**, K_i = 4,22 nM) sübstitüentleri de yüksek etkinlik göstermiştir. Bu sonuçlar, karbazol halkasının 9-konumunda yer alan lipofilik sübstitüentlerin önemini vurgulamaktadır.

(iii) Fenotiyazin-tabanlı hibritler (**15a–15d**) daha çift yönlü bir profil göstermiştir. Etil sübstitüentli **15a** (K_i = 3,82 nM) ve benzil sübstitüentli **15c** (K_i = 5,13 nM) yüksek aktivite sunarken; hekzil (**15b**) ve naftil (**15d**) sübstitüentleri taşıyan analoglar daha zayıf inhibisyon göstermiştir ($K_i \approx 13$ –14 nM). Bu fark, fenotiyazin iskeletine özgü sterik engeller veya elektronik etkilerle açıklanabilir.

Özellikle, serideki dokuz bileşik, EPR'ye kıyasla daha düşük $K_i < 10.00$ nM değerleri ile klinik referans ilaca göre belirgin avantaj sağlamıştır. SAR analizi, rijit ve aromatik sistemlerin (karbazol, fenotiyazin) uygun lipofilik/aromatik sübstitüentlerle entegrasyonunun, ALR2 bağlanmasını kuvvetlendirdiğini ortaya koymaktadır. Bu etki, yalnızca hidrofobik hacimle değil, aynı zamanda elektron dağılımı ve bağlanma boşluğuna topolojik uyumla da şekillenmektedir. Deneysel tekrarlar arasında yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 \approx 0,98$), verilerin güvenilirliğini ve inhibitör eğilimlerinin geçerliliğini desteklemektedir. Elde edilen bulgular, tasarım mantığını doğrulamakta ve **22b**, **15a**, **22d** gibi önde gelen adayların ileri düzey hücre temelli veya in siliko analizler için potansiyelini göstermektedir.

Bileşik **22b**'nin nanomolar düzeydeki yüksek biyolojik etkinliğini yapısal düzeyde açıklayabilmek için Schrödinger Drug Discovery Suite kullanılarak moleküler yerleştirme ve bağlanma enerjisi hesaplamaları yapılmıştır. ALR2 kristal yapısı (PDB: 4JIR) kullanılarak Glide XP ile yapılan docking çalışmasında -6,77 kcal/mol bağlanma skoru elde edilmiştir. Ardından yapılan MM-GBSA yeniden skorlama analizinde bağlanma serbest enerjisi (ΔG_{bind}) -56,37 kcal/mol olarak hesaplanmış ve

bu sonuç, bileşiğin termodinamik açıdan bağlanmaya yüksek eğilim gösterdiğini doğrulamıştır.

Docking çalışmasına göre;

- Val47 valin, ile su köprülü hidrojen bağı (1,93 Å),
- Trp20 triptofan ve Phe122 fenilalanin ile π - π etkileşimleri,
- Tyr48 tirozinaz, Trp79, Trp111, Phe121, Leu124 lösin, Trp219, Cys298 sistein ve Leu301 ile geniş hidrofobik temas ağı.

Katalitik bölgede yer alan Tyr48 ve His110 kalıntıları ile doğrudan etkileşim gözlenmemiştir. Bu durum, bileşiğin bağlanma mekanizmasının klasik katalitik ikiliden bağımsız, tünel benzeri hidrofobik bölgeye dayalı olduğunu göstermektedir. Böyle bir bağlanma topolojisi, oksidatif stres altında yapısal bozulmalara karşı direnç sağlayabilir ve ALR2'ye karşı seçiciliği artırabilir. Sonuç olarak, docking ve MM-GBSA sonuçları, **22b** bileşiğinin deneysel inhibisyon gücünü yapısal olarak desteklemekte ve bu bileşiğin metabolik dengesizlikle ilişkili kanser türlerinde terapötik potansiyele sahip, mekanistik olarak özgün bir ALR2 inhibitörü olduğunu ortaya koymaktadır.

9.4. α -Tetralon, Karbazol, İndol Ve Fenotiyazin İçeren Kinazolin Türevlerinin Sentez Ve Uygulamaları

İlk aşamada şalkon bileşiklerinin elde edilmesi için gerekli olan aldehit türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Satın aldığımız 1H-indol-3-karbaldehit bileşiği DMF ortamında potasyum karbonat varlığında alkil halojenürler ile reaksiyona sokularak 1H-indol-3-karbaldehit türevleri elde edildi. 10H-Fenotiyazin-3-karbaldehit türevi bileşiklerin sentezi için öncelikle 10H Fenotiyazin'in alkilasyonu gerçekleştirilmiştir. Kuru THF ortamında potasyum tersiyer bütoksit bazı varlığında alkil halojenürlerle reaksiyonu sonucu elde edildi. Aldehit elde etme basamağında ise DMF ve POCl₃'ün buz banyosunda reaksiyonu ile oluşturulan Vills Mayer reaktifi ile 10H-Fenotiyazin türevi bileşiklerin reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir. 9H-Karbazol-3-karbaldehit türevi bileşikler de 10H-Fenotiyazin-3-karbaldehit türevi bileşiklerle aynı şekilde elde edildi. Elde edilen aldehit türevlerinden 1H-indol-3-karbaldehit ve 9H-Karbazol-3-karbaldehit, şalkon türevlerini elde etmek için tiyoniklorür varlığında α -tetralon ile etanol çözücüsünde reaksiyona sokuldu. 10H-Fenotiyazin-3-karbaldehit türevi

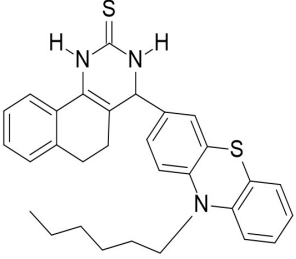
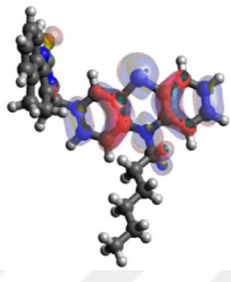
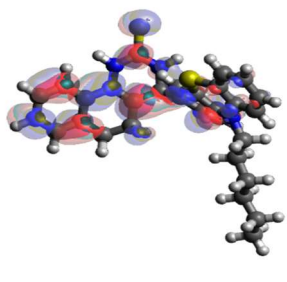
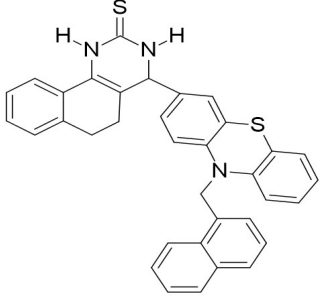
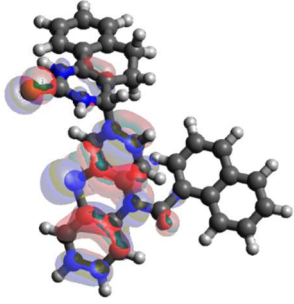
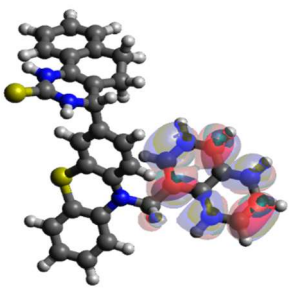
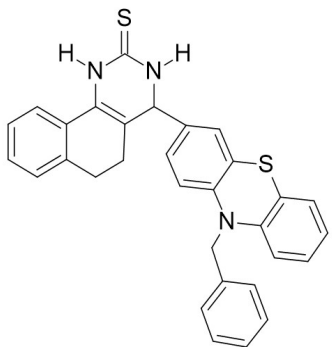
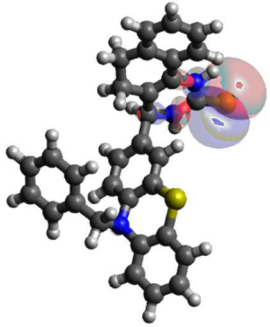
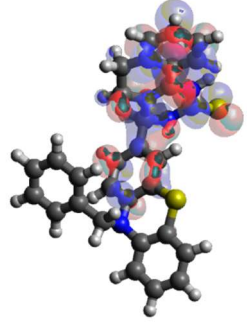
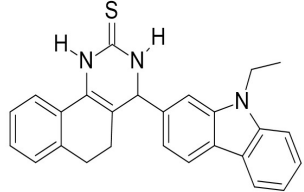
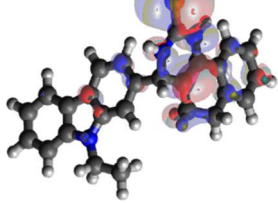
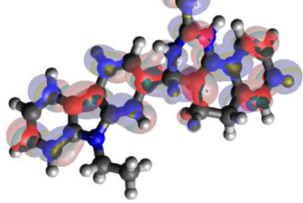
bileşiklerin şalkon türevleri etanol çözücüsünde sodyum hidroksit bazı varlığında α -tetralon ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Son olarak elde edilen şalkonlar etanol içerisinde ısıtılarak potasyum karbonat bazı eşliğinde tiyoüre ile reaksiyonu sonucu kinazolin bileşikleri elde edildi. Hazırlanan bileşikler tanımlamak için IR, NMR (^1H ve ^{13}C) ve Kütle spektroskopisi kullanıldı. Bileşiklerin yapı aydınlatılmasında sipesifik olarak görülen kiral karbonun singlet $1\text{H}=\text{CH}$ piki ^1H NMR spektrumunda 4-5 ppm aralığında gözlenmiştir. 1H -İndol, 9H -Karbazol ve 10H -Fenotiyazin türevi kinazolinlerde bu gruplara ait singlet $1\text{H}=\text{CH}$ piki 7-9 ppm aralığında gözlenmiştir. Aromatik halkaların $1\text{H}=\text{CH}$ pikleri ise 6.5-9 ppm aralığında görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda kinazolinlerin tiyokarbomat karbon piki 180-190 ppm aralığında, aromatik ve alken karbon pikleri ise 100-150 ppm aralığında görülmektedir. Bileşiklerin IR spektrumunda tiyokarbomat karbonil germe pikleri $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ 'de absorpsiyon göstermiştir. Aromatik $=\text{CH}$ pikleri yaklaşık 3050 cm^{-1} 'de, alifatik olanlar ise yaklaşık 2950 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kinazolin halkasına ait NH absorpsiyonu $3100\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ aralığında gerçekleşmiştir. ^1H NMR spektrumlarına göre, sentezlenen bileşiklerin yapıları tüm spektrumlar ve kütle analizleri tarafından desteklenmektedir.

9.4.1. Ligandlar ile güneş pili yapısı ve performansının analizi

Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi Öğr. Gör. Dr. Tuna DEMİRCİ ve çalışma grubu tarafından Fotolüminesans absorpsiyon özellikleri, güneş pili uygulama çalışmaları, teorik hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Güneş hücresi üç katmanlı bir mimariden oluşur: daldırma kaplama yöntemi ile CdSeS ile kaplanmış bir TiO_2 katmanı, ardından aynı teknik kullanılarak ligandların kaplanması tekniği ile uygulanmıştır. Bu ligandların neden diğerlerinden daha iyi performans gösterdiğini anlamak için, PL performanslarını sağlanan hesaplama verileriyle (HOMO-LUMO boşluğu, dipol moment, izotropik dört kutuplu moment, izotropik polarize edilebilirlik, değişim enerjisi, korelasyon enerjisi, değişim-korelasyon enerjisi ve van der Waals düzeltmesi olmadan toplam DFT enerjisi) ile ilişkilendirmeler yapılmıştır. Tablo 9.6'da ligandların enerji seviyeleri detaylandırılır. **17c** (EHOMO=-5.294 eV, ELUMO=-1.266 eV) en derin HOMO'ya sahipken, **27b** (EHOMO=-5.147 eV, ELUMO=-1.078 eV) daha yüksek LUMO seviyesine sahiptir. **27c** (EHOMO=-5.166 eV, ELUMO=-1.122 eV) ise orta bir konumdadır. DSSC'de, CdSeS'in LUMO'su ($\sim 3.5\text{ eV}$) TiO_2 'nin iletim bandından ($\sim 4.0\text{ eV}$) yüksek olmalıdır. **27c**, **17c** ve **27b**'nin LUMO seviyeleri (-1.078 ila -1.266

eV), CdSeS'ten TiO₂'ye elektron enjeksiyonunu destekler. **27b**'un yüksek LUMO'su, enerji farkını artırarak yük transferini hızlandırabilir, benzer şekilde **23d**'nin düşük LUMO'su (-1.819 eV) hızlı enjeksiyon sağlaması öngörülmektedir. CdSeS/TiO₂ sistemlerinde MPA ligandıyla %5.42 verimlilik rapor edilmiştir, bu da **27b**'un potansiyelini destekler durum sergilemektedir.

Tablo 9.6. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazin türevi kinazolinli ligant bileşiklerinin Homo Lumo görüntüleri.

NO	Kimyasal Yapısı	HOMO	LUMO
17b			
17d			
17c			
23a			

Tablo 9.6. (Devamı) Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazin türevi kinazolinli ligant bileşiklerinin homo lumo görüntüleri.

NO	Kimyasal Yapısı	HOMO	LUMO
23b			
23c			
23d			
27a			
27b			
27c			

TiO₂/CdSeS/ligand temelli boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), yüksek verimlilik, düşük maliyet ve çevresel avantajları nedeniyle fotovoltaik teknolojilerde önemli bir yer edinmiştir. Bu sistemde, TiO₂ geniş bant aralığı (~3.2 eV) ile elektron taşıyıcı olarak kullanılırken, CdSeS kuantum noktaları (QD) görünür bölgede ışık hasadı sağlar. Ligandlar ise QD'lerin TiO₂ yüzeyine tutunmasını ve yük transferini optimize eder. Verilen Tablo 9.7'de farklı ligandların ΔE , IP, EA, sertlik (η), kimyasal potansiyel (μ) ve elektrofilitik indeksi (ω) değerlerini sunarak bu sistemin performansını değerlendirmek için temel oluşturur. ΔE , ligandların HOMO-LUMO enerji farkını temsil eder ve absorpsiyon aralığını belirler. Daha düşük ΔE , görünür bölgeye kayan absorpsiyonu, yani daha geniş ışık hasadını sağlar. **27b** ($\Delta E=4.069$ eV) ve **27c** ($\Delta E=4.044$ eV) geniş bant aralığıyla UV bölgesinde absorpsiyon gösterirken, **17c** ($\Delta E=4.028$ eV) benzer bir profile sahiptir. Buna karşın, **23d** ($\Delta E=3.371$ eV) daha dar bant aralığıyla görünür bölgeye kayar. CdSeS'in bant aralığı (~1.7-2.5 eV) görünür ışık hasadını domine ederken, **23d** gibi ligandlar co-sensitization ile hasadı artırabilir. **27c**, **17c** ve **27b**'nin geniş ΔE değerleri, UV katkısı sağlasa da, **23d**'nin görünür bölge avantajı, CdSeS ile sinerjiyi güçlendirir.

Sertlik (η), ligandın kimyasal reaktivitesini ölçen bir göstergedir. Yüksek η daha az reaktif, düşük η ise daha reaktif bir ligandı gösterir. QDSSC'de düşük η 'li ligandlar, CdSeS ile TiO₂ arasında güçlü bağlanma ve hızlı yük transferi sağlayarak verimliliği artırır. **27b** ($\eta=2.0345$ eV) en yüksek sertliğe, **27c** ($\eta=2.022$ eV) ve **17c** ($\eta=2.014$ eV) ise yakın değerlere sahiptir. **23d** ($\eta=1.6855$ eV) daha düşük sertlikle daha reaktiftir, CdSeS ile TiO₂ arasında güçlü bağlanma sağlar. Kimyasal potansiyel (μ) açısından, **23d** ($\mu=-3.5045$ eV) en negatif değere sahipken, **27b** ($\mu=-3.1125$ eV), **27c** ($\mu=-3.144$ eV) ve **17c** ($\mu=-3.280$ eV) daha az negatiftir, bu da elektron verme eğiliminin dengeli olduğunu gösterir. Elektrofilitik indeksi (ω) **23d**'de ($\omega=3.641$ eV) en yüksek, **17c**'de ($\omega=2.672$ eV) orta, **27b** ($\omega=2.382$ eV) ve **27c**'te ($\omega=2.444$ eV) daha düşüktür. **23d**'nin yüksek ω 'su, elektrofilik karakterle yük transferini hızlandırır. Ligandlar, genellikle tiyol veya karboksilik gruplarla (örneğin, TGA, MPA) TiO₂'ye bağlanır. **23d**'nin düşük ΔE ve yüksek ω 'su, MPA'ya benzer bağlanma ile yük transfer direncini azaltabilir. **27b** ve **27c**'ün yüksek sertliği, kimyasal kararlılığı artırırken, **17c**'nin derin HOMO'su oksidasyona karşı direnç sağlar. **23d**, düşük ΔE ve yüksek ω ile görünür ışık hasadı ve yük transferinde öne çıkar. **27c**, yüksek LUMO ve sertlik ile kararlılık sunar; **27c** ve **17c** ise dengeli performans sağlar. TiO₂/CdSeS birleştiğinde, ligand

yapılarının deneysel validasyonu ve fonksiyonel grup optimizasyonu (örneğin, tiyol eklenmesi) gelecekte verimliliği artırabilir.

Tablo 9.7. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazin türevi kinazolinli ligant bileşiklerinin elektronik ve kimyasal özellikleri.

NO	EHOMO (eV)	ELUMO (eV)	ΔE (eV)	IP (eV)	EA (eV)	η (eV)	μ (eV)	ω (eV)
17b	-4,886	-1,227	-3,659	4,886	1,227	1,829	-3,056	2,554
17c	-5,294	-1,266	-4,028	5,294	1,266	2,014	-3,280	2,672
17d	-5,069	-1,588	-3,481	5,069	1,588	1,740	-3,328	3,181
23a	-5,261	-1,328	-3,933	5,261	1,328	1,966	-3,294	2,761
23b	-5,235	-1,309	-3,926	5,235	1,309	1,963	-3,272	2,727
23c	-5,210	-1,303	-3,907	5,21	1,303	1,953	-3,256	2,715
23d	-5,190	-1,819	-3,371	5,19	1,819	1,685	-3,504	3,641
27a	-5,173	-1,110	-4,063	5,173	1,11	2,034	-3,141	2,432
27b	-5,147	-1,078	-4,069	5,147	1,078	2,034	-3,112	2,382
27c	-5,166	-1,122	-4,044	5,166	1,122	2,022	-3,144	2,444

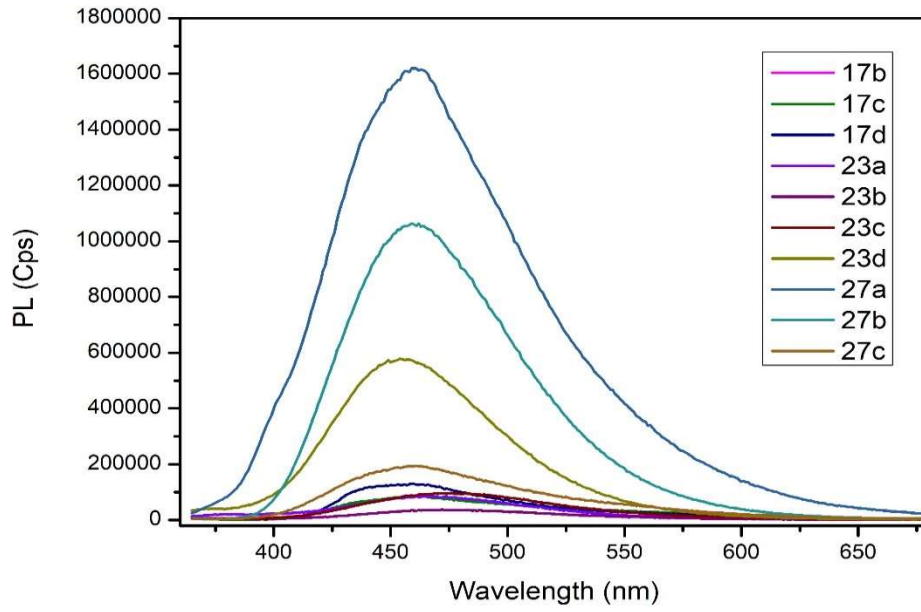
9.4.2. Güneş hücresi yapısı ve üretimi

Güneş hücresinin mimarisi, geniş bant aralığı ($\sim 3,2$ eV), mükemmel elektron taşıma özellikleri ve kararlılığı nedeniyle boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC'ler) ve kuantum nokta duyarlı güneş hücrelerinde (QDSSC'ler) yaygın olarak kullanılan bir yarı iletken olan TiO_2 katmanıyla başlar. Üç katmanlı TiO_2 yapısı, duyarlılaştırma için yüzey alanını artırarak ve elektron difüzyon yollarını iyileştirerek ışık emilimini ve yük toplanmasını artırır. Daldırma kaplama yoluyla CdSeS'nin (kadmiyum, selenyum ve kükürtün üçlü bir alaşımı) daha sonra kaplanması, kuantum nokta (QD) özelliklerini sunarak ayarlanabilir bant aralıklarına ve CdSe veya CdS gibi tek bileşimli QD'lere kıyasla daha geniş ışık emilimine olanak tanır. CdSeS, Se:S oranına bağlı olarak $\sim 1,7$ eV (CdSe) ile $\sim 2,4$ eV (CdS) arasında ayarlanabilen bant aralığıyla görünür spektrum boyunca emilim yapacak şekilde tasarlanabilir. Daldırma kaplama yöntemi, homojen bir birikim sağlar, ancak kalınlığı ve kaplama alanı daldırma süresine, konsantrasyona ve çekilme hızına bağlıdır. Son katman, yarı iletken yüzeyleri hassaslaştırmak için uygun maliyetli ve ölçeklenebilir bir teknik olan daldırma kaplama yoluyla uygulanan ligandları (organik moleküller veya kompleksler) içerir. PL verilerinin gösterdiği gibi bu ligandlar, ışık emiliminde, yük transferinde ve muhtemelen yüzey pasifleşmesinde kritik bir rol oynar. **27c**, **17c** ve **27a**'nın eşit molaritelerde en yüksek PL tepelerini göstermesi, bunların üstün lüminesans özelliklerine sahip olduğunu gösterir; bu,

gelişmiş elektron-delik çifti oluşumu veya azaltılmış rekombinasyon kayıplarıyla ilişkilendirilebilir; bunlar güneş hücresi verimliliğinde temel faktörlerdir.

9.4.3. Fotolüminesans (PL) spektroskopisi ve önemi

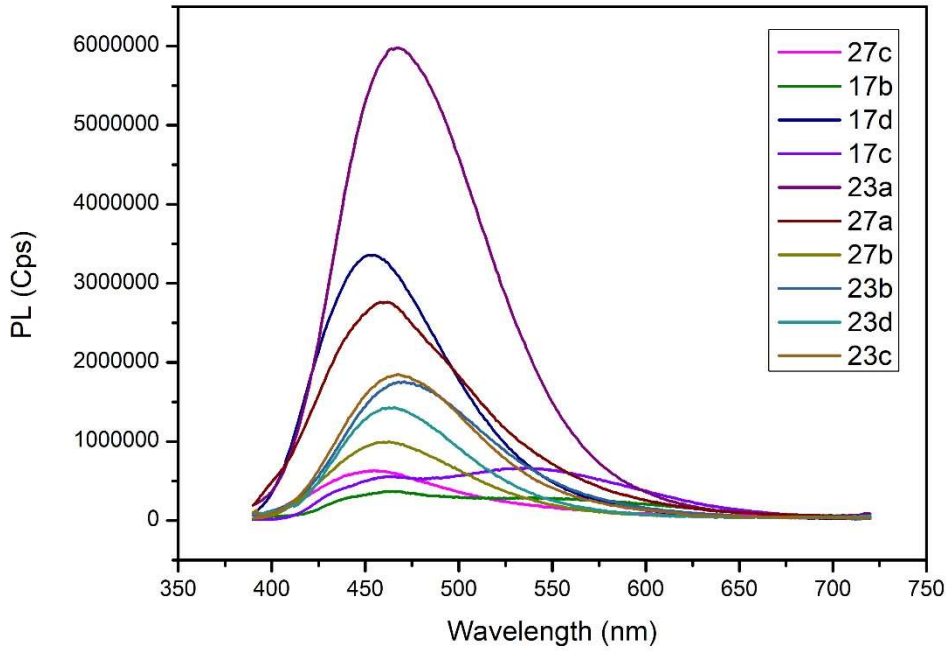
PL spektroskopisi, uyarılmadan sonra bir malzemeden gelen ışığın emisyonunu ölçer ve elektronik yapısı ve rekombinasyon dinamikleri hakkında fikir verir. Güneş hücrelerinde, yüksek bir PL tepe noktası genellikle verimli ışık Emilimi ve eksiton oluşumunu gösterir, ancak operasyonel cihazlarda aşırı PL yüksek rekombinasyon kayıplarını gösterebilir ve foto akımı azaltabilir. Ancak, bu çalışma bağlamında - PL'nin eşit molaritelerde CdSeS/TiO₂ üzerindeki ligandlar için ölçüldüğü yerde **27c**, **27a** ve **17c** için en yüksek PL tepe noktaları muhtemelen rekombinasyondan ziyade ışığı verimli bir şekilde emme ve enerjiyi veya elektronları alttaki katmanlara aktarma yeteneklerini yansıtır. Bunun nedeni, ligandların duyarlılaştırıcılar olması ve rollerinin ışığı toplamak ve elektronları CdSeS aracılığıyla TiO₂'nin iletim bandına enjekte etmek olmasıdır. Eşit molarite koşulu, PL yoğunluğundaki farklılıkların konsantrasyon etkilerinden ziyade içsel ligand özelliklerinden (örneğin, HOMO-LUMO hizalaması, dipol moment) kaynaklanmasını için stabil tutulmuştur. Şekil 9.2'de PL (fotolüminesans) spektrumu, 350 nm uyarılma dalga boyu ile ligandların emisyon özelliklerini gösterir ve 400-650 nm aralığında farklı pik yoğunlukları sergiler. **27a** en yüksek PL yoğunluğuna (~1600000 cps) sahip olup, 450-500 nm'de belirgin bir emisyon pikiyle dikkat çeker, bu da güçlü bir floresans etkinliğini işaret eder. **23d** ve **27b** gibi bazı ligandlar ise daha düşük yoğunluklarla 500-600 nm'de emisyon göstererek görünür bölgeye kayan bir absorpsiyon potansiyeline sahip olduğunu ortaya koyar. Bu veriler, ligandların TiO₂/CdSeS sisteminde ışık hasadı ve yük transferi için farklı katkılar sunabileceğini, özellikle **27a**'ın yüksek emisyonu ile verimliliği artırabileceğini düşündürür.



Şekil 9.2. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazin türevi kinazolinli ligant bileşiklerinin 350 nm uyarılma dalga boyunda PL grafiği.

Şekil 9.3’de fotolüminesans (PL) spektrumu, ligandların 380 nm uyarılma dalga boyu ile 350-750 nm aralığında emisyon özelliklerini gösteriyor ve $\text{TiO}_2/\text{CdSeS}/\text{ligand}$ temelli boya duyarlı güneş hücreleri (QDSSC) için önemli ipuçları sunar. Ligandların emisyon davranışları, QDSSC’de ışık hasadı, yük transferi ve rekombinasyon süreçlerini doğrudan etkileyerek hücre verimliliğini belirler. **23a**, ~450 nm’de ~5500000 cps ile en yüksek PL yoğunluğunu sergiler, bu da güçlü bir floresans etkinliğini ve düşük rekombinasyon oranını işaret eder. Bu, **23a**’ın CdSeS kuantum noktalarıyla TiO_2 arasında etkin yük transferi sağlayabileceğini gösterir, çünkü yüksek PL yoğunluğu genellikle yük ayrımının verimli olduğunu ve elektronların TiO_2 ’ye hızlıca enjekte edilebildiğini ima eder. QDSSC’de, CdSeS’in görünür bölgedeki absorpsiyonu (~1.7-2.5 eV) **23a**’nın emisyonuyla sinerji yaratabilir, böylece ışık hasadı artar ve fotovoltaj verimliliği yükselir. **17d** ve **27a**, ~400-450 nm’de orta yoğunlukta (~2000000-3000000 cps) emisyon gösterirken, **23d** ~550 nm’de daha düşük bir yoğunluk (~1000000 cps) ile görünür bölgeye kayar. **23d**’nin bu kırmızıya kayma özelliği, CdSeS ile birlikte geniş bir absorpsiyon aralığı sağlayarak QDSSC’de co-sensitization etkisi yaratabilir. Ancak, **23d**’nin düşük PL yoğunluğu, rekombinasyon kayıplarının yüksek olabileceğini ve yük transfer verimliliğini sınırlayabileceğini düşündürür. Buna karşılık, **17c**, ~450 nm’de ~3500000 cps ile

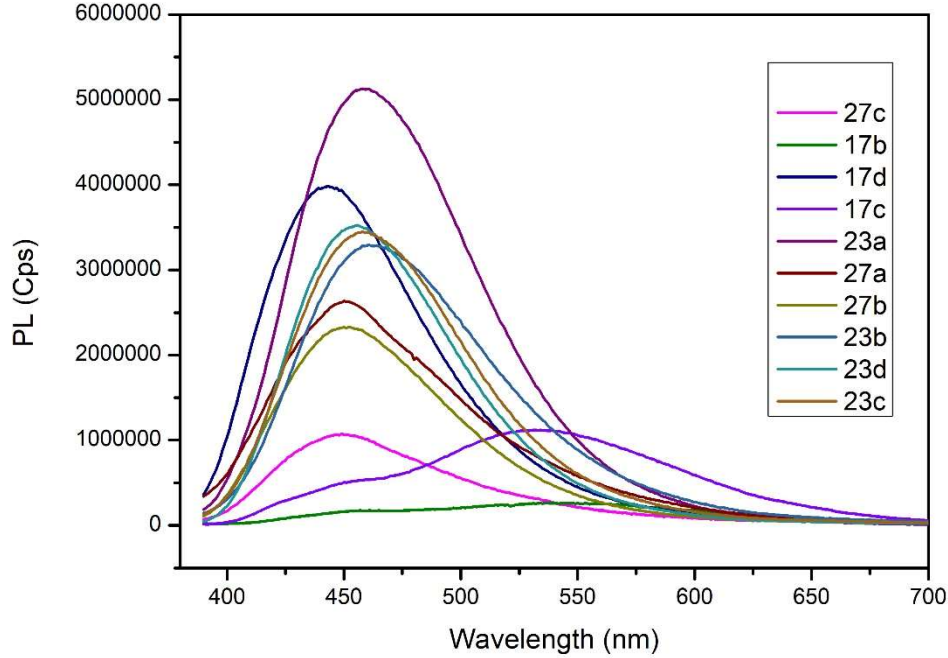
dengeli bir emisyon sergileyerek hem ışık hasadı hem de yük transferi açısından uygun bir aday olabilir. 380 nm uyarılma, ligandların UV bölgesindeki absorpsiyonunu hedefler ve QDSSC’de TiO₂’nin geniş bant aralığı (~3.2 eV) ile uyumludur. Ancak, güneş hücresinin görünür bölgedeki performansı için CdSeS’in katkısı kritik önemdedir. **17c** gibi yüksek PL yoğunluklu ligandlar, elektron enjeksiyonunu hızlandırarak kısa devre akım yoğunluğunu (Jsc) artırabilir, **23d** ise görünür bölgeye katkısıyla spektral kapsamı genişletebilir.



Şekil 9.3. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazin türevi kinazolinli ligant bileşiklerinin 380 nm uyarılma dalga boyunda PL grafiği.

Şekil 9.4’da fotolüminesans (PL) spektrumu, ligandların 390 nm uyarılma dalga boyu ile 400-700 nm aralığında emisyon özelliklerini gösterir. **23a**, ~450 nm’de ~5500000 cps ile en yüksek PL yoğunluğuna sahip olup, bu durum güçlü bir floresans etkinliği ve düşük rekombinasyon oranını işaret ederek CdSeS’ten TiO₂’ye etkin elektron enjeksiyonu potansiyelini ortaya koyar. **17d**, ~550 nm’de ~1000000 cps ile daha düşük yoğunlukta görünür bölgeye kayan bir emisyon sergiler, bu da co-sensitization ile geniş bir absorpsiyon aralığı sağlayarak CdS/CdSe sistemlerinde %5.7 verimlilikle kanıtlanan bir stratejiyi destekler. **27b** ve **27c**, ~400-450 nm’de ~2000000-3000000 cps ile orta yoğunlukta emisyon gösterirken, **17c** ~450 nm’de ~3500000 cps ile dengeli bir performans sunar; bu ligandlar, UV ve görünür bölge geçişinde ışık hasadını

optimize edebilir. 390 nm uyarılma, TiO₂'nin bant aralığına (~3.2 eV) yakın bir enerji sağlayarak ligandların CdSeS ile sinerjisini artırabilme potansiyelini ortaya koyarlar.



Şekil 9.4. Yeni sentezlenen tetralon temelli indol karbazol fenotiyazin türevi kinazolinli ligant bileşiklerinin 390 nm uyarılma dalga boyunda PL grafiği.

Bu çalışma, PL spektroskopisi ile ligandların 350 nm, 380 nm ve 390 nm uyarılma dalga boylarında emisyon özelliklerini inceleyerek TiO₂/CdSeS/ligand temelli QDSSC'lerin performansını değerlendirmiştir. Ligand **27a**, **27c** ve **17c** gibi yüksek PL yoğunluklu ligandlar, etkin ışık hasadı ve elektron enjeksiyonu potansiyeli ile öne çıkarken, **23d**'nin görünür bölgeye kayan emisyonu co-sensitization avantajı sunar. Eşit molarite koşulları, bu farklılıkların ligandların içsel özelliklerinden (HOMO-LUMO hizalaması ve dipol momenti) kaynaklandığını doğrulayarak rekombinasyon kayıplarından ziyade yük transfer verimliliğini yansıttığını göstermiştir. 380 nm ve 390 nm uyarılmaların TiO₂ ile uyumu, CdSeS'in görünür bölge katkısıyla birleştiğinde, ligandların optimizasyonu ve deneysel validasyonu, QDSSC verimliliğini artırmak için gelecekteki çalışmalar için umut vaatetmektedir.

9.4.4. Hesaplamalı veriler ve ligand özellikleri

TiO₂/CdSeS/ligand temelli boya duyarlı güneş hücreleri (QDSSC) için ligandların EHOMO, ELUMO ve ΔE (HOMO-LUMO enerji farkı) değerlerini içerir ve bu

parametreler hücre yapısının performansını anlamak için kritik öneme sahiptir. EHOMO ve ELUMO değerleri, ligandların CdSeS kuantum noktalarından TiO₂'ye elektron enjeksiyonu ve delik transferi süreçlerini belirler; örneğin, **23d** ile ELUMO=-1.819 eV en düşük seviye olup, TiO₂'nin iletim bandına (~4.0 eV) yakın bir hizalamayla hızlı elektron transferi sağlayabilir, bu da QDSSC'de kısa devre akım yoğunluğunu (J_{sc}) artırabilir. ΔE değerleri, ligandların absorpsiyon aralığını yansıtır; **23d**'nin düşük ΔE'si (-3.371 eV) görünür bölgeye kayan bir absorpsiyon sunarak CdSeS ile sinerji yaratır. **17c** ve **23a** gibi daha derin EHOMO değerlerine (-5.294 eV ve -5.261 eV) sahip ligandlar, oksidasyon stabilitesini artırarak delik transferini optimize edebilir, bu da açık devre gerilimini (V_{oc}) destekler. **27b** ve **27c** ile ΔE (~4.069 eV ve 4.044 eV) UV bölgesinde absorpsiyonu teşvik ederken, **27a** ile -1.110 eV'lik ELUMO seviyesi, elektron enjeksiyonunu kolaylaştırabilir. Ancak, yüksek ΔE'li ligandlar görünür bölge hasadında sınırlı kalabilir, bu nedenle CdSeS'in 1.7-2.5 eV aralığındaki katkısı kritik önemdedir. Genel olarak, ligandların HOMO-LUMO hizalaması, TiO₂ ile CdSeS arasındaki enerji uyumunu optimize ederek yük transfer verimliliğini artırır; **23d**'nin düşük ELUMO'su ve ΔE'si bu açıdan avantajlıdır. TiO₂ birleştiğinde, bu ligandların optimize edilmesi, QDSSC verimliliğini %7'ye kadar çıkarabilir, özellikle **23d**, **27a** ve **17c** gibi çeşitlilik sunan ligandların kombinasyonu ile. Sonuç olarak, ligandların kimyasal yapıları ve deneysel validasyonu, bu teorik verilerin hücre performansına tam yansımaları sağlayarak gelecekteki optimizasyonlara yön verebilir. Tablo 9.8'de TiO₂/CdSeS/ligand temelli boya duyarlı güneş hücreleri (QDSSC) için ligandların dipol momenti, izotropik kuadropol momenti ve izotropik polarize edilebilirlik değerlerini sunar; bu özellikler, ligandların yük transferi, moleküler etkileşimler ve ışık hasadı üzerindeki etkilerini anlamak için önemlidir. Dipol momenti, ligantın polaritesini ve yük dağılımını gösterir; yüksek dipol momenti, ligandın TiO₂ yüzeyine bağlanmasını ve CdSeS'ten elektron enjeksiyonunu kolaylaştırabilir. **17c** (5.901 Debye) en düşük dipol momentine sahiptir. Ortalama bir değer olarak, **27b** (7.79 Debye), **27c** (7.648 Debye) ve **23b** (7.03 Debye) dengeli bir polarite sunar. Bu, **17c**'nin yüzey etkileşimleriyle yük transferini daha az etkili olabileceğini gösterir; ancak tüm ligandlar, 5.901-9.488 Debye aralığında, QDSSC'de yeterli polariteye sahiptir.

Kuadropol momenti, molekülün yük dağılımının simetrisini yansıtır; daha negatif değerler, genellikle daha yoğun yük ayrımını ve etkileşim potansiyelini ifade eder. **17d**

(-180.722) ve **23d** (-171.643) en negatif değerlere sahipken, **27a** (-115.535) en az negatif değere sahiptir. **23a** (-134.821), **27c** (-137.698) ve **23c** (-155.217) orta seviyelerde yer alır. Bu, **17d** ve **23d**'nin CdSeS ve TiO₂ ile daha güçlü elektrostatik etkileşimler kurabileceğini, **27a**'nın ise bu etkileşimlerde daha zayıf olabileceğini gösterir; yine de tüm ligandlar, -115.535 ile -180.722 arasında, QDSSC'de yük transferi için uygun bir aralıkta bulunur. Polarize edilebilirlik, molekülün elektrik alanına yanıt verme yeteneğini ölçer; yüksek değerler, ışığa duyarlılığı ve yük hareketliliğini artırabilir. **17d** (447.787) ve **23d** (425.78) en yüksek polarize edilebilirliğe sahipken, **27a** (272.884) en düşük değeri gösterir. **27c** (325.744), **23b** (380.021) ve **17c** (386.007) orta seviyelerdedir. Bu, **17d** ve **23d**'nin ışık hasadı ve elektron transferinde daha etkin olabileceğini, **27a**'nın ise bu konuda daha sınırlı kalabileceğini düşündürür; ancak tüm ligandlar, 272.884-447.787 aralığında, QDSSC'de yeterli ışığa duyarlılık sağlar. Tüm ligandlar, dipol moment (5.901-9.488 Debye), kuadrupol moment (-115.535 ile -180.722) ve polarize edilebilirlik (272.884-447.787) açısından TiO₂/CdSeS sisteminde etkin rol oynayabilecek değerlere sahiptir. **17d** ve **23d** yüksek polarize edilebilirlik ve negatif kuadrupol momentıyla ışık hasadı ve yük transferinde öne çıkar. **27a**, **27b** ve **27c** gibi ligandlar ise dengeli özellikleriyle istikrar sağlar. Bu özellikler, ligandların CdSeS'ten TiO₂'ye elektron enjeksiyonunu destekleyerek QDSSC verimliliğini artırabilir.

Tablo 9.8. Ligand Sisteminde Ligandların Elektriksel ve Polarize Edilebilirlik Özellikleri.

NO	Dipol moment değeri (Debye)	İzotropik Kuadrupol moment	İzotropik polarize edilebilirlik
17b	7,257	-163,781	394,974
17c	5,901	-163,697	386,007
17d	6,714	-180,722	447,787
23a	6,761	-134,821	334,527
23b	7,03	-157,075	380,021
23c	6,795	-155,217	381,46
23d	6,673	-171,643	425,78
27a	7,443	-115,535	272,884
27b	7,79	-138,683	319,286
27c	7,648	-137,698	325,744

Bu Tablo 9.9'da TiO₂/CdSeS/ligand temelli boya duyarlı güneş hücreleri (QDSSC) için ligandların kuantum kimyasal hesaplamalarına dayalı değişim enerjisi, korelasyon

enerjisi, değişim-korelasyon enerjisi ve toplam DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) enerjisi değerlerini sunar. Değişim enerjisi, elektronların fermiyonik doğasından kaynaklanan kuantum mekaniği etkisini yansıtır. **17d** (-207.086) ve **23b** (-187.273) en yüksek (negatif) değişim enerjisine sahipken, **23a** (-132.094) en düşük değere sahiptir; **27c** (-153.213), **T3** (-142.255) ve **27a** (-150.769) ise orta seviyelerdedir. Yüksek negatif değişim enerjisi, elektron yoğunluğunun daha düzenli dağıldığını ve ligandın kararlılığını artırabileceğini gösterir; bu, **17d** ve **23b**'nin QDSSC'de elektron transferinde daha etkin olabileceğini ima eder. Korelasyon enerjisi, elektronlar arasındaki kuantum mekaniği korelasyonlarını temsil eder. **17d** (-11.841) ve **23b** (-11.067) en yüksek (negatif) korelasyon enerjisine sahipken, **23a** (-7.696) en düşük değere sahiptir; **27c** (-8.979) ve **27a** (-8.912) orta seviyelerdedir. Yüksek negatif korelasyon enerjisi, elektronlar arasındaki etkileşimlerin daha güçlü olduğunu ve bu ligandların (**17d**, **23b**) CdSeS ile TiO₂ arasında yük transferini optimize edebileceğini gösterir. Değişim ve korelasyon enerjilerinin toplamı, ligandın toplam kuantum mekaniği enerjisini yansıtır. **17d** (-218.927) ve **23b** (-198.34) en yüksek (negatif) değere sahipken, **23a** (-139.79) en düşük değere sahiptir; **27c** (-162.192), **T3** (-150.58) ve **27a** (-159.681) orta seviyelerdedir. Bu, **17d** ve **23b**'nin daha düşük enerji durumlarında kararlı olduğunu ve QDSSC'de elektron enjeksiyonunu destekleyebileceğini gösterir; bu, önceki EHOMO/ELUMO verileriyle tutarlıdır. Toplam DFT enerjisi, ligandın moleküler sisteminin genel enerji durumunu temsil eder. **17d** (-2308.2) ve **17c** (-2154.7772) en düşük (negatif) toplam enerjiye sahipken, **23a** (-1411.867) en yüksek değere sahiptir; **27c** (-1603.34) ve **27a** (-1568.873) orta seviyelerdedir. Düşük toplam enerji, ligandın termodinamik olarak daha kararlı olduğunu gösterir; bu, **17d** ve **17c**'nin QDSSC'de uzun süreli stabilite sağlayabileceğini düşündürür. Değişim, korelasyon ve toplam DFT enerjileri, ligandların elektronik yapısının QDSSC performansına etkisini yansıtır. **17d** ve **23b**, yüksek negatif enerji değerleriyle (değişim-korelasyon: -218.927, -198.34; toplam: -2308.2, -1910.209) elektron transferi ve kararlılık açısından öne çıkar; bu, önceki **23d** ve **17c** gibi derin EHOMO seviyeleriyle uyumludur. **27c** ve **27a**, orta enerji seviyeleriyle dengeli bir performans sunarken, **23a** daha düşük enerji değerleriyle sınırlı bir katkı sağlayabilir. Sonuç olarak, **17d**, **17c** ve **23b** gibi ligandlar, yüksek stabilite ve yük transfer potansiyeliyle QDSSC optimizasyonunda etkili adaylar olarak öne çıkar.

Tablo 9.9. Ligand Sisteminde Ligandların Teorik enerji değerleri.

NO	Enerji değişimi	Korelasyon enerjisi	Değişim-Korelasyon enerjisi	Toplam DFT Enerjisi
17b	-207,086	-11,841	-218,927	-2308,200
17c	-149,122	-8,739	-157,861	-1565,305
17d	-190,057	-10,796	-200,853	-2154,777
23a	-132,094	-7,696	-139,79	-1411,867
23b	-187,273	-11,067	-198,340	-1910,209
23d	-170,234	-10,020	-180,254	-1756,782
27a	-150,769	-8,912	-159,681	-1568,873
27b	-167,795	-9,955	-177,750	-1722,310
27c	-187,605	-10,729	-198,334	-2120,293

27c, **17c** ve **27a**'nın yüksek PL zirveleri, yukarıda belirtilen elektronik özelliklerinden kaynaklanabilir. HOMO-LUMO hizalaması, elektron enjeksiyon verimliliğini belirler; **27c**, **17c** ve **27a**'nın LUMO seviyeleri (-1,122 ila -1,266 eV), TiO₂'nin iletim bandı üzerinde yer alarak etkin bir enjeksiyonu destekler [165]. Daha büyük HOMO-LUMO boşlukları (-4,028 ila -4,063 eV), UV-görünür aralığında Emilimi artırarak CdSeS'nin geniş emilim spektrumuyla sinerji yaratır [166, 167]. Dipol momenti (5,901–7,648 Debye), yük ayrımını iyileştirerek rekombinasyon kayıplarını azaltır; bu, QD yüzeylerdeki kayıpları sınırlayan QDSSC'ler için kritiktir [126]. PL tepe yüksekliği, elektronların TiO₂'ye enjeksiyonunu ve deliklerin elektrolite transferini yansıtan verimli eksiton ayrışmasını gösterebilir. Polarize edilebilirlik, ışık hasadı verimliliğini etkiler; **17c**'nin 386,007 a.u. değeri, fotonlarla güçlü etkileşimi ve yüksek PL zirvesini açıklar [157]. **27c** ve **27a**, orta polarize edilebilirlikleriyle ışık emilimini ve yük transferini dengeler [168]. Değişim-korelasyon enerjilerinin negatifliği (özellikle **17c**), radyasyon dışı bozunmayı azaltarak PL'yi artırır ve operasyonel kararlılığı destekler [169]. Bu özellikler, ligandların CdSeS/TiO₂ arayüzünde etkin bir duyarlılaştırıcı olarak performansını artırır.

9.4.5. Güneş pili performans etkileri

TiO₂, CdSeS ve Ligandların birleşimi, hibrit bir QDSSC/DSSC sistemi oluşturur. Üç katmanlı TiO₂ yapısı, elektron taşınımını artırırken, CdSeS ayarlanabilir bant aralığıyla emilim spektrumunu genişletir [132]. Ligandlar, ışık hasadı ve yük enjeksiyonunu optimize eder; yüksek PL zirveleri, rekombinasyon en aza indirilirse fotoakımı artırabilecek eksiton üretimini yansıtır [170]. Verimlilik potansiyeli, CdSe-based QDSSC'lerin %11,91'e ulaşması ve DSSC'lerin %10-11 verim sağlaması

dikkate alındığında, hibrit tasarımda 17c'nin polarize edilebilirliği ve kararlılığı üstün performans sunabilir [171]. Zorluklar arasında, daldırma kaplamanın düzensiz ligand kaplaması [172] ve CdSeS'nin toksisitesi yer alır; ancak ligandlar QD yüzeyini pasifleştirerek bu etkileri hafifletebilir [173]. Optimizasyon için Se:S oranının ayarlanması, ligand konsantrasyonunun optimize edilmesi ve redoks elektrolit (I^-/I_3^-) kullanımı önerilir; HOMO-LUMO hizalaması ise CdSeS bant aralığına göre ayarlanmalıdır [174]. Araştırılan güneş hücreleri, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi ile CdSeS kuantum noktaları (QD'ler) ile kaplanmış bir TiO_2 substratından ve ardından daldırma kaplama yöntemi kullanılarak üç ayrı ligandın (27c, 17c ve 27a) uygulanmasından oluşur. Bu ligandlar, Elibol, E. [175] tarafından yapılan çalışmada açıklandığı gibi, CdSeS'nin yük rekombinasyonunu bastırmak için kullanıldığı bir kuantum nokta duyarlılaştırılmış güneş hücresi (QDSSC) çerçevesinde duyarlılaştırıcılar olarak işlev görür. Fotolüminesans (PL) spektroskopisi sonuçları, Ligandlar 17c, 27a ve 27c'nin eşit molaritelerde en yüksek PL tepelerini sergilediğini ve bu da üstün ışık hasadı ve yük transfer kabiliyetlerini önermektedir. Bu analiz, hesaplamalı veriler, yapısal içgörüler ve literatür destekli bilimsel akıl yürütme kullanarak bu ligandları ($TiO_2/CdSeS/17c$, 27a ve 27c) güneş hücresindeki performanslarına göre sıralamayı amaçlamaktadır. DSSC'lerde elektron taşıyıcı olarak yaygın kullanılan TiO_2 , geniş bant aralığı (~3.2 eV) ve yüksek kimyasal kararlılığı ile öne çıkmaktadır. Işık hasadı amacıyla sisteme entegre edilen CdSeS kuantum noktaları ise görünür bölgede etkili absorpsiyon sağlayarak hücrenin fotovoltajik etkinliğini artırmaktadır. Ancak, kuantum noktalarının yüzeye bağlanması ve yük transfer etkinliği büyük ölçüde ligandların yapısına bağlıdır. Bu bağlamda ligand seçimi, DSSC performansı üzerinde kritik rol oynamaktadır.

