

T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ İNDOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE GLİKOZ  
ELEKTROOKSİDASYONU UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN : Hatice ÇALIŞ  
DANIŞMAN : Prof. Dr. Arif KIVRAK

VAN-2021



T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ İNDOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE GLİKOZ  
ELEKTROOKSİDASYONU UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Hatice ÇALIŞ

VAN-2021



## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Arif KIVRAK danışmanlığında, Hatice ÇALIŞ tarafından sunulan “Yeni İndol Türevlerinin Sentezi Ve Glikoz Elektrooksidasyonu Uygulamaları” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 13/08/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Esvet AKBAŞ İmza :

Üye: Prof. Dr. Arif KIVRAK İmza :

Üye: Prof. Dr. Tekin ŞAHAN İmza :

Üye: Prof. Dr. Adnan BULUT İmza :

Üye: Prof. Dr. Mahmut KUŞ İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../..... tarih ve .....sayılı kararı ile onaylanmıştır

İmza

.....  
Enstitü Müdürü



## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hatice ÇALIŞ





## ÖZET

### YENİ İNDOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE GLİKOZ ELEKTROOKSİDASYONU UYGULAMALARI

ÇALIŞ, Hatice  
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Arif KIVRAK  
Eylül 2021, 119 sayfa

Heteroaromatik bileşikler gelişen teknolojiyle doğru orantılı olarak özellikle malzeme kimyası için kritik role sahiptirler. Son yıllarda, organik güneş hücrelerinde, diyot uygulamalarında, elektrokromik cihazlarda kullanılan farklı heterohalkalı yapılar kullanılmıştır. Organik yapıların kullanılmasının en önemli nedenleri sahip oldukları avantajlarıdır. Heteroaromatik bileşiklerin yenilikçi yaklaşımlar ile malzeme kimyasında, özellikle temiz enerji üretimi için kullanımı konusunda yoğun çalışmalar devam etmektedir. Şeker molekülleri biyolojik ve kimyasal açıdan, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmakla birlikte hızlı parçalanabilme özeliğine sahip doğal organiklerdir. Glikoz, yüksek enerji yoğunluğuna sahip toksik, patlayıcı ve uçucu olmayan bir organik moleküldür. Son yıllarda özellikle yakıt hücrelerinde glikozun doğrudan kullanımı üzerine çalışmalar başlamıştır. Bu çalışmalarda glikozdan enerji üretimi için en etkili olabilecek katalizörler test edilmiş ve oldukça önemli sonuçlar elde edilmiştir.

Foto-elektrokimyasal glikoz yakıt pilleri için uygun yüksek kuantum verimine sahip organik malzemelerin geliştirilmesi ile yakıt pilinin verimini arttırmak mümkündür. Bu çalışmada, glikoz yakıt pilinin verimini arttıracak yeni nesil indol türevleri (InTCN, InFCN ve InPCN) 2-iyodo anilinden başlanarak elektrofilik halkalaşma tepkimesi, kenetlenme tepkimeleri ve kondenzasyon tepkimesi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen türevlerin yapısal karakterizasyonları spektroskopik yöntemler kullanılarak kesin olarak bulunmuştur. Çalışmanın uygulama kısmında ise foto-elektrokimyasal glikoz elektrooksidasyon aktivitesi, stabilitesi ve direnci döngüsel voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri ile bulunmuştur. Bu çalışma sayesinde, doğrudan glikoz yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak kullanılacak yeni nesil indollerin sentezi ve performansları keşfedilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Enerji, Glikoz elektrooksidasyonu, İndol, Yakıt hücreleri.



## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF NOVEL INDOLE DERIVATES AND GLUCOSE ELECTROOXIDATION APPLICATIONS

ÇALIŞ, Hatice

PhD Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Arif KIVRAK

September 2021, 119 pages

Heteroaromatic compounds have a critical role in material chemistry. In recent years, different heterocyclic compounds have been used in organic solar cells, diode applications, and electrochromic devices. Nowadays, researchers are trying to find new heteroaromatic compounds for clean energy production. The sugar is organic compound with high energy sources. Glucose has high-energy, non-toxic and non-volatile organics. Last years, glucose are tested in direct glucose fuel cells, and direct oxidation glucose fuel cell has been explored to supply the necessary energy for fuel cells.

It is possible to increase the efficiency of the fuel cell by developing organic materials with high quantum efficiency suitable for photo-electrochemical glucose fuel cells. The activity of the fuel cell can be increased by synthesizing these organic materials in different band gaps. In this study, new generation indole derivatives (InTCN, InFCN and InPCN) were synthesized and efficiency of glucose fuel cell were investigated. All compounds were characterized by using spectroscopic methods. In last part of the study, photo-electrochemical glucose electrooxidation activity, stability and resistance were found by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses. As a results, new generation indoles will be used as anode catalysts in glucose fuel cells in future applications.

**Keywords:** Energy, Fuel cells, Glucose electrooxidation, Indole.



## ÖN SÖZ

Tez çalışmam boyunca bana her konuda destek olan, akademisyenliğe ve hayata dair engin bilgi ve tecrübesini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Arif KIVRAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimimdeki önemli katkılarından dolayı Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümün'deki değerli hocalarıma teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Elektrokimyasal uygulamalarda bana desteğini ve bilgisini eksik etmeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Hilal Demir KIVRAK ve Dr. Berdan Ulaş' a teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan, laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca attığım her adımı destekleyen, sevgi ve inançları ile her konuda yanımda olan babam Remzi ÇALIŞ'a, ağabeyim Zeynel Abidin ÇALIŞ'a, kardeşim Hilal ÇALIŞ'a, çalışmama izin veren bal yeğenlerim Gül Ayşe ÇALIŞ ve Ela Lina ÇALIŞ'a gönülden sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Sevgisi, bilgisi, yardımı, anlayışı ve sabrı ile tez çalışmam süresince bana en büyük desteği sağlayan yol arkadaşım Halil İbrahim KARATEKİN'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Beni gururla izlediğini düşündüğüm annem Ayşe ÇALIŞ'ın aziz anısına...

Tezimde kullanılan kimyasalların ve cihazların temininde maddi destek veren TÜBİTAK (120Z928)'a teşekkür ederim.

Ayrıca 100/2000 Doktora Bursu için Yüksek Öğretim Kurumu (YÖK)'e; desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Eylül-2021

Hatice ÇALIŞ



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xvii
EKLER DİZİNİ.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	3
2.1. Fosil Yakıtlar .....	3
2.2. Yenilenebilir Enerjinin Önemi.....	4
2.3. Yakıt Hücresi .....	5
2.4. Yakıt Hücreleri Çalışma Prensibi .....	5
2.5. Yakıt Hücresi Tarihiçesi .....	6
2.6. Yakıt Hücresi Türleri .....	7
2.7. Heteroaromatik Bileşikler ve Önemi .....	12
2.8. İndol ve Özellikleri .....	13
2.9. İndol Halkasının Genel Sentez Yöntemleri .....	16
2.9.1. Fischer indol sentezi.....	16
2.9.2. Larock indol sentezi .....	17
2.9.3. Castro indol sentezi .....	17
2.9.4. Ma indol sentezi .....	18
2.9.5. Cacchi indol sentezi .....	18
2.9.6. Bartoli indol sentezi .....	19
2.10. Paladyum Katalizli Kenetlenme Tepkimeleri.....	19
2.10.1. Sonogashira kenetlenme tepkimesi .....	19
2.10.2. Suzuki –Miyaura kenetlenme tepkimesi .....	21
2.11. Elektrofilik Halkalaşma Tepkimeleri.....	22

	<b>Sayfa</b>
2.12. Kondenzasyon Reaksiyonları .....	23
2.13. Çalışmanın Amacı ve Önemi .....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1. Materyal .....	27
3.1.1 Deneyde faydalanılan araç ve cihazlar.....	27
3.2. Yöntem.....	28
3.2.1. 2-İyodo- <i>N,N</i> -dimetilanilin sentezi (2).....	28
3.2.2. <i>N,N</i> -Dimetil-2-(feniletinil)anilin sentezi (4) .....	29
3.2.3. 3-İyodo -1-metil-2 fenil-1- <i>H</i> -indol sentezi (5).....	29
3.2.4. 5-(1-Metil-2-fenil-1- <i>H</i> -indol-3-il)furan-2-karbaldehit sentezi (InFA-1) .....	30
3.2.5.5-(1-Metil-2-fenil-1- <i>H</i> -indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit sentezi (InTA-1) ....	31
3.2.6.4-(1-Metil-2-fenil-1- <i>H</i> -indol-3-il)-benzaldehit sentezi (InPA-1) .....	32
3.2.7. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1- <i>H</i> -indol-3-il)furan-2-il)metil)malonitril sentezi (InFCN-1) .....	33
3.2.8. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1- <i>H</i> -indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril sentezi (InTCN-1) .....	34
3.2.9. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1- <i>H</i> -indol-3-il) benziliden) malonitril sentezi (InPCN-1) .....	35
3.2.10. <i>N,N</i> -Dimetil-2-( <i>p</i> -tolietinil)anilin sentezi (11).....	36
3.2.11. 3-İyodo -1-metil-2-( <i>p</i> -tolil)-1- <i>H</i> -indol sentezi (3.19).....	36
3.2.12.5-(1-Metil-2-( <i>p</i> -tolil)-1- <i>H</i> -indol-3-il)furan-2-karbaldehit sentezi (InFA-2) 37	37
3.2.13.5-(1-Metil-2-( <i>p</i> -tolil)-1- <i>H</i> -indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit sentezi (InTA-2).....	38
3.2.14. 4-(1-Metil-2-( <i>p</i> -toli)-1- <i>H</i> -indol-3-il)-benzaldehit sentezi (InPA-2).....	39
3.2.15. 2-((5-(1-Metil-2-( <i>p</i> -toli)-1- <i>H</i> -indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril sentezi (InFCN-2) .....	40
3.2.16. 2-((5-(1-Metil-2-( <i>p</i> -toli)-1- <i>H</i> -indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril sentezi (InTCN-2) .....	41
3.2.17. 2-((4-(1-Metil-2-( <i>p</i> -toli)-1- <i>H</i> -indol-3-il)benziliden)malonitril sentezi (InPCN-2) .....	42
3.2.18. 2-((2,5-Dimetilfenil)etinil)- <i>N,N</i> -dimetilanilin sentezi (14).....	42

	<b>Sayfa</b>
3.2.19. 2-(2,5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1 <i>H</i> -indol sentezi (15).....	43
3.2.20. 5-(2-(2,5-Dimetilfenil-1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)furan-2-karbaldehit sentezi (InFA-3) .....	44
3.2.21. 5-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit sentezi (InTA-3).....	45
3.2.22. 4-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)benzaldehit sentezi (InPA-3) .....	46
3.2.23. 2-((5-(2-(2,5-Dimetilfenil-1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)furan-2- il)metilen)malonitril sentezi (InFCN-3).....	47
3.2.24. 2-((5-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen) malonitril sentezi (InTCN-3) .....	48
3.2.25. 2-(4-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)benzaldehit)malonitril sentezi (InPCN-3) .....	49
3.3. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Ölçümler .....	49
4. BULGULAR .....	51
4.1. İndol Türevlerinin Sentezi .....	51
4.1.1. İndol türevlerinin sentezi için 3-iyodo indol türevlerinin sentezi .....	51
4.1.2. 3-İyodo -1-metil-2-( <i>p</i> -toli)-1 <i>H</i> -indol sentezi .....	53
4.1.3. 2-(2,5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1 <i>H</i> -indol sentezi .....	54
4.1.4. Kondenzasyon tepkimesi ile indol türevlerinin sentezi .....	54
4.1.5. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1 <i>H</i> -indol-3-il)furan-2-il)metil)malonitril .....	55
4.1.6. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1 <i>H</i> -indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen) malonitril .....	56
4.1.7. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1 <i>H</i> -indol-3-il) benziliden) malonitril sentezi .....	57
4.1.8. 2-((5-(1-metil-2-( <i>p</i> -tolil)-1 <i>H</i> -indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril sentezi .....	57
4.1.9. 2-((5-(1-Metil-2-( <i>p</i> -toli)-1 <i>H</i> -indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen) malonitril sentezi .....	58
4.1.10. 2-((4-(1-Metil-2-( <i>p</i> -toli)-1 <i>H</i> -indol-3-il) benziliden) malonitril sentezi .....	59
4.1.11. 2-((5-(2-(2,5-Dimetilfenil-1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)furan-2-il)metilen).....	59
4.1.12. 2-((5-(2-(2,5-dimetilfenil-1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen).....	60

	<b>Sayfa</b>
4.1.13. 2-(4-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1 <i>H</i> -indol-3-il)benzaldehit)malonitril sentezi .....	61
4.2. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları .....	62
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	73
KAYNAKLAR.....	75
EKLER .....	87
ÖZ GEÇMİŞ.....	119



## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Organik katalizörlerin gruplandırılması.....	62
Çizelge 4.1. Organik katalizörlerin gruplandırılması (devam).....	63
Çizelge 4.2. Molekül 5, InPA-1, InTA-1, InFA-1, InTCN-1, InPCN-1 ve InFCN-1 katalizörlerinin glikoz elektrooksidasyonu için aktivite verileri .....	65
Çizelge 4.3. Madde 12, InTA -2, InFA -2, InPA- 2, InTCN -2 ve InPCN-2 katalizörlerinin glikoz elektrooksidasyonu için aktivite verileri.....	68
Çizelge 4.4. Madde 15, InPA-3, InFA-3, InTA-3, InPCN-3, InTCN-3 ve InFCN-3 katalizörlerinin glikoz elektrooksidasyonu için aktivite verileri.....	71
Çizelge 4.5. Glikoz elektrooksidasyonu için rapor edilen bazı katalizörler.....	72



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Dünya enerji tüketimi dağılımı. ....	1
Şekil 2.1. 2011 ve 2040 Küresel Enerji Tüketiminde Yenilenebilir Enerjinin Payı. ....	4
Şekil 2.2. Yakıt Pillerinin genel gösterimi. ....	5
Şekil 2.3. Bir yakıt hücresinin elektrik üretmesi için tipik reaksiyonu göstermektedir. ..	6
Şekil 2.4. Allis Chalmers Yakıt Hücre Traktörü. ....	7
Şekil 2.5. Glikoz elektrooksidasyonu için anot katalizörü olarak kullanılan organik bileşik. ....	12
Şekil 2.6. Bazı heteroaromatik bileşik örnekleri. ....	13
Şekil 2.7. Indol, benzen ve pirol. ....	14
Şekil 2.8. İndol rezonansı. ....	14
Şekil 2.9. İndol izomerleri. ....	15
Şekil 2.10. Bazı doğal indol türevleri. ....	15
Şekil 2.11. Geçiş metali katalizli indol sentezi. ....	16
Şekil 2.12. Fischer indol sentezi. ....	17
Şekil 2.13. Larock 2, 3- disüstitue indol sentezi. ....	17
Şekil 2.14. Castro indol sentezi. ....	18
Şekil 2.15. Ma indol sentezi. ....	18
Şekil 2.16. Cacchi indol sentezi. ....	19
Şekil 2.17. Bartoli indol sentezi. ....	19
Şekil 2.18. Sonogashira kenetlenme reaksiyonları. ....	20
Şekil 2.19. Sonogashira kenetlenme tepkime mekanizması. ....	20
Şekil 2.20. Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesi. ....	21
Şekil 2.21. Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkime mekanizması. ....	22

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.22. Elektrofilik halkalaşma tepkimeleri. ....	23
Şekil 2.23. Kondenzasyon Tepkimesi .....	24
Şekil 2.24. Hedeflenen ana ürünler. ....	25
Şekil 3.1. 2-İyodo-N, N-dimetilanilin sentezi. ....	28
Şekil 3.2. N, N-Dimetil-2-(feniletinil) anilin sentezi.....	29
Şekil 3.3. 3-İyodo -1-metil-2 fenil-1H-indol sentezi.....	29
Şekil 3.4. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit InFA-1 sentezi. ....	30
Şekil 3.5. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit InTA-1 sentezi. ....	31
Şekil 3.6. 4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)-benzaldehit InPA-1 sentezi.....	32
Şekil 3.7. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)furan-2-il)metil)malonitril InFCN-1 sentezi. ....	33
Şekil 3.8. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril InTCN-1 sentezi.....	34
Şekil 3.9. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril InPCN-1 sentezi. 35	35
Şekil 3.10. N, N-Dimetil-2-(p-tolietinil) anilin sentezi. ....	36
Şekil 3.11. 3-İyodo -1-metil-2-(p-toli)-1H-indol sentezi. ....	36
Şekil 3.12. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit InFA-2 sentezi. ...	37
Şekil 3.13. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit InTA-2 sentezi. 38	38
Şekil 3.14. 4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-İndol-3-il)-benzaldehit InPA-2 sentezi. ....	39
Şekil 3.15. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril InFCN-2 sentezi.....	40
Şekil 3.16. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril InTCN-2 sentezi. ....	41
Şekil 3.17. 2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril InPCN-2 sentezi.....	42

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 3.18. 2-((2, 5-Dimetilfenil) etinil)-N,N-dimetilanilin sentezi. ....	42
Şekil 3.19. 2-(2, 5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indol sentezi.....	43
Şekil 3.20. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit InFA-3 sentezi.....	44
Şekil 3.21. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit InTA-3 sentezi.....	45
Şekil 3.22. 4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit InPA-3 sentezi.....	46
Şekil 3.23. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril InFCN-3 sentezi. ....	47
Şekil 3.24. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril InTCN-3 sentezi. ....	48
Şekil 3.25. 2-(4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit) malonitril InPCN-3 sentezi. ....	49
Şekil 4.1. 3-İyodoindol türevlerinin elektrofilik halkalaşma tepkimesiyle eldesi. ....	51
Şekil 4.2. 2-İyodo-N,N-dimetilanilin sentezi. ....	51
Şekil 4.3. Sonogashira kenetlenme tepkimesi 4 numaralı maddenin sentezi ile sentezi. 52	52
Şekil 4.4. Elektrofilik halkalaşma tepkimesi ile 3-iyodo-1-metil-2 fenil-1-H-İndol 5 sentezi. ....	53
Şekil 4.5. 3-İyodo-1-metil-2-(p-toli)1-H-İndol elektrofilik halkalaşma tepkimesiyle eldesi. ....	53
Şekil 4.6. 2-(2, 5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indol 15 sentezi.....	54
Şekil 4.7. Sentezlenen indol türevleri. ....	55
Şekil 4.8. -((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)furan-2-il)metil)malonitril sentezi. ....	56
Şekil 4.9. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il) metilen) malonitril sentezi. ....	56
Şekil 4.10. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril sentezi. ....	57

Şekil	Sayfa
Şekil 4.11. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-il)metilen) malonitril sentezi. ....	58
Şekil 4.12. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril sentezi. ....	58
Şekil 4.13. 2-((4-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il)benziliden) malonitril sentezi. ....	59
Şekil 4.14. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril sentezi. ....	60
Şekil 4.15. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril sentezi. ....	60
Şekil 4.16. 2-(4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit) malonitril sentezi. ....	61
Şekil 4.17. Organik katalizörlerin a) 1 M KOH ve b) 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltilerindeki döngüsel voltammogramları. ....	64
Şekil 4.18. Madde 5 ve InPCN-1 katalizörlerinin kronoamperometrik eğrileri. ....	65
Şekil 4.19. Madde 5 ve InPCN-1 katalizörlerinin empedans profilleri. ....	66
Şekil 4.20. Organik katalizörlerin a) 1 M KOH ve b) 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltilerindeki döngüsel voltammogramları. ....	67
Şekil 4.21. InTA-2 ve InPCN-2 katalizörlerinin kronoamperometrik eğrileri. ....	69
Şekil 4.22. InTA-2 ve InPCN-2 katalizörlerinin EIS profilleri. ....	69
Şekil 4.23. Organik katalizörlerin a) 1 M KOH ve b) 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltilerindeki döngüsel voltammogramları. ....	70

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklama

°C	Santigrat Derece Sıcaklığı
dk	Dakika
g	Gram
h, s	Saat
mg	Miligram
mL	Mililitre
Mmol	Milimol
T	Sıcaklık

### Kısaltmalar

### Açıklama

AFC	Alkali Yakıt Pili
CA	Kronoamperometri
CDCl <sub>3</sub>	Dötero Kloroform
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , DKM	Diklorometan
CuI	Bakır İyodür
CV	Dönüşümlü Voltametri
EİS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
Et <sub>3</sub> N	Trietilamin
EtOAs	Etil asetat
I <sub>2</sub>	İyot
IR	Infrared Spektrumu
İTK, TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Potasyum Karbonat

**Kısaltmalar****LC MS/MS****MeOH****MgSO<sub>4</sub>****Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>****NaCl****NaHCO<sub>3</sub>****NMR****Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>****Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>****PEMFC****THF****Açıklama**

Kütle Spektrometresi

Metanol

Magnezyum Sülfat

Sodyumtiyosülfat

Sodyum Klorür

Sodyumbi Karbonat

Nükleer Manyetik Rezonans

Bis(trifenilfosfin)paladyum(II)diklorid

Tetrakstrifenilfosfinpaladyum (0)

Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili

Tetrahidrofuran

## EKLER DİZİNİ

	Sayfa
Ek 1. N, N-Dimetil-2-iyodoanilin <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	87
Ek 2. N, N-Dimetil-2-iyodoanilin <sup>13</sup> C NMR Spektrumu. ....	87
Ek 3. 3-iyodo -1-metil-2 fenil-1-H-indol <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	88
Ek 4. 3-iyodo -1-metil-2 fenil-1-H-indol <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	88
Ek 5. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit <sup>1</sup> H NMR Spektrumu. ....	89
Ek 6. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit <sup>13</sup> C NMR Spektrumu. ....	89
Ek 7. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit <sup>1</sup> H NMR Spektrumu. ....	90
Ek 8. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit <sup>13</sup> C NMR Spektrumu. ...	90
Ek 9. 4-(1-Metil-2-fenil-1H-İndol-3-il)-benzaldehit <sup>1</sup> H NMR Spektrumu. ....	91
Ek 10. 4-(1-Metil-2-fenil-1H-İndol-3-il)-benzaldehit <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	91
Ek 11. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	92
Ek 12. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	92
Ek 13. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metil) malonitril <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	93
Ek 14. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metil) malonitril <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	93
Ek 15. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) benziliden) malonitril <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	94
Ek 16. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) benziliden) malonitril <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	94
Ek 17. 3-İyodo -1-metil-2-(p-toli)-1H-indol <sup>1</sup> H NMR Spektrumu. ....	95
Ek 18. 3-İyodo -1-metil-2-(p-toli)-1H-indol <sup>13</sup> C NMR Spektrumu. ....	95
Ek 19. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.	96

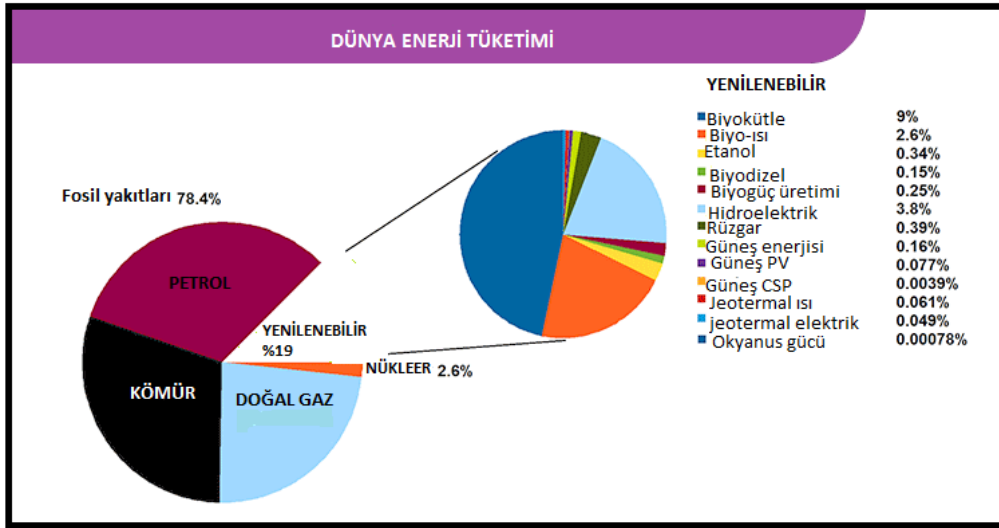
Ek 20. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.	96
Ek 21. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.	97
Ek 22. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.	97
Ek 23. 4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-İndol-3-il)-benzaldehit <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.	98
Ek 24. 4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-İndol-3-il)-benzaldehit <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.	98
Ek 25. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.	99
Ek 26. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.	99
Ek 27. 2-(2, 5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indolün <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.	100
Ek 28. 2-(2, 5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indol <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.	100
Ek 29. 4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.	101
Ek 30. 4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.	101
Ek 31. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.	102
Ek 32. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.	102
Ek 33. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.	103
Ek 34. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.	103
Ek 35. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.	104
Ek 36. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.	104
Ek 37. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.	105

	<b>Sayfa</b>
Ek 38. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	105
Ek 39. 2-(4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit) malonitril <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	106
Ek 40. 2-(4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit) malonitril <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	106
Ek 41. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril <sup>1</sup> H NMR Spektrumu. ....	107
Ek 42. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	107
Ek 43. 2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril <sup>1</sup> H NMR Spektrumu.....	108
Ek 44. 2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril <sup>13</sup> C NMR Spektrumu.....	108
Ek 45. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril FT-IR Spektrumu.....	109
Ek 46. 2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril FT-IR Spektrumu.....	109
Ek 47. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)furan-2-il)metil)malonitril FT-IR Spektrumu.....	110
Ek 48. 2-(4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit) malonitril FT-IR Spektrumu.....	110
Ek 49. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il) metilen) malonitril FT-IR Spektrumu.....	111
Ek 50. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril FT-IR Spektrumu. ....	111
Ek 51. 4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-İndol-3-il)-benzaldehit FT-IR Spektrumu. ....	112
Ek 52. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit FT-IR Spektrumu. ...	112
Ek 53. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit FT-IR Spektrumu. ....	113
Ek 54. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit FT-IR Spektrumu.....	113

Ek 55. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril FT-IR Spektrumu.....	114
Ek 56. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril FT-IR Spektrumu.	114
Ek 57. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit FT-IR Spektrumu.	115
Ek 58. 4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-İndol-3-il)-benzaldehit FT-IR Spektrumu. ....	115
Ek 59. 3-İyodo -1-metil-2-(p-toli)-1H-indol FT-IR Spektrumu.....	116
Ek 60. 4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit FT-IR Spektrumu.....	116
Ek 61. 3-İyodo -1-metil-2 fenil-1-H-indol FT-IR Spektrumu.....	117
Ek 62. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit FT-IR Spektrumu.....	117
Ek 63. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril FT-IR Spektrumu. ....	118
Ek 64. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril FT-IR Spektrumu. ....	118

## 1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji, sınırsız bir kaynaktan elde edilen enerji olarak tanımlanabilir. Son yıllarda, enerji kaynaklarının doğru kullanımı tartışılan bir konu olmuştur. Hangi enerji kaynağının kullanılması gerektiği ve nedenini seçmek oldukça önemlidir. Enerji kaynaklarının seçiminde maliyet, uzun süre kullanılabilirlik, verimlilik ve çevresel etkiler gibi faktörleri dikkate alınmak zorundadır. Günümüzde hala birçok endüstri fosil yakıtlara bağımlı olduğu için geri dönüşü imkânsız çevresel etkiler ortaya çıkmaktadır. Sınırlı miktarda bulunan fosil kaynaklı enerji kaynakları yerine alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunması gelecek nesiller için hayati öneme sahiptir (McLamb, 2011; Anders, 2010). Yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarını üzerine son yıllarda önemli araştırmalar yapılmaktadır. Teknolojininde yardımıyla gelecekte daha temiz enerji kaynakları tüm insanlar tarafından kullanılabilir olacaktır.



Şekil 1.1. Dünya enerji tüketimi dağılımı.

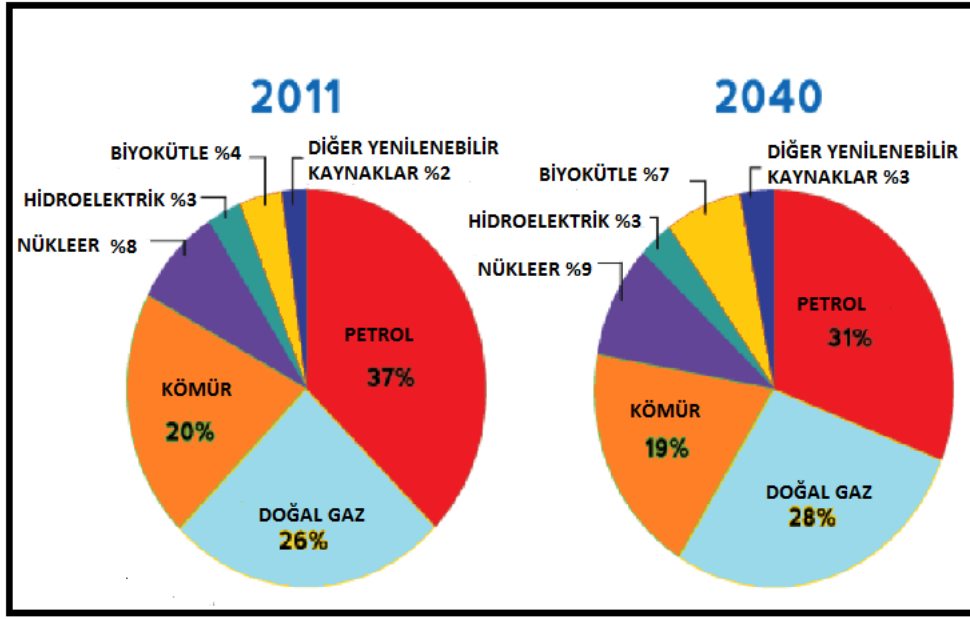


## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

### 2.1. Fosil Yakıtlar

Fosil yakıtlar temel olarak kömür, doğal gaz ve petrolden oluşan hidrokarbon bileşikleridir. Fosil yakıtların temel açmazı, kullanımları değil, kullanımlarının yarattığı kötü yan etkilerdir. Fosil yakıtlar sürdürülebilir değildir. Bu, sonunda tükenecekleri anlamına gelmektedir. Yakıldıklarında çok miktarda zararlı gaz üretirler, en dikkat çeken ise karbondioksit gazıdır. Bu gaz, küresel ısınmaya neden olan en büyük faktördür. Bu küresel ısınma, gezegenin sıcaklığını artırmada ve üzerinde yaşayan türlerin yaşamını tehlikeye atmada sürekli olarak olumsuz bir rol oynamaktadır. Ayrıca, bu yüksek sıcaklıklar sebebiyle, Kuzey Kutbu ve Antarktika'da buz sürekli erimektedir ve bu da deniz seviyelerini normalden daha yüksek yapmaktadır. Bu durum, sellere yol açabilir, tarım ve balıkçılık faaliyetlerini ciddi şekilde etkileyebilir. Orta Doğu ülkeleri çok büyük kömür, petrol ve doğal gaz rezervlerine sahiptir ve birçok ülke petrol üreten bu ülkelere bağımlıdır. Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü (OPEC), Cezayir, Angola, Ekvador, Libya, Nijerya, Venezuela ve İran, Irak, Kuveyt, Katar, Suudi Arabistan gibi Ortadoğu ülkelerini içeren 12 ülkeden oluşan bir gruptur. Enerji Bilgi İdaresi'ne (EIA) göre dünyanın toplam petrol üretiminin yaklaşık %40'ı bu ülkelerden elde edilmektedir (Anonim, 2015).

Fosil yakıtlar azot monoksit, azot dioksit, kükürt dioksit ve karbon monoksit gibi gazları üretirler. Bu zararlı gazlar doğrudan hava kirliliğine sebep olmakta, bunun sonucu olarakta insan sağlığını etkilediği gibi çevreye düzeltilmesi zor etkiler hasarlar vermektedir. Kükürt dioksitin neden olduğu asit yağmurları bu zarara en iyi örnek olarak verilebilir. Bununla birlikte petrol sızıntıları ekosistemi etkilemektedir. Dünya üzerinde farkı bölgelerde çok fazla petrolden kaynaklı felaketler rapor edilmiştir. Örneğin; 2013 yılında, Çin'in Shandong Eyaletinde Sinopec boru hattı patlayarak 55 kişi hayatını kaybetmiştir. 1950 yıllardan sonra başlayan Temiz Çevre hareketleri sayesinde günümüzde ülkeler daha dikkatli davranmaktadırlar. Yinede gelecekte dünyanın ekosisteminin korunması için yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin bir biçimde kullanılması gerekmektedir (Mclamb, 2011; Anders, 2010).



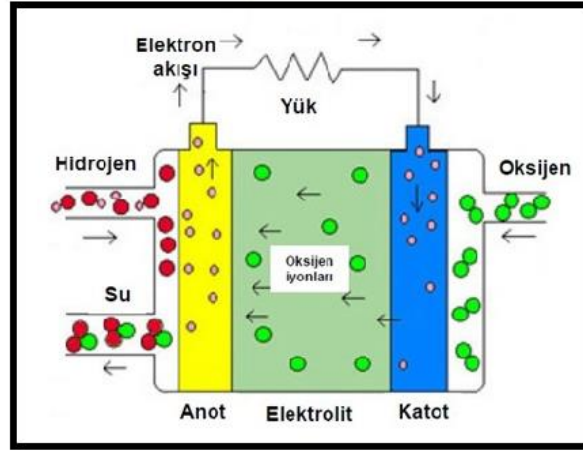
Şekil 2.1. 2011 ve 2040 Küresel Enerji Tüketiminde Yenilenebilir Enerjinin Payı.

## 2.2. Yenilenebilir Enerjinin Önemi

Yenilenebilir enerji geleneksel fosil enerji teknolojilerine kıyaslandığında neredeyse sıfır atık ile yeni nesil temiz enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji günümüzün ihtiyacıdır. Temiz ve sürdürülebilir çevre için bilim insanları bu konuda önemli çalışmalar başlatmışlar ve bunun sonucu olarakta önemli teknolojik gelişmeler sağlanmıştır. Kömür, petrol ve doğal gazdan kaynaklarının yoğun olarak kullanılması ile küresel ısınma ortaya çıkmış, bunun sonucunda bölgesel iklim değişiklikleri meydana gelmiştir. Bunun ile birlikte fosil yakıtlar sonsuz değildir. Bu nedenle, fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynakları ile insanoğlunun enerji ihtiyacını karşılaması kritik öneme sahiptir. Yenilenebilir enerjinin başlıca kaynakları güneş, rüzgâr, biyokütle, jeotermal, hidroelektrik ve gelgit enerjisidir. Yenilenebilir enerji düşük oranda karbon emisyonu üretir. Petrol platformlarındaki gibi patlamalar veya çöken kömür madenleri gibi güvenlik endişelerinin çoğu, yenilenebilir enerji kaynaklarında mevcut değildir (Moll, 2015).

### 2.3. Yakıt Hücresi

Yakıt hücresi (pil), hidrojen ve bir oksidan arasındaki kimyasal reaksiyonun enerjisini dinamik olarak tüketimimiz için elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihazdır ( Williams, 2001). Yakıt hücreleri, temel prensiplerinde bir pil gibi çalışır: bir elektrolit ile ayrılmış iki elektrota sahiptir. Tüketilen reaktanların sürekli olarak yenilenmesi için tasarlandıklarından dolayı pillerden farklıdır. Bir pilin sınırlı dahili enerji depolama kapasitesinin aksine, harici bir yakıt ve oksitleyici kaynağından elektrik üretirler. Bir yakıt hücresinin fiziksel yapısı, iki elektrotu ayıran bir elektrolit tabakasından oluşur. Günümüzde yüksek performans ve geniş uygulama alanları için yakıt hücreleri üzerine halen çalışmalar devam etmektedir (Williams, 2001)

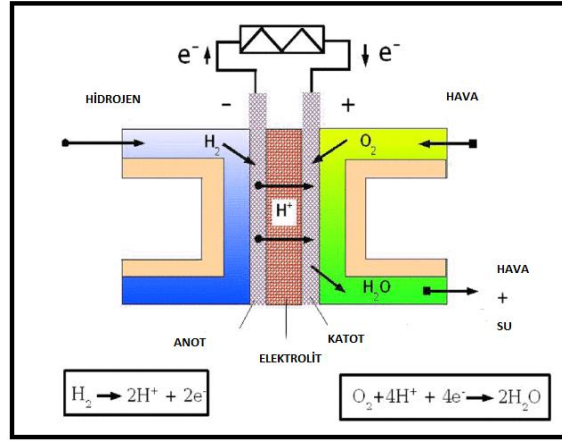


Şekil 2.2. Yakıt Pillerinin genel gösterimi.

### 2.4. Yakıt Hücreleri Çalışma Prensibi

Bir yakıt hücresi, iki elektrot (bir anot ve bir katot) arasına yerleştirilmiş bir elektrolitten oluşan bir pil gibi çalışır. Pilin aksine, bir yakıt hücresi bitmez veya yeniden şarj edilmesini gerektirmez (Williams, 2001). Yakıt verildiği sürece elektrik ve ısı şeklinde enerji üretebilir. Oksijen bir elektrottan, hidrojen ise diğerinden geçerek elektrik, su ve ısı üretir. Hidrojen yakıtı, yakıt hücresinin "anoduna" beslenir. Oksijen (veya hava) katot yoluyla yakıt hücresine girer. Bu tepkime bir katalizör yardımıyla gerçekleşir, hidrojen atomu, katoda farklı yollar izleyen bir proton ve bir elektron verir. Proton elektrolitten geçer. Elektronlar, bir su molekülündeki hidrojen ve oksijen ile yeniden

birleşmek üzere katoda dönmeden önce kullanılabilir ayrı bir akım yaratırlar (Williams, 2001)



Şekil 2. 3. Bir yakıt hücresinin elektrik üretmesi için tipik reaksiyonu göstermektedir.

## 2.5. Yakıt Hücresi Tarihçesi

Francis Thomas Bacon (1904-1992), havayı ve yakıtı elektrokimyasal işlemlerle doğrudan elektrığe dönüştüren ilk pratik hidrojen-oksijen yakıt hücrelerini geliştirmiştir. 1930'ların sonlarında alkali elektrolit yakıt hücrelerini araştırmaya başlamıştır. 1939'da nikel gazlı elektrotlar kullanan ve 3000 'e kadar yüksek basınç altında çalışan bir hücre yapılması ile yakıt hücreleri için yeni bir dönüm noktası oluşturulmuştur. 2. Dünya Savaşı sırasında Bacon denizaltılarda kullanılabilir bir yakıt hücresi geliştirmeye çalışmış ve 1958'de 10 inç çapında elektrot kullanan bir alkali hücre yapmıştır. Pahalı olmasına rağmen, Bacon'un yakıt hücreleri Apollo uzay aracı yakıt hücreleri için kullanılmıştır (Anonim, 2007).

Allis Chalmers Yakıt Hücre Traktörü, 1959'da geliştirilen deneysel bir traktördür. 20 beygir gücündeki bu traktörde, bir akım akışı oluşturan bir gaz karışımı (esas olarak propan) ile beslenen 1008 ayrı yakıt Hücresi vardır. Bu yakıt hücreleri, hücre başına yaklaşık 15kW ve bir voltluk bir performans sağlamıştır.



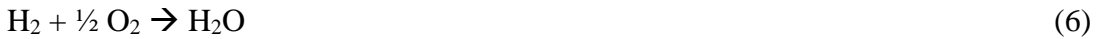
Şekil 2. 4. Allis Chalmers Yakıt Hücre Traktörü.

## 2.6. Yakıt Hücresi Türleri

Farklı yakıt pili (hücre) türleri genellikle elektrolitlerine göre ayrılır. Bu farklı türlerin farklı çalışma sıcaklıkları, malzemeleri ve biraz farklı etkileşimleri vardır, ancak aynı temel tepkime hepsinin ortak noktasıdır. Bazı çalışma karakteristiklerindeki farklılıklar nedeniyle, farklı yakıt pili türleri farklı uygulamalar için uygundur.

### 2.6.1 Polimer elektrolit/membran yakıt pili (PEMFC),

Yaygın olarak proton değişim membranı (PEM) yakıt hücresi olarak adlandırılır. Bu tip yakıt pili son birkaç yılda çok fazla ilgi görmüştür; elektrolit olarak katı bir polimer kullanılır. Membran, mükemmel bir proton iletkeni ve bir elektron yalıtkanı olan teflon benzeri bir malzemedir yapılmıştır. Denklemler (4 ile 6) sırasıyla anot tepkimesini, katot tepkimesini ve PEMFC için genel tepkimeyi temsil eder.



PEM yakıt hücresinin avantajlarından biri daha yüksek güç yoğunluğudur. Güç yoğunluğu, alkalın yakıt hücreleri hariç, diğer tüm yakıt pillerinden daha yüksektir. PEMFC'ler katı, aşındırıcı olmayan katı bir elektrolit kullandığından daha düşük korozyon oluşur. Katı elektrolit ayrıca diğer sıvı elektrolitler için gerekli olan sıvı

yönetimini gerektirmez. Diğer bir avantaj, PEMFC'nin daha düşük çalışma sıcaklığıdır (70°C ile 90°C arasında). Bu nedenle, PEMFC, hızlı başlatmanın paha biçilmez olduğu yakıt hücreli araçlar gibi uygulamalarda faydalı olan hızlı bir başlatmaya sahiptir. PEMFC'lerin başka önemli bir özelliği de uzun ömürlü olmalarıdır. Geçtiğimiz birkaç yıl içinde, PEMFC'lerin tasarımının, son derece uzun süre çalışır durumda kalmalarını ve uzun ömürlü olmalarını sağladığı laboratuvar koşullarında kanıtlanmıştır. Bu, PEMFC'leri birçok farklı uygulama alanı için çekici hale getirmeye devam etmiştir. Platinin katalizör olarak kullanılması, platinin maliyeti nedeniyle önemli bir dezavantajdır. Bu tip yakıt pili için gereken platin miktarı son on yılda büyük ölçüde azalmıştır, ancak PEM yakıt hücrelerinin maliyetini yanmalı motorlar ve diğer mevcut teknolojilerle rekabet edebilecek bir aralığa getirmek için platinin daha da azaltılması gerekmektedir. Diğer bir dezavantajı ise karbon monoksit duyarlılığıdır ( Thomas ve Zalowitz, 2006). PEMFC'ler farklı uygulamalarda kullanılır. Hızlı başlatma ve yüksek güç yoğunlukları nedeniyle, PEMFC'lerin araç uygulamaları artmaktadır.

### 2.6.2 Alkali yakıt pilleri (AFC)

Elektrolit olarak sıvı bir potasyum hidroksit çözeltisi kullanır (Kordesh ve ark., 2000). Elektrolit, hidrojenin geçebileceği, ancak elektronların geçemeyeceği bir matris içinde tutulur. Denklemlerde (7, 8, 9) sırasıyla anot reaksiyonunu, katot reaksiyonunu ve AFC'lerin genel tepkimeleri yer almaktadır.



Bir yakıt hücresindeki sınırlayıcı reaksiyon, katot reaksiyonudur, çünkü reaksiyona girmesi anot reaksiyonundan daha fazla zaman alır. AFC'de, katot reaksiyonu, AFC'nin genel performansını artıran diğer yakıt hücresi türlerinden çok daha hızlı gerçekleşir. PEMFC'ye benzer şekilde, AFC'nin 70-90 °C arasındaki daha düşük çalışma sıcaklığı, ona hızlı bir başlangıç avantajı sağlar. AFC'lerin en büyük dezavantajlarından biri, karbondioksit karşı çok toleranssız olmalarıdır. Bu nedenle, AFC'ler ihtiyaç duydukları oksijeni sağlamak için normal dış havayı kullanamazlar; emme havası

akımlarından karbondioksiti uzaklaştıran bir sistem kullanırlar. Aşındırıcı elektrolit kullanımı da bir dezavantajdır. Aşındırıcı elektrolit parçalarını yavaş yavaş tüketir, bu da daha kısa bir kullanım ömrüne katkıda bulunur ve bu da işletme maliyetini artırır. Platin gibi pahalı katalizörlerin kullanımı da daha yüksek bir maliyete katkıda bulunur. Düşük maliyetli karbon ve metal oksit bazlı elektrotlar gibi daha ucuz katalizörlerin kullanımı da son yıllarda test edilmiştir. AFC yakıt hücreleri birçok NASA uzay araçında kullanılmıştır.

### 2.6.3 Fosforik asit yakıt pilleri (PAFC)

Elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanır. Asit, reaksiyonlar sırasında asidi yerinde tutan bir teflon matrisinde bulunur. PAFC'nin çalışma sıcaklığı, PEMFC'ninkinin iki katıdır. Bu yüksek çalışma sıcaklığının nedeni, düşük sıcaklıklarda yan ürün olarak üretilen suyun elektrolit içinde çözünmesidir. Buhar olarak çıkan suyu uzaklaştırabilmek için sıcaklığın yeterince yüksek olması gerekir. 175-200°C arasındaki çalışma sıcaklığı çok yüksek olamaz çünkü fosforik asit yaklaşık 210 °C'de bozunmaya başlayacaktır. Denklemler (10, 11, 12) sırasıyla anot reaksiyonunu, katot reaksiyonunu ve PAFC'lerin genel tepkimeleri yer almaktadır.