9.4.6. Güneş pili yapılandırması ve temel performans

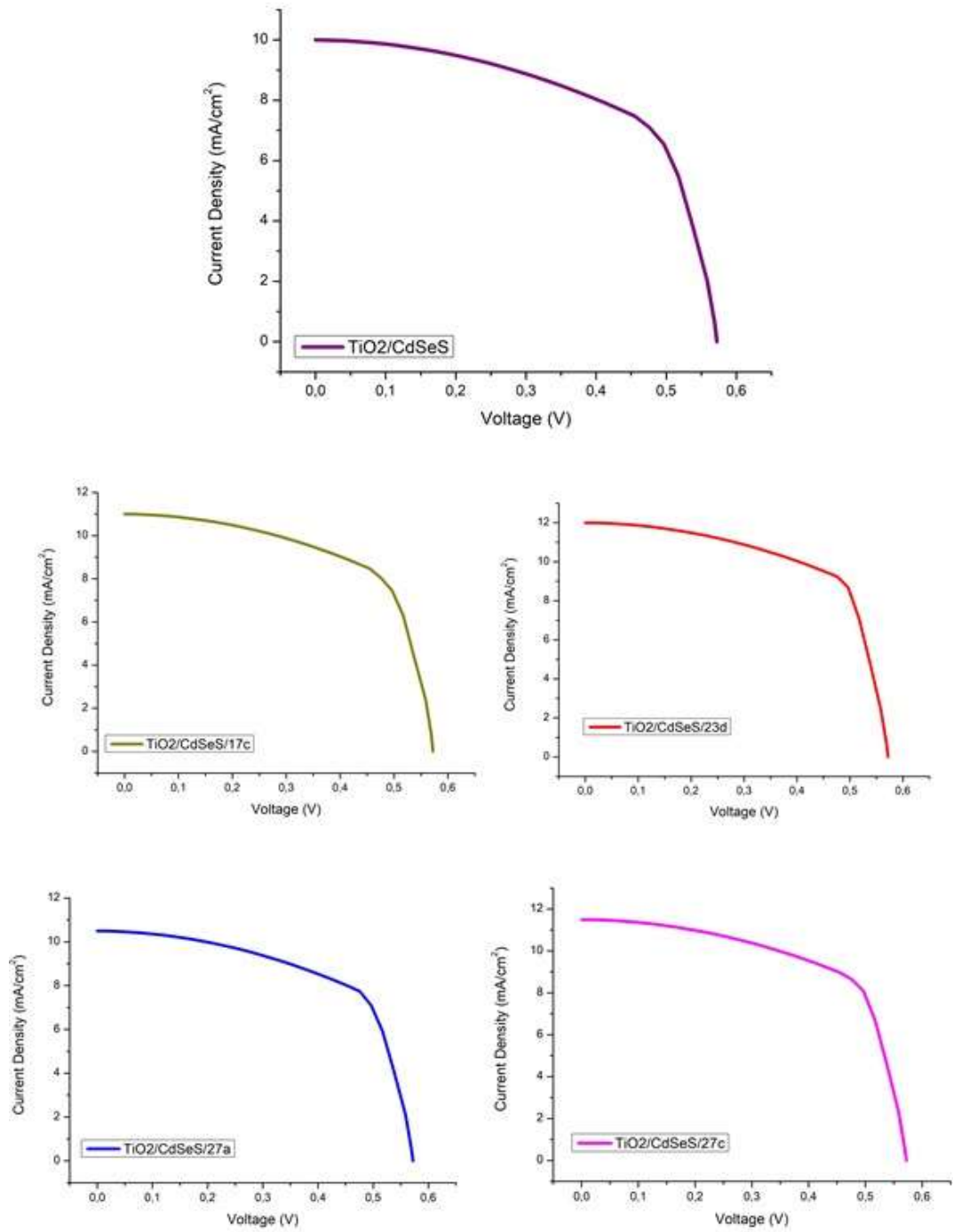
Bu çalışmada sentezlenen 23d, 27c, 17c, 27a kodlu organik ligandın, çok katmanlı bir fotoanot yapısında ($ITO/TiO_2/CdSeS/Ligand$) kullanımı sonucunda elde edilen fotovoltajik performansı detaylı olarak incelenmiştir. Organik bileşik, π -konjuge aromatik sistemler ve uygun elektron verici/çekici gruplar içeren yapısı sayesinde hem ışık soğurucu özellik göstermekte hem de etkin yük transferini desteklemektedir. Cihaz yapısında elektron taşıyıcı katman olarak TiO_2 , ışık soğurucu kuantum nokta olarak CdSeS ve delik transfer katmanı olarak ise organik moleküller görev almıştır. Elektrolit olarak klasik I^-/I_3^- redoks çifti tercih edilmiştir.

Tablo 9.10. Kuantum nokta bileşiklerinin güneş pili potansiyelleri.

Ligand	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
TiO ₂ /CdSeS	10.0	0.45	45.0	2.00
TiO ₂ /CdSeS/17c	11.0	0.49	47.3	2.55
TiO ₂ /CdSeS/23d	12.0	0.51	48.6	2.97
TiO ₂ /CdSeS/27a	10.5	0.47	45.9	2.26
TiO ₂ /CdSeS/27c	11.5	0.50	48.2	2.77

Kuantum noktası hassaslaştırılmış güneş hücrelerinde (QDSSC), TiO₂/CdSeS sistemine bağlı ligandların yapısal özellikleri, fotovoltaj performansı belirgin şekilde etkiler. Bu çalışmada, dört ligandın—4-(10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (**17c**), 4-(1-Etil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (**27a**), 4-(1-Benzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (**27c**) ve 4-(9-Naftil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon (**23d**)—fonksiyonel grupları ve TiO₂ ile CdSeS arasındaki uyumu incelenmiştir. Ligandların ortak özelliği, kinazolin-2(1H)-tiyon çekirdeğidir. Tiyon (C=S) grubu, CdSeS kuantum noktalarının yüzeyine güçlü bir şekilde bağlanarak yüzey defektlerini pasivize eder ve yük rekombinasyonunu azaltır. **17c**'de fenotiyazin grubu, güçlü elektron verici özelliğiyle yük enjeksiyonunu artırır, ancak hacimli yapısı yüzey kaplamasını sınırlayabilir. **27a**'daki etil-indol grubu, küçük konjuge sistemiyle orta düzeyde ışık absorpsiyonu sağlar. **27c**, benzil-indol grubuyla daha geniş bir konjuge sistem sunarak absorpsiyonu ve yük transferini iyileştirir. **23d**, naftil-karbazol grubuyla en büyük konjuge sistemi içerir, bu da maksimum ışık toplama ve elektron transfer verimliliği sağlar. Aromatik halkalar ve konjuge sistemler, ligandların optik bant aralığını daraltarak görünür bölgedeki absorpsiyonu artırır, böylece kısa devre akım yoğunluğunu (Jsc) yükseltir. TiO₂, geniş bant aralığı (~3.2 eV) ve yüksek elektron hareketliliğiyle QDSSC'lerde fotoanot olarak kullanılır. CdSeS kuantum noktaları, ayarlanabilir bant aralığı (~2.0–2.5 eV) sayesinde görünür ışığı etkin bir şekilde absorbe eder. Ligandlar, CdSeS'nin yüzeyine tiyon grubu aracılığıyla bağlanarak TiO₂ ile CdSeS arasındaki arayüzde yük transferini optimize eder. **23d**'nin naftil-karbazol grubu, π - π etkileşimleriyle TiO₂

yüzeyine güçlü adsorpsiyon sağlar, bu da elektron enjeksiyonunu hızlandırır. **17c**'nin fenotiyazin grubu, elektron verici etkisiyle CdSeS'den TiO₂'ye yük geçişini kolaylaştırır, ancak sterik engeller nedeniyle kısmen daha düşük verim sergiler. **27a** ve **27c**, indol türevleriyle orta düzeyde bir uyum gösterir; **27c**'nin benzil grubu, **27a**'ya kıyasla daha iyi yüzey kaplaması ve yük transferi sağlar. Mezogözenekli TiO₂ elektrotlar kullanılarak üretilen ve farklı organik ligandlarla kaplanmış CdSeS kuantum noktalarıyla duyarlı hale getirilen CdSeS kuantum nokta duyarlı güneş hücrelerinin (QDSSC'ler) fotovoltaiik performansının kapsamlı bir değerlendirmesini sunmaktadır. Bu araştırmanın temel amacı, çeşitli tiyol bazlı ligandların çevre dostu sulu sentez koşulları altında hazırlanan QDSSC'lerin verimliliğini, akım yoğunluğunu, voltajını ve dolum faktörünü nasıl etkilediğini incelemektir. Herhangi bir ligand modifikasyonu olmayan referans hücre (TiO₂/CdSeS), 10,0 mA/cm² kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), 0,45 V açık devre voltajı (V_{oc}) ve %45,0 dolum faktörü (FF) ile %2,00 güç dönüşüm verimliliği (PCE) göstermiştir. Bu temel performans, ligand-fonksiyonelleştirilmiş QDSSC'leri değerlendirmek için kritik bir karşılaştırma noktası sağlar. Şekil 9.5'de yeni hazırlanan QDSSC bileşiklerinin fotovoltaiik performanslarının grafikleri verilmiştir.



Şekil 9.5. Yeni hazırlanan QDSSC bileşiklerinin fotovoltaiik performanslarının grafikleri.

Ligand **17c** dahil edilmesi performans ölçümlerini önemli ölçüde iyileştirdi. TiO₂/CdSeS/**17c** cihazı 11,0 mA/cm²'lik bir J_{sc}, 0,49 V'luk bir V_{oc}, %47,3'lük bir FF ve %2,55'lik bir PCE elde etti. Artan akım yoğunluğu ve voltaj, QD/TiO₂ arayüzünde iyileştirilmiş ışık hasadı ve azaltılmış yük rekombinasyonunu önermektedir. Bu

iyileştirme, ligandların moleküler tasarımının enerji seviyesi hizalamasını modüle edebileceğini ve elektron transfer oranlarını artırabileceğini gösteren önceki bulgularla tutarlıdır [172]. En önemli iyileştirme, 12,0 mA/cm²'lik bir Jsc, 0,51 V'luk bir Voc, %48,6'lık bir FF ve %2,97'lik bir PCE kaydeden TiO₂/CdSeS/23d cihazı için gözlemlendi. Bu, referans hücreye kıyasla verimlilikte %48,5'lik bir artışı temsil eder. Ligand **23d**, daha yüksek dipol momentine ve polarize edilebilirliğine katkıda bulunabilecek bir naftil-karbazol bazlı mimari içerir. Bu elektronik özellikler, ligandın hem TiO₂ yüzeyi hem de CdSeS kuantum noktalarıyla etkileşimini artırarak daha güçlü elektronik kuplaj ve verimli eksiton ayrışmasıyla sonuçlanır. Ek olarak, karbazol sistemlerindeki genişletilmiş π -konjugasyonunun daha iyi yük delokalizasyonunu kolaylaştırdığı gösterilmiştir; bu, gözlemlenen daha yüksek fotoakımı açıklayabilir [173]. Dahası, açık devre voltajı referanstaki 0,45 V'tan **23d** modifiye edilmiş cihazda 0,51 V'a yükselerek yük rekombinasyonunun baskılandığını yansıtır. Literatürdeki empedans spektroskopisi çalışmaları daha önce Voc'deki bu tür artışları uygun ligand yapıları tarafından sağlanan gelişmiş yüzey pasifleşmesine bağlamıştır [176, 168]. **27c** ligandını (4-(1-benzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon) içeren TiO₂/CdSeS/27c cihazı, 11,5 mA/cm² Jsc, 0,50 V Voc, %48,2 FF ve %2,77 PCE ile modifiye edilmiş cihazlar arasında ikinci en iyi performansı vermiştir. Değiştirilmemiş QDSSC'ye kıyasla performans iyileştirmesi, ligandın indol ve kinazolinon alt birimlerine atfedilebilir. İndol gruplarının, arayüz elektron enjeksiyonunu artırabilecek iyi elektron bağışlama özellikleri sergilediği bilinmektedir. Dahası, kinazolinon iskeleti daha önce elektron afinitesi ve düzlemselliği, daha iyi yüzey bağlanmasını teşvik etmesi ve rekombinasyonu azaltmasıyla dikkat çekmiştir [165]. 4-(1-etil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon içeren ligand **27a**, Jsc = 10,5 mA/cm², Voc = 0,47 V, FF = %45,9 ve %2,26 PCE ile **27c**'ye kıyasla daha düşük performans göstermiştir. **27c**'ye göre verimlilikteki azalma, ligandın düzlemselliğini ve yüzey afinitesini etkileyebilecek ve daha az etkili pasifleşmeye ve daha zayıf yük transfer kinetiğine yol açabilecek indol nitrojenindeki alkil ikamesindeki yapısal farklılıklardan olduğu düşünülmektedir. Tüm konfigürasyonlar karşılaştırıldığında, PCE'ye dayalı cihaz performansının sıralaması şu şekildedir:

- TiO₂/CdSeS/23d (%2,97)
- TiO₂/CdSeS/27c (%2,77)

- $\text{TiO}_2/\text{CdSeS}/17\text{c}$ (%2,55)
- $\text{TiO}_2/\text{CdSeS}/27\text{a}$ (%2,26)
- $\text{TiO}_2/\text{CdSeS}$ (referans, %2,00)

Bu sonuçlar, ligand moleküler yapısının QD- TiO_2 arayüzündeki elektronik etkileşimleri ve yük dinamiklerini belirlemede önemli bir rol oynadığını doğrulamaktadır. **23d**'deki naftil-karbazol kısmı muhtemelen yüksek polarize edilebilirlik, genişletilmiş π -konjugasyon ve güçlü yüzey etkileşiminin optimal bir kombinasyonunu sağlar; bunların hepsi gelişmiş ışık hasadı, bastırılmış rekombinasyon ve verimli yük çıkarımına katkıda bulunur. Kuantum nokta duyarlı güneş hücreleri (QDSSC'ler), çoklu eksiton üretimi, ayarlanabilir bant aralıkları ve çözeltiye işlenebilir üretim yöntemleri gibi benzersiz avantajlar sunan, üçüncü nesil fotovoltaik cihazların ortaya çıkan bir sınıfını temsil eder [173]. Araştırılan çeşitli kuantum nokta (QD) tipleri arasında, kadmiyum kalkogenürler (özellikle CdSeS) geniş emilim aralıkları, yüksek sönüm katsayıları ve TiO_2 'nin iletim bandıyla uygun hizalanmaları nedeniyle önemli ilgi görmüştür [177]. QDSSC'lerin performansı, TiO_2 fotoanodunun morfolojisi, QD duyarlılaştırıcının kalitesi ve kritik olarak kuantum noktalarını kapatmak için kullanılan organik ligandların doğası dahil olmak üzere birden fazla faktöre büyük ölçüde bağlıdır. Bu ligandlar sadece QD'lerin kolloidal dağılımını stabilize etmekle kalmaz, aynı zamanda elektron enjeksiyonuna aracılık eder ve rekombinasyonu baskılayarak cihaz verimliliğini belirlemede önemli bir rol oynar [132]. Su bazlı sentez yöntemleri son zamanlarda QD duyarlılaştırıcıları üretmek için yeşil ve uygun maliyetli bir yaklaşım olarak araştırılmıştır. Yang ve Zhong [177] yapmış oldukları çalışmada, sulu ortamlarda sentezlenen CdTe kuantum noktalarının, CdTe/CdSeS gibi tip II çekirdek/kabuk yapıları oluştuğunda %7'yi aşan güç dönüşüm verimliliğine (PCE) sahip QDSSC'leri üretmek için kullanılabileceğini göstermiştir. Bu gelişmeler, suda çözünen QD'lerin ölçeklenebilir ve çevre dostu fotovoltaik üretim için potansiyelini vurgulamaktadır. Ancak, ligandlar aracılığıyla uygun yüzey fonksiyonelleştirmesi olmadan, bu tür QD'ler elektron taşınmasını önemli ölçüde bozabilen ve rekombinasyon kayıplarını artırabilen yüzey tuzaklarına eğilimlidir [176]. QDSSC'lerde kullanılan organik ligandlar tipik olarak tiyol veya amin fonksiyonlu moleküllerdir ve QD yüzeyine tutunur ve TiO_2 matrisiyle elektronik iletişimi köprüler. 3-merkaptopropionik asit (MPA), tiyoglikolik asit (TGA) ve sistein gibi ligandlar, metal kalkogenit yüzeylere güçlü koordinasyonları ve yük ayrımını

destekleme yetenekleri nedeniyle literatürde yaygın olarak kullanılmıştır [174]. Literatür, kuantum noktaları ve boyaların veya çoklu QD katmanlarının kombinasyonlarını kullanan ko-duyarlılaştırma stratejilerinin ışık toplama penceresini artırabileceğini ve rekombinasyonu azaltabileceğini, %1 ila %6 aralığında PCE'lere ulaşabileceğini göstermektedir [178, 179]. Bu bağlamda, mevcut çalışma, sulu bir yol üzerinden sentezlenen ve mezogözenekli TiO₂ filmlere biriktirilen CdSeS QDSSC'ler üzerinde çeşitli tiyol-fonksiyonelleştirilmiş organik ligandların etkisini araştırmaktadır. Test edilen ligandlar (**17c**, **23d**, **27a** ve **27c**) indol, karbazol ve naftil kısımları dahil olmak üzere çeşitli elektronik özellikler ve moleküler mimariler sergilemektedir. Bu yapısal özelliklerin dipol momentlerini, elektron bağışlama yeteneğini ve polarize edilebilirliği etkilediği bilinmektedir ve bunların hepsi QDSSC'lerin fotovoltaiik davranışını önemli ölçüde etkileyebilir [175].

Mevcut çalışmadaki değiştirilmemiş TiO₂/CdSeS cihazı, Song ve ark. tarafından bildirilen benzer sonuçlarla uyumlu olan %2,00'lık bir temel PCE göstermiştir [180]. CdS(x)Se(1-x) QD'lerinin tek adımlı hidrotermal sentezini kullanarak %2,23'lük bir PCE elde etti. Ligand **17c** ile modifikasyondan sonra, cihaz performansı belirgin şekilde iyileşerek %2,55'lik bir PCE elde etti. Bu ligand, daha önce etkili π - π istiflemesini ve elektron delokalizasyonunu kolaylaştırdığı bildirilen, daha hızlı yük enjeksiyonunu ve azaltılmış rekombinasyonu destekleyen bir kısım olan ikame edilmiş bir indol halkası içerir [165]. Ligand **23d**, %2,97'lik bir PCE ile test edilen konfigürasyonlar arasında en yüksek performansı sağladı. Naftil-karbazol sistemi içeren bu molekül, uzatılmış π -konjugasyonundan ve yüksek dipol momentinden yararlanarak daha iyi eksiton ayrışmasını kolaylaştırır ve yük transfer oranını artırır. Benzer bulgular Plass ve diğerleri tarafından da bildirilmiştir [181]. Kapsamlı π -konjugasyonu olan ligandların QD-duyarlı heterojunksiyonlarda olay foton-akım dönüşüm verimliliğini (IPCE) artırdığı yer. **23d** ile gözlemlenen açık devre voltajındaki (Voc) 0,51 V'a ve kısa devre akım yoğunluğundaki (Jsc) 12,0 mA/cm²'ye artış, güçlü ligand-QD bağlanmasının radyasyonsuz rekombinasyon kanallarını bastırabileceğine dair önceki gözlemlerle de tutarlıdır [182]. Karşılaştırıldığında, ligand **27c**, benzil-indol ve kinazolinon çekirdeğinin sinerjik etkilerine atfedilebilen %2,77'lik bir PCE elde etti. Literatür, bu tür heterosiklik kısımların arayüz elektronığı etkileşimlerini ve ışık hasadı verimliliğini artırabileceği fikrini desteklemektedir [183]. **23d**'den biraz daha az etkili olmasına rağmen, ligand **27c** hem fotoakım hem de voltaj

artışı açısından MPA ve TGA gibi geleneksel kapatma ajanlarından daha iyi performans gösterir. Etil-indol kısmı içeren Ligand **27a**, %2,26'lık bir PCE ile nispeten mütevazı gelişmeler gösterdi. Bu ligandda kapsamlı konjugasyon veya düzlemsel yapının olmaması, QD ve TiO₂ arasında etkili bir köprü kurma yeteneğini muhtemelen azaltarak yük ayrımını ve taşınmasını sınırlar. Bu gözlem, ligand tasarımında moleküler düzlemselliğin ve elektron bağışlayan ikame edicilerin önemini vurgulayan önceki çalışmaları doğrulamaktadır [184]. Ligand-fonksiyonelleştirme stratejilerinin etkinliği, literatürdeki elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve fotoluminesans (PL) verileriyle daha da desteklenmektedir. Tvrdy ve diğerleri [185], yüzey tuzak yoğunluğunu azaltan ve QD/TiO₂ arayüzünde bant hizalamasını kolaylaştıran ligandların rekombinasyon direncini önemli ölçüde artırdığını ve yük transfer direncini azalttığını göstermiştir. Bu faktörler Voc ve genel cihaz kararlılığını artırmak için kritik öneme sahiptir. Ayrıca, enerji seviyesi hizalaması fotovoltaiik tepkiyi belirlemede önemli bir rol oynar. Ligandın LUMO'su, aşağı doğru elektron enjeksiyonunu kolaylaştırmak için ideal olarak TiO₂'nin iletim bandı kenarının üzerinde yer almalı, HOMO'su ise delik geri transferini önlemek için CdSeS'nin valans bandıyla hizalanmalı veya altında olmalıdır. Kamat [132] tarafından yürütülen hesaplamalar ve spektroskopik çalışmalar, bu hizalamalara göre uyarlanmış moleküler tasarımın cihaz performansını önemli ölçüde değiştirebileceğini doğrulamaktadır. Özetle, mevcut araştırma, kuantum nokta güneş hücrelerinde organik ligandların rolü hakkındaki büyüyen bilgi birikimine katkıda bulunmaktadır. TiO₂/CdSeS/**23d** konfigürasyonunun üstün performansı, ligand yapısının cihaz verimliliği üzerindeki kritik etkisini vurgulayarak, dipol momenti, konjugasyon ve yüzey afinitesinin önemi hakkındaki önceki raporları desteklemektedir. Gelecekteki çalışmalar, yeni ligandların hesaplamalı olarak yönlendirilen tasarımına odaklanmalı ve QD'lerin optoelektronik özelliklerini daha da artırabilecek alternatif heteroatom ikamelerini araştırmalıdır. Genel olarak, bu bulgular, kapak ligandlarının hedeflenen moleküler mühendisliğinin sulu işlenmiş QDSSC'lerin performansında önemli iyileştirmeler sağlayabileceği hipotezini desteklemektedir. Sonuçlar, **23d**'nin PCE'yi geliştirmek için test edilen ligandlar arasında en etkili olduğunu göstermektedir; muhtemelen olumlu elektronik yapısı ve güçlü yüzey bağlanması nedeniyle. Bu sonuçlar yalnızca QDSSC'lerdeki arayüz olaylarının anlaşılmasını ilerletmekle kalmıyor, aynı zamanda hesaplamalı ve sentetik yaklaşımlar kullanılarak gelecekteki duyarlılaştırıcıların rasyonel tasarımı için de yol göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Dundar, M. S., Arpaozu, S., Caner, C., Altundag, H., Gulec, O., & Arslan, M. (2024). Trace element analysis in corn by cloud point extraction. *Journal of Chemical Metrology*, 18(1)
- [2] Dundar, M. S., Gucunlu, H., Caner, C., Altundag, H., Gulec, Ö., & Arslan, M. (2024). Determination of lead and beryllium in boron samples using 4-sulfamoylphenyl dithiocarbamate salt by ICP-OES. *Journal of Chemical Metrology*, 18(1).
- [3] Holechek, J. L., Geli, H. M., Sawalhah, M. N., & Valdez, R. (2022). A global assessment: can renewable energy replace fossil fuels by 2050?. *Sustainability*, 14(8), 4792.
- [4] Hernandez, R. R., Easter, S. B., Murphy-Mariscal, M. L., Maestre, F. T., Tavassoli, M., Allen, E. B., ... & Allen, M. F. (2014). Environmental impacts of utility-scale solar energy. *Renewable and sustainable energy reviews*, 29, 766-779.
- [5] ELEKWACHI, C. (2024). ROLE OF FAMILY IN ENTRENCHING PEACE EDUCATION IN OWERRI, IMO STATE, NIGERIA. A Publication of Department of Peace Studies and Conflict Resolution *Faculty of Social Sciences National Open University of Nigeria*, 205.
- [6] Mohamed, A. S. Y. (2017). Smart materials innovative technologies in architecture; towards innovative design paradigm. *Energy Procedia*, 115, 139-154.
- [7] Li, X., Lovell, J. F., Yoon, J., & Chen, X. (2020). Clinical development and potential of photothermal and photodynamic therapies for cancer. *Nature reviews Clinical oncology*, 17(11), 657-674.
- [8] Pham, T. C., Nguyen, V. N., Choi, Y., Lee, S., & Yoon, J. (2021). Recent strategies to develop innovative photosensitizers for enhanced photodynamic therapy. *Chemical reviews*, 121(21), 13454-13619.
- [9] Lo, P. C., Rodríguez-Morgade, M. S., Pandey, R. K., Ng, D. K., Torres, T., & Dumoulin, F. (2020). The unique features and promises of phthalocyanines as advanced photosensitisers for photodynamic therapy of cancer. *Chemical Society Reviews*, 49(4), 1041-1056.

- [10] Xue, P., Ding, J., Chen, P., Wang, P., Yao, B., Sun, J., ... & Lu, R. (2016). Mechanical force-induced luminescence enhancement and chromism of a nonplanar D–A phenothiazine derivative. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(23), 5275-5280.
- [11] Zhang, H., Xing, J., Peng, J., Bai, J., Zhang, J., Fu, D., & Jia, J. (2022). Mechano-induced photoluminescence colour change in tetraphenylethylene-based aza-N, O-chelated boron difluoride complexes. *Journal of Luminescence*, 241, 118525.
- [12] Zhang, H., Zhang, J., Fu, D., Peng, J., Bai, J., & Jia, J. (2022). Piezochromic luminescence of AIE-active triphenylamine-based aza-N, O-chelated boron difluoride complexes. *Journal of Luminescence*, 251, 119199.
- [13] Jia, J., & Wu, Y. (2017). Alkyl length dependent reversible mechanofluorochromism of phenothiazine derivatives functionalized with formyl group. *Dyes and Pigments*, 147, 537-543.
- [14] Jia, J., Xue, P., & Lu, R. (2016). Stimuli-response fluorescence behaviors of dimesitylboron functionalized with tetraphenylethylene. *Tetrahedron Letters*, 57(23), 2544-2548.
- [15] Chen, Z., Deng, D. D., & Pu, S. (2022). Recent advances in aggregation-induced emission (AIE)-active tetraphenylethylene-modified luminophores with mechanochromic luminescence characteristics. *Tetrahedron Letters*, 107, 154096.
- [16] Kagatekar, S., & Sunil, D. (2021). Aggregation induced emission of chalcones. *Chemical Papers*, 75, 6147-6156.
- [17] Duraimurugan, K., Harikrishnan, M., Madhavan, J., Siva, A., Lee, S. J., Theerthagiri, J., & Choi, M. Y. (2021). Anthracene-based fluorescent probe: Synthesis, characterization, aggregation-induced emission, mechanochromism, and sensing of nitroaromatics in aqueous media. *Environmental Research*, 194, 110741.
- [18] Colotta, V., Catarzi, D., Varano, F., Lenzi, O., Filacchioni, G., Costagli, C., ... & Moro, S. (2006). Structural investigation of the 7-chloro-3-hydroxy-1 H-quinazoline-2, 4-dione scaffold to obtain AMPA and kainate receptor selective antagonists. synthesis, pharmacological, and molecular modeling studies. *Journal of medicinal chemistry*, 49(20), 6015-6026.
- [19] Graffner-Nordberg, M., Kolmodin, K., Åqvist, J., Queener, S. F., & Hallberg, A. (2004). Design, synthesis, and computational affinity prediction of ester soft drugs as inhibitors of dihydrofolate reductase from *Pneumocystis carinii*. *European journal of pharmaceutical sciences*, 22(1), 43-54.
- [20] Kung, P. P., Casper, M. D., Cook, K. L., Wilson-Lingardo, L., Risen, L. M., Vickers, T. A., ... & Ecker, D. J. (1999). Structure– activity relationships of

novel 2-substituted quinazoline antibacterial agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 42(22), 4705-4713.

- [21] Tinker, A. C., Beaton, H. G., Boughton-Smith, N., Cook, T. R., Cooper, S. L., Fraser-Rae, L., ... & Wallace, A. V. (2003). 1, 2-Dihydro-4-quinazolinamines: potent, highly selective inhibitors of inducible nitric oxide synthase which show antiinflammatory activity in vivo. *Journal of medicinal chemistry*, 46(6), 913-916.
- [22] Sung, Y. M., Li, M. Z., Luo, D., Li, Y. D., Biring, S., Huang, Y. C., ... & Wong, K. T. (2021). A micro-cavity forming electrode with high thermal stability for semi-transparent colorful organic photovoltaics exceeding 13% power conversion efficiency. *Nano Energy*, 80, 105565.
- [23] Sharma, K., Sharma, V., & Sharma, S. S. (2018). Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status. *Nanoscale research letters*, 13, 1-46.
- [24] Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A., & Kim, K. H. (2018). Solar energy: Potential and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 894-900.
- [25] Zhang, Y., & Zhai, X. (2019). Preparation and testing of thermochromic coatings for buildings. *Solar Energy*, 191, 540-548.
- [26] Du, Z., Pan, Z., Fabregat-Santiago, F., Zhao, K., Long, D., Zhang, H., ... & Bisquert, J. (2016). Carbon counter-electrode-based quantum-dot-sensitized solar cells with certified efficiency exceeding 11%. *The journal of physical chemistry letters*, 7(16), 3103-3111.
- [27] Pan, Z., Mora-Seró, I., Shen, Q., Zhang, H., Li, Y., Zhao, K., ... & Bisquert, J. (2014). High-efficiency “green” quantum dot solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136(25), 9203-9210.
- [28] Sharma, K., Sharma, V., & Sharma, S. S. (2018). Dye-sensitized solar cells: fundamentals and current status. *Nanoscale research letters*, 13, 1-46.
- [29] Kim, J. Y., Lee, J. W., Jung, H. S., Shin, H., & Park, N. G. (2020). High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical reviews*, 120(15), 7867-7918.
- [30] Salehi, B., Quispe, C., Chamkhi, I., El Omari, N., Balahbib, A., Sharifi-Rad, J., ... & Les, F. (2021). Pharmacological properties of chalcones: A review of preclinical including molecular mechanisms and clinical evidence. *Frontiers in Pharmacology*, 11, 592654.
- [31] Zhou, B. (2016). *Chalcone-based chemical probes as versatile tools for potential target identification and mechanism elucidation of chalcone's bioactivities* [Doktora Tezi]. Minnesota Üniversitesi
- [32] Güleç, Ö., Türkeş, C., Arslan, M., Işık, M., Demir, Y., Duran, H. E., ... & Beydemir, Ş. (2024). Dynamics of small molecule-enzyme interactions:

- Novel benzenesulfonamides as multi-target agents endowed with inhibitory effects against some metabolic enzymes. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 759, 110099.
- [33] Tuncel, S., Trivella, A., Atilla, D., Bennis, K., Savoie, H., Albrieux, F., ... & Dumoulin, F. (2013). Assessing the dual activity of a chalcone–phthalocyanine conjugate: Design, synthesis, and antivasular and photodynamic Properties. *Molecular Pharmaceutics*, 10(10), 3706-3716.
- [34] Xu, Z., Yang, W., & Dong, C. (2005). Determination of human serum albumin using an intramolecular charge transfer fluorescence probe: 4'-Dimethylamino-2, 5-dihydroxychalcone. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 15(18), 4091-4096.
- [35] Öztürk, N. (2023). *Akridin esaslı bazı yeni bileşiklerin sentezi ve boya duyarlı güneş hücrelerinde uygulamaları* [Yüksek Lisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [36] Fahmi, M. Z., Aung, Y. Y., Ahmad, M. A., Kristanti, A. N., Sakti, S. C. W., Arjasa, O. P., & Lee, H. V. (2023). In vivo Study of Chalcone Loaded Carbon Dots for Enhancement of Anticancer and Bioimaging Potencies. *Nanotheranostics*, 7(3), 281.
- [37] Anizaim, A. H., Zainuri, D. A., Zaini, M. F., Razak, I. A., Bakhtiar, H., & Arshad, S. (2020). Comparative analyses of new donor- π -acceptor ferrocenyl-chalcones containing fluoro and methoxy-fluoro acceptor units as synthesized dyes for organic solar cell material. *PLoS One*, 15(11), e0241113.
- [38] Ahmad, M. R., Sastry, V. G., Bano, N., & Anwar, S. (2016). Synthesis of novel chalcone derivatives by conventional and microwave irradiation methods and their pharmacological activities. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S931-S935.
- [39] Farooq, S., & Ngaini, Z. (2019). Recent synthetic methodologies for chalcone synthesis (2013-2018). *Current Organocatalysis*, 6(3), 184-192.
- [40] Lee, K., & Hae Kim, Y. (1999). A facile deamination of aziridines using N_2O_4 under very mild conditions. *Synthetic communications*, 29(7), 1241-1248.
- [41] Samimi, H. A., Kiyani, H., & Shams, Z. (2013). Stereo-controlled deamination of ketoaziridines using Ph_3P/I_2 . *Journal of Chemical Research*, 37(5), 282-284.
- [42] Leung, P. S. W., Teng, Y., & Toy, P. H. (2010). Rasta Resin- PPh_3 and its use in chromatography-free wittig reactions. *Synlett*, 2010(13), 1997-2001.

- [43] Bhathiwal, A. S., Bendi, A., & Tiwari, A. (2022). A study on synthesis of benzodiazepine scaffolds using biologically active chalcones as precursors. *Journal of Molecular Structure*, 1258, 132649.
- [44] Prakash, O., Kumar, A., Sadana, A., Prakash, R., Singh, S. P., Claramunt, R. M., ... & Elguero, J. (2005). Study of the reaction of chalcone analogs of dehydroacetic acid and o-aminothiophenol: synthesis and structure of 1, 5-benzothiazepines and 1, 4-benzothiazines. *Tetrahedron*, 61(27), 6642-6651.
- [45] Tomma, J. H., Khazaal, M. S., & Al-Dujaili, A. H. (2014). Synthesis and characterization of novel Schiff bases containing pyrimidine unit. *Arabian Journal of chemistry*, 7(1), 157-163.
- [46] Rastogi, S. K., Khanka, S., Kumar, S., Lakra, A., Rathur, R., Sharma, K., ... & Sinha, A. K. (2024). Design, synthesis and biological evaluation of novel pyrimidine derivatives as bone anabolic agents promoting osteogenesis via the BMP2/SMAD1 signaling pathway. *RSC Medicinal Chemistry*, 15(2), 677-694.
- [47] Callaghan, C. N., & Brian, H., McMurry, T. (1993). Reaction of 4-phenylbut-3-en-2-one with cyanoacetamide in 2: 1 ratio. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (20), 2479-2486.
- [48] Li, H. D., Ma, Z. H., Yang, K., Xie, L. L., & Yuan, Y. F. (2012). Synthesis, crystal structure and redox properties of dihydropyrazole-bridged ferrocene-based derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1024, 40-46.
- [49] Lin, Z., Wang, Z., Zhou, X., Zhang, M., Gao, D., Zhang, L., ... & Kong, F. (2020). Discovery of new fluorescent thiazole-pyrazoline derivatives as autophagy inducers by inhibiting mTOR activity in A549 human lung cancer cells. *Cell death & disease*, 11(7), 551.
- [50] Güleç, Ö., Türkeş, C., Arslan, M., Demir, Y., Dincer, B., Ece, A., & Beydemir, Ş. (2024). Novel beta-lactam substituted benzenesulfonamides: in vitro enzyme inhibition, cytotoxic activity and in silico interactions. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 42(12), 6359-6377.
- [51] Burmaoglu, S., Algul, O., Gobek, A., Aktas Anil, D., Ulger, M., Erturk, B. G., ... & Aslan, G. (2017). Design of potent fluoro-substituted chalcones as antimicrobial agents. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 32(1), 490-495.
- [52] Özdemir, A., Altıntop, M. D., Sever, B., Karaca Gençer, H., Kapkaç, H. A., Atlı, Ö., & Baysal, M. (2017). A new series of pyrrole-based chalcones: synthesis and evaluation of antimicrobial activity, cytotoxicity, and genotoxicity. *Molecules*, 22(12), 2112.

- [53] Balu, P., Jas, J. S., & Govindaraj, M. (2019). Design and evaluation of chalconeimine derivatives as α -amylase inhibitors. *Bioinformation*, 15(7), 523.
- [54] Chen, J. J., Cheng, M. J., Shu, C. W., Sung, P. J., Lim, Y. P., Cheng, L. Y., ... & Chen, L. C. (2017). A new chalcone and antioxidant constituents of *Glycyrrhiza glabra*. *Chemistry of Natural Compounds*, 53, 632-634.
- [55] Avila-Villarreal, G., Hernández-Abreu, O., Hidalgo-Figueroa, S., Navarrete-Vázquez, G., Escalante-Erosa, F., Peña-Rodríguez, L. M., ... & Estrada-Soto, S. (2013). Antihypertensive and vasorelaxant effects of dihydrospinochalcone-A isolated from *Lonchocarpus xuul* Lundell by NO production: Computational and ex vivo approaches. *Phytomedicine*, 20(14), 1241-1246.
- [56] Güleç, Ö., Türkeş, C., Arslan, M., Demir, Y., Dincer, B., Ece, A., ... & Beydemir, Ş. (2024). Bioactivity, cytotoxicity, and molecular modeling studies of novel sulfonamides as dual inhibitors of carbonic anhydrases and acetylcholinesterase. *Journal of Molecular Liquids*, 410, 125558.
- [57] Kamakshi, R., Latha, S. S., & Reddy, B. S. R. (2010). *An efficient synthesis of bio-active fluorescent benzylidine tetralones*.
- [58] Bandgar, B. P., Adsul, L. K., Lonikar, S. V., Chavan, H. V., Shringare, S. N., Patil, S. A., ... & Shirfule, A. (2013). Synthesis of novel carbazole chalcones as radical scavenger, antimicrobial and cancer chemopreventive agents. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 28(3), 593-600.
- [59] Chauhan, R., Dwivedi, J., Siddiqi Anees, A. A., & Kishore, D. (2011). Synthesis and antimicrobial activity of chalcone derivatives of indole nucleus. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 44, 542-550.
- [60] Venkatesan, K., Basha, N. H., Jagadish, T., Reddy, P. V., Shaik, H., & Pasupathi, M. (2024). Ultrasound Assisted Synthesis of Phenothiazine Based Chalcone Derivatives, Their Antibacterial Studies and Molecular Docking Against COVID-19 Virus Spike Protein Inhibitor. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 50(3), 1133-1140.
- [61] Shirmila, D. A., Jonathan, D. R., KrishnaPriya, M., Laavanya, K., Hemalatha, J., & Usha, G. (2022). SYNTHESIS, In-vitro AND In-silico ANTICANCER ACTIVITY STUDIES OF METHOXY SUBSTITUTED TETRALONE-BASED CHALCONE DERIVATIVES. *Rasayan Journal of Chemistry*, 15(4).
- [62] Huang, Y. P., Yeh, C. A., Ma, Y. S., Chen, P. Y., Lai, K. C., Lien, J. C., & Hsieh, W. T. (2024). PW06 suppresses cancer cell metastasis in human pancreatic carcinoma MIA PaCa-2 cells via the inhibitions of p-Akt/mTOR/NF- κ B and MMP2/MMP9 signaling pathways in vitro. *Environmental Toxicology*, 39(5), 2768-2781.

- [63] Badria, F. A., Soliman, S. M., Atef, S., Islam, M. S., Al-Majid, A. M., Dege, N., ... & Barakat, A. (2019). Anticancer indole-based chalcones: A structural and theoretical analysis. *Molecules*, 24(20), 3728.
- [64] Al Zahrani, N. A., El-Shishtawy, R. M., Elaasser, M. M., & Asiri, A. M. (2020). Synthesis of novel chalcone-based phenothiazine derivatives as antioxidant and anticancer agents. *Molecules*, 25(19), 4566.
- [65] Güleç Ö., Türkeş, C., Arslan, M., Demir, Y., Dincer, B., Ece, A., ... & Beydemir, Ş. (2024). Novel spiroindoline derivatives targeting aldose reductase against diabetic complications: Bioactivity, cytotoxicity, and molecular modeling studies. *Bioorganic Chemistry*, 145, 107221.
- [66] Afsar, N., Jonathan, D. R., Revathi, B. K., Satheesh, D., & Manivannan, S. (2021). (2E)-2-(4-ethoxybenzylidene)-3, 4-dihydro-2H-naphthalen-1-one single crystal: Synthesis, growth, crystal structure, spectral characterization, biological evaluation and binding interactions with SARS-CoV-2 main protease. *Journal of Molecular Structure*, 1244, 130967.
- [67] Mahapatra, D. K., Chhajed, S. S., & Shivhare, R. S. (2017). Development of Murayanine-Chalcone hybrids: An effort to combine two privilege scaffolds for enhancing hypoglycemic activity. *Int J Pharm Chem Anal*, 4(2), 30-34.
- [68] Islam, M. S., Al-Majid, A. M., Sholkamy, E. N., Yousuf, S., Ayaz, M., Nawaz, A., ... & Barakat, A. (2022). Synthesis, molecular docking and enzyme inhibitory approaches of some new chalcones engrafted pyrazole as potential antialzheimer, antidiabetic and antioxidant agents. *Journal of Molecular Structure*, 1269, 133843.
- [69] Katila, P., Shrestha, A., Shrestha, A., Shrestha, R., Park, P. H., & Lee, E. S. (2019). Introduction of amino moiety enhances the inhibitory potency of 1-tetralone chalcone derivatives against LPS-stimulated reactive oxygen species production in RAW 264.7 macrophages. *Bioorganic Chemistry*, 87, 495-505.
- [70] Özdemir, A., Altıntop, M. D., Turan-Zitouni, G., Çiftçi, G. A., Ertorun, I., Alataş, Ö., & Kaplancıklı, Z. A. (2015). Synthesis and evaluation of new indole-based chalcones as potential antiinflammatory agents. *European journal of medicinal chemistry*, 89, 304-309.
- [71] Güleç, Ö., Türkeş, C., Arslan, M., Demir, Y., Yeni, Y., Hacımüftüoğlu, A., ... & Beydemir, Ş. (2022). Cytotoxic effect, enzyme inhibition, and in silico studies of some novel N-substituted sulfonyl amides incorporating 1, 3, 4-oxadiazol structural motif. *Molecular Diversity*, 26(5), 2825-2845.
- [72] Kakakhan, C., Türkeş, C., Güleç, Ö., Demir, Y., Arslan, M., Özkemahlı, G., & Beydemir, Ş. (2023). Exploration of 1, 2, 3-triazole linked

benzenesulfonamide derivatives as isoform selective inhibitors of human carbonic anhydrase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 77, 117111.

- [73] Alpınar, E., Kaya, M. O., Güleç, Ö., Demirci, T., Kaya, Y., & Arslan, M. (2024). Benzenesulfonamide based 1, 3, 4-oxadiazole derivatives: synthesis, pharmacokinetic property prediction, bovine carbonic anhydrase activity and molecular docking studies. *Journal of Sulfur Chemistry*, 45(1), 65-83.
- [74] Ahmad, I. (2017). An insight into the therapeutic potential of quinazoline derivatives as anticancer agents. *MedChemComm*, 8(5), 871-885.
- [75] Eybek, A., Kaya, M. O., Güleç, Ö., Demirci, T., Musatat, A. B., Özdemir, O., ... & Arslan, M. (2024). Bovine carbonic anhydrase (bCA) inhibitors: synthesis, molecular docking and theoretical studies of bisoxadiazole-substituted sulfonamide derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 267, 131489.
- [76] Güleç, Ö., Bilgiçli, A. T., Tüzün, B., Taslimi, P., Günsel, A., Gülçin, İ., ... & Yarasir, M. N. (2024). Peripheral (E)-2-[(4-hydroxybenzylidene)-3, 4-dihydronaphthalen-1 (2H)-one)]-coordinated phthalocyanines with improved enzyme inhibition properties and photophysicochemical behaviors. *Archiv der Pharmazie*, 357(9), 2400209.
- [77] Panagopoulos, A., Balalas, T., Mitrakas, A., Vrazas, V., Katsani, K. R., Koumbis, A. E., ... & Fylaktakidou, K. C. (2021). 6-Nitro-Quinazolin-4 (3H)-one Exhibits Photodynamic Effects and Photodegrades Human Melanoma Cell Lines. A Study on the Photoreactivity of Simple Quinazolin-4 (3H)-ones. *Photochemistry and Photobiology*, 97(4), 826-836.
- [78] Yang, J., Zhang, Y., Bai, X., Li, G., Xing, Z., Zhong, C., ... & Huang, J. (2019). Coumarin-Quinazolinone conjugate with large two photon action cross-section assisted by intramolecular hydrogen bond for bioimaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 297, 126720.
- [79] Mao, M., Zhang, X., Zhu, B., Wang, J., Wu, G., Yin, Y., & Song, Q. (2016). Comparative studies of organic dyes with a quinazoline or quinoline chromophore as π -conjugated bridges for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 124, 72-81.
- [80] Solanki, R., & Patel, S. (2024). Evodiamine and its nano-based approaches for enhanced cancer therapy: recent advances and challenges. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 104(14), 8430-8444.
- [81] Patil, S. K., Sanjay, D. M., & Patil, P. (2023). *STUDY ON QUINAZOLINONE DERIVATIVE AND THEIR PHARMACOLOGICAL ACTIONS*.