PAFC'nin en büyük avantajlarından biri, reforme edilmiş hidrokarbon yakıtlardaki safsızlıklara karşı çok toleranslı olmasıdır. Bu özellik PAFC'nin yakıt hücrelerinde seçilmesinin nedenlerinden biridir. Saf olmayan yakıtları kullanma yeteneğide maliyetini azalttığı için PAFC'yi avantajlı hale getirmektedir. Başka bir avantajı ise PAFC teknolojisinin sistem geliştirme ve ticarileştirme açısından en yeni yakıt hücresi teknolojisi olmasıdır. Bu yakıt hücresi 20 yılı aşkın bir süredir geliştirmektedir. Bu nedenle AFC'lerde olduğu gibi maliyetler düşmüş ve verimlilikler artmıştır. PAFC daha yüksek bir çalışma sıcaklığına sahip olduğundan, kojenerasyon diğer düşük sıcaklıklı yakıt hücrelerine göre çok daha etkin bir şekilde kullanılabilir. Bu kojenerasyon, PAFC'lerin verimliliğini %85 seviyelerine çıkarır. PAFC'nin PEMFC'ye benzer bir

dezavantajı, maliyetini artıran platin gibi pahalı katalizörler kullanmasıdır. Diğer dezavantajları arasında nispeten düşük akım ve güç yoğunlukları ve boyutudur. PAFC'nin tasarımları oldukça büyük ve ağırdır. Bu, araçta ve taşınabilir güç uygulamalarında kullanımını zorlaştırır. PAFC'ler, yakıt kirliliklerine karşı toleransları nedeniyle araç uygulamalarında kullanılmaktadır. Orta ve büyük ölçekli elektrik üretim tesislerinde de kullanımı söz konusudur (Sammes ve Boersma, 2000).

#### 2.6.4 Katı oksit yakıt pilleri (SOFC)

Yüksek sıcaklık yakıt hücreleridir. Elektrolit olarak katı bir seramik malzeme olan stabilize edilmiş zirkonya kullanırlar. Bu malzeme, yüksek sıcaklıklarda negatif yüklü iyonların mükemmel bir iletkenidir. Ayrıca önemli olan, SOFC'nin doğrudan yakıtı olarak hidrojenin yanı sıra karbondioksit de kullanabilmesidir. Denklemlerde (13, 14, 15) sırasıyla anot reaksiyonunu, katot reaksiyonunu ve SOFC'lerin genel reaksiyonu yer almaktadır.



SOFC'nin yaklaşık 600 °C ila 1000 °C arasındaki yüksek çalışma sıcaklığı, düşük sıcaklıklı yakıt pillerine göre önemli avantajlar yaratır. Bu yüksek sıcaklık, yakıt hücresinin elde edebileceği verimi artırmaya yardımcı olur. Yüksek sıcaklık ayrıca SOFC'ye düşük sıcaklıklı yakıt hücrelerine göre çok çeşitli daha ucuz katalizörler kullanmasına olanak sağlamaktadır. Bunun nedeni, bağların parçalanmasının sıcaklık arttıkça çok daha hızlı gerçekleşmesidir. SOFC'nin bir başka avantajı da artan sıcaklığın SOFC'yi daha fazla yakıt türü kullanmak için serbest bırakmasıdır. Bu yakıtlarla, reformasyon, ayrı bir reformer uygulamak yerine yakıt hücresinin içinde bile devam edebilir, bu da sadece daha fazla maliyet ekler. Yüksek sıcaklık, hem elektrik hem de ısı kojenerasyonunda da kullanılabilir. Bu yapıldığında verim daha da artar. SOFC'ler katı bir elektrolit kullandığından, sıvı elektrolit kullanımının korozyon ve yönetim sorunları ortadan kalkar. Bu, sistemi daha basit hale getirmeye yardımcı olur ve dolayısıyla maliyeti düşürür. Artan sıcaklık, SOFC'lerin uygulamalarına kendi dezavantajlarını ve

sınırlamalarını da getirir. Yüksek sıcaklık sürtünmeyi artırır ve hücre bileşenlerinin parçalanmasını hızlandırır. Bu arıza, bir SOFC'nin birçok parçasının ömrünü kısaltır. Bu kadar yüksek sıcaklıklı bir yakıt hücresinin şu anda sahip olabileceği tek uygulama, orta ve büyük ölçekli enerji üretimidir.

### 2.6.5 Ergimiş karbonat yakıt hücresi (Molten carbonate fuel cell, MCFC)

Elektrolitleri olarak bir ergimiş karbonat tuzu karışımı kullanır. Tuz karışımının yapısı değişir fakat genellikle lityum karbonat ve potasyum karbonattan oluşur. Yüksek sıcaklıklarda tuz karışımı sıvıdır ve iyonların mükemmel bir iletkenidir. Bu elektrolit, gözenekli bir seramik matris içinde bulunur. Denklemler (16, 17, 18) sırasıyla anot reaksiyonunu, katot reaksiyonunu ve MCFC'lerin genel tepkimesi yer almaktadır.



MCFC'ler, SOFC'lerin sahip olduğu aynı yüksek sıcaklık avantajlarına ve dezavantajlarına sahiptir. 600-1000°C aralığındaki sıcaklıklarda çalışan, şu anda MCFC'lerin sahip olduğu ekonomik olarak uygulanabilir ve büyük ölçekli güç üretimidir. (250 kW ile 2 MW) (Dicks ve Siddle, 2000).

### 2.6.6 Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMFC'ler)

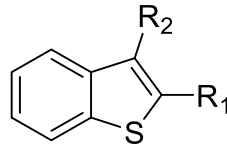
PEMFC'lerin melezleridir. DMFC'ler hala PEMFC'lerde kullanılan aynı polimer membranı kullanır, ancak aralarında temel fark, DMFC'lerin yakıt olarak reforme edilmiş hidrojen yerine sıvı metanol kullanmasıdır (Dohle ve ark, 2000). Anot katalizörünün kendisi hidrojeni sıvı metanolden çeker. DMFC teknolojisi, diğer yakıt hücresi türlerine kıyasla nispeten yenidir. PEMFC ile benzer avantajlara ve dezavantajlara sahiptir.

### 2.6.7 Doğrudan glikoz yakıt pilleri

Yakıt hücrelerinde glikoz'un (FC) doğrudan kullanımı avantajları bakımından en popüler yöntemdir (Minteer, 2018; Rapoport, 2012). Glikoz, yüksek enerji yoğunluğuna sahip toksik olmayan, patlayıcı olmayan ve uçucu olmayan organik moleküllerdir (Basu,

2011; Tao, 2012). Bir glikoz molekülü tamamen oksitlendiğinde,  $24 e^-$  ve toksik olmayan ürünler olan karbondioksit ve su ( $CO_2$  ve  $H_2O$ ) oluşturur (Song, 2014; Cuevas, 2011). Son zamanlarda anot elektrokatalizörler kullanılarak glikozun oksidasyonu için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Kerzenmacher ve ark. elektrokimyasal tepkimeler ile doğrudan glikoz yakıt hücresinden alınabileceğini belirtmişlerdir (Kerzenmacher, 2008). Glikoz hücreleri, kimyasal enerjiyi glikoz yakıtından elektriğe çeviren cihazlardır. Bir elektrotta (anot) glikozu oksitleyerek ve diğerinde (katot) oksidantı azaltarak çalışırlar. Yakıt ve oksitleyici ajan (genellikle oksijen) sağlandığı sürece yük hücrenin her iki tarafından akar ve devreye elektrik sağlar. Yakıt hücresinin verimliliği, glikoz oksidasyonunu katalize etme kabiliyetine bağlıdır. Verimliliği artırmak için enzimler ve hatta canlı hücreler elektrot üzerine kullanılabilir (Minteer ve ark., 2012).

2020 yılında Ozok ve ark. yaptıkları çalışmada, yapısında benzotiyofen heteroaromatik ana yapısı bulunan bir organik bileşik glikoz elektrooksidasyon için anot katalizörü olarak kullanılmıştır. Metallerle kıyaslandığında oldukça yüksek performans elde edilmiştir. Bu çalışma yakıt hücrelerinde organik yapıların anot katalizörü olarak kullanılabilirliğini kanıtlamıştır (Şekil 2.5) (Ozok ve ark., 2020).



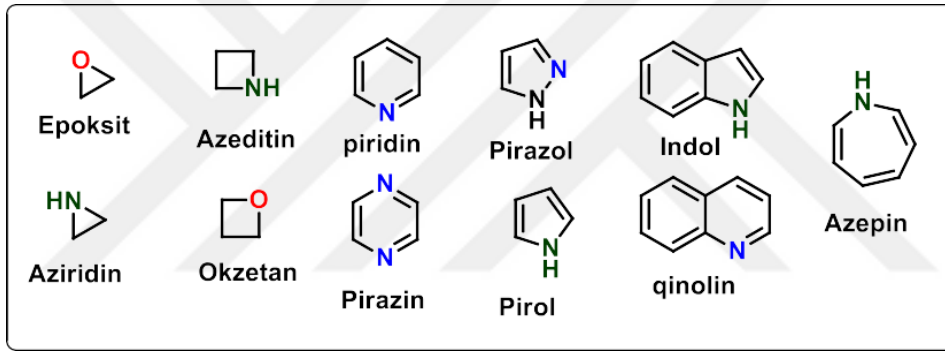
Şekil 2. 5. Glikoz elektrooksidasyonu için anot katalizörü olarak kullanılan organik bileşik.

## 2.7. Heteroaromatik Bileşikler ve Önemi

Son yıllarda, organik güneş hücreleri (Yang ve Forrest, 2018), yakıt hücreleri (Kivrak, 2014; Chen, 2012) ve piller (Park, 2013) için alternatif organik malzemelerin tasarımı ve sentezi gerçekleştirilmektedir. Heteroaromatik bileşikler özellikle sahip oldukları özelliklerinden dolayı malzeme kimyası için kritik öneme sahiptirler.

Heteroaromatik bileşikler, organik kimyanın büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Yüzyılı aşkın bir süredir heterosiklik kimya, organik kimyadaki en geniş

araştırma konusu olmuştur (Fadeyi, 2008). Heteroaromatik yapılar, antiseptikler, farmasötikler ve antioksidan bileşikler, boyalar, inhibitörler, polimerler, organik transistörler, elektrokromik cihazlar gibi çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmışlardır. Heteroaromatik bileşikler yapılarında kükürt, oksijen ve azot gibi karbona ek atomlar içeren ve halka yapısına sahip organik bileşiklerdir. Halkalar, halka yapılarında bulunan heteroatomlara göre aromatik olabilir veya olmayabilir. Doğada çeşitli aromatik ve aromatik olmayan heteroaromatik bileşikler vardır. Ayrıca halkalı bileşikler oksijen, azot veya kükürt bazlı olarak sınıflandırılabilir ve herbir sınıf içinde bileşikler toplam atom sayısı ile belirlenen halka yapısı boyutuna göre düzenlenir. Kimyasal ve fiziksel özellikler halkalardaki heteroatom tipine, sayısına ve konjigasyona bağlıdır (Broughton ve Watson, 2004; Eicher ve ark., 2012; Gomtayan, 2012)



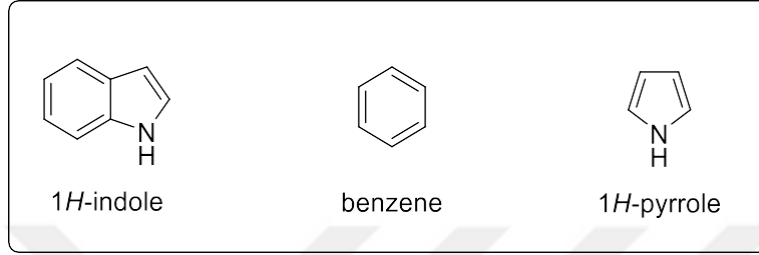
Şekil 2. 6. Bazı heteroaromatik bileşik örnekleri.

Şekil 2.6'de görüldüğü gibi, farklı heteroaromatik organik bileşikler vardır. Heteroaromatik bileşikler içerisinde üç, dört, beş veya altı üyeli halkalar en yaygın olanlarıdır ve (O,N,S) gibi heteroatomlar içerirler. En çok bilinen heteroaromatik bileşiklerine birkaç örnek verilebilir. Piridin, pirol, furan, ve tiyofen en yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Heteroaromatik bileşikler arasında indol türevleri önemli sınıfları oluşturmaktadır (Carroll ve ark., 2002).

## 2.8. İndol ve Özellikleri

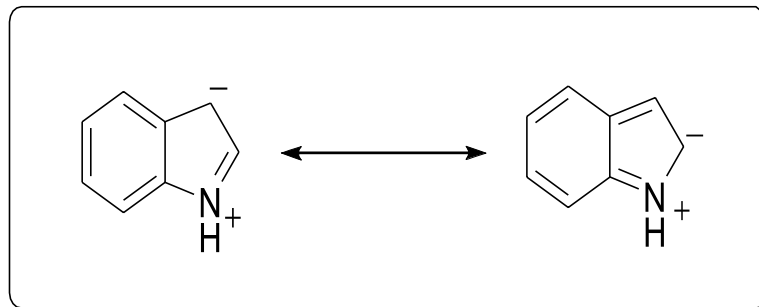
İndoller doğal veya sentetik olarak çok farklı biyolojik aktivitelere sahip heteroaromatik yapılarıdır. Bu yapıların sentezi ve yeni türevlerinin elde edilmesi için yıllardan beri yoğun bir şekilde araştırmalar devam etmektedir. İndol (2,3-benzopirol)

birçok doğal maddenin yapısında bulunan heteroaromatik bir halkadır. Bağlanma yerleri pirole benzer. İndol adı indigo ve oleumdan gelir ve çift devirsel (bisiklik) bir yapı, beş membranlı bir pirol halkasına bağlanmış altı membranlı bir benzen halkasından oluşur (Biswal ve ark., 2012). İndoller, 10  $\pi$ -elektronlu düzlemsel konjuge sistemli aromatik organik bileşiklerdir (Şekil 2.7) (Sharma ve ark., 2010).



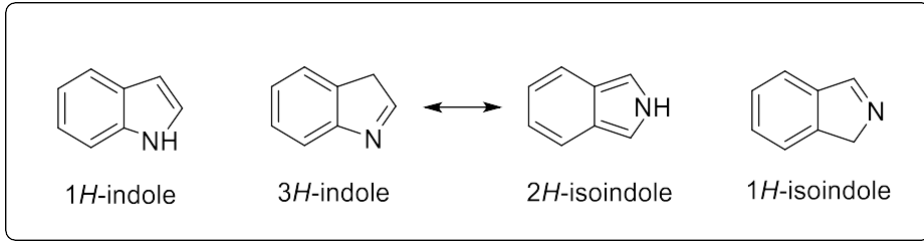
Şekil 2. 7. İndol, benzen ve pirol.

İndol halkası yapısındaki azot atomu nedeniyle baz gibi düşünülse de sadece zayıf bazik karakterdedir ve asitler karşısında tuzlarını zorlukla oluşturur. İndol dört farklı konumdan tepkimeye yatkındır, iki karbon atomu ve azot atomu. Ayrıca C2 – N sigma bağının siklokatalizma reaksiyonları verebilmektedirler. İndol rezonansı (Şekil 2.8) 'de gösterilmektedir. Azot atomunun elektronları halka içinde delokalize olur. Bu delokalizasyon nedeniyle indol halkası 3. konumundan elektrofilik sübstitüsyonlara açıktır.



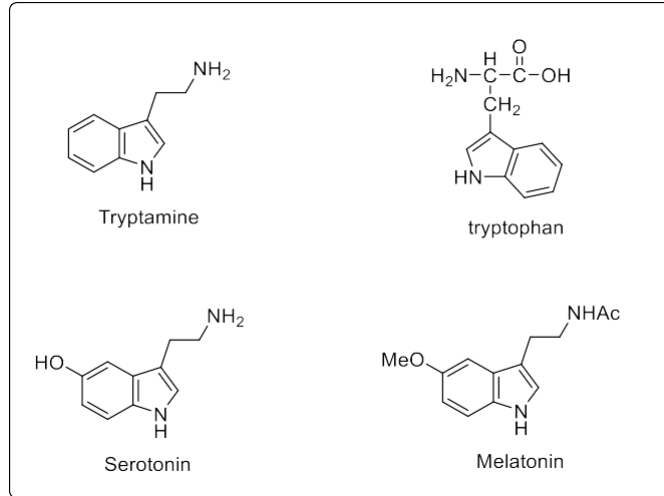
Şekil 2. 8. İndol rezonansı.

Aslında 3H-indol, 2H-indol ve 1H-izoindol gibi farklı indol izomerleri vardır (Şekil 2.9). 1H-İndol yapısı, yüksek reaktivite nedeniyle en yaygın ve en iyi bilinen indol izomeridir (Shelke, 2016 ).



Şekil 2. 9. İndol izomerleri.

İndol doğal ürünleri, alkaloidler, birçok hastalığın tedavisinde, diyetlerde ,organik güneş hücrelerinde, elektrokromiklerde, yakıt hücrelerinde ve sensörlerde kullanılmaktadır. Literatürde basit ve daha karmaşık olanlar dahil olmak üzere 1500'den fazla indol alkaloid vardır (Hesse, 2002). Doğal indollerden bazıları hayatımızı sürdürmek için çok önemlidir ve çoğu farmakolojide yeni ilaçların araştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal olarak oluşan farklı türlerde alkaloidler vardır, örneğin amino asit triptofan insan beslenmesinin bir parçasıdır. Ayrıca indol-3-asetik asit hormonu formunda bitki büyümesini de düzenler. Serotonin (5-hidroksitriptamin), merkezi sinir sisteminde kritik bir nörotransmitterdir. Uyku ve hafızada olduğu kadar metabolizma ve duygusallıkta da rolleri vardır (Şekil 2.10) (Lednicer, 2009; Kaushik , 2013).



Şekil 2. 10. Bazı doğal indol türevleri.

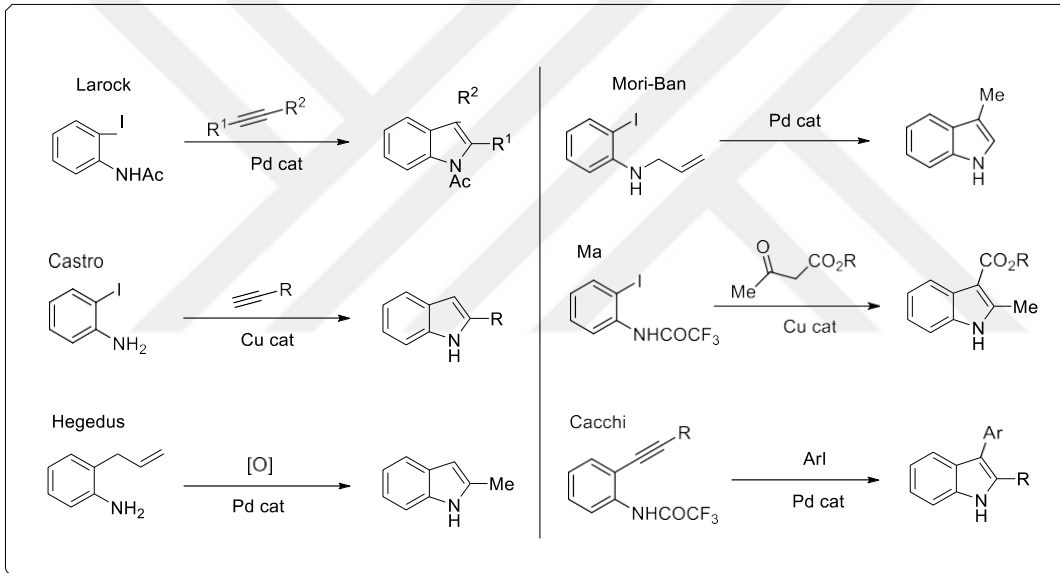
## 2.9. İndol Halkasının Genel Sentez Yöntemleri

Doğal indoller, ekstraksiyon ile bitkilerden izole edilebilir. Ayrıca sentetik olarak farklı sentez yöntemleri kullanılarak indoller elde edilebilmektedir. Literatürde

i) Geçiş-metal katalizi,

ii) C-C bağ oluşumu veya C-N bağ oluşum reaksiyonları

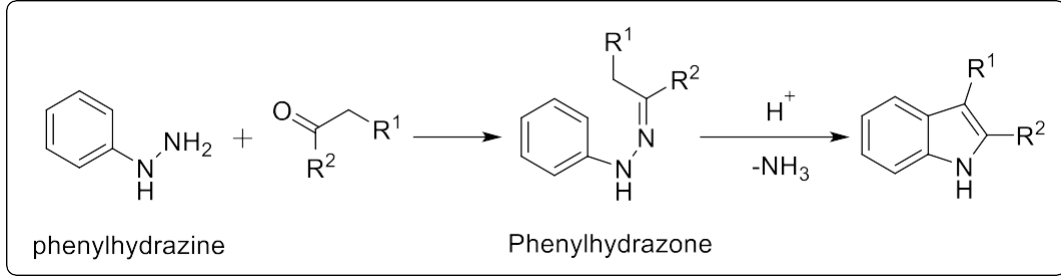
kullanılarak indollerin oluşumu için çeşitli yöntemler kullanılmıştır (Inman ve Moody, 2013, Kerzare ve Khedekar, 2016; Chadha ve Silakari, 2017). (Şekil 2.11). Aşağıda en çok bilinen yöntemlerden bazıları özetlenmiştir.



Şekil 2. 11. Geçiş metali katalizli indol sentezi.

### 2.9.1. Fischer indol sentezi

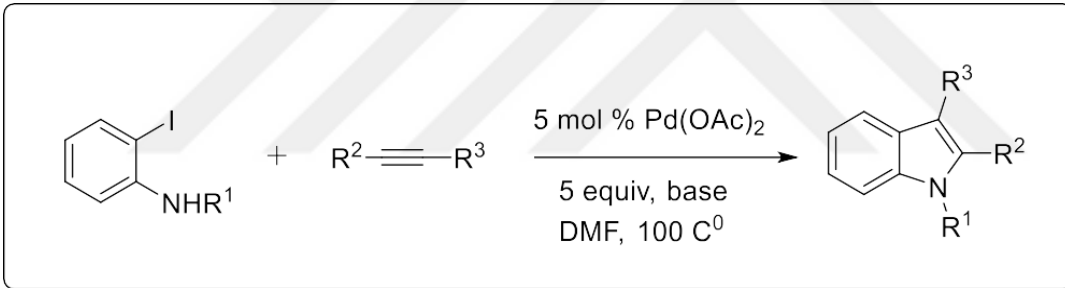
İlk İndol, 1883 yılında Hermann Emil Fischer tarafından sentezlendi. Fischer, bir asit katalizör varlığında arilhidrazonlardan başlayarak indolleri sentezledi. Fischer indol reaksiyonu için arilhidrazonlar, bir arilhidrazin ile bir aldehit veya keton arasındaki kondenzasyon tepkimesi başlamaktadır. Daha sonra [3,3] sigmatropik kayma, halka kapanmadan önce bir ara verir. Son olarak, yeniden düzenleme istenen indol bileşikleri elde edilir (Şekil 2.12) (Robinson, 1969; Sajjadifar ve ark., 2010; Shaikh ve ark., 2013).



Şekil 2. 12. Fischer indol sentezi.

### 2.9.2. Larock indol sentezi

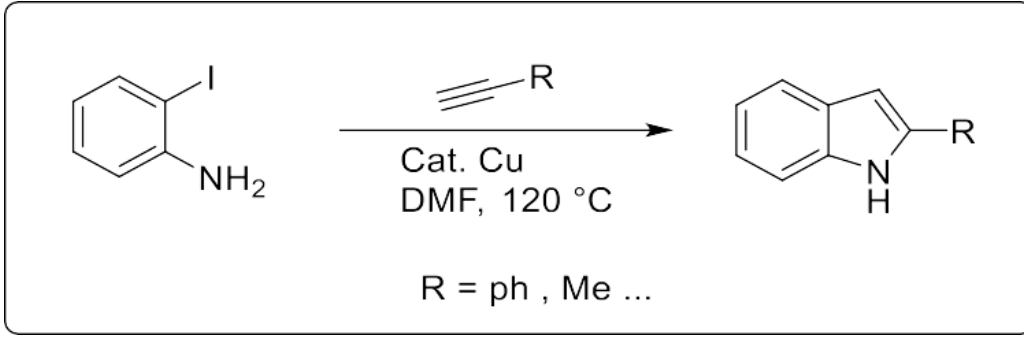
Larock ve arkadaşları tarafından 2,3-disübstitüe indollerin sentezi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir (Şekil 2.13). Alkinlerle o-iyodoanilinün paladyum katalizörlüğünde bir halka kapanma tepkimesi ile indollerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Larock ve Yum, 1991; Larock ve ark., 1998; Li, 2011).



Şekil 2. 13. Larock 2, 3- disübstitue indol sentezi.

### 2.9.3. Castro indol sentezi

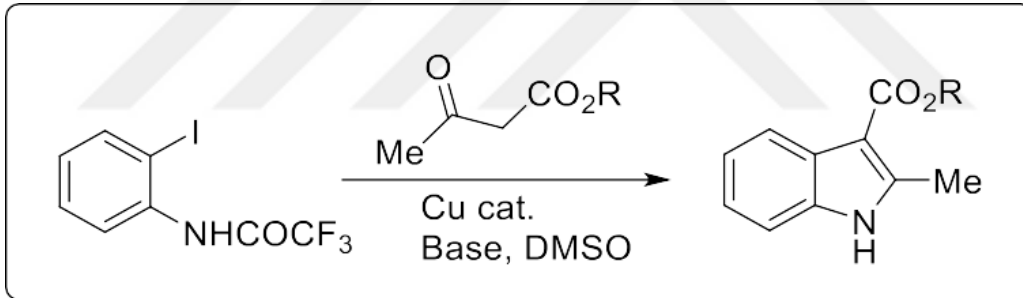
Bakır katalizörlüğünde 2-iyodoanilin ve terminal alkinler arasındaki reaksiyondan 2-aril-indol türevleri sentezlenebilir. Bu reaksiyon, Castro indol reaksiyonu olarak bilinmektedir (Şekil 2.14) (Castro ve ark., 1966; Krüger ve ark., 2008).



Şekil 2.14. Castro indol sentezi.

#### 2.9.4. Ma indol sentezi

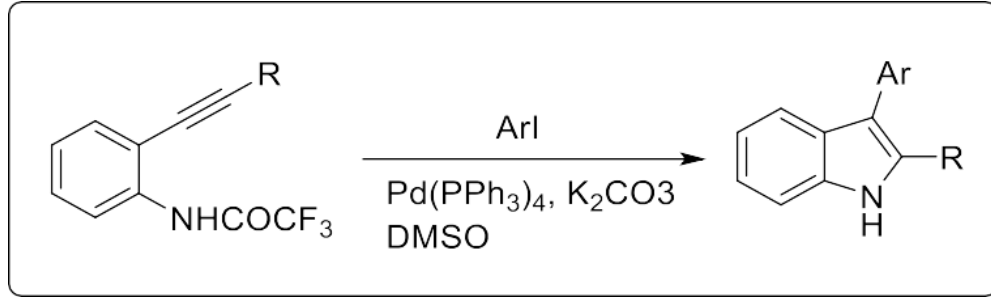
2-Halotrifloroasetanilidlerin,  $\beta$ -keto esterler arasındaki bakır katalizörlüğünde gerçekleşen ve 2,3-disübstitüe indollerini oluşturan tepkimedir (Şekil 2.15) (Chen ve ark., 2007).



Şekil 2.15. Ma indol sentezi.

#### 2.9.5. Cacchi indol sentezi

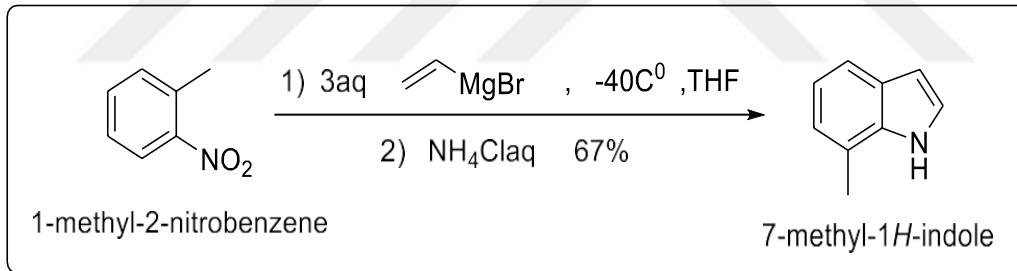
o-Alkiniltrifloroasetanilitler ve aril iyodürün paladyum katalizörlüğünde tepkime sokulması ile indol türevleri elde edilebilmektedir (Şekil 2.16). Bu yöntem, 3-aril-indol türevlerinin yüksek rejyio seçicilik ile elde edilmesinde etkili bir yöntemdir (Cacchi ve Fabrizi, 2005).



Şekil 2.16. Cacchi indol sentezi.

### 2.9.6. Bartoli indol sentezi

Bartoli, indollerin oluşumu için yeni bir reaksiyon buldu (Şekil 2.17). O-sübstüent nitrobenzen, 3 mol vinil magnezyum ile reaksiyona girdiğinde, ana ürün olarak 7-metil-indol elde edildi (Bartoli ve ark., 1989; Knepper ve Bräse, 2003; Li, 2005).



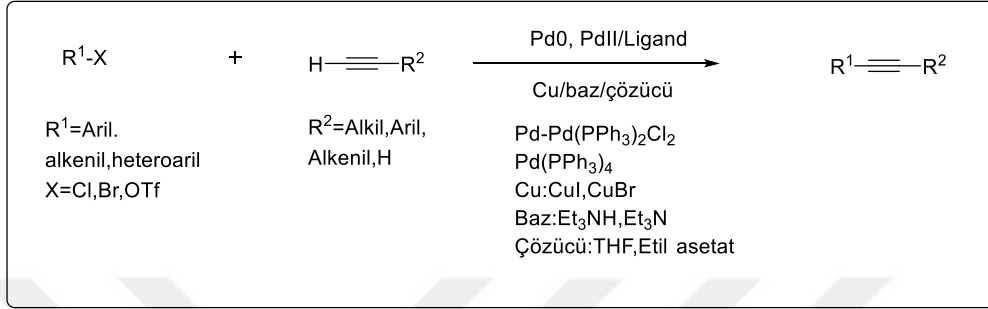
Şekil 2.17. Bartoli indol sentezi.

## 2.10. Paladyum Katalizli Kenetlenme Tepkimeleri

### 2.10.1. Sonogashira kenetlenme tepkimesi

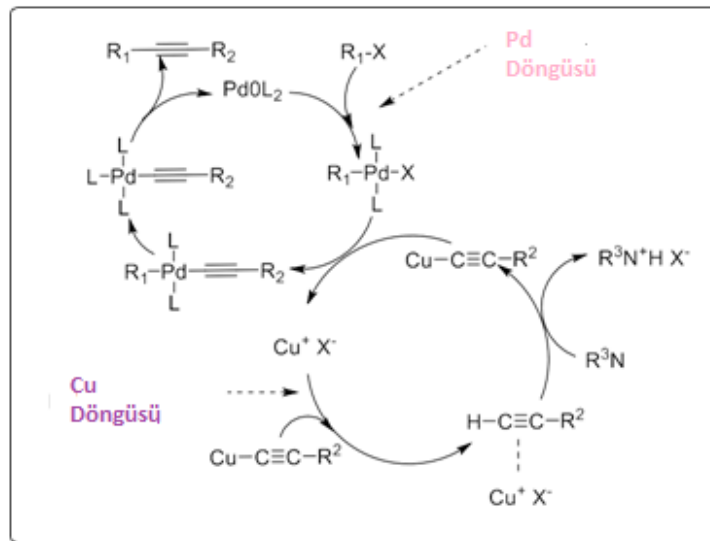
Sonogashira kenetlenme tepkimesi, yeni karbon-karbon bağı oluşumu için en popüler yöntemdir (Şekil 2.18). Genel olarak, Sonogashira kenetlenme tepkimesi paladyum katalizörlüğünde birincil alkinler (terminal alkinler) ile halojenli aromatik yapıların arasında yeni karbon karbon bağı oluşumunu sağlayan bir tepkimedir. Sonogashira kenetlenme tepkimelerinde birincil alkindeki asidik protonu uzaklaştırmak için bir baz kullanılması gerekmektedir. Literatürde, modifiye edilmiş Sonogashira

kenetlenme prosedürü çeşitleri vardır. Sonogashira kenetlenme tepkimeleri biyolojik olarak aktif bileşiklerin sentezi için çok önemlidir. Sonogashira kenetlenme tepkimesi hafif reaksiyon koşulları gerektirir, oda sıcaklığında yüksek bölge seçiciliğine sahiptir, yüksek verim verir (Chouzier ve ark., 2004; Nishihara, 2013).



Şekil 2.18. Sonogashira kenetlenme reaksiyonları.

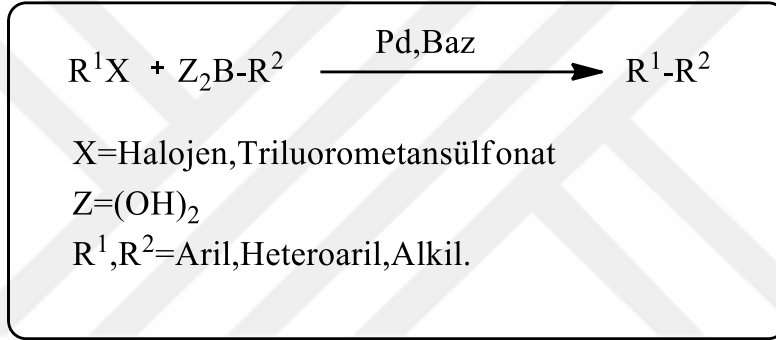
Şekil 2.19’da görüldüğü gibi, Sonogashira kenetlenme tepkimesi iki katalitik döngü içerir; paladyum döngüsü ve bakır döngüsü. Başlangıçta, Pd (0) aktif katalizörü, bir Ar-X bağına oksidatif ilaveyi verir. Terminal alkin protondan arındırılır ve daha sonra, paladyuma transmetalasyon için kullanılan bir bakır asetilid oluşturmak üzere metalleştirilir. İndirgeyici eliminasyon, iki ikame edilmiş asetileni oluşturur ve bir Pd (0) türünü yeniden oluşturur, bu da başka bir katalitik döngüyü kolaylaştırabilir (Chinchilla ve Nájera, 2007; Wang ve ark., 2011).



Şekil 2.19. Sonogashira kenetlenme tepkime mekanizması.

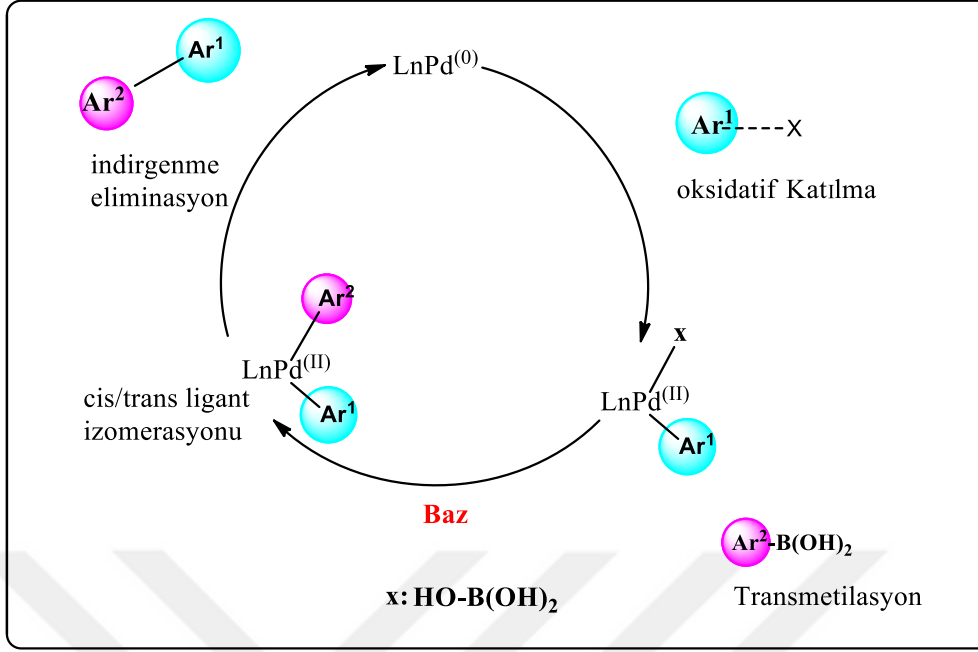
### 2.10.2. Suzuki –Miyaura kenetlenme tepkimesi

Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesi, boronik asitlerin çeşitli halojen substitüe aromatikler ile Pd katalizörlüğünde gerçekleşen ve tepkime sonucunda yeni C-C bağı oluşumunu sağlayan tepkimedir (Şekil 2.20). Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme tepkimesi tipik olarak hafiftir, çeşitli organik grupları ve borik asidin tipik toksik olmayan bor yan ürünlerini tolere eder. Reaktivite, halojen türlerine bağlıdır. Organik ürünlerin, işlevselleştirilmiş polimerlerin sentezinde önemli aracı olan bu metod kullanılarak çeşitli biaril bileşikleri sentezlenmiştir (Bringmann ve Menche, 2001; Roberts ve ark., 2007; Bringmann ve ark., 2008).



Şekil 2.20. Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesi.

Suzuki-Miyaura için önerilen mekanizma üç aşamada gerçekleştirilir; oksidatif katılma, trans-metalasyon ve indirgeyici eliminasyon'dur (Şekil 2.21) (Wu ve ark., 2010; Melchor, 2013).

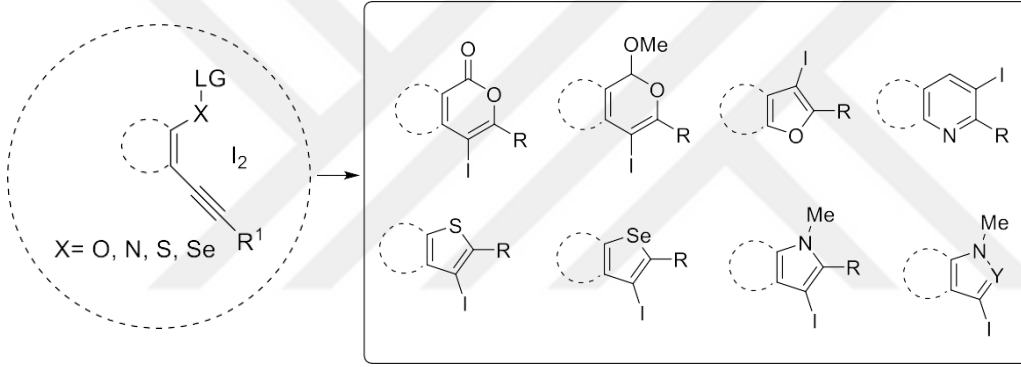


Şekil 2.21. Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkime mekanizması.

## 2.11. Elektrofilik Halkalaşma Tepkimeleri

Son yıllarda, elektrofilik halkalaşma tepkimeleri, avantajları nedeniyle heterosiklik bileşiklerin sentezi için kritik rollere sahiptir. Elektrofilik halkalaşma tepkimeleri özellikle poliheteroaromatiklerin elde edilmesinde kullanılan bir sentez yöntemidir. Elektrofilik halkalaşma tepkimeleri bir elektrofil ortamında alkin veya alkenlerdeki pi bağlarının açılması ile gerçekleşen halkalaşma tepkimeleridir. Dahası, bu tepkimelerin dönüşüm için çok daha kısa süreye ihtiyacı vardır. Son zamanlarda, halojen, kükürt ve selenyum elektrofilleri kullanılarak alkinlerin elektrofilik siklizasyonu, çok çeşitli yeni heterosiklik bileşiklerin hazırlanması için indoller (Yue ve Larock, 2004; Yue ve ark., 2006), izoindolinonlar (Yao ve Larock, 2005), kinolinler, izokinolinler (Huang ve ark., 2001; Zhang ve ark., 2005), izokumarinler (Ma ve ark., 2014), kromonlar (Zhou ve ark., 2006; Vanguru ve ark., 2018), izokromenler (Yue ve ark., 2006), furanlar (Sniady ve ark., 2005; Okitsu ve ark., 2008), benzofuranlar (Yue ve ark., 2005), furanonlar (Larock, 2008), furopiridinler (Arcadi ve ark., 2002), tiyofenler (Flynn ve ark., 2001), benzotiyofenler (Flynn ve ark., 2001b; Larock ve Yue, 2001), selenofenler (Alves ve ark., 2007), benzoselenofenler (Kesharwani ve ark., 2006), naftalenler (Barluenga ve ark., 2003), izoksazoller (Waldo ve Larock, 2007; He ve ark., 2014), bisiklik  $\beta$ -laktamlar (Ren

ve ark., 1998; Schulz ve ark., 2014), döngüsel karbonatlar (Marshall ve Yanik, 1999; North ve Pasquale, 2009), spiro [4.5] trienonlar (Zhang ve Larock, 2005; Hua ve ark., 2020), kumestrol ve kumestanlar (Yao ve ark., 2005), benzotiyazin-1,1-dioksitler (Barange ve ark., 2007), 2H-benzo pyrans (Worlikar ve ark., 2007),  $\alpha$ -pyrones (Yao ve Larock, 2003), piroller, vb. (Chen ve ark., 2009) gibi yeni yöntemler kullanıldı. Bu halkalaşma tepkimeleri için farklı türde elektrofiller kullanılmaktadır. Örneğin  $I_2$ ,  $ICl$ ,  $Br_2$ , NBS ve  $PhSeBr$  en popüler elektrofillerdir. Bu döngü reaksiyonları nükleofillerden, karbon-karbon üçlü bağının polaritesinden, fonksiyonel grupların geometrik yöneliminden ve elektrofilin varlığından etkilenmektedir (Şekil 2.22) (Kesharwani, 2013).

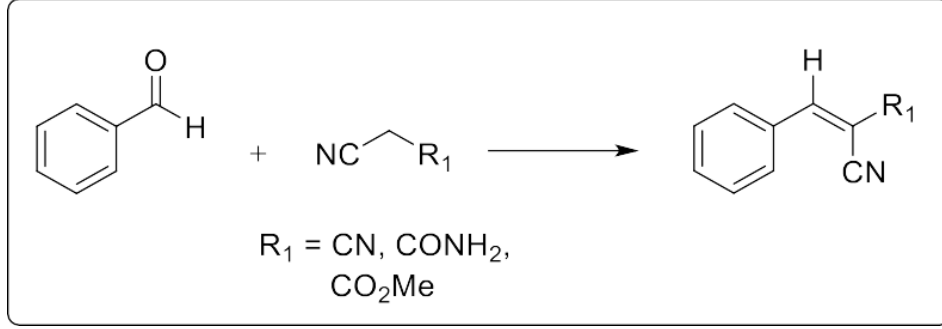


Şekil 2.22. Elektrofilik halkalaşma tepkimeleri.

## 2.12. Kondenzasyon Reaksiyonları

Organik kimyada, Knoevenagel, Claisen-Schmidt, Michael ve aldol kondenzasyonları, yeni ürünün oluşumu için iyi bilinen kondenzasyon reaksiyonlarıdır. Knoevenagel kondenzasyonu, katalizör olarak bir amin bazı kullanılarak bir aldehite veya ketona aktive edilmiş bir metilen bileşiğinin nükleofilik bir ilavesidir (Şekil 2.23). Daha sonra dehidrasyon reaksiyonu ile bir su molekülü elimine edilir (kondenzasyon). Ürün genellikle bir  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış karbonil bileşiğidir (enon). Knoevenagel reaksiyonu, aldol reaksiyonunun belirli bir varyantıdır ve daha sonra suyun ortadan kaldırılmasıyla oluşur. Organik kimyada  $C = C$  bağ oluşumu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktifleştirilmiş metilen bileşiği,  $E\dot{C}G-CH_2-E\dot{C}G$  biçiminde olmalıdır; burada  $E\dot{C}G$ , dietil malonat, malonik asit ve malononitril gibi elektron çeken bir gruptur. Kondenzasyon

reaksiyonlarında çoğunlukla daha yüksek verime sahip tek ürün oluşmuştur (Ren ve ark., 2002 ; Jadhav ve Yadav, 2019; Zanin ve ark., 2018).



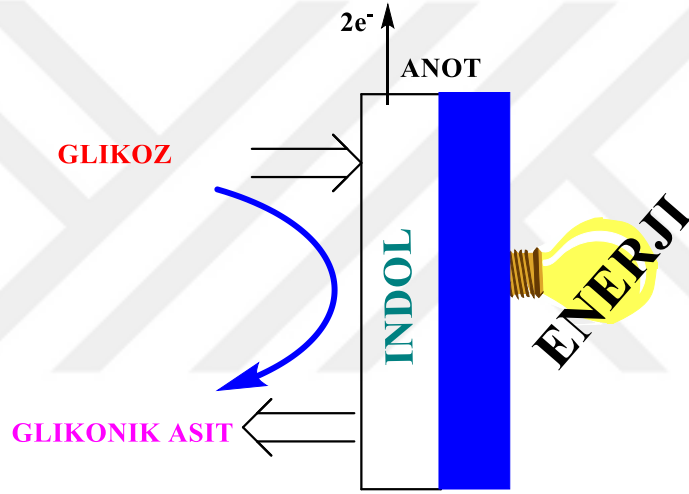
Şekil 2.23. Kondenzasyon Tepkimesi.

### 2.13. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Günümüzün en büyük sorunu temiz enerji kaynaklarının keşfedilmesi ve insanların ihtiyaç duydukları elektrik enerjisinin üretilmesidir. Dünya nüfusunun artması ile birlikte fosil kaynaklı enerji üretiminde artmıştır. Bunun bir sonucu olarakta çevre kirliliği ortaya çıkmıştır. 1950’lerde başlayan çevreci hareketler sayesinde birleşmiş milletler çevre için önlemler almasına rağmen fosil yakıtların kullanımında bir azalma gerçekleşmemiştir. Bunun etkisi ile sera gazı sorunu ortaya çıkmış ve ekosistemde düzeltilemez zararlar meydana gelmiştir. Fosil yakıtların sınırlı miktarda olmaları ve çevreye verdikleri zararlardan dolayı bilim insanları yenilenebilir ve temiz enerji için yoğun biçimde çalışmalarını başlatmışlardır. Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve su enerjisi gibi alternatifler üzerinde yoğun araştırmalar devam etmektedir. Gelişen teknolojiye paralel olarak temiz enerji için sadece bu üç enerji kaynağına değil onlara alternatif olabilecek enerji üretim teknolojileride geliştirilmektedir.

Bu çalışmada temiz enerji kaynağı olarak kullanılan yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak heteroaromatik organik bileşiklerden yararlanılmıştır. Glikoz, yüksek enerji yoğunluğuna sahip toksik olmayan, patlayıcı olmayan ve uçucu olmayan organik moleküldür (bir glikoz molekülü tamamen oksitlendiğinde, 24 e- ve toksik olmayan ürünlerden (CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O) oluşur. Yakıt hücrelerinde anot elektrokatalizörler kullanılarak glikozun oksidasyonu için çeşitli çalışmalar yapılmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ancak bu çalışmalarda çoğunlukla metal katalizörler kullanılmaktadır.

Metallerin pahalı olması, toksik özelliklere sahip olmaları ve tekrar kullanılabilmemeleri gibi dezavantajları söz konusudur. Bu yüzden yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak glikozun elektrooksidasyonunda kullanılabilecek yeni nesil indol bazlı organik katalizörler sentezlenmiş, yapısal karakterizasyonları yapıldıktan sonra fotoelektrokimyasal glikoz elektrooksidasyon aktivitesi, stabilitesi ve direnci döngüsel voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile performansları araştırılmıştır. Bu çalışma sayesinde, doğrudan glikoz yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak kullanılabilecek yeni nesil indollerin sentezi ve performansları ilk kez gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.24. Hedeflenen ana ürünler.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

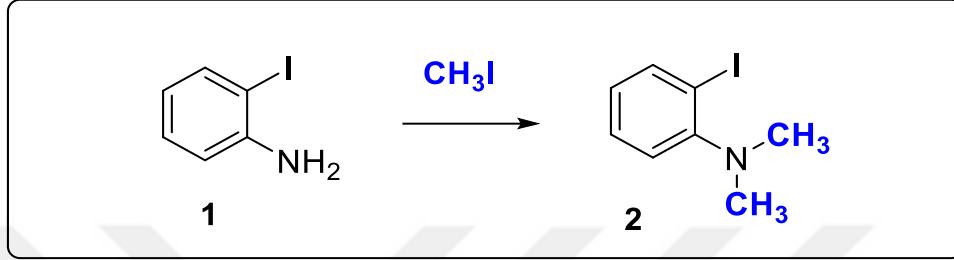
##### 3.1.1 Deneyde faydalanılan araç ve cihazlar

Tepkimeler Heidolph MR-Hei Standart marka magnetik ısıtıcılı karıştırıcılarda gerçekleştirilmiştir. Tepkime ve saflaştırma işlemleri sonunda organik çözücülerin düşük vakum altında uzaklaştırılması için IKA HB10 marka Rotary evaporatör kullanılmıştır. Mikro dalga tepkimeleri Anton Paar Monowave 300 Mikrodalga reaktöründe yapılmıştır. Yapısal karakterizasyon için Agilent NMR (400 MHz) spektrometresinden yararlanılmıştır. Kimyasal kayma değerleri TMS referans çözücüsüne göre ppm olarak verilmiştir. Yapılardaki yarıma değerleri Hertz olarak hesaplanmış ve pikler singlet (s), doublet (d), trilet (t), quartet (q) ve multipler (m) olarak kısaltılmıştır. Flask kolon kromatografisi için Merck 230-400 mesh silika jel kullanılmıştır. Tepkimeler ve saflaştırma sırasında ürünlerin takip edilmesi için ticari olarak satın alınan İnce Tabaka Kromatografisi kullanılmış, kısa dalga boyunda UGVL-58 Handheld UV Lamb ile analiz edilmiştir. Infrared (FT-IR) analizleri Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

### 3.2. Yöntem

Aşağıda her bir yapı için ayrıntılı olarak sentez yöntemi yer almaktadır.

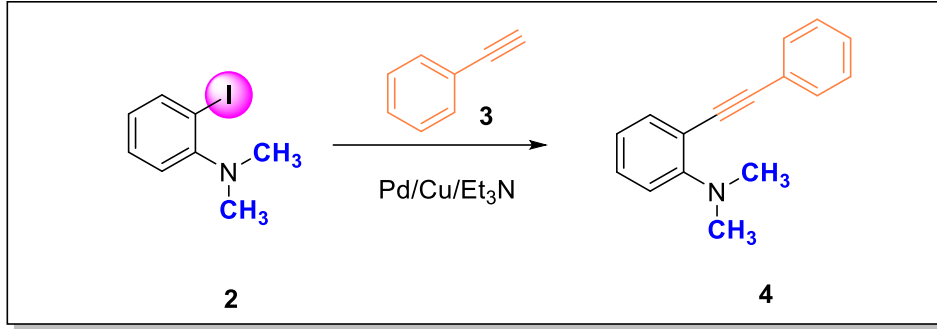
#### 3.2.1. 2-İyodo-*N,N*-dimetilanilin sentezi (2)



Şekil 3.1. 2-İyodo-*N,N*-dimetilanilin sentezi.

2-İyodo-*N,N*-dimetilanilin sentezi için 100 mL'lik balon içerisinde 2-iyodoanilin (**1**) (2200 mg, 10 mmol), CH<sub>3</sub>CN (10 mL) ve DMF (10 mL) inert gaz ortamında çözüldü. Karışıma K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2264 mg, 20 mmol) ve CH<sub>3</sub>I (4258 mg, 30 mmol) eklendi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra, EtOAc (2×30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz, MgSO<sub>4</sub> ile kurutulup, süzme işlemi uygulandı. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Karışım kolon kromatografi yöntemi kullanılarak (Hekzan/Etilasetat 19:1) saflaştırıldı. Ürün 2-iyodo-*N,N*-dimetilanilin (**2**) (2370 mg, % 95) verim ile elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.86 (m, 1H), 7.31 (ddd, *J* = 8.0, 7.3, 1.5 Hz, 1H), 7.10 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 6.77 (ddd, *J* = 7.8, 7.3, 1.6 Hz, 1H), 2.78 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 154.9, 140.1, 129.0, 125.0, 120.5, 97.2, 45.0.

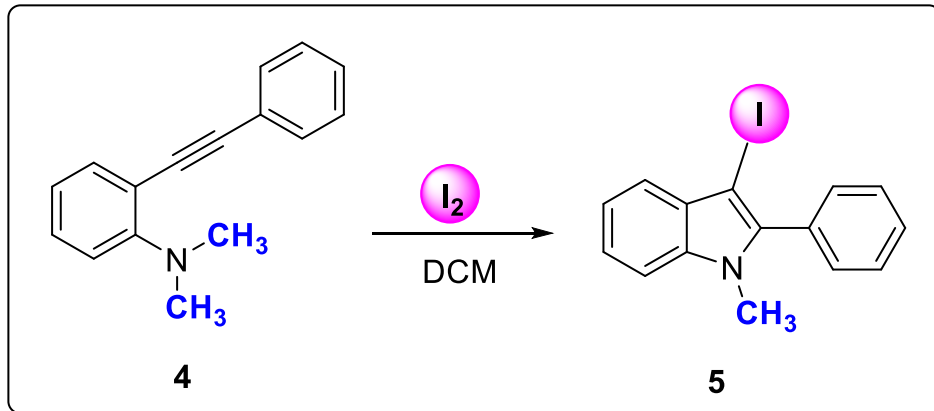
### 3.2.2. *N,N*-Dimetil-2-(feniletinil)anilin sentezi (4)



Şekil 3.2. *N,N*-Dimetil-2-(feniletinil) anilin sentezi.

100 mL'lik balonda 2-iyodo-*N,N*-dimetilanilin (2) (1000 mg, 4.04 mmol), THF (6 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma sırasıyla Et<sub>3</sub>N (6 mL) fenil asetilen (3) (496.1 mg, 4.85 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (140.4 mg, 0.20 mmol) ve CuI (38 mg, 0.20 mmol) eklendi. Karışım 12 saat bekletilerek tepkime gerçekleştirildi. Başlangıç maddesinin azalıp azalmadığı İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra, karışım etilasetat (3x10 mL) ile ekstraksiyona tabi tutuldu. Organik faz MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu ardından süzme işlemi uygulandı. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. *N,N*-Dimetil-2-(feniletinil)anilin (4) kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat (100:1) çözücü sisteminde % 99 (890 mg) verim ile elde edildi. (Çalış ve ark., 2021).

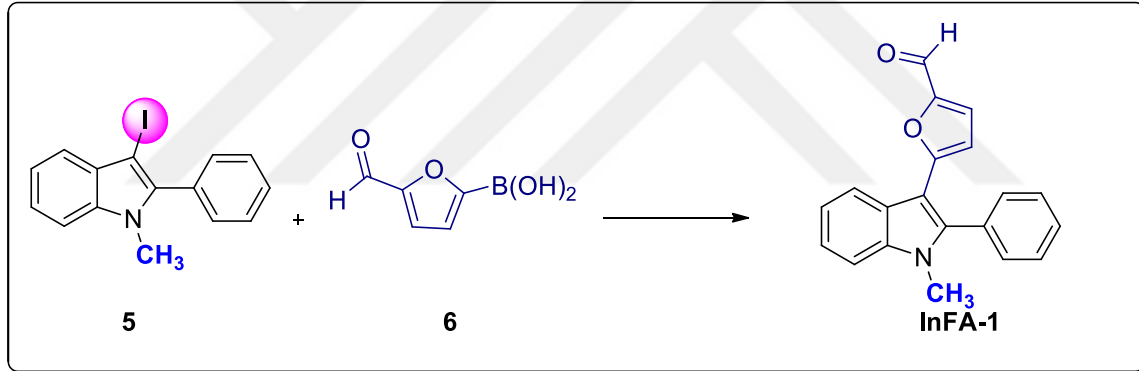
### 3.2.3. 3-İyodo -1-metil-2 fenil-1-*H*-indol sentezi (5)



Şekil 3.3. 3-İyodo -1-metil-2 fenil-1*H*-indol sentezi.

50 mL'lik balonda *N,N*-dimetil-2-(feniletinil)anilin (**4**) (1000 mg, 4.51 mmol), diklorometan içinde çözüldü. Üzerine I<sub>2</sub> (2293 mg, 9.0 mmol) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika bekletilerek tepkime gerçekleştirildi. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilerek başlangıç maddesinin bitip bitmediği kontrol edildi. Tepkime oda sıcaklığında tamamlandıktan sonra, karışım sodyumtiyosülfat çözeltisi ile ekstrakte edildi ve MgSO<sub>4</sub> ile kurutulularak süzme işlemi gerçekleştirildi. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ile 3-iyodo-1-metil-2-fenil-1-*H*-İndol (**5**) Hekzan/Etilasetat (100:1) çözücü sisteminde % 70 verim ile elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.57-7.46 (m, 6H), 7.32-7.31 (m, 2H), 7.25 (dd, *J* = 5.4, 2.6 Hz, 1H), 3.69 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 141.7, 137.7, 131.6, 130.3, 130.8, 128.8, 128.4, 122.8, 121.4, 120.7, 109.8, 56.4, 31.9.

### 3.2.4. 5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)furan-2-karbaldehit sentezi (**InFA-1**)

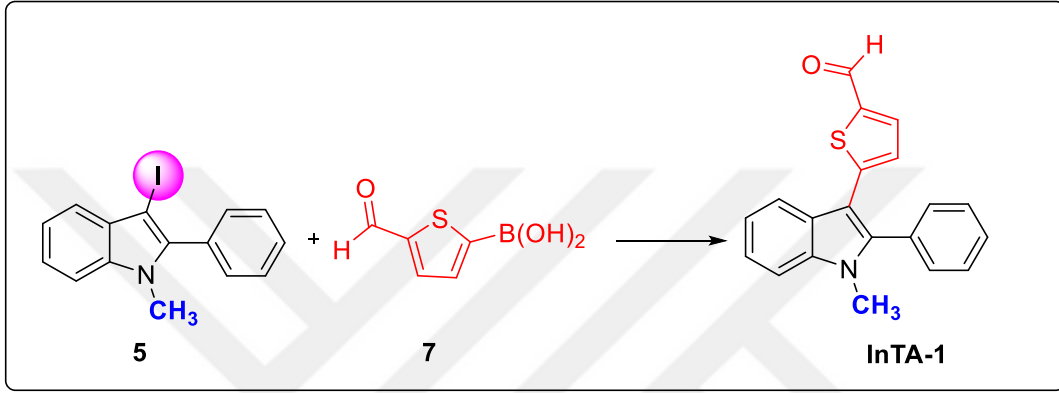


Şekil 3.4. 5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il) furan-2-karbaldehit **InFA-1** sentezi.

30 mL'lik Mikrodalga reaktör tüpünde, inert gaz ortamında 3-iyodo-1-metil-2-fenil-1*H*-indol (**5**) (200 mg, 0.600 mmol), CH<sub>3</sub>OH (6 mL) içinde çözüldü. Daha sonra sırasıyla 5-formilfuran-2-boronik asit (**6**) (126 mg, 0.90 mmol), Pd((PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) (138.7 mg, 0.12 mmol) ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (88 mg, 1.2 mmol) ilave edildi. Karışım mikro dalga reaktöründe 70°C'de 30 dakika tepkime gerçekleştirildi. Karışıma etilasetat ve su (3x30 mL) ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. MgSO<sub>4</sub> ile organik faz kurutulduktan sonra düşük vakum altında çözücü uzaklaştırıldı, daha sonra kolon kromatografisi ile 5-(1-metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)furan-2-karbaldehit (**InFA-1**) Hekzan/Etilasetat (19:1) çözücü sisteminde % 72 verim ile elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.52 (s, 1H), 8.39 – 8.37 (m, 1H), 7.58 – 7.55 (m, 3H), 7.45 – 7.43 (m, 2H), 7.41 – 7.33 (m, 3H), 7.10 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H),

5.75 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 3.58 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  176.2, 158.7, 150.6, 140.9, 137.2, 131.5, 130.7, 129.8, 129.3, 125.2, 123.4 ( $\times 2$ ), 122.1, 121.9, 109.9, 106.7, 104.9, 31.02. FT-IR (ATR) 2812.2 (C-H), 1600.0 (C=O), 1649.1, 1579.7, 1566.2, 1512.1, 1465.9, 1440.8, 1382.9, 1350.1, 1251.0.

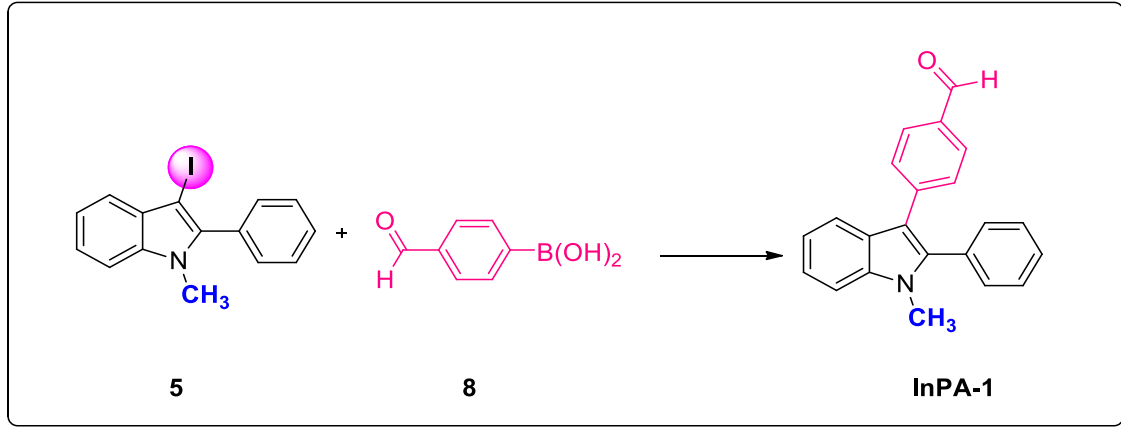
### 3.2.5.5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit sentezi (**InTA-1**)



Şekil 3.5. 5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit **InTA-1** sentezi.

30 mL'lik Mikrodalga reaktör tüpünde inert gaz ortamında 3-iyodo-1-metil-2-fenil-1*H*-indol (200 mg, 0.600 mmol) (**5**)  $\text{CH}_3\text{OH}$  (6 mL) içinde çözüldü. Daha sonra sırasıyla 5-formiltiyofen-2-boronik asit (140 mg, 0.90 mmol) (**7**)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (138.71mg, 0.12 mmol) ve  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (88 mg, 1.2 mmol) ilave edildi. Karışım mikro dalga reaktöründe  $70^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika bekletilerek tepkime gerçekleştirildi. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilerek başlangıç maddesinin bitip bitmediği kontrol edildi. Karışıma etilasetat ve su (3x30 mL) ile ekstraksiyon işlemi yapıldı.  $\text{MgSO}_4$  ile organik faz kurutulduktan sonra düşük vakum altında çözücü uzaklaştırıldı, daha sonra kolon kromatografisi ile 5-(1-metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (**InTA-1**) Hekzan/Etilasetat (19:1) çözücü sisteminde % 74 verim ile elde edildi.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.77 (s, 1H), 8.05 (ddd,  $J = 7.9, 1.2, 0.8$  Hz, 1H), 7.58 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 7.54 – 7.47 (m, 3H), 7.45 – 7.27 (m, 5H), 6.91 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 3.61 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 182.4, 149.1, 137.1, 130.9, 129.4, 129.0, 124.9, 122.9, 121.4, 119.8, 109.9, 107.9, 30.8. FT-IR (ATR) 2735.0 (C-H), 1722.4 (C=O), 1627.92, 1546.91, 1658.7, 1487.1, 1465.9, 1361.74, 1323.1, 1249.87, 1224.8.

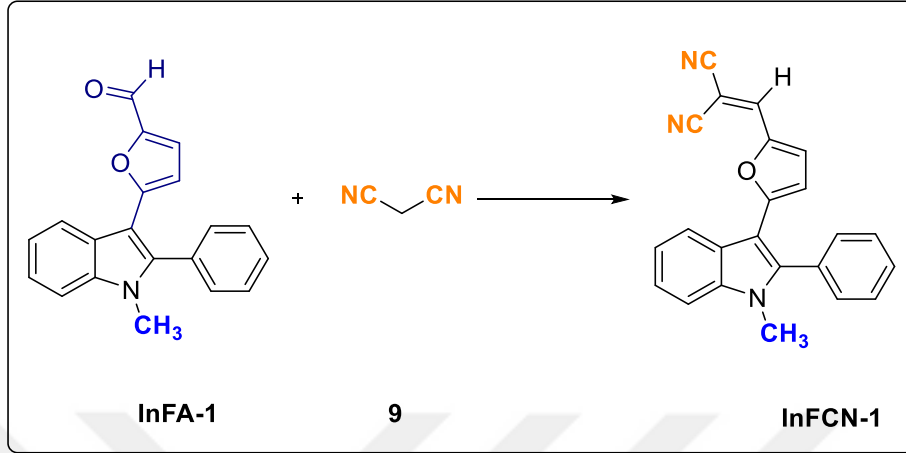
### 3.2.6. 4-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)-benzaldehit sentezi (InPA-1)



Şekil 3.6. 4-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)-benzaldehit InPA-1 sentezi.

30 mL'lik Mikrodalga reaktör tüpünde inert gaz ortamında 3-iyodo-1-metil-2-fenil-1*H*-indol (200 mg, 0.600 mmol,) (**5**) CH<sub>3</sub>OH (6 mL) içinde çözüldü. Daha sonra sırasıyla 4-formilfenilboronik asit (108.06 mg, 0.72 mmol) (**8**), Pd((PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) (138.7 mg, 0.12 mmol) ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (88 mg, 1.2 mmol) ilave edildi. Karışım mikro dalga reaktöründe 70°C'de 30 dakika bekletilerek tepkime gerçekleştirildi. Karışıma etilasetat ve su (3x30 mL) ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. MgSO<sub>4</sub> ile organik faz kurutulduktan sonra düşük vakum altında çözücü uzaklaştırıldı, daha sonra kolon kromatografisi ile 4-(1-metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)-benzaldehit (**InPA-1**) Hekzan/Etilasetat (19:1) çözücü sisteminde % 82 verim elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.95 (s, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.77 (m, 2H), 7.44 (m, 6H), 7.35 (m, 3H), 7.26 (m, 1H), 3.70 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 191.8, 142.3, 138.9, 137.4, 133.4, 131.3, 131.0, 129.8, 129.7, 128.6, 128.5, 127.6, 126.4, 122.6, 120.8, 119.3, 113.9, 109.8, 30.9. FT-IR (ATR) 2814.1(C-H), 1695.4 (C=O), 1595.1, 1539.2, 1469.7, 1438.9, 1394.5, 1369.4, 1303.8, 1215.1.

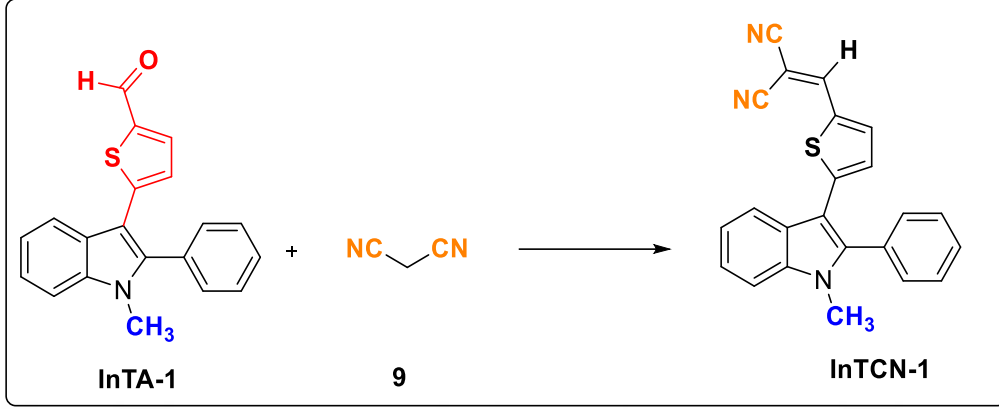
### 3.2.7.2-((5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)furan-2-il)metil)malonitril sentezi (InFCN-1)



Şekil 3.7. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)furan-2-il)metil)malonitril InFCN-1 sentezi.

5-(1-metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)furan-2-karbaldehit (**InFA-1**) (65.3 mg 0.216 mmol) toluen (5 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma malonitril (**9**) (57.07 mg, 0.86 mmol) ve alüminyum oksit (242.2 mg, 2.37 mmol) eklendi. Karışım Anton Paar Monowave 300 Mikrodalga reaktöründe 120°C’de 4 saat bekletildi. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra karışım kloroform ile yıkandı. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat (19/1) çözücü sisteminde %71 verim ile 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)furan-2-il)metil) malonitril (**InFCN-1**) elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.59 (dd, *J* = 5.0, 1.7 Hz, 4H), 7.45–7.35 (m, 7H), 7.26 (s, 1H), 3.61 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 145.9, 142.3, 137.0, 132.5, 130.8, 130.3, 129.9, 129.3, 129.0, 126.9, 124.6, 123.6, 122.4, 115.2, 114.4, 109.8, 109.5, 104.4, 92.9, 69.7, 30.9. FT-IR (ATR) 2956.8, 2924.0, 2854.6, 2277.93 (CN), 1726 (C=O), 1604.7, 1541.1, 14.9, 1463, 97, 1442.7, 1377.1, 1348.2, 1328.9, 1303.8.

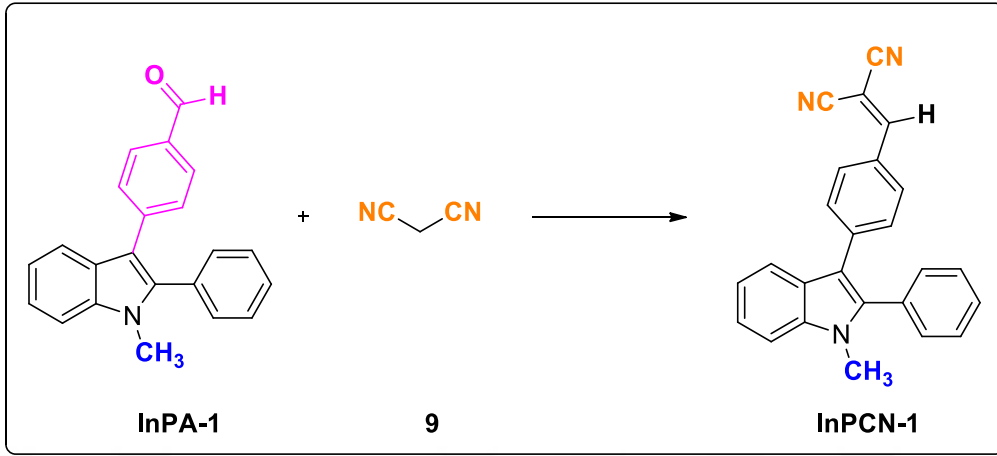
### 3.2.8.2-((5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril sentezi (InTCN-1)



Şekil 3.8. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril InTCN-1 sentezi.

5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (**InTA-1**) (30 mg, 0.094 mmol) toluen (5 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma malonitril (**9**) (24.9 mg, 0.376 mmol) ve alüminyum oksit (105.4 mg, 1.034 mmol) eklendi. Karışım Anton Paar Monowave 300 Mikrodalga reaktöründe 120°C’de 4 saat bekletildi. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra karışım kloroform ile yıkandı. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat (19/1) çözücü sisteminde %86 verim ile 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril (**InTCN-1**) elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.10 – 8.00 (m, 1H), 7.60-7.51 (m, 4H), 7.48 – 7.30 (m, 5H), 7.25 (s, 1H), 6.88 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 3.61 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 152.4, 149.7, 141.3, 139.0, 137.2, 131.6, 130.7, 130.6, 129.9, 129.3, 125.3, 125.0, 123.3, 122.0, 119.9, 115.0, 114.0, 110.2, 107.9, 30.9. FT-IR (ATR) 2956.8, 2212.3 (CN), 1726.2 (C=O), 1564.2, 1523.76, 1496.7, 1460.1, 1433.1, 1406.1, 1371.9, 1288.4, 1251.8.

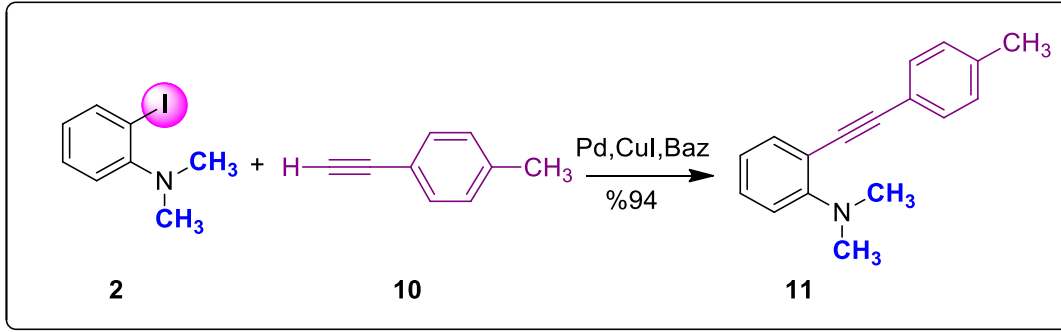
### 3.2.9. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il) benziliden) malonitril sentezi (**InPCN-1**)



Şekil 3.9. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)benziliden)malonitril **InPCN-1** sentezi.

4-(1-Metil-2-fenil-1*H*-İndol-3-il)-benzaldehit (**InPA-1**) (50 mg, 0.160 mmol) tolüen (5 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma malonitril (**9**) (42.27 mg, 0.64 mmol) ve alüminyum oksit (180.2 mg, 1.77 mmol) eklendi. Karışım Anton Paar Monowave 300 Mikrodalga reaktöründe 120 °C'de 4 saat bekletildi. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra karışım kloroform ile yıkandı. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat (19/1) çözücü sisteminde %69 verim ile 2-((4-(1-metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)benziliden)malonitril (**InPCN-1**) madde elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.80 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.53 (dd, *J* = 6.0, 3.6 Hz, 1H), 7.45 (m, 2H), 7.32 (m, 3H), 3.69 (d, *J* = 3.1 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 159.2, 131.0, 130.9, 130.0, 128.9, 128.8, 122.8, 121.2, 119.2, 110.0, 29.67. FT-IR (ATR) 2962.6, 2222.0 (CN), 1722.4 (C=O), 1600.9, 1577.7, 1465.9, 1444.6, 1415.7, 1396.1, 1367.5, 1336.6, 1315.4, 1288.4.

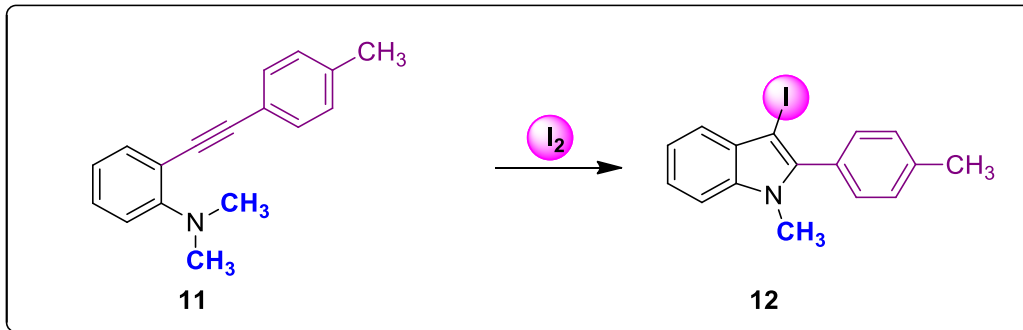
### 3.2.10. *N,N*-Dimetil-2-(*p*-tolietinil)anilin sentezi (**11**)



Şekil 3.10. *N,N*-Dimetil-2-(*p*-tolietinil) anilin sentezi.

100 mL' lik balonda *N,N*-dimetil-2-iyodoanilin (2000 mg, 8.09 mmol) (**2**), THF (6 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma Et<sub>3</sub>N (6 mL) *p*-tolilasetilen (1128 mg, 9.71 mmol) (**10**), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (113.56 mg, 0.16 mmol) ve CuI (15.40 mg, 0.08 mmol) ilave edildi. Karışım 12 saat bekletilerek tepkime gerçekleşti. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra, karışım diklorometan (3x10 mL) ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz MgSO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra süzüldü. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat (100:1) çözücü sisteminde *N,N*-Dimetil-2-(*p*-tolietinil)anilin (**11**) (% 94, 1.800 mg) verim ile madde elde edildi.

### 3.2.11. 3-İyodo -1-metil-2-(*p*-tolil)-1*H*-indol sentezi (3.19)

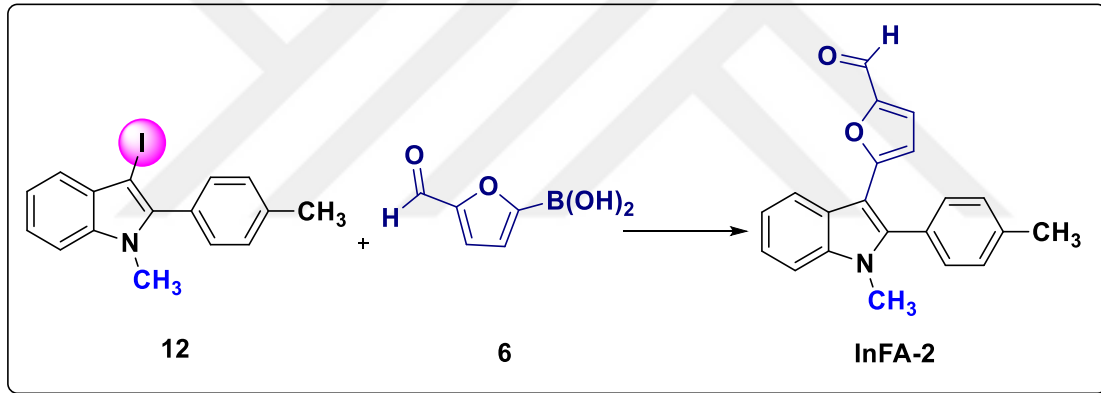


Şekil 3.11. 3-İyodo -1-metil-2-(*p*-toli)-1*H*-indol sentezi.

50 mL'lik balonda *N,N*-dimetil-2-(*p*-tolietinil)anilin (2000 mg, 8.5 mmol) (**11**), diklorometan (20 mL) içinde çözüldü. Üzerine I<sub>2</sub> (4314 g, 17 mmol) ilave edildi. Karışım

oda sıcaklığında 30 dakika bekletilerek tepkime gerçekleştirildi. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilerek başlangıç maddesinin bitip bitmediği kontrol edildi. Tepkime oda sıcaklığında tamamlandıktan sonra, karışım sodyum tiyosülfat pentahidrat çözeltisi ile ekstrakte edildi ve MgSO<sub>4</sub> ile kurutularak süzme işlemi gerçekleştirildi. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ile 3-iyodo-1-metil-2-(p-tolil)-1*H*-indol (**12**) Hekzan/Etilasetat (100:1) çözücü sisteminde % 68 verim ile elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.50 (dt, *J* = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 7.34 (m, 6H), 7.24 (m, 1H), 3.68 (s, 3H), 2.46 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 141.7,138.7,137.7, 130.7, 130.3, 129.1, 128.6, 122.7, 121.3, 120.6, 109.7, 58.7, 31.9, 28.7, 21.4.

### 3.2.12. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1*H*-indol-3-il)furan-2-karbaldehit sentezi (InFA-2)

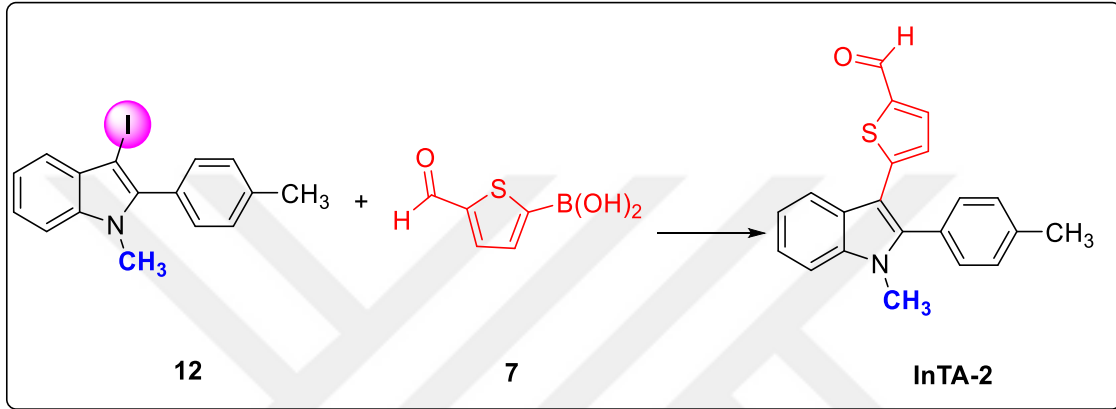


Şekil 3.12. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1*H*-indol-3-il) furan-2-karbaldehit **InFA-2** sentezi.

30 mL'lik Mikrodalga reaktör tüpünde inert gaz ortamında 3-iyodo -1-metil-2-(p-tolil)-1*H*-indol (**12**) (200 mg, 0.576 mmol,) CH<sub>3</sub>OH (6 mL) içinde çözüldü. Daha sonra sırasıyla 5-formilfuran-2-boronik asit (**6**) (120 mg, 0.864 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (133.056 mg, 0.115 mmol) ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (85mg, 1.15 mmol) ilave edildi. Karışım mikro dalga reaktöründe 70°C'de 30 dakikada tepkime gerçekleştirildi. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilerek başlangıç maddesinin bitip bitmediği kontrol edildi. Karışıma etilasetat ve su (3x30 mL)ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. MgSO<sub>4</sub> ile organik faz kurutulduktan sonra düşük vakum altında çözücü uzaklaştırıldı, daha sonra kolon kromatografisi ile 5-(1-metil-2-(p-tolil)-1*H*-indol-3-il)furan-2-karbaldehit (**InFA-2**) Hekzan/Etilasetat- (19:1) çözücü sisteminde % 68 verim ile katı ve açık sarı renkte

madde elde edildi.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.52 (s, 1H), 8.54 – 8.14 (m, 1H), 7.42 – 7.29 (m, 6H), 5.77 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 3.58 (s, 3H), 2.49 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  175.8, 158.7, 150.3, 140.9, 139.5, 136.9, 130.3, 129.7, 128.1, 124.9, 123.0, 121.7, 109.6, 107.2, 106.4, 104.6, 30.7, 21.4.

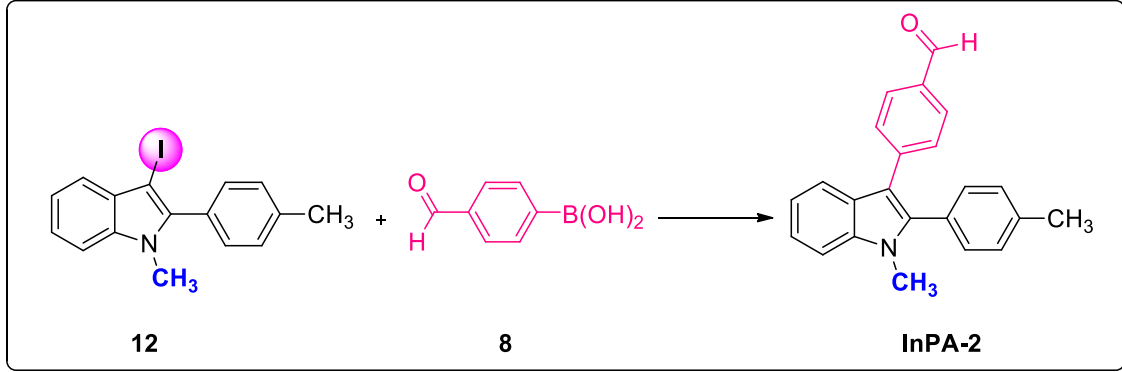
### 3.2.13.5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit sentezi (InTA-2)



Şekil 3.13. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit InTA-2 sentezi.

30 mL'lik Mikrodalga reaktör tüpünde inert gaz ortamında 3-iyodo -1-metil-2-(p-tolil)-1H-indol (**12**) (200 mg, 0.576 mmol,)  $\text{CH}_3\text{OH}$  (6 mL) içinde çözüldü. Daha sonra sırasıyla 5-formiltiyofen-2-boronik asit (134.83 mg, 0.86 mmol) (**7**),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (133.05 mg, 0.11 mmol) ve  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (85mg, 1.15 mmol) ilave edildi. Karışım mikro dalga reaktöründe  $70^\circ\text{C}$ 'de 30 dakikada tepkime gerçekleştirildi. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilerek başlangıç maddesinin bitip bitmediği kontrol edildi. Karışıma etilasetat ve su (3x30 mL) ile ekstraksiyon işlemi yapıldı.  $\text{MgSO}_4$  ile organik faz kurutulduktan sonra düşük vakum altında çözücü uzaklaştırıldı, daha sonra kolon kromatografisi ile 5-(1-metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (**InTA-2**) Hekzan/Etilasetat (19:1) çözücü sisteminde %70 verim ile madde elde edildi.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.77 (s, 1H), 8.04 (ddd,  $J = 7.8, 1.2, 0.8$  Hz, 1H), 7.58 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 7.43 – 7.26 (m, 7H), 6.95 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 3.60 (s, 3H), 2.47 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  182.3, 149.3, 140.3, 140.0, 139.4, 137.1, 137.1, 130.7, 129.7, 127.8, 125.8, 124.8, 122.8, 121.3, 119.7, 109.9, 107.8, 30.8, 21.5.

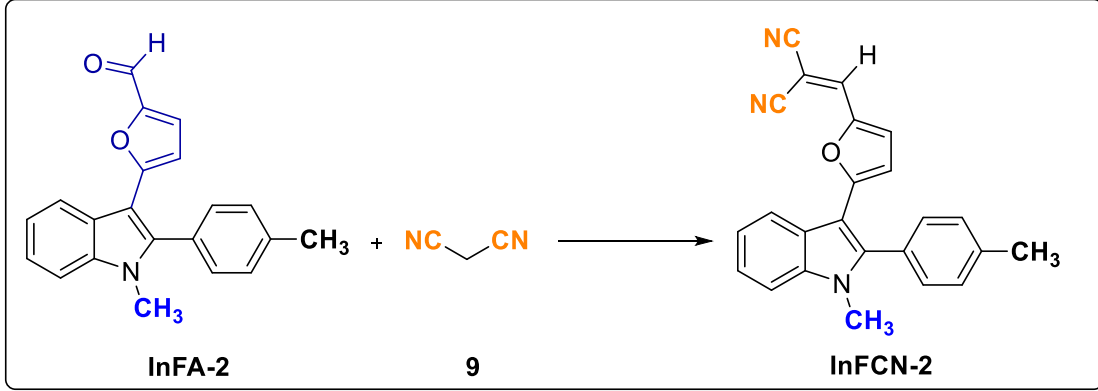
### 3.2.14.4-(1-Metil-2-(p-toli)-1*H*-indol-3-il)-benzaldehit sentezi (InPA-2)



Şekil 3.14. 4-(1-Metil-2-(p-toli)-1*H*-İndol-3-il)-benzaldehit InPA-2 sentezi.

30 mL'lik Mikrodalga reaktör tüpünde inert gaz ortamında 3-iyodo-1-metil-2-(p-tolil)-1*H*-indol (**12**) (200 mg, 0.576 mmol)  $\text{CH}_3\text{OH}$  (6 mL) içinde çözüldü. Daha sonra sırasıyla 4-formilfenilboronik asit (129.54 mg, 0.86 mmol) (**8**),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (133.05 mg, 0.11 mmol) ve  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (85 mg, 1.15 mmol) ilave edildi. Karışım mikro dalga reaktöründe  $70^\circ\text{C}$ 'de 30 dakikada tepkime gerçekleştirildi. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilerek başlangıç maddesinin bitip bitmediği kontrol edildi. Karışıma etilasetat ve su (3x30 mL) ile ekstraksiyon işlemi yapıldı.  $\text{MgSO}_4$  ile organik faz kurutulduktan sonra düşük vakum altında çözücü uzaklaştırıldı daha sonra kolon kromatografisi ile 4-(1-Metil-2-(p-toli)-1*H*-indol-3-il)-benzaldehit (**InPA-2**) Hekzan/Etilasetat (19:1) çözücü sisteminde % 75 verim ile madde elde edildi.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.96 (s, 1H), 7.85 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.78 (m, 2H), 7.47 (m, 3H), 7.35 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1H), 7.24 (dd,  $J = 9.7, 1.8$  Hz, 5H), 3.69 (s, 3H), 2.43 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  191.9, 142.5, 139.1, 138.5, 137.4, 133.4, 130.8, 129.8, 129.7, 129.4, 128.3, 126.4, 122.4, 120.7, 119.2, 113.7, 109.8, 30.9, 21.3.

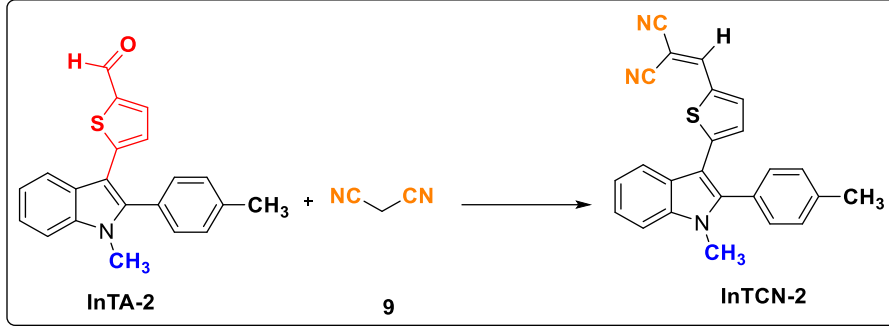
### 3.2.15.2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril sentezi (InFCN-2)



Şekil 3.15. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril **InFCN-2** sentezi.

5-(1-metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-karbaldehit (**InFA-2**) (93.4 mg, 0.296 mmol) toluen (5 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma malonitril (**9**) (78.25 mg, 1.18 mmol) ve alüminyum oksit (331.98 mg, 3.25 mmol) eklendi. Karışım Anton Paar Monowave 300 Mikrodalga reaktöründe 120 °C'de 4 saat bekletildi. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra karışım kloroform ile yıkandı. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat (19/1) çözücü sisteminde %46 verim ile 2-((5-(1-metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril (**InFCN-2**) elde edildi.

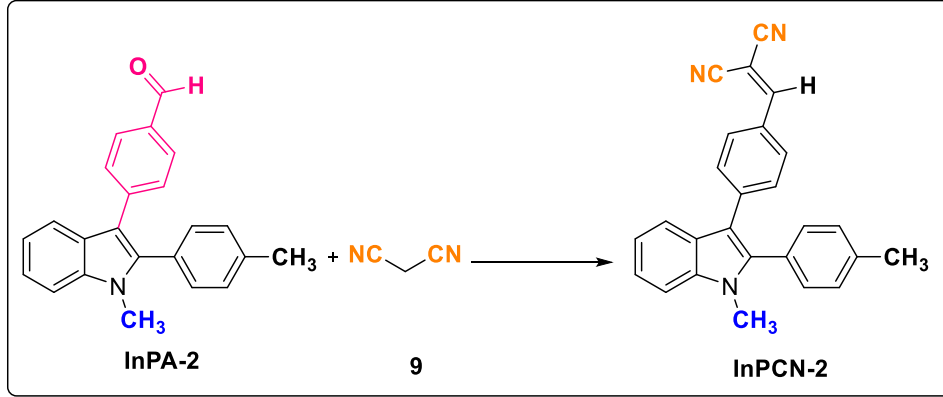
### 3.2.16.2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril sentezi (InTCN-2)



Şekil 3.16. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril **InTCN-2** sentezi.

5-(1-metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (**InTA-2**) (30 mg, 0.09 mmol) toluen (5 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma malonitril (**9**) (23.9 mg, 0.36 mmol) ve alüminyum oksit (100 mg, 0.99 mmol) eklendi. Karışım Anton Paar Monowave 300 Mikrodalga reaktöründe 120°C’de 4 saat bekletildi. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra karışım kloroform ile yıkandı. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat (19/1) çözücü sisteminde %98 verim ile 2-((5-(1-metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen) malonitril (**InTCN-2**) elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.05 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.55 (m, 2H), 7.35 (m, 7H), 6.90 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 3.61 (s, 3H), 2.49 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152.7, 149.7, 141.7, 140.2, 139.1, 137.2, 131.4, 130.5, 130.0, 127.5, 125.3, 124.9, 123.2, 122.0, 119.9, 115.2, 114.1, 110.2, 107.9, 30.9, 21.5.