- [82] Wang, D., & Gao, F. (2013). Quinazoline derivatives: synthesis and bioactivities. *Chemistry Central Journal*, 7, 1-15.
- [83] DING, M. W., YANG, S. J., & CHEN, Y. F. (2004). Synthesis and fungicidal activities of 2-alkoxy-3H-quinazolin-4-ones. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 24(8), 923.
- [84] Luo, H., Hu, D., Wu, J., He, M., Jin, L., Yang, S., & Song, B. (2012). Rapid synthesis and antiviral activity of (quinazolin-4-ylamino) methylphosphonates through microwave irradiation. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(6), 6730-6746.
- [85] Qiu, G., He, Y., & Wu, J. (2012). Preparation of quinazolino [3, 2-a] quinazolines via a palladium-catalyzed three-component reaction of carbodiimide, isocyanide, and amine. *Chemical Communications*, 48(32), 3836-3838.
- [86] Güleş, Ö., Bilgiçli, A. T., Hepokur, C., Günsel, A., Arslan, M., & Yarasir, M. N. (2024). Novel and effective peripheral tetra-substituted phthalocyanines with quinazoline groups for cancer treatment: synthesis, photophysical and photochemical properties, and in-vitro studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 452, 115587.
- [87] Khalil, A. K. (2005). Phase-Transfer Catalyzed Alkylation and Cycloalkylation of 2-Mercaptoquinazolin-4 (3 H)-One. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 180(11), 2533-2541.
- [88] Sreeramamurthy, K., Ashok, E., Mahendar, V., Santoshkumar, G., & Das, P. (2010). Direct Synthesis of N-Aryl Derivatives of Quinazolin-4 (3H)-ones Employing Arylboronic Acids in the Presence of Cu (OAc) 2. *Synlett*, 2010(05), 721-724.
- [89] Punthasee, P., Vanitcha, A., & Wacharasindhu, S. (2010). Mukaiyama's reagent promoted C–N bond formation: a new method to synthesize 3-alkylquinazolin-4-ones. *Tetrahedron Letters*, 51(13), 1713-1716.
- [90] Kumar, A., Sharma, P., Kumari, P., & Kalal, B. L. (2011). Exploration of antimicrobial and antioxidant potential of newly synthesized 2, 3-disubstituted quinazoline-4 (3H)-ones. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 21(14), 4353-4357.
- [91] Khodair, A. I., Alsafi, M. A., & Nafie, M. S. (2019). Synthesis, molecular modeling and anti-cancer evaluation of a series of quinazoline derivatives. *Carbohydrate Research*, 486, 107832.
- [92] Kaya, M. O., Gulec, O., & Arslan, M. (2018). In vitro effects of new generation bisoxadiazole substituted sulfonamide derivatives on human serum Paraoxonase1 (PON1). *Fresenius Environ. Bull*, 27, 3351-3358.

- [93] Rudolph, J., Esler, W. P., O'connor, S., Coish, P. D., Wickens, P. L., Brands, M., ... & Bullock, W. H. (2007). Quinazolinone derivatives as orally available ghrelin receptor antagonists for the treatment of diabetes and obesity. *Journal of medicinal chemistry*, 50(21), 5202-5216.
- [94] Saravanan, G. O. V. I. N. D. A. R. A. J., Alagarsamy, V. E. E. R. A. C. H. A. M. Y., & Prakash, C. R. (2010). Synthesis and evaluation of antioxidant activities of novel quinazoline derivatives. *Int J Pharm Pharm Sci*, 2(4), 83-86.
- [95] Rahman, M. U., Rathore, A., Siddiqui, A. A., Parveen, G., & Yar, M. S. (2014). Synthesis and characterization of quinazoline derivatives: search for hybrid molecule as diuretic and antihypertensive agents. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 29(5), 733-743.
- [96] Menpara, D., Nandha, K., Baluja, S., & Chanda, S. (2014). Antimicrobial activity of some quinazoline heterocycles. *World Journal of Pharmaceutical Sciences*, 860-865.
- [97] Rohini, R., Reddy, P. M., Shanker, K., Hu, A., & Ravinder, V. (2010). Synthesis of some new mono, bis-indolo [1, 2-c] quinazolines: evaluation of their antimicrobial studies. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21, 897-904.
- [98] Deshineni, R., Arya, C. G., Banothu, J., Velpula, R., & Chellamella, G. (2020). Synthesis, anticancer and antibacterial evaluation of novel 1, 3-disubstituted-1H-pyrazole-4-yl-methylene embedded fused thiazolo [2, 3-b] quinazolinones. *Chemical Data Collections*, 30, 100546.
- [99] Khelifi, I., Naret, T., Hamze, A., Bignon, J., Levaique, H., Alvarez, M. C. G., ... & Alami, M. (2019). N, N-bis-heteroaryl methylamines: Potent anti-mitotic and highly cytotoxic agents. *European journal of medicinal chemistry*, 168, 176-188.
- [100] OuYang, Y., Zou, W., Peng, L., Yang, Z., Tang, Q., Chen, M., ... & Zhu, W. (2018). Design, synthesis, antiproliferative activity and docking studies of quinazoline derivatives bearing 2, 3-dihydro-indole or 1, 2, 3, 4-tetrahydroquinoline as potential EGFR inhibitors. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 154, 29-43.
- [101] Sivakumar, M., Prabakaran, K., & Seenivasa Perumal, M. (2018). Base-mediated one-pot synthesis of 3, 4, 5, 6-tetrahydro-4-substituted benzo [h] quinazoline-2 (1 H)-thione derivatives and evaluation of their antioxidant activity. *Synthetic Communications*, 48(2), 197-207.
- [102] Dixit, A., Pathak, D., & Sharma, G. K. (2019). Synthesis, antibacterial and antioxidant activity of novel 12-(N-arylmethaniminyl) indolo [1, 2-c] quinazolines. *J. Res. Pharm*, 23(3), 584-595.

- [103] Kobayashi, N. (1999). Phthalocyanines. *Current opinion in solid state and materials science*, 4(4), 345-353.
- [104] BEKAROĞLU, Ö. (2014). History, development, and a new concept of phthalocyanines in Turkey. *Turkish Journal of Chemistry*, 38(6), 903-922.
- [105] Arslan, S. (2016). Phthalocyanines: Structure, synthesis, purification and applications. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 6(2/2), 188-197.
- [106] Aktas Kamiloglu, A., Direkel, S., Yalazan, H., Kantekin, H., & Acar, I. (2020). Octa-and tetra-substituted phthalocyanines with methoxyeugenol group: Synthesis, characterization and in vitro antimicrobial activity. *Journal of Coordination Chemistry*, 73(7), 1177-1190.
- [107] Zhou, X. Q. Meng, L. B., Huang, Q., Li, J., Zheng, K., Zhang, F. L., ... & Xue, J. P. (2015). Synthesis and in vitro anticancer activity of zinc (II) phthalocyanines conjugated with coumarin derivatives for dual photodynamic and chemotherapy. *ChemMedChem*, 10(2), 304-311.
- [108] Solğun, D. G., Özdemir, S., DüNDAR, A., & Ağırtaş, M. S. (2024). Several biological properties and synthesis of 2-(4-methylthiazol-5-yl) ethoxy substitute zinc phthalocyanine. *Applied Organometallic Chemistry*, 38(1), e7324.
- [109] Korkut, S. E., Ahmetali, E., Bilgi, M., Karataş, Ö., Yerli, Y., Peksel, A., & Şener, M. K. (2021). Synthesis and antioxidant activity of zinc (II) phthalocyanine tetranitroxide. *Polyhedron*, 197, 115045.
- [110] Openda, Y. I., Babu, B., & Nyokong, T. (2022). Novel cationic-chalcone phthalocyanines for photodynamic therapy eradication of *S. aureus* and *E. coli* bacterial biofilms and MCF-7 breast cancer. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 38, 102863.
- [111] Elsharif, A. M., Youssef, T. E., Al-Jameel, S. S., Mohamed, H. H., Ansari, M. A., Rehman, S., & Akhtar, S. (2019). Synthesis of an Activatable Tetra-Substituted Nickel Phthalocyanines-4 (3H)-quinazolinone Conjugate and Its Antibacterial Activity. *Advances in Pharmacological and Pharmaceutical Sciences*, 2019(1), 5964687.
- [112] Rennie, C. C., & Edkins, R. M. (2022). Targeted cancer phototherapy using phthalocyanine-anticancer drug conjugates. *Dalton Transactions*, 51(35), 13157-13175.
- [113] Youssef, T. E., Alhamed, Y. A., AL-Sharani, S., & Ali, K. A. (2014). Antitumor activity of tetra-substituted zinc phthalocyanines containing 4 (3H)-quinazolinone derivatives. *Revista de Chimie (Bucharest)*, 65, 560-564.

- [114] Baran, A., Karakilic, E., Özlem, F. A. İ. Z., & Furkan, Ö. Z. E. N. (2020). *Synthesis of chalcone-containing zinc and cobalt metallophthalocyanines; investigation of their photochemical, DPPH radical scavenging and metal chelating characters.*
- [115] Apalkov, V. M., & Chakraborty, T. (2002). Interaction of a quantum dot with an incompressible two-dimensional electron gas. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(3), 289-293.
- [116] Frecker, T., Bailey, D., Arzeta-Ferrer, X., McBride, J., & Rosenthal, S. J. (2015). Quantum dots and their application in lighting, displays, and biology. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(1), R3019.
- [117] Chandrasekaran, V., Tessier, M. D., Dupont, D., Geiregat, P., Hens, Z., & Brainis, E. (2017). Nearly blinking-free, high-purity single-photon emission by colloidal InP/ZnSe quantum dots. *Nano Letters*, 17(10), 6104-6109.
- [118] Cao, H., Ma, J., Huang, L., Qin, H., Meng, R., Li, Y., & Peng, X. (2016). Design and synthesis of antiblinking and antibleaching quantum dots in multiple colors via wave function confinement. *Journal of the American Chemical Society*, 138(48), 15727-15735.
- [119] Liu, P. (2022). Quantum dots in biomedical: introduction, synthesis, and applications. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 11, 49-57.
- [120] Wu, X., Zhou, J., Duda, A., Yan, Y., Teeter, G., Asher, S., ... & Noufi, R. (2007). Phase control of Cu_xTe film and its effects on CdS/CdTe solar cell. *Thin Solid Films*, 515(15), 5798-5803.
- [121] Zengin, G., Seker, U. O. S., Sarikaya, M., Tamerler, C., & Demir, H. V. (2009, October). Quantum dot emitters integrated with smart peptides. In *2009 IEEE LEOS Annual Meeting Conference Proceedings (pp. 88-89)*. IEEE.
- [122] Veldhorst, M., Hwang, J. C. C., Yang, C. H., Leenstra, A. W., de Ronde, B., Dehollain, J. P., ... & Dzurak, A. S. (2014). An addressable quantum dot qubit with fault-tolerant control-fidelity. *Nature nanotechnology*, 9(12), 981-985.
- [123] Kano, S., Azuma, Y., Maeda, K., Tanaka, D., Sakamoto, M., Teranishi, T., ... & Majima, Y. (2012). Ideal discrete energy levels in synthesized Au nanoparticles for chemically assembled single-electron transistors. *ACS nano*, 6(11), 9972-9977.
- [124] Tian, L., Rabl, P., Blatt, R., & Zoller, P. (2004). Interfacing quantum-optical and solid-state qubits. *Physical review letters*, 92(24), 247902.

- [125] Semonin, O. E., Luther, J. M., Choi, S., Chen, H. Y., Gao, J., Nozik, A. J., & Beard, M. C. (2011). Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell. *Science*, 334(6062), 1530-1533.
- [126] Nozik, A. J. (2010). Nanoscience and nanostructures for photovoltaics and solar fuels. *Nano letters*, 10(8), 2735-2741.
- [127] Lin, C. C., Chen, H. C., Tsai, Y. L., Han, H. V., Shih, H. S., Chang, Y. A., ... & Yu, P. (2012). Highly efficient CdS-quantum-dot-sensitized GaAs solar cells. *Optics express*, 20(S2), A319-A326.
- [128] Thabet, A., Abdelhady, S., & Mobarak, Y. (2020). Design modern structure for heterojunction quantum dot solar cells. *International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE)*, 10(3), 2918-2925.
- [129] Han, H. V., Lin, C. C., Tsai, Y. L., Chen, H. C., Chen, K. J., Yeh, Y. L., ... & Yu, P. (2014). A highly efficient hybrid GaAs solar cell based on colloidal-quantum-dot-sensitization. *Scientific reports*, 4(1), 5734.
- [130] Liu, F., Dong, Q., Wong, M. K., Djurišić, A. B., Ng, A., Ren, Z., ... & Dai, J. (2016). Is excess PbI₂ beneficial for perovskite solar cell performance?. *Advanced Energy Materials*, 6(7), 1502206.
- [131] Blachowicz, T., & Ehrmann, A. (2020). Recent developments of solar cells from PbS colloidal quantum dots. *Applied Sciences*, 10(5), 1743.
- [132] Kamat, P. V. (2013). Quantum dot solar cells. The next big thing in photovoltaics. *The journal of physical chemistry letters*, 4(6), 908-918.
- [133] Wang, J., Vennerberg, D., & Lin, Z. (2011). Quantum dot sensitized solar cells. *Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing*, 1(2), 155-171.
- [134] Honsberg, C. B., Bremner, S., Lee, J., Bailey, A., & Dahal, S. (2011, June). Hybrid advanced concept solar cells. In *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (pp. 001903-001906)*. IEEE.
- [135] Ramanarayanan, R., Ummer, F. C., & Swaminathan, S. (2020). Exploring dynamics of resonance energy transfer in hybrid Quantum Dot Sensitized Solar Cells (QDSSC). *Materials Research Express*, 7(2), 025517.
- [136] Li, X. (2024). Applications of ZnSe quantum dots for solar energy harvesting. In *E3S Web of Conferences (Vol. 520, p. 03024)*. EDP Sciences.
- [137] Van Sark, W. G. J. H. M., Meijerink, A., & Schropp, R. E. (2010). Nanoparticles for solar spectrum conversion. In *Nanotechnology for Photovoltaics (pp. 369-408)*. CRC Press.
- [138] Murdock, H. E., Gibb, D., Andre, T., Sawin, J. L., Brown, A., Rinalder, L., ... & Brumer, L. (2021). *Renewables 2021-global status report*.

- [139] Chu, S., Cui, Y., & Liu, N. (2017). The path towards sustainable energy. *Nature materials*, 16(1), 16-22.
- [140] Irena, R. E. S. (2020). *International renewable energy agency*. Abu Dhabi, 2020.
- [141] Ahn, Y. J., Ji, S. G., & Kim, J. Y. (2021). Monolithic all-perovskite tandem solar cells: recent progress and challenges. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 58, 399-413.
- [142] www.nrel.gov/research/re-photovoltaics.html.
- [143] Kamat, P. V. (2008). Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(48), 18737-18753.
- [144] Alivisatos, A. P. (1996). Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *science*, 271(5251), 933-937.
- [145] Brus, L. E. (1984). Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of chemical physics*, 80(9), 4403-4409.
- [146] Pris, A. D., Utturkar, Y., Surman, C., Morris, W. G., Vert, A., Zalyubovskiy, S., ... & Potyrailo, R. A. (2012). Towards high-speed imaging of infrared photons with bio-inspired nanoarchitectures. *Nature Photonics*, 6(3), 195-200.
- [147] Nozik, A. J. (2002). Quantum dot solar cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1-2), 115-120.
- [148] Alivisatos, A. P. (1996). Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *science*, 271(5251), 933-937.
- [149] Krebs, F. C. (2009). Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar energy materials and solar cells*, 93(4), 394-412.
- [150] Søndergaard, R., Hösel, M., Angmo, D., Larsen-Olsen, T. T., & Krebs, F. C. (2012). Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials today*, 15(1-2), 36-49.
- [151] Jeon, N. J., Noh, J. H., Yang, W. S., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., & Seok, S. I. (2015). Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 517(7535), 476-480.
- [152] Sze, S. M., Li, Y., & Ng, K. K. (2021). *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & sons.

- [153] Ohring, M. (2002). Materials science of thin films: *Deposition and structure (2nd ed.)*. Academic Press.
- [154] Peumans, P., Yakimov, A., & Forrest, S. R. (2003). Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(7), 3693-3723.
- [155] Hodes, G. (2002). Chemical solution deposition of semiconductor films. CRC press.
- [156] Lee, T. D., & Ebong, A. U. (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1286-1297.
- [157] Bang, J. H., & Kamat, P. V. (2009). Quantum dot sensitized solar cells. A tale of two semiconductor nanocrystals: CdSe and CdTe. *ACS nano*, 3(6), 1467-1476.
- [158] Wong, M. Y., & Leung, L. M. (2017). Phenothiazine-oxadiazole push-pull fluorophores: Combining high quantum efficiency, excellent electrochemical stability and facile functionalization. *Dyes and Pigments*, 145, 542-549.
- [159] Gupta, R., & Chaudhary, R. P. (2013). X-ray, NMR and DFT studies on benzo [h] thiazolo [2, 3-b] quinazoline derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 1049, 189-197.
- [160] Mulugeta, D. (2022). A review of synthesis methods of chalcones, flavonoids, and coumarins. *Science journal of Chemistry*, 10, 41-52.
- [161] Güleç, Ö., Arslan, M., Gencer, N., Ergun, A., Bilen, C., & Arslan, O. (2017). Synthesis and carbonic anhydrase inhibitory properties of new spiroindoline-substituted sulphonamide compounds. *Archives of physiology and biochemistry*, 123(5), 306-312.
- [162] Güleç, Ö. (2017). *Spiroindolin Sübstitüe Sülfonamit Türevi Bileşiklerin Sentezi* [Yüksek Lisans Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [163] Elibol, E., & Demirci, T. (2021). Performance analysis of hybrid quantum dots sensitized solar cells consisting of CdS/CdX (X= Se, Te, SeTe) QD and bromophenol blue dye. *Optical Materials*, 122, 111785.
- [164] Demirci, T. (2025). Innovative CuLaSe₂ and ZnCuLaSe₂ quantum dots: advancing quantum dot sensitized solar cell applications. *Applied Physics A*, 131(5), 344.
- [165] Grätzel, M. (2005). Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic chemistry*, 44(20), 6841-6851.

- [166] Kubo, W., Kambe, S., Nakade, S., Kitamura, T., Hanabusa, K., Wada, Y., & Yanagida, S. (2003). Photocurrent-determining processes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using ionic gel electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(18), 4374-4381.
- [167] Kambe, S., Murakoshi, K., Kitamura, T., Wada, Y., Yanagida, S., Kominami, H., & Kera, Y. (2000). Mesoporous electrodes having tight agglomeration of single-phase anatase TiO₂ nanocrystallites: application to dye-sensitized solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 61(4), 427-441.
- [168] Jara, D. H., Yoon, S. J., Stamplecoskie, K. G., & Kamat, P. V. (2014). Size-dependent photovoltaic performance of CuInS₂ quantum dot-sensitized solar cells. *Chemistry of Materials*, 26(24), 7221-7228.
- [169] Hodes, G. (2008). Comparison of dye-and semiconductor-sensitized porous nanocrystalline liquid junction solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(46), 17778-17787.
- [170] O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *nature*, 353(6346), 737-740.
- [171] Moon, S., Kim, K., Kim, Y., Heo, J., & Lee, J. (2016). Highly efficient single-junction GaAs thin-film solar cell on flexible substrate. *Scientific reports*, 6(1), 30107.
- [172] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6595-6663.
- [173] Nozik, A. J., & Mićić, O. I. (2017). Quantum Dots and Quantum Dot Arrays: Synthesis, Optical Properties, Photogenerated Carrier Dynamics, Multiple Exciton Generation, and Applications to Solar Photon Conversion. *In Nanocrystal Quantum Dots* (pp. 311-368). CRC Press.
- [174] Sudhagar, P., Juárez-Pérez, E. J., Kang, Y. S., & Mora-Seró, I. (2014). Quantum dot-sensitized solar cells. *Low-cost Nanomaterials: Toward Greener and More Efficient Energy Applications*, 89-136.
- [175] Elibol, E. (2021). Charge recombination suppressed CdSeS/CdSe/ZnS QDSSC design. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 49(2), 175-187.
- [176] Wang, H., Luan, C., Xu, X., Kershaw, S. V., & Rogach, A. L. (2012). In situ versus ex situ assembly of aqueous-based thioacid capped CdSe nanocrystals within mesoporous TiO₂ films for quantum dot sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1), 484-489.
- [177] Yang, J., & Zhong, X. (2016). CdTe based quantum dot sensitized solar cells with efficiency exceeding 7% fabricated from quantum dots prepared in aqueous media. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(42), 16553-16561.

- [178] Lee, Y. L., & Lo, Y. S. (2009). Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe. *Advanced Functional Materials*, 19(4), 604-609.
- [179] Robel, I., Subramanian, V., Kuno, M., & Kamat, P. V. (2006). Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films. *Journal of the American Chemical Society*, 128(7), 2385-2393.
- [180] Song, X., Wang, M., Deng, J., Yang, Z., Ran, C., Zhang, X., & Yao, X. (2013). One-step preparation and assembly of aqueous colloidal CdS_xSe_{1-x} nanocrystals within mesoporous TiO₂ films for quantum dot-sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 5(11), 5139-5148.
- [181] Plass, R., Pelet, S., Krueger, J., Grätzel, M., & Bach, U. (2002). Quantum dot sensitization of organic-inorganic hybrid solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(31), 7578-7580.
- [182] Shalom, M., Dor, S., Ruhle, S., Grinis, L., & Zaban, A. (2009). Core/CdS quantum dot/shell mesoporous solar cells with improved stability and efficiency using an amorphous TiO₂ coating. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(9), 3895-3898.
- [183] Barea, E. M., Shalom, M., Giménez, S., Hod, I., Mora-Seró, I., Zaban, A., & Bisquert, J. (2010). Design of injection and recombination in quantum dot sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(19), 6834-6839.
- [184] Tachibana, Y., Akiyama, H. Y., Ohtsuka, Y., Torimoto, T., & Kuwabata, S. (2007). CdS quantum dots sensitized TiO₂ sandwich type photoelectrochemical solar cells. *Chemistry Letters*, 36(1), 88-89.
- [185] Tvrdy, K., Frantsuzov, P. A., & Kamat, P. V. (2011). Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(1), 29-34.

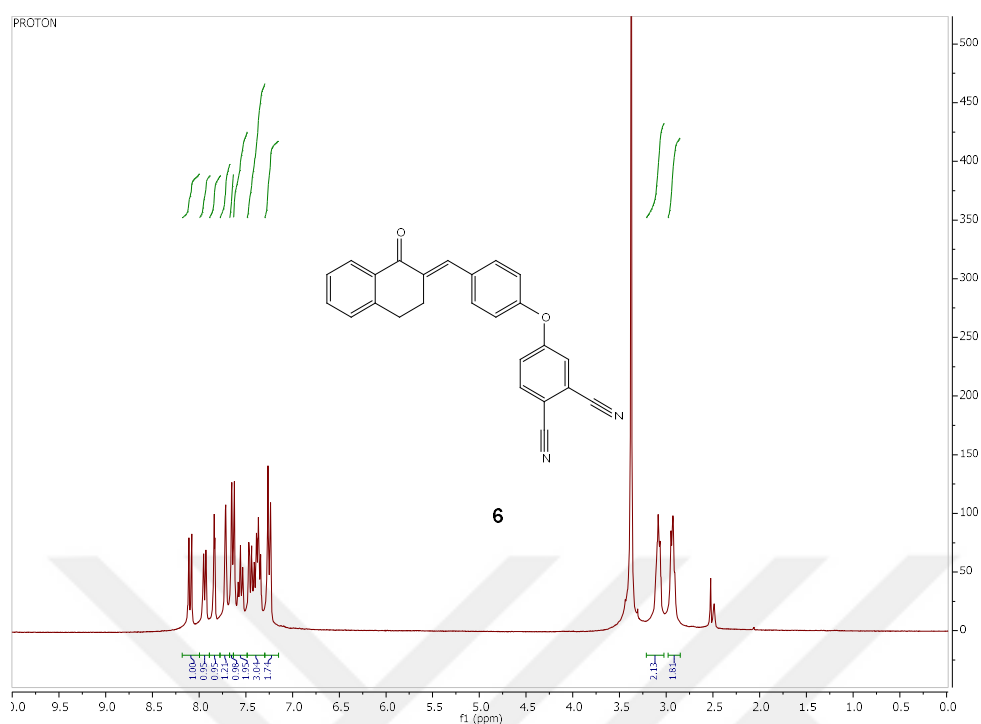


EKLER

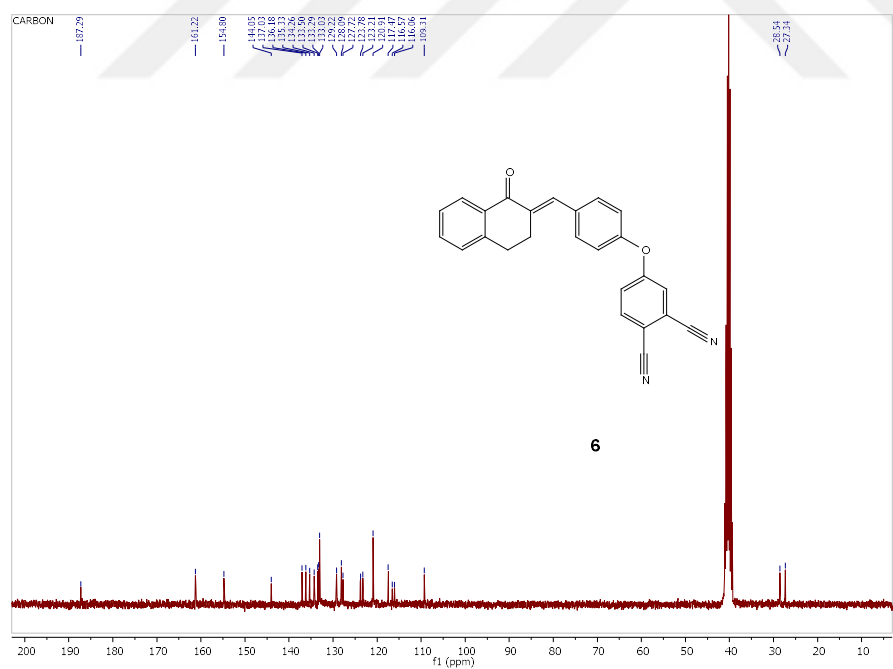
EK A. Spektrumlar.



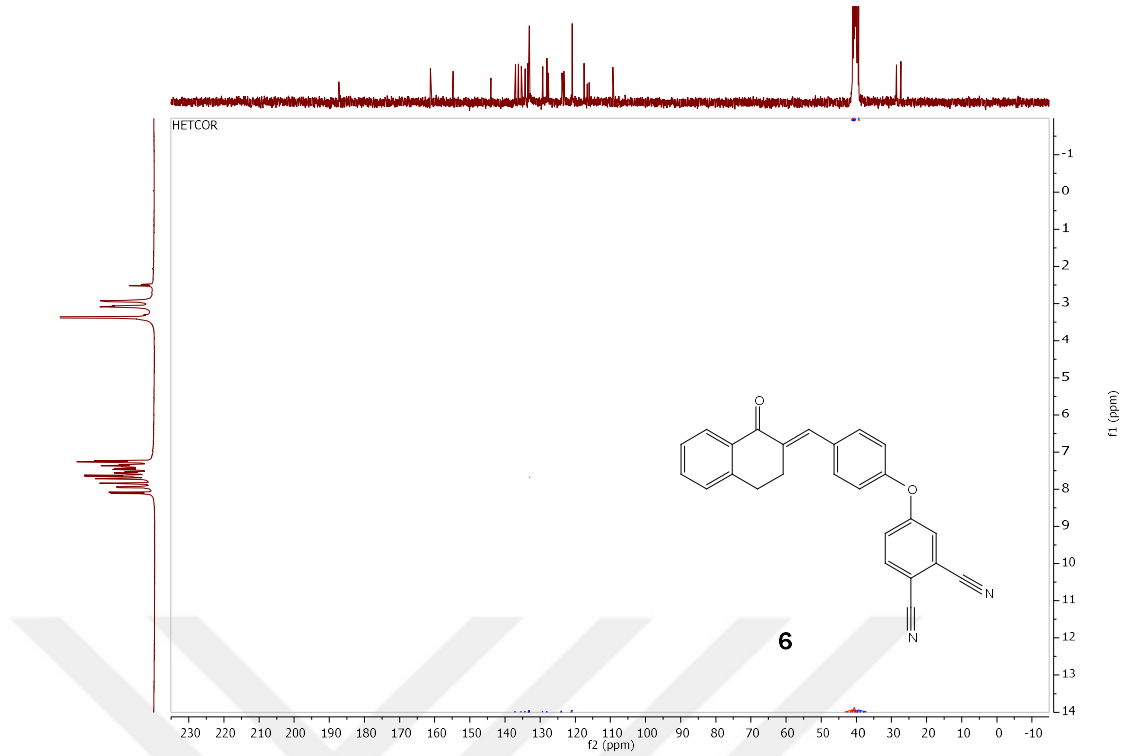
EK A



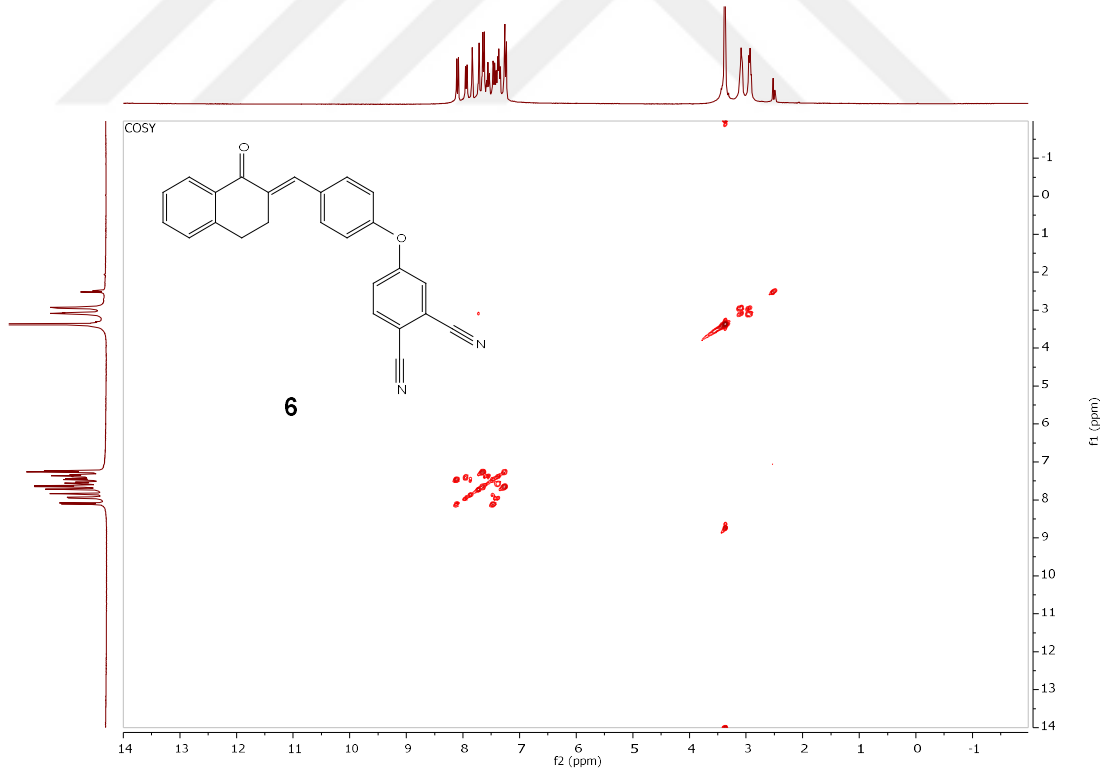
EK A.1. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril bileşığının ¹H NMR Spektrumu.



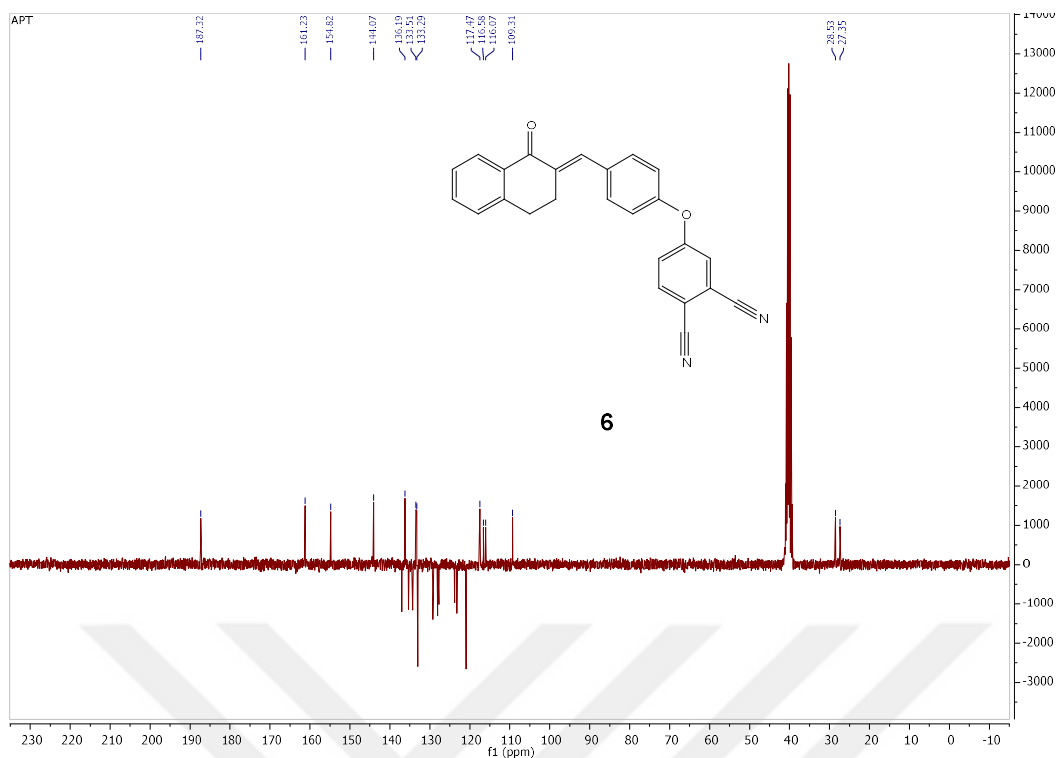
EK A.2. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril bileşığının ¹³C NMR Spektrumu.



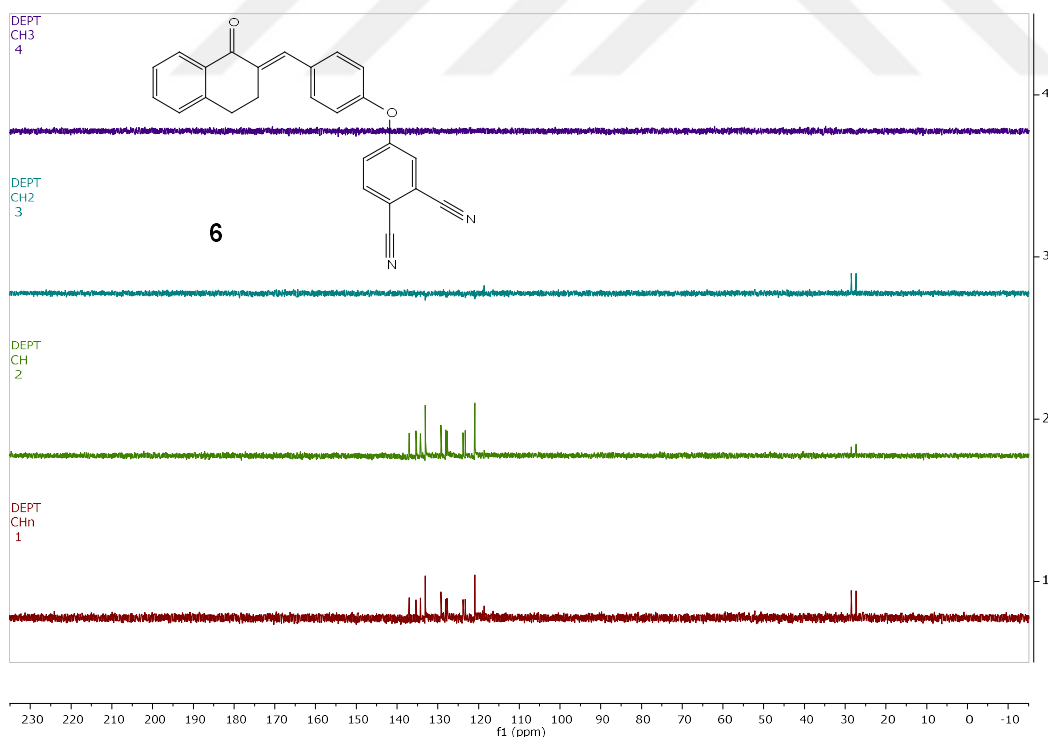
EK A.3. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiminin HETCOR NMR Spektrumu.



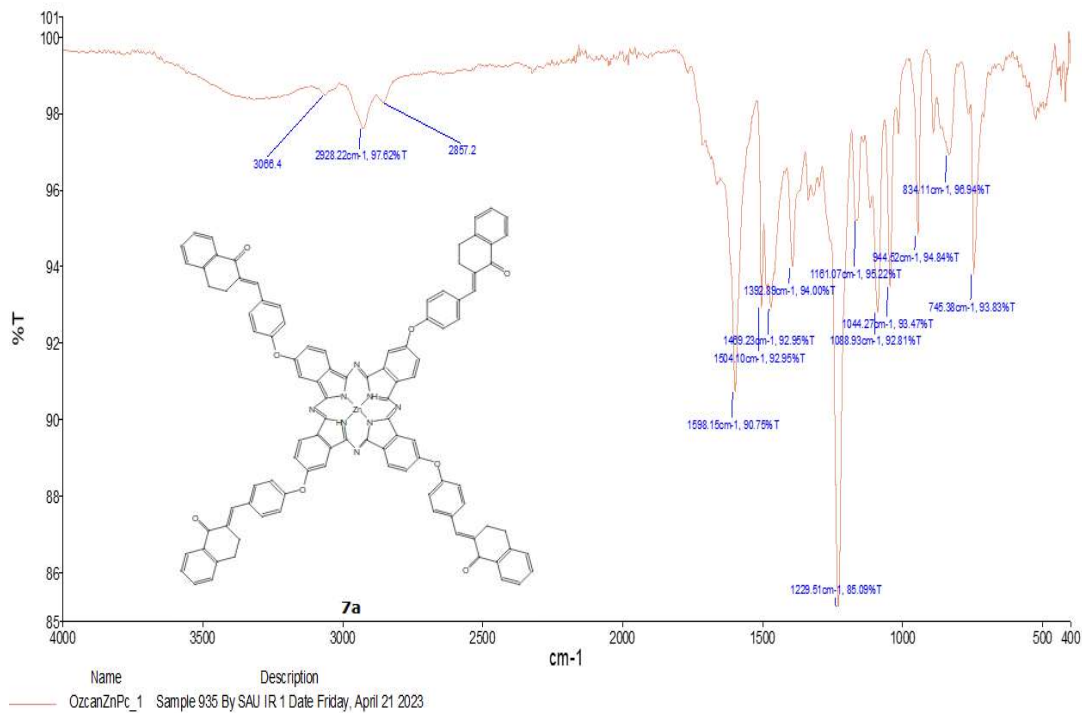
EK A.4. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril bileşiminin COSY NMR Spektrumu.



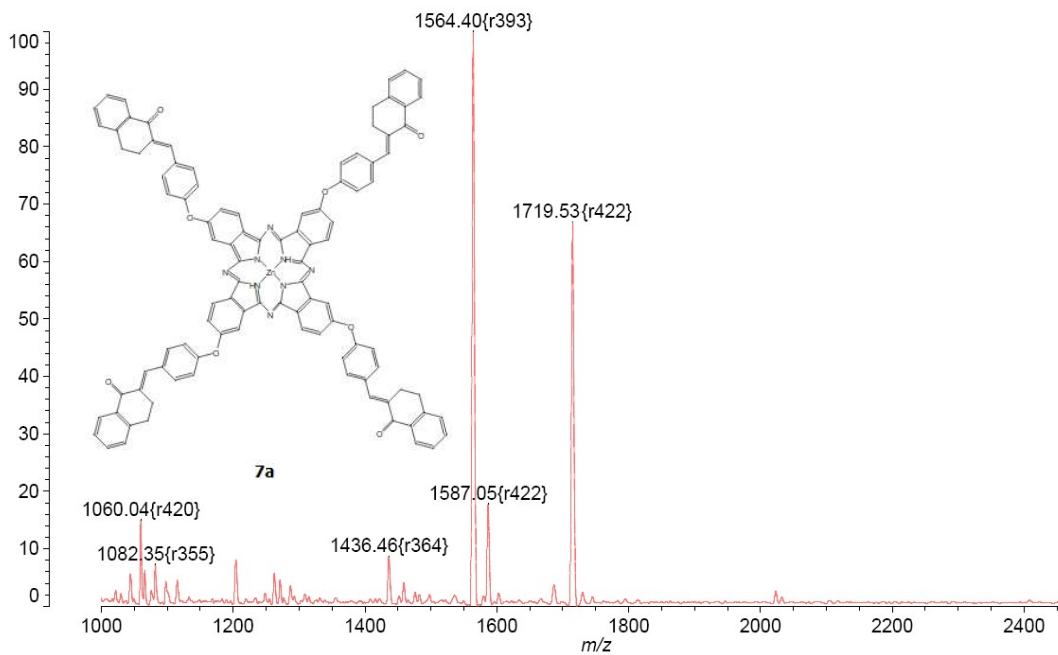
EK A.5. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril bileşığının APT NMR Spektrumu.



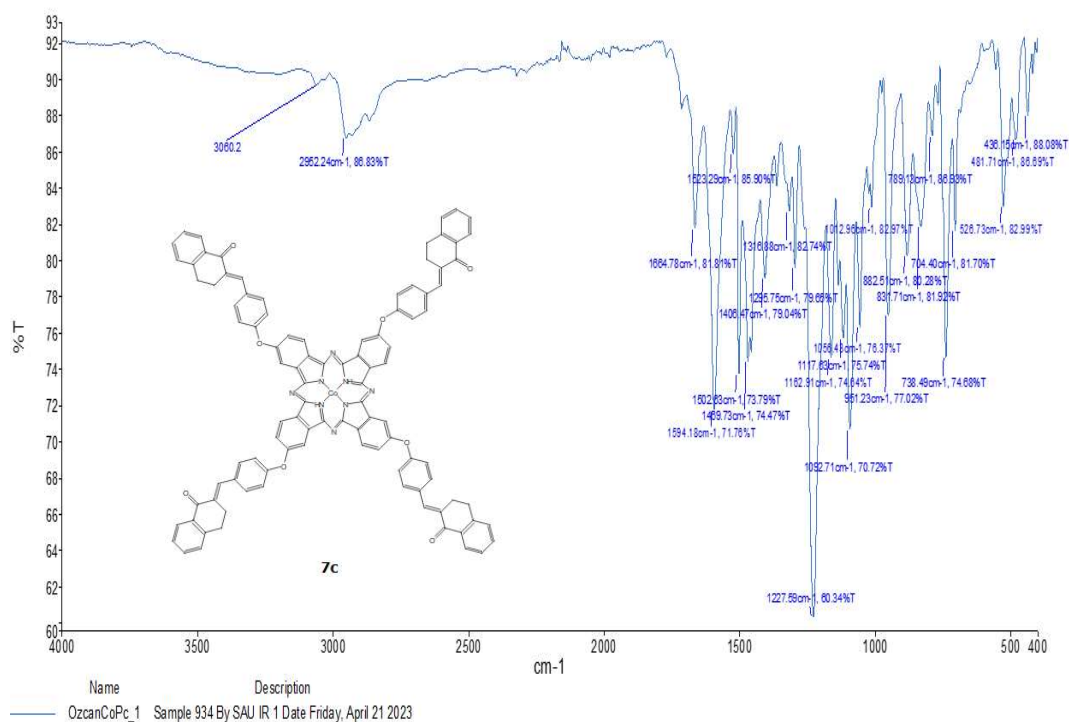
EK A.6. (E)-4-(4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)-iliden)metil)fenoksi)ftalonitril bileşığının DEPT NMR Spektrumu.



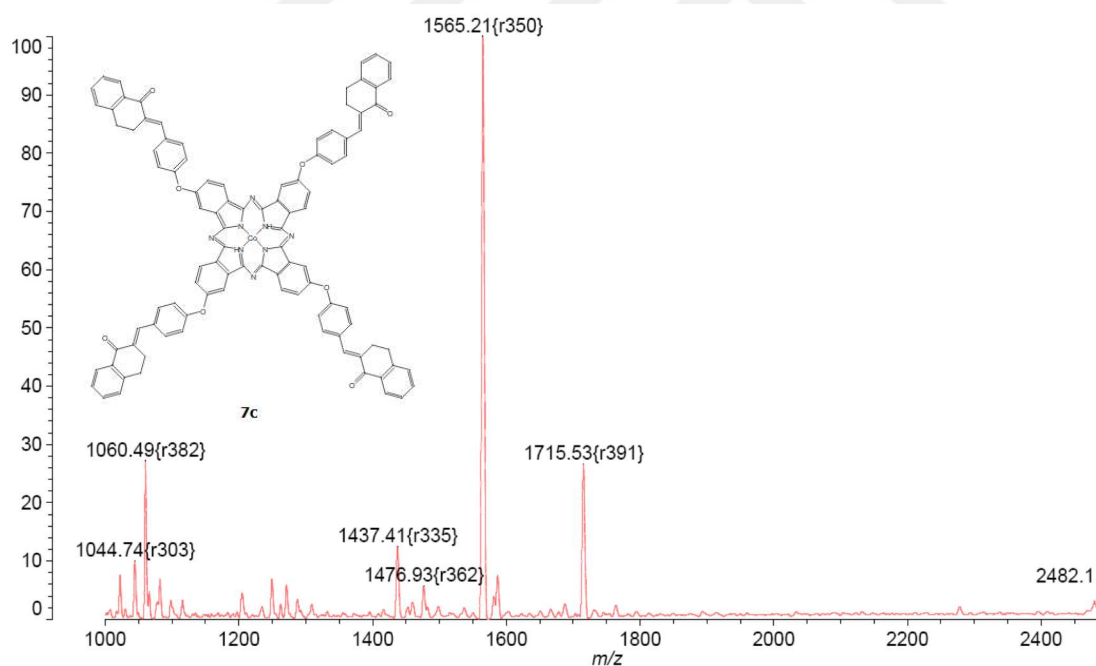
EK A.9. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H) iliden)metil)fenol] ftalosiyaniyat çinko (II) bileşiginin FT-IR Spektrumu.



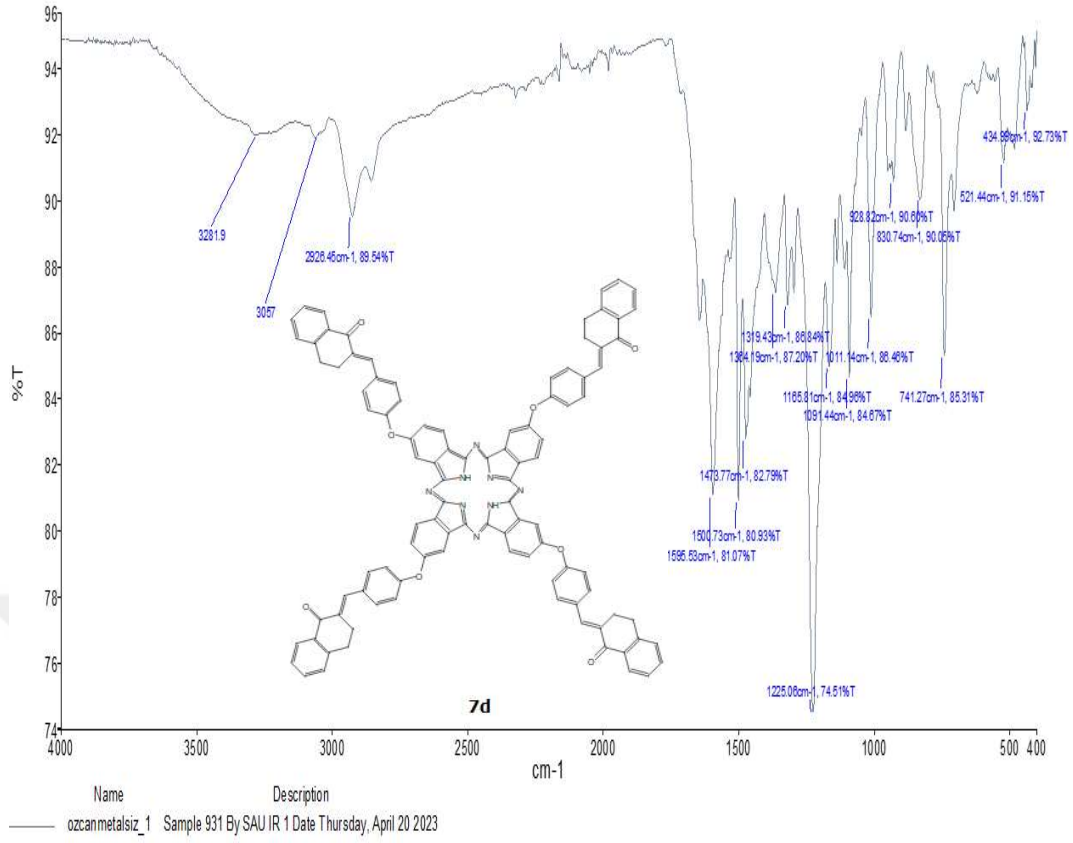
EK A.10. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H) iliden)metil)fenol] ftalosiyaniyat çinko (II) bileşiginin MALDI TOF Spektrumu.



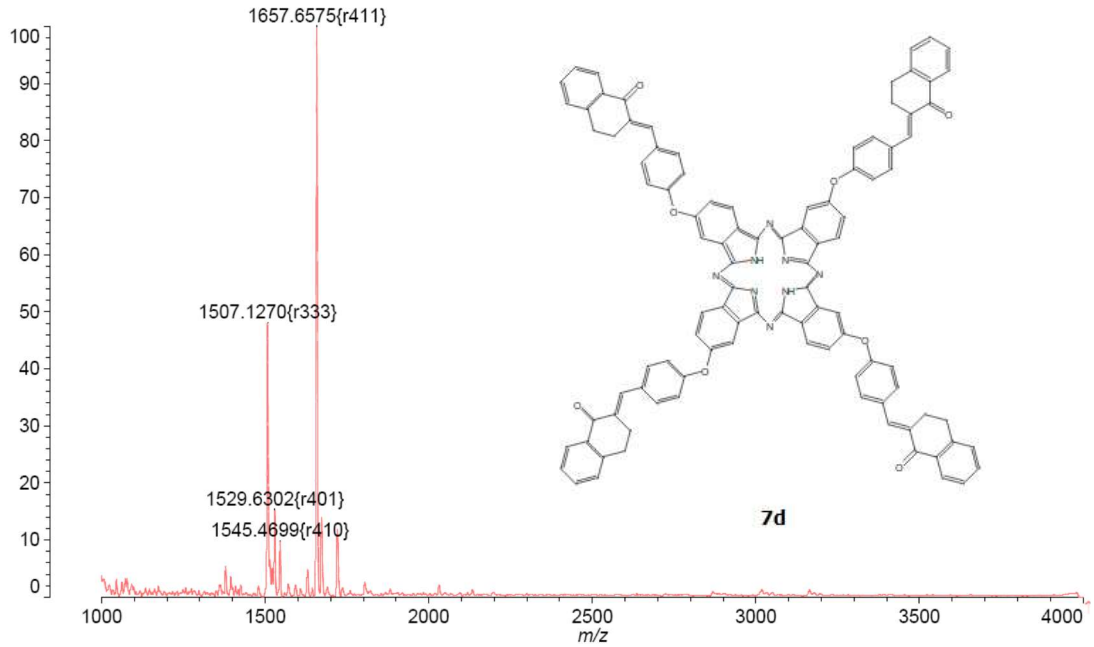
EK A.13. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)iliden)metil)fenol] ftalosiyeninat kobalt (II) bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



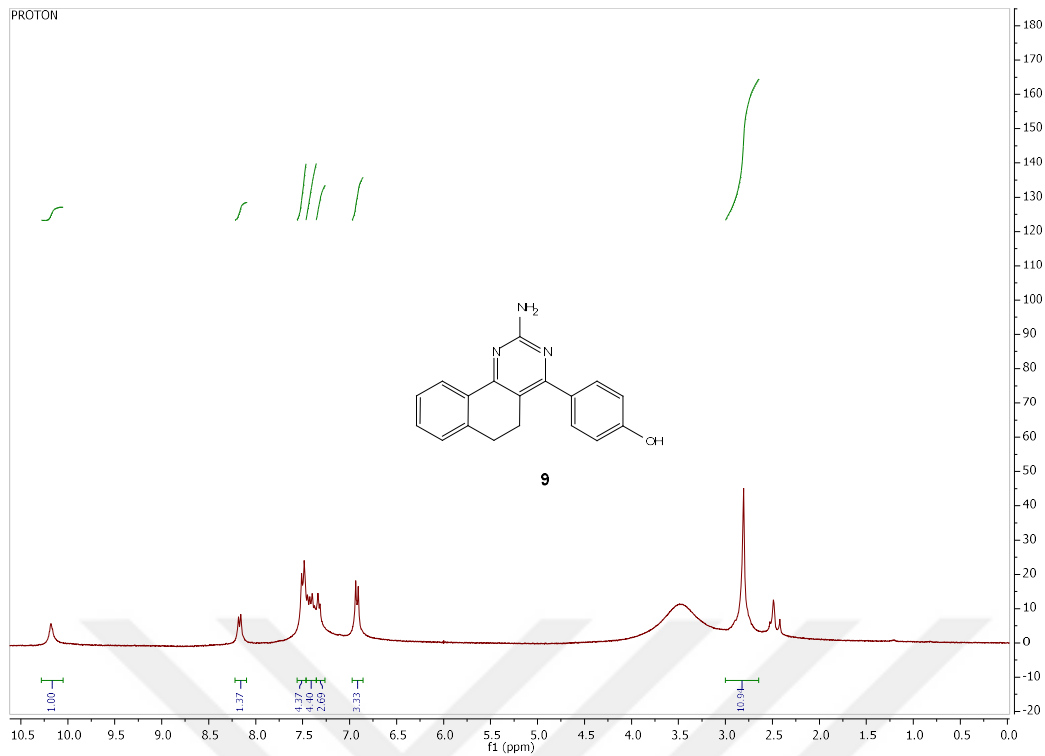
EK A.14. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H)iliden)metil)fenol] ftalosiyeninat kobalt (II) bileşiğinin MALDI TOF Spektrumu.



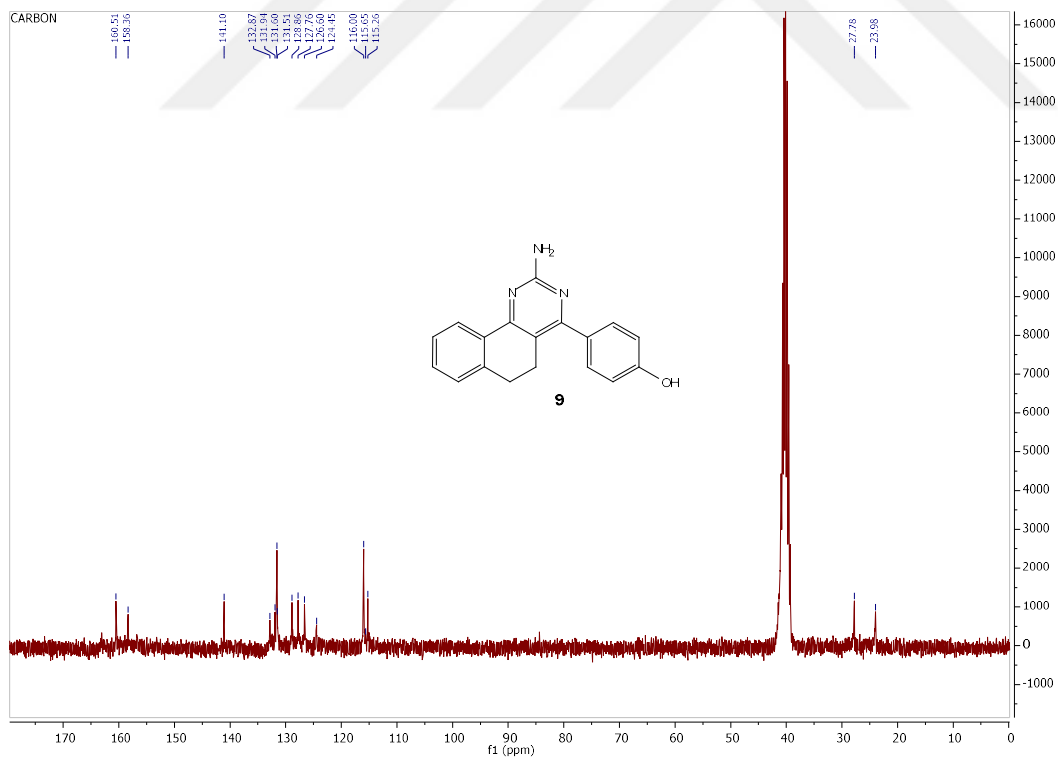
EK A.15. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H) iliden)metil)fenol] ftalosiyaniyat bileşığının FT-IR Spektrumu.



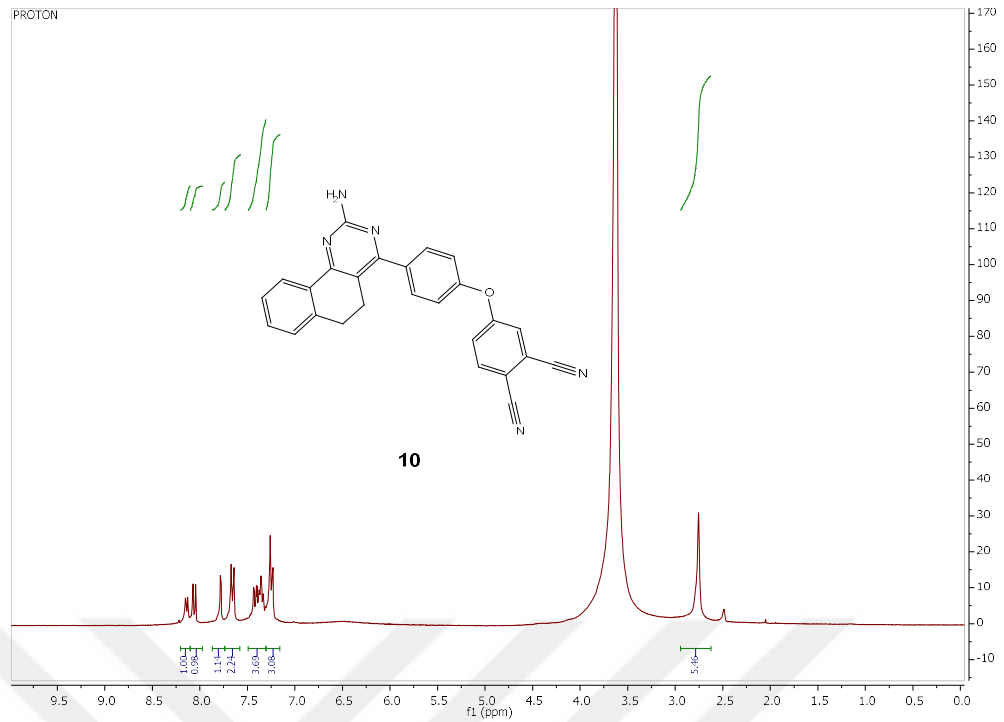
EK A.16. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-((1-okso-3,4-dihidronaftalen-2(1H) iliden)metil)fenol] ftalosiyaniyat bileşığının MALDI TOF Spektrumu.



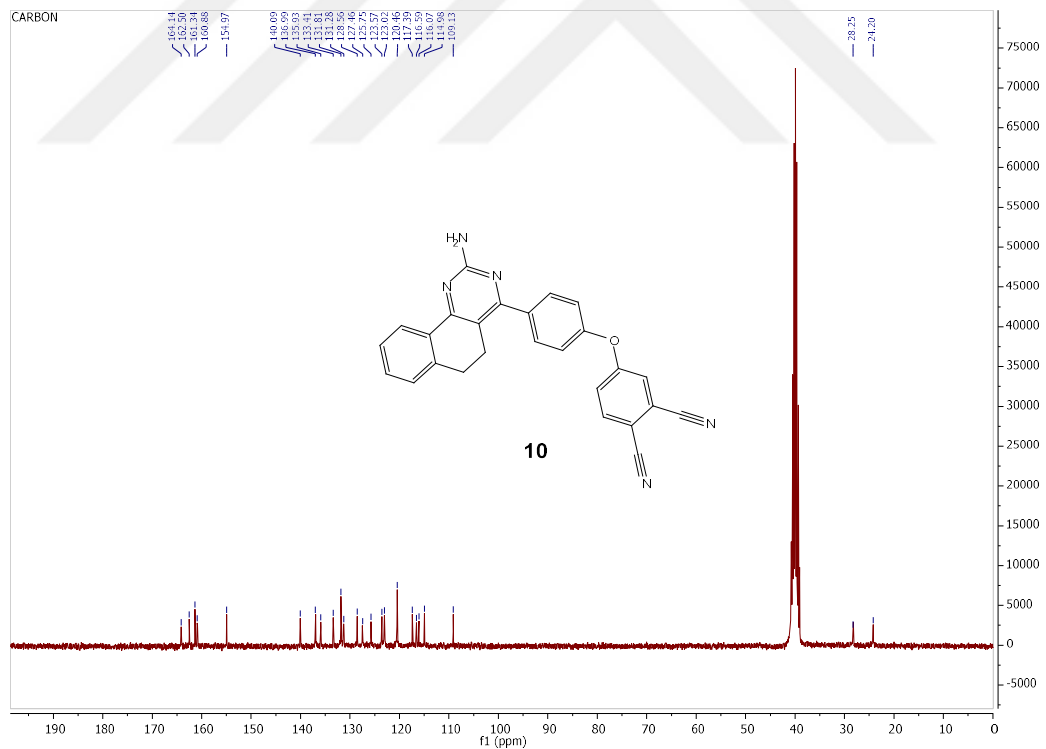
EK A.17. 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



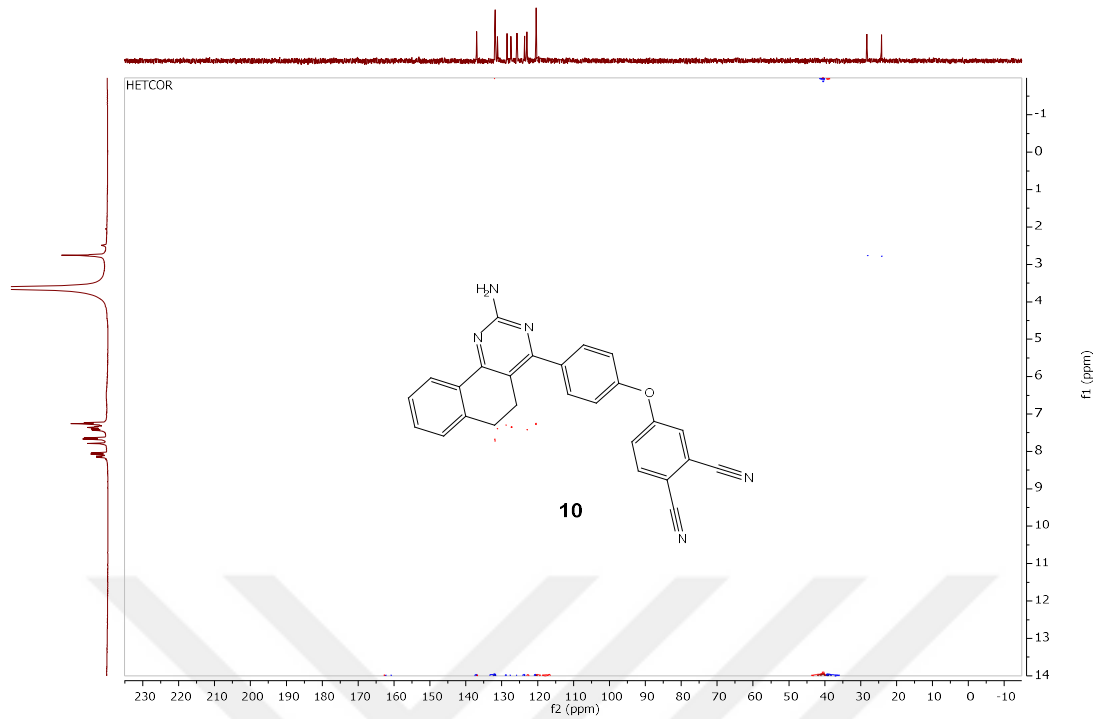
EK A.18. 4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.



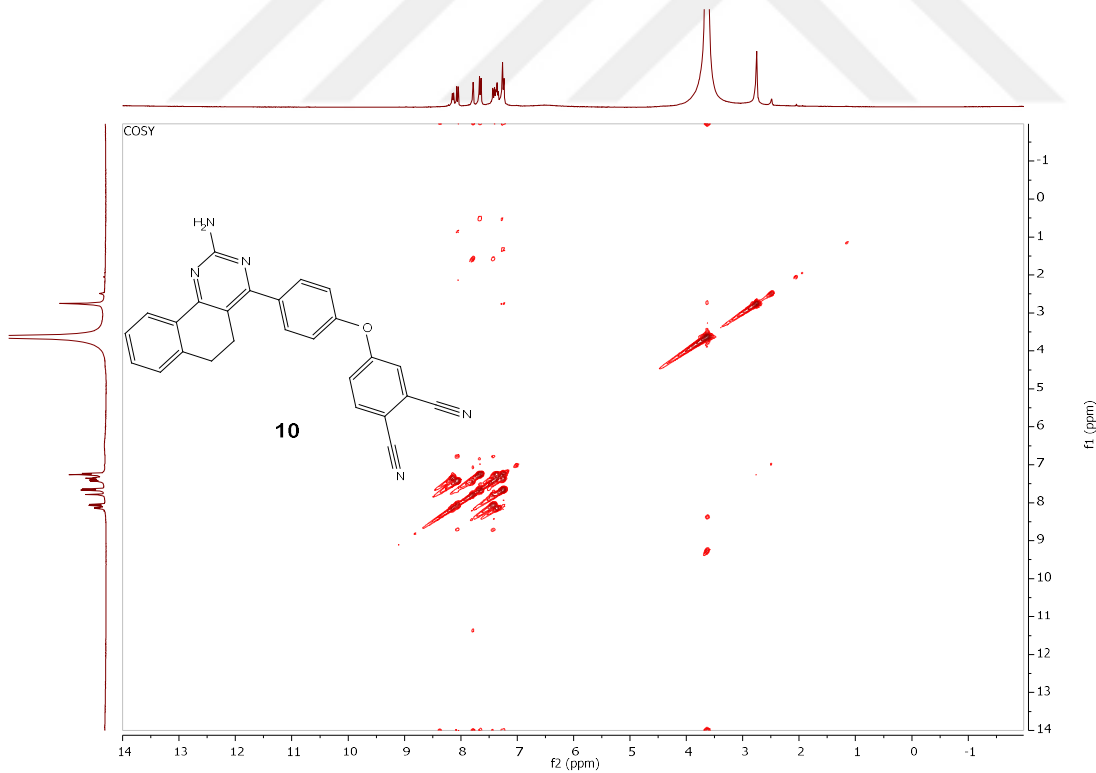
EK A.19. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşiginin ^1H NMR Spektrumu.



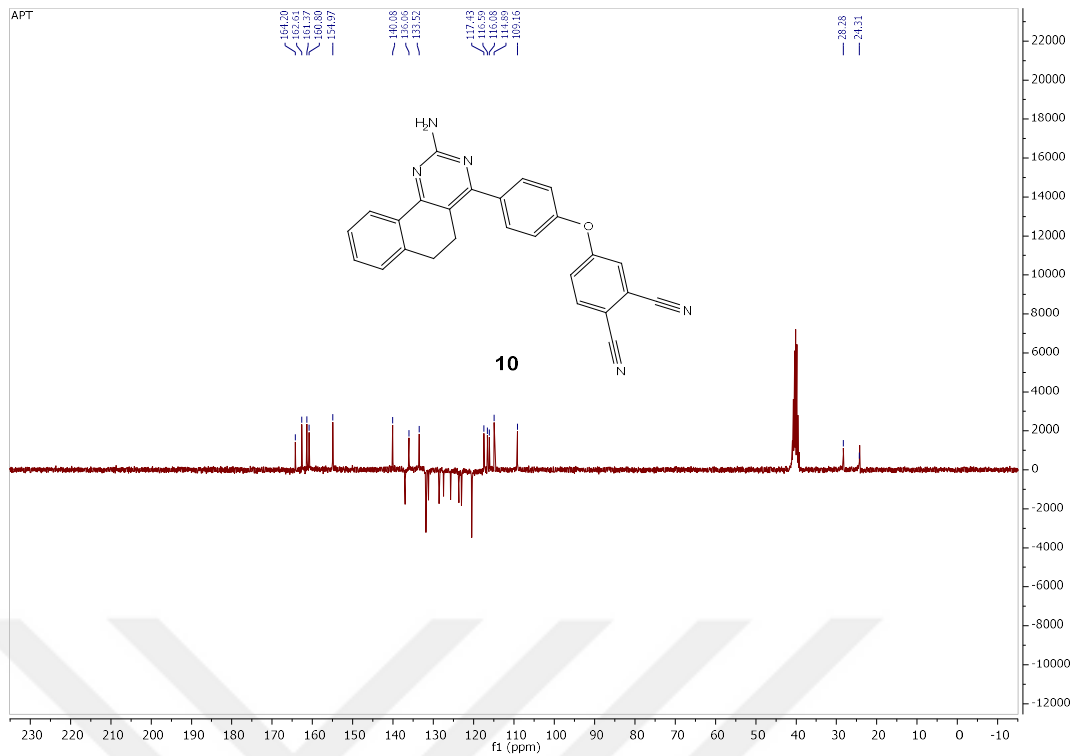
EK A.20. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşiginin ^{13}C NMR Spektrumu.



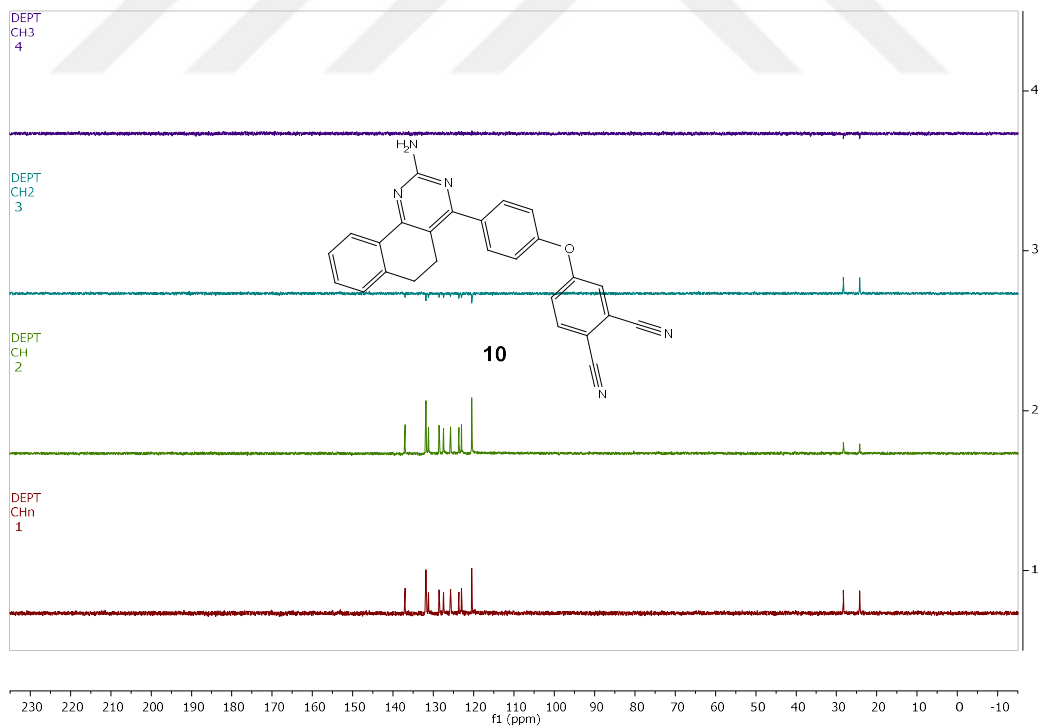
EK A.21. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşığının HETCOR NMR Spektrumu.



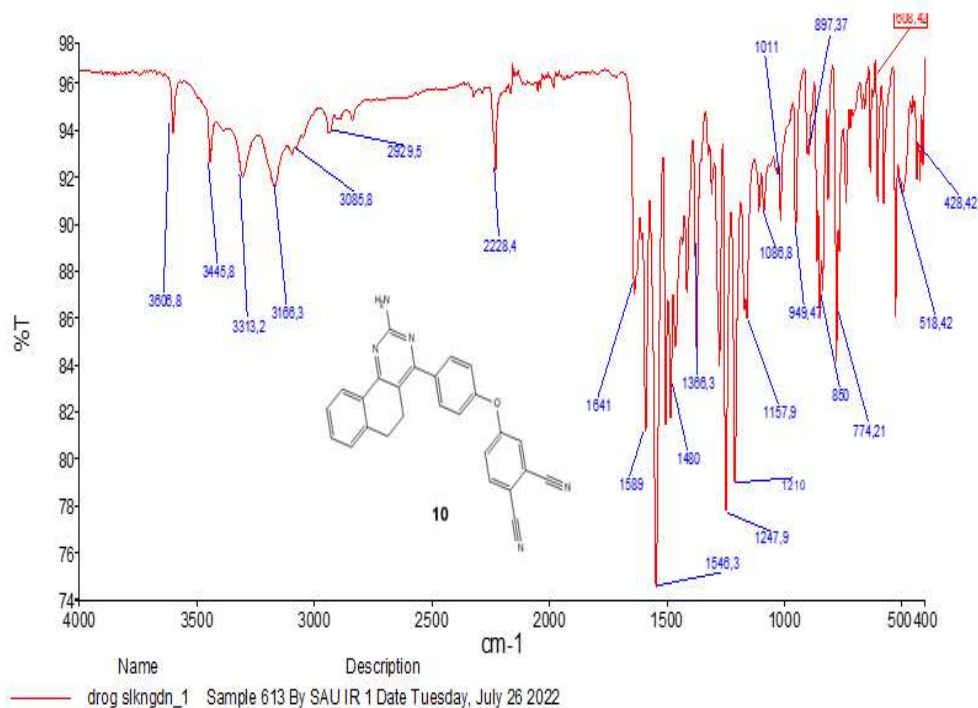
EK A.22. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşığının COSY NMR Spektrumu.



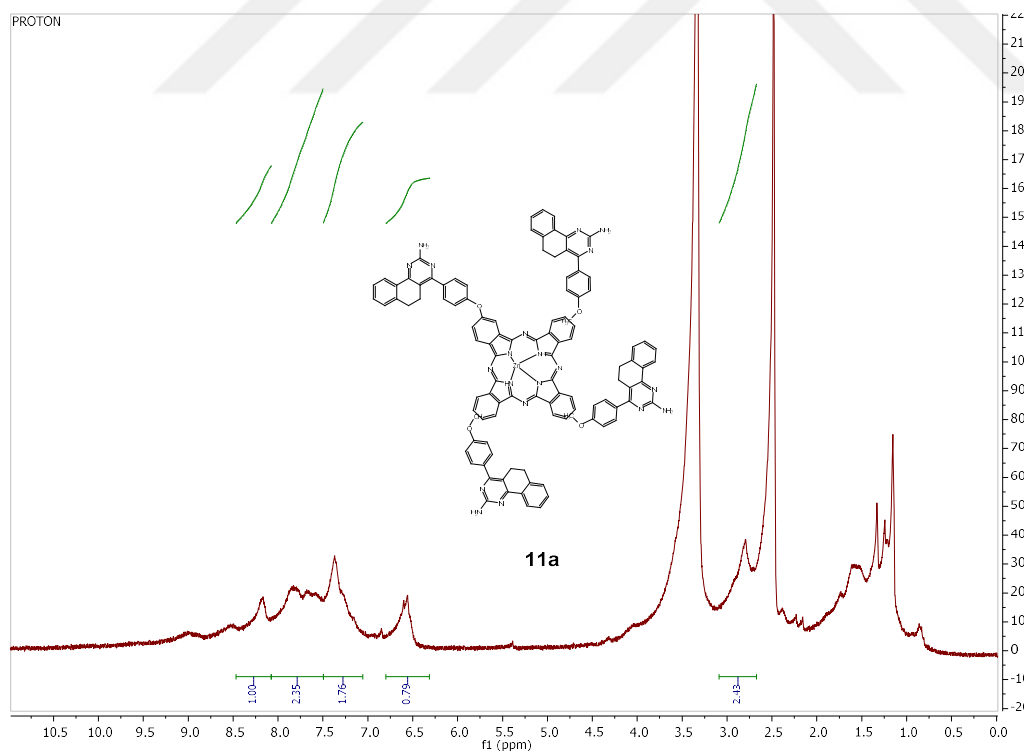
EK A.23. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşığının APT NMR Spektrumu.



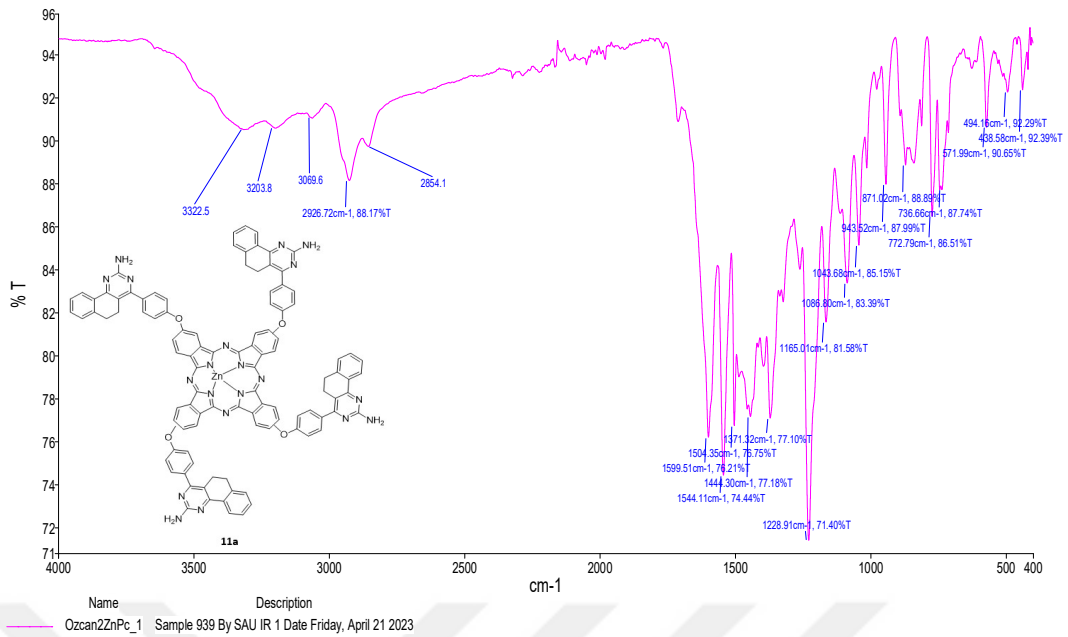
EK A.24. 4-(4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşığının DEPT NMR Spektrumu.



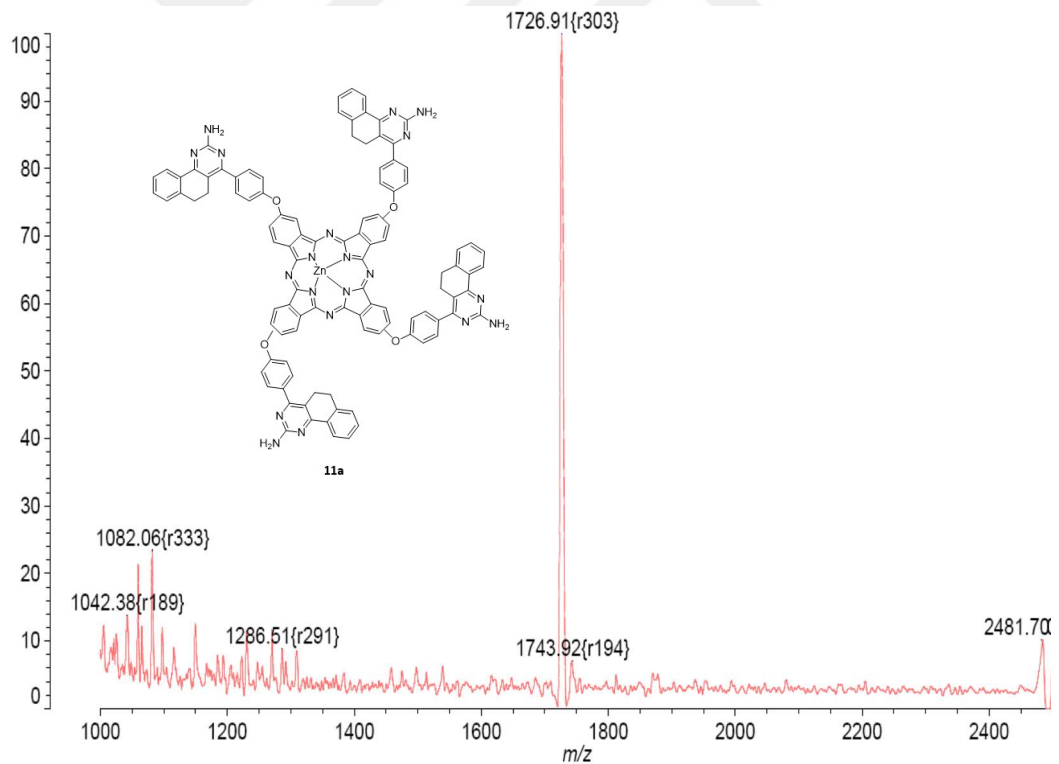
EK A.25. 4-(4-(2-amino-5,6-dihydrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenoksi)ftalonitril bileşığının F-TIR Spektrumu.



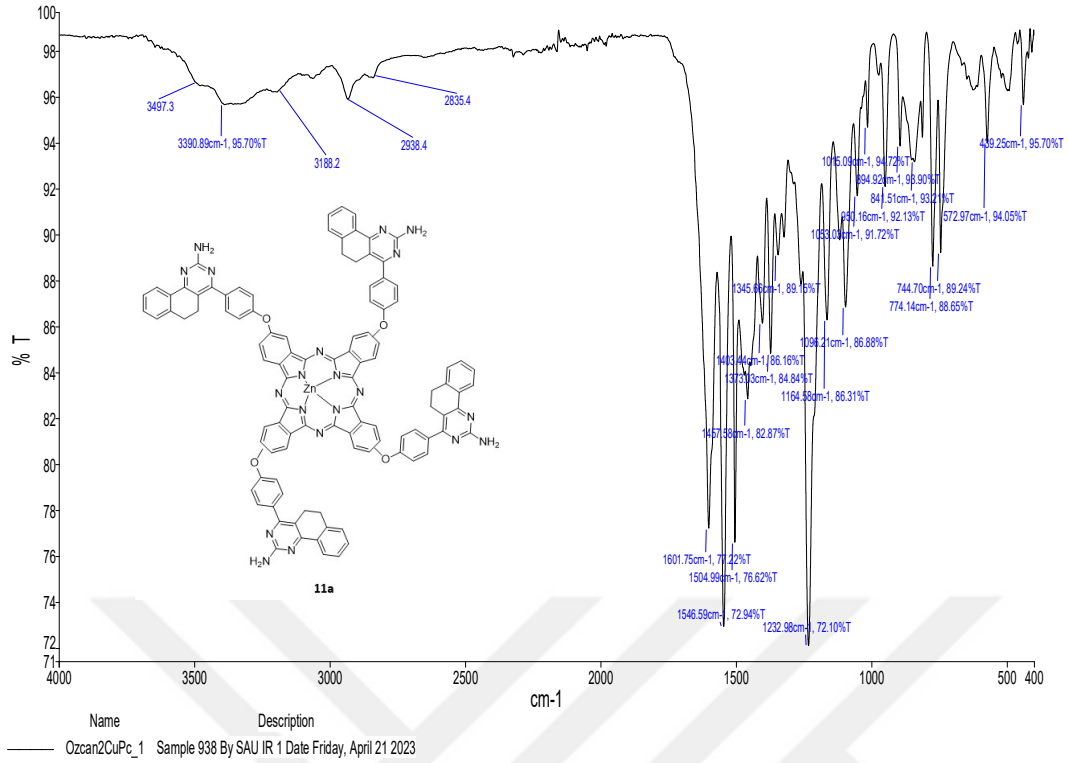
EK A.26. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[4-(2-amino-5,6-dihydrobenzo[h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniat çinko (II) bileşığının ¹H NMR Spektrumu.



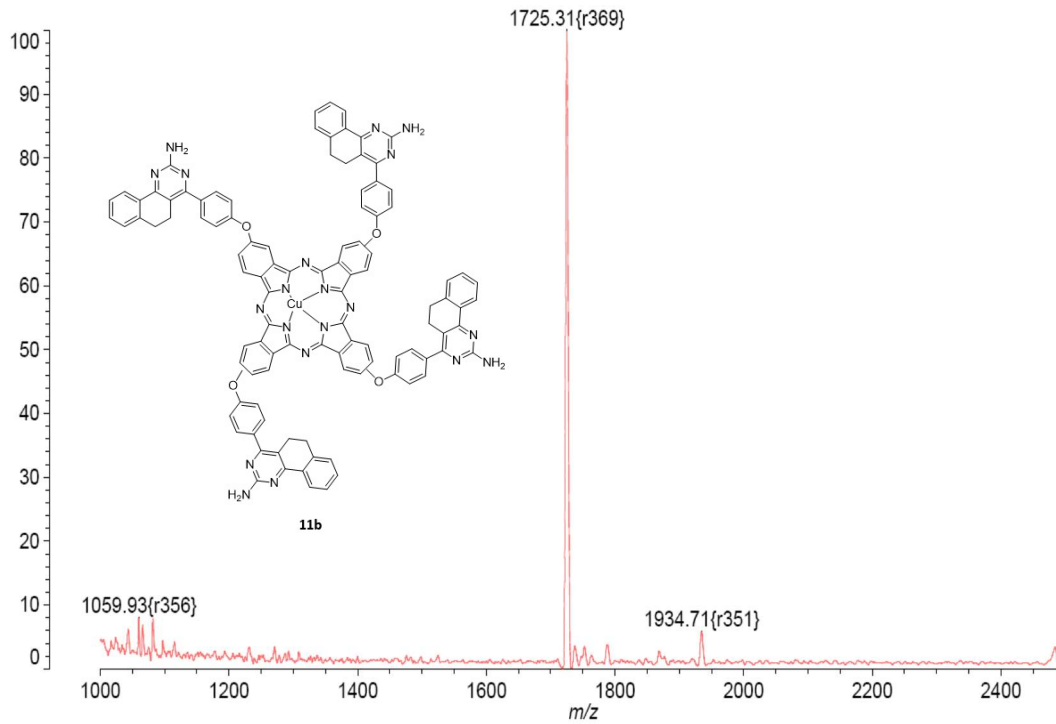
EK A.27. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniat çinko (II) bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



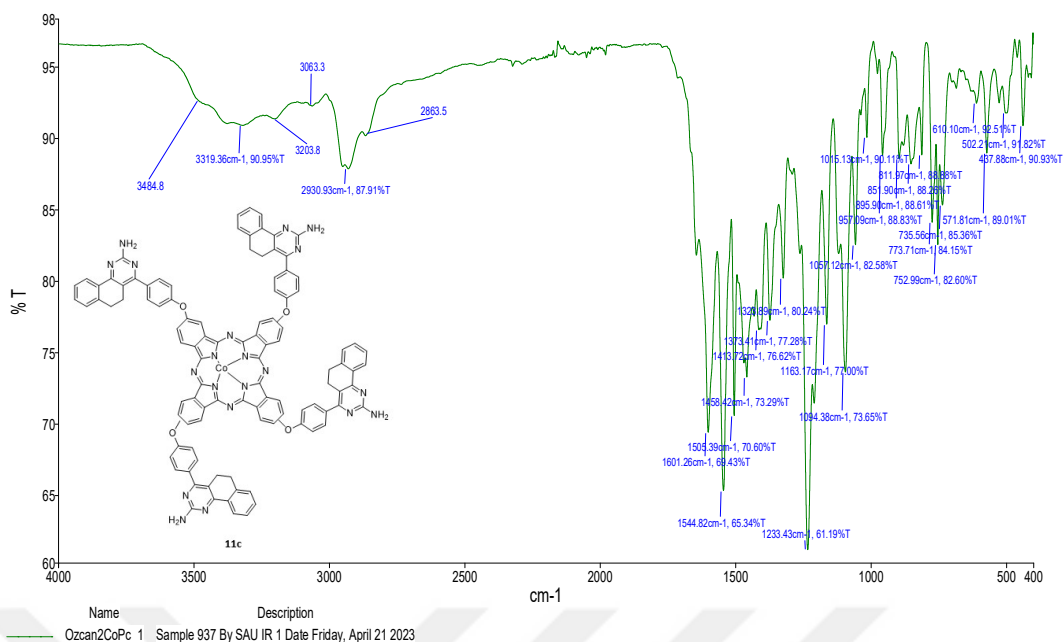
EK A.28. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniat çinko (II) bileşiğinin MALDI TOF Spektrumu.



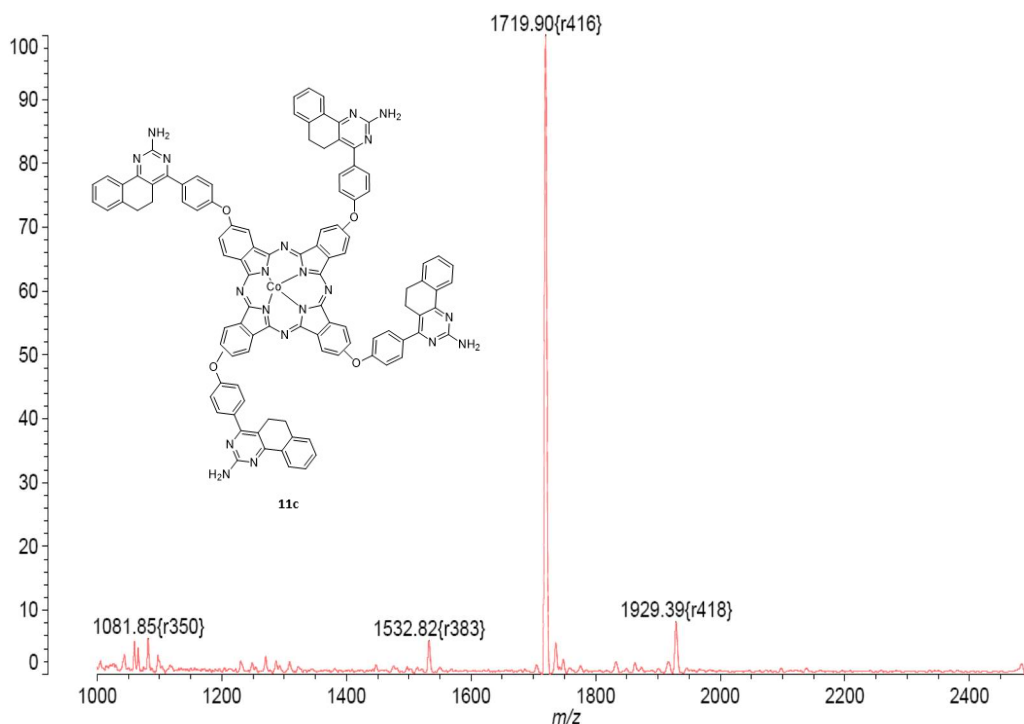
EK A.29. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniyat bakır (II) bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



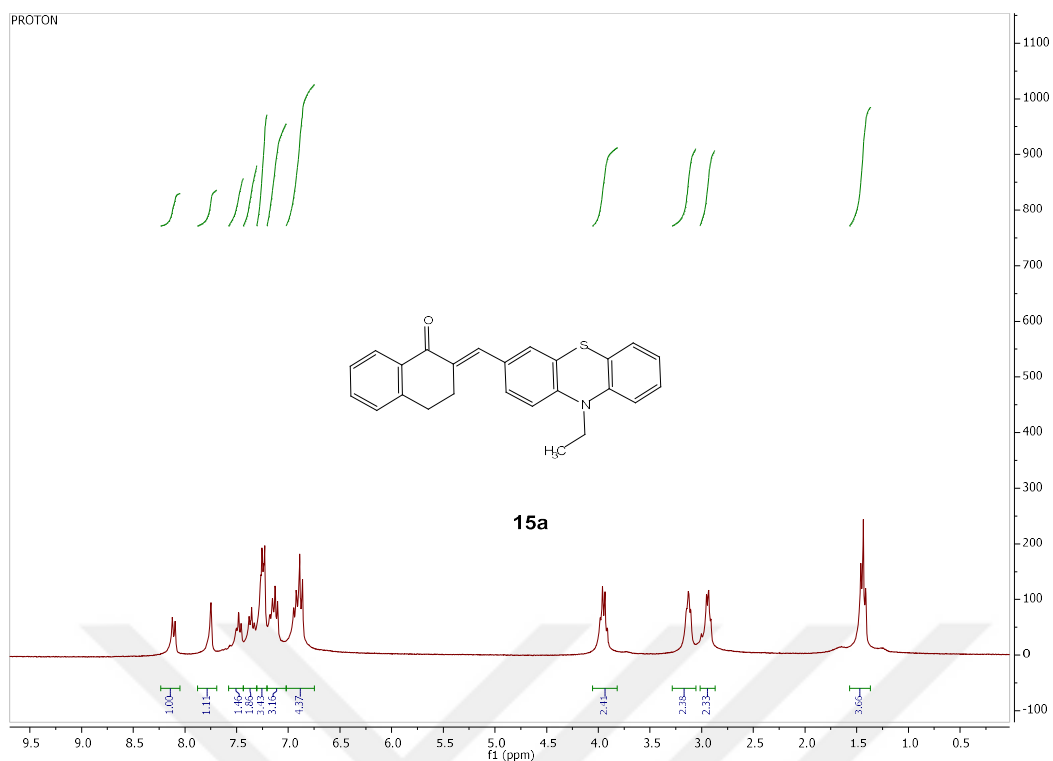
EK A.30. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniyat bakır (II) bileşiğinin MALDI TOF Spektrumu.



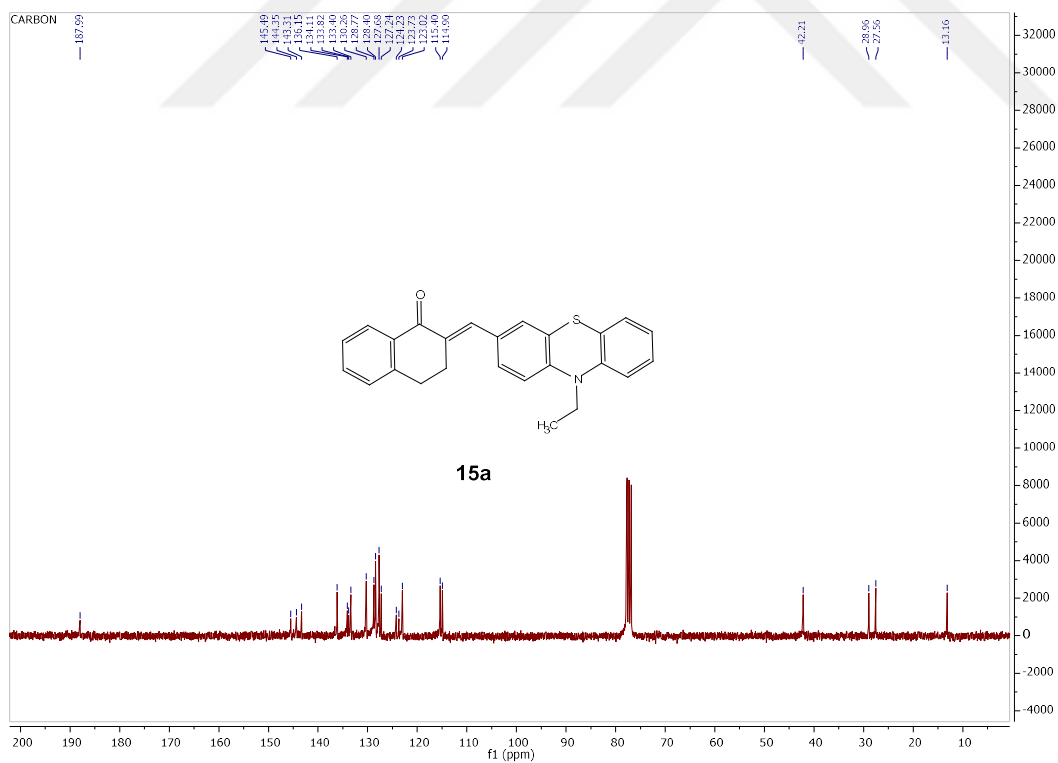
EK A.31. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniyat kobalt (II) bileşiginin FT-IR Spektrumu.