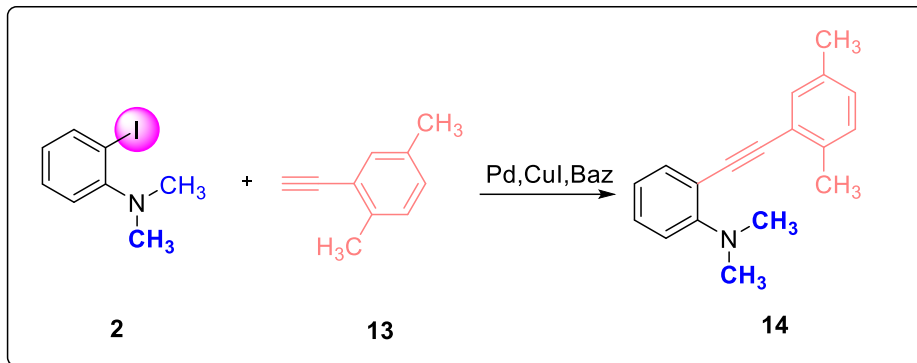
### 3.2.17.2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril sentezi (InPCN-2)



Şekil 3.17. 2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril **InPCN-2** sentezi.

4-(1-metil-2-(p-tolil)-1H-İndol-3-il)-benzaldehit (**InPA-2**) (42 mg, 0.12 mmol) toluen (5 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma malonitril (**9**) (34.10 mg, 0.51 mmol) ve alüminyum oksit (144.65 mg, 1.41 mmol) eklendi. Karışım Anton Paar Monowave 300 Mikrodalga reaktöründe 120°C’de 4 saat bekletildi. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra karışım kloroform ile yıkandı. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat (19/1) çözücü sisteminde % 83 verim ile 2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril (**InPCN-2**) elde edildi.

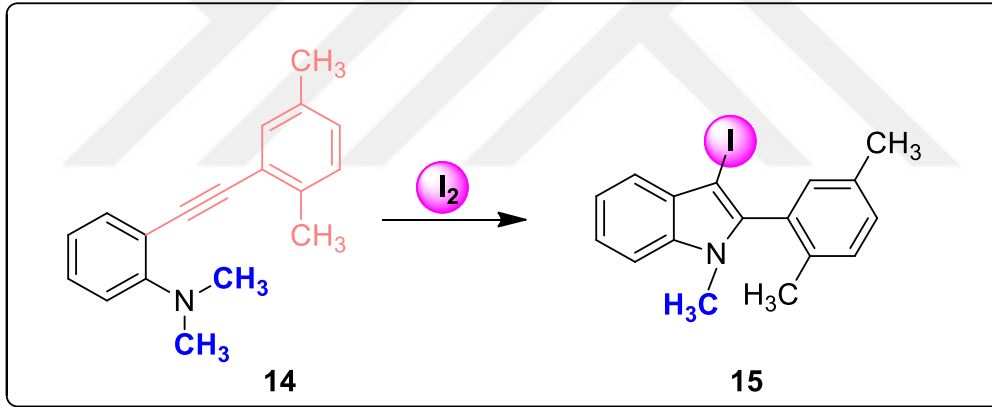
### 3.2.18. 2-((2,5-Dimetilfenil)etinin)-N,N-dimetilanilin sentezi (14)



Şekil 3.18. 2-((2,5-Dimetilfenil)etinin)-N,N-dimetilanilin sentezi.

100 mL' lik balonda *N,N*-dimetil-2-iyodoanilin (1000 mg, 4.04 mmol) (**2**), THF (6 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma Et<sub>3</sub>N (6 mL) 2-etinil-1,4-dimetilbenzen (632.50 mg, 4.85 mmol) (**13**), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (56.7 mg, 0.08 mmol) ve CuI (7.69 mg, 0.040 mmol) ilave edildi. Karışım 12 saat bekletilerek tepkime gerçekleşti. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra, karışım diklorometan (3x10 mL) ile ekstraksiyona tabi tutuldu ve organik faz MgSO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra süzüldü. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat (100:1) çözücü sisteminde 2-((2,5-Dimetilfenil)etinil)-*N,N*-dimetilanilin (**14**) %99 (1000 mg) verim ile madde elde edildi.

### 3.2.19.2-(2,5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1*H*-indol sentezi (**15**)

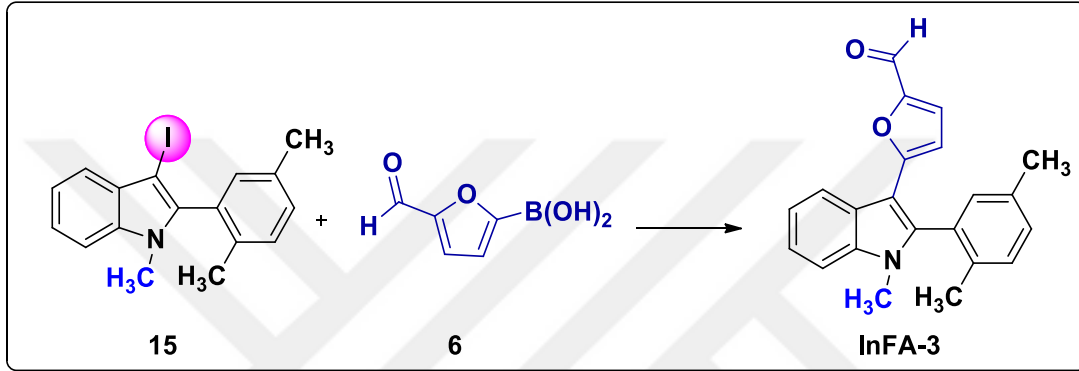


Şekil 3.19. 2-((2,5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1*H*-indol sentezi.

50 mL'lik balonda 2-((2,5-dimetilfenil)etinil)-*N,N*-dimetilanilin (1000 mg, 4.01 mmol) (**14**), diklorometan (20 mL) içinde çözüldü. Üzerine I<sub>2</sub> (2035 mg, 8.02 mmol) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika bekletilerek tepkime gerçekleştirildi. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilerek başlangıç maddesinin bitip bitmediği kontrol edildi. Tepkime oda sıcaklığında tamamlandıktan sonra, karışım sodyum tiosülfat pentahidrat çözeltisi ile ekstrakte edildi ve MgSO<sub>4</sub> ile kurularak süzme işlemi gerçekleştirildi. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ile 2-((2,5-dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1*H*-indol (**15**) Hekzan/Etilasetat (100:1) çözücü

sisteminde %67 (976 mg) verim ile elde edildi.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.66 (m, 1H), 7.44 (m, 2H), 7.38 (m, 3H), 7.20 (s, 1H), 3.65 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 2.23 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.3, 137.3, 135.3, 135.3, 131.8, 131.5, 130.3, 130.3, 130.2, 122.6, 121.2, 120.6, 109.8, 59.1, 31.5, 21.1, 19.4.

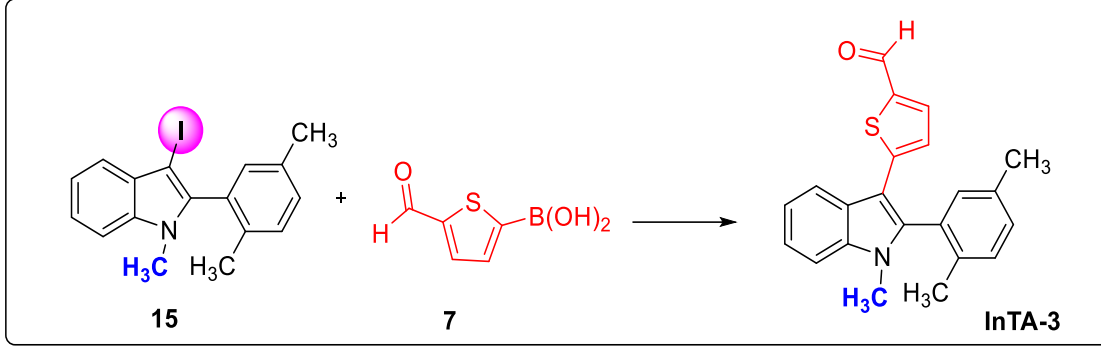
### 3.2.20.5-(2-(2,5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit sentezi (InFA-3)



Şekil 3.20. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit **InFA-3** sentezi.

30 mL'lik Mikrodalga reaktör tüpünde inert gaz ortamında 2-(2,5-dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indol (150 mg, 0.415 mmol) (**15**)  $\text{CH}_3\text{OH}$  (6 mL) içinde çözüldü. Daha sonra sırasıyla 5-formilfuran-2-boronik asit (87 mg, 0.62 mmol) (**6**),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (95.9 mg, 0.083 mmol) ve  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (62 mg, 0.83 mmol) ilave edildi. Karışım mikro dalga reaktöründe  $70^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika bekletilerek tepkime gerçekleştirildi. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilerek başlangıç maddesinin bitip bitmediği kontrol edildi. Karışıma etilasetat ve su (3x30 mL) ile ekstraksiyon işlemi yapıldı.  $\text{MgSO}_4$  ile organik faz kurutulduktan sonra düşük vakum altında çözücü uzaklaştırıldı, daha sonra kolon kromatografisi ile 5-(2-(2,5-dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit (**InFA-3**) Hekzan/Etilasetat (19:1) çözücü sisteminde % 71 (97mg) verim ile madde elde edildi.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.52 (s, 1H), 8.45 (m, 1H), 7.36 (m, 5H), 7.10 (d,  $J = 3.8$  Hz, 2H), 5.53 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 3.53 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.03 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140.5, 136.8, 136.2, 135.0, 130.9, 130.7, 130.6, 130.5, 124.8, 122.8, 121.8, 121.7, 109.6, 105.6, 104.5, 30.3, 20.9, 18.9.

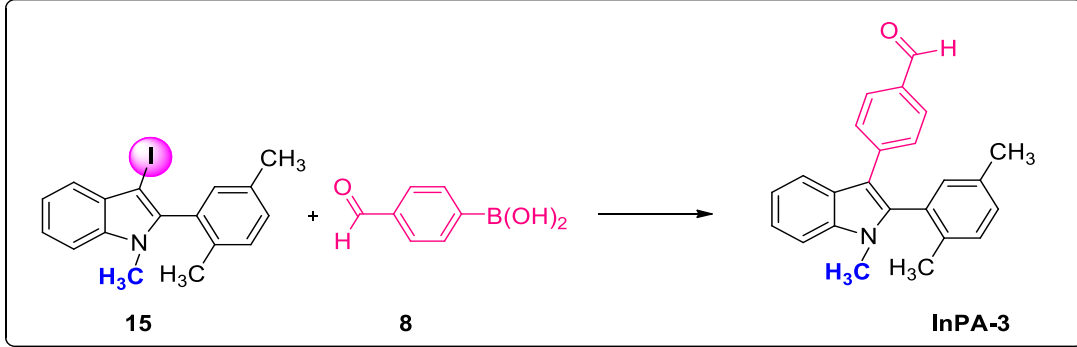
### 3.2.21.5-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit sentezi (InTA-3)



Şekil 3.21. 5-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit **InTA-3** sentezi.

30 mL'lik Mikrodalga reaktör tüpünde inert gaz ortamında 2-(2,5-dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indol (200 mg, 0.55 mmol) (**15**) CH<sub>3</sub>OH (6 mL) içinde çözüldü. Daha sonra sırasıyla 5-formiltiyofen-2-boronik asit (129.6 mg, 0.83 mmol) (**7**), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (127.85 mg, 0.11 mmol) ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (81mg,1.1 mmol) ilave edildi. Karışım mikro dalga reaktöründe 70°C'de 30 dakika da tepkime gerçekleştirildi. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilerek başlangıç maddesinin bitip bitmediği kontrol edildi. Karışıma etilasetat ve su (3x30 mL) ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. MgSO<sub>4</sub> ile organik faz kurutulduktan sonra düşük vakum altında çözücü uzaklaştırıldı, daha sonra kolon kromatografisi ile 5-(2-(2,5-dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (**InTA-3**) Hekzan/Etilasetat (19:1) çözücü sisteminde % 60 verim ile madde elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.76 (s, 1H), 8.12 (m, 1H), 7.58 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.43 (m, 1H), 7.35 (m, 3H), 7.26 (s, 1H), 7.09 (s, 1H), 6.93 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 3.52 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.02 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 182.4, 149.6, 131.2, 130.8, 130.5, 123.5, 122.6, 121.3, 119.9, 109.9, 107.7, 30.3, 21.0, 19.1.

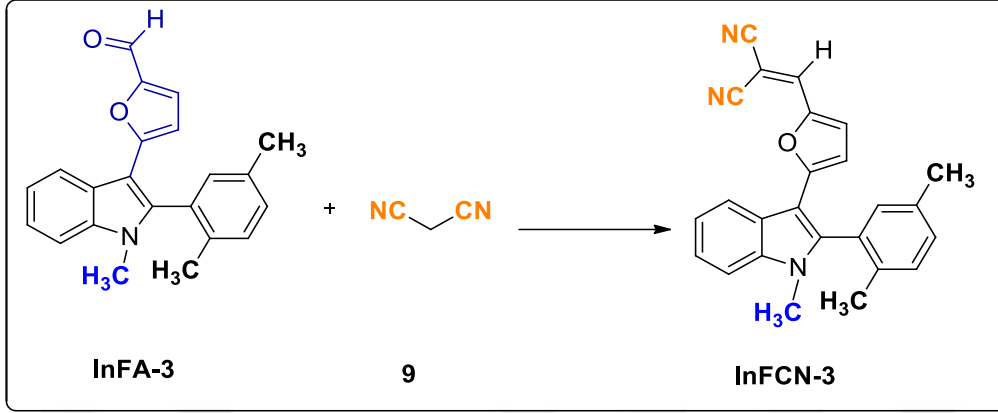
### 3.2.22.4-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il)benzaldehit sentezi(InPA-3)



Şekil 3.22. 4-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit **InPA-3** sentezi.

30 mL'lik Mikrodalga reaktör tüpünde inert gaz ortamında 2-(2,5-dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indol (100 mg, 0.27 mmol) (**15**) CH<sub>3</sub>OH (6 mL) içinde çözüldü. Daha sonra sırasıyla 4-formilfenilboronik asit (62.29 mg, 0.41 mmol) (**8**), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (63 mg, 0.05 mmol) ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (41 mg, 0.5 mmol) ilave edildi. Karışım mikro dalga reaktöründe 70°C'de 30 dakikada tepkime gerçekleştirildi. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edilerek başlangıç maddesinin bitip bitmediği kontrol edildi. Karışıma etilasetat ve su (3x30 mL) ile ekstraksiyon işlemi yapıldı. MgSO<sub>4</sub> ile organik faz kurutulduktan sonra düşük vakum altında çözücü uzaklaştırıldı, daha sonra kolon kromatografisi ile 4-(2-(2,5-dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il)benzaldehit (**InPA-3**) Hekzan/Etilasetat (19:1) çözücü sisteminde % 85 verim ile madde elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.94 (s, 1H), 7.93 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.76 (m, 2H), 7.47 (m, 3H), 7.36(m, 1H), 7.28 (m, 1H), 7.19 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 7.08 (s, 1H), 3.56 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H), 2.35 (s, 3H), 1.98 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 191.9, 142.6, 138.8, 137.2, 135.5, 135.1, 133.2, 133.2, 131.8, 130.9, 130.3, 130.0, 129.8, 128.8, 126.2, 122.2, 120.7, 119.3, 113.6, 109.8, 30.3, 20.9, 19.2 .

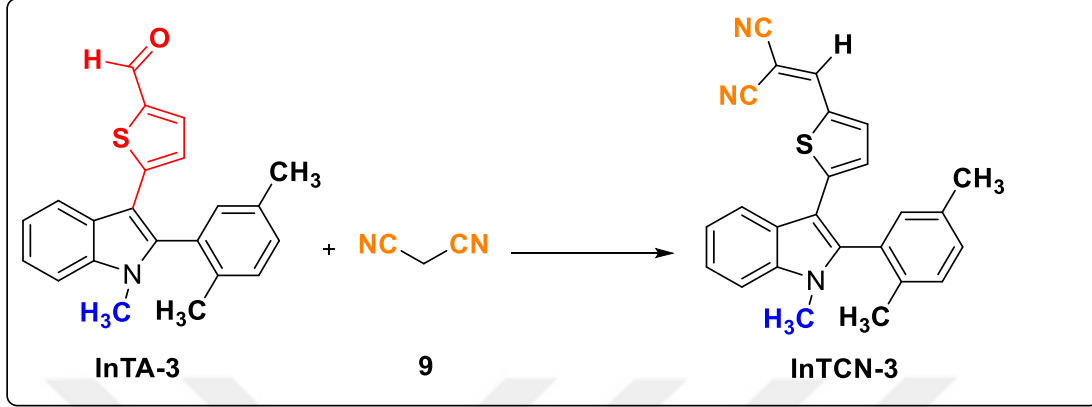
### 3.2.23.2-((5-(2-(2,5-Dimetilfenil-1-metil-1*H*-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril sentezi (**InFCN-3**)



Şekil 3.23. 2-((5-(2-(2,5-Dimetilfenil-1-metil-1*H*-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril **InFCN-3** sentezi.

5-(2-(2,5-dimetilfenil-1-metil-1*H*-indol-3-il)furan-2-karbaldehit (30 mg, 0.091 mmol) (**InFA-3**) toluen (5 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma malonitril (**9**) (24.06 mg, 0.36 mmol) ve alüminyum oksit (102.06 mg, 1 mmol) eklendi. Karışım Anton Paar Monowave 300 Mikrodalga reaktöründe 120°C’de 4 saat bekletildi. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra karışım kloroform ile yıkandı. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat (19/1) çözücü sisteminde %93 verim ile 2-((5-(2-(2,5-dimetilfenil-1-metil-1*H*-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril (**InFCN-3**) elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.39 (m, 1H), 7.31 (m, 1H), 7.26 (m, 1H), 7.08 (s, 1H), 3.52 (d, *J* = 19.9 Hz, 1H), 2.37 (d, *J* = 19.9 Hz, 1H), 2.03 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.9, 137.0, 136.5, 134.8, 131.0, 130.7, 130.6, 130.2, 124.5, 123.4, 122.3, 114.6, 109.8, 30.5, 20.9, 18.9.

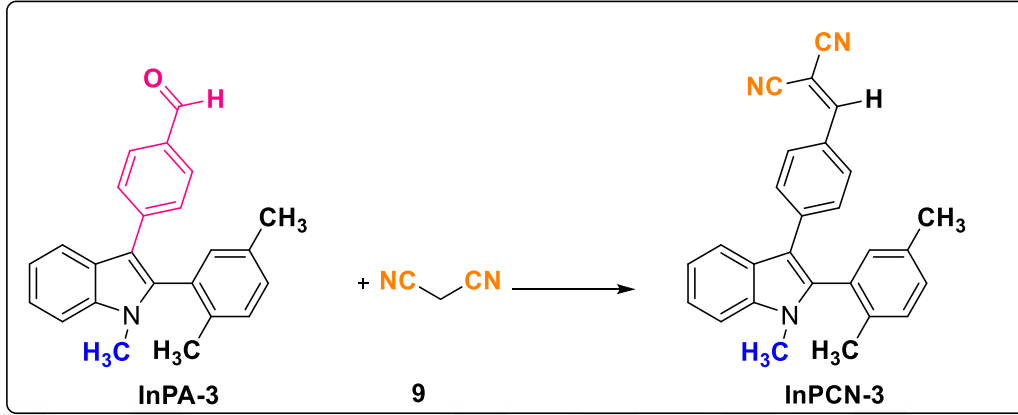
3.2.24.2-((5-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1*H*-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen) malonitril sentezi (**InTCN-3**)



Şekil 3.24. 2-((5-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1*H*-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril **InTCN-3** sentezi.

5-(2-(2,5-dimetilfenil)-1-metil-1*H*-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (**InTA-3**) (46.5 mg, 0.13 mmol) toluen (5 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma malonitril (**9**) (35.56 mg, 0.53 mmol) ve alüminyum oksit (150 mg, 1.47 mmol) eklendi. Karışım Anton Paar Monowave 300 Mikrodalga reaktöründe 120°C'de 4 saat bekletildi. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra karışım kloroform ile yıkandı. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat (19/1) çözücü sisteminde %94 verim (50.2mg) ile 2-((5-(2-(2,5-dimetilfenil)-1-metil-1*H*-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril (**InTCN-3**) elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.10 (m, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.56 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 7.45 (dd, *J* = 4.3, 3.5 Hz, 1H), 7.38 (m, 2H), 7.31 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H), 7.10 (s, 1H), 6.90 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 3.54 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.01 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152.7, 149.6, 141.5, 139.2, 137.1, 136.5, 135.1, 131.2, 131.2, 131.0, 130.8, 130.0, 125.2, 123.8, 123.1, 122.0, 120.0, 115.2, 114.1, 110.2, 107.8, 30.5, 20.9, 19.0.

### 3.2.25.2-(4-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il)benzaldehit)malonitril sentezi (InPCN-3)



Şekil 3.25. 2-(4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit) malonitril **InPCN-3** sentezi.

4-(2-(2,5-dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit (40 mg, 0.11 mmol) (**InPA-3**) toluen (5 mL) içinde inert gaz ortamında çözüldü. Daha sonra karışıma malonitril (**9**) (31.16 mg, 0.47 mmol) ve alüminyum oksit (131.22 mg, 1.28 mmol) eklendi. Karışım Anton Paar Monowave 300 Mikrodalga reaktöründe 120°C'de 4 saat bekletildi. Başlangıç maddesinin bitip bitmediği İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesi bittikten sonra karışım kloroform ile yıkandı. Çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisinde Hekzan/Etilasetat 19/1 çözücü sisteminde %97 verim ile 2-(4-(2-(2,5-dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il)benzaldehit malonitril (**InPCN-3**) elde edildi. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.91 (dd, *J* = 13.2, 6.0 Hz, 1H), 7.79(m, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.43 (tt, *J* = 9.5, 4.7 Hz, 2H), 7.35 (ddd, *J* = 10.6, 5.9, 2.3 Hz, 1H), 7.30(m, 1H), 7.26 (m, 2H), 7.20 (m, 1H), 3.54(m, 3H), 2.34 (m, 3H), 196(m, 3H).

### 3.3. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Ölçümler

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen döngüsel voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi elektrokimyasal analizler için CHI 660E potansiyostat kullanılmıştır. Çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşı elektrot olarak ise camsı karbon elektrot (GCE), Ag/AgCl ve platin telden oluşan üç

elektrotlu bir sistem kullanılmıştır. Her bir organik katalizörün CV, CA ve EIS ölçümleri için 2.5 mg ilgili organik katalizör, 1000  $\mu\text{L}$  Nafion 117'de çözülerek katalizör çamuru hazırlanmıştır. Bu katalizör çamurundan 3  $\mu\text{L}$  çalışma elektrotuna damlatılmıştır. Bahsedilen üçlü elektrot sistemi hazırlandıktan sonra, elektrotlar 1 M KOH ve 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisine daldırılmıştır ve 50 mV/s tarama hızında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Akım değerleri, literatürle karşılaştırılabilir olması açısından çalışma elektrotunun fiziksel alanına göre normalize edilmiştir ve katalizörlerin performansı spesifik aktivite ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) cinsinden rapor edilmiştir.

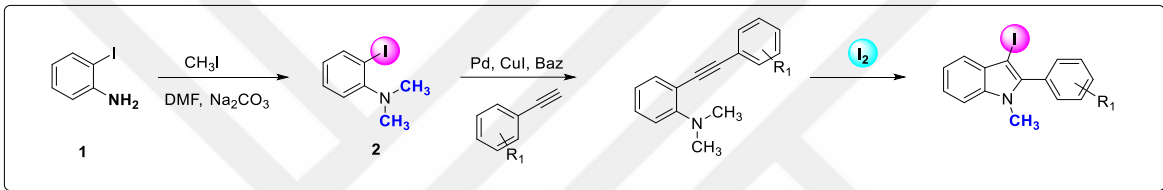


## 4. BULGULAR

### 4.1. İndol Türevlerinin Sentezi

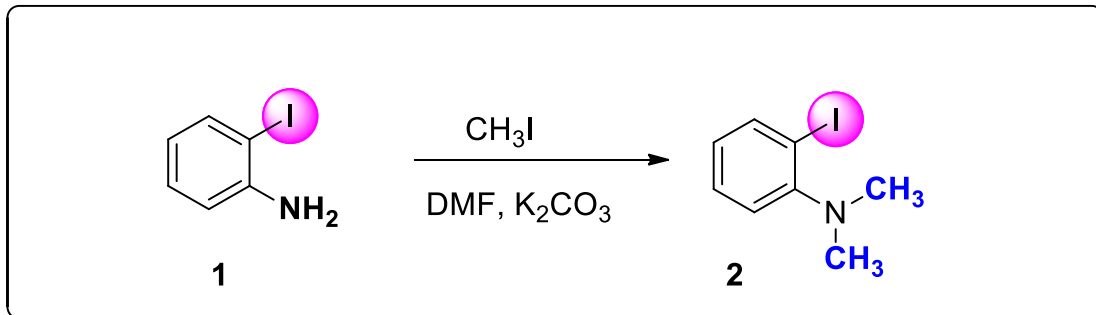
#### 4.1.1. İndol türevlerinin sentezi için 3-iyodo indol türevlerinin sentezi;

3-İndol türevlerinin sentezi için 2-iyodoanilin (**1**) başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Aşağıda şekilde yer alan tepkimeler kullanılarak 3-iyodoindol türevleri sentezlenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. 3-İyodoindol türevlerinin elektrophilik halkalaşma tepkimesiyle eldesi.

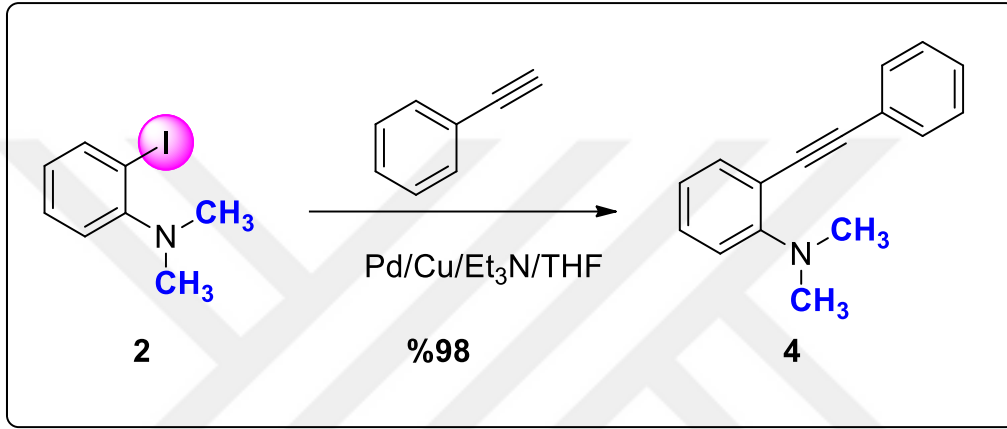
İlk olarak 2-iyodoanilin metiliodür ile çözücü sisteminde tepkimeye sokularak 2-iyodo-N,N-dimetilanilin (**2**) elde edildi. Bu tepkime oda sıcaklığında 24 saat de gerçekleştirildi (Şekil 4.2). Ürün % 92 verim ile elde literatüre uygun olarak elde edildi.



Şekil 4.2. 2-İyodo-N,N-dimetilanilin sentezi.

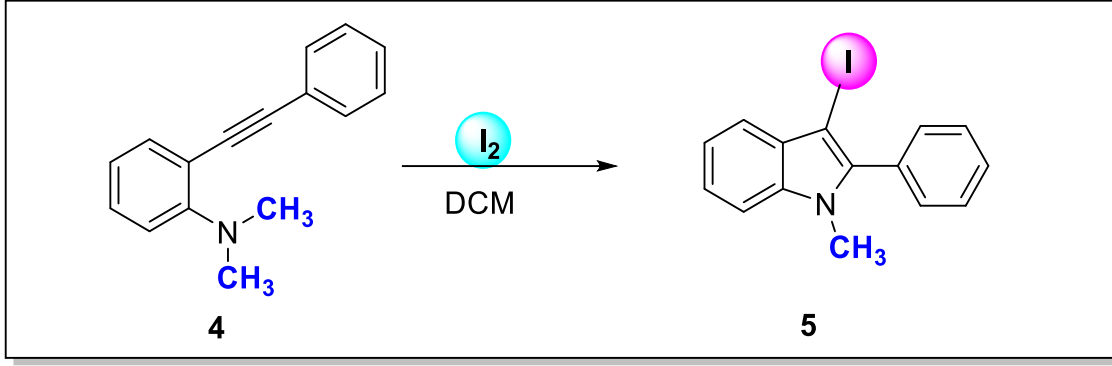
Daha sonra 2-iyodo-N,N-dimetilanilin (**2**) başlangıç maddesi olarak kullanılarak yapıya bir alkin türevi bağlandı. Bunun için Paladyum katalizörlü Sonogashira tepkimesi kullanılmıştır. Sonogashira kenetlenme tepkimesi katalitik miktarda paladyum ve bakır iyodür ortamında birincil alkinlerin halo-substitüe-aromatikler ile arasında

gerçekleşmektedir. (Çarbaş ve ark., 2017). Tepkime sonucunda yeni karbon-karbon bağı oluşmaktadır. Sonogashira kenetlenme tepkimesi  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  ve  $\text{CuI}$  katalizörlüğünde ve bazik ortamda gerçekleşen kenetlenme tepkimesidir. Bu çalışmada ilk olarak 2-iyodo-*N,N*-dimetilanilin (**2**) ve fenil asetilen (**3**) THF ve  $\text{Et}_3\text{N}$  içerisinde, % 5 Pd ve % 5  $\text{CuI}$  katalizörlüğünde Sonogashira kenetlenme tepkimesi gerçekleştirildi. Hedeflenen ürünümüz *N,N*-Dimetil-2-(feniletinil) anilin (**4**) kolon kromatografisinde % 98 verim ile elde edildi (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Sonogashira kenetlenme tepkimesi **4** numaralı maddenin sentezi ile sentezi.

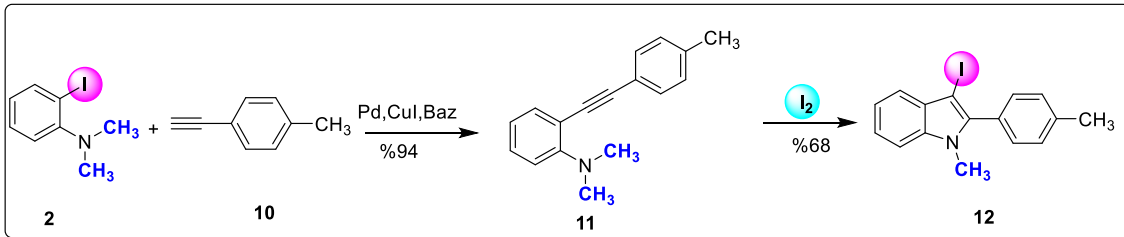
Daha sonra *N,N*-Dimetil-2-(feniletinil) anilin (**4**) türevi iyot ortamında elektrofilik halkalaşma tepkimesine sokularak 3-iyodo-1-metil-2 fenil-1-*H*-indol (**5**) sentezi gerçekleştirildi. Bu tepkimede elektrofil olarak moleküler iyot kullanıldı. Tepkime diklorometan içerisinde ve 30 dakika gibi kısa bir sürede oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Tepkime sonucunda rejiyoseçici olarak 3-iyodo-1-metil-2 fenil-1-*H*-İndol (**5**) türevi elde edildi (Şekil 4.4). Elektrofilik halkalaşma tepkimesi sonucunda elde ettiğimiz ürünün yapısal karakterizasyonu NMR spektrometresi kullanılarak ve literatürdeki veriler ile karşılaştırılarak kesin bir şekilde bulunmuştur. Bu bileşik için  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 56 ppm de yer alan iyodun bağlı bulunduğu karbondur. İyodun etkisi ile bu karbon oldukça yukarı alana kaymaktadır.



Şekil 4.4. Elektrofilik halkalaşma tepkimesi ile 3-iyodo-1-metil-2 fenil-1-H-İndol 5 sentezi.

#### 4.1.2.3-İyodo -1-metil-2-(p-toli)-1H-indol sentezi

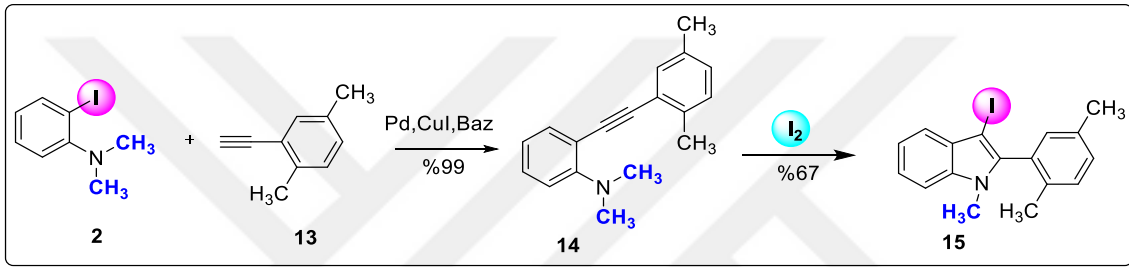
Oda sıcaklığında argon gazı altında 2-iyodo-N,N-dimetilanilin (2) başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Paladyum katalizörlü Sonagashira tepkimesi kullanılarak p-tolyasetilen (10) yapıya bağlanmıştır. Kolon kromatografisi yöntemiyle Hekzan çözücü sisteminde saflaştırılan ürün % 94 verimle elde edildi. Yapısal karakterizasyonu tamamlandıktan sonra 11 nolu bileşik iyot ortamında oda sıcaklığında elektrofilik halkalaşma tepkimesiyle 3-İyodo-1-metil-2-(p-toli)1-H indol 12 türevi %68 verim ile sentezlenmiştir (Şekil 4.5). Yapısal analizi <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR ile kesin olarak bulundu.



Şekil 4.5. 3-İyodo-1-metil-2-(p-toli)1-H-İndol elektrofilik halkalaşma tepkimesiyle eldesi.

#### 4.1.3.2-(2,5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indol sentezi

Oda sıcaklığında argon ortamında 2-iyodo-N,N-dimetil-anilin (**2**) başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Paladyum katalizörlü Sonagashira tepkimesi ile 2-etinil-1.4-dimetilbenzen (**13**) türevi yapıya bağlanmıştır. Kolon Kromatografisi yöntemiyle ürün **14** % 99 verimle elde edilmiştir. Elde edilen ürün iyot ortamında oda sıcaklığında 1 saat elektrofilik halkalaşma tepkimesine sokularak istenilen 2-(2,5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indol **15** %67 verim ile sentezlendi (Şekil 4.6). Yapısal analizi  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrometresi kullanılarak kesin olarak bulundu.



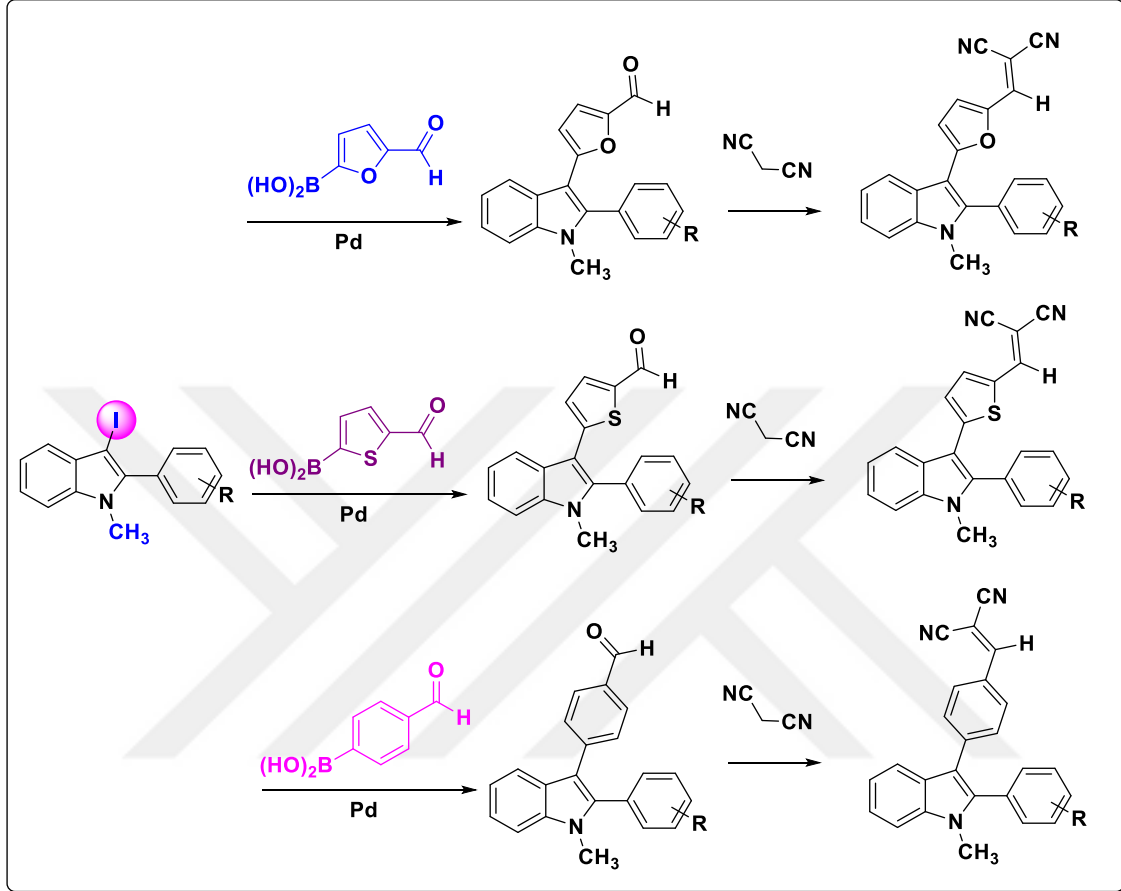
Şekil 4.6. 2-(2, 5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indol **15** sentezi.

#### 4.1.4. Kondenzasyon tepkimesi ile indol türevlerinin sentezi

Sentezlenen indol yapıları **5**, **12** ve **15** Suzuki-Miyaura Kenetlenme tepkimeleri kullanılarak türevlendirildi. Bu kenetlenme tepkimesine göre boronik asit türevleri ile paladyum katalizörlüğünde yeni karbon-karbon bağı oluşturarak hedeflenen aldehitler **InFA-1**, **InFA-2**, **InFA-3**, **InTA-1**, **InTA-2**, **InTA-3**, **InPA-1**, **InPA-2** ve **InPA-3** sentezlendi (Şekil 4.7). Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesi için farklı katalizörler (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vb.) kullanılmaktadır. Bu katalizörler ile birlikte ayrıca sodyum karbonat v.b. tuzlarda kullanılarak tepkime ortamının bazik olması sağlanmaktadır. Kenetlenme tepkimeleri oda sıcaklığından kaynama noktalarına kadar farklı sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Son basamakta ise sentezlenen ve yapısal karakterizasyonları tamamlanan aldehit türevleri malonitril ile kondenzasyon tepkimesine sokularak yapısında CN grubu içeren indol türevleri sentezlenmiştir (**InFCN-1**, **InFCN-2**, **InFCN-3**, **InTCN-1**, **InTCN-2**, **InTCN-3**, **InPCN-1**, **InPCN-2** ve **InPCN-3**). Bu tepkime sonucunda en yüksek verim

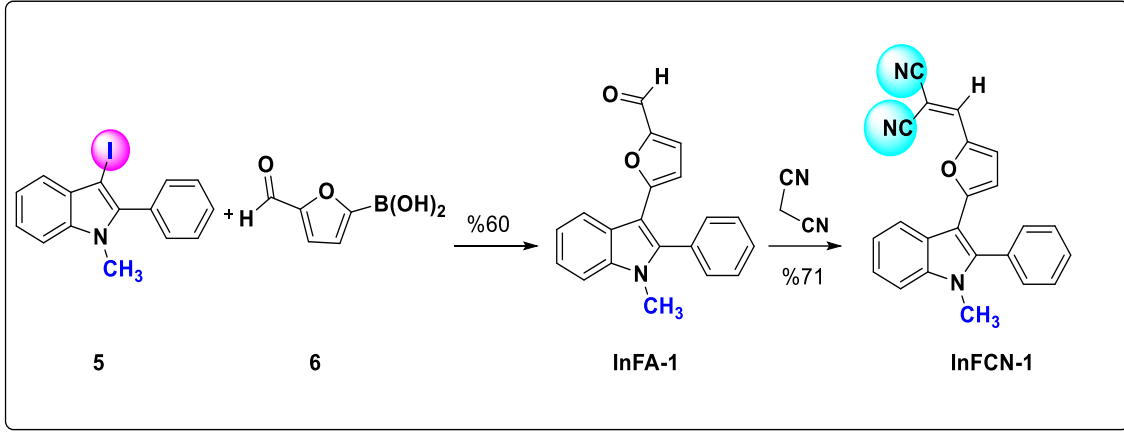
için tepkime koşulları optimize edildikten sonra bazik ortamda malonitril ile kondenzasyon tepkimesi gerçekleştirilerek hedef ana ürünler elde edilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Sentezlenen indol türevleri.

#### 4.1.5. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)furan-2-il)metil)malonitril

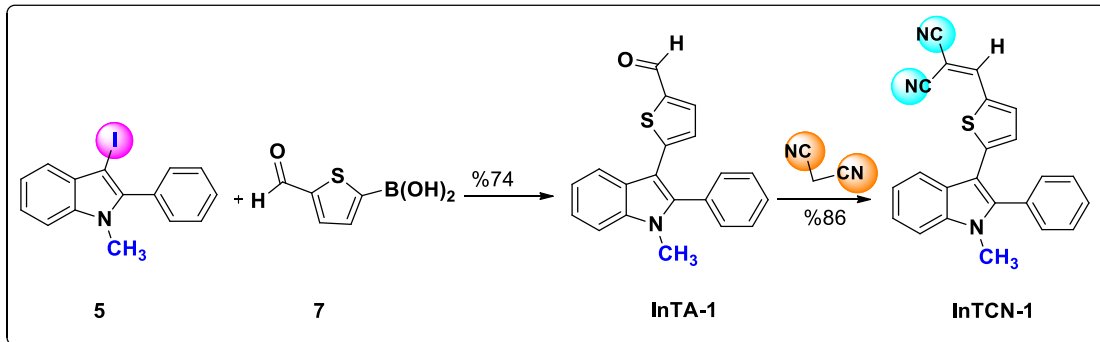
3-iyodo-1-metil-2-fenil-1*H*-indol (**5**) ile 5-formilfuran-2-boronik asit (**6**) Suzuki Miyaura kenetlenme tepkimesi Pd katalizörlüğünde %60 verim ile istenilen ürün olan **InFA-1** elde edildi. Sentez bölümünün son basamağında ise **InFA-1** ile malonitril uygun çözücü içerisinde (toluen, DMF, DCM v.b.) kondenzasyon tepkimesine sokularak hedeflenen ürün olan 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1*H*-indol-3-il)furan-2-il)metil)malonitril (**InFCN-1**) türevi %71 verim ile sentezlenmiştir (Şekil 4.8). Sentezlenen türevlerin yapısal karakterizasyonları çeşitli spektroskopik yöntemler (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR, Kütle) kullanılarak kesin olarak belirlendikten sonra elektrokimyasal çalışmaları gerçekleştirildi.



Şekil 4.8. -((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)furan-2-il)metil)malonitril sentezi.

#### 4.1.6.2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen) malonitril

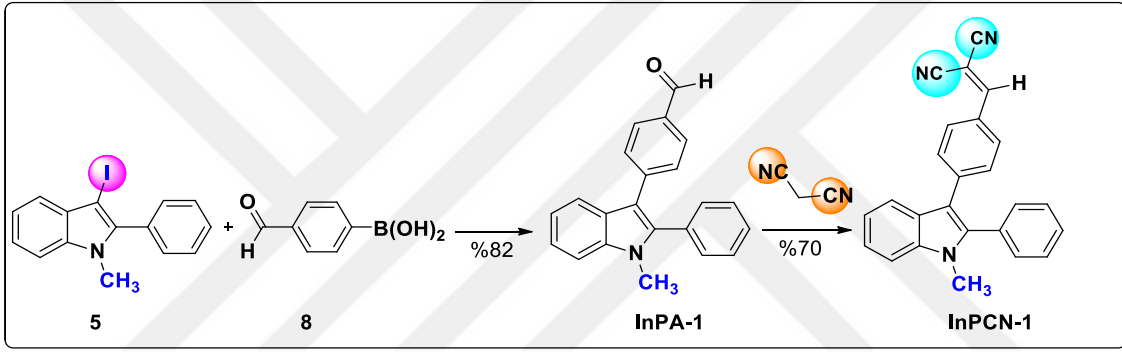
3-İyodo-1-metil-2-fenil-1H-indol (5) ile 5-formiltiyofen-2-boronik asit (7) Suzuki Miyaura kenetlenme tepkimesine bırakılarak Pd katalizörlüğünde % 74 verim ile istenilen ürün (**InTA-1**) elde edilmiştir. Gerekli saflaştırma işlemleri tamamlandıktan sonra tek ürün olarak izole edilmiştir. Sentez bölümünün son basamağında ise 5-(1-metil-2-fenil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (**InTA-1**) malonitril ile kondenzasyon tepkimesine sokularak hedeflenen ürün olan 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metil)malonitril (**InTCN-1**) sentezlendi (Şekil 4.9). Sentezlenen türevlerin yapısal karakterizasyonları çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak kesin olarak belirlendikten sonra elektrokimyasal çalışmaları gerçekleştirildi.



Şekil 4.9. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il) metilen) malonitril sentezi.