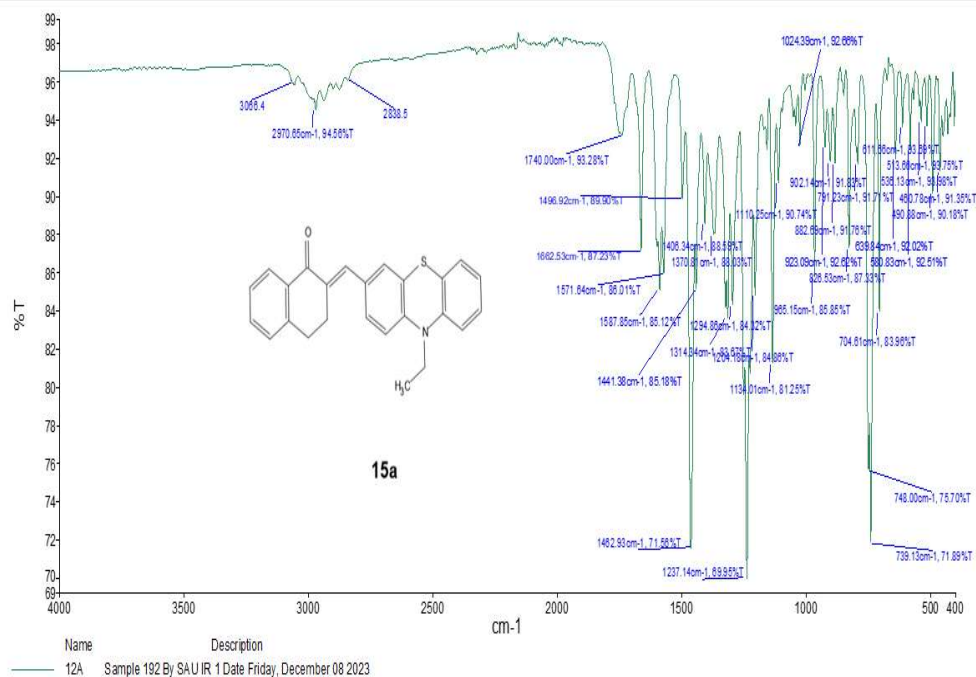
EK A.32. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis[4-(2-amino-5,6-dihidrobenzo [h]kinazolin-4-il)fenol] ftalosiyaniyat kobalt (II) bileşiginin MALDI TOF Spektrumu.



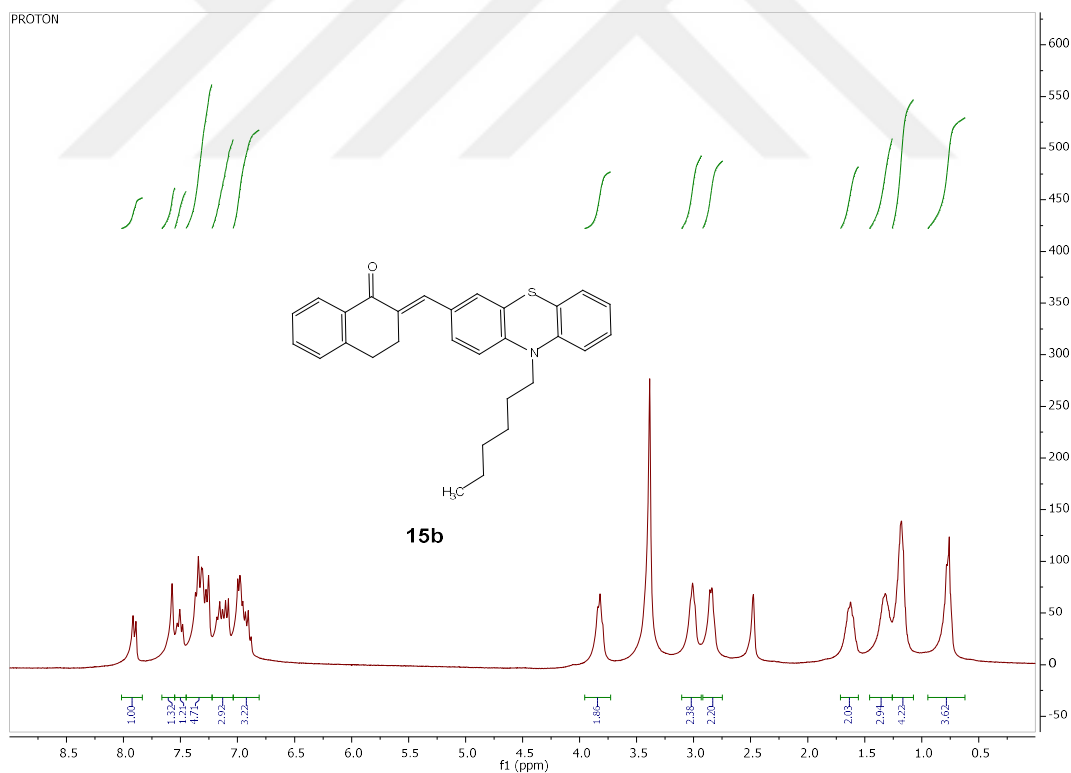
EK A.33. (E)-2-((10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



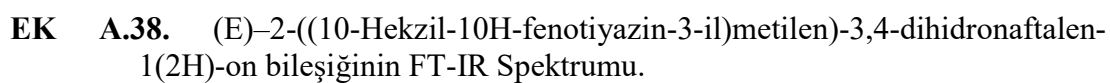
EK A.34. (E)-2-((10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.

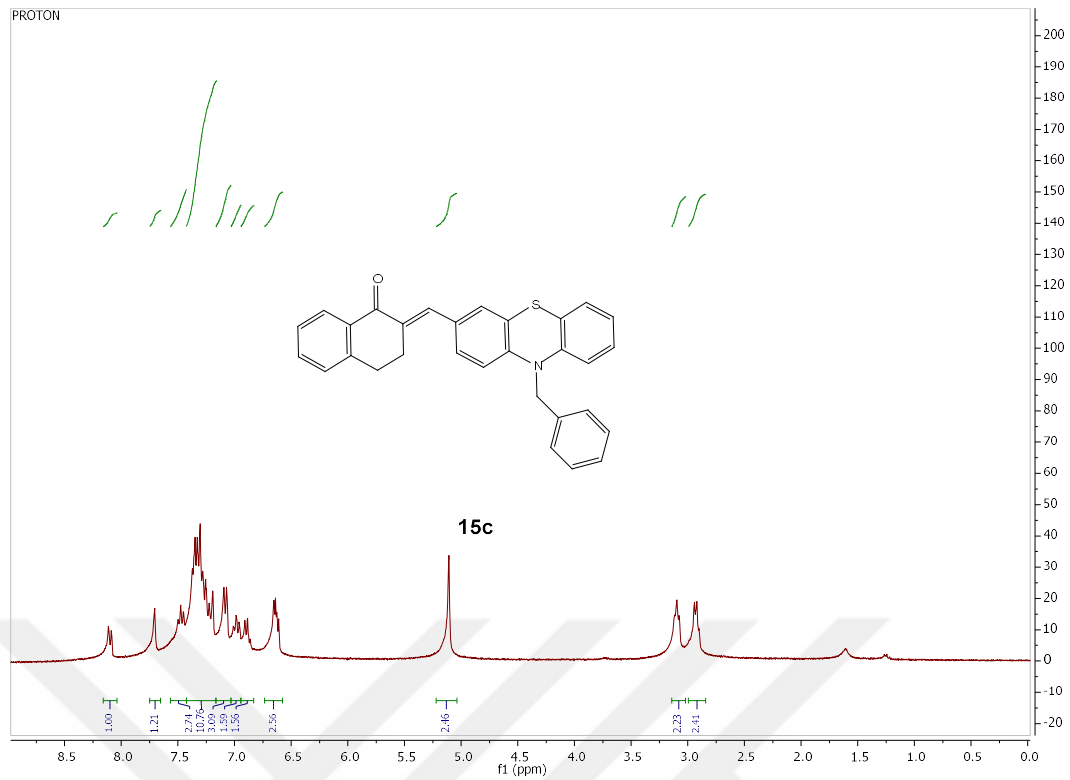


EK A.35. (E)-2-((10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiminin FT-IR Spektrumu.

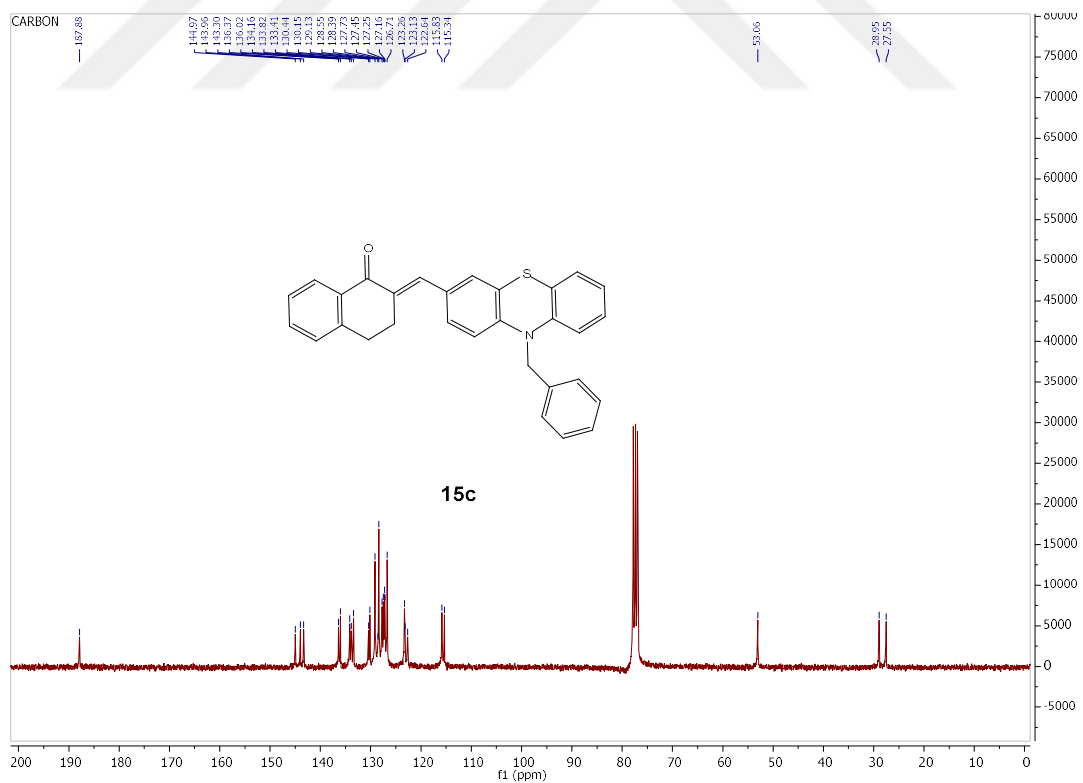


EK A.36. (E)-2-((10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiminin ¹H NMR Spektrumu.

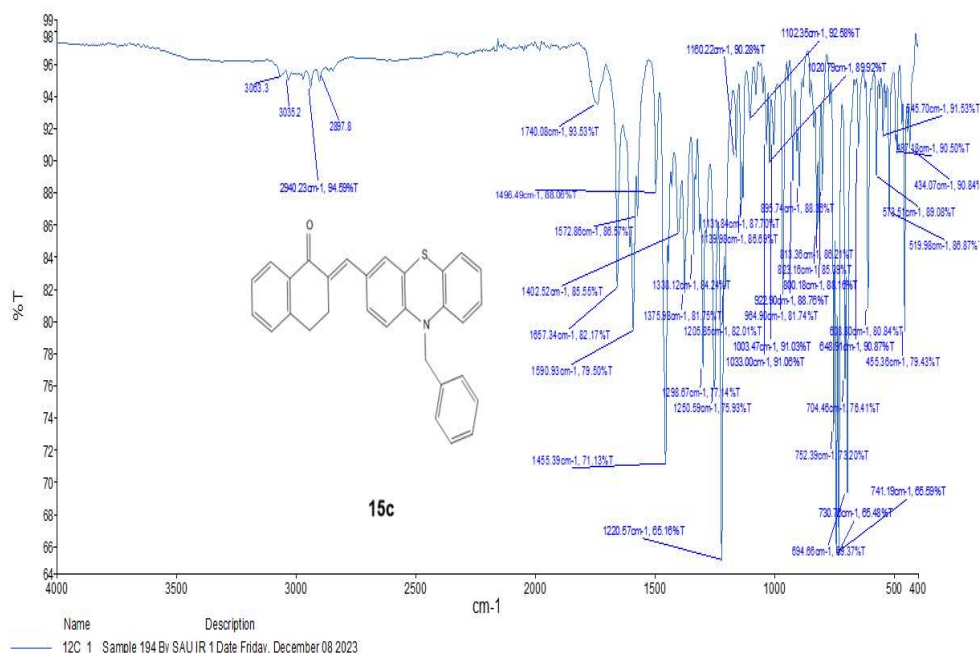




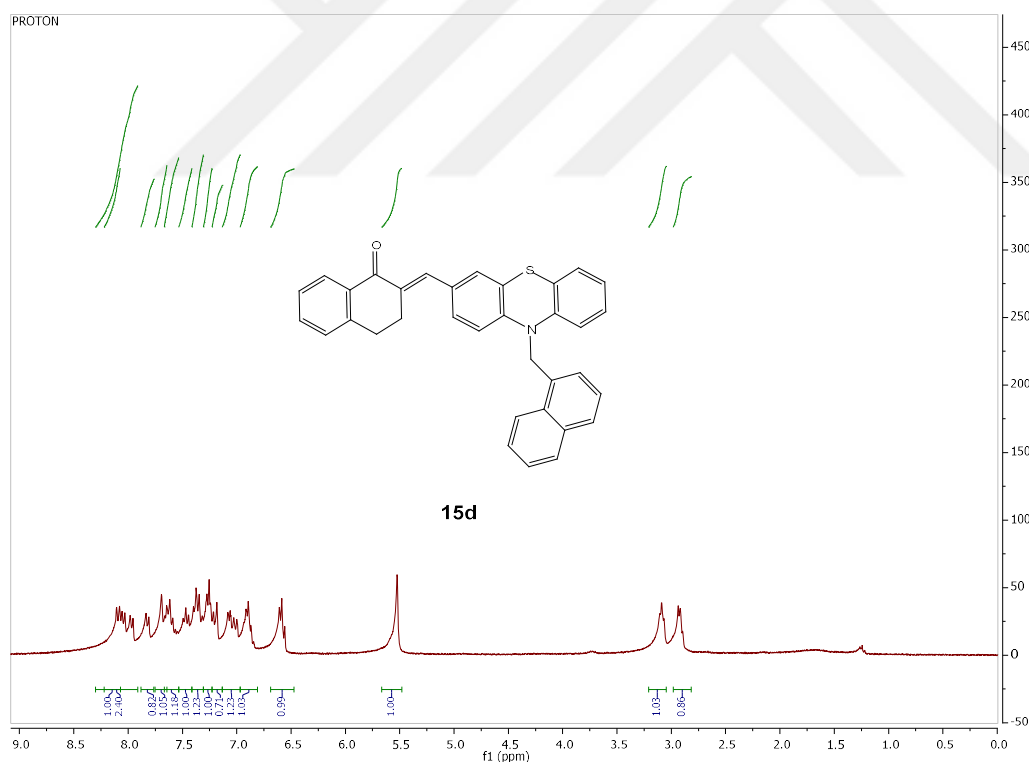
EK A.39. (E)-2-((10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)- on bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



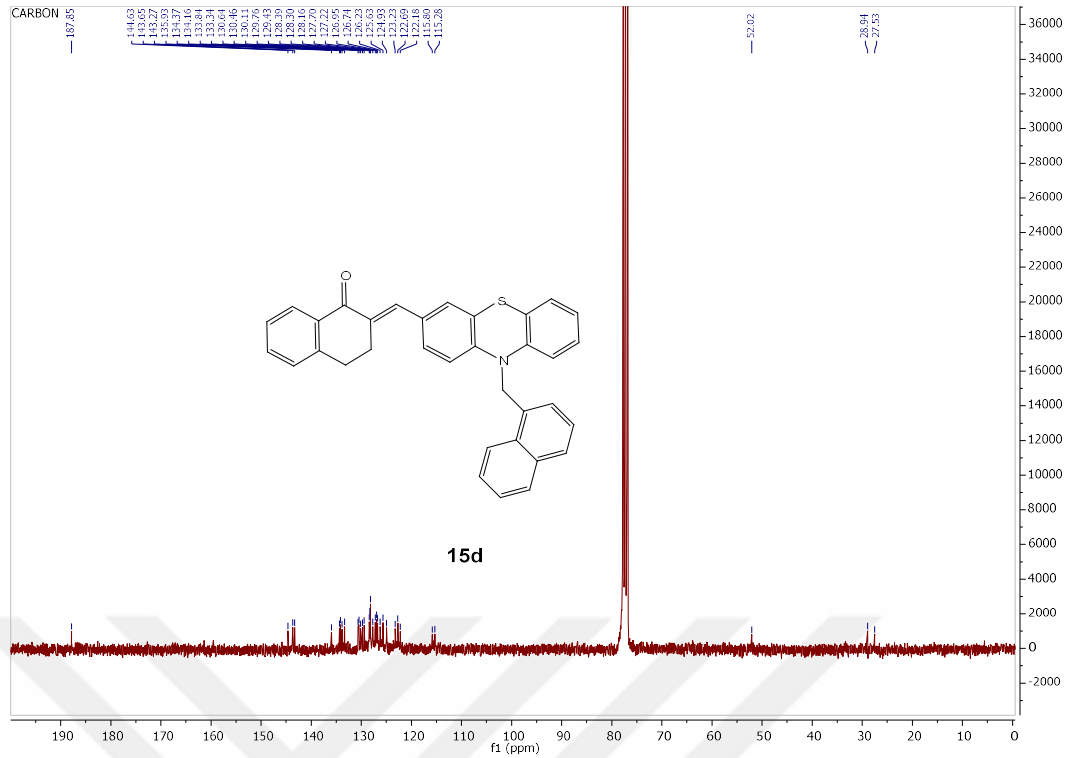
EK A.40. (E)-2-((10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.



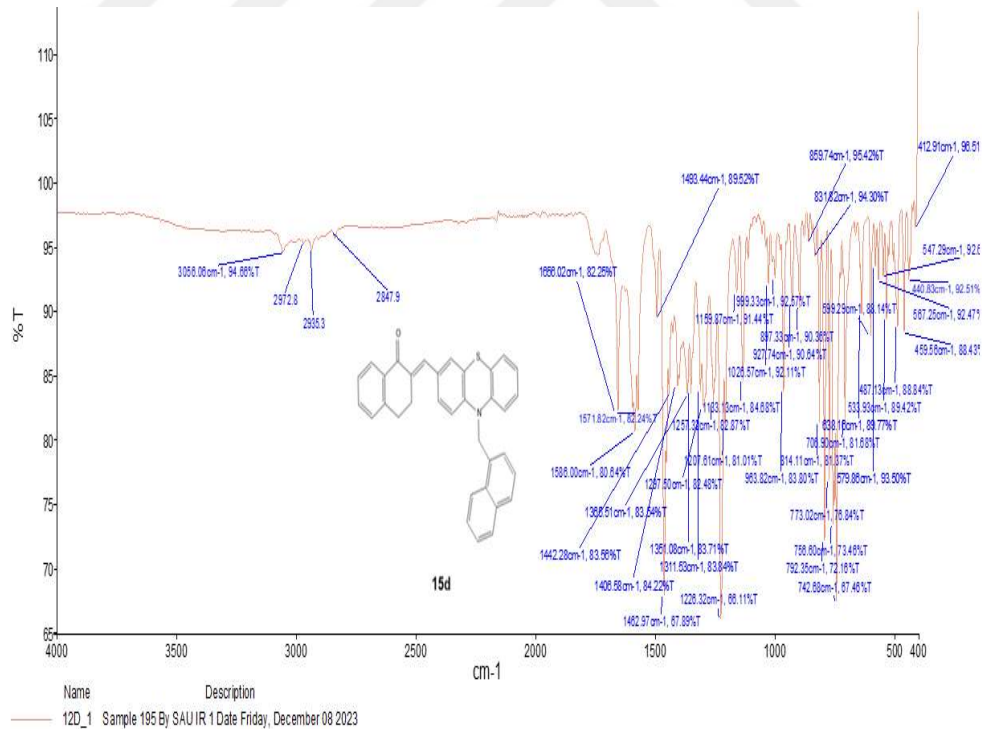
EK A.41. (E)-2-((10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)- on bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



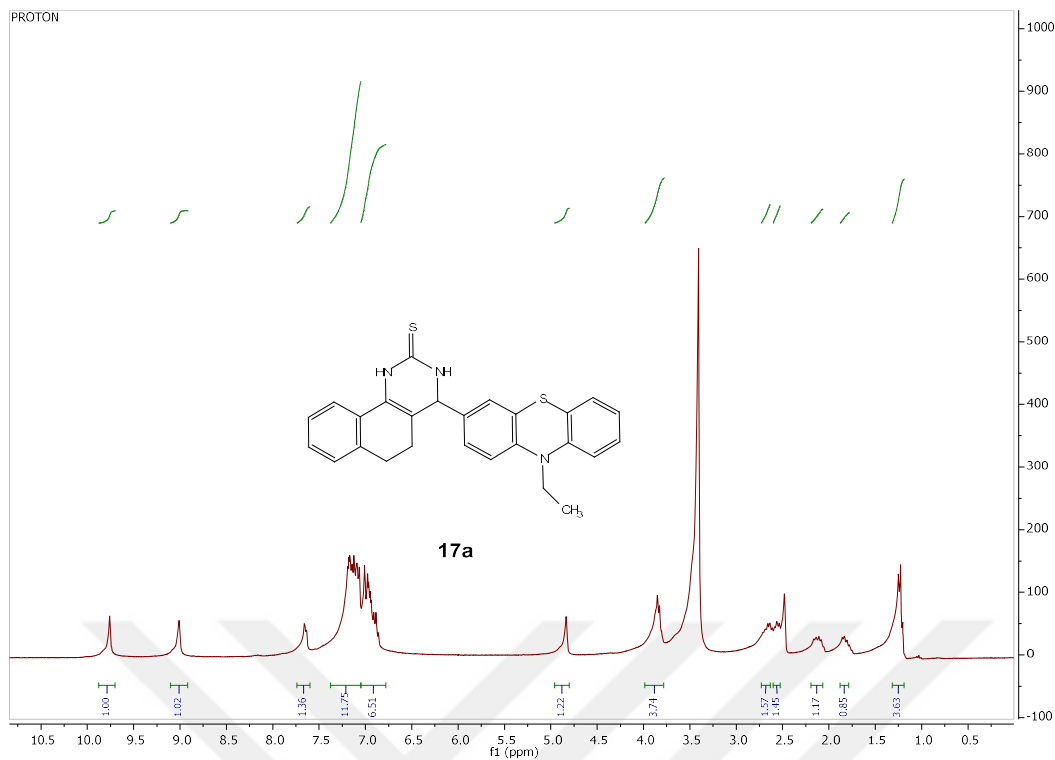
EK A.42. (E)-2-((10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)- on bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu.



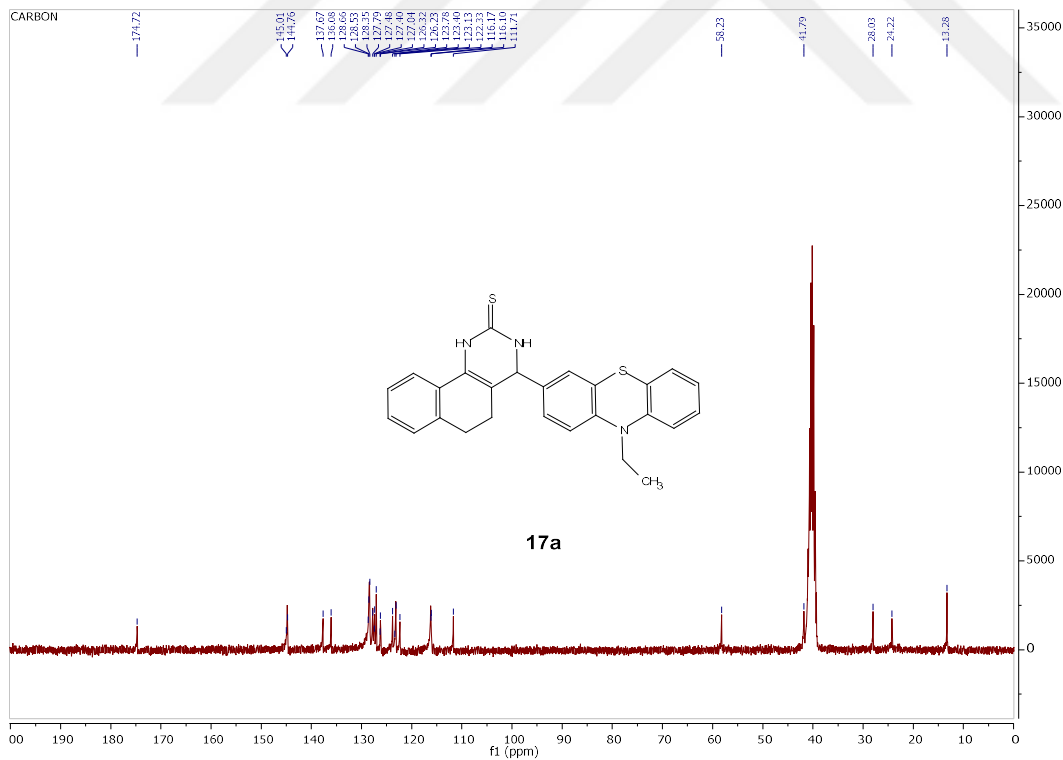
EK A.43. (E)–2-((10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)- on bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.



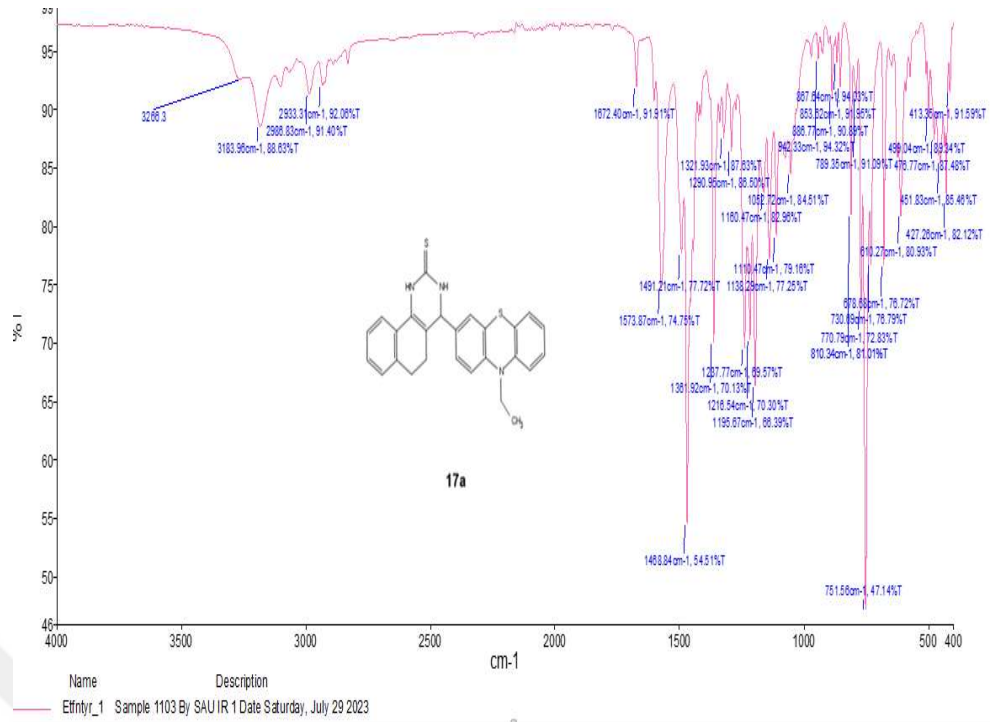
EK A.44. (E)–2-((10-Naftil-10H-fenotiyazin-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)- on bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



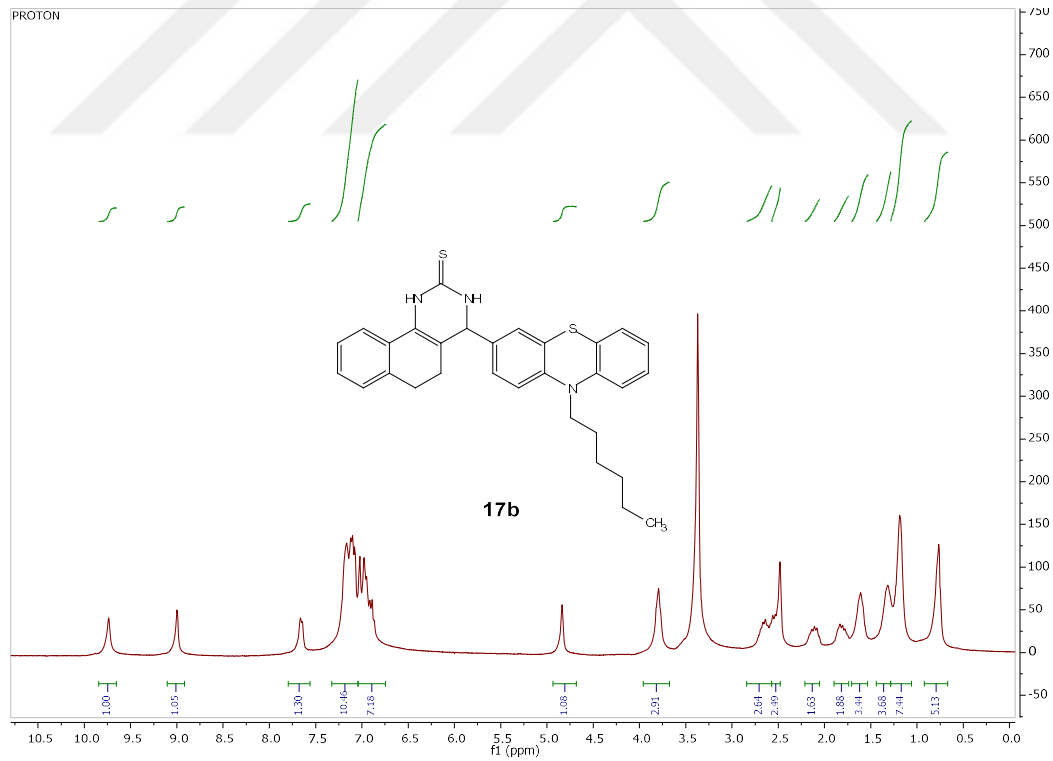
EK A.45. 4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiginin ^1H NMR Spektrumu.



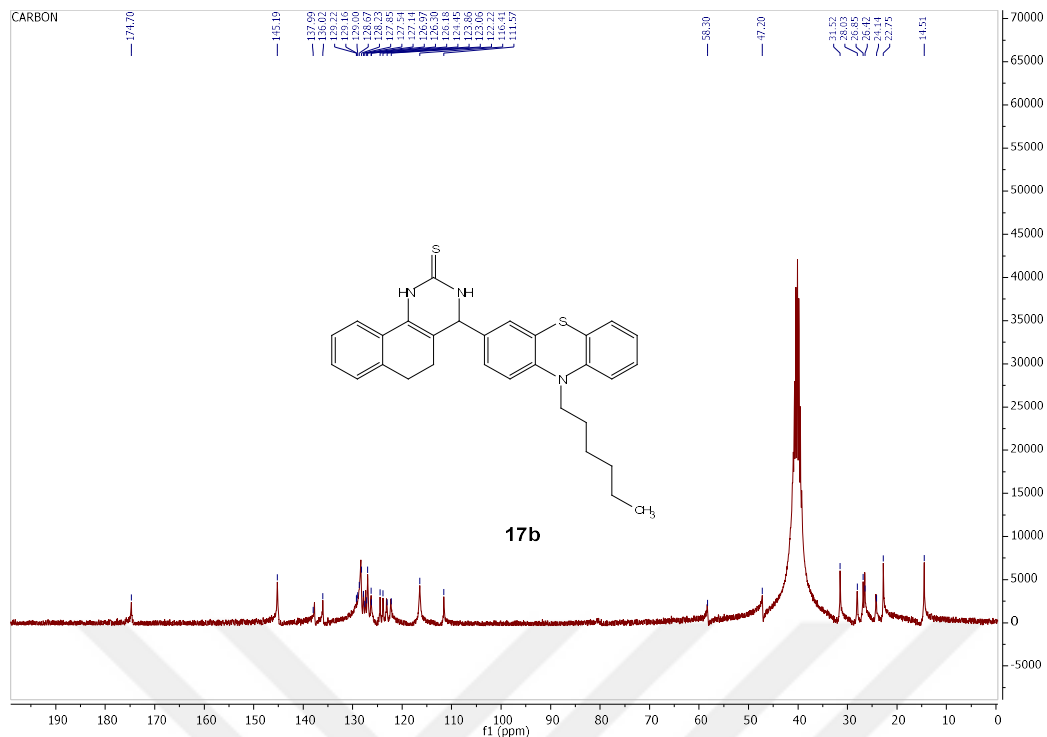
EK A.46. 4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiginin ^{13}C NMR Spektrumu.



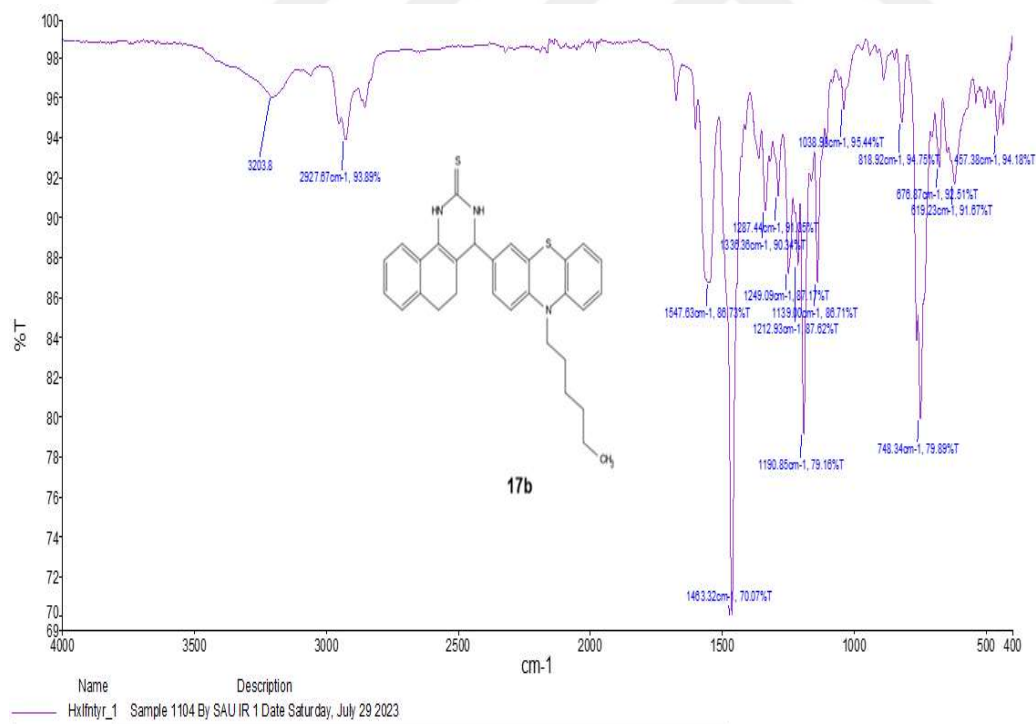
EK A.47. 4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



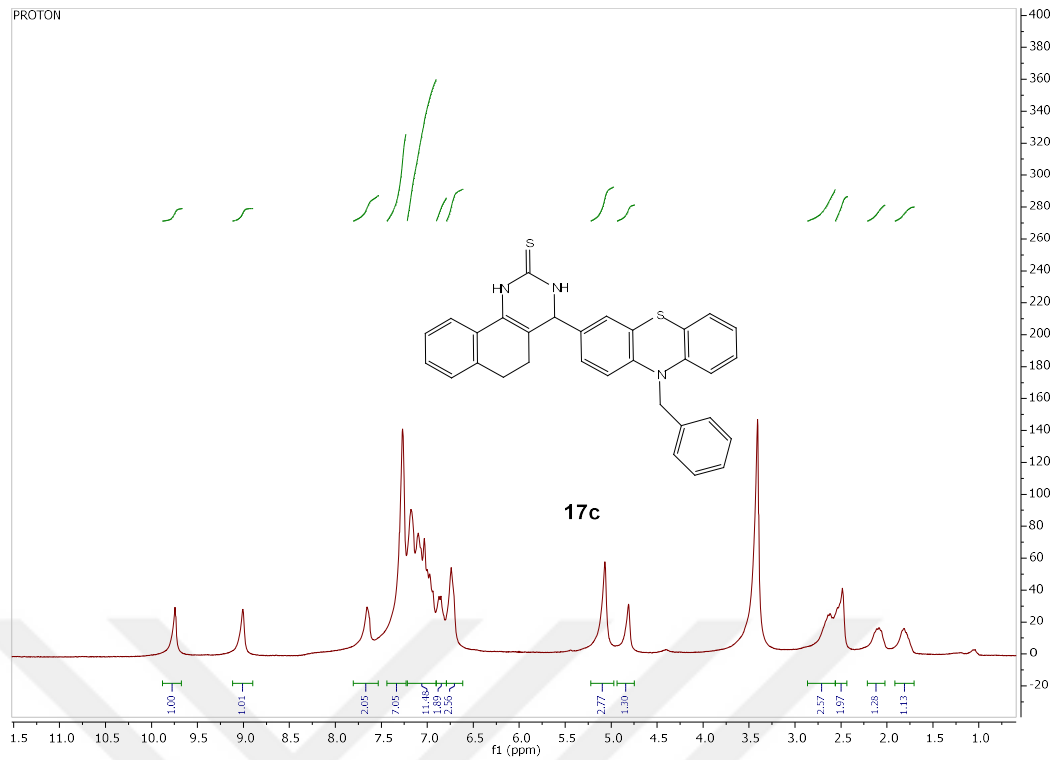
EK A.48. 4-(10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu.



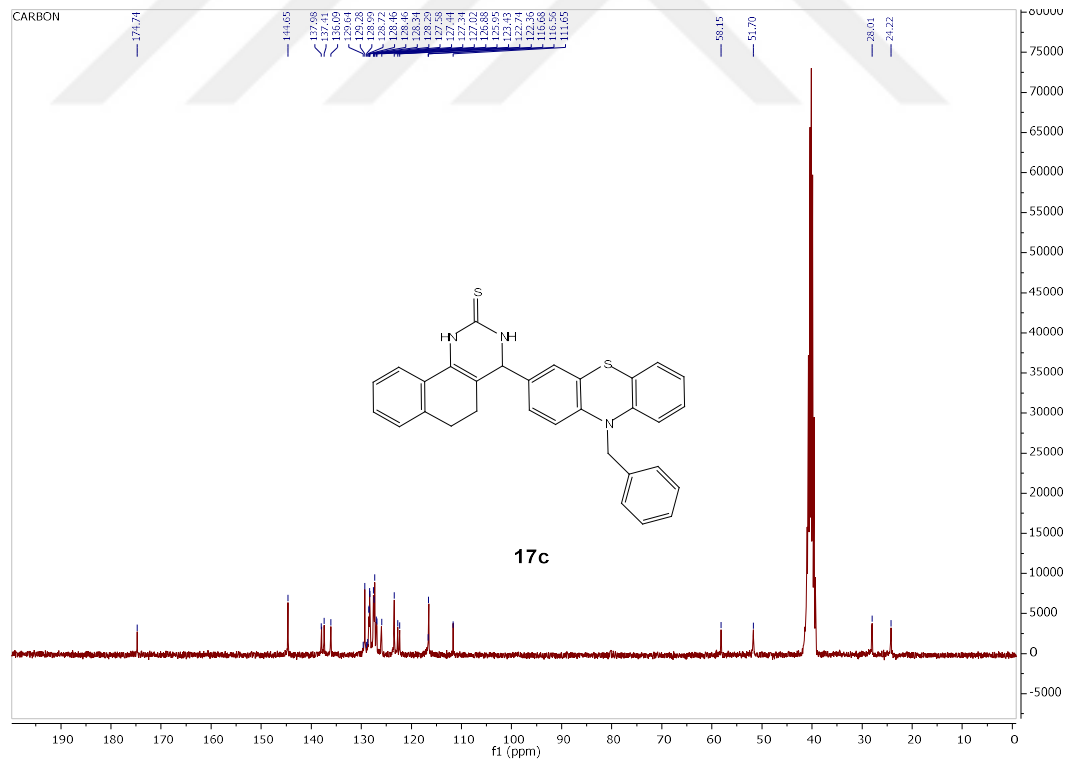
EK A.49. 4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.



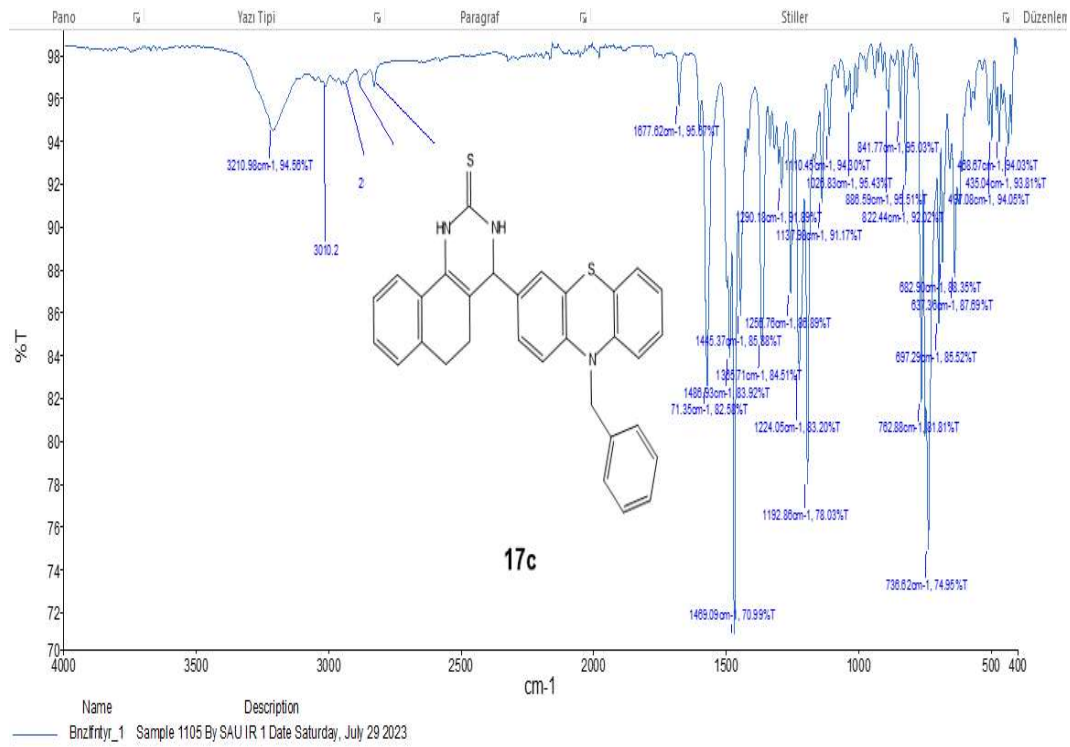
EK A.50. 4-(10-Hekzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



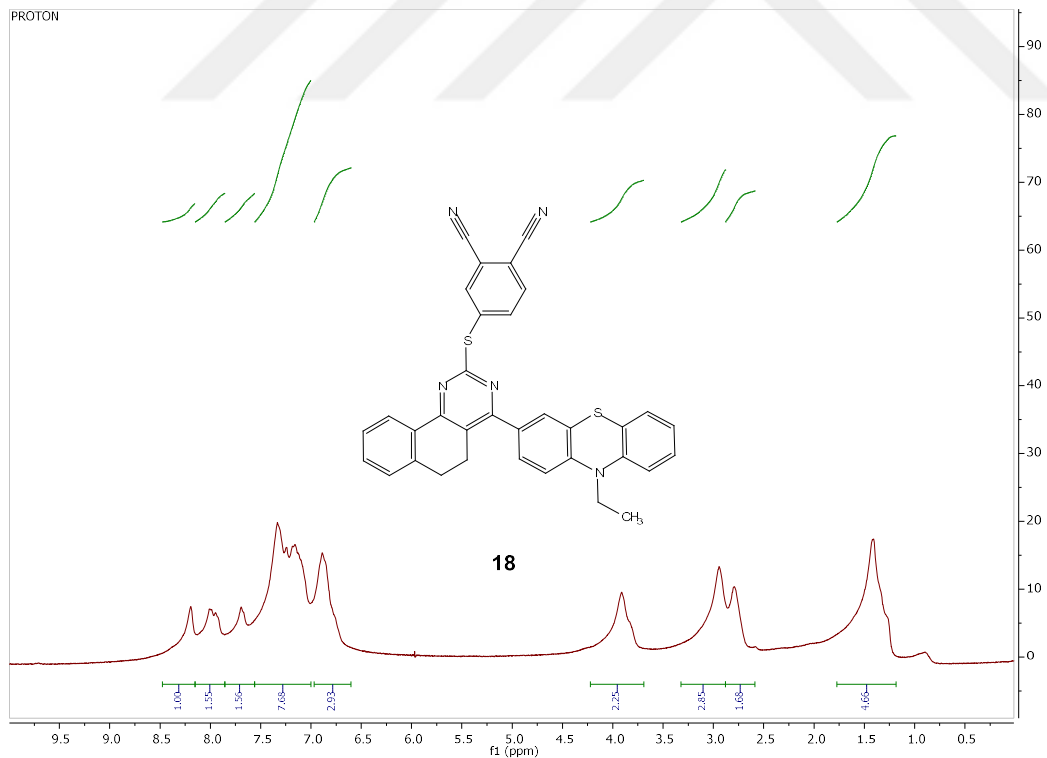
EK A.51. 4-(10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

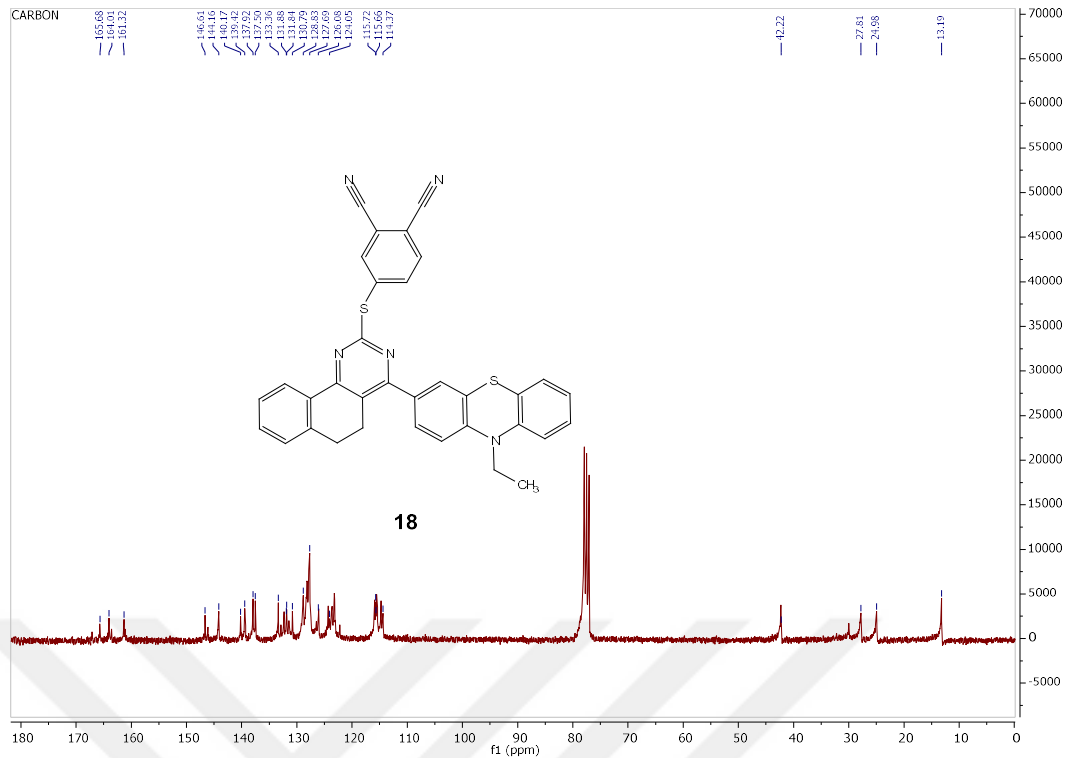


EK A.52. 4-(10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.