#### 4.1.7. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) benziliden) malonitril Sentezi

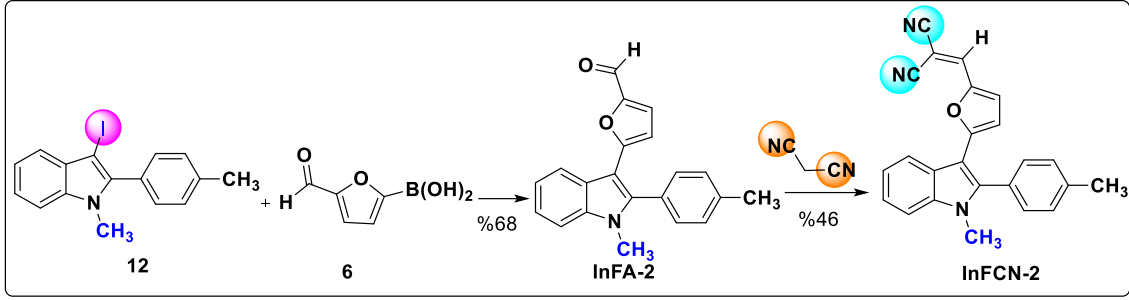
3-iyodo-1-metil-2-fenil-1H-indol (**5**) ile 4-formilfenilboronik asit (**8**) Suzuki Miyaura kenetlenme tepkimesi Pd katalizörlüğünde gerçekleştirildi ve % 82 verim ile istenilen ürün (**InPA-1**) elde edildi. Daha sonra 4-(1-metil-2-fenil-1H-İndol-3-il)-benzaldehit (**InPA-1**) malonitril ile kondenzasyon tepkimesine sokularak hedeflenen ürün olan 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril (**InPCN-1**) türevi sentezlendi (Şekil 4.10). Sentezlenen türevlerin yapısal karakterizasyonları spektroskopik yöntemler kullanılarak kesin olarak belirlendikten sonra elektrokimyasal analizleri gerçekleştirildi.



Şekil 4.10. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril sentezi.

#### 4.1.8. 2-((5-(1-metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril sentezi

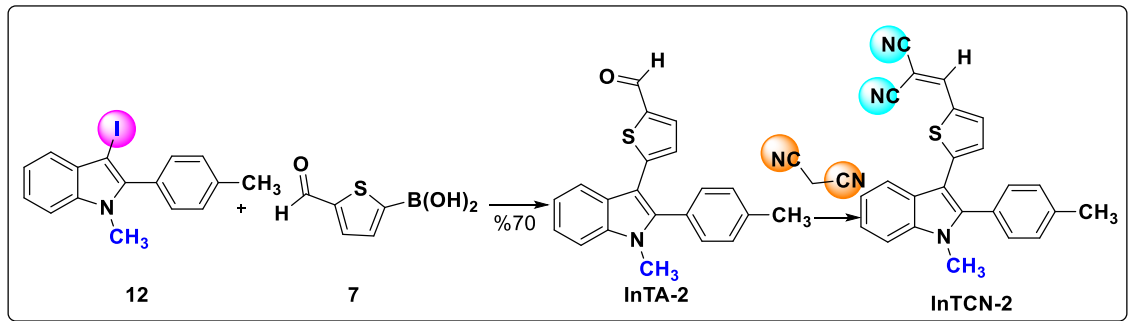
3-iyodo -1-metil-2-(p-toli)-1H-indol (**12**) ile 5-formilfuran-2-boronik asit (**6**) Suzuki Miyaura kenetlenme tepkimesine bırakılarak Pd katalizörlüğünde % 68 verim ile istenilen ürün (**InFA-2**) elde edildi. Gerekli saflaştırma işlemleri tamamlandıktan sonra, 5-(1-metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-karbaldehit (**InFA-2**) malonitril ile kondenzasyon tepkimesine sokularak hedeflenen ürün 2-((5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril (**InFCN-2**) türevi sentezlendi (Şekil 4.11). Sentezlenen türevlerin yapısal karakterizasyonları spektroskopik yöntemler ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR) kullanılarak kesin olarak belirlendikten sonra elektrokimyasal analizleri gerçekleştirildi.



Şekil 4.11. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-il)metilen) malonitril sentezi.

#### 4.1.9. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen) malonitril sentezi

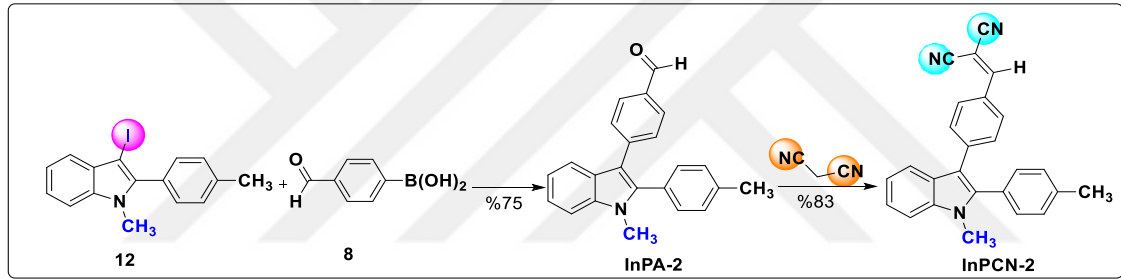
3-İyodo-1-metil-2-(p-toli)-1H-indol (**5**) ile 5-formiltiyofen-2-boronik asit (**7**) Suzuki Miyaura kenetlenme tepkimesine bırakılarak Pd katalizörlüğünde % 70 verim ile istenilen ürün (**InTA-2**) elde edilmiştir. Gerekli saflaştırma işlemleri tamamlandıktan sonra tek ürün olarak izole edilmiştir. Sentez bölümünün son basamağında ise 5-(1-metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (**InTA-2**) malonitril ile kondenzasyon tepkimesine sokularak hedeflenen ürün olan 2-((5-(1-metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril (**InTCN-2**) türevi sentezlendi. Sentezlenen türevlerin yapısal karakterizasyonları spektroskopik yöntemler ile bulunduktan sonra sonra elektrokimyasal analizleri gerçekleştirildi (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril sentezi.

#### 4.1.10.2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1*H*-indol-3-il) benziliden) malonitril sentezi

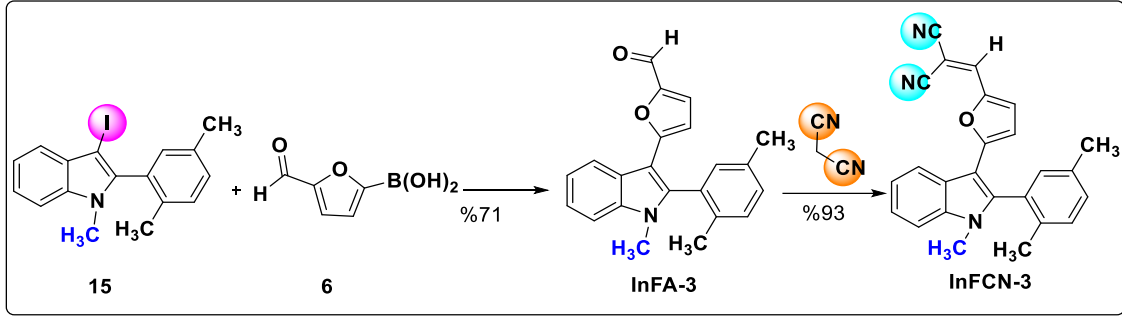
3-İyodo -1-metil-2-(p-toli)-1*H*-indol (**12**) ile 4-formilfenilboronik asit (**8**) Suzuki Miyaura kenetlenme tepkimesine sokularak Pd katalizörlüğünde % **75** verim ile istenilen ürün (**InPA-2**) elde edilmiştir. Gerekli saflaştırma işlemleri tamamlandıktan sonra tek ürün olarak izole edilmiştir. Sentez bölümünün son basamağında ise 4-(1-metil-2-(p-tolil)-1*H*-İndol-3-il)-benzaldehit (**InPA-2**) malonitril ile kondenzasyon tepkimesine sokularak hedeflenen ürün olan 2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1*H*-indol-3-il)benziliden)malonitril (**InPCN-2**) türevi sentezlemiştir. Sentezlenen türevlerin yapısal karakterizasyonları çeşitli spektroskopik yöntemler (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR) kullanılarak kesin olarak belirlendikten sonra elektrokimyasal analizlere başlandı (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. 2-((4-(1-Metil-2-(p-tolil)-1*H*-indol-3-il)benziliden) malonitril sentezi.

#### 4.1.11.2-((5-(2-(2,5-Dimetilfenil-1-metil-1*H*-indol-3-il)furan-2-il)metilen) malonitril sentezi

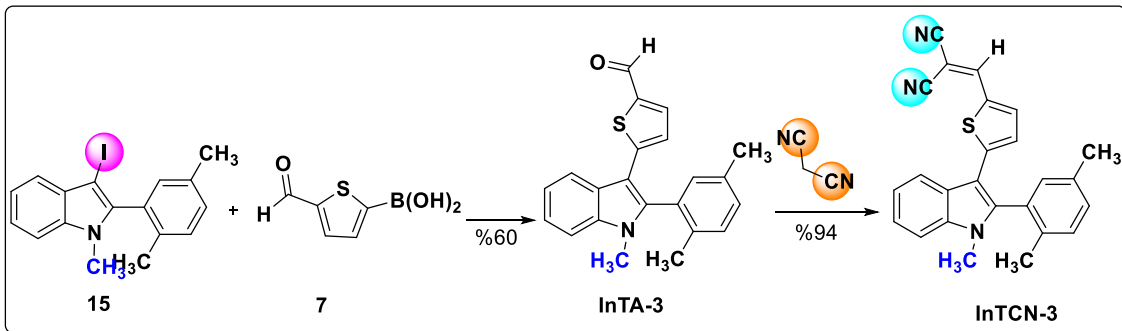
2-(2,5-dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1*H*-indol (**15**) ile 5-formilfuran-2-boronik asit (**6**), Suzuki Miyaura kenetlenme tepkimesine bırakılarak Pd katalizörlüğünde % **71** verim ile istenilen ürün (**InFA-3**) elde edilmiştir. Gerekli saflaştırma işlemleri tamamlandıktan sonra tek ürün olarak izole edilmiştir. Sentez bölümünün son basamağında ise 5-(2-(2,5-dimetilfenil-1-metil-1*H*-indol-3-il)furan-2-yl)metilen)malonitril (**InFA-3**) malonitril ile kondenzasyon tepkimesine sokularak hedeflenen ürün olan 2-((5-(2-(2,5-dimetilfenil-1-metil-1*H*-indol-3-il)furan-2-il)metilen)malonitril (**InFCN-3**) türevi elde edildi. Sentezlenen türevlerin yapısal karakterizasyonları spektroskopik yöntemler (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR) kullanılarak kesin olarak belirlendikten sonra elektrokimyasal analizleri gerçekleştirildi (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril sentezi.

#### 4.1.12.2-((5-(2-(2,5-dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen malonitril sentezi

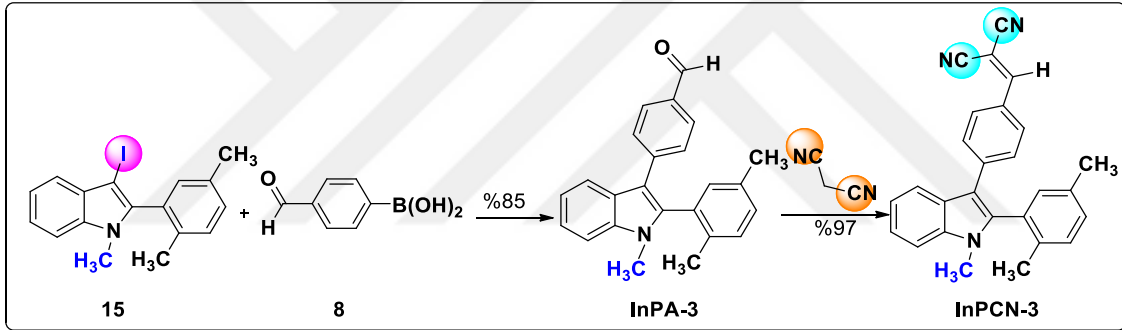
2-(2,5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indol (**15**) ile 5-formilytiyofen-2-boronic asit (**7**), Suzuki Miyaura kenetlenme tepkimesine bırakılarak Pd katalizörlüğünde % **60** verim ile istenilen ürün (**InTA-3**) elde edilmiştir. Gerekli saflaştırma işlemleri tamamlandıktan sonra tek ürün olarak izole edilmiştir. Sentez bölümünün son basamağında ise 5-(2-(2,5-dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-karbaldehit (**InTA-3**) malonitril ile kondenzasyon tepkimesine sokularak hedeflenen ürün olan 2-((5-(2-(2,5-dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril (**InTCN-3**) türevi %94 verim ile sentezlendi. Sentezlenen türevlerin yapısal karakterizasyonları spektroskopik yöntemler ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR, Kütle) kullanılarak kesin olarak belirlendikten sonra elektrokimyasal analizleri gerçekleştirildi (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen malonitril sentezi.

#### 4.1.13.2-(4-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1*H*-indol-3-il)benzaldehit)malonitril sentezi

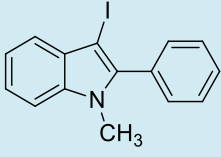
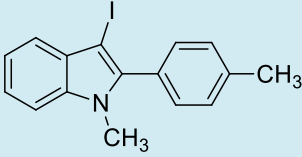
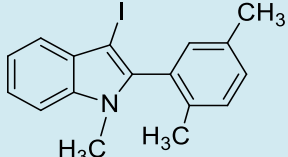
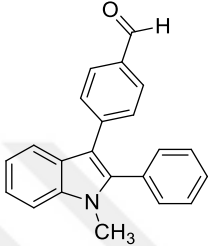
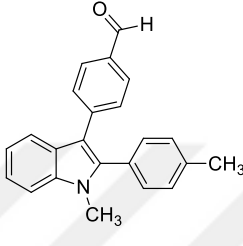
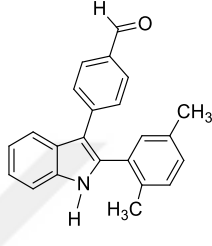
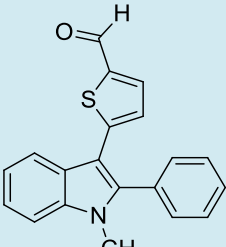
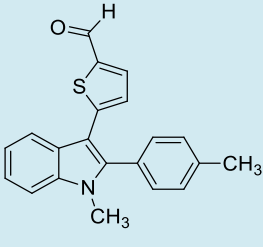
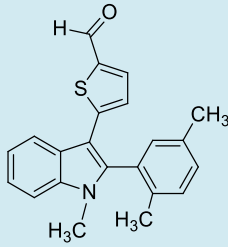
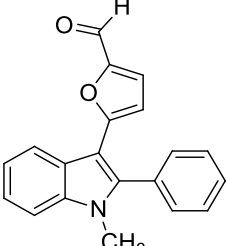
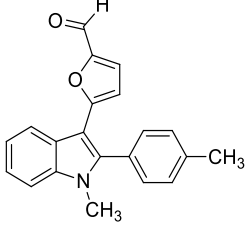
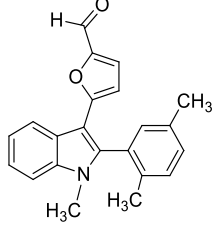
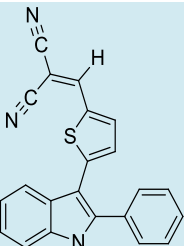
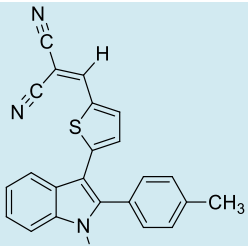
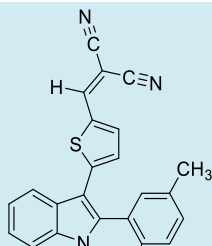
2-(2,5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1*H*-indol (**15**) ile 4-formilfenilboronik asit (**8**), Suzuki Miyaura kenetlenme tepkimesine bırakılarak Pd katalizörlüğünde % **85** verim ile istenilen ürün (**InPA-3**) elde edilmiştir. Gerekli saflaştırma işlemleri tamamlandıktan sonra tek ürün olarak izole edilmiştir. Sentez bölümünün son basamağında ise 4-(2-(2,5-dimetilfenil)-1-metil-1*H*-indol-3-il) benzaldehit (**InPA-3**) malonitril ile kondenzasyon tepkimesine sokularak hedeflenen ürün olan 2-(4-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1*H*-indol-3-il)benzaldehit)malonitril (**InPCN-3**) türevi %97 verim ile sentezlendi. Sentezlenen türevlerin yapısal karakterizasyonları spektroskopik yöntemler (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR) kullanılarak kesin olarak belirlendikten sonra elektrokimyasal analizleri gerçekleştirildi (Şekil 4.16).



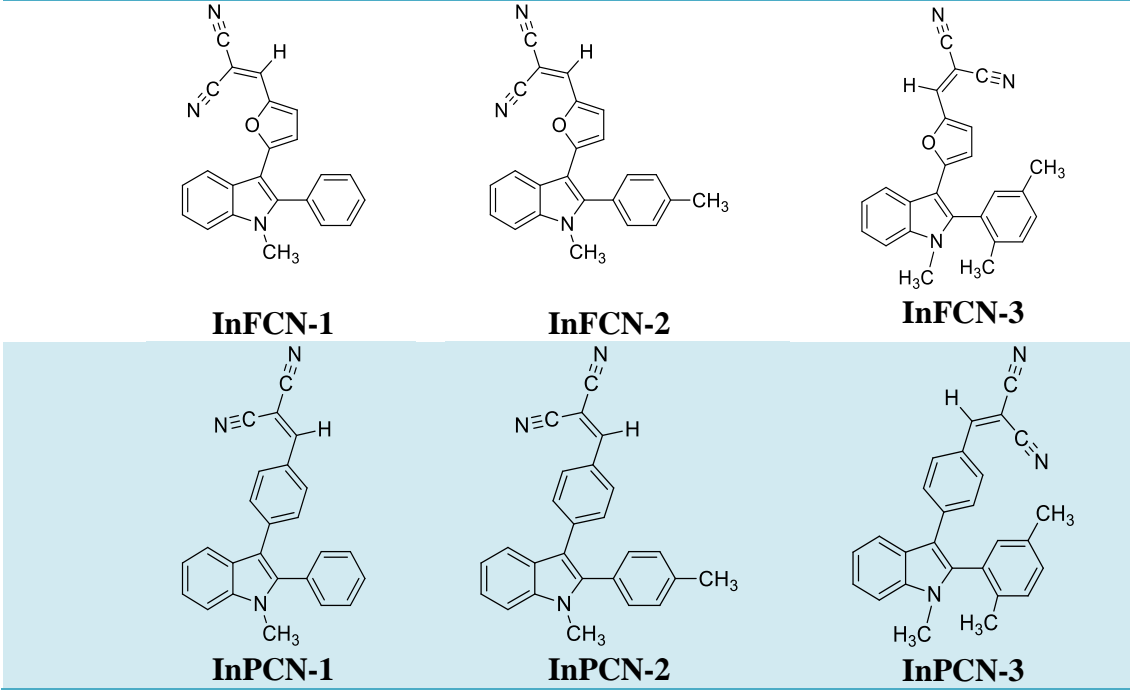
Şekil 4.16. 2-(4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1*H*-indol-3-il) benzaldehit) malonitril sentezi.

## 4.2. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 4.1. Organik katalizörlerin gruplandırılması.

NO	1.GRUP	2.GRUP	3.GRUP
			
	<b>5</b>	<b>12</b>	<b>15</b>
			
	<b>InPA-1</b>	<b>InPA-2</b>	<b>InPA-3</b>
			
	<b>InTA-1</b>	<b>InTA-2</b>	<b>InTA-3</b>
			
	<b>InFA-1</b>	<b>InFA-2</b>	<b>InFA-3</b>
			
	<b>InTCN-1</b>	<b>InTCN-2</b>	<b>InTCN-3</b>

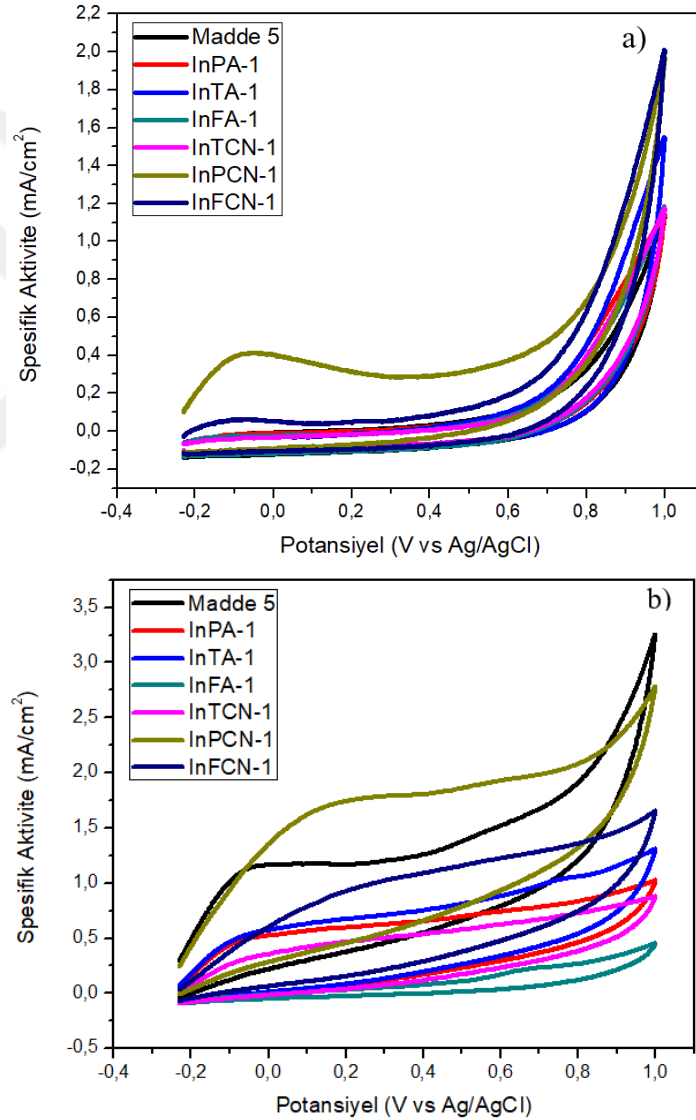
Çizelge 4.2. Organik katalizörlerin gruplandırılması (devam)



Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan organik katalizörler grafiklerin görünürlüğü açısından 3 grupta incelenmiştir. Birinci grup organik katalizörler sırasıyla **molekül 5**, **InPA-1**, **InTA-1**, **InFA-1**, **InTCN-1**, **InFCN-1** ve **InPCN-1**'den oluşmaktadır. İkinci grup elektrokatalizörler **molekül 12**, **InPA-2**, **InTA-2**, **InFA-2**, **InTCN-2**, **InFCN-2** ve **InPCN-2**'den oluşmaktadır. Son grubumuz ise sırasıyla **molekül 15**, **InPA-3**, **InTA-3**, **InFA-3**, **InTCN-3**, **InFCN-3** ve **InPCN-3**'den oluşturuldu.

**Molekül 5**, **InPA-1**, **InTA-1**, **InFA-1**, **InTCN-1**, **InPCN-1** ve **InFCN-1** organik katalizörlerinin 1 M KOH ve 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisindeki döngüsel voltammogramları 50 mV/sn tarama hızında kaydedilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.17.'de verilmiştir. Şekil 4.17.'de elde edilen voltammogramın ileri pik verileri ise Çizelge 4.2'de özetlemiştir. **Molekül 5**, **InPA-1**, **InTA-1**, **InFA-1**, **InTCN-1**, **InPCN-1** ve **InFCN-1** organik elektrokatalizörlerinin glikoz elektrooksidasyonu için spesifik aktiviteleri sırasıyla 3.26, 1.03, 1.29, 0.46, 0.88, 2.78 ve 1.65 mA/cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. **Madde 5** ve **InPCN-1** organik elektrokatalizörleri dışındaki organik malzemelerin, glikoz çözeltisindeki spesifik aktiviteleri, KOH çözeltisindeki aktivite değerlerinden daha düşük olduğu, Çizelge 4.2'den takip edilebilir. **InPA-1**, **InTA-1**, **InFA-1**, **InTCN-1** ve **InFCN-1** için aktivite değerleri sırasıyla 1.15, 1.55, 1.19, 1.17 ve 2.01 mA/cm<sup>2</sup>'den 1.03, 1.29, 0.46, 0.88 ve 1.65 mA/cm<sup>2</sup>'ye düşmüştür. Bu elektrokatalizörlerin, glikoz kısmi

elektrooksidasyon reaksiyonunu katalizlediği ve bunun sonucunda oksidasyona duyarlı olmayan glukonik asit oluştuğu düşünülmektedir (Brouzgou ve Tsiakaras, 2015). Glukonik asit, oksidasyona duyarlı olmadığı için elde edilen voltammogramın genel trendini bozan bir pik gözlemlenmemiştir. Başka bir deyişle, glukonik asit oluşumu ile glikoz elektrooksidasyonu inhibe olmuştur. Bu doğrultuda incelenen 1 grup katalizörler arasında en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi **Madde 5** ve **InPCN-1** katalizörleri göstermiştir. Dolayısıyla, CA ve EIS testleri bu iki katalizöre uygulanmıştır.

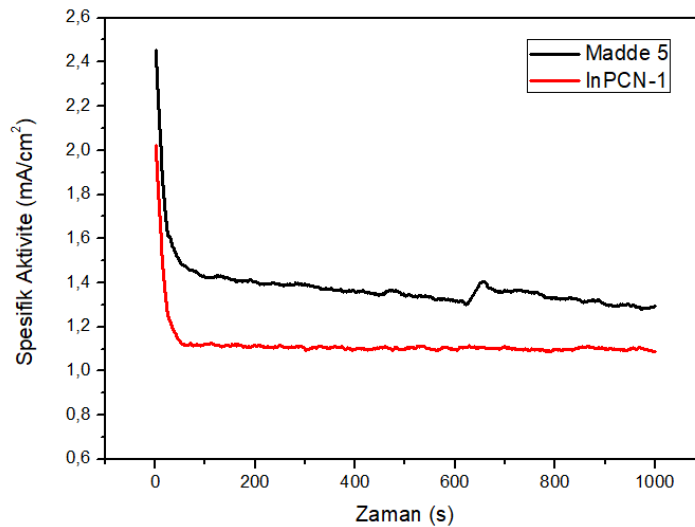


Şekil 4.17. Organik katalizörlerin a) 1 M KOH ve b) 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltilerindeki döngüsel voltammogramları.

Çizelge 4.3. **Madde 5**, **InPA-1**, **InTA-1**, **InFA-1**, **InTCN-1**, **InPCN-1** ve **InFCN-1** katalizörlerinin glikoz elektrokoksasyonu için aktivite verileri

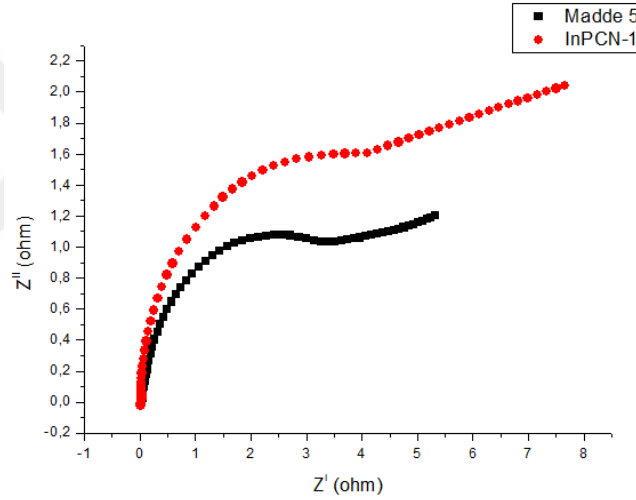
Organik Katalizörler	1 M KOH çözeltisindeki Spesifik Aktivite (mA/cm <sup>2</sup> )	1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisindeki Spesifik Aktivite (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>Madde 5</b>	1.14	3.26
<b>InPA-1</b>	1.15	1.03
<b>InTA-1</b>	1.55	1.29
<b>InFA-1</b>	1.19	0.46
<b>InTCN-1</b>	1.17	0.88
<b>InPCN-1</b>	1.97	2.78
<b>InFCN-1</b>	2.01	1.65

Şekil 4.18; **Madde 5** ve **InPCN-1** organik katalizörlerinin CA eğrilerini göstermektedir. CA testleri; 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisinde, 50 mV/s tarama hızında, 1 V potansiyelde ve 1000 s süresince gerçekleştirilmiştir. **Madde 5** organik katalizörünün başlangıç akımı 2.45 mA/cm<sup>2</sup>'den 1.63 mA/cm<sup>2</sup>'ye düşmüştür. Benzer şekilde, **InPCN-1** elektrokatalizörünün başlangıç akımı 2.02 mA/cm<sup>2</sup>'den 1.25 mA/cm<sup>2</sup>'ye düşmüştür. Bu başlangıç akım düşüşleri kullanılan organik katalizörlerin karbonlu bileşikler tarafından zehirlenmesine atfedilmiştir (Chen ve ark., 2015). 1000 s sonunda **Madde 5** organik katalizörü 1.29 mA/cm<sup>2</sup> spesifik aktiviteye sahipken, **InPCN-1** katalizörünün spesifik aktivitesi 1.09 mA/cm<sup>2</sup> olarak tespit edilmiştir. CA eğrilerinden her iki elektrokatalizörün de benzer başlangıç akım düşüşüne ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18. **Madde 5** ve **InPCN-1** katalizörlerinin kronoamperometrik eğrileri

Şekil 4.19, **Madde 5** ve **InPCN-1** elektrokatalizörlerinin 0.9 V potansiyelde, 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisinde ve 50 mV/s tarama hızındaki EIS profillerini göstermektedir. EIS profilleri, uygulanan potansiyeldeki elektrokatalizörlerin aktivitesi hakkında bilgi verir. Bu profiller yarım çember şeklindedir ve bu çemberin çapı küçüldükçe yük transfer direnci azalır (Ulas ve ark., 2018). Azalan yük transfer direnci, daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye neden olur. Şekil 4.19'dan ise **Madde 5** organik katalizörünün **InPCN-1**'dan daha küçük yarım çember çapına sahip olduğu açıkça görülmektedir. Dolayısıyla **InPCN-1** katalizörünün yük aktarım direnci **Madde 5**'ye göre daha büyüktür ve **Madde 5** katalizörünün elektrokimyasal aktivitesinin daha iyi olduğu sonucuna varılabilir. EIS profilleri elektrokatalitik aktivite bakımından CA ve CV sonuçlarıyla paralellik göstermektedir.

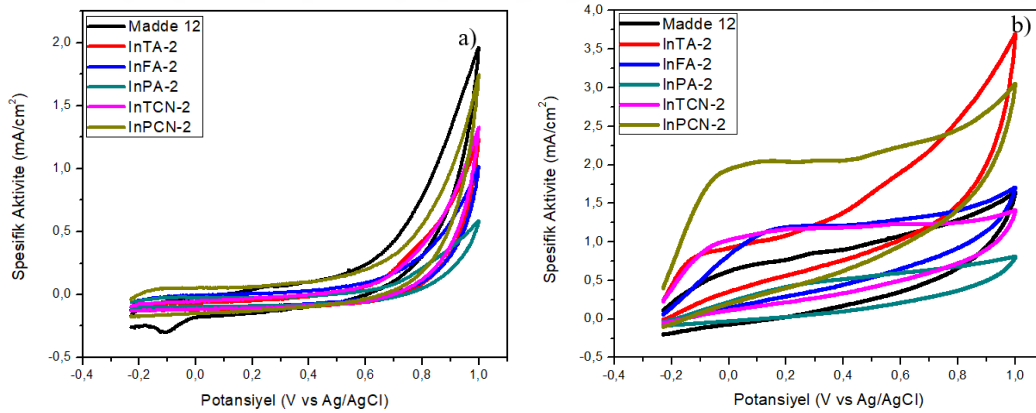


Şekil 4.19. **Madde 5** ve **InPCN-1** katalizörlerinin empedans profilleri

## 2. Grup organik katalizörlerin performans sonuçları aşağıdaki gibidir.

**Madde 12**, **InTA-2**, **InFA-2**, **InPA-2**, **InTCN-2** ve **InPCN-2** organik katalizörlerinin 1 M KOH ve 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisindeki döngüsel voltammogramları 50 mV/sn tarama hızında kaydedilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.20'de verilmiştir. Şekil 4.20'de elde edilen voltammogramın ileri pik verileri ise Çizelge 4.3'te özetlemiştir. **Madde 12**, **InTA-2**, **InFA-2**, **InPA-2**, **InTCN-2** ve **InPCN-2** organik elektrokatalizörlerin glikoz elektrooksidasyonu için spesifik aktiviteleri sırasıyla 1.64, 3.70, 1.70, 0.81, 1.41, ve 3.03 mA/cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. **Madde 12** elektrokatalizörü

dışındaki tüm organik katalizörler glikoz elektrooksidasyonu için aktivite göstermiştir. **Madde 12** elektrokatalizörü dışındaki tüm organik katalizörler glikoz elektrooksidasyonu için aktivite göstermiştir. **Madde 12** organik katalizörünün ise glikoz varlığındaki aktivitesi, sadece yardımcı elektrolit olarak kullanılan KOH varlığındaki spesifik aktivitesinden daha düşüktür. Bunun nedeninin, bu katalizörün glikozu kısmi olarak oksitlemesi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca **InFA-2** gibi **InPCN-2** ve **InTCN-2** organik katalizörlerinin de 0.1 V potansiyelde bir anodik bir pike sahip oldukları tespit edilmiştir ve bu anodik pik glikozun kısmi elektrooksidasyonundan kaynaklanan ara ürünlere atfedilmiştir (Cherevko ve Chung, 2009). Bu pikin ardından 0.2-0.45 V potansiyel aralığında, negatif ve pozitif iyonların dengede olduğu çift katmanlı bölgeye benzeyen ve hiçbir elektrokimyasal fenomenin gerçekleşmediği bir potansiyel aralık tespit edilmiştir. Toplam elektrooksidasyonu verileri dikkate alındığında, **InTA-2** ve **InPCN-2** elektrokatalizörlerinin diğerlerine göre pozitif ayrıldığı dikkat çekmektedir. Bu iki organik katalizör sırasıyla 3.70 ve 3.03 mA/cm<sup>2</sup> spesifik aktivite ile glikoz elektrooksidasyonu için bu grupta incelenen elektrokatalizörlerden daha yüksek performans göstermiştir.

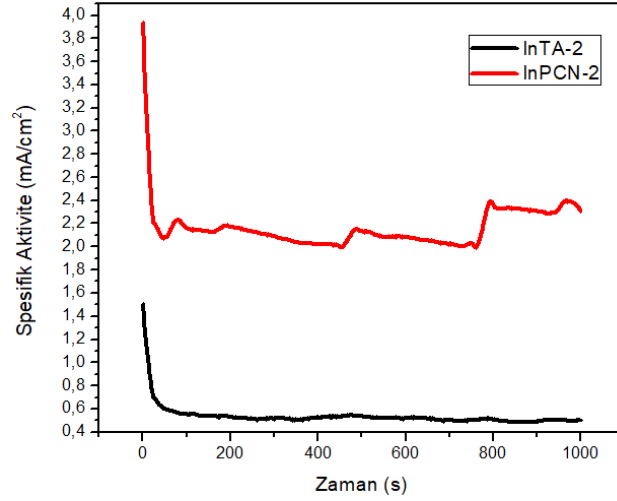


Şekil 4.20. Organik katalizörlerin a) 1 M KOH ve b) 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltilerindeki döngüsel voltammogramları.

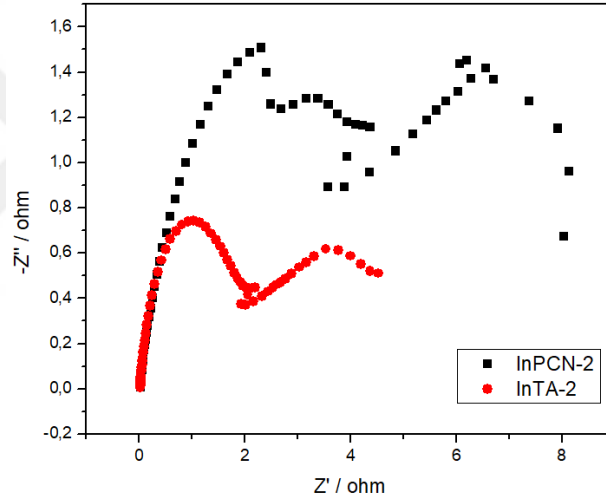
Çizelge 4.4. **Madde 12, InTA-2, InFA-2, InPA-2, InTCN-2 ve InPCN-2** katalizörlerinin glikoz elektrooksidasyonu için aktivite verileri

Organik Katalizörler	1 M KOH çözeltisindeki spesifik aktivite (mA/cm <sup>2</sup> )	1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisindeki spesifik aktivite (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>Madde 12</b>	1.96	1.64
<b>InTA-2</b>	1.23	3.70
<b>InFA-2</b>	1.01	1.70
<b>InPA-2</b>	0.59	0.81
<b>InTCN-2</b>	1.32	1.41
<b>InPCN-2</b>	1.74	3.03

Şekil 4.21; **InTA-2** ve **InPCN-2** organik katalizörlerinin CA eğrilerini göstermektedir. CA testleri; 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisinde, 50 mV/s tarama hızında, 1 V potansiyelde ve 1000 s süresince gerçekleştirilmiştir. **InPCN-2** organik katalizörünün başlangıç akımı 3.93 mA/cm<sup>2</sup>'den 2.20 mA/cm<sup>2</sup>'ye düşmüştür. Benzer şekilde, **InTA-2** elektrokatalizörünün başlangıç akımı 1.50 mA/cm<sup>2</sup>'den 0.75 mA/cm<sup>2</sup>'ye düşmüştür. Bu başlangıç akım düşüşleri kullanılan organik katalizörlerin, kısmi oksidasyondan kaynaklanan karbonlu bileşikler tarafından zehirlenmesine atfedilmiştir (Jin ve Chen, 2007). 1000 s sonunda **InPCN-2** organik katalizörü 2.04 mA/cm<sup>2</sup> spesifik aktiviteye sahipken, **InTA-2** katalizörünün spesifik aktivitesi 0.53 mA/cm<sup>2</sup> olarak tespit edilmiştir. CA eğrilerinden, **InPCN-2** elektrokatalizörünün başlangıç akım düşüşünün **InTA-2** katalizöründen çok daha fazla olduğu görülmektedir. Her ne kadar CA eğrileri **InPCN-2** malzemesinin spesifik aktivitesinin daha yüksek olduğunu gösterse de, gerek başlangıç akım düşüşünün çok az olması gerek de 1000 s boyunca gösterdiği daha kararlı elektrokimyasal davranış, **InTA-2** katalizörünün stabilitesinin daha iyi olduğunu düşündürmüştür. Ayrıca **InPCN-2** katalizörünün CV testinde, düşük potansiyelerde gözlemlenen pikin, toplam glikoz elektrooksidasyonunu bir miktar sönümlemesi, **InPCN-2** katalizörünün CA sonuçlarından elde edilen daha yüksek spesifik aktivitesi ile doğrulanmıştır.



Şekil 4.21. **InTA-2** ve **InPCN-2** katalizörlerinin kronoamperometrik eğrileri.

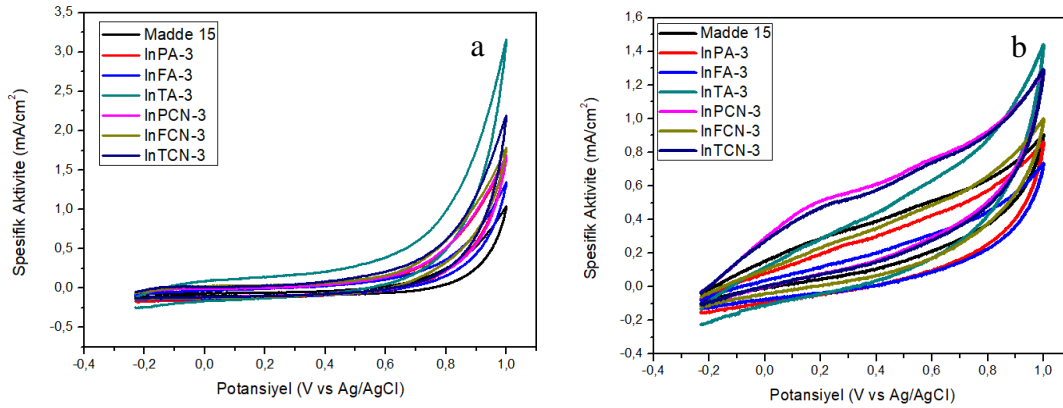


Şekil 4.22. **InTA-2** ve **InPCN-2** katalizörlerinin EIS profilleri.

Şekil 4.22; **InTA-2** ve **InPCN-2** elektrokatalizörlerinin 1 V potansiyelde, 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisinde ve 50 mV/s tarama hızındaki EIS profillerini göstermektedir. EIS profillerinin sahip oldukları yarım çember çapı büyüdükçe, yük transfer direnci artmaktadır. Artan yük transfer direnci, daha düşük elektrokatalitik aktiviteye neden olur. Şekil 4.22'den ise **InTA-2** organik katalizörünün **InPCN-2** 'dan daha küçük yarım çember çapına sahip olduğu açıkça görülmektedir. Dolayısıyla **InPCN-2** katalizörünün yük aktarım direnci **InTA-2**'ya göre daha büyüktür ve **InTA-2** katalizörünün elektrokimyasal aktivitesinin daha iyi olduğu sonucuna varılabilir. EIS profilleri elektrokatalitik aktivite bakımından CV sonuçlarını teyit eder niteliktedir.

### 3. Grup organik katalizörlerin performans sonuçları aşağıdaki gibidir.

**Madde 15, InPA-3, InFA-3, InTA-3, InPCN-3, InTCN-3** ve **InFCN-3** kodlu organik katalizörlerin 1 M KOH ve 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisindeki döngüsel voltammogramları 50 mV/sn tarama hızında kaydedilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.23'te verilmiştir. Şekil 4.23'te elde edilen voltammogramın ileri pik verileri ise Çizelge 4.4'de özetlemiştir. **Madde 15, InPA-3, InFA-3, InTA-3, InPCN-3, InTCN-3** ve **InFCN-3** organik elektrokatalizörlerin KOH çözeltisindeki spesifik aktiviteleri sırasıyla 1.04, 1.66, 1.34, 3.16, 1.69, 1.78 ve 2.20 mA/cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. Aynı katalizörlerin 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisindeki aktivitelerinin sırasıyla 0.90, 0.86, 0.73, 1.44, 1.28, 0.99 ve 1.29 mA/cm<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.4'den açıkça görülebileceği üzere, bu grupta incelenen elektrokatalizörlerin glikoz varlığında, göstermiş olduğu elektrokimyasal aktivitenin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin anodik taramada 0.1 V potansiyelde elde edilen ve karbonlu bileşiklerden kaynaklandığı düşünülen oksidasyon piki olduğu düşünülmektedir (El-Refaei ve ark., 2014). Özellikle **InPCN-3** ve **InFCN-3** katalizörlerinde bahsedilen bu anodik pik daha net bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu grup katalizörlerin glikoz elektrooksidasyonu için seçicilik göstermediği belirlenmiştir ve bu yüzden söz konusu katalizörlerin CA ve EIS testleri gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 4.23. Organik katalizörlerin a) 1 M KOH ve b) 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltilerindeki döngüsel voltammogramları.