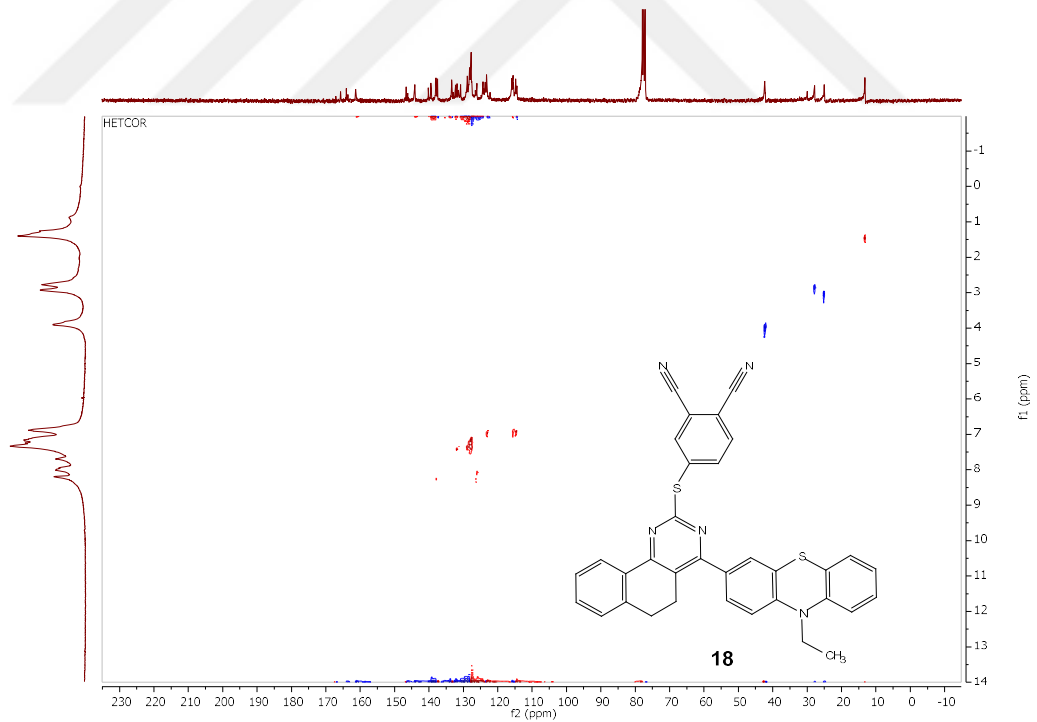


EK A.53. 4-(10-Benzil-10H-fenotiyazin-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiminin FT-IR Spektrumu.

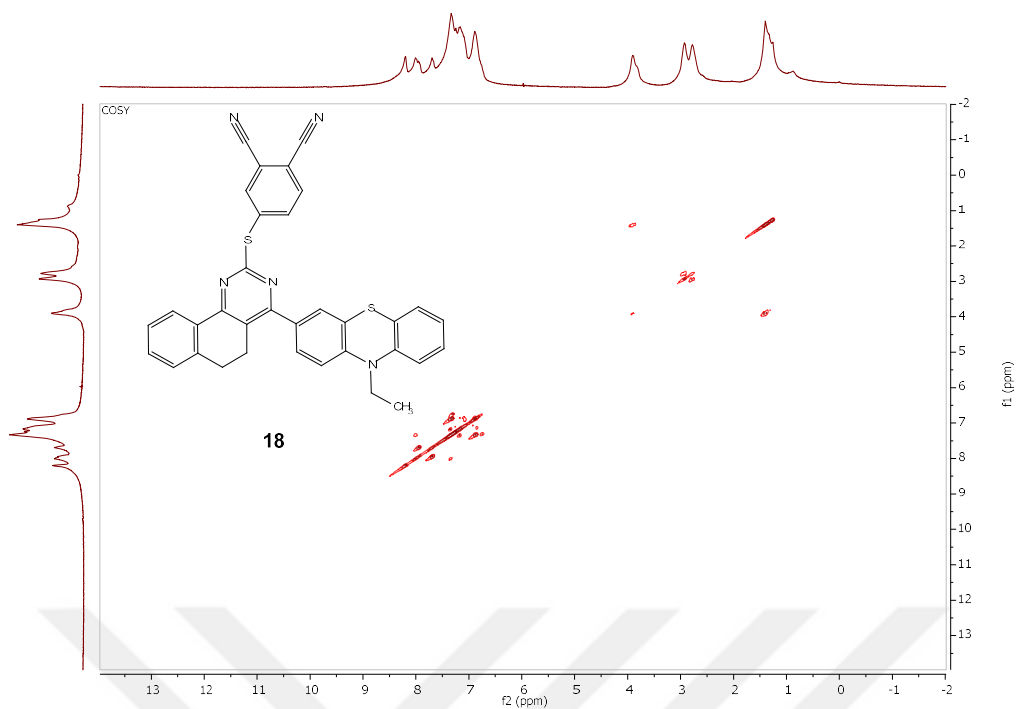




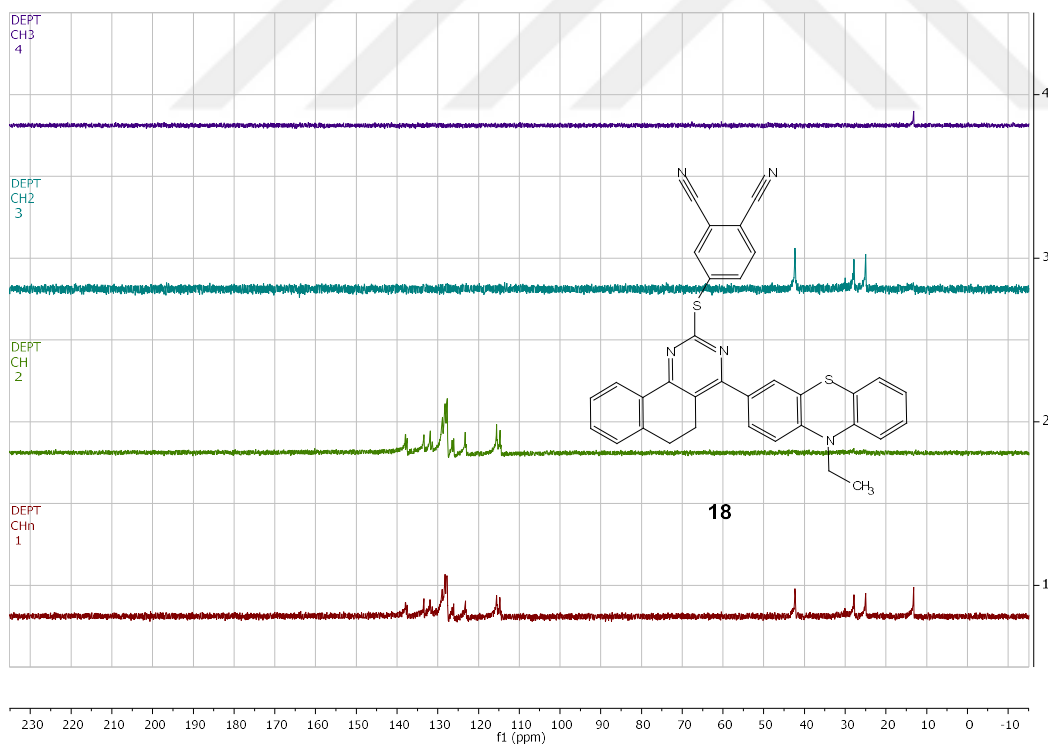
EK A.55. 4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo) ftalonitril bileşığının ^{13}C NMR Spektrumu.



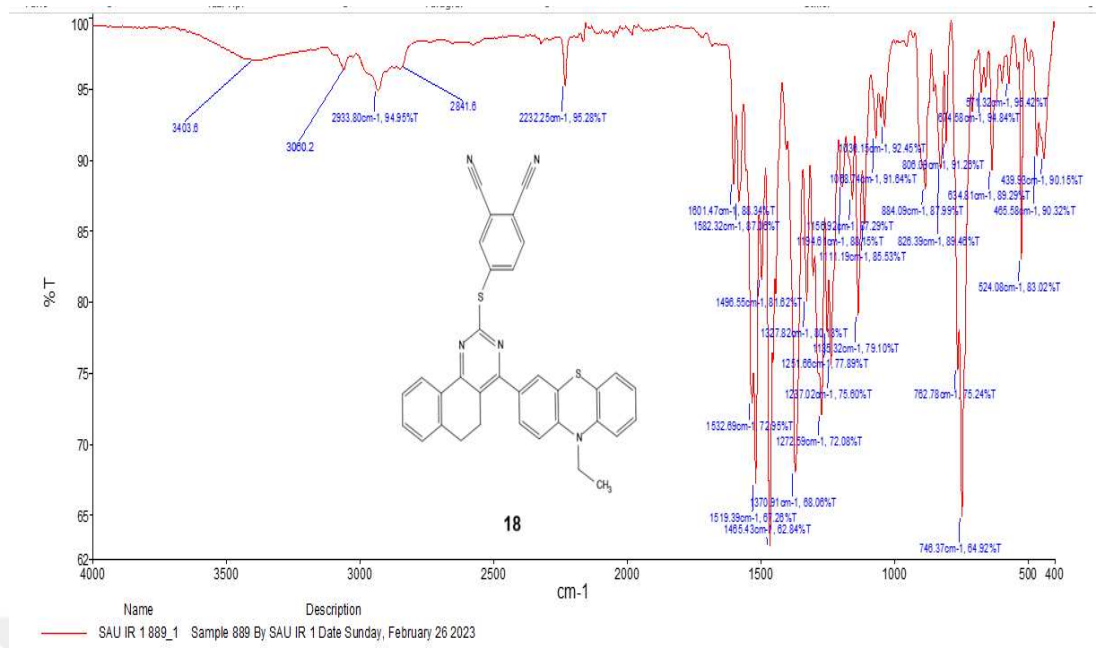
EK A.56. 4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo) ftalonitril bileşığının HETCOR NMR Spektrumu.



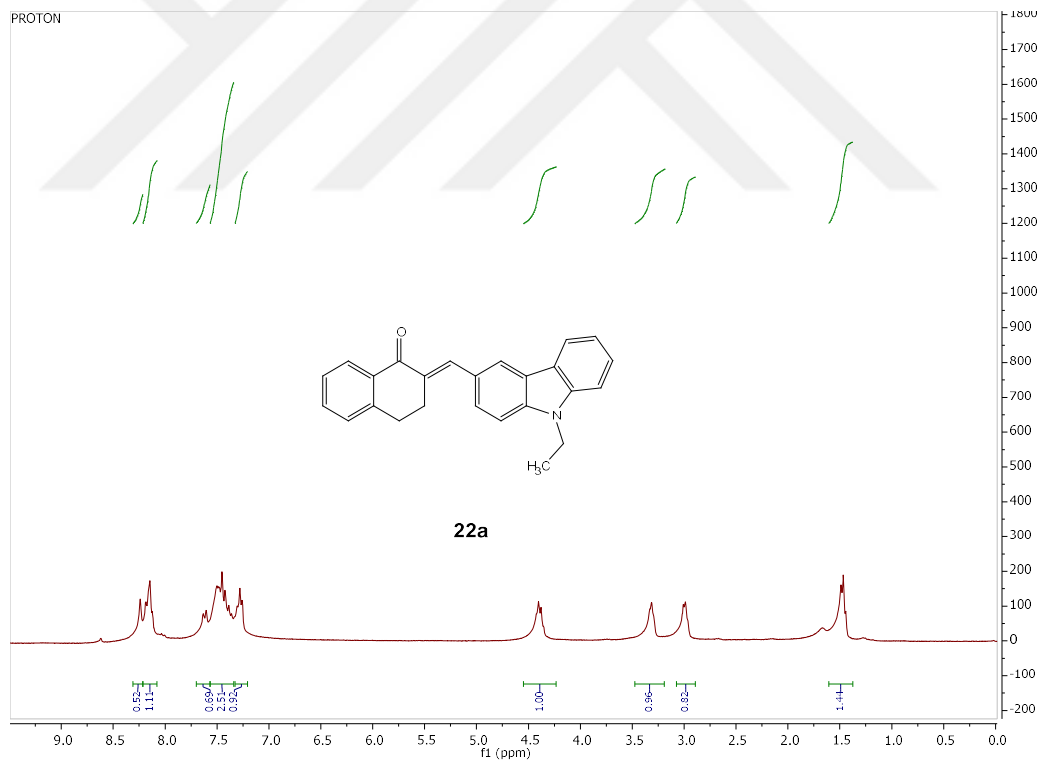
EK A.57. 4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo) ftalonitril bileşiğinin COSY NMR Spektrumu.



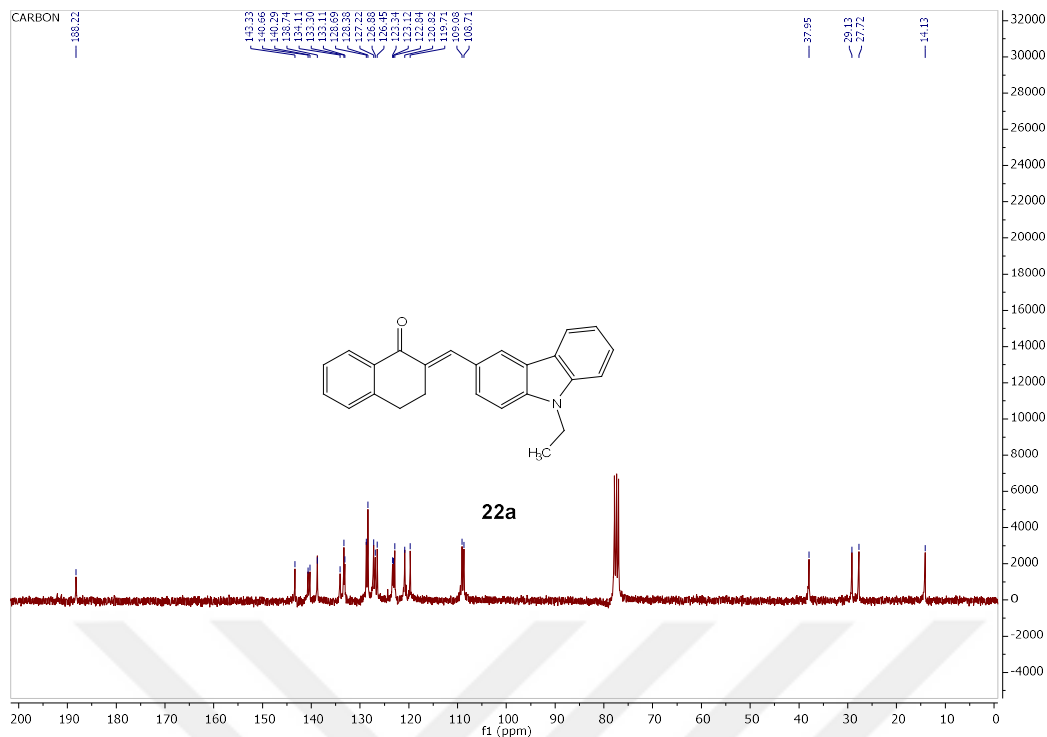
EK A.58. 4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo) ftalonitril bileşiğinin DEPT NMR Spektrumu.



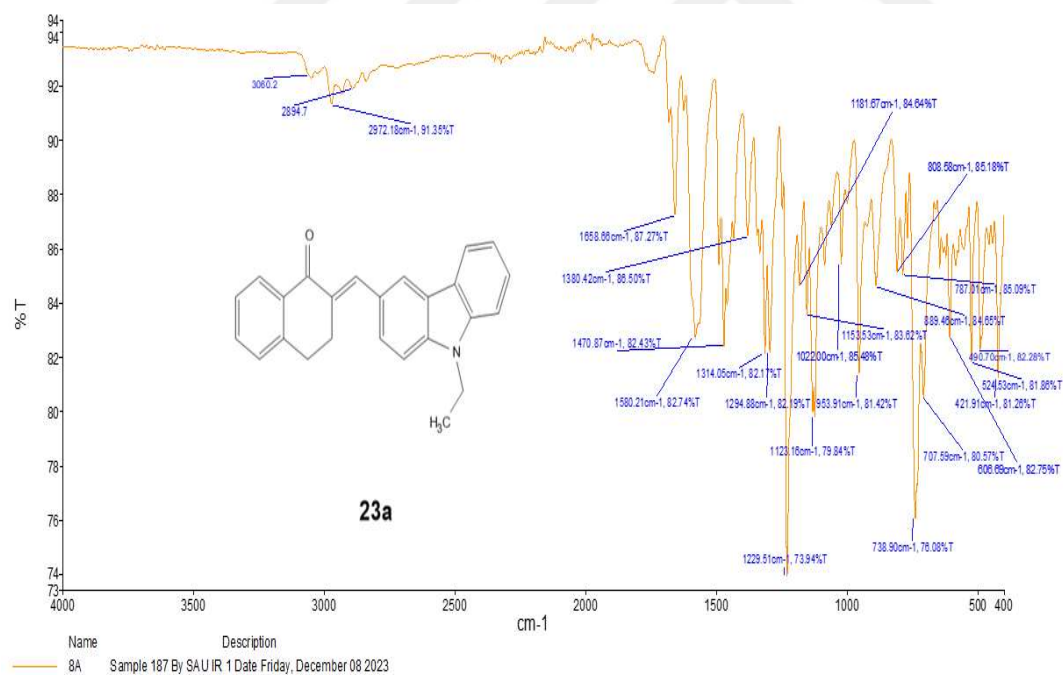
EK A.59. 4-((4-(10-Etil-10H-fenotiyazin-3-il)-5,6-dihidrobenzo[h]kinazolin-2-il)tiyo) ftalonitril bileşığının FT-IR Spektrumu.



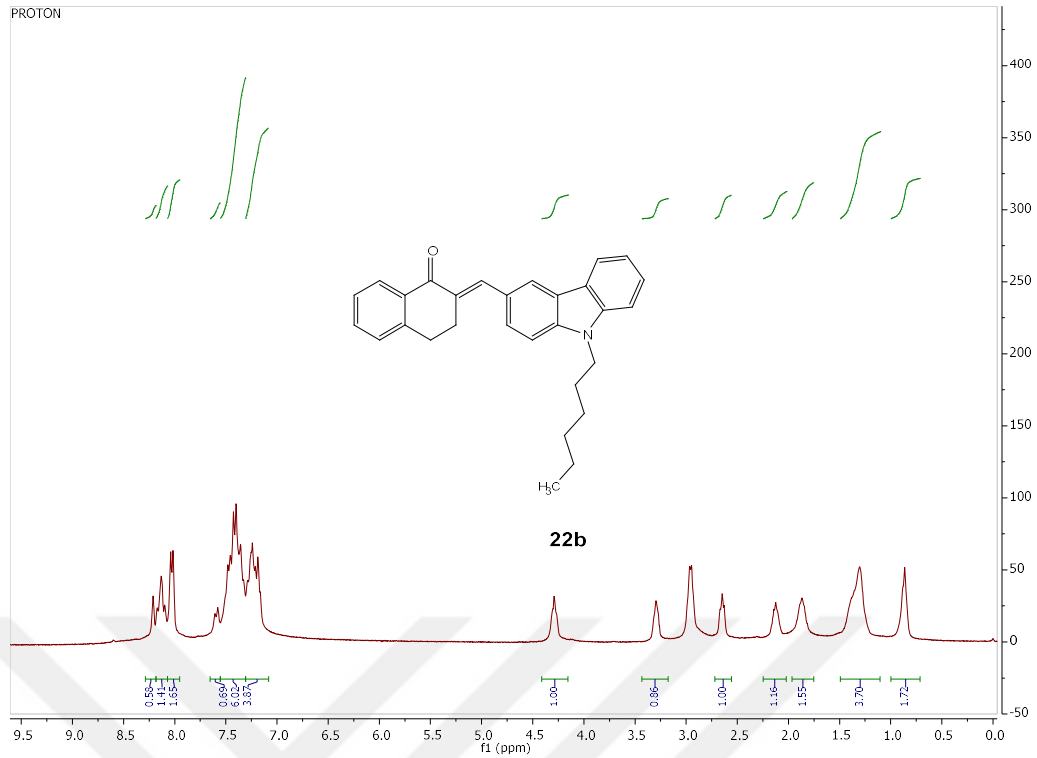
EK A.60. (E)-2-((9-Etil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşığının ¹H NMR Spektrumu.



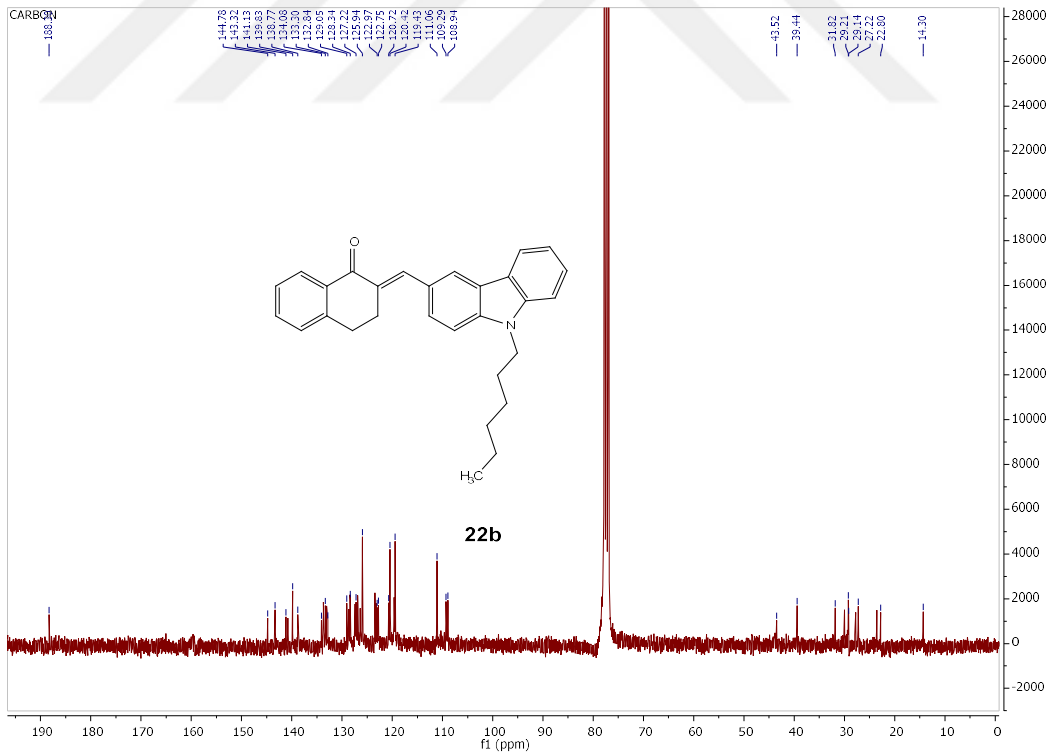
EK A.61. (E)-2-((9-Etil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşığının ¹³C NMR Spektrumu.



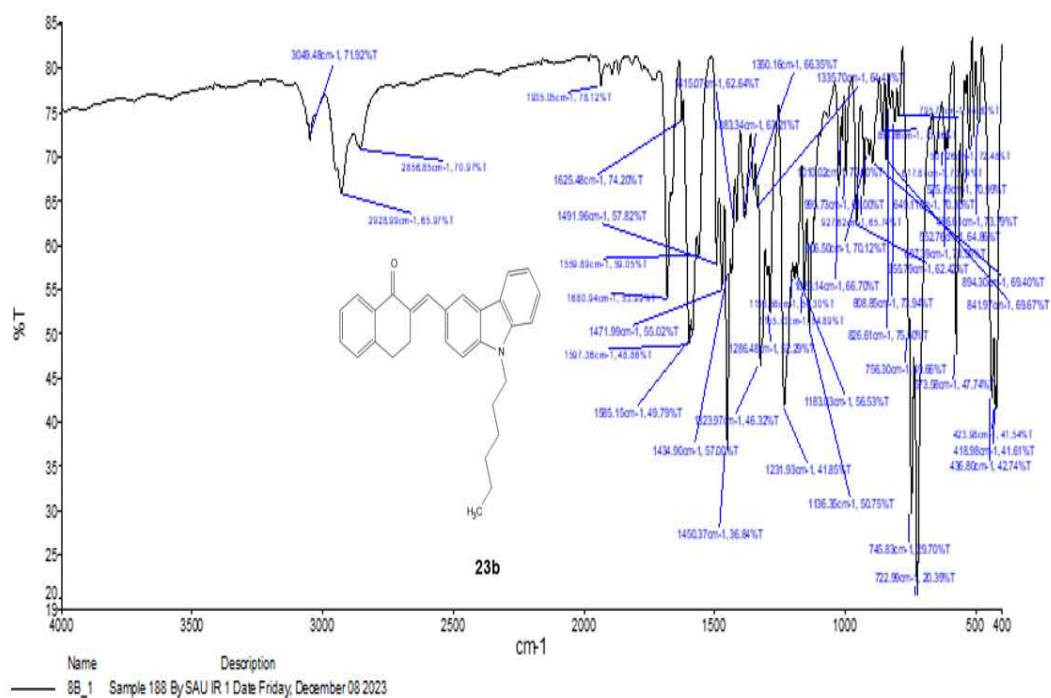
EK A.62. (E)-2-((9-Etil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşığının FT-IR Spektrumu.



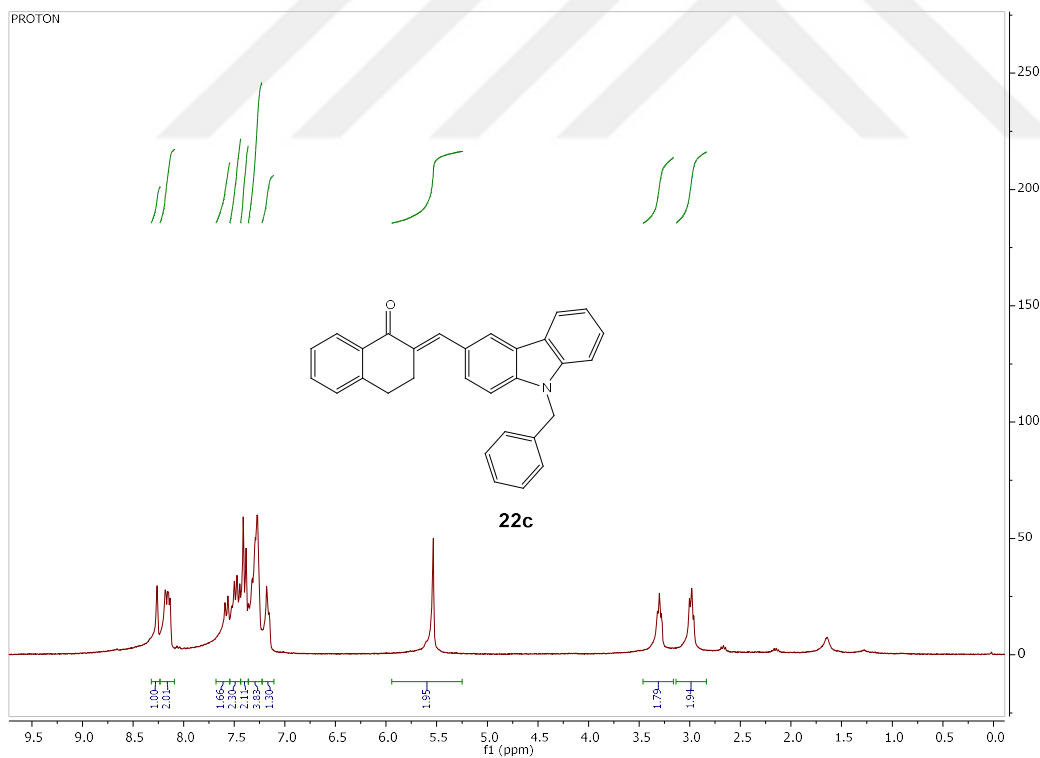
EK A.63. (E)-2-((9-Hekzil –9H-karbazol–3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiminin ^1H NMR Spektrumu.



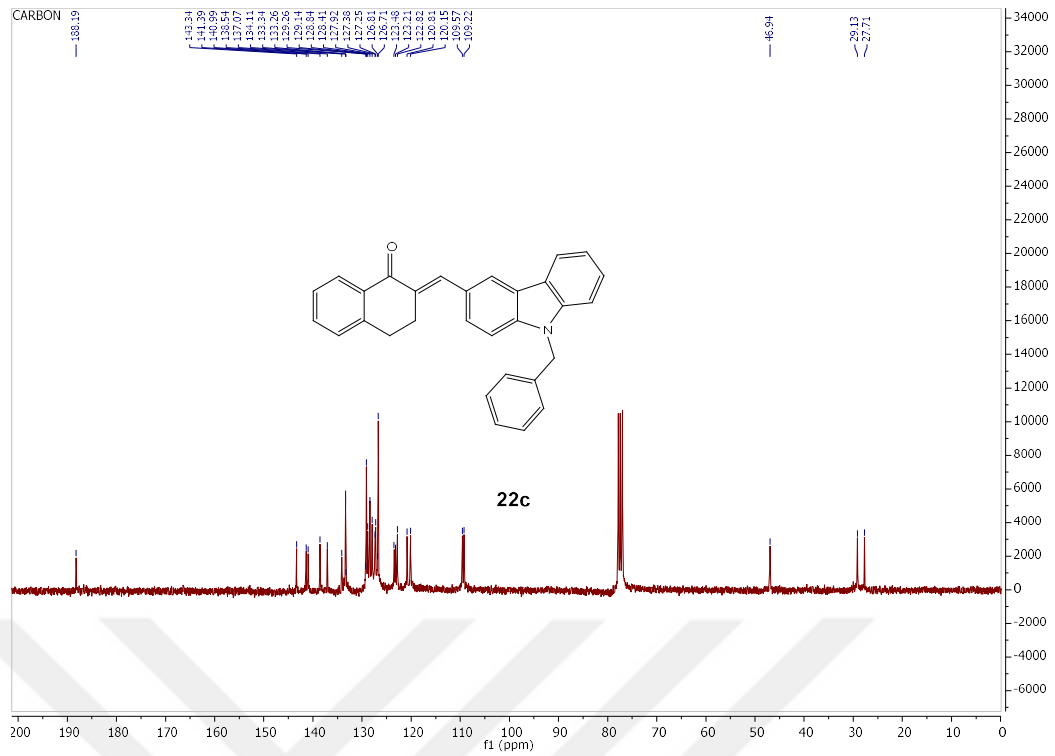
EK A.64. (E)-2-((9-Hekzil –9H-karbazol–3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiminin ^{13}C NMR Spektrumu.



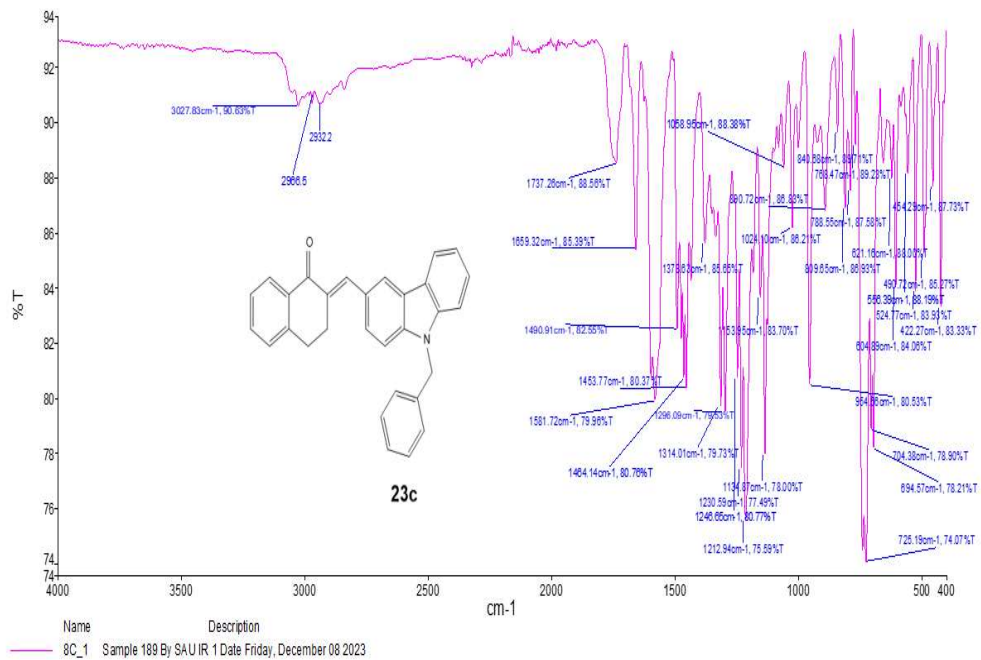
EK A.65. (E)-2-((9-Hekzil -9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



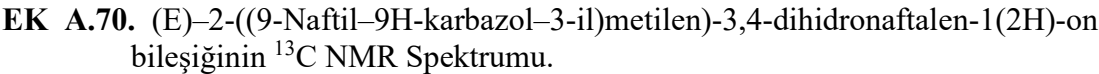
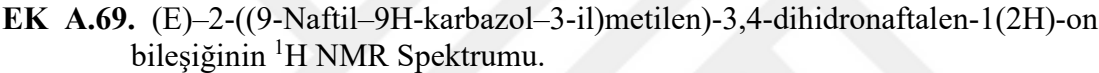
EK A.66. (E)-2-((9-Benzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu.

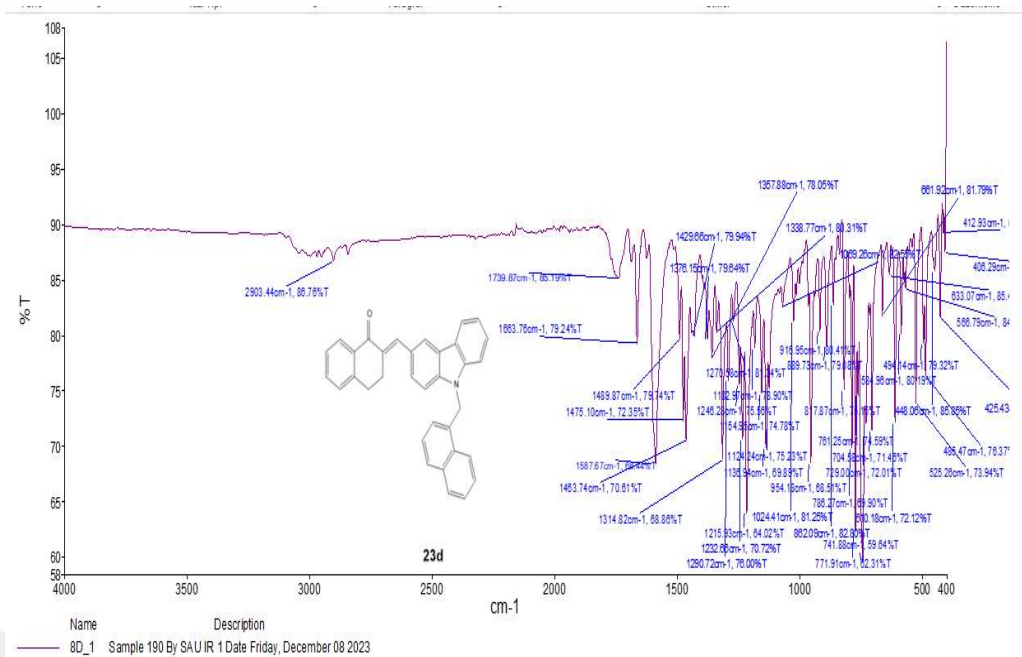


EK A.67. (E)-2-((9-Benzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiginin ¹³C NMR Spektrumu.

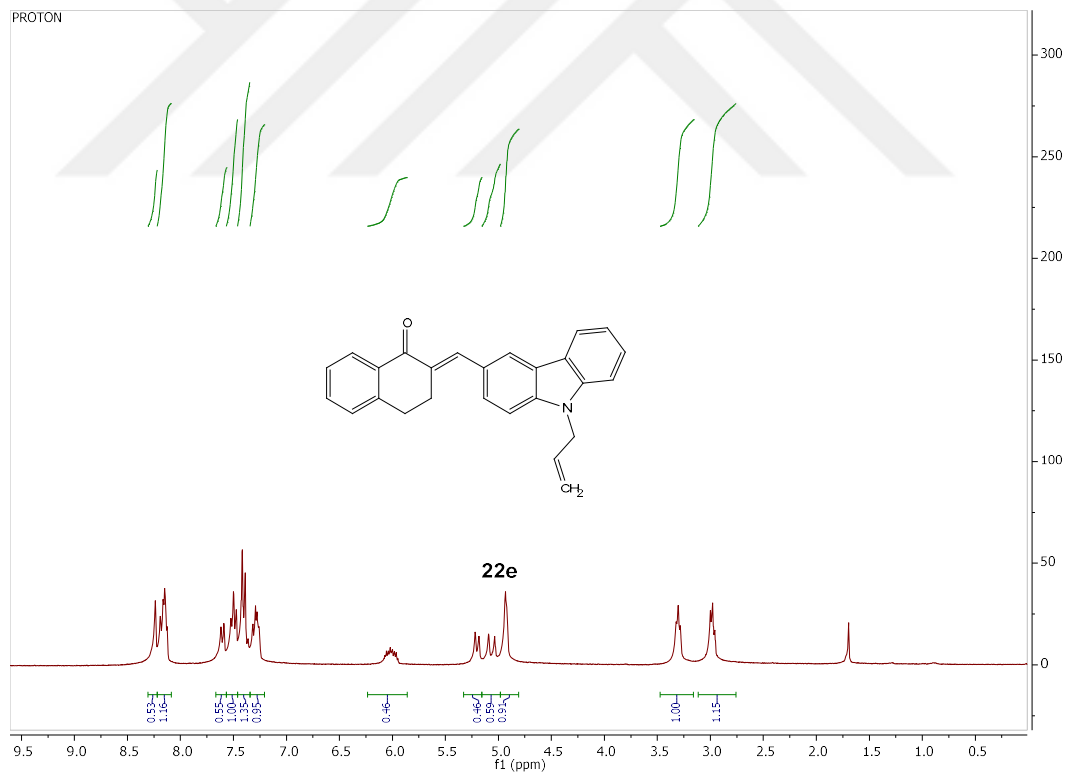


EK A.68. (E)-2-((9-Benzil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiginin FT-IR Spektrumu.

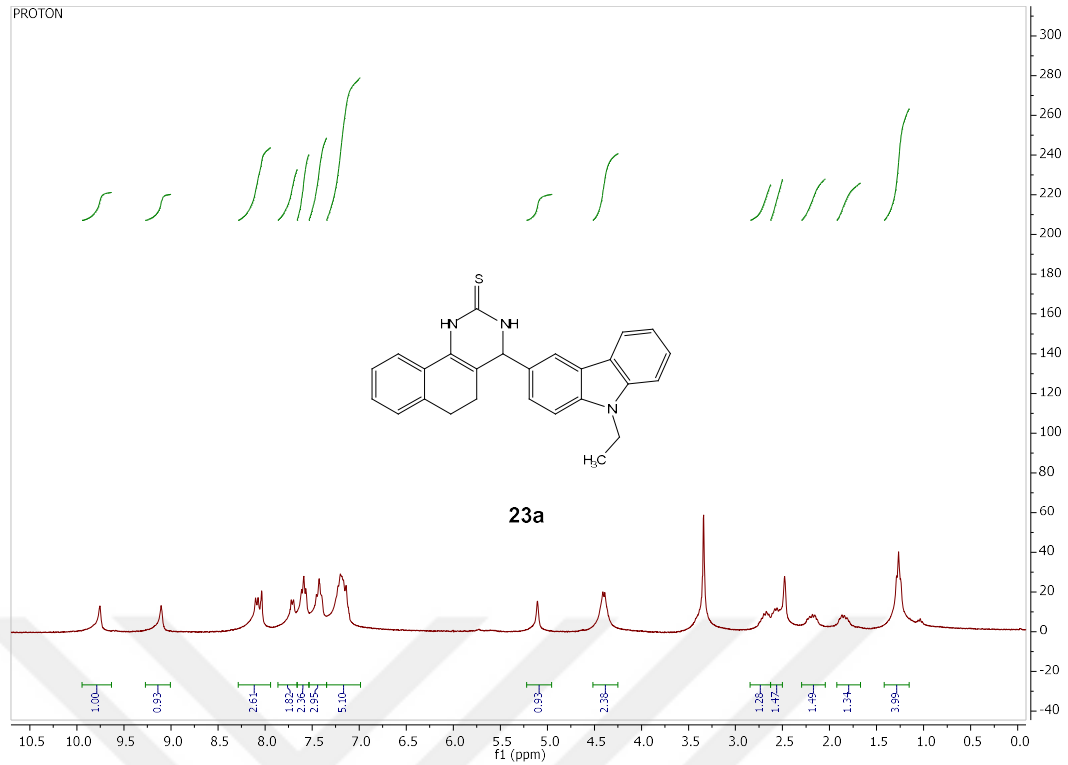




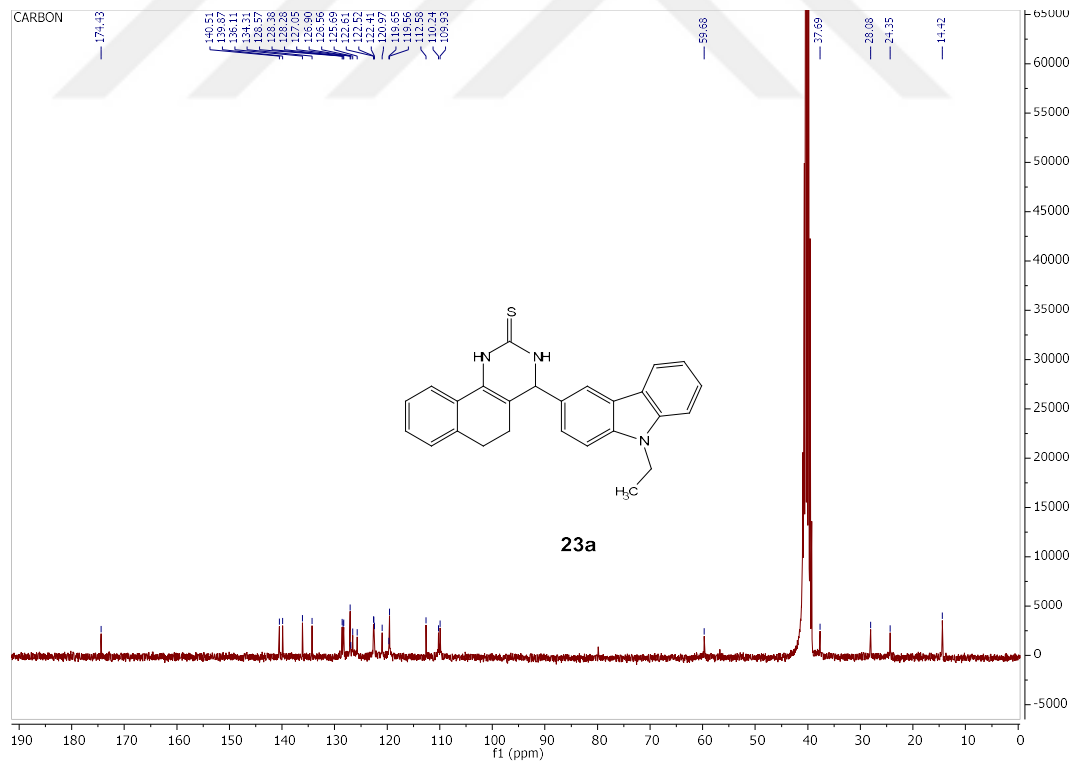
EK A.71. (E)-2-((9-Naftil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiminin FT-IR Spektrumu.



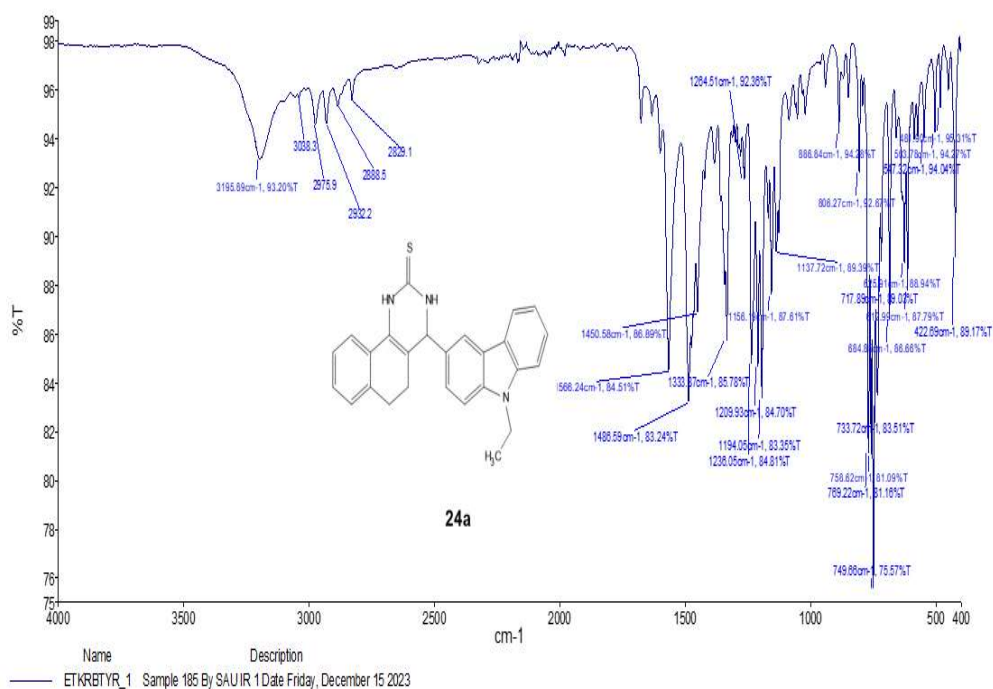
EK A.72. (E)-2-((9-Alil-9H-karbazol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiminin ¹H NMR Spektrumu.



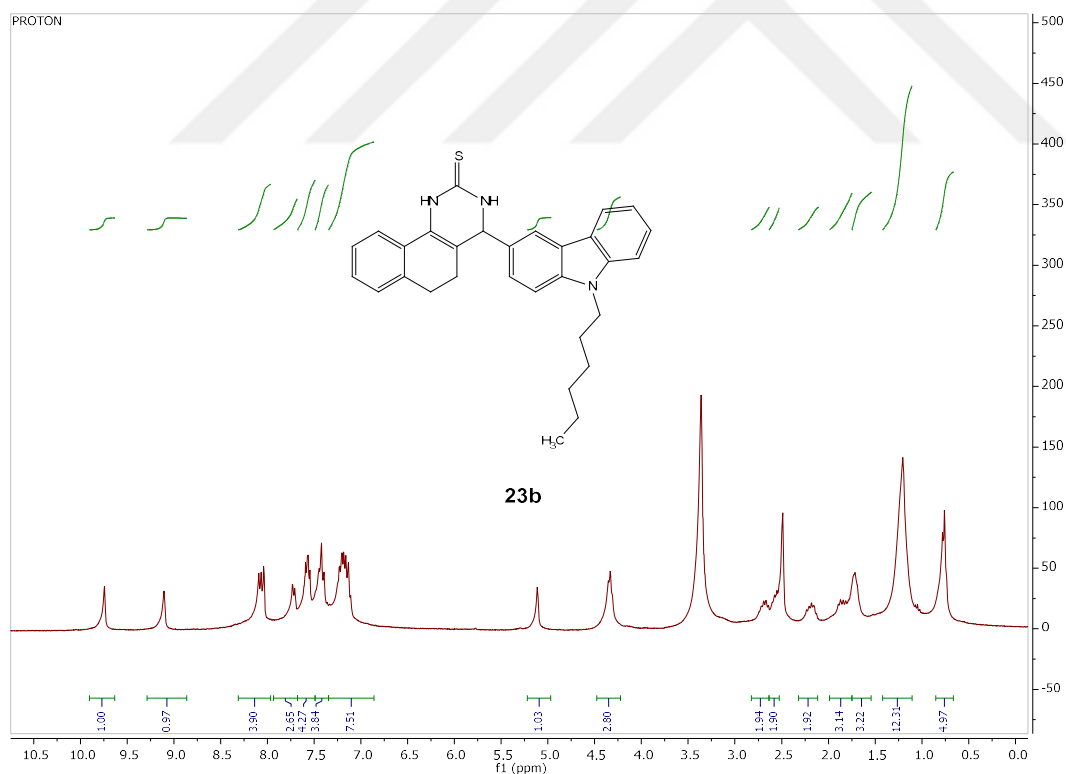
EK A.75. 4-(9-Etil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



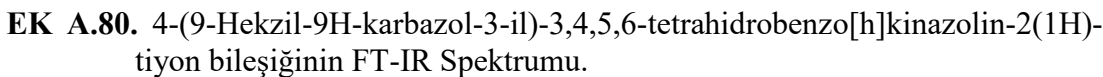
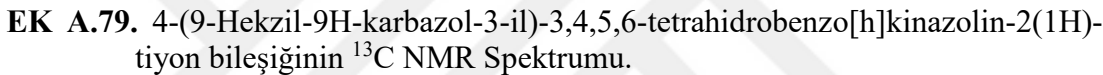
EK A.76. 4-(9-Etil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.

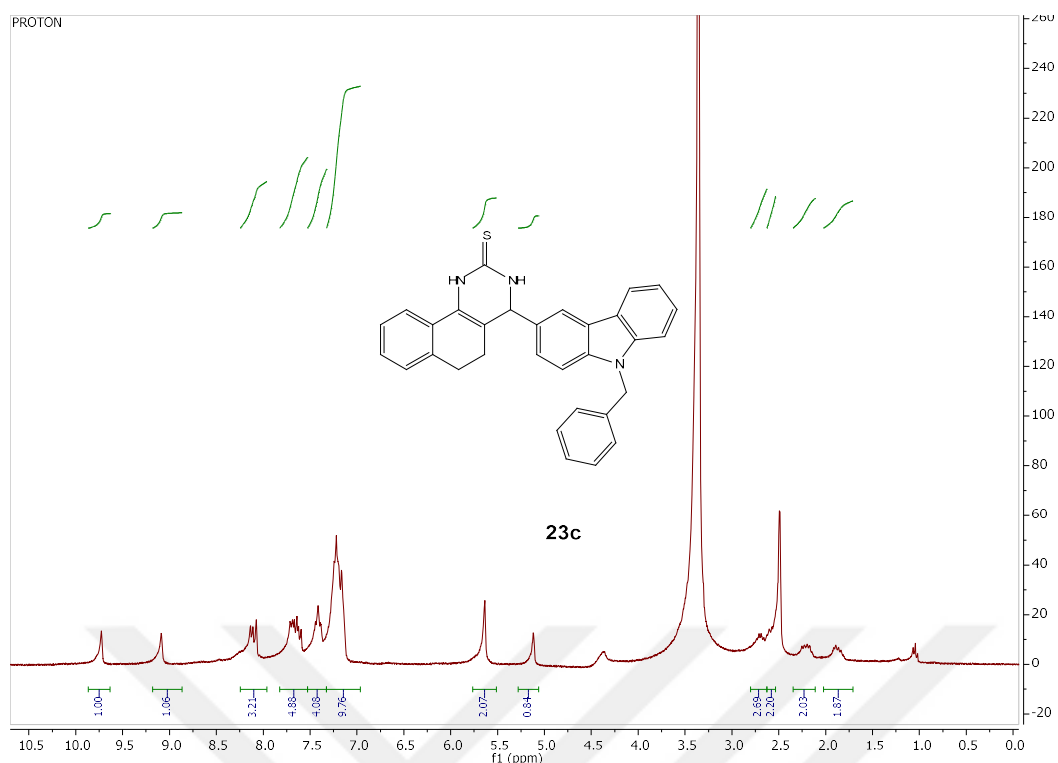


EK A.77. 4-(9-Etil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

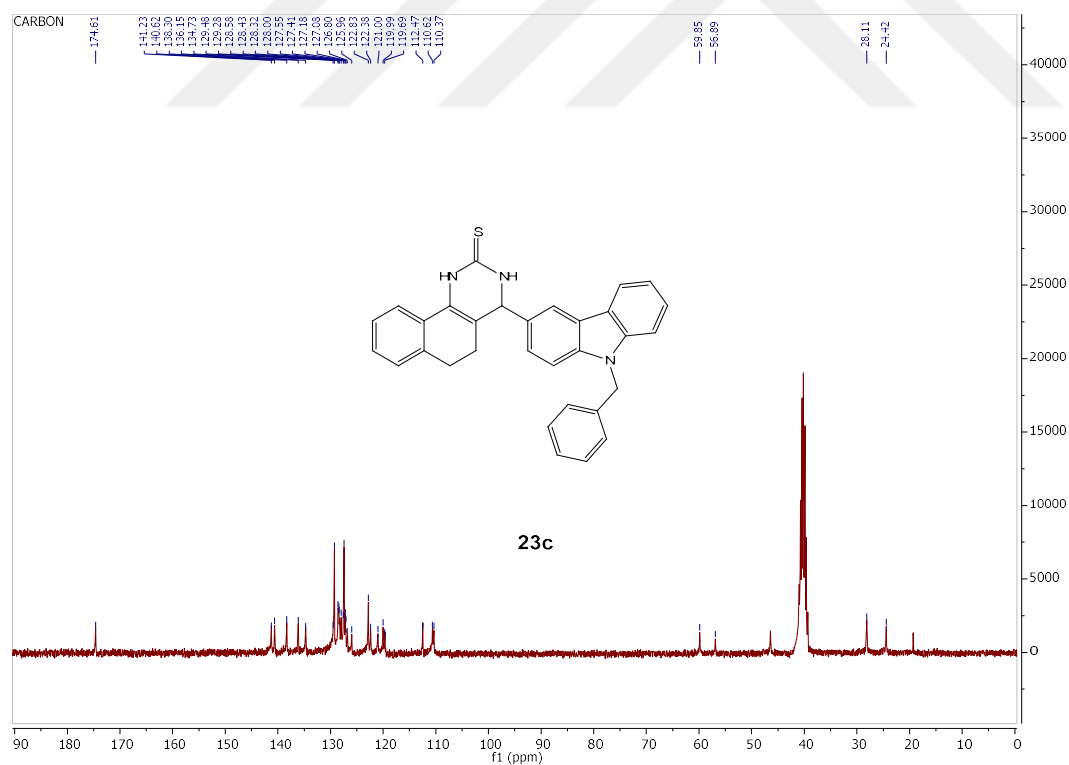


EK A.78. 4-(9-Hekzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu.

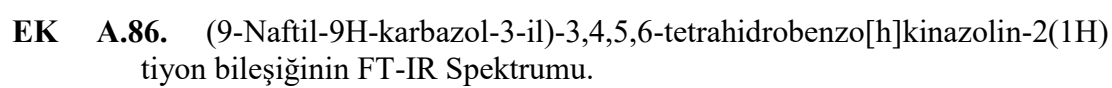
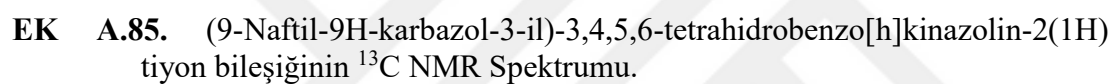


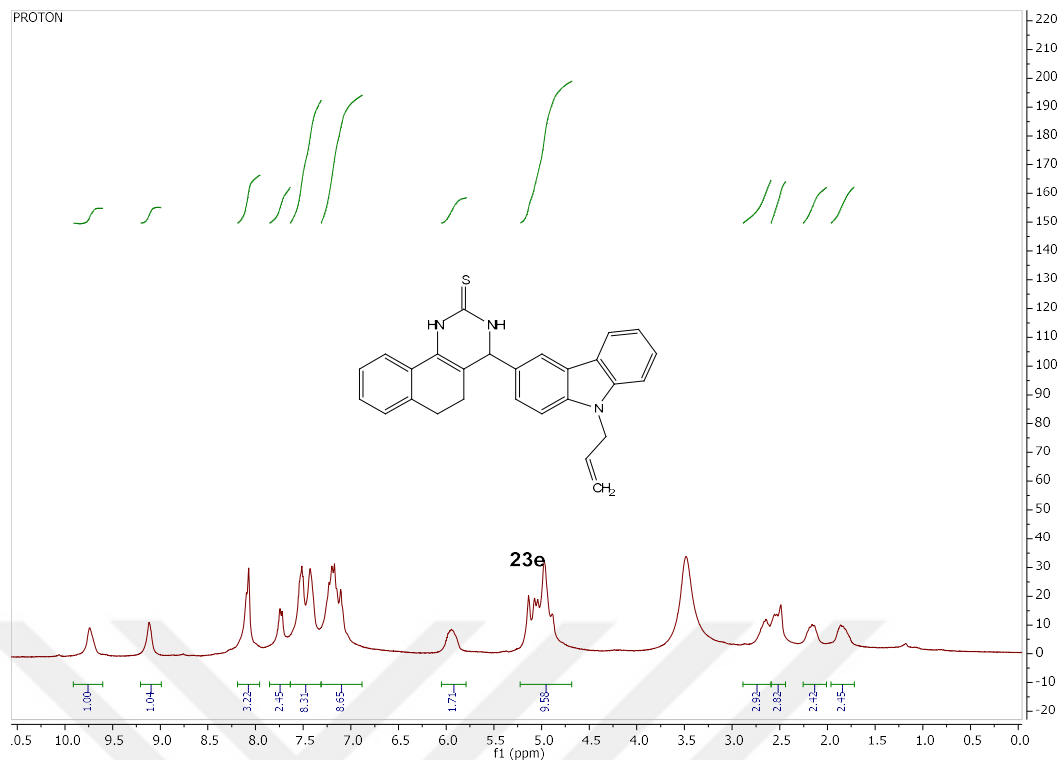


EK A.81. (9-Benzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

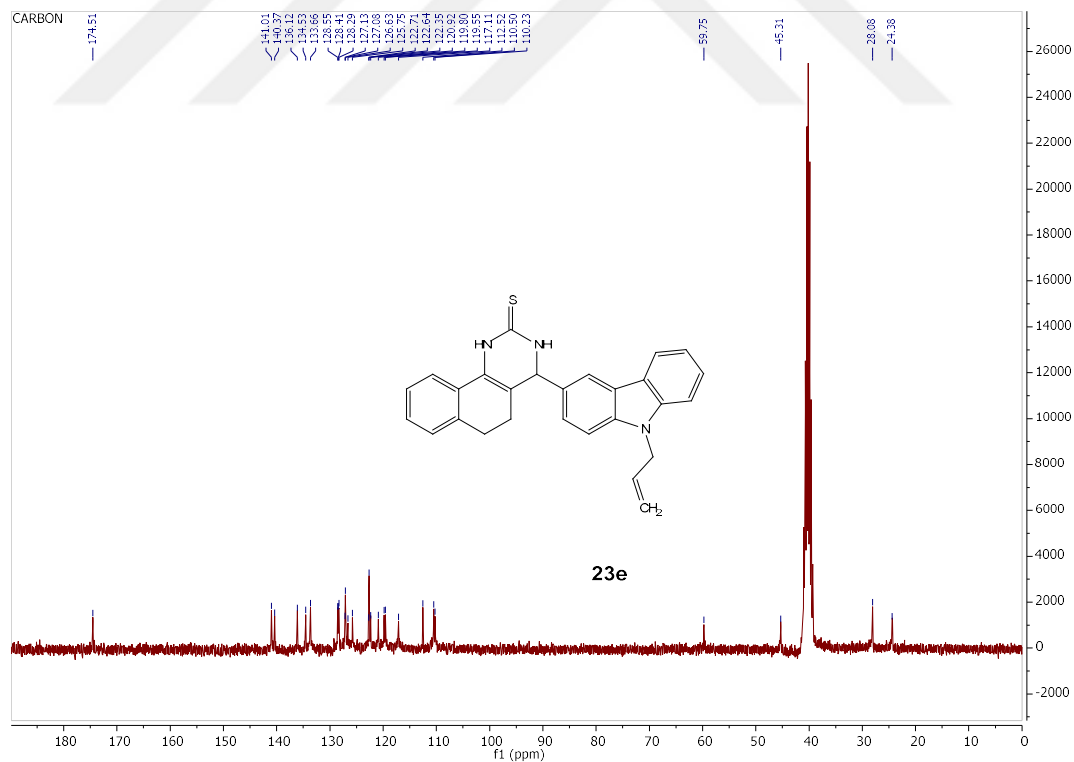


EK A.82. (9-Benzil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.

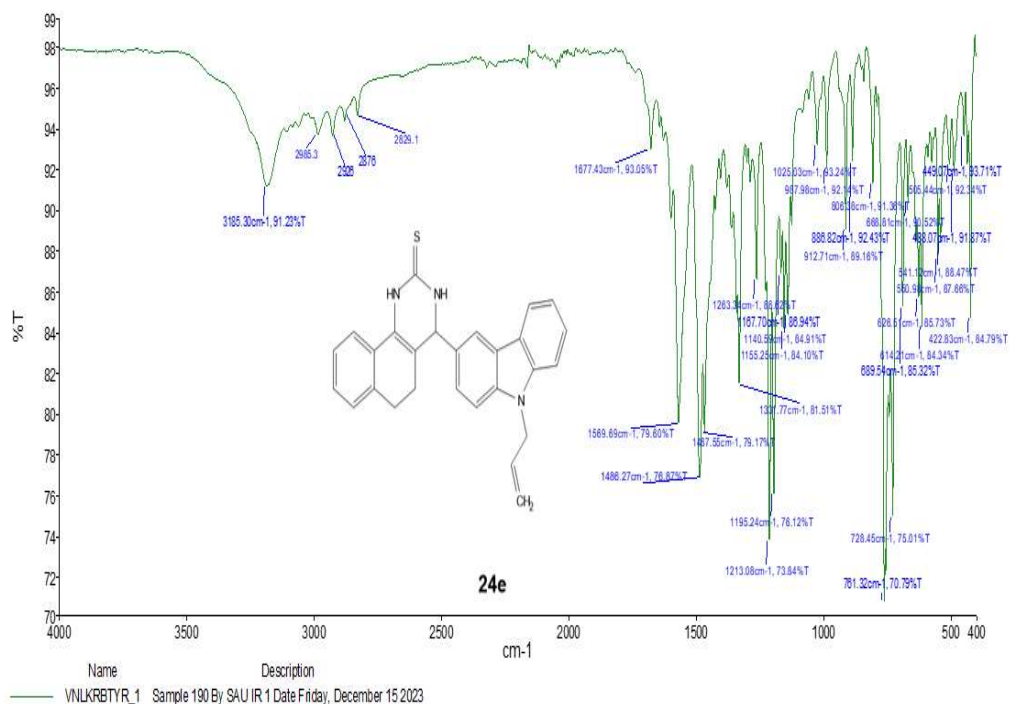




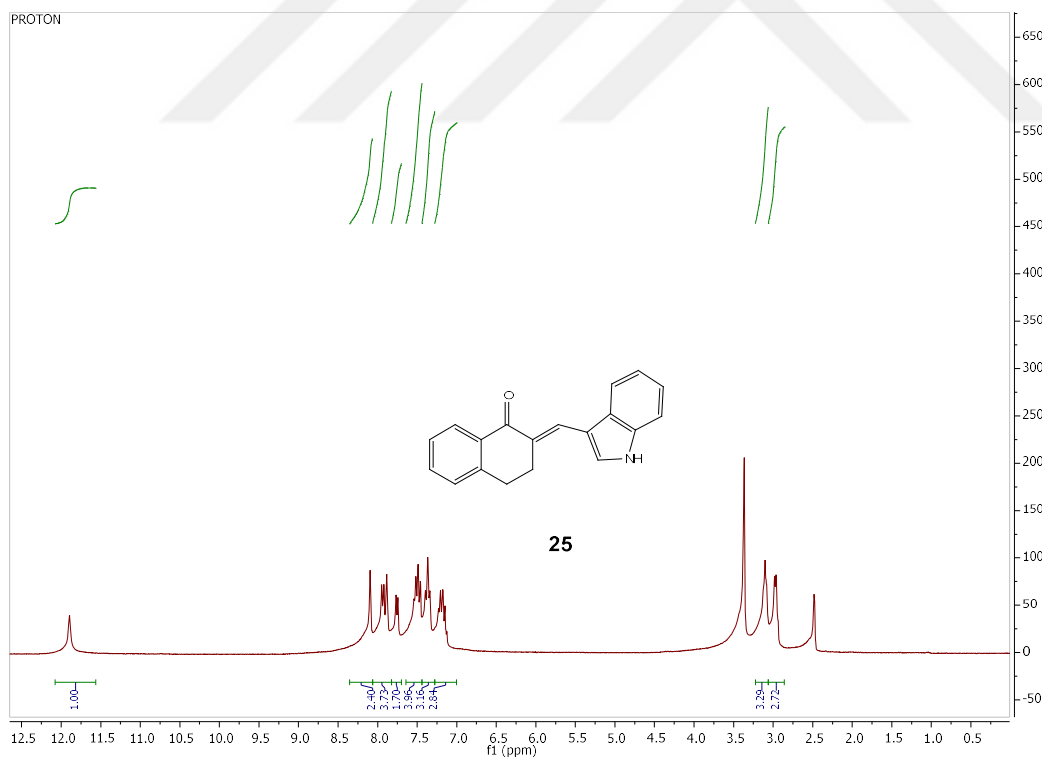
EK A.87. (9-Allil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiminin ^1H NMR Spektrumu.



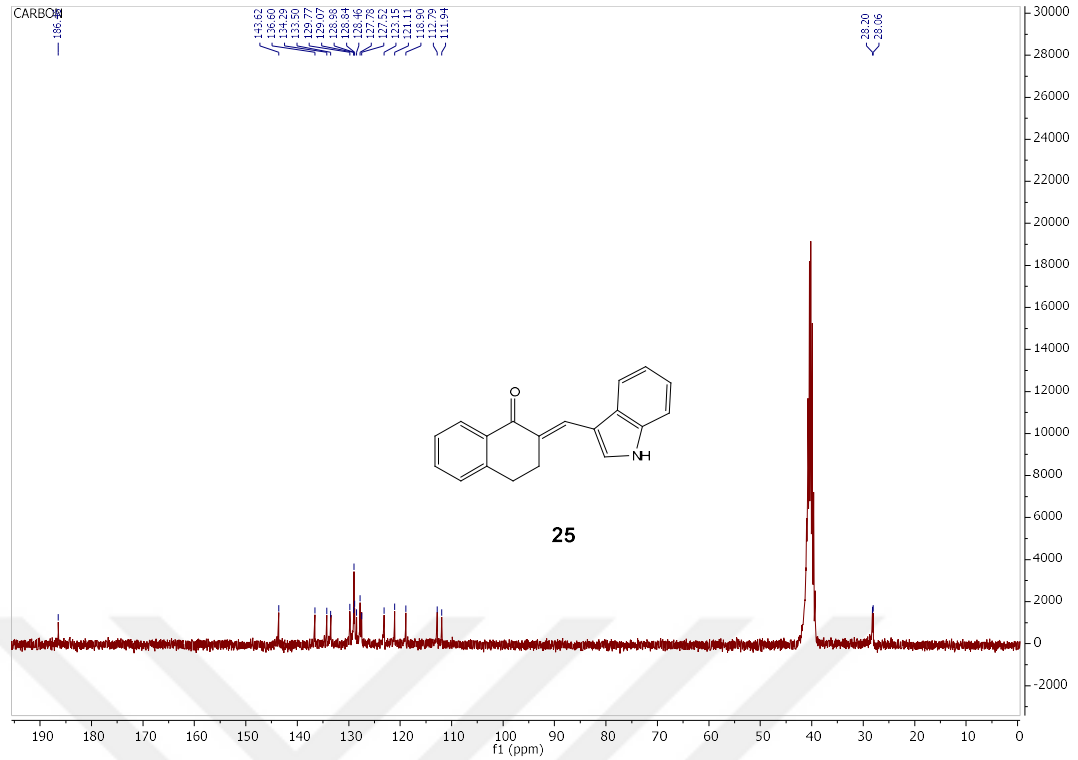
EK A.88. (9-Allil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiminin ^{13}C NMR Spektrumu.



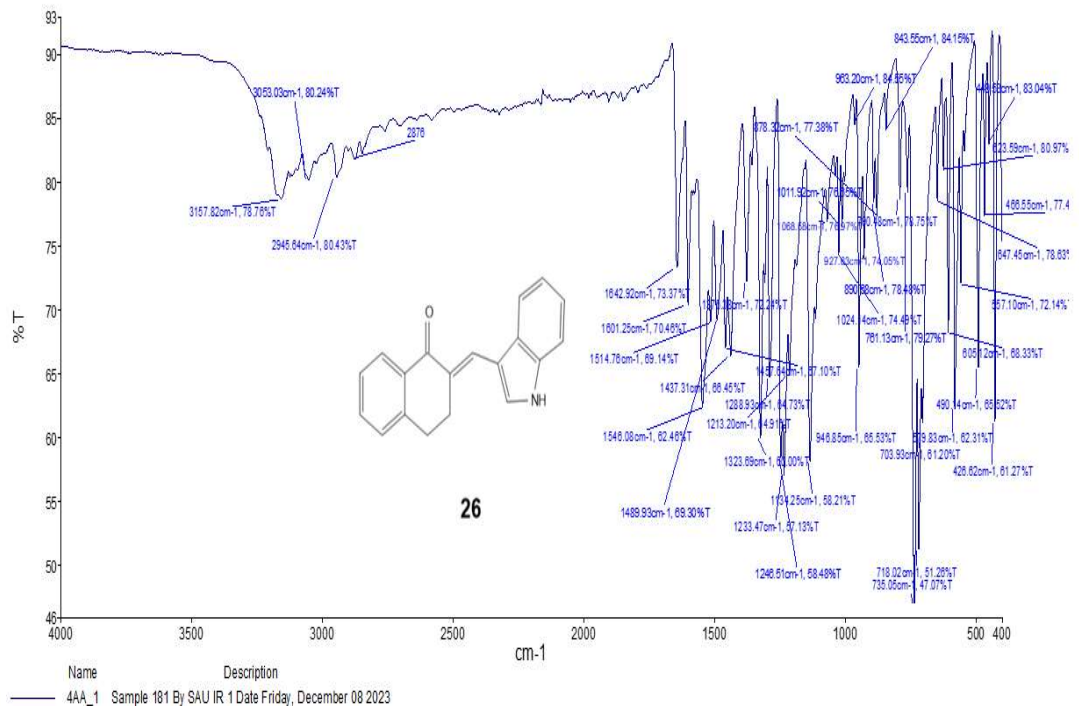
EK A.89. (9-Alil-9H-karbazol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşığının FT-IR Spektrumu.



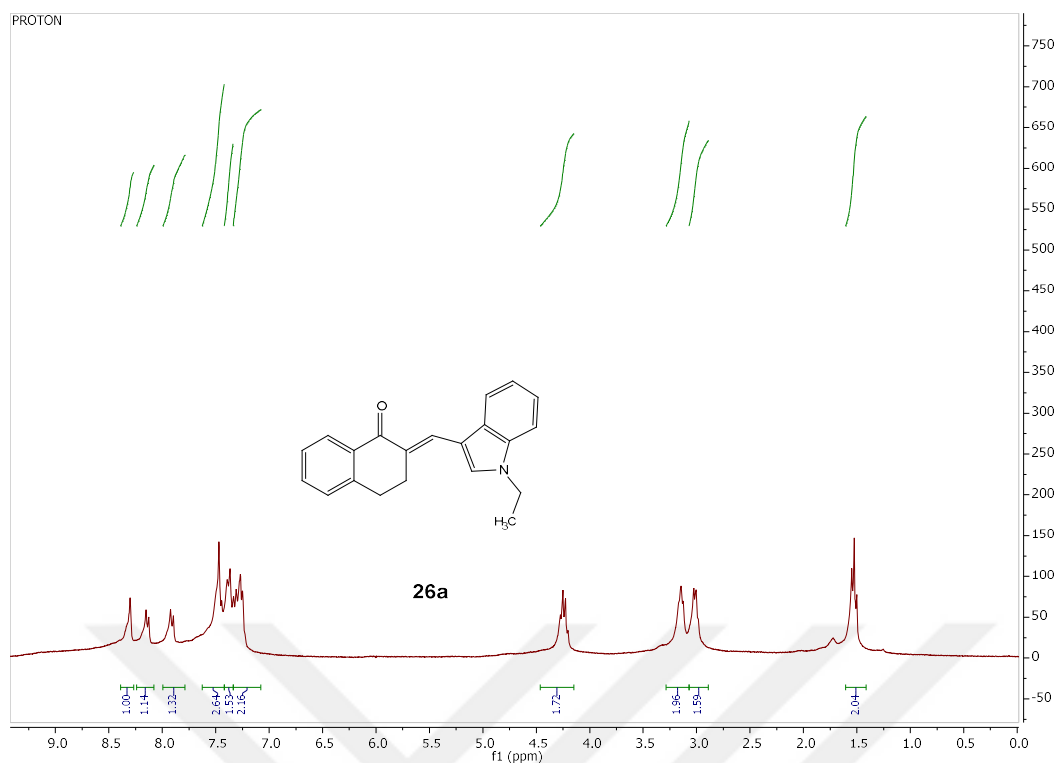
EK A.90. (E)-2-((1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşığının ¹H NMR Spektrumu.



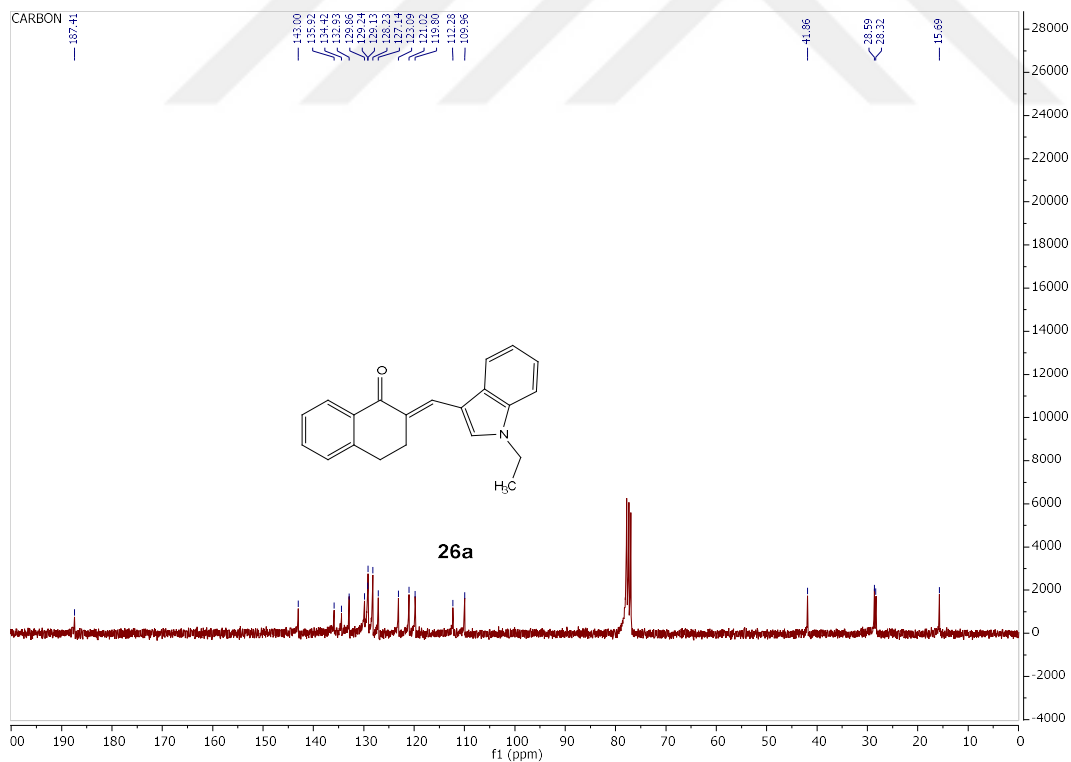
EK A.91. (E)-2-((1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin ¹³C NMR Spektrumu.



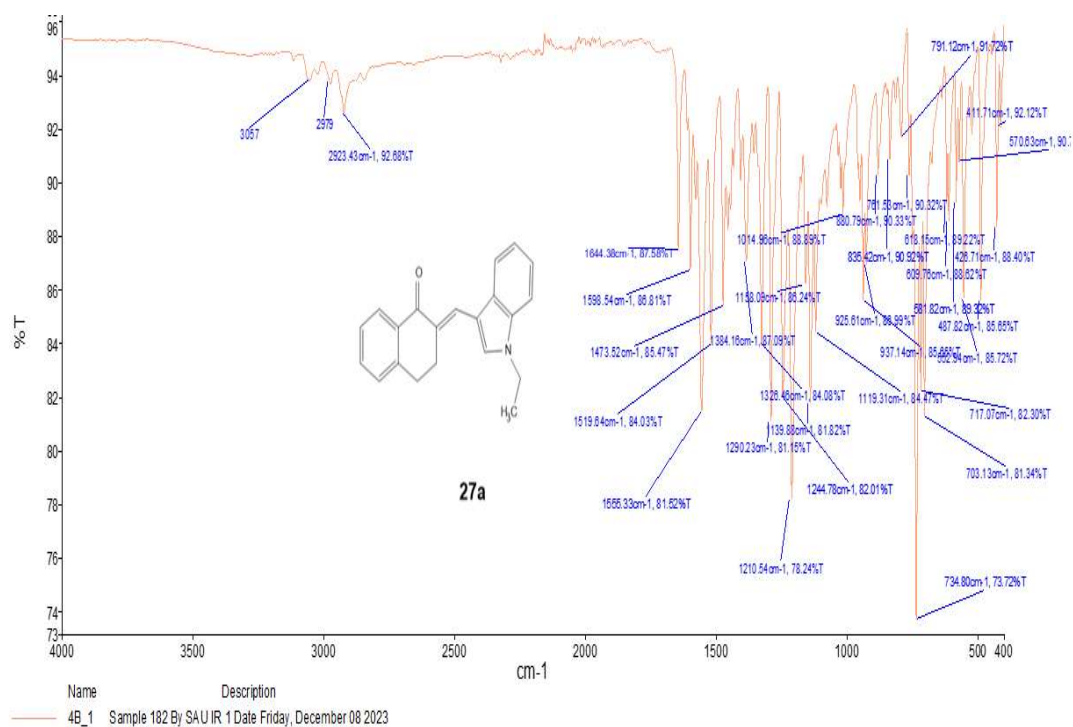
EK A.92. (E)-2-((1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



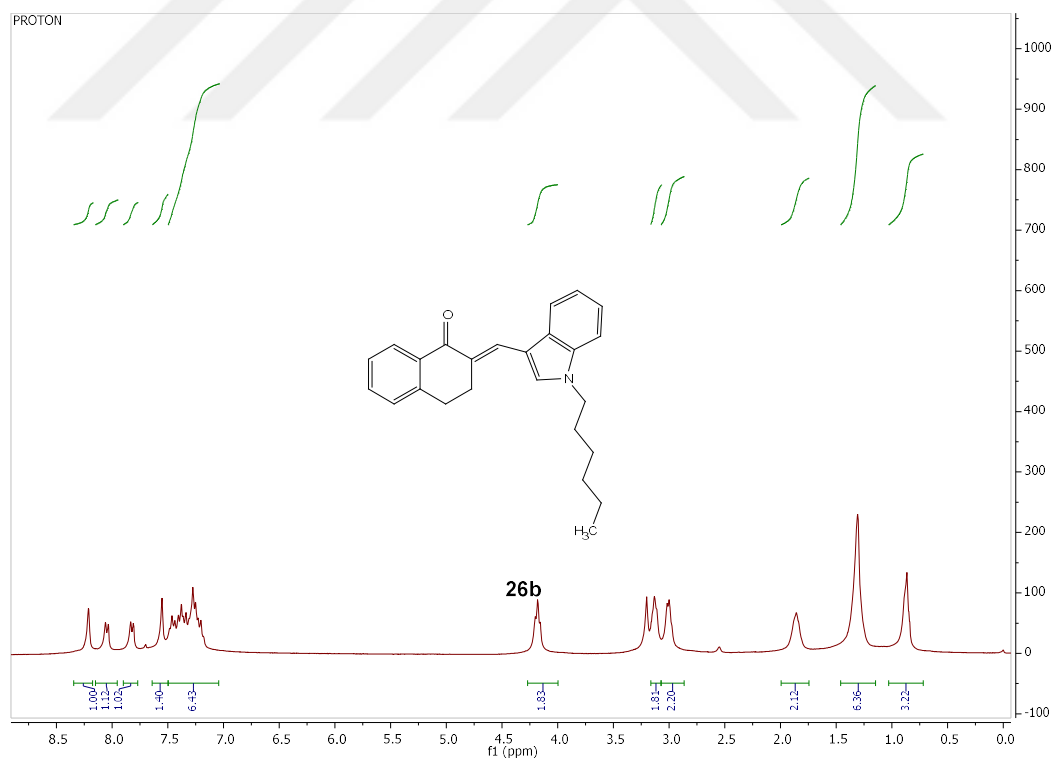
EK A.93. (E)-2-((1-Etil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



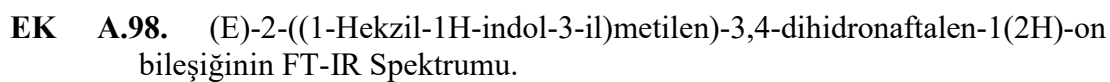
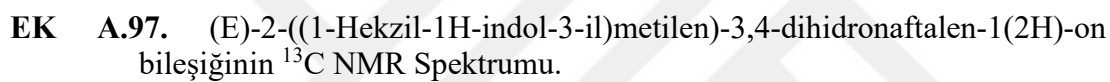
EK A.94. (E)-2-((1-Etil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.

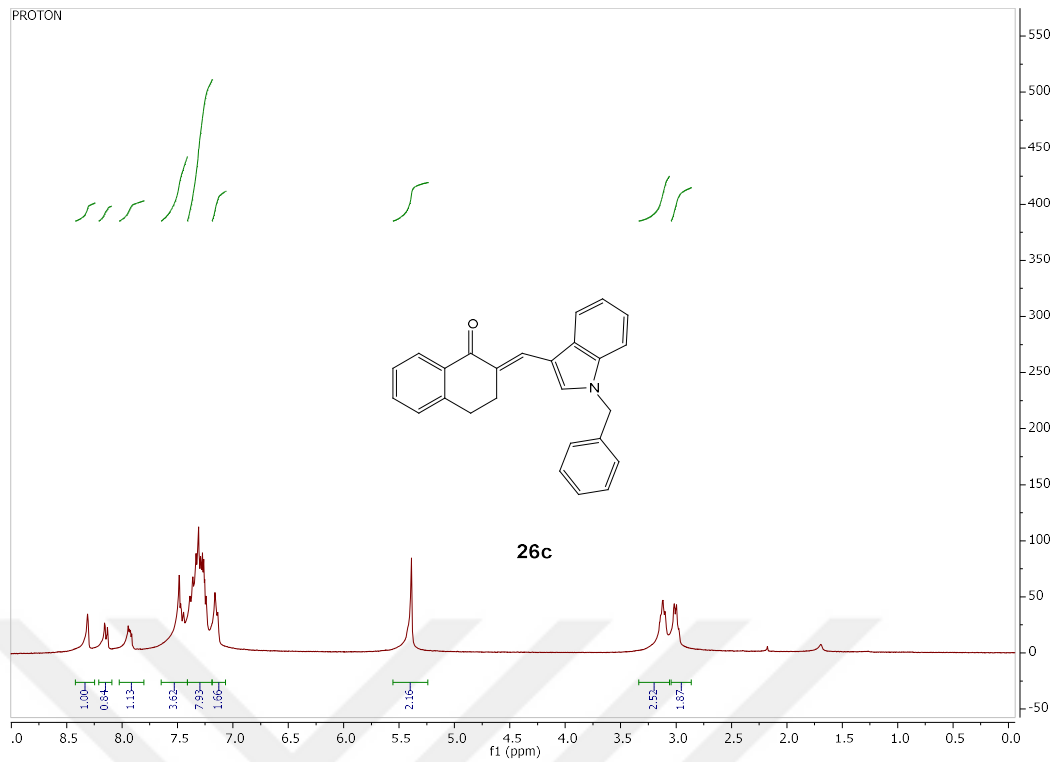


EK A.95. (E)-2-((1-Etil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşğinin FT-IR Spektrumu.

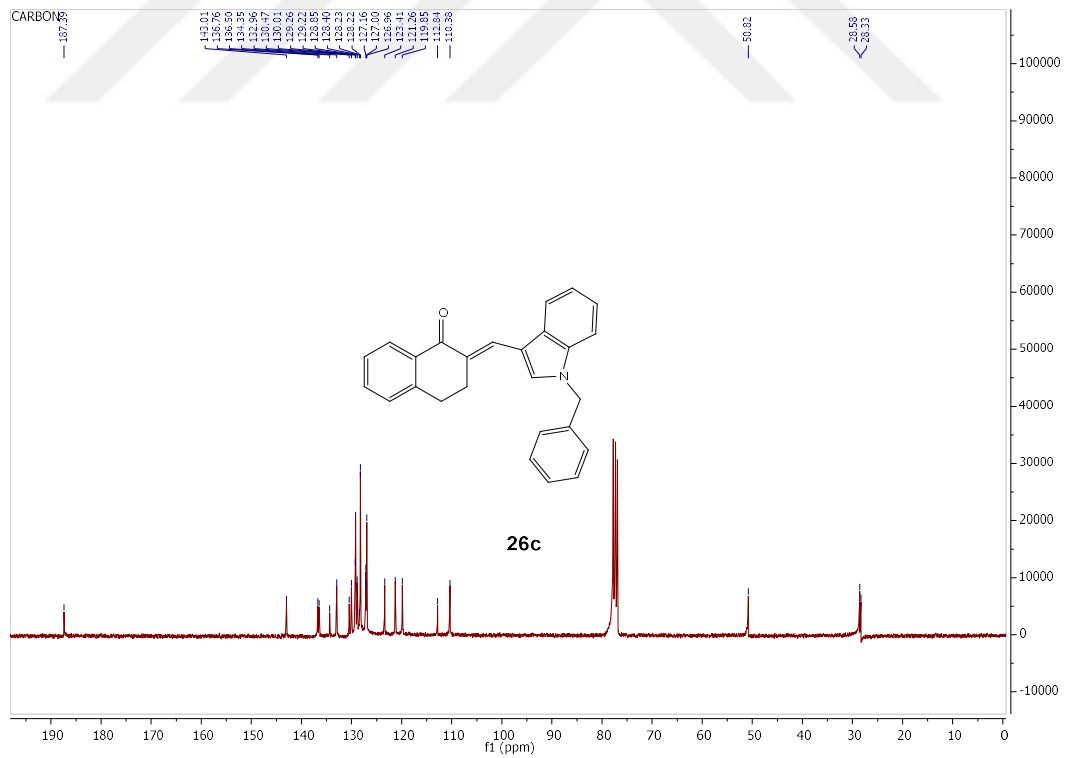


EK A.96. (E)-2-((1-Hekzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşğinin ¹H NMR Spektrumu.

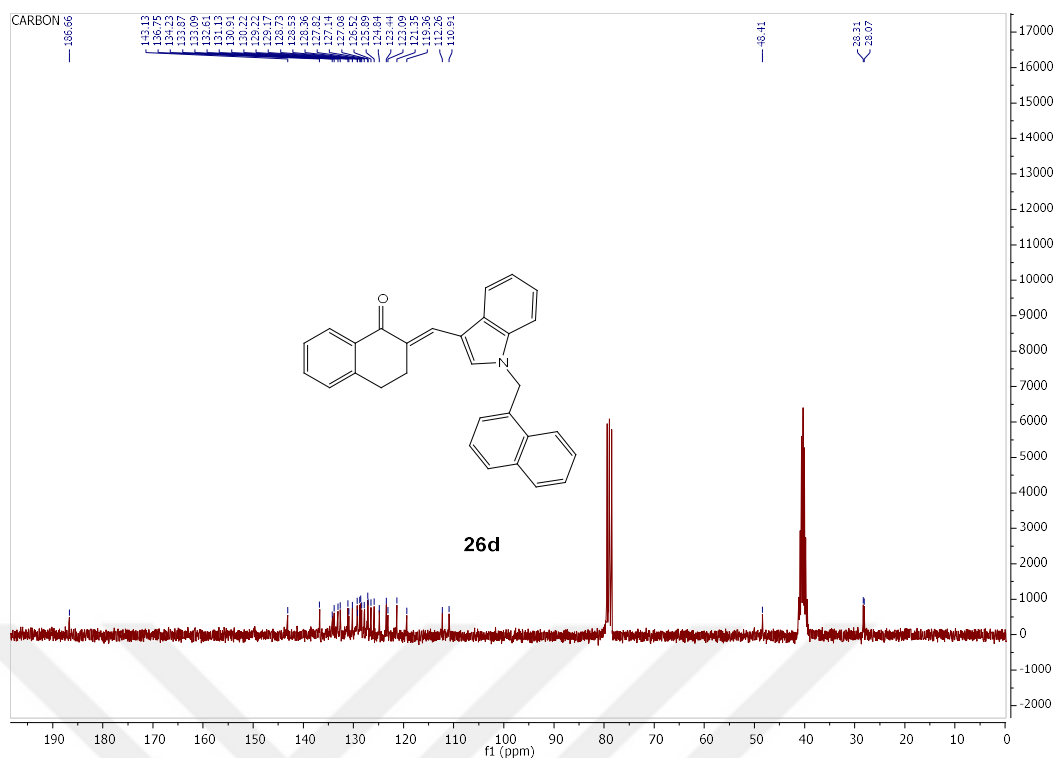




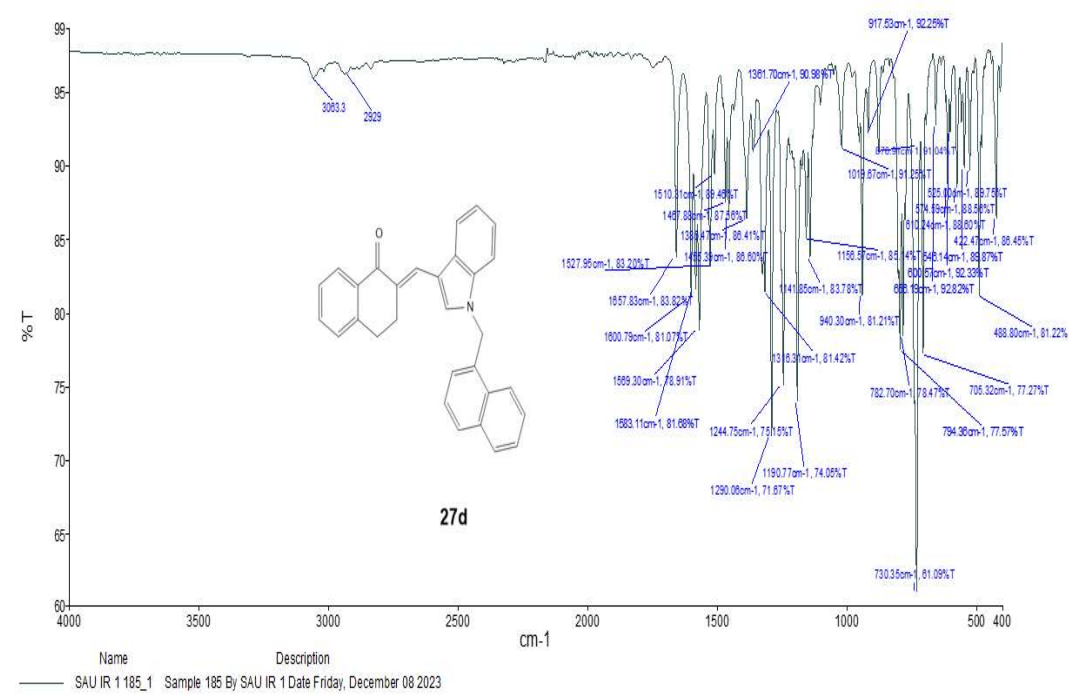
EK A.99. (E)-2-((1-Benzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiginin ^1H NMR Spektrumu.



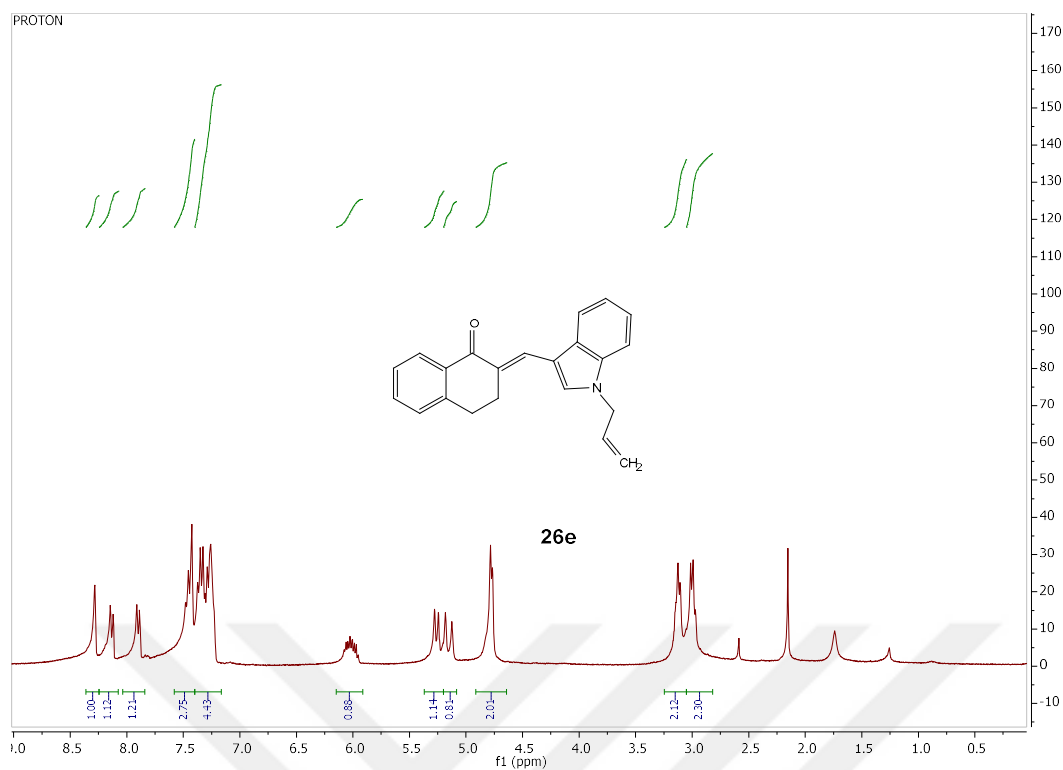
EK A.100. (E)-2-((1-Benzil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiginin ^{13}C NMR Spektrumu.



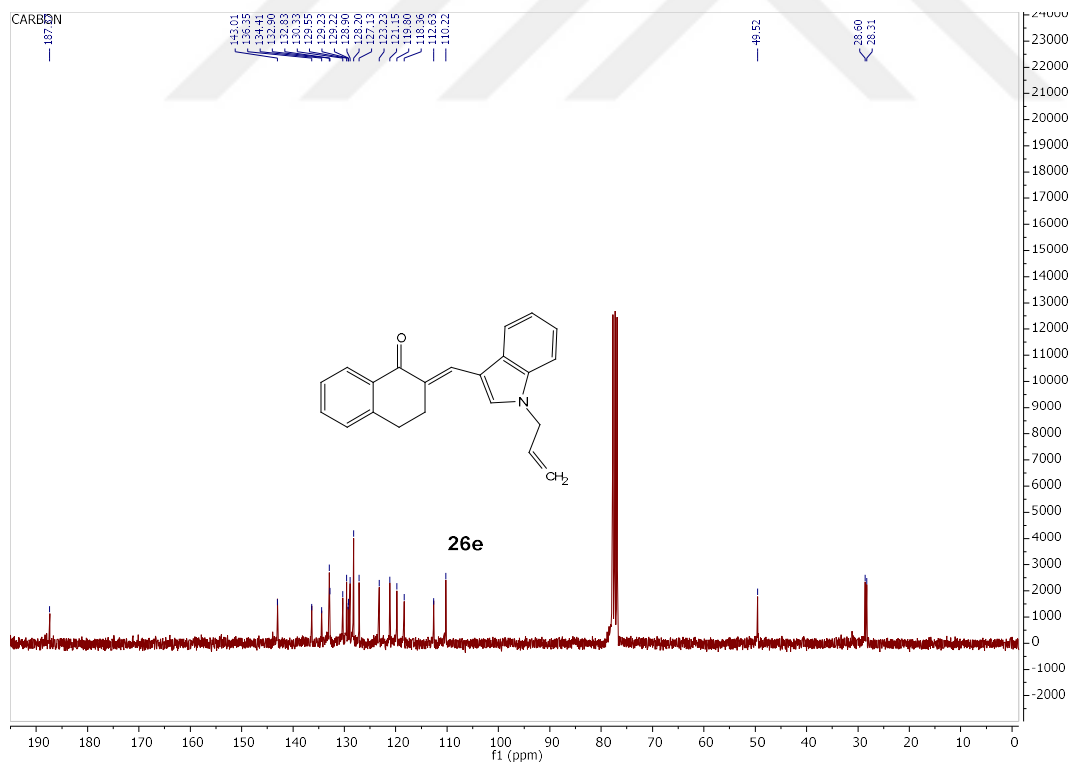
EK A.103. (E)-2-((1-Naftil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiminin ¹³C NMR Spektrumu.