Çizelge 4.5. **Madde 15, InPA-3, InFA-3, InTA-3, InPCN-3, InTCN-3 ve InFCN-3** katalizörlerinin glikoz elektrooksidasyonu için aktivite verileri

Organik Katalizörler	1 M KOH çözeltisindeki spesifik aktivite (mA/cm <sup>2</sup> )	1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisindeki spesifik aktivite (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>Madde 15</b>	1.04	0.90
<b>InPA-3</b>	1.66	0.86
<b>InFA-3</b>	1.34	0.73
<b>InTA-3</b>	3.16	1.44
<b>InPCN-3</b>	1.69	1.28
<b>InTCN-3</b>	1.78	0.99
<b>InFCN-3</b>	2.20	1.29

Çizelge 4.5, glikoz elektrooksidasyonu için literatürde rapor edilen bazı elektrokatalizörlerin performansını özetlemektedir. Literatürde glikoz elektrooksidasyonu için kullanılan anot katalizörler genellikle değerli metaller içermektedir. Yakıt pilinin maliyetini arttıran en önemli bileşenler anot katalizör, katot katalizör ve elektrolit membran olduğu bilinmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, doğrudan glikoz yakıt pilleri için değerli metaller kullanılmaksızın, organik katalizörler geliştirilmiştir. Çizelge 4.5'te rapor edilen ve literatürde yer alan diğer katalizör sistemlerinin ana bileşeni değerli metallerdir ve ortalama tercih edilen metal yükleme oranı %20'dir. Chen ve ark. tarafından hazırlanan PdBi/C anot katalizörü yüksek derişimlerde kullanılan glikozun da etkisiyle 29.5 mA/cm<sup>2</sup> spesifik aktivite göstermiştir (Chen ve ark., 2015). Araştırmacılar, bu yüksek aktiviteyi Pd yüzeyinin Bi ile modifiye edilerek, elektronik yapısının değiştirilmesi ile açıklanmışlardır. Değişen elektronik yapının, CO zehirlenme toleransını arttırdığı rapor edilmiştir. Basu ve ark. ise PtBi/C katalizörünün glikoz elektrooksidasyonu için aktivitesini araştırmışlardır ve daha düşük glikoz konsantrasyonlarında, 9.6 mA/cm<sup>2</sup> gibi yüksek bir spesifik aktivite rapor etmişlerdir (Basu ve ark., 2013). Araştırmacılar, elde ettikleri yüksek aktiviteyi Pt ve Bi arasındaki sinerjik etkiye ve Bi'nin elektrokimyasal özelliklerinin çok iyi olmasına bağlamışlardır. Chen ve ark. ile Basu ve ark. tarafından rapor edilen bu çalışmalarda, glikoz elektrooksidasyonu için spesifik aktivite değerleri, literatürdeki diğer anot katalizörlerden çok daha yüksektir. Glikoz elektrooksidasyonu için anot katalizör geliştirilmesi konusunda PdRh/C (Brouzgou ve ark., 2014), PdSn/C (Brouzgou ve ark., 2014), PdAu/C (Yan ve ark., 2014), PtPdAu/C (Basu ve Basu, 2012), PtRu/C (Basu ve Basu, 2010) ve Pt-Ni-Cu (Eshghi ve kheirmand, 2019) gibi iki veya üç metalli

katalizörler geliştirilmiştir ve bunların spesifik aktiviteleri sırasıyla 3.5, 3.7, 2.5, 3.4, 2.67 ve 0.96 mA/cm<sup>2</sup> olarak bildirilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan 27B, 88A, 76A ve 97H organik katalizörler ise sırasıyla 3.26, 2.78, 3.70 ve 3.03 mA/cm<sup>2</sup> spesifik aktivite sergilemiştir. Söz konusu anot katalizörler, herhangi bir metal içeriğine sahip olmamasına karşın değerli metallere oluşan katalizör sistemlerinin birçoğundan daha yüksek performans göstermiştir. Bu durum, metal içermeyen organik katalizörlerin glikoz elektrooksidasyonu için umut vaat ettiğini ve mevcut durumda, doğrudan glikoz yakıt pillerinde anot katalizör olarak kullanılan değerli metallere yarışabilir olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.6. Glikoz elektrooksidasyonu için rapor edilen bazı katalizörler

Katalizörler	Metal Yükleme	Çözelti Kompozisyonu	Tarama Hızı (mV/s)	Spesifik Aktivite (mA/cm <sup>2</sup> )	Referans
PdBi/C	20	0.5 M NaOH + 0.5 M Glikoz	50	29.5	(Chen ve ark., 2015)
PdRh/C	20	0.5 M KOH + 0.5 M Glikoz	20	3.5	(Brouzgou ve ark., 2014)
Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> /C	20	0.5 M KOH + 0.5 M Glikoz	20	3.7	(Brouzgou ve ark., 2014)
PdAu/C	20	0.1 M NaOH + 0.02 M Glikoz	50	2.5	(Yan ve ark., 2014)
PtBi/C	15	1 M KOH + 0.2 M Glikoz	20	9.2	(Basu ve ark., 2013)
PtPdAu/C	20	1 M KOH + 0.3 M Glikoz	20	3.4	(Basu ve Basu, 2012)
PtRu/C	20	0.5 M KOH + 0.05 M Glikoz	20	2.67	(Basu ve Basu, 2010)
Pt–Ni–Cu	-	1 M KOH + 10 mM Glikoz	100	0.96	(Eshghi ve kheirmand, 2019)
<b>Madde 5</b>	-	1 M KOH + 0.5 M Glikoz	50	3.26	Bu çalışmada
<b>InPCN-1</b>	-	1 M KOH + 0.5 M Glikoz	50	2.78	Bu çalışmada
<b>InTA-2</b>	-	1 M KOH + 0.5 M Glikoz	50	3.70	Bu çalışmada
<b>InPCN-2</b>	-	1 M KOH + 0.5 M Glikoz	50	3.03	Bu çalışmada

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Heteroaromatik bileşikler son yıllarda malzeme kimyası için hayati role sahiptirler. Yapısında kükürt, oksijen ve azot içeren heteroaromatik bileşikler sahip oldukları önemli özelliklerinden dolayı organik kimyacılar tarafından tercih edilmektedir. Heteroaromatiklerin kararlı olmaları, iletkenlik özelliğine sahip olmaları ve organik tepkimeler ile türevlendirilebilir olmaları en önemli avantajları arasındadır. Son yıllarda özellikle temiz enerji üretiminde yer alabilecek yeni nesil organik malzemelerin tasarımı, sentezi ve bunların hem organik güneş hücrelerinde hem de yakıt hücrelerinde kullanımı konusunda önemli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada glikoz yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak kullanılma potansiyeline sahip indol türevlerinin sentezi ve bunların elektrokimyasal davranımları araştırılmıştır.

Tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır. Sentez ve uygulama olarak tamamlanan çalışmalarda yapısında güçlü elektron çeken gruplardan CN içeren yeni organik malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 2-iyodoanilinden başlanarak 3 konumundan iyot bağlı indollerin sentezi gerçekleştirildi. Elektrofilik halkalaşma tepkimesi ile **madde 5**, **madde 12** ve **madde 15** yüksek seçicilik ve verimler ile elde edilmiştir. Daha sonra Pd katalizörlü Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimeleri kullanılarak yapısında aldehit fonksiyonel grubu bulunduran türevler '**InPA-1 (%82)**, **InTA-1 (%74)**, **InFA-1 (%60)**, **InTA-2 (%70)**, **InFA-2 (%68)**, **InPA-2 (%75)**, **InPA-3 (%83)**, **InFA-3 (%71)** ve **InTA-3 (%60)**' sentezlendi. Sentezin son basamağında ise kondenzasyon tepkimesi kullanılarak **InTCN-1**, **InPCN-1**, **InFCN-1**, **InTCN-2**, **InPCN-2**, **InFCN-2**, **InPCN-3**, **InFCN-3** ve **InTCN-3** yapıları izole edildi. Sentezlenen türevler yapısında tiyofen, furan ve benzen gibi aromatik yapılar içeren gruplar seçilerek aralarındaki performans kıyaslanması gerçekleştirildi.

Uygulama bölümünde ise, **Molekül 5**, **InPA-1**, **InTA-1**, **InFA-1**, **InTCN-1**, **InPCN-1** ve **InFCN-1**, **Madde 12**, **InTA-2**, **InFA-2**, **InPA-2**, **InTCN-2**, **InPCN-2**, **Madde 15**, **InPA-3**, **InFA-3**, **InTA-3**, **InPCN-3** ve **InTCN-3** ve **InFCN-3** kodlu organik katalizörlerinin glikoz elektrokasidasyon aktivitesi 1 M KOH + 0.5 M Glikoz çözeltisinde ve 50 mV/s tarama hızında araştırılmıştır. **InPA-1**, **InTA-2**, **InFA-1**, **InTCN-1**, **InFCN-1**, **madde 12**, **madde 15**, **InPA-3**, **InFA-3**, **InTA-3**, **InPCN-3**,

**InTCN-3** ve **InFCN-3** kodlu katalizörler glikoz elektrooksidasyonu için aktivite göstermemiştir. **Madde 5, InPCN-1, InTA-2, InFA-2, InPA-2, InTCN-2** ve **InPCN-2** kodlu organik katalizörlerin glikoz elektrooksidasyonu için spesifik aktiviteleri ise 3.26, 2.78, 3.70, 1.70, 0.81, 1.41 ve 3.03 mA/cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. **InTA-2** kodlu organik katalizör, bu çalışmada bildirilen organik katalizörler arasında en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi göstermiştir. **InTA-2** katalizörünün kararlılığının da diğer katalizörlerden daha iyi olduğu CA sonuçlarından tespit edilmiştir. **InTA-2** kodlu organik katalizör, literatürde rapor edilen değerli metal içerikli katalizör sistemleriyle hem spesifik aktivite hem de kararlılık açısından yarışabilir durumdadır. Dolayısıyla metal içerikli katalizörlerden daha ucuz olan **InTA-2** katalizörünün, doğrudan glikoz yakıt pillerinde (DGYP) anot katalizör olarak yüksek bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. Elde edilen bulgularımıza göre gelecek nesil yakıt pillerinde organik katalizörlerin etkin bir biçimde kullanılabilmesi ortaya çıkarılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Agarwal, A., Srivastava, K., Puri, S. K., Chauhan, P. M., 2005. Synthesis of substituted indole derivatives as a new class of antimalarial agents. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **15** (12): 3133-3136.
- Algso, M., Kivrak, A., Konus, M., Yilmaz, C., Kurt-Kizildogan, A. 2018. Synthesis and biological evaluation of novel benzothiophene derivatives *Journal of Chemical Sciences*, **130**.
- Alves, D., Luchese, C., Nogueira, C. W., Zeni, G., 2007. Electrophilic cyclization of (Z) selenoenynes: synthesis and reactivity of 3-iodoselenophenes. *Journal of Organic Chemistry*, **72** (18): 6726-6734.
- Anders, C. J., 2010. Greatest fossil fuels disasters in human history. Available at <http://io9.com/5526826/greatest-fossil-fuel-disasters-inhuman-history>. Erişim Tarihi: 20.04.2015.
- Anonim, 2015. Fossil Fuels [Online], Available at [http://www.conserveenergyfuture.com/disadvantages\\_fossilfuels.php](http://www.conserveenergyfuture.com/disadvantages_fossilfuels.php). Tarihi: 20.04.2015.
- Anonim., 2007. Fuel Cell History Project website. *Smithsonian National museum of American History*, April 2007, [online] Available: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/index.htm#visitedon>. Erişim Tarihi: 12.04.2007
- Anonim., 2007. History of Fuel Cells. *Princeton University chemistry lab website*. Available: [http://www.princeton.edu/~chm333/2002/spring/FuelCells/fuel\\_cells-history](http://www.princeton.edu/~chm333/2002/spring/FuelCells/fuel_cells-history). Erişim Tarihi: 12.04.2007
- Arcadi, A., Cacchi, S., Di Giuseppe, S. D., Fabrizi, G., Marinelli, F., 2002. Electrophilic cyclization of o-acetoxy- and o-benzyloxyalkynylpyridines: an easy entry into 2,3-disubstituted furopyridines. *Organic Letters*, **4** (14): 2409-2412
- Bansal, R. K., 1999. *Heterocyclic Chemistry*. 3th edition. New age international (P)Ltd, New delhi. 9
- Barange, D. K., Batchu, V. R., Gorja, D., Pattabiraman, V. R., Tatini, L. K., Babu, J. M., Pal, M., 2007. Regioselective construction of six-membered fused heterocyclic rings via Pd/C-mediated C-C coupling followed by iodocyclization strategy: a new entry to 2H-1,2-benzothiazine-1,1-dioxides. *Tetrahedron*, **63** (8): 1775-1789
- Barbarella, G., Melucci, M., Sotgiu, G. 2005. The versatile thiophene: an overview of recent research on thiophene-based materials. *Advanced Materials* **17**: 1581-1593.
- Barluenga, J., Vázquez-Villa, H., Ballesteros, A., González, J. M., 2003. Regioselective synthesis of substituted naphthalenes: a novel de novo approach based on a metal-free protocol for stepwise cycloaddition of o-alkynylbenzaldehyde derivatives with either alkynes or alkenes. *Organic Letters*, **5** (22): 4121-4123.
- Bartoli, G., Palmieri, G., Bosco, M., Dalpozzo, R. 1989. The reaction of vinyl grignard reagents with 2-substituted nitroarenes: A new approach to the synthesis of 7-substituted indoles. *Tetrahedron Letters*, **30** (16): 2129-2132.
- Basu, D., Basu, S. 2011. Synthesis and characterization of PteAu/C catalyst for glucose electro-oxidation for the application in direct glucose fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**: 149-239.
- Basu, D., Basu, S., 2010. A study on direct glucose and fructose alkaline fuel cell. *Electrochimica Acta*, **55**: 5775-5779.

- Basu, D., Basu, S., 2012. Performance studies of Pd–Pt and Pt–Pd–Au catalyst for electro oxidation of glucose in direct glucose fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 4678-4684.
- Basu, D., Sood, S., Basu, S., 2013. Performance comparison of Pt–Au/C and Pt–Bi/C anode catalysts in batch and continuous direct glucose alkaline fuel cell. *Chemical Engineering Journal*, **228**: 867-870.
- Biswal, S., Sahoo, U., Sethy, S., Kumar, H. K. S., Banerjee, M. 2012. Indole: the molecule of diverse biological activities. *Asian J Pharm Clin Res*, **5** (1): 1-6.
- Brahmachari, G., 2015. Green Synthetic Approaches For Biologically Relevant Heterocycles. *Elsevier*, Amsterdam. 8.
- Bringmann, G., Menche, D. 2001. Stereoselective total synthesis of axially chiral natural products via biaryl lactones. *Accounts of Chemical Research*, **34** (8): 615-624
- Bringmann, G., Rüdener, S., Bruhn, T., Benson, L., Brun, R. 2008. Total synthesis of the antimalarial naphthylisoquinoline alkaloid 5-epi-4'-O-demethylancistrobertsonine C by asymmetric Suzuki cross-coupling. *Tetrahedron*, **64** (23): 5563-5568
- Broughton, H. B., Watson, I. A. 2004. Selection of heterocycles for drug design. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **23** (1): 51-58.
- Brouzgou, A., Song, S. 2014. Tsiakaras P. Carbon-supported PdSn and Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> anodes for glucose electrooxidation in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, **158**:209-16.
- Brouzgou, A., Song, S., Tsiakaras, P., 2014. Carbon-supported PdSn and Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> anodes for glucose electrooxidation in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, **158-159**: 209-216.
- Brouzgou, A., Tsiakaras, P., 2015. Electrocatalysts for Glucose Electrooxidation Reaction: A Review. *Topics in Catalysis*, **58**: 1311-1327.
- Brouzgou, A., Yan, L. L., Song, S. Q., Tsiakaras, P., 2014. Glucose electrooxidation over Pd<sub>x</sub>Rh/C electrocatalysts in alkaline medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, **147**: 481-489.
- Buemi, M. R., De Luca, L., Chimirri, A., Ferro, S., Gitto, R., Alvarez-Builla, J., Alajarin, R. 2013. Indole derivatives as dual-effective agents for the treatment of neurodegenerative diseases: Synthesis, biological evaluation, and molecular modeling studies. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, **21** (15): 4575-4580.
- Cacchi, S., Fabrizi, G. 2005. Synthesis and functionalization of indoles through palladium-catalyzed reactions. *Chemical Reviews*, **105** (7): 2873-2920
- Caglar, A., Cogenli, MS., Yurtcan ,AB., Kivrak ,H. 2020. Effective carbon nanotube supported metal (M<sup>1/4</sup> Au, Ag, Co, Mn, Ni, V, Zn) core Pd shell bimetallic anode catalysts for formic acid fuel cells. *Renew Energy*, **150**: 78-90.
- Carbas, B. B., Kivrak, A., Kayak, E. 2017. Electrosynthesis of a new indole based donor-acceptor-donor type polymer and investigation of its electrochromic properties. *Mater Chem Phys*, **188**: 68-74.
- Carbas, B. B., Kivrak, A., Zora, M., Onal, A. M. 2011. Synthesis of a novel fluorescent and ion sensitive monomer bearing quinoxaline moieties and its electropolymerization. *React Funct Polym*, **71**: 579-587
- Carbas, B.B., Kivrak, A., Zora, M., Onal, AM. 2012. Synthesis and electropolymerization of a new ion sensitive ethylenedioxy substituted terthiophene monomer bearing a quinoxaline Moiety. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **677**: 9-14.

- Castro, C. E., Gauchan, E. J., Owsley, D. C., 1966. Indoles, benzofurans, phthalides, and tolanes via copper (I) acetylides. *The Journal of Organic Chemistry*, **31** (12): 4071-4078.
- Chadha, N., Silakari, O., 2017. Indoles as therapeutics of interest in medicinal chemistry: bird's eye view. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **134**: 159-184.
- Chai, D., Wang, W., Wang, F., Kang, Y., Yang, Y., Lei, Z. 2016. A facile precipitation procedure for synthesis of binary Sn-Co oxide promoting Pd catalyst towards glucose electrooxidation. *Electrochim Acta*, **189**, 295-302.
- Chai, D., Zhang, X., Chan, S.H., Li, G. 2019. Facile aqueous phase synthesis of Pd<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>B/C catalyst for enhanced glucose electrooxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **95**: 139-146.
- Chen, C.-C., Lin, C.-L., Chen, L.-C., 2015. A binary palladium–bismuth nanocatalyst with high activity and stability for alkaline glucose electrooxidation. *Journal of Power Sources*, **287**: 323-333.
- Chen, J., Zhao, CX., Zhi, MM., Wang, K., Deng, L., Xu, G. 2012. Alkaline direct oxidation glucose fuel cell system using silver/nickel foams as electrodes. *Electrochim Acta*, **66**:133-8.
- Chen, Y., Cho, C. H., Shi, F., Larock, R. C., 2009. Synthesis of 3-sulfenyl- and 3-selenylindoles by the Pd/Cu-catalyzed coupling of N, N-dialkyl-2-iodoanilines and terminal alkynes, followed by n-bu<sub>4</sub>ni-induced electrophilic cyclization. *Journal of Organic Chemistry*, **74** (17): 6802-6811.
- Chen, Y., Xie, X., Ma, D., 2007. Facile access to polysubstituted indoles via a cascade Cu-catalyzed arylation-condensation process. *Journal of Organic Chemistry*, **72** (24): 9329-9334.
- Cherevko, S., Chung, C.-H., 2009. Gold nanowire array electrode for non-enzymatic voltammetric and amperometric glucose detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **142**: 216-223.
- Chinchilla, R., Nájera, C., 2007. The Sonogashira reaction: A booming methodology in synthetic organic chemistry. *Chemical Reviews*, **107** (3): 874-922.
- Cho, C. H., Neuenswander, B., Lushington G., H, Larock, R. C. .2009. Solution-phase parallel synthesis of a multi-substituted benzo b thiophene library. *Journal of Combinatorial Chemistry*, **11**: 900-6.
- Chouzier, S., Gruber, M., Djakovitch, L., 2004. New hetero-bimetallic Pd-Cu catalysts for the one-pot indole synthesis via the Sonogashira reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **212** (1-2): 43-52.
- Colombo, E., Ratel, P., Mounier, L., Guillier, F., 2011. Reissert indole synthesis using continuous-flow hydrogenation. *Journal of Flow Chemistry*, **1** (2): 68-73.
- Cuevas-Muniz, F., Guerra-Balcazar, M., Castaneda, F., Ledesma-Garcia J., Arriaga, L. 2011. Performance of Au and AuAg nanoparticles supported on vulcan in a glucose laminar membraneless microfuel cell. *Journal of Power Sources*, **196**, 5853-5857.
- Çalış, H., Koca, H., Kivrak, A.,2021. Green Synthesis of 1-Methyl-2-Phenyl-3-(Thiophen-2-YL)- 1H-Indole. *International Journal of Ecosystems and Ecology Science* .vol.11, no.3, pp.667-670.
- Çarbas, B. B., Kivrak, A., Kavak E., 2017. Electrosynthesis of a new indole based donor-acceptor-donor type polymer and investigation of its electrochromic properties. *Materials Chemistry and Physics*, vol.188, pp.68-74.

- Darehkordi, A., Rahmani, F., Hashemi, V., 2013. Synthesis of new trifluoromethylated indole derivatives. *Tetrahedron Letters*, **54** (35): 4689-4692.
- De Proft, F., Geerlings, P., 2014. Structure, Bonding and Reactivity of Heterocyclic Compounds. 1st edition. Vol. 38. *Springer-verlag*, London. 47.
- Dhuguru, J., Skouta, R., 2020. Role of indole scaffolds as pharmacophores in the development of anti-lung cancer agents. *Molecules*, **25** (7): 1615
- Dicks, A., Siddle, A., 2000. Assessment of Commercial Prospects of Molten Carbonate Dohle, H., Divisek, J., Jung, R., 2000. Process Engineering of the Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, **86** 469-477.
- Dua, R., Shrivastava, S., Sonwane, S. K., Srivastava, S.K., 2011. Pharmacological significance of synthetic heterocycles scaffold: a review. *Advances in Biological Research*, **5** (3): 120-144.
- Eicher, T. S., Helfman, L., Lenkoski, A., 2012. Robust FDI determinants: Bayesian model averaging in the presence of selection bias. *Journal of Macroeconomics*, **34** (3): 637-651.
- El-Refaei, S., Saleh, M., Awad, M., 2013. Enhanced glucose electrooxidation at a binary catalyst of manganese and nickel oxides modified glassy carbon electrode. *Journal of Power Sources* **223**: 125-8.
- El-Refaei, S., Saleh, M., Awad, M., 2014. Tolerance of glucose electrocatalytic oxidation on NiO x/MnO x/GC electrode to poisoning by halides. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **18**: 5-12
- Eshghi, A., kheirmand, M., 2019. Electroplating of Pt–Ni–Cu nanoparticles on glassy carbon electrode for glucose electro-oxidation process. *Surface Engineering*, **35**: 128-134.
- Flynn, B. L., Flynn, G. P., Hamel, E., Jung, M. K., 2001a. The synthesis and tubulin binding activity of thiophene-based analogues of combretastatin A-4. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **11** (17): 2341-2343.
- Flynn, B. L., Verdier-Pinard, P., Hamel, E., 2001b. A novel palladium-mediated coupling approach to 2, 3-disubstituted benzo (b) thiophenes and its application to the synthesis of tubulin binding agents. *Organic Letters*, **3** (5): 651-654.
- Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **86** 316-323.
- Gabriele, B., Mancuso, R., Lupinacci, E., Veltri, L., Salerno, G., Carfagna, C., 2011. Synthesis of benzothiophene derivatives by Pd catalyzed or radical-promoted heterocyclodehydration of 1-(2-Mercaptophenyl)-2-yn-1-ols. *Journal of Organic Chemistry*, **76**, 8277-86
- Ghosh, S., Holade, Y., Remita, H., Servat, K., Beaunier, P., Hagege, A., Kokoh, KB., Napporn, TW., 2016. One-pot synthesis of reduced graphene oxide supported gold-based nanomaterials as robust nanocatalysts for glucose electrooxidation. *Electrochim Acta*, **212**: 864-75.
- Giofr, S. V., Romeo, R., Mancuso, R., Cicero, N., Corriero, N., Chiacchio, U., Romeo, G., Gabriele, B., 2016. A new microwave assisted thionation-heterocyclization process leading to benzo[c]thiophene-1(3H)-thione and 1H-isothiochromene-1 thione derivative. *Rsc. Advances*, **6**: 20777-20780
- Gomtsyan, A., 2012. Heterocycles in drugs and drug discovery. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **48**: 7-10.

- Gule, M., Turkoglu, V., Kivrak, A., Karahan, F., 2018. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide amperometric sensor based on Pd@CeO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> nanocomposites modified glassy carbon electrode. *Materials Science & Engineering Cmaterials for Biological Applications*, **90**: 454-60.
- Guler, M., Turkoglu, V. Kivrak, A., 2015. A novel glucose oxidase biosensor based on poly (2,2'; 5',2'-terthiophene-3'-carbaldehyde) modified electrode. *International Journal of Biological Macromolecules*, **79**: 262-8.
- Guo, He YW., Murtaza, I., Tan, JH., Pan ,JY., Guo, YT., Zhu, YN., He, Y., Meng, H., 2018. Alkoxy substituted 1 benzothieno 3, 2-b 1 benzothiophene derivative with improved performance inorganic thin film transistors. *Organic Electronics*, **56**: 68-75.
- Hassner, A., Stumer, C., 2002. Organic Syntheses Based on Name Reactions. 2nd edition. Vol. 22. *Elsevier*, Amsterdam. 225.
- He, Y., Duckett, D., Chen, W., Ling, Y. Y., Cameron, M. D., Lin, L., Ruiz, C. H., Lo Grasso, P. V., Kamenecka, T. M., Koenig, M., 2014. Synthesis and SAR of novel isoxazoles as potent c-jun N-terminal kinase (JNK) Inhibitors. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **24** (1): 161-164.
- Hegedus, L. S., 1988. Transition metals in the synthesis and functionalization of indoles [new synthesis methods (72)]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **27** (9): 1113-1126.
- Hegedus, L. S., Allen, G. F., Bozell, J. J., Waterman, E. L., 1978. Palladium-assisted intramolecular amination of olefins. Synthesis of nitrogen heterocycles. *Journal of the American Chemical Society*, **100** (18): 5800-5807.
- Hesse, M., 2002. *Alkaloids: Nature's Curse Or Blessing*. John wiley and sons, Weinheim. 14.
- Hieda, Y., Anraku, M., Choshi, T., Tomida, H., Fujioka, H., Hatae, N., Hori, O., Hirose, J., Hibino, S., 2014. Antioxidant effects of the highlysubstituted carbazole alkaloids and their related carbazoles. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **24**, 3530-3533.
- Hsieh, C. T., Chen, Y. F., Yu, P-. Y., 2015. Deposition of binary PdeRh catalysts on nanostructured carbon supports for nonenzymatic glucose oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**: 14857-65.
- Hua, J., Fang, Z., Bian, M., Ma, T., Yang, M., Xu, J., Liu, C., He, W., Zhu, N., Guo, K., 2020. Electrochemical synthesis of spiro [4.5] trienones through radical initiated dearomative spirocyclization. *Chem Sus Chem*, **13** (8): 2053-2059.
- Huang, Q., Hunter, J. A., Larock, R. C., 2001. Synthesis of isoquinolines and naphthyridines by electrophilic ring closure of iminoalkynes. *Organic Letters*, **3** (19): 2973-2976.
- Inman, M., Moody, C. J., 2013. Indole synthesis-something old, something new. *Chemical Science*, **4** (1): 29-41.
- Jadhav, A. L., Yadav, G. D., 2019. Clean synthesis of benzylidenemalononitrile by Knoevenagel condensation of benzaldehyde and malononitrile: effect of combustion fuel on activity and selectivity of Ti-hydroxalcite and Zn-hydroxalcite catalysts. *Journal of Chemical Sciences*, **131** (8): 79.
- Jin, C., Chen, Z., 2007. Electrocatalytic oxidation of glucose on gold-platinum nanocomposite electrodes and platinum-modified gold electrodes. *Synthetic Metals*, **157**: 592-596.

- Karaaslan, C., Suzen, S., 2011. Electrochemical behavior of biologically important indole derivatives. *International Journal of Electrochemistry*, **2011**: 10.
- Kaushik, N. K., Kaushik, N., Attri, P., Kumar, N., Kim, C. H., Verma, K. A., Choi, E. H., 2013. Biomedical importance of indoles. *Journal Molecules*, **18** (6): 6620-6662.
- Kerzare, D. R., Khedekar, P. B., 2016. Indole derivatives acting on central nervous system-review. *Journal of Pharmaceutical Science and Bioscientific*, **6** (1): 144-156.
- Kerzenmacher, S., Ducree, J., Zengerle, R., Von Stetten, F., 2008. Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells. *Journal of Power Sources*, **182**: 1-17.
- Kesharwani, T., 2013. Halogen-mediated electrophilic cyclization reactions. *Organic Chemistry: Current Research*, **2** (2): 1-4.
- Kesharwani, T., Worlikar, S. A., Larock, R. C., 2006. Synthesis of 2,3-disubstituted benzo[b]selenophenes via electrophilic cyclization. *Journal of Organic Chemistry*, **71** (6): 2307-2312.
- Kıvrak, H., Demir, N.C., Sahin O., 2013. **Electrocatalytic properties of nanostructured multimetallic Pt-SnCs/C AND Pt-M/C (M¼ Ag, Ca, Cd, Cs, Cu, Fe, Ir, Mg, Pd, Sn, Zr) direct ethanol fuel cell catalysts.** Konya.
- Kıvrak, A., Algo, M. 2017. *Design and synthesis of novel thienodibenzothiophene derivatives.* In Abstracts of papers of the American chemical society. St, Nw, Washington, DC 20036 USA: Amer Chemical Soc 1155 16th.
- Kıvrak, A., Zora, M. A., 2014. Novel synthesis of 1,2,4-oxadiazoles and isoxazoles. *Tetrahedron*, **70**: 817-831.
- Kıvrak, H., Atbas, D., Alal ,O., C, Çögenli, M.S., Bayrakceken, A., Mert, S.O., Sahin, O. 2018. A complementary study on novel PdAuCo catalysts: Synthesis, characterization, direct formic acid fuel cell application, and exergy analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **43**: 21886-98.
- Kıvrak, H., Can, M., Duru, H., Sahin, O., 2014. Methanol electrooxidation study on mesoporous silica supported Pt-Co direct methanol fuel cell anode. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **12**.
- Kıvrak, H., Kuliyevev, S., Tempel ,H., Schneide,r J., Une,r D., 2011. Carbon nanotube structures as support for ethanol electro-oxidation catalysis. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **9**.
- Knepper, K., Bräse, S., 2003. Bartoli indole synthesis on solid supports. *Organic Letters*, **5** (16): 2829-2832.
- Kordesh, K., Hacker, V., Gsellmann, J., Cifrain, M., Faleschini, G., Enzinger, P., Fankhauser, R., Ortner, M., Muhr, M., Aronson, R.R., 2000. Alkaline Fuel Cells Applications. *Journal of Power Sources*, **86**, 162-165.
- Krüger, K., Tillack, A., Beller, M., 2008. Catalytic synthesis of indoles from alkynes. *Advanced Synthesis and Catalysis*, **350** (14-15): 2153-2167.
- Kudo H, Tedjamulia ML, Castle RN, Lee ML. 1984. Angular polycyclic thiophenes containing 2 thiophene rings. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **21**, 185-92.
- Kunied, T., Mutsanga, H., 2002. The chemistry of heterocyclic compounds. *Palmer (B)*, **175**.
- Kürti, L., Czakó, B., 2005. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. 1st edition. Elsevier academic press, Amsterdam. 270.
- Lakshmi, N. V., Thirumurugan, P., Noorulla, K. M., Perumal, P. T., 2010. InCl<sub>3</sub> mediated one-pot multicomponent synthesis, anti-microbial, antioxidant and anticancer

- evaluation of 3-pyranyl indole derivatives. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **20** (17): 5054-5061.
- Larock, R. C., 2008. Synthesis of 2(3H)-furanones via electrophilic cyclization. *Journal of Organic Chemistry*, **73** (7): 2662-2667.
- Larock, R. C., Yue, D., 2001. Synthesis of benzo[b]thiophenes by electrophilic cyclization. *Tetrahedron Letters*, **42** (35): 6011-6013.
- Larock, R. C., Yum, E. K., 1991. Synthesis of indoles via palladium-catalyzed heteroannulation of internal alkynes. *Journal of the American Chemical Society*, **113** (17): 6689-6690.
- Larock, R. C., Yum, E. K., Refvik, M. D., 1998. Synthesis of 2,3-disubstituted indoles via palladium-catalyzed annulation of internal alkynes. *The Journal of Organic Chemistry*, **63** (22): 7652-7662.
- Lednicer, D., 2009. *Strategies for Organic Drug Synthesis and Design*. 2nd edition. John Wiley and Sons, Inc, Hoboken. 390.
- Li, J. J., 2005. *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry*. 1st edition. Hoboken: Wiley Interscience. 100.
- Li, J. J., 2011. *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II (Comprehensive Name Reactions)*. 1st edition. Wiley, Hoboken. 143.
- Li, L., Scott, K., Yu, E.H., 2013. A direct glucose alkaline fuel cell using MnO<sub>2</sub> carbon nanocomposite supported gold catalyst for anode glucose oxidation. *Journal of Power Sources*; **221**: 1-5.
- Lodish, H., Berk, A., Kaiser, C. A., Krieger, M., Bretscher, A., Ploegh, H., Amon, A., Martin, K. C., 2016. *Molecular Cell Biology*. 8th edition. W. H. Freeman, New York. 46.
- Ma, G. H., Jiang, B., Tu, X. J., Ning, Y., Tu, S. J., Li, G., 2014. Synthesis of isocoumarins with different substituted patterns via Passerini-aldol sequence. *Organic Letters*, **16** (17): 4504-4507.
- Ma, Q., Zhang, X., Qu, Y., 2018. Biodegradation and biotransformation of indole: *Advances and Perspectives. Frontiers in Microbiology*, **9**: 2625.
- Mancuso R, Gabriele B., 2014. Recent advances in the synthesis of thiophene derivatives by cyclization of functionalized alkynes. *Molecules*, **19**: 15687-15719.
- Marshall, J. A., Yanik, M. M., 1999. Synthesis of nonracemic  $\beta$ -hydroxy ketones and carbonate derivatives from homopropargylic alcohols through iodolactonization. *Journal of Organic Chemistry*, **64** (11): 3798-3799.
- McKay, M.J., Carroll, A. R., Quinn, R.J., Hooper, J. N. A., 2002. *Journal of Natural Products*, **65** (4): 595-7.
- Mclamb E., 2015. Fossil fuels vs. renewable energy resources Available at <http://www.ecology.com/2011/09/06/fossil-fuelsrenewable-energy-resources>: Erişim Tarihi: 20.04.2015.
- Mehta S, Larock R.C., 2010. Iodine/Palladium approaches to the synthesis of polyheterocyclic compounds. *Journal of Organic Chemistry*, **75**: 1652-8.
- Melchor, M. G., 2013. *A Theoretical Study of Pd-Catalyzed C-C Cross-Coupling Reactions*. 1st edition. Springer international publishing Switzerland, New York. 113.
- Miura, M., Satoh T., 2007. Catalytic direct arylation of heteroaromatic compounds. *Chem Letters*, **36**: 200-5.
- Minteer, S. D., 2018. Catalytic materials for biofuel conversion. *International Materials Reviews*, **63**: 241-56.

- Minteer, S. D., Atanassov, P., Luckarift, H. R., Johnson, G. R., 2012. *New materials for biological fuel cells*, **15** (4): 166-173.
- Moll, E., 2015. Importance of renewable sources of energy. [Online], Available at <http://homeguides.sfgate.com/importance-renewableresources-energy-79690.html>. Erişim Tarihi: 17.04.2015.
- Morimoto, M., Takagi, Y., Hioki, K., Nagasaka, T., Sotome, H., Ito, S., 2018. Miyasaka H, Irie M. A turn-on mode fluorescent diarylethene: solvatochromism of fluorescence. *Dyes and Pigments*, **153**: 144-149.
- Netz, N., Opatz, T., 2015. Marine indole alkaloids. *Mar Drugs*, **13**: 4814-914.
- Nishihara, Y., 2013. *Applied Cross-Coupling Reactions*. 1st edition. Vol. 80. Springer-verlag berlin heidelberg, New York. 7.
- North, M., Pasquale, R., 2009. Mechanism of cyclic carbonate synthesis from epoxides and CO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie International Edition*, **48** (16): 2946-2948.
- Okitsu, T., Nakazawa, D., Taniguchi, R., Wada, A., 2008. Iodocyclization of ethoxyethyl ethers to alkynes: a broadly applicable synthesis of 3-iodobenzo[b]furans. *Organic Letters*, **10** (21): 4967-4970.
- Ozok, O., Kavak, E., Er, O. F., Demir Kıvrak, H., Kıvrak, A., 2020. Nove benzothiophene based catalyst with enhanced activity for glucose electrooxidation. *International journal of hydrogen energy*, **45** (53): 28706-28715.
- Park, M., Lee, T., Kim, B. S., 2013. Covalent functionalization based heteroatom X doped graphene nanosheet as a metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, **5**: 12255-60.
- Paun, A., Hadade, N. D., 2016. Paraschivescu CC, Matache M. 1,3,4-Oxadiazoles as luminescent materials for organic light emitting diodes via cross-coupling reactions. *Journal of Materials Chemistry*, 8596-610.
- Peumans, P., Yakimov, A., 2013. Forrest SR. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, **93**, 3693-723.
- Pozharskii, A. F., Soldatenkov, A. T., Katritzky, A. R., 2011. *Heterocycles in Life and Society An Introduction to Heterocyclic Chemistry, Biochemistry and Applications*. 2nd edition. John Wiley and Sons, Ltd. West Sussex. 36.
- Rapoport, B. I., Kedzierski, J. T., Sarpeshkar, R. A., 2012. Glucose fuel cell for implantable brain-machine interfaces. *PloS One*, **7**.
- Ren, X. F., Konaklieva, M. I., Shi, H., Dickey, S., Lim, D. V., Gonzalez, J., Turos, E., 1998. Studies on nonconventionally fused bicyclic  $\beta$ -lactams. *Journal of Organic Chemistry*, **63** (24): 8898-8917.
- Ren, Z., Cao, W., Tong, W., 2002. The Knoevenagel condensation reaction of aromatic aldehydes with malononitrile by grinding in the absence of solvents and catalysts. *Synthetic Communications*, **32** (22): 3475-3479.
- Roberts, T. C., Smith, P. A., Cirz, R. T., Romesberg, F. E., 2007. Structural and initial biological analysis of synthetic arylomycin A2. *Journal of the American Chemical Society*, **129** (51): 15830-15838.
- Robinson, B., 1969. Studies on the Fischer indole synthesis. *Chemical Reviews*, **69** (2): 227-250.
- S. Thomas., M. Zalbowitz, Fuel Cells - GreenPower, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, [Online]. Available: <http://education.lanl.gov/resources/fuelcells>. Erişim Tarihi: 22.06.2021.

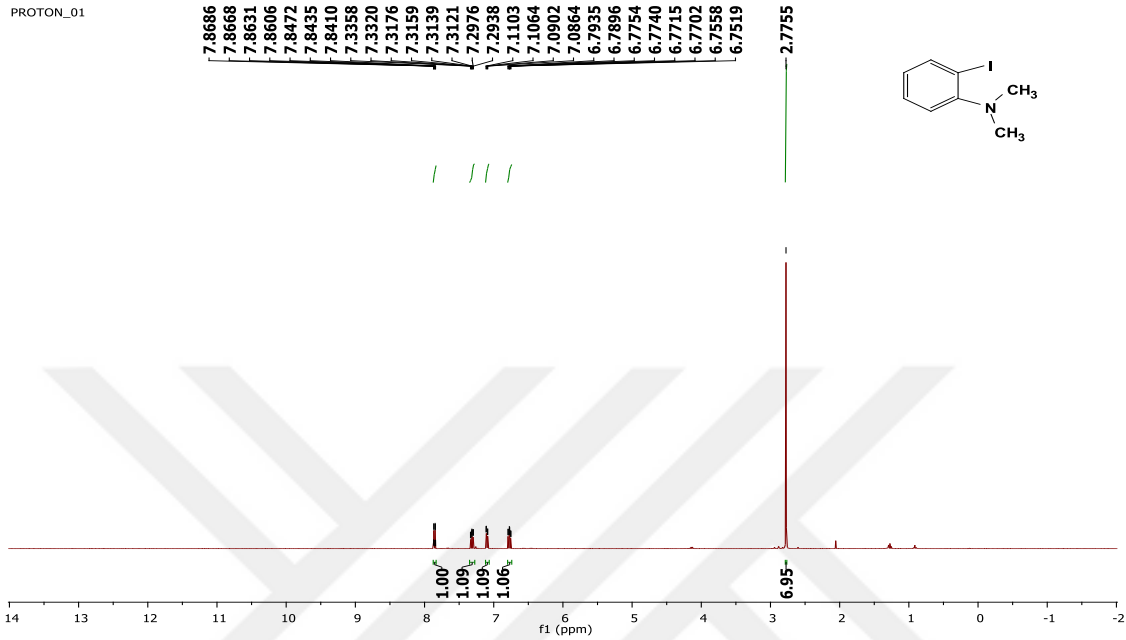
- Sahin, O., Kivrak, H., Kivrak, A., Kazici, H.C., Alal, O., Atbas, D. 2017. Facile and rapid synthesis of microwave assisted Pd nanoparticles as non-enzymatic hydrogen peroxide sensor, *International Journal of Electrochemical Science*, **12**: 762-9.
- Sahin, O., Kivrak, H., 2013. A comparative study of electrochemical methods on PteRu DMFC anode catalysts: the effect of Ru addition. *International Journal of Hydrogen Energy*: 901-909.
- Sajjadifar, S., Vahedi, H., Massoudi, A., Louie, O., 2010. New 3H-indole synthesis by Fischer's method. Part I. *Molecules*, **15** (4): 2491-2498.
- Sammes, N. M., Boersma, R., 2000. Small-Scale Fuel Cells for Residential Use. *Journal of Power Sources*, **86**, 98-110.
- Schulz, T., Färber, C., Leibold, M., Bruhn, C., Prochnow, P., Bandow, J. E., Schneider, T., Porsch, T., Holthausen, M. C., Siemeling, U., 2014. Diastereoselective synthesis of a bicyclic  $\beta$ -lactam with penicillin G-like spectrum of activity by carbonylation of an acyclic diaminocarben. *Chemical Communications*, **50** (18): 2341-2343
- Shaikh, S., Shaikh, N., Zamir, M., Salunke, S. D., Baseer, M. A., 2013. Synthesis of new 2-substituted phenyl-1H-indoles via Fischer indole reaction. *Chemical Science and Transactions*, **2** (2): 584-588.
- Sharma, V., Kumar, P., Pathak, D., 2010. Biological importance of the indole nucleus in recent years. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **47** (3): 491-502.
- Shelke, G. M., 2016. *Development of Synthetic Methods for Selected IndoleBased Heterocyclic Compounds from Indole, Isatin and Indoline-2-thione* (Doctoral thesis dissertation). Birla institute of technology and science pilani.
- Singh, T. P., Singh, O. M., 2018. Recent progress in biological activities of indole and indole alkaloids. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, **18** (1): 9-25(17).
- Sinha, D., Tiwari, A. K., Singh, S., Shukla, G., Mishra, P., Chandra, H., Mishra, A. K., 2008. Synthesis, characterization and biological activity of schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **43** (1): 160-165.
- Sniady, A., Wheeler, K. A., Dembinski, R., 2005. 5-Endo-dig electrophilic cyclization of 1,4-disubstituted but-3-yn-1-ones: regiocontrolled synthesis of 2,5-disubstituted 3-bromo- and 3-iodofurans. *Organic Letters*, **7** (9): 1769-72
- Song, B. Y., Li, Y. S., He, Y. L., Cheng, Z. D., 2014. Anode structure design for the high-performance anion-exchange membrane direct glucose fuel cell. *Energy Procedia*, **61**: 2118-2122.
- Sravanthi, T. V., Manju, S. L., 2016. Indoles-A promising scaffold for drug development. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **91**: 1-10.
- Taylor, R. J., Unsworth, W. P., Coulthard, G., Kitsiou, C., 2014. Direct imine acylation for molecular diversity in heterocyclic synthesis. *The Journal of Organic Chemistry*, **79** (3): 1368-1376.
- Ulas, B., Caglar, A., Sahin, O., Kivrak, H., 2018. Composition dependent activity of PdAgNi alloy catalysts for formic acid electrooxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **532**: 47-57.
- Vanguru, M., Merugu, R., Garimella, S., Laxminarayana, E., 2018. A review on the synthetic methodologies of chromones. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, **11** (12): 9-16.
- Waldo, J. P., Larock, R. C., 2005. Synthesis of isoxazoles via electrophilic cyclization. *Org Lett*, **7**: 5203-5.

- Waldo, J. P., Larock, R. C., 2007. The synthesis of highly substituted isoxazoles by electrophilic cyclization: an efficient synthesis of valdecoxib. *The Journal of Organic Chemistry*, **72** (25): 9643-9647
- Wang, R., Mo, S., Lu, Y., Shen, Z., 2011. Domino sonogashira coupling/cyclization reaction catalyzed by copper and ppb levels of palladium: A concise route to indoles and benzo[b]furans. *Advanced Synthesis and Catalysis*, **353** (5): 713-718.
- Wang, Z. 2009. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents 3 Volume Set*. 1st edition. Wiley-interscience, London. 30
- Williams, M. C., 2001. *Fuel cells and the world energy future*. Proc. IEEE/PES Summer Meeting, vol.1, Vancouver, Canada, July 15- 19, pp.725.
- Worlikar, S. A., Kesharwani, T., Yao, T., Larock, R. C., 2007. Synthesis of 3,4-disubstituted 2H-benzopyrans through C-C bond formation via electrophilic cyclization. *Journal of Organic Chemistry*, **72** (4): 1347-1353.
- Wu, X. F., Anbarasan, P., Neumann, H., Beller, M., 2010. From noble metal to nobel prize: Palladium-catalyzed coupling reactions as key methods in organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **49** (48): 9047-9050.
- Yan, L., Brouzgou, A., Meng, Y., Xiao, M., Tsiakaras, P., Song, S., 2014. Efficient and poison-tolerant Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>/C binary electrocatalysts for glucose electrooxidation in alkaline medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, **150-151**: 268-274
- Yang, F., Forrest, S. R., 2018. Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells. *ACS Nano*, **2**: 1022-32
- Yang, Y. L., Liu, X. H., Hao, M. Q., Zhang, P. P., 2015. Performance of a low-cost direct glucose fuel cell with an anion-exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**: 10979-84
- Yao, T., Larock, R. C., 2003. Synthesis of isocoumarins and alpha-pyrone via electrophilic cyclization. *Journal of Organic Chemistry*, **68** (15): 5936-5942.
- Yao, T., Larock, R. C., 2005. Regio- and stereoselective synthesis of isoindolin-1-ones via electrophilic cyclization. *The Journal of Organic Chemistry*, **74** (4): 1432- 1437.
- Yao, T., Yue, D., Larock, R., 2005. An efficient synthesis of coumestrol and coumestans by iodocyclization and Pd-catalyzed intramolecular lactonization. *Journal of Organic Chemistry*, **70** (24): 9985-9989
- Yue, D., Della Cá, N., Larock, R. C., 2006. Syntheses of isochromenes and naphthalenes by electrophilic cyclization of acetylenic arenecarboxaldehydes. *Journal of Organic Chemistry*, **71** (9): 3381-3388.
- Yue, D., Larock, R. C., 2004. Synthesis of 3-iodoindoles by electrophilic cyclization of N, N-dialkyl-2-(1-alkynyl) anilines. *Organic Letters*, **6** (6): 1037-1040.
- Yue, D., Yao, T., Larock, R. C., 2005. Synthesis of 2, 3-disubstituted benzo[b]furans by the palladium-catalyzed coupling of o-iodoanisoles and terminal alkynes, followed by electrophilic cyclization. *Journal of Organic Chemistry*, **70** (25): 10292-10296.
- Yue, D., Yao, T., Larock, R. C., 2006. Synthesis of 3-iodoindoles by the Pd/Cu- catalyzed coupling of N,N-dialkyl-2-iodoanilines and terminal acetylenes, followed by electrophilic cyclization. *The Journal of Organic Chemistry*, **71** (1): 62-69.
- Zanin, L. L., Jimenez, D. E., Fonseca, L. P., Porto, A. L. 2018. Knoevenagel condensation reactions of cyano malononitrile-derivatives under microwave radiation. *Current Organic Chemistry*, **22** (6): 519-532.
- Zhang, L., Demain, A. L., 2005. *Natural Products Drug Discovery and Therapeutic Medicine*. 1 st edition. Humana press Inc, Totowa. 3.