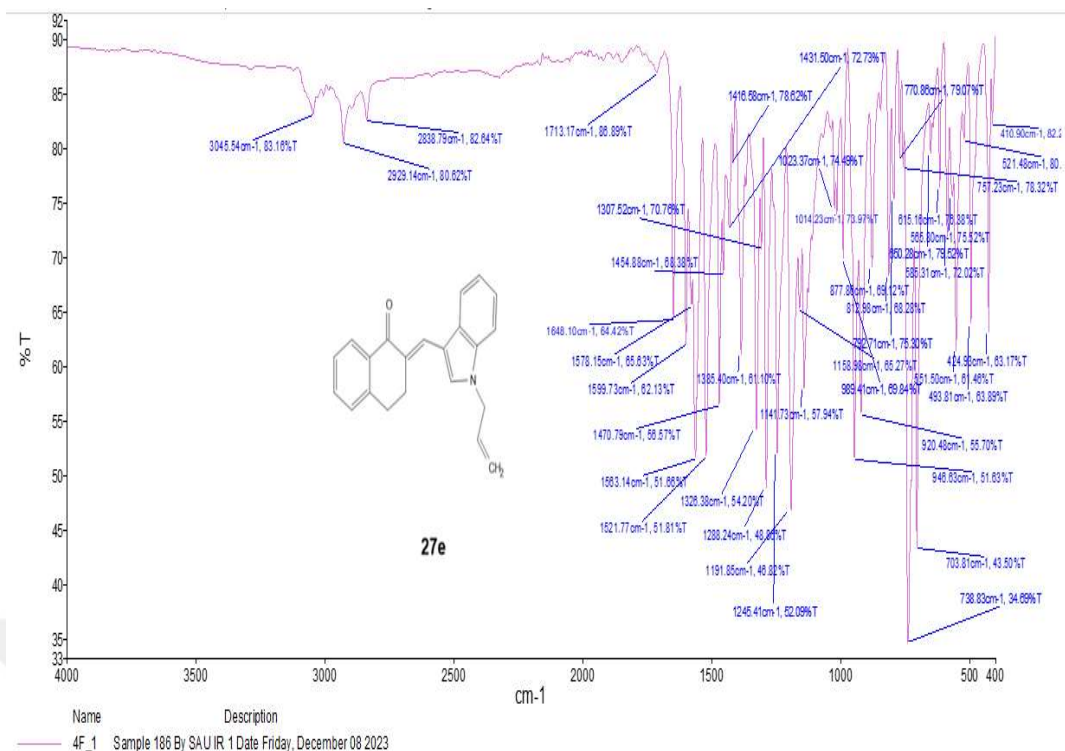
EK A.104. (E)-2-((1-Naftil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiminin FT-IR Spektrumu.



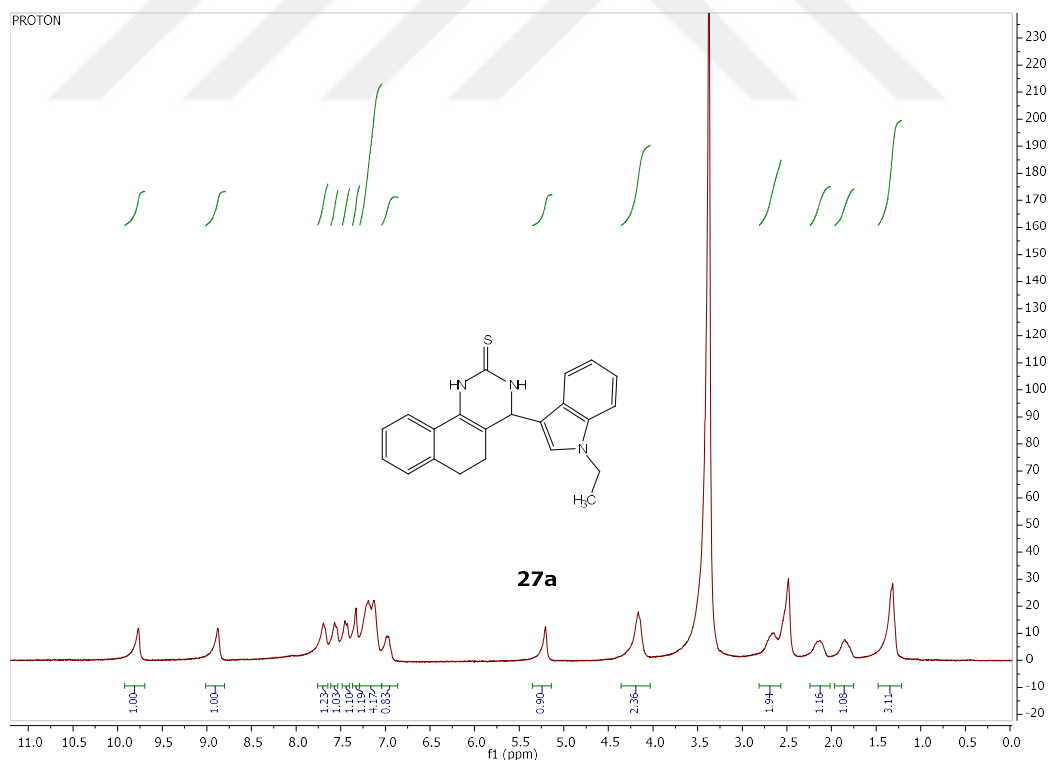
EK A.105. (E)-2-((1-Allil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



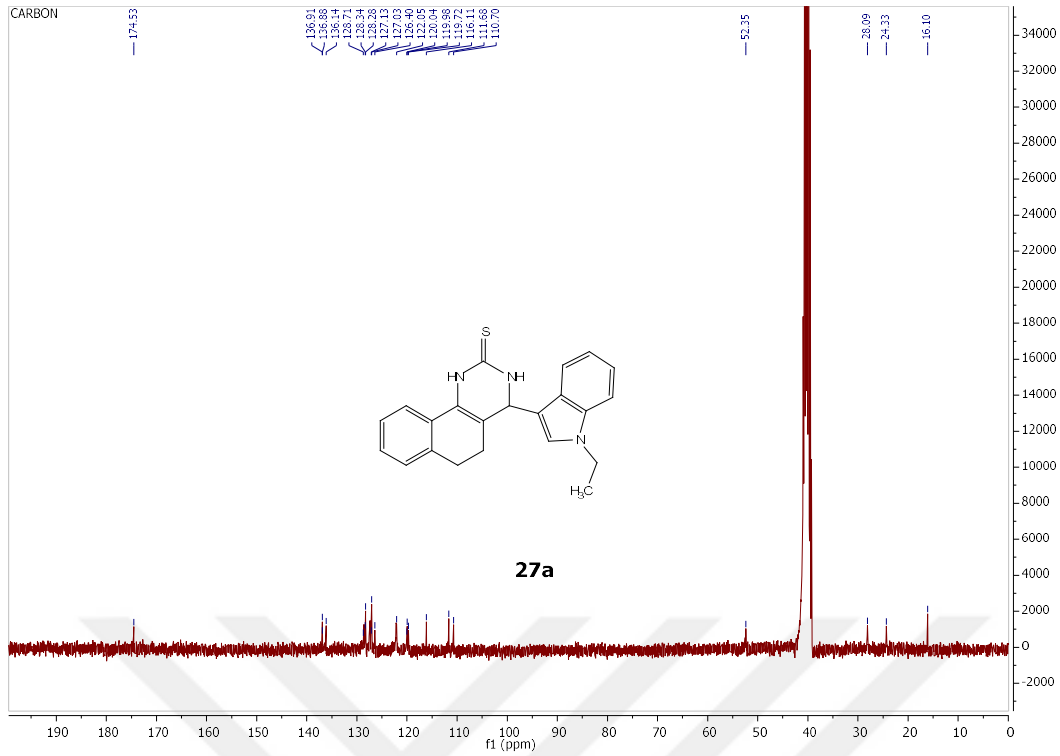
EK A.106. (E)-2-((1-Allil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.



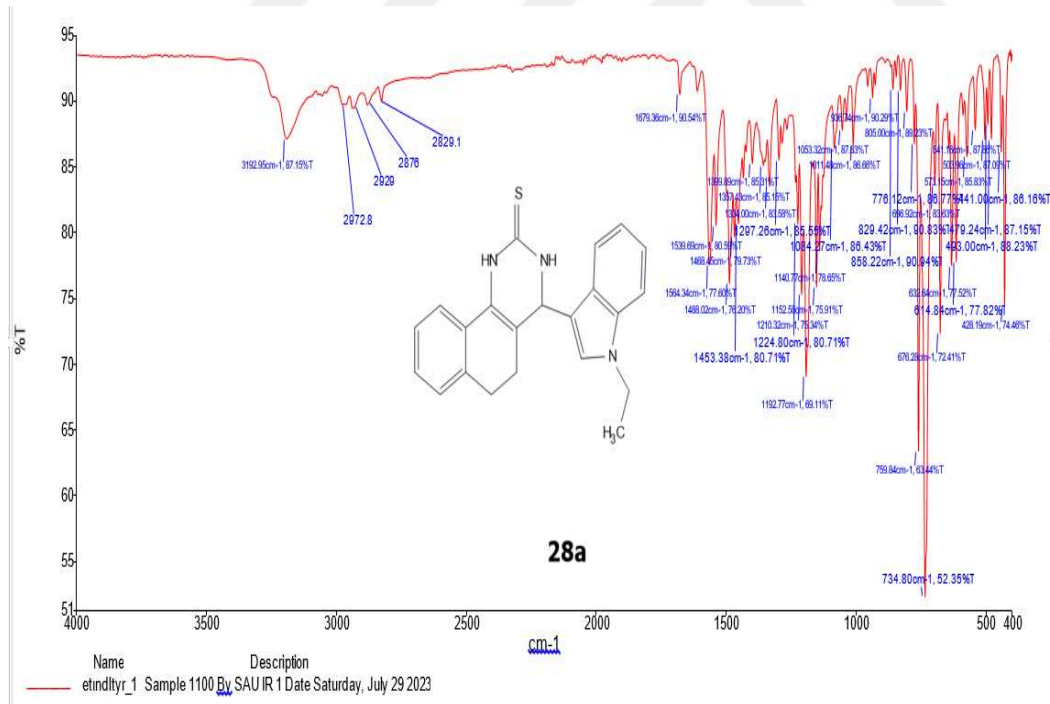
EK A.107. (E)-2-((1-Alil-1H-indol-3-il)metilen)-3,4-dihidronaftalen-1(2H)-on bileşiminin FT-IR Spektrumu.



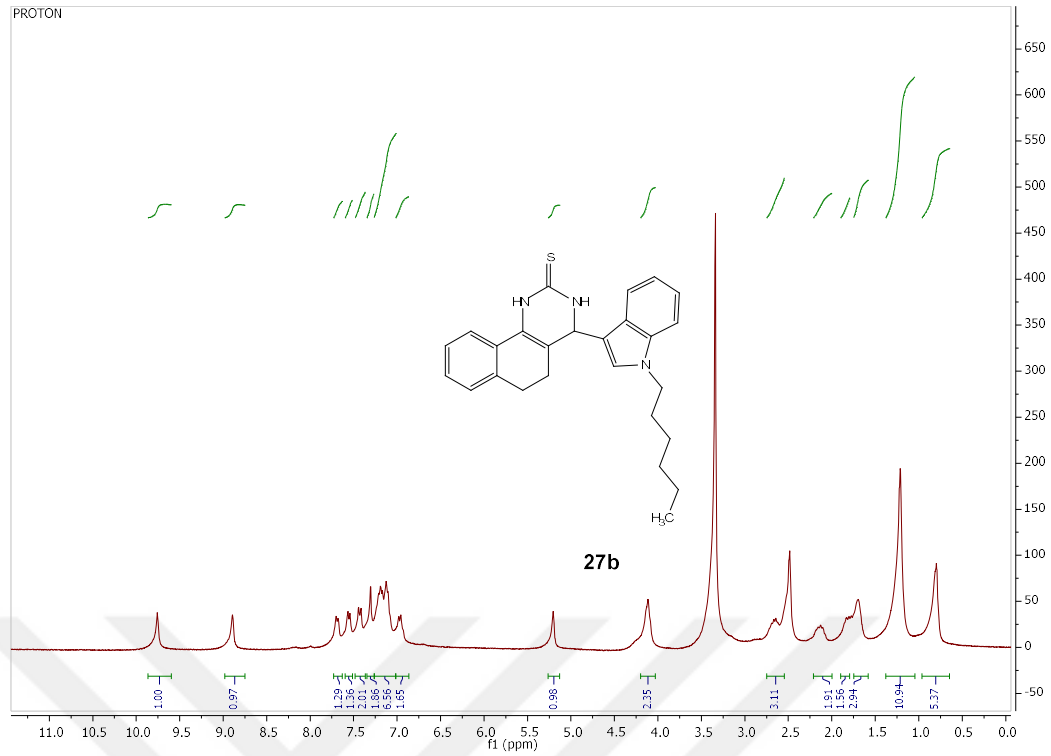
EK A.108. 4-(1-Etil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiminin ¹H NMR Spektrumu.



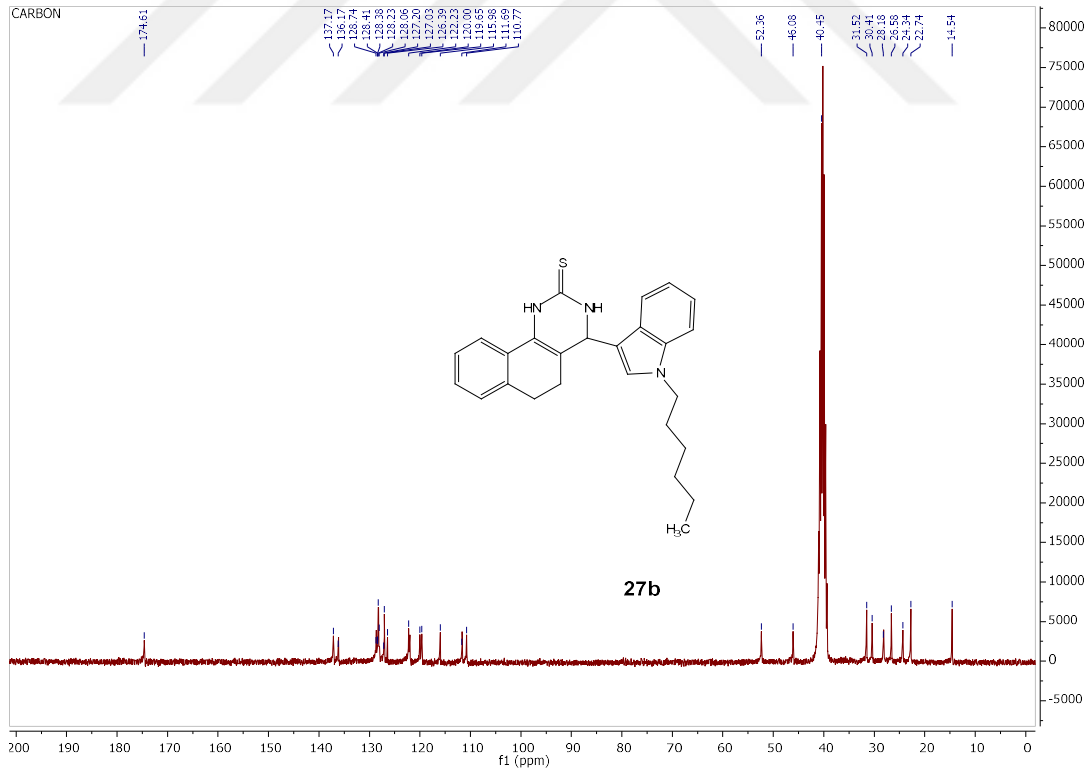
EK A.109. 4-(1-Etil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiminin ¹³C NMR Spektrumu.



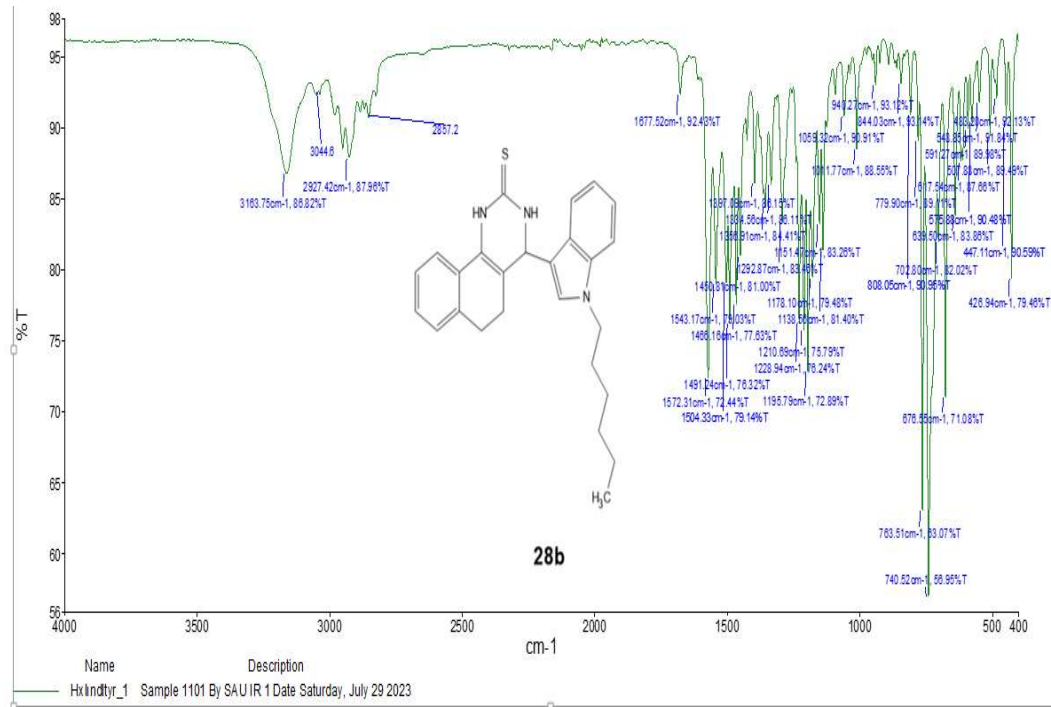
EK A.110. 4-(1-Etil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiminin FT-IR Spektrumu.



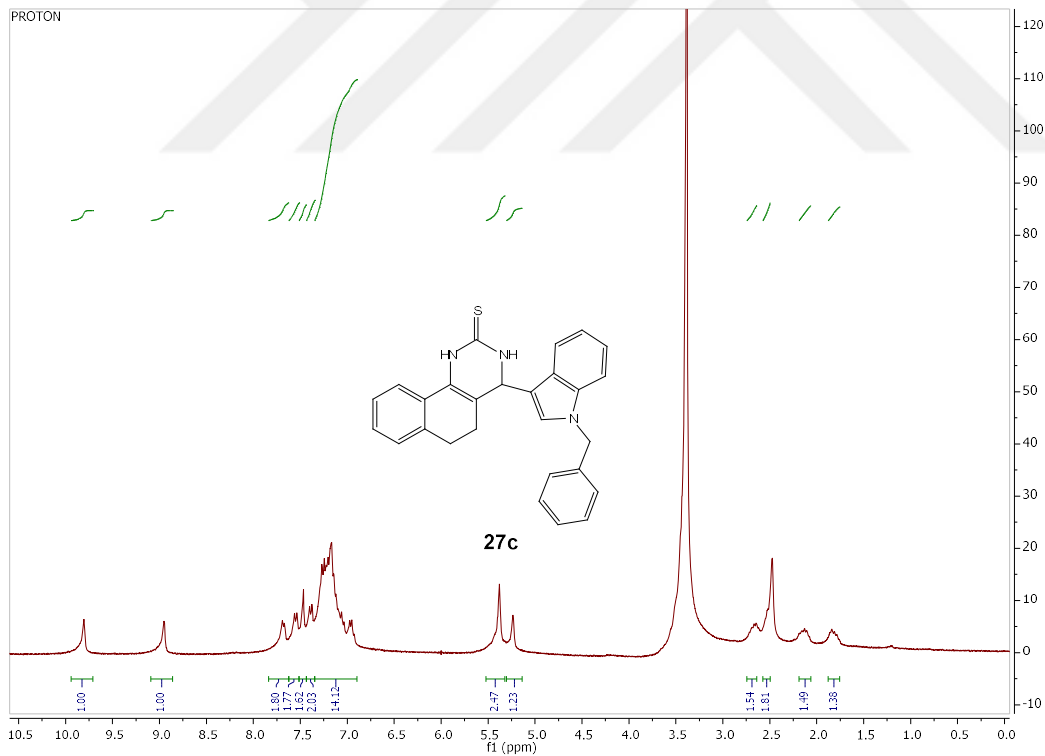
EK A.111. 4-(1-Hekzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-
tiyon bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



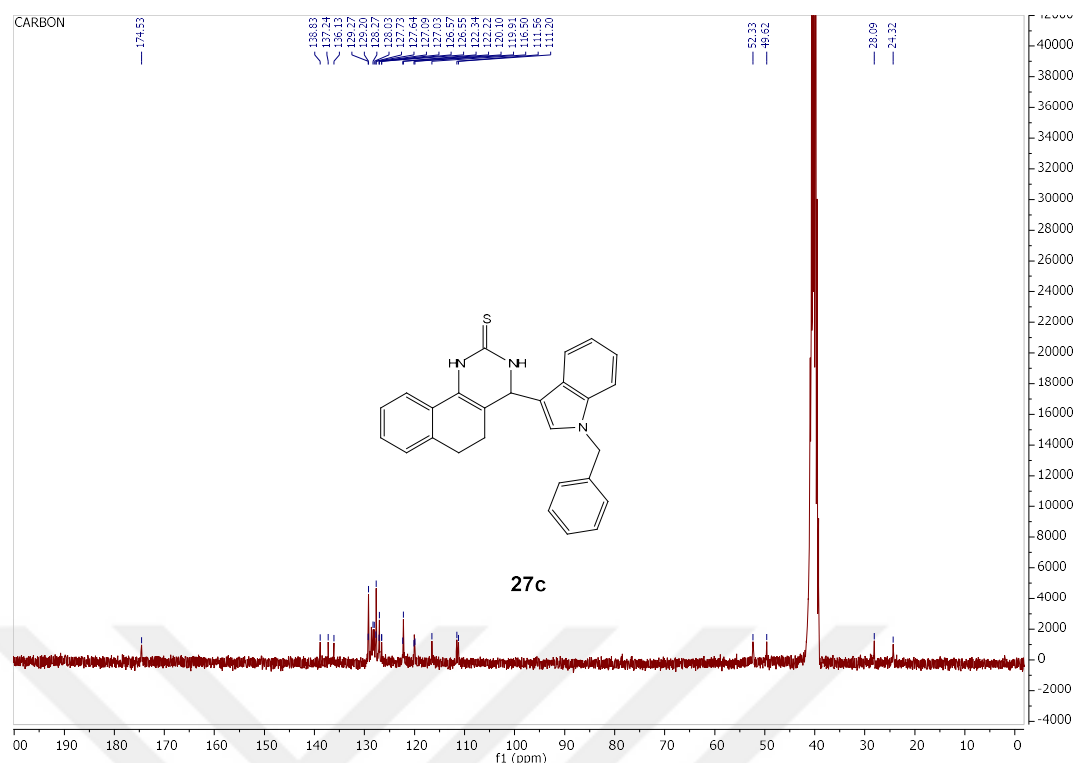
EK A.112. 4-(1-Hekzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-
tiyon bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.



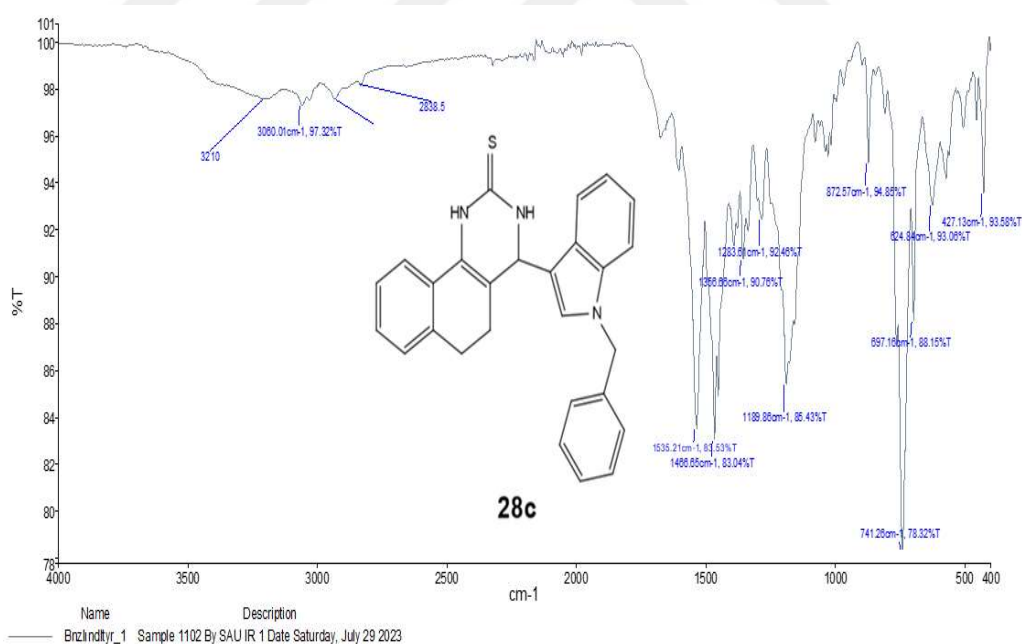
EK A.113. 4-(1-Hekzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



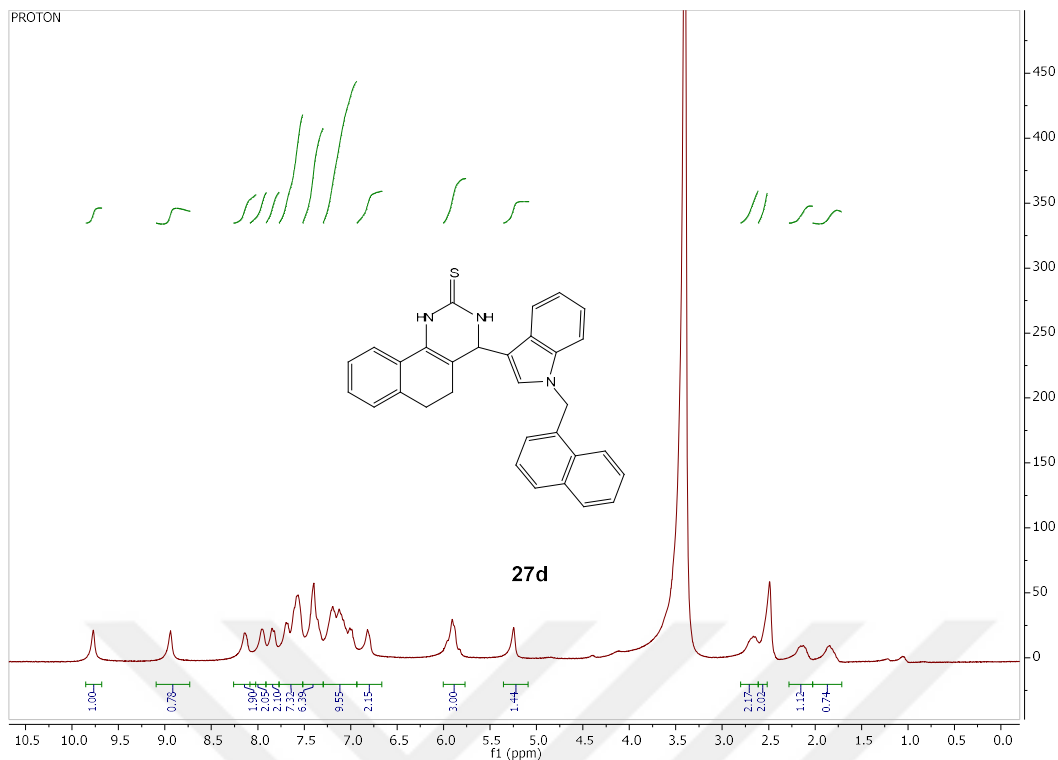
EK A.114. 4-(1-Benzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu.



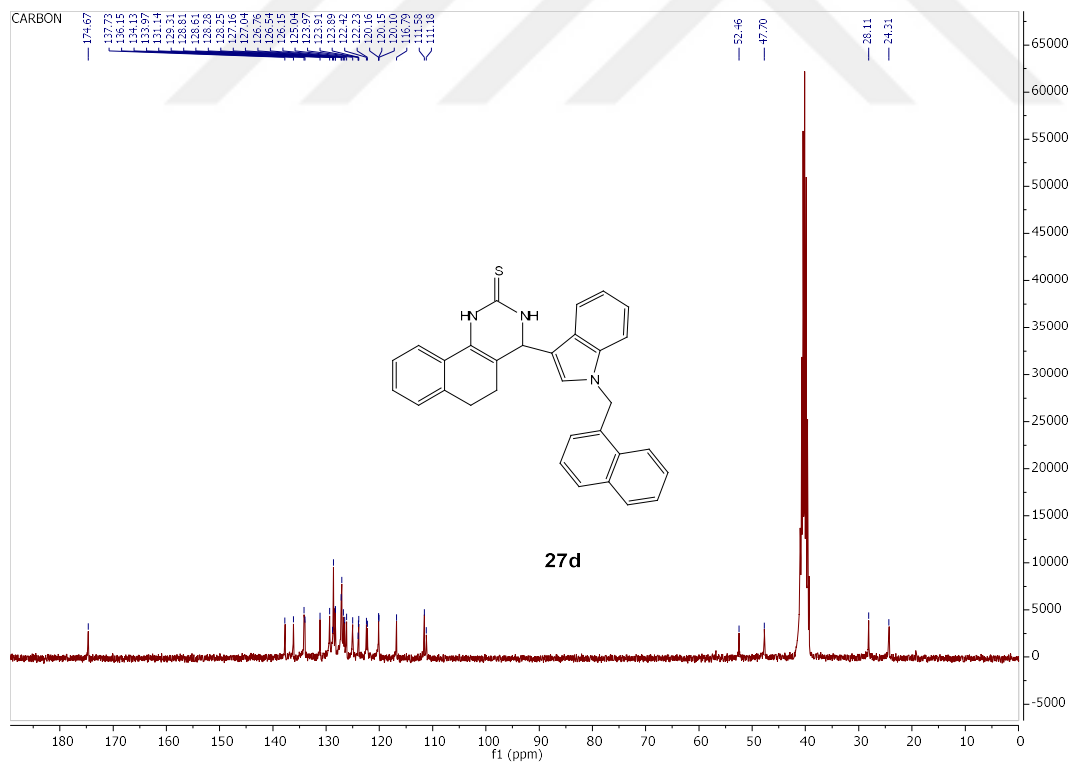
EK A.115. 4-(1-Benzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobzeno[h]kinazolin-2(1H)-
tiyon bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.



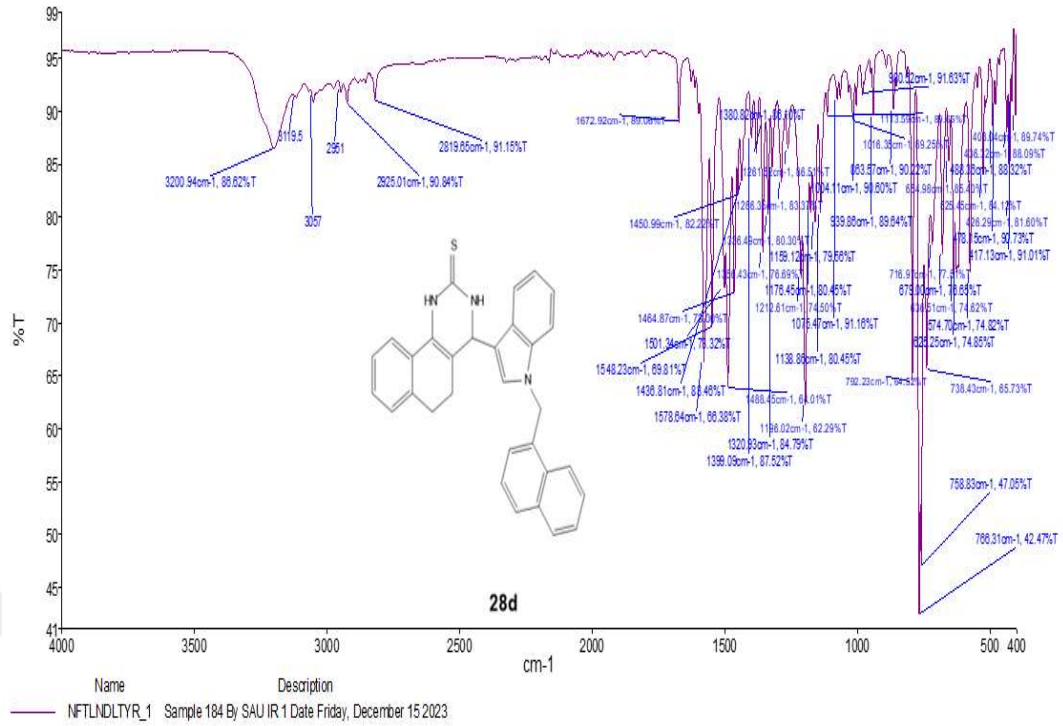
EK A.116. 4-(1-Benzil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobzeno[h]kinazolin-2(1H)-
tiyon bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



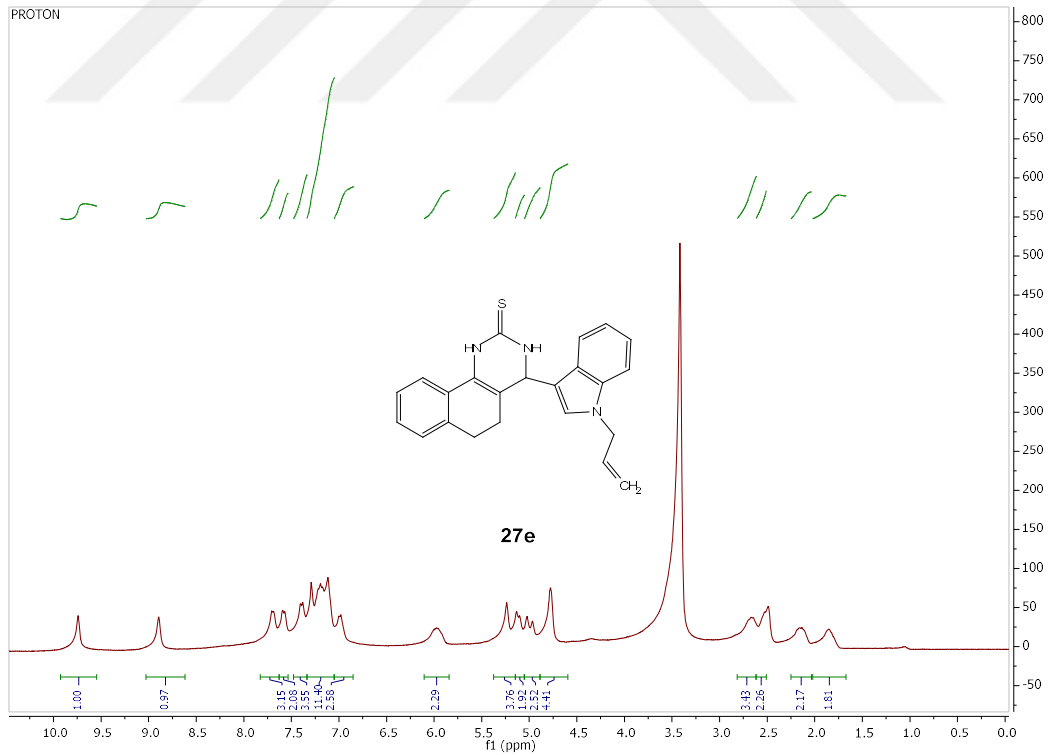
EK A.117. 4-(1-Naftil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-
tiyon bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



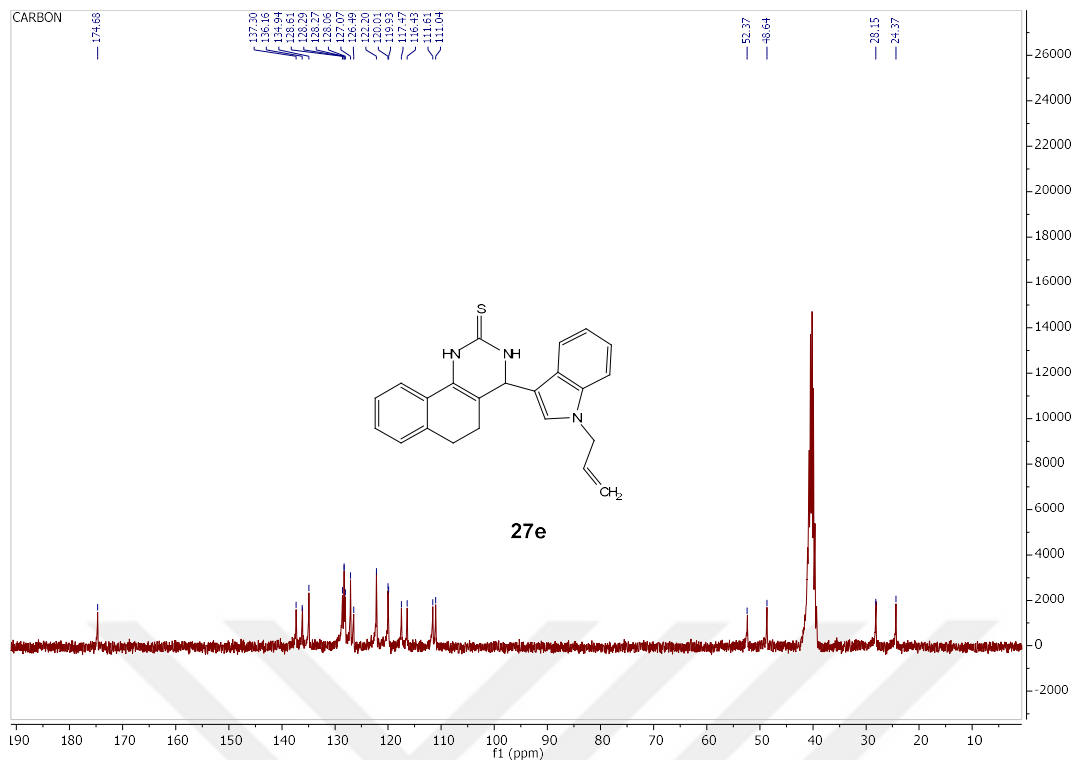
EK A.118. 4-(1-Naftil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahidrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-
tiyon bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.



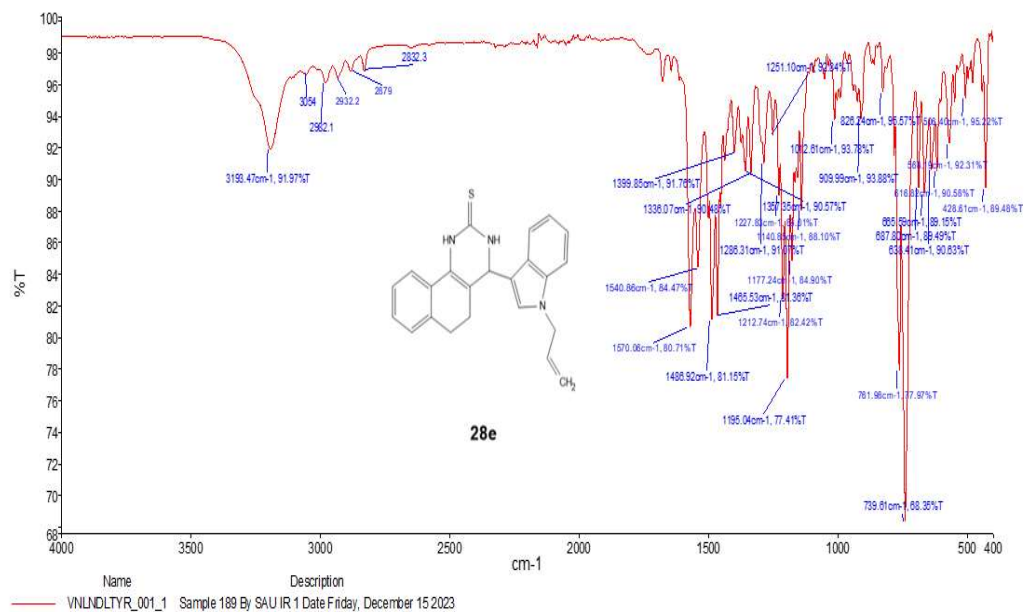
EK A.119. 4-(1-Naftil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



EK A.120. 4-(1-Allil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu.



EK A.121. 4-(1-Allil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.



EK A.122. 4-(1-Allil-1H-indol-3-il)-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]kinazolin-2(1H)-tiyon bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Özcan GÜLEÇ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2017, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı
- **Doktora** : 2025, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, YÖK 100/2000 Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler Alanı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2020 – 2023 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Koordinatörlüğü GAP A ve GAP B Projelerinde araştırmacı olarak çalıştı.
- 2023-2024 yılları arasında Tübitak/1002 Projesinde bursiyer olarak çalıştı
- 2020 yılı YOK 100/2000 Doktora bursu kazandı.
- 2020 yılı Tübitak 2211A Doktora bursu kazandı.
- 2023 yılı Tübitak 2250A Performans bursu kazandı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Güleç, Ö., Bilgiçli, A. T., Tüzün, B., Taslimi, P., Günsel, A., Gülçin, İ., ... & Yarasir, M. N. (2024). Peripheral (E)-2-[(4-hydroxybenzylidene)-3, 4-dihydronaphthalen-1 (2H)-one]]-coordinated phthalocyanines with improved enzyme inhibition properties and photophysicochemical behaviors. *Archiv der Pharmazie*, 357(9), 2400209.
- Güleç, Ö., Bilgiçli, A. T., Hepokur, C., Günsel, A., Arslan, M., & Yarasir, M. N. (2024). Novel and effective peripheral tetra-substituted phthalocyanines with quinoxaline groups for cancer treatment: synthesis, photophysical and photochemical properties, and in-vitro studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 452, 115587.

DİĞER ESERLER

- Güleç, Ö., Türkeş, C., Arslan, M., Demir, Y., Yeni, Y., Hacımüftüoğlu, A., ... & Beydemir, Ş. (2022). Cytotoxic effect, enzyme inhibition, and in silico studies of some novel N-substituted sulfonyl amides incorporating 1, 3, 4-oxadiazol structural motif. *Molecular Diversity*, 26(5), 2825-2845.
- Kakakhan, C., Türkeş, C., Güleç, Ö., Demir, Y., Arslan, M., Özkemahlı, G., & Beydemir, Ş. (2023). Exploration of 1, 2, 3-triazole linked benzenesulfonamide derivatives as isoform selective inhibitors of human carbonic anhydrase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 77, 117111.
- Güleç, Ö., Türkeş, C., Arslan, M., Demir, Y., Dincer, B., Ece, A., & Beydemir, Ş. (2024). Novel beta-lactam substituted benzenesulfonamides: in vitro enzyme inhibition, cytotoxic activity and in silico interactions. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 42(12), 6359-6377.
- Alpınar, E., Kaya, M. O., Güleç, Ö., Demirci, T., Kaya, Y., & Arslan, M. (2024). Benzenesulfonamide based 1, 3, 4-oxadiazole derivatives: synthesis, pharmacokinetic property prediction, bovine carbonic anhydrase activity and molecular docking studies. *Journal of Sulfur Chemistry*, 45(1), 65-83.
- Güleç, Ö., Türkeş, C., Arslan, M., Demir, Y., Dincer, B., Ece, A., ... & Beydemir, Ş. (2024). Novel spiroindoline derivatives targeting aldose reductase against diabetic complications: Bioactivity, cytotoxicity, and molecular modeling studies. *Bioorganic Chemistry*, 145, 107221.
- Eybek, A., Kaya, M. O., Güleç, Ö., Demirci, T., Musatat, A. B., Özdemir, O., ... & Arslan, M. (2024). Bovine carbonic anhydrase (bCA) inhibitors: synthesis, molecular docking and theoretical studies of bisoxadiazole-substituted sulfonamide derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 267, 131489.
- Dundar, M. S., Arpaozu, S., Caner, C., Altundag, H., Gulec, O., & Arslan, M. (2024). Trace element analysis in corn by cloud point extraction. *Journal of Chemical Metrology*, 18(1).
- Dundar, M. S., Gucunlu, H., Caner, C., Altundag, H., Gulec, Ö., & Arslan, M. (2024). Determination of lead and beryllium in boron samples using 4-sulfamoylphenyl dithiocarbamate salt by ICP-OES. *Journal of Chemical Metrology*, 18(1).
- Güleç, Ö., Türkeş, C., Arslan, M., Işık, M., Demir, Y., Duran, H. E., ... & Beydemir, Ş. (2024). Dynamics of small molecule-enzyme interactions: Novel benzenesulfonamides as multi-target agents endowed with inhibitory effects against some metabolic enzymes. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 759, 110099.
- Güleç, Ö., Türkeş, C., Arslan, M., Demir, Y., Dincer, B., Ece, A., ... & Beydemir, Ş. (2024). Bioactivity, cytotoxicity, and molecular modeling studies of novel sulfonamides as dual inhibitors of carbonic anhydrases and acetylcholinesterase. *Journal of Molecular Liquids*, 410, 125558.

- Özcan Güleç, Cüneyt Türkeş, Mustafa Arslan, Yeliz Demir, Yeşim Yeni, Ahmet Hacımuftuoğlu, Ergün Ereminsoy, Ömer İrfan Küfrevioğlu, Şükrü Beydemir. (2021). Asetilkolinesteraz ve Karbonik Anhidraz İnhibitörleri Olarak Yeni N-İkameli Sulfonilamidlerin Sentezi, Biyolojik Değerlendirmesi ve in Silico Çalışmaları. *Akademide üç kuşak bilim kültür ve sanat sempozyumu*. Gaziantep, Türkiye.
- Özcan Güleç , Cüneyt Türkeş , Mustafa Arslan , Yeliz Demir , Büşra Dincer , Şükrü Beydemir (2022). NOVEL SULFONAMIDES INCORPORATING β -LACTAM MOIETY AS CARBONIC ANHYDRASE INHIBITOR. *The Sixth International Symposium on Pharmaceutical and Biomedical Sciences*. Gaziantep, Türkiye.
- Chnar Kakakhan, Cüneyt Türkeş, Özcan Güleç , Yeliz Demir , Mustafa Arslan , Şükrü Beydemir (2022). 1,2,3-Triazole Based Sulfonamide Derivatives as Effective Inhibitors of Acetylcholinesterase Enzyme. *4th EURASIA BIOCHEMICAL APPROACHES & TECHNOLOGIES (EBAT) CONGRESS*, Antalya, Türkiye.
- Fatih KIRBAYIR, Özcan GÜLEÇ, Prof. Dr. Mustafa ARSLAN (2023). SYNTHESIS OF CARBAZOL SUBSTITUTED PYRIMIDINYL CARBAMOYL BENZOIC ACID DERİVATİVES. *SELCUK 9th INTERNATIONAL CONFERENCE ON APPLIED SCIENCES*, Konya, Türkiye.
- Merve KOÇ, Özcan GÜLEÇ, Prof.Dr.Mustafa ARSLAN (2024). Synthesis Of Phenothiazine Substituted 3,4 Dihydropyrimidine- 2(1h)-Thione Derivatives. *6. ULUSLARARASI DİCLE BİLİMSEL ARAŞTIRMALAR VE İNOVASYON KONGRESİ*, Diyarbakır, Türkiye.