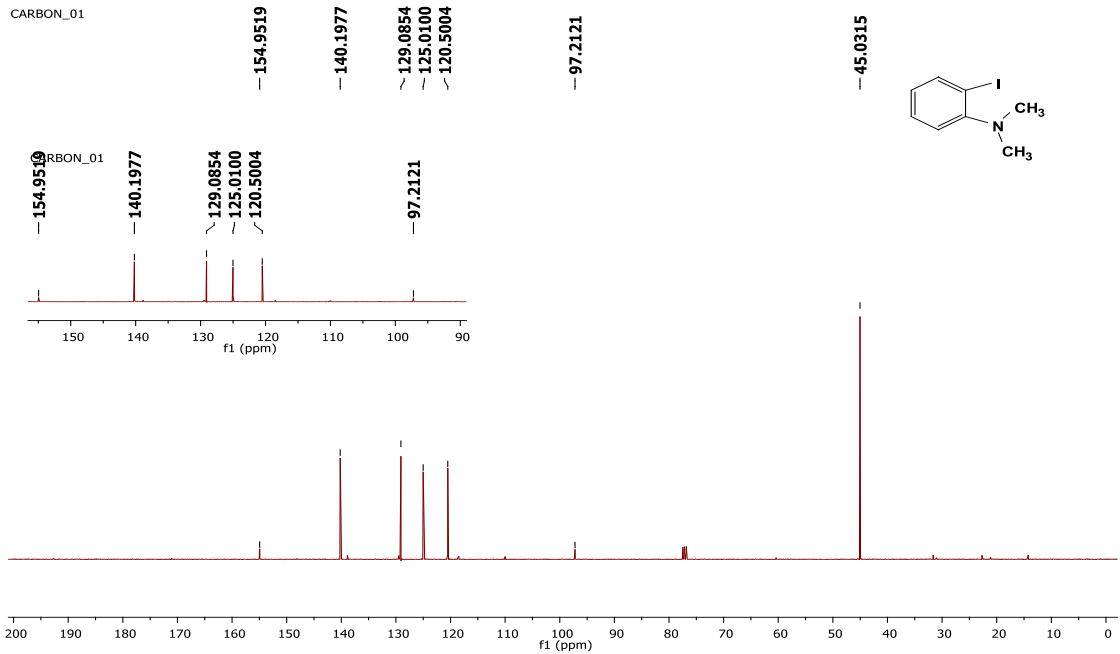
- Zhang, M. Z., Chen, Q., Yang, G. F., 2015. A review on recent developments of indole-containing antiviral agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **89**: 421-441.
- Zhang, X., Campo, M. A., Yao, T., Larock, R. C., 2005. Synthesis of substituted quinolines by electrophilic cyclization of N-(2-alkynyl) anilines. *Organic Letters*, **7** (5): 763-766.
- Zhang, X., Larock, R. C., 2005. Synthesis of spiro [4.5] trienones by intramolecular ipso-halocyclization of 4- (p-methoxyaryl)-1-alkynes. *Journal of the American Chemical Society*, **127** (35): 12230-12231.
- Zhou, C., Dubrovsky, A. V., Larock, R. C., 2006. Diversity-oriented synthesis of 3-iodochromones and heteroatom analogues via ICl-induced cyclization. *Journal of Organic Chemistry*, **71** (4): 1626-1632.
- Zora, M., Kivrak, A., 2011. Synthesis of pyrazoles via *cul*-mediated electrophilic cyclizations of alpha, beta-alkynic hydrazones. *Journal of Organic Chemistry*, **76**, 9379-9390.
- Zora, M., Kivrak, A., Kelgokmen, Y., 2014. A novel one-pot synthesis of ferrocenyl-substituted 1, 2, 4-oxadiazoles. *Journal of Organometallic Chemistry*, **759**: 67-73.
- Zora, M., Kivrak, A., Yazici, C., 2011. Synthesis of pyrazoles via electrophilic cyclization. *Journal of Organic Chemistry*, **76**: 6726-6742.



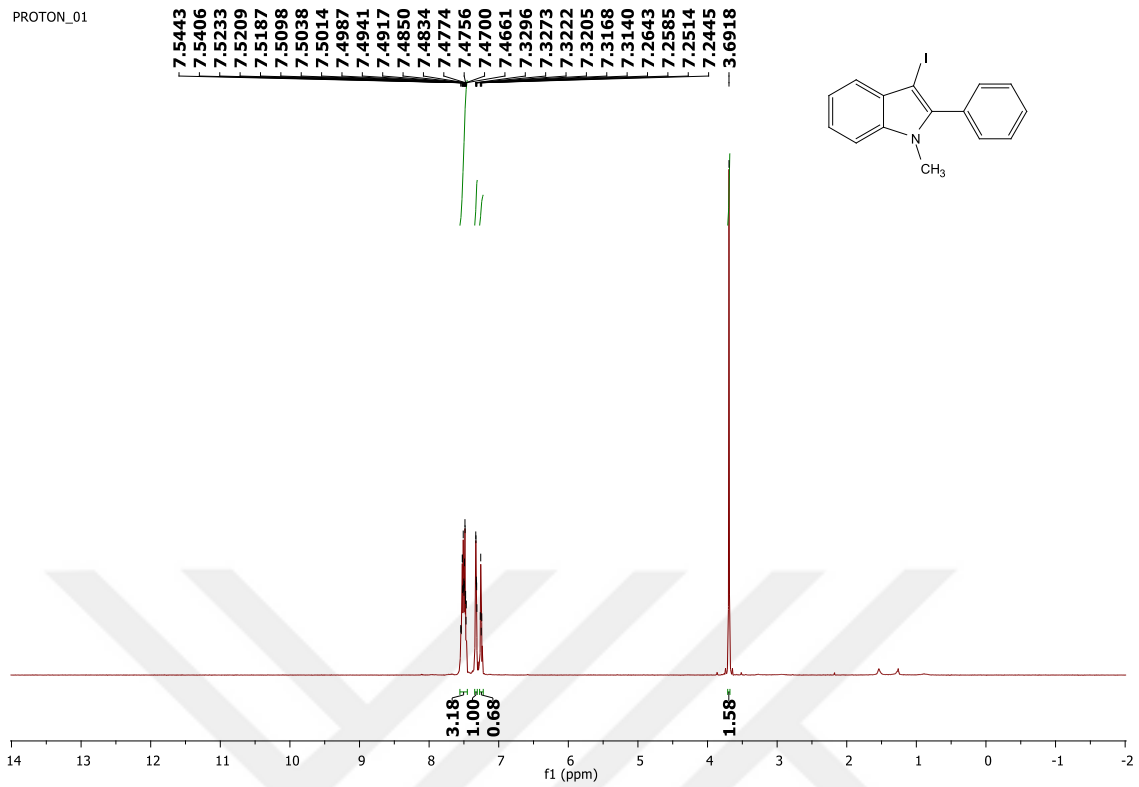
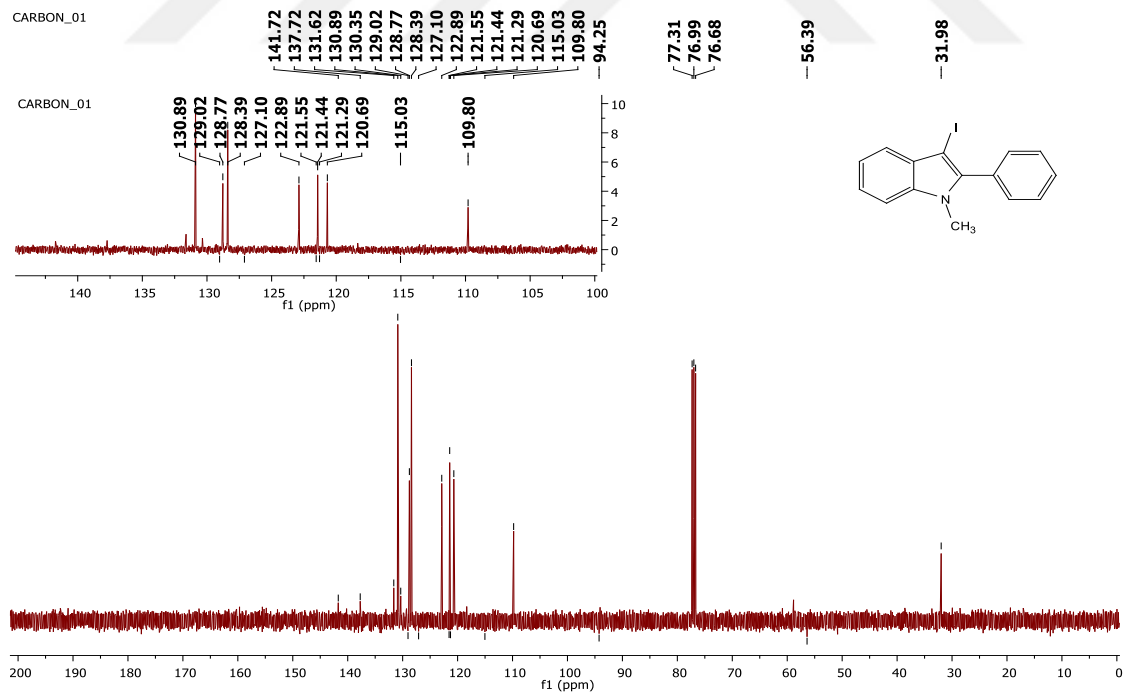
# EKLER

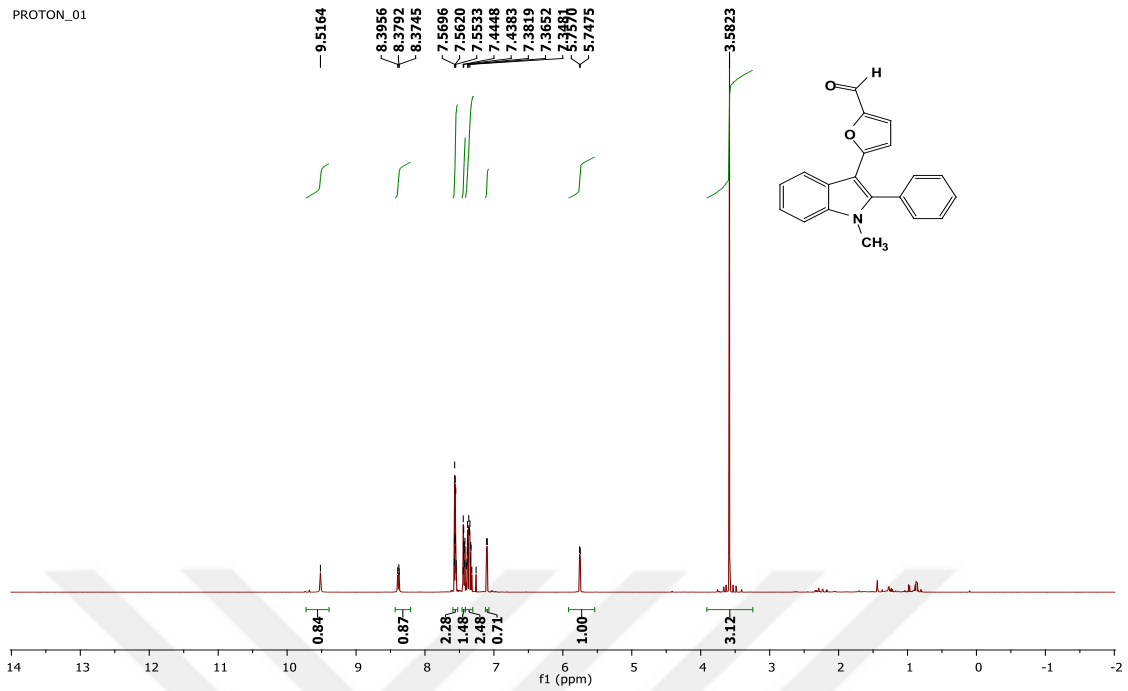


Ek 1. N, N-Dimetil-2-iyodoanilin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.

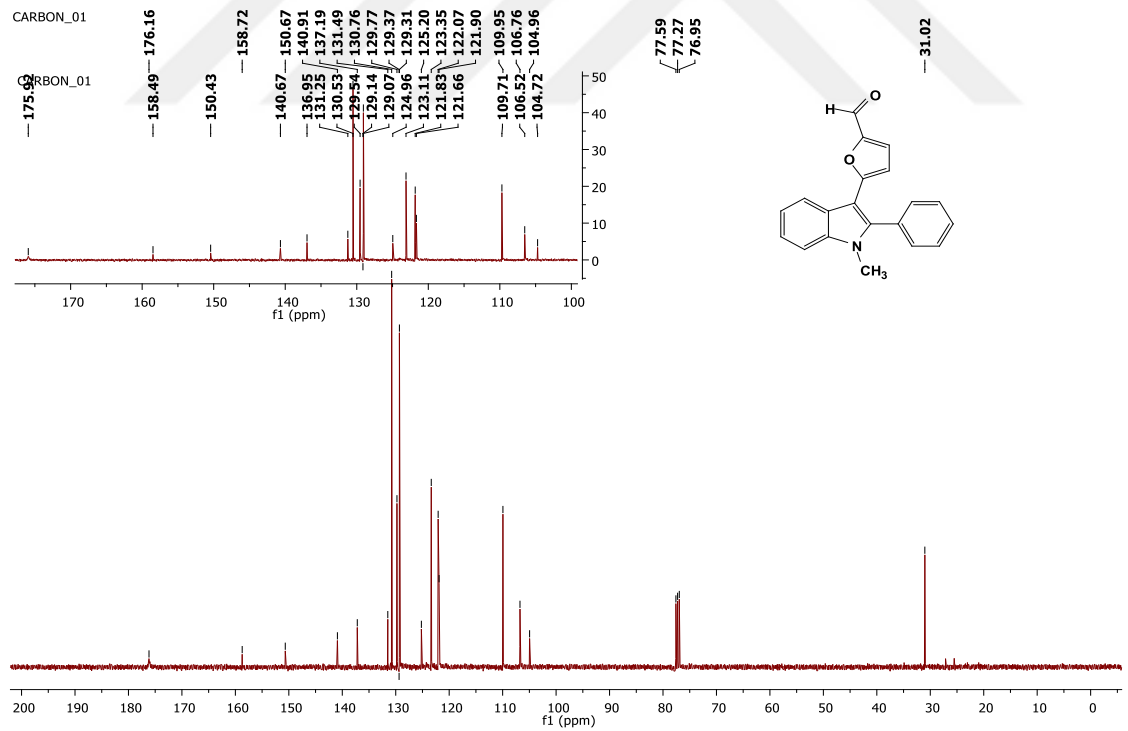


Ek 2. N, N-Dimetil-2-iyodoanilin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.

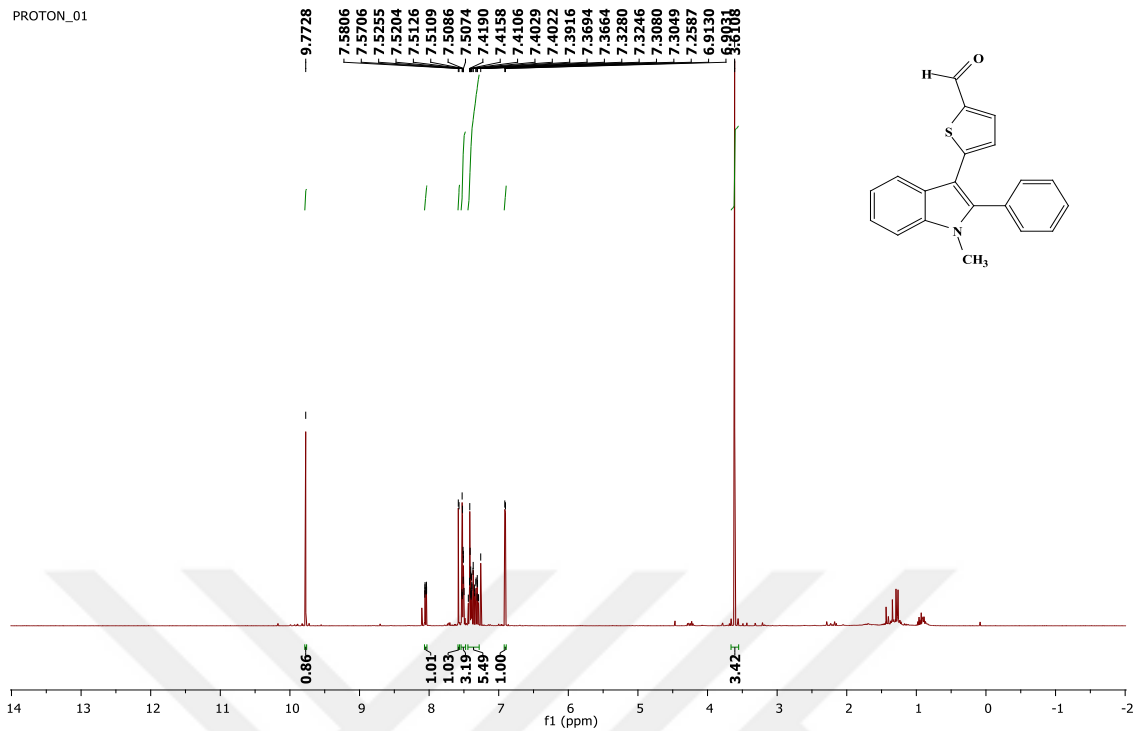
Ek 3. 3-İyodo-1-metil-2 fenil-1-H-indol  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.Ek 4. 3-İyodo -1-metil-2 fenil-1-H-indol  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.



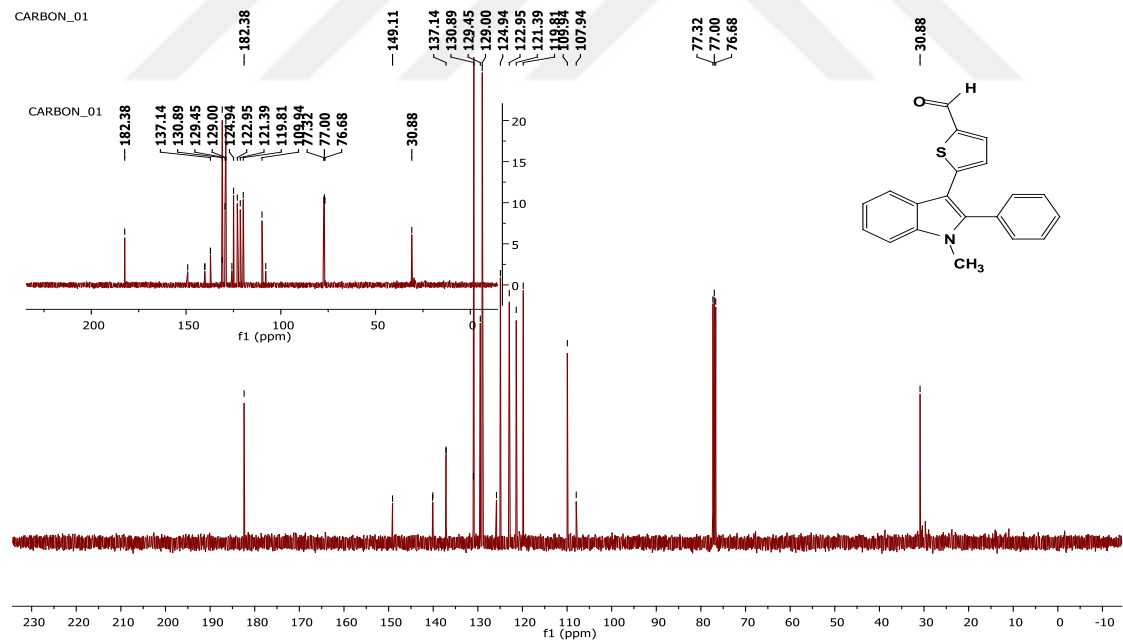
Ek 5. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



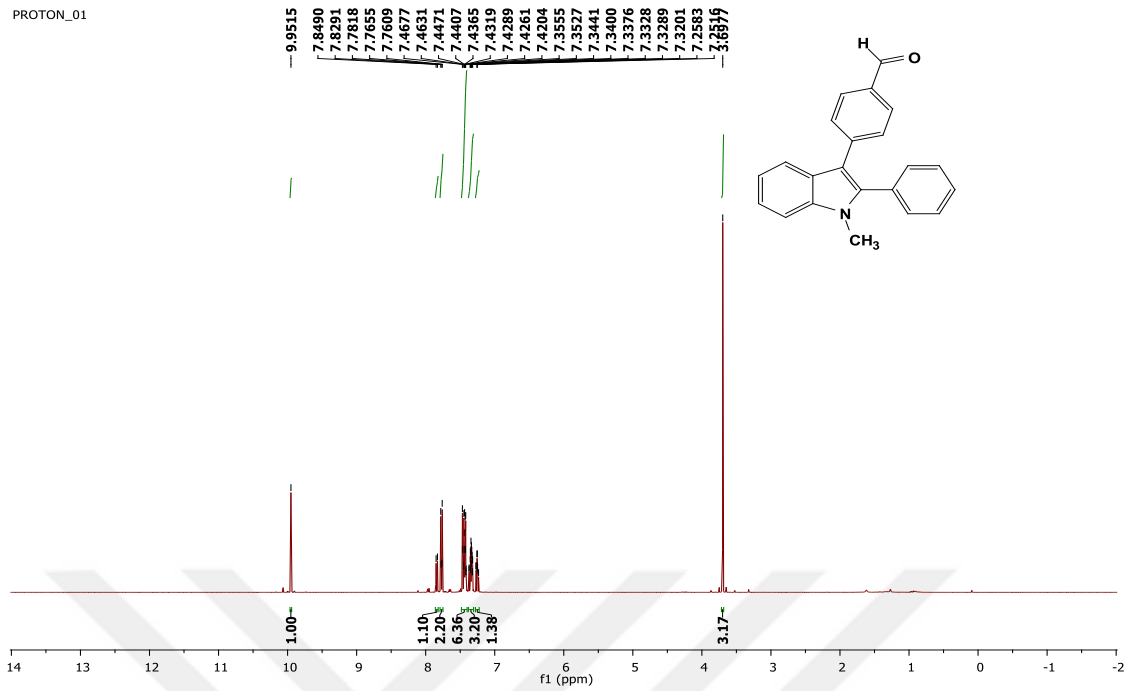
Ek 6. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.



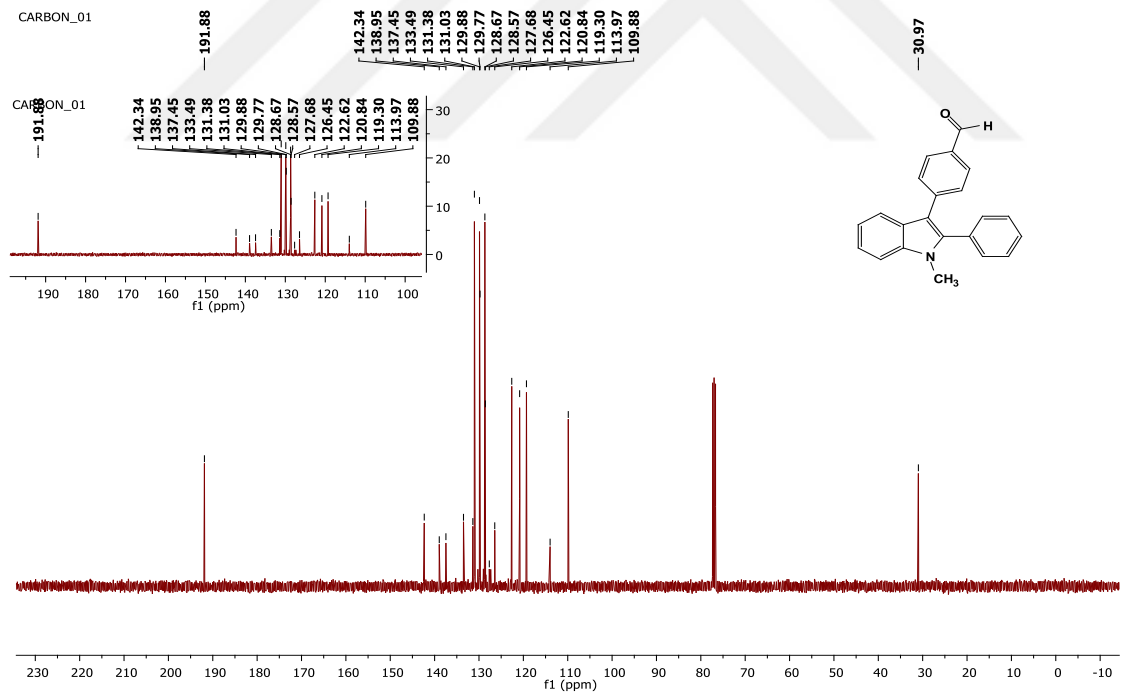
Ek 7. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



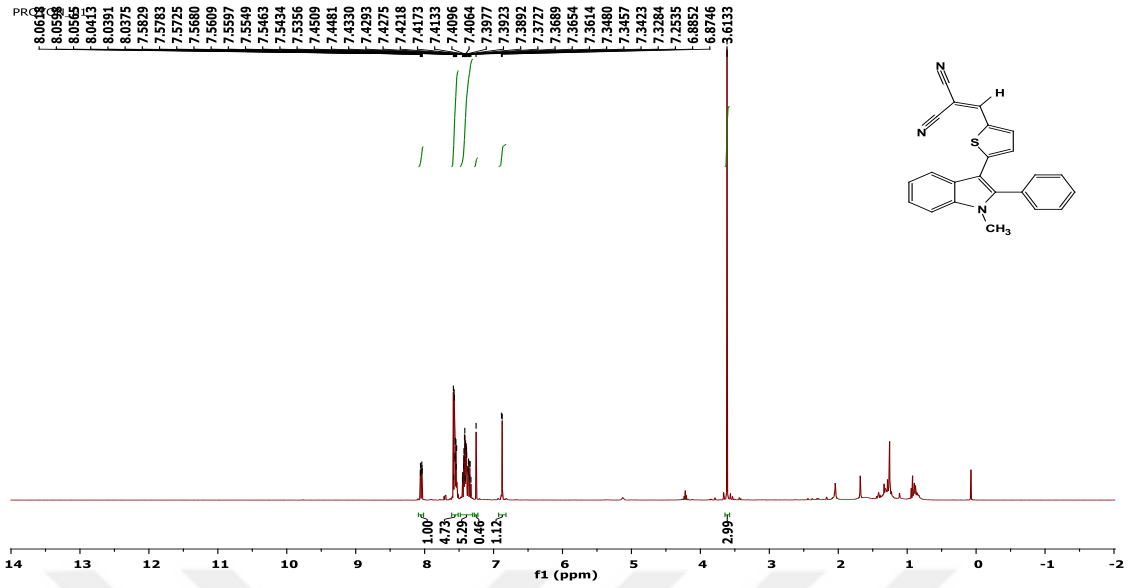
Ek 8. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.



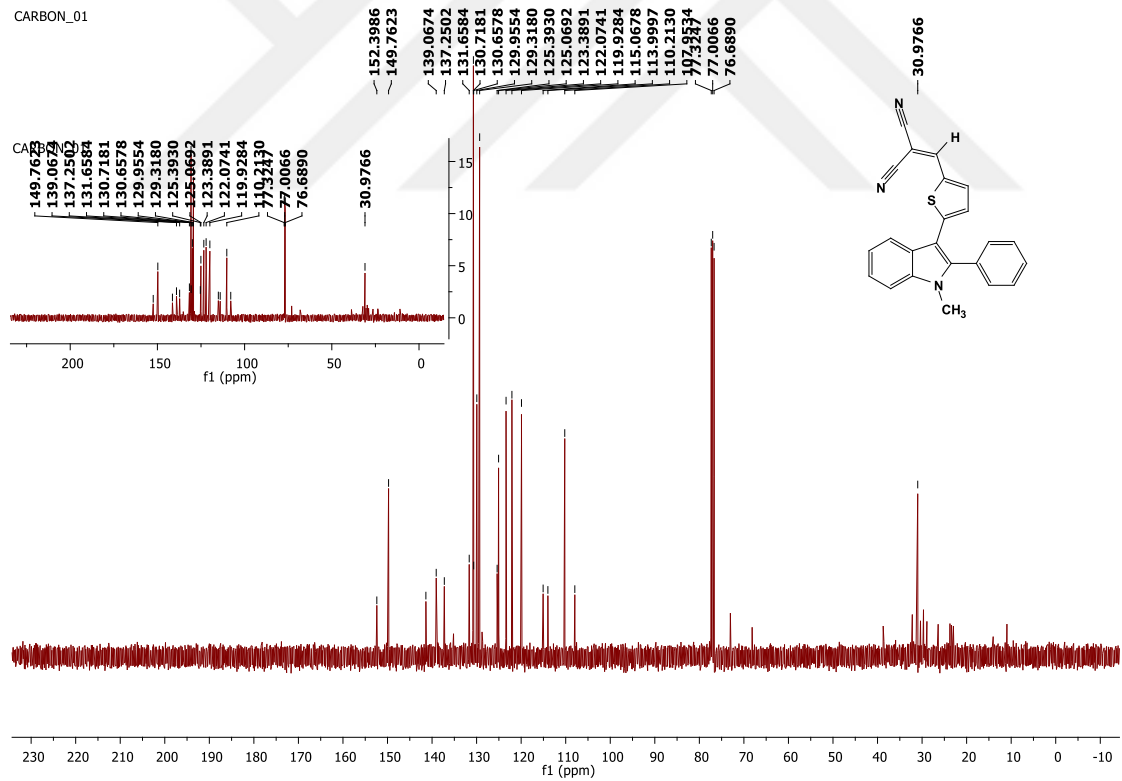
Ek 9. 4-(1-Metil-2-fenil-1H-İndol-3-il)-benzaldehit  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



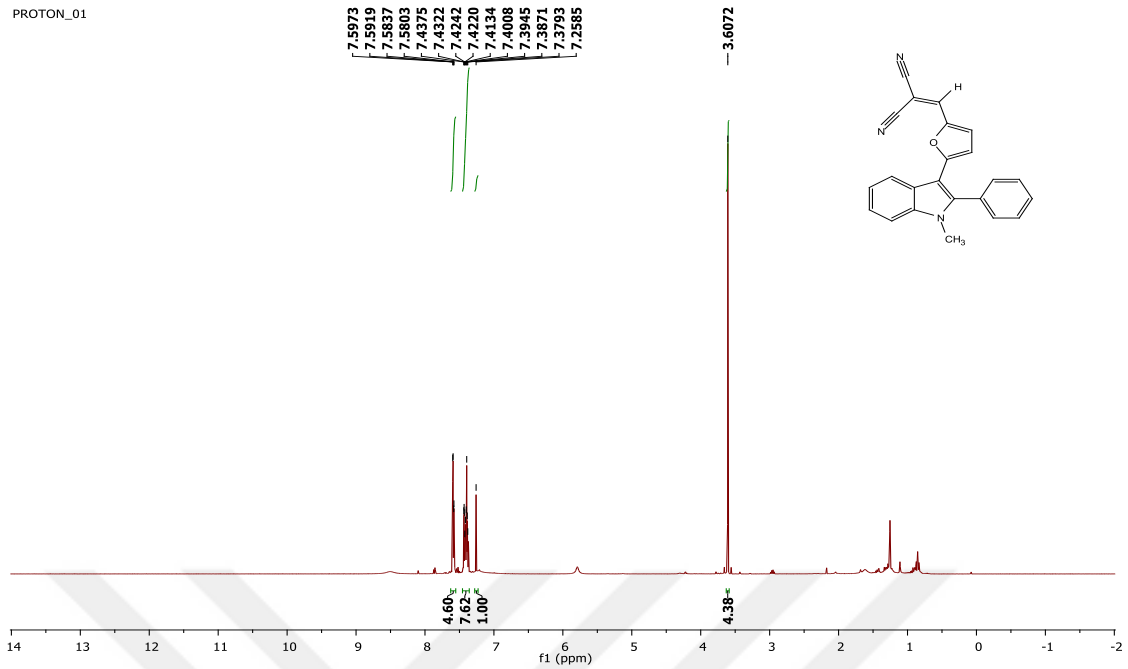
Ek 10. 4-(1-Metil-2-fenil-1H-İndol-3-il)-benzaldehit  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.



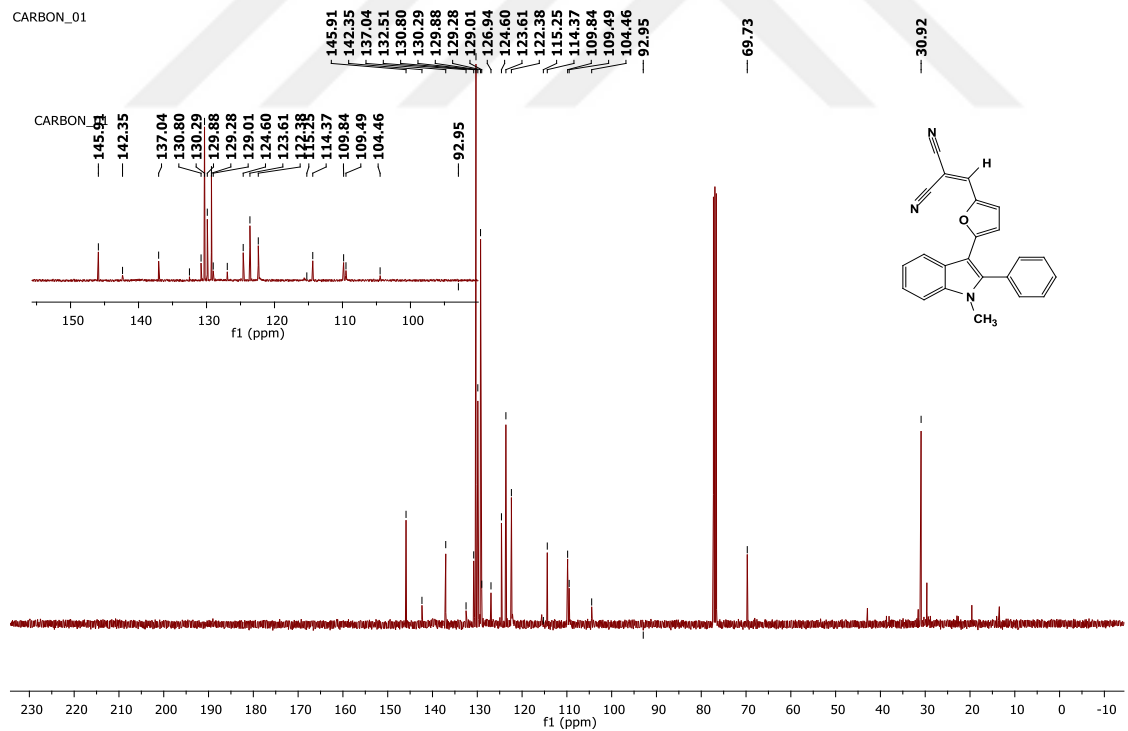
Ek 11. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril <sup>1</sup>H NMR Spektrumu.



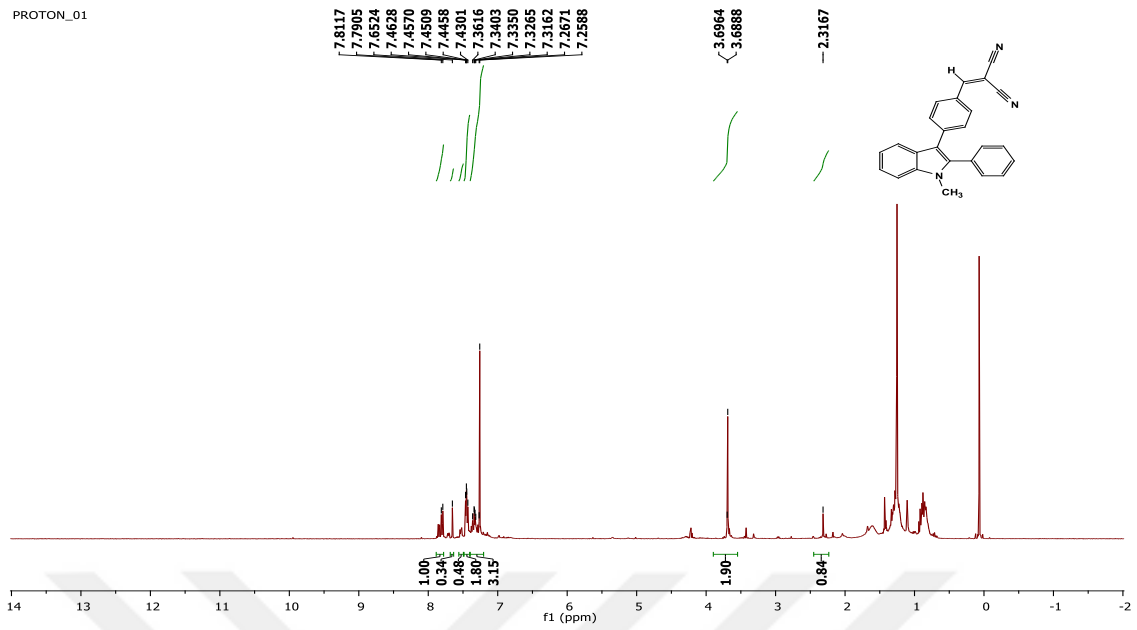
Ek 12.2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril <sup>13</sup>C NMR Spektrumu.



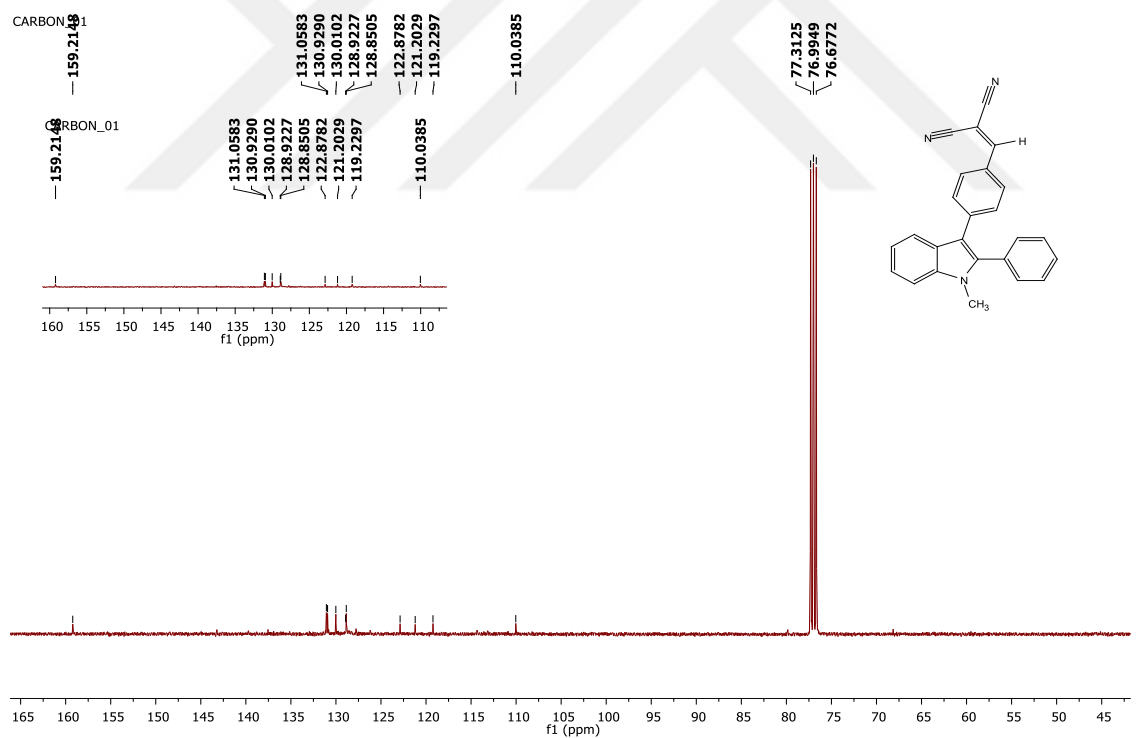
Ek 13. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metil) malonitril  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



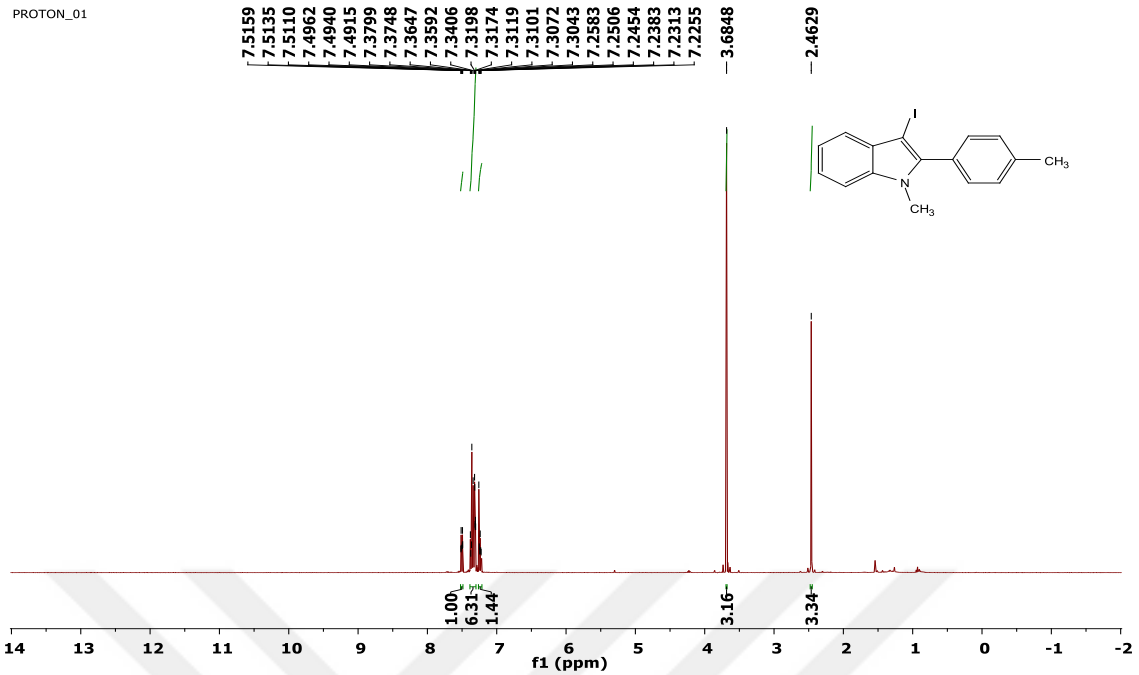
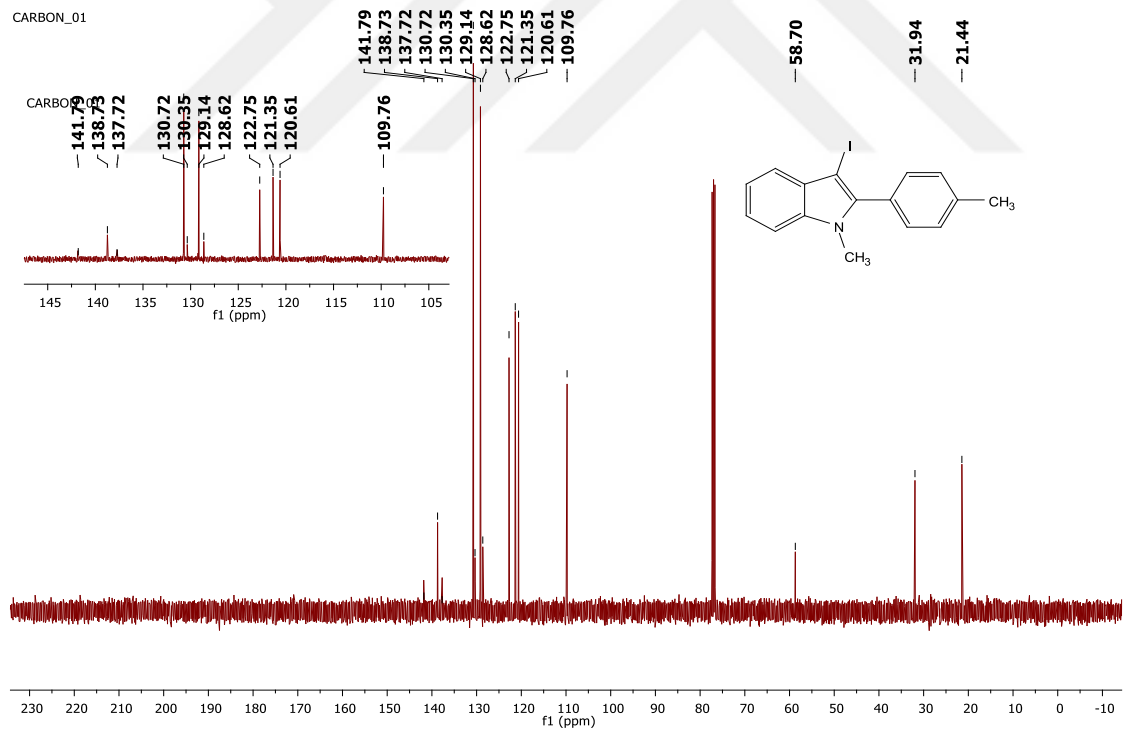
Ek 14. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metil) malonitril  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.

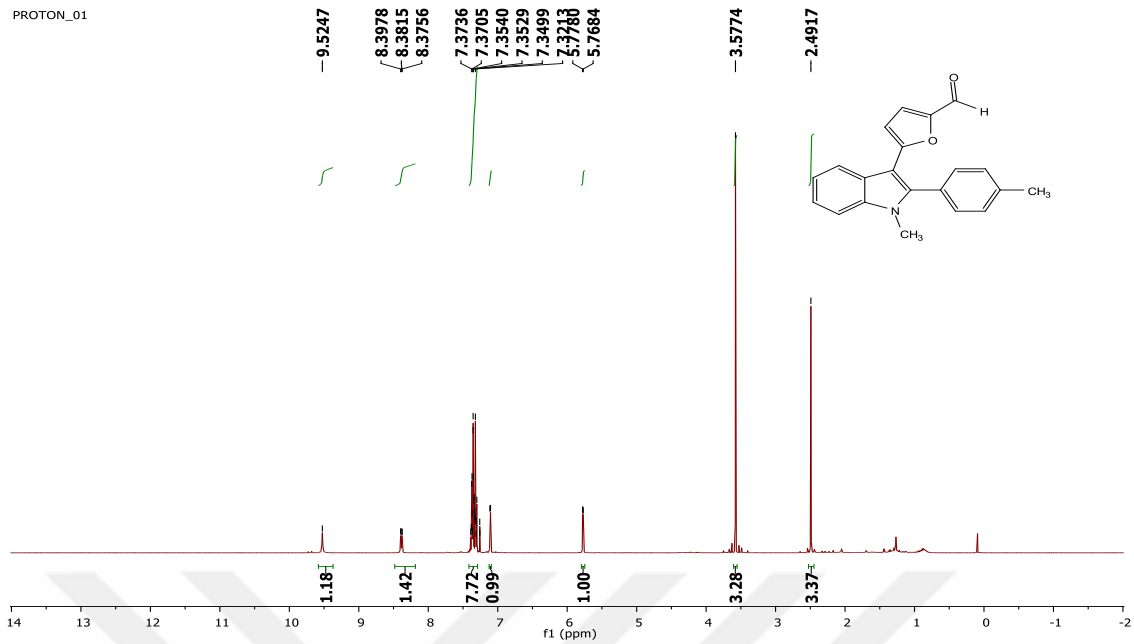


Ek 15. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) benziliden) malonitril  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.

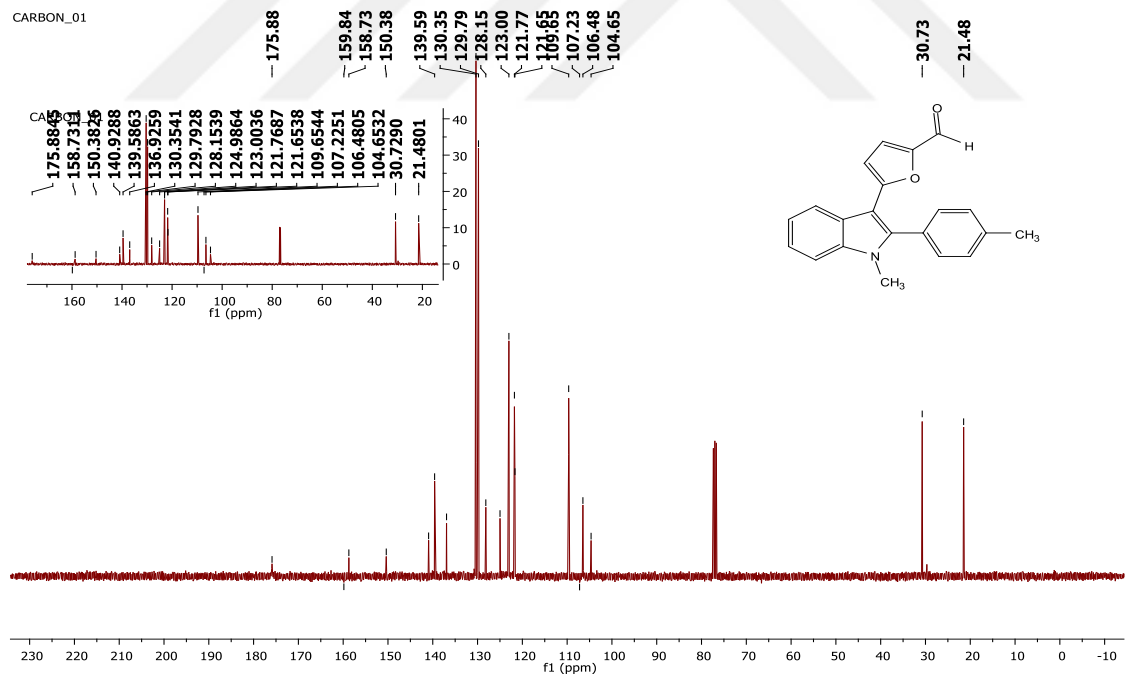


Ek 16. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) benziliden) malonitril  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.

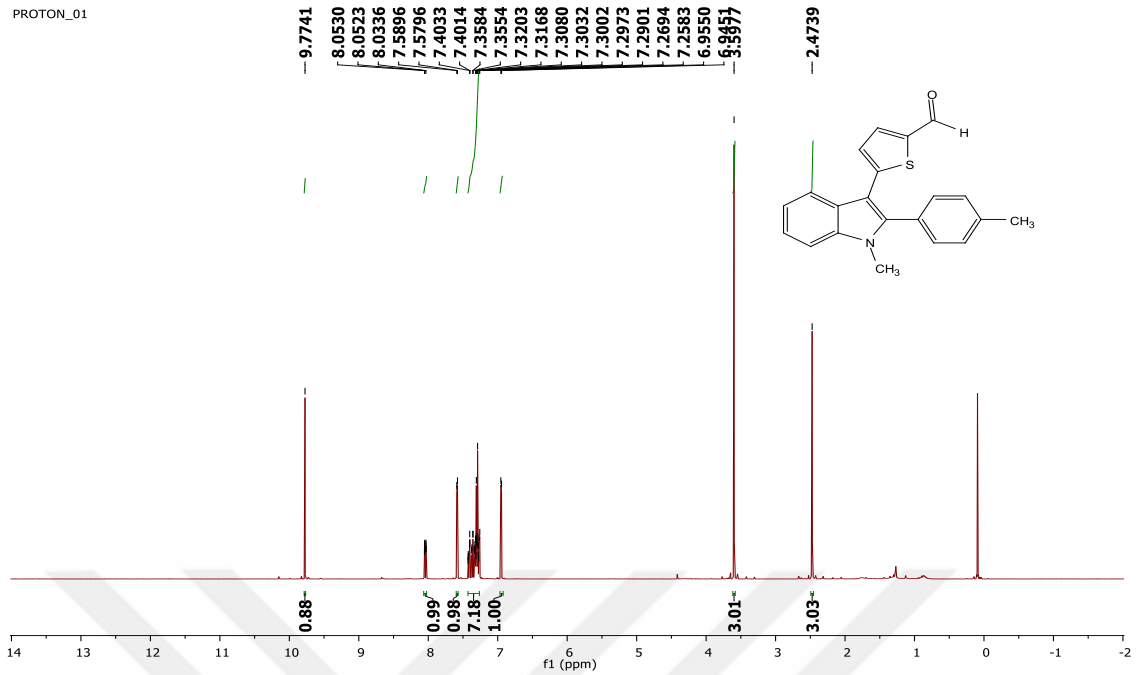
Ek 17. 3-İyodo -1-metil-2-(p-toli)-1H-indol  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.Ek 18. 3-İyodo -1-metil-2-(p-toli)-1H-indol  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.



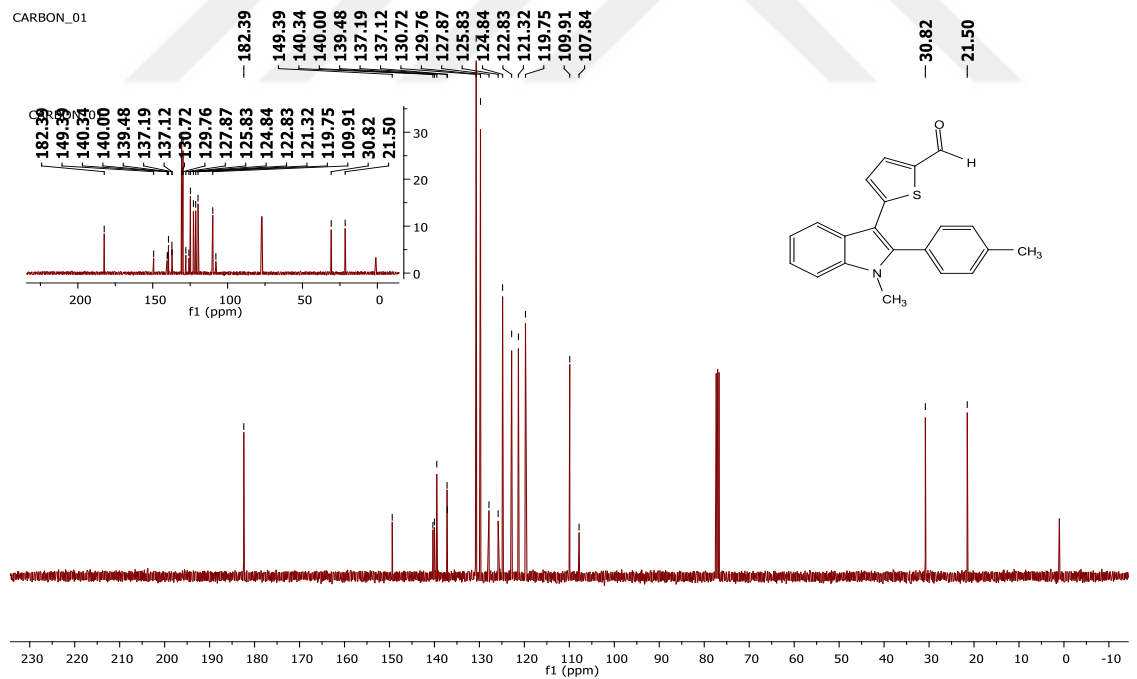
Ek 19. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



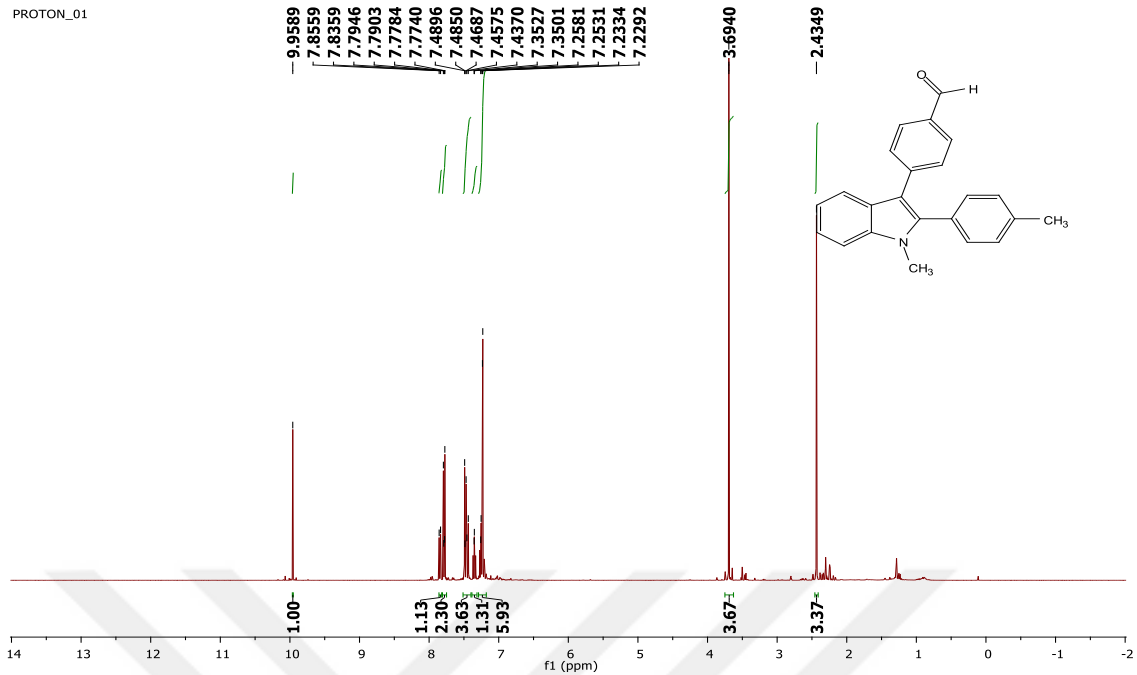
Ek 20. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.



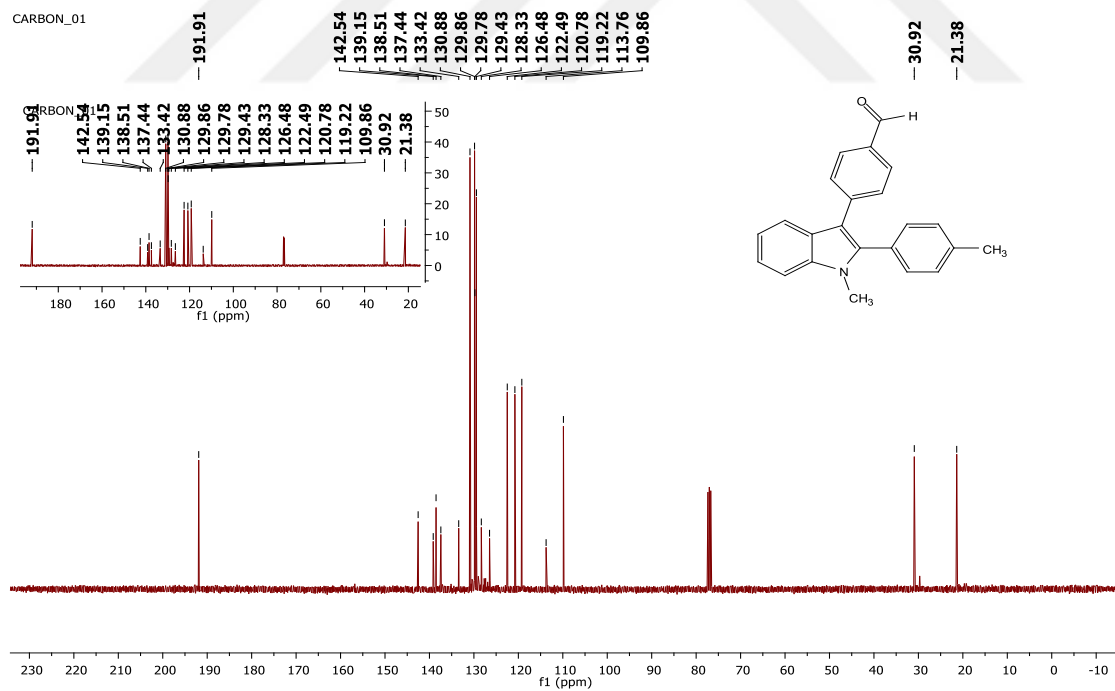
Ek 21. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



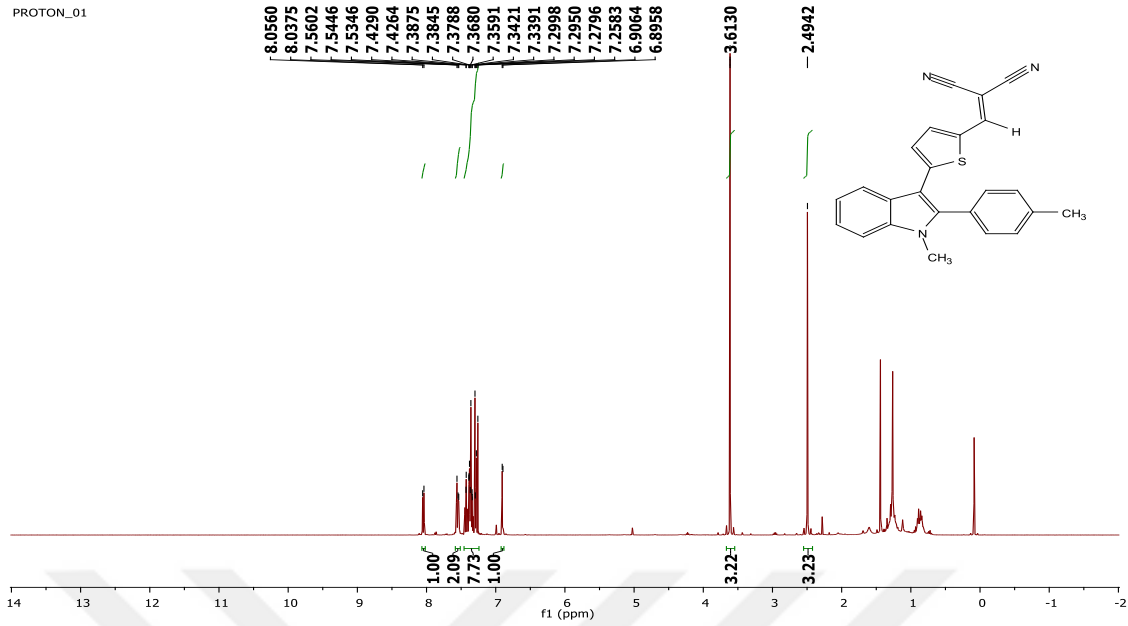
Ek 22. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.



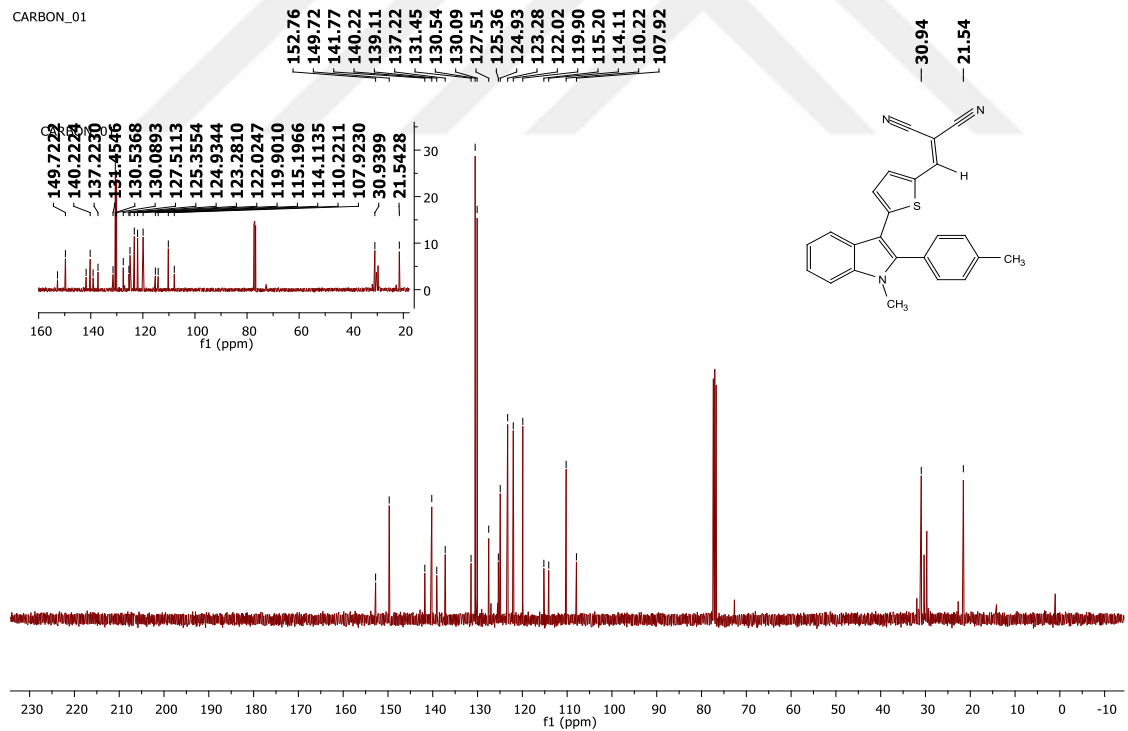
Ek 23. 4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-İndol-3-il)-benzaldehit  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



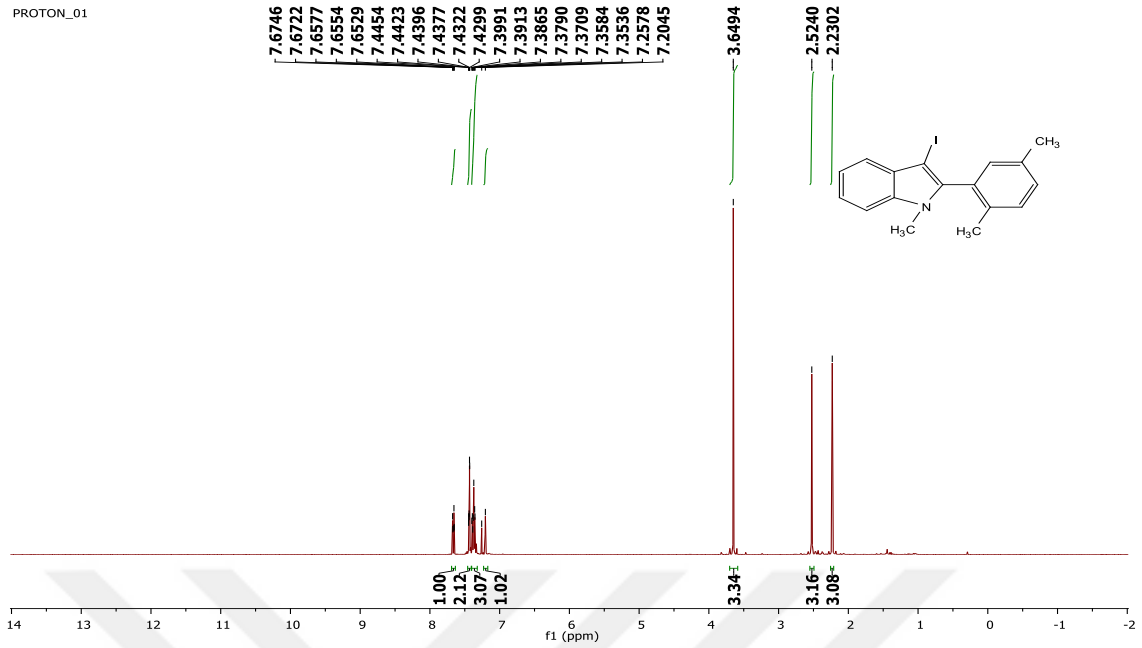
Ek 24. 4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-İndol-3-il)-benzaldehit  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.



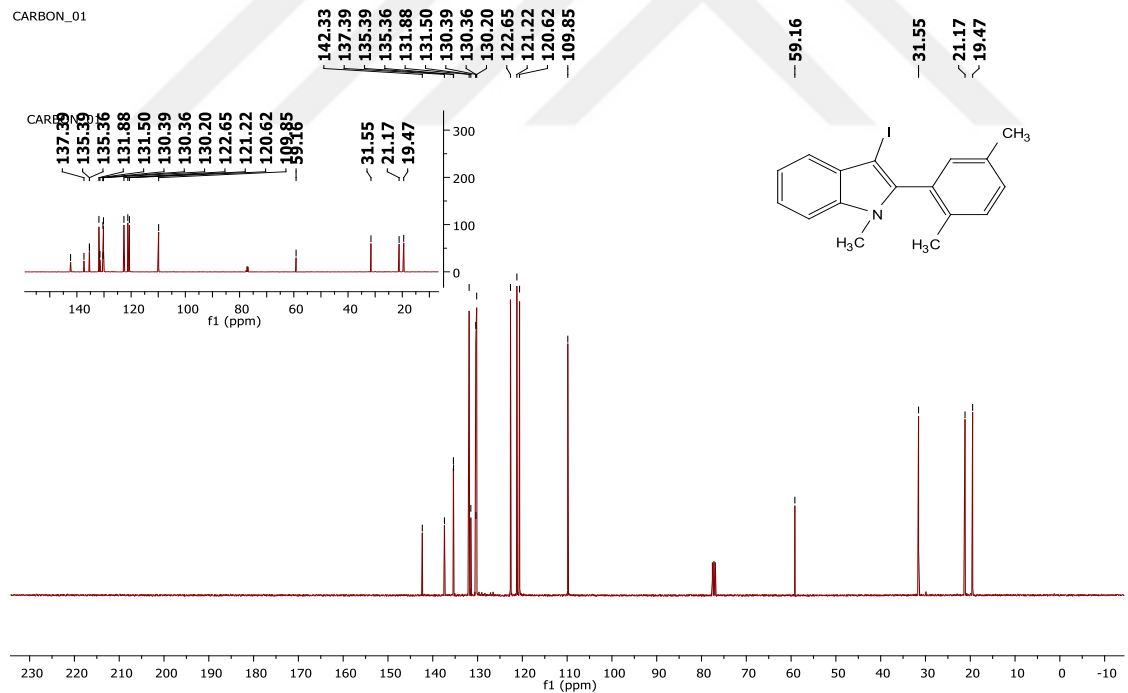
Ek 25. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



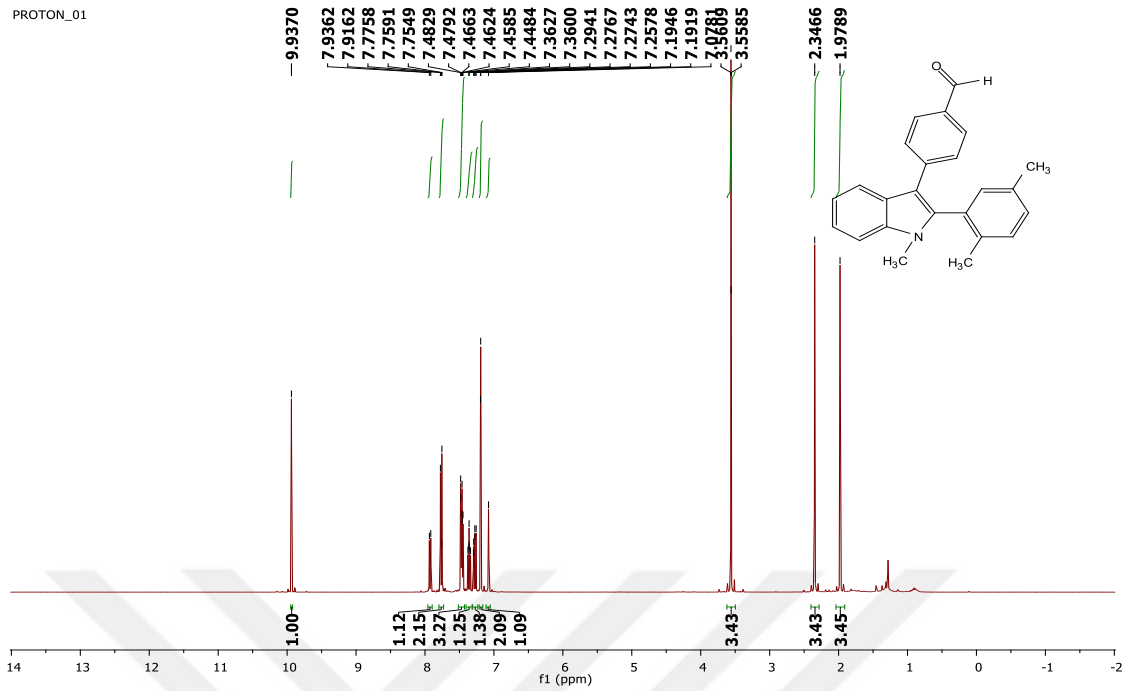
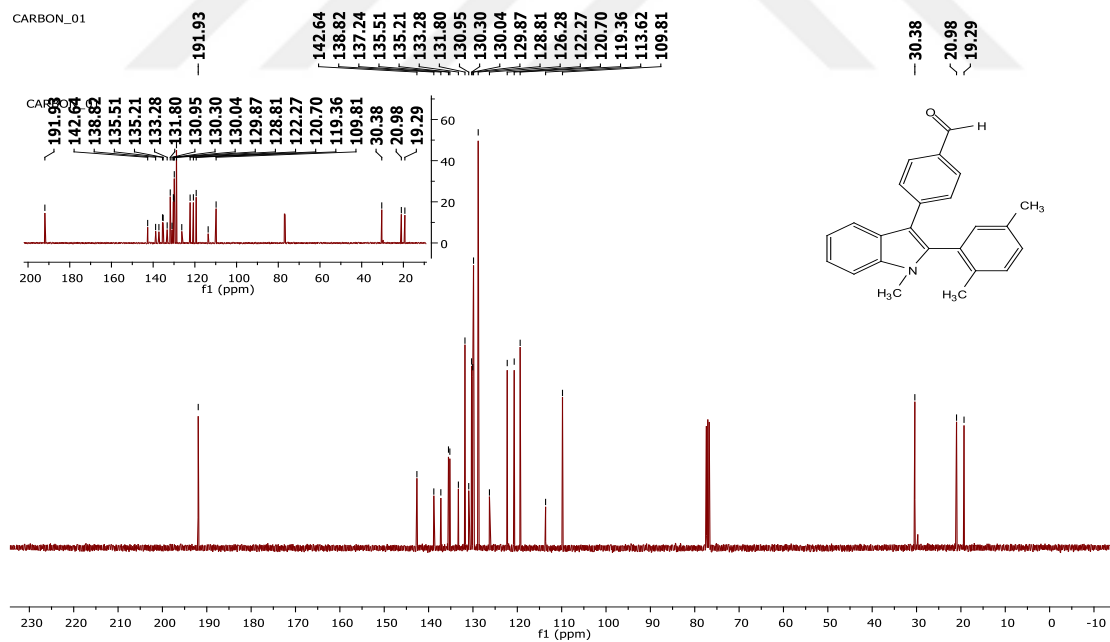
Ek 26. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.

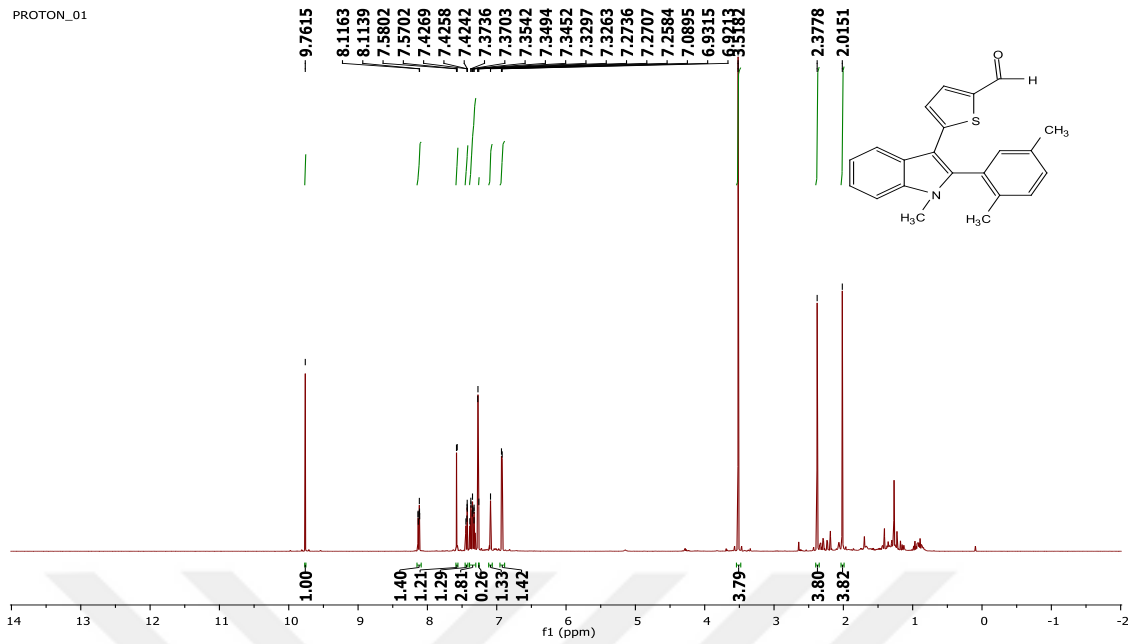


Ek 27. 2-(2, 5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indolün  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.

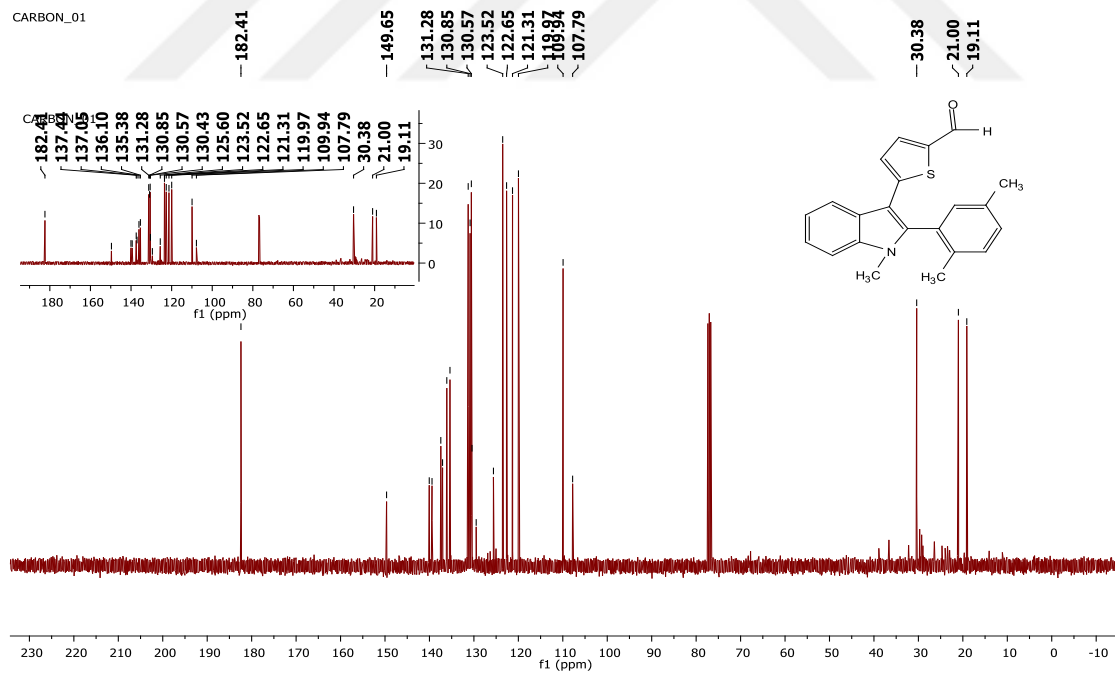


Ek 28. 2-(2, 5-Dimetilfenil)-3-iyodo-1-metil-1H-indolün  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.

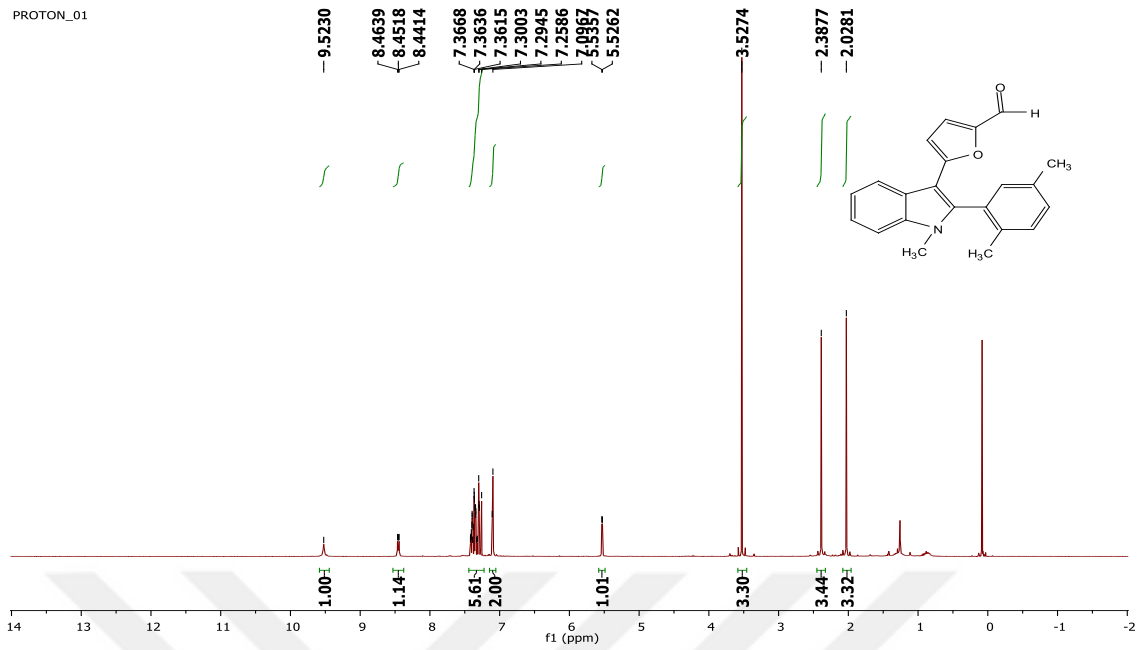
Ek 29. 4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.Ek 30. 4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.



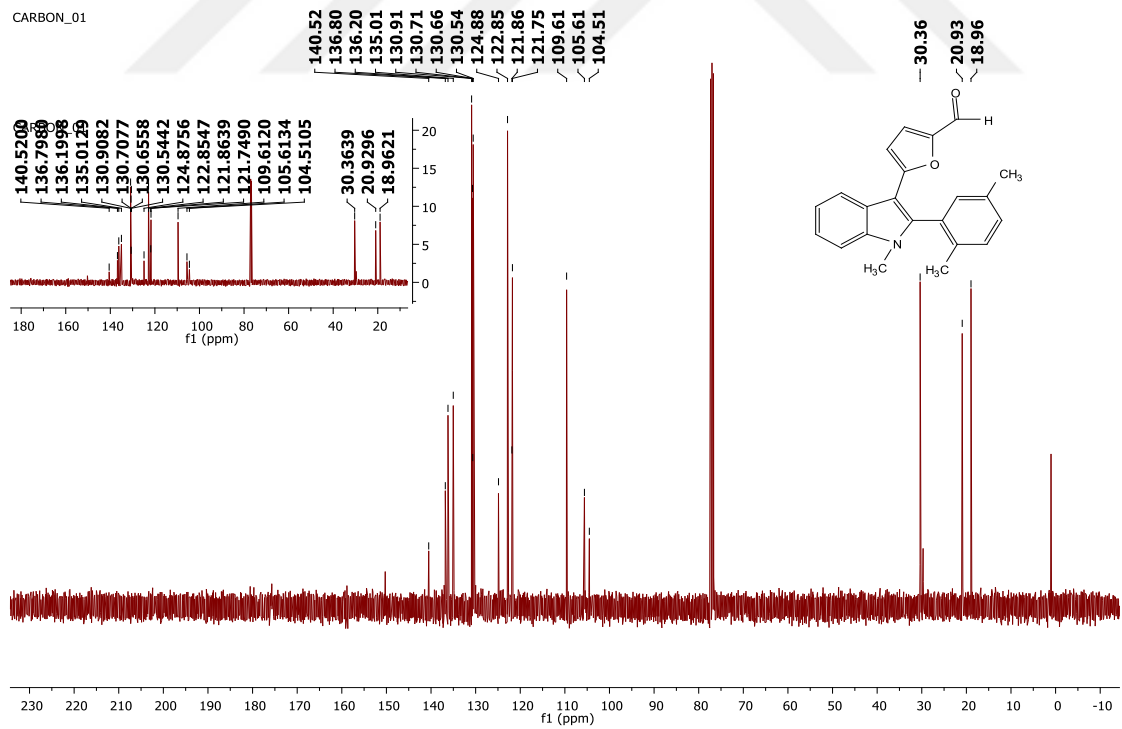
Ek 31. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



Ek 32. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.

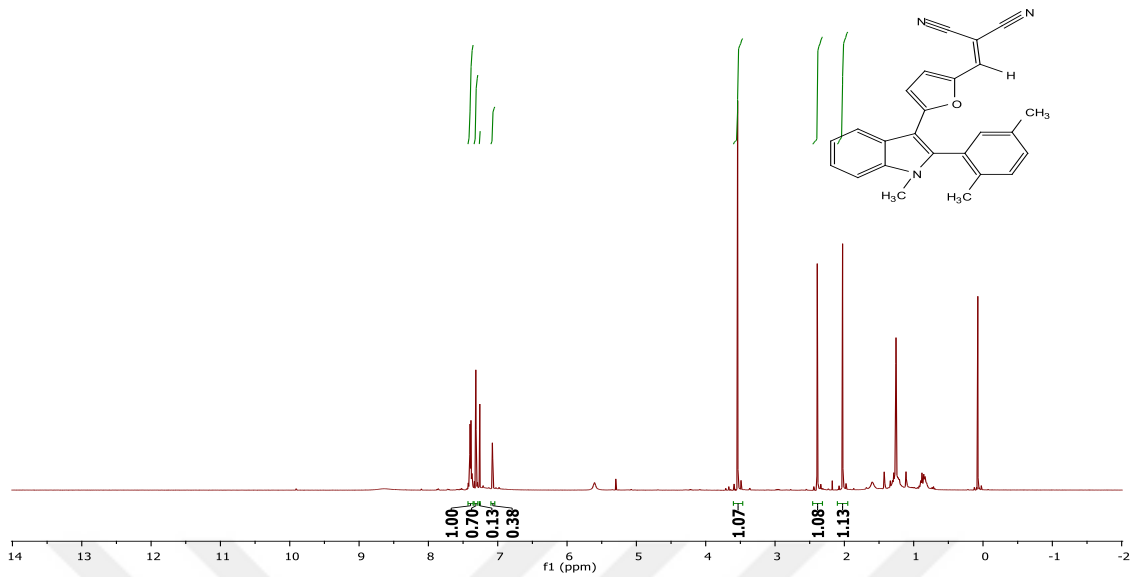


Ek 33. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.



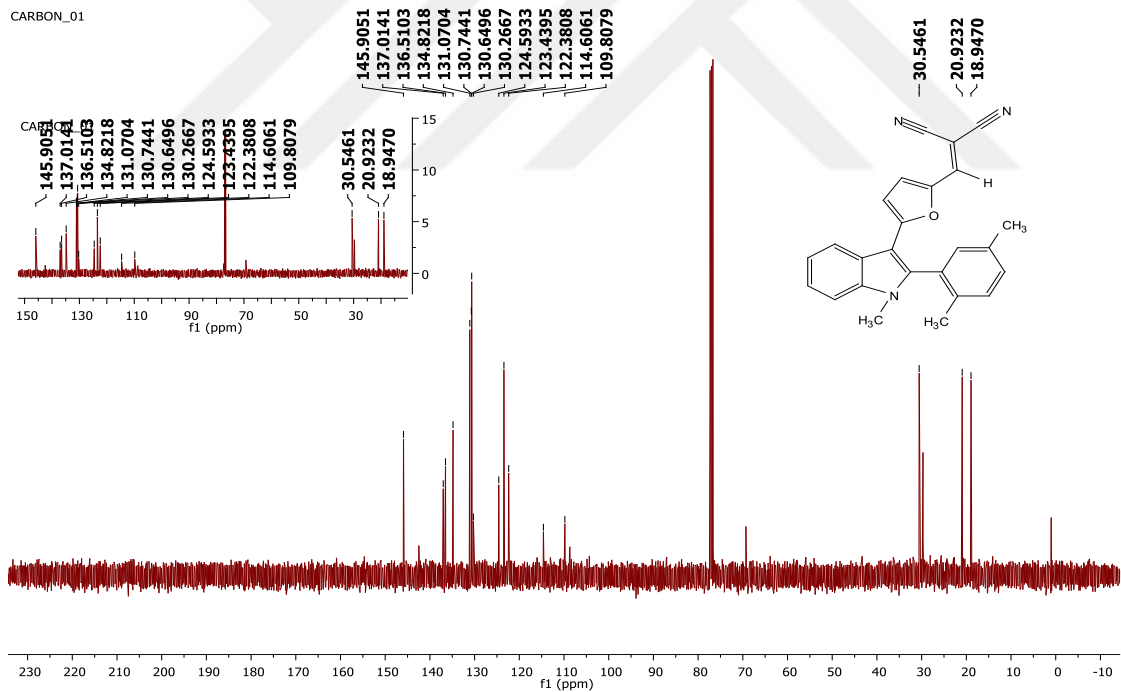
Ek 34. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.

PROTON\_01

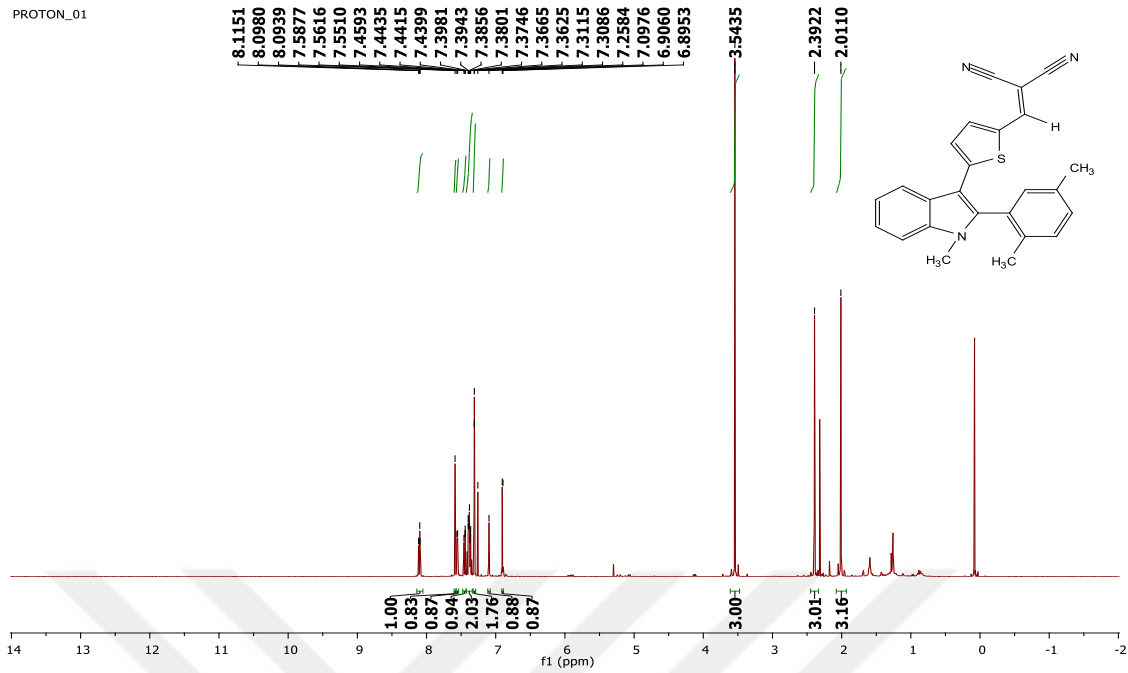


Ek 35. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril<sup>1</sup>H NMR Spektrumu.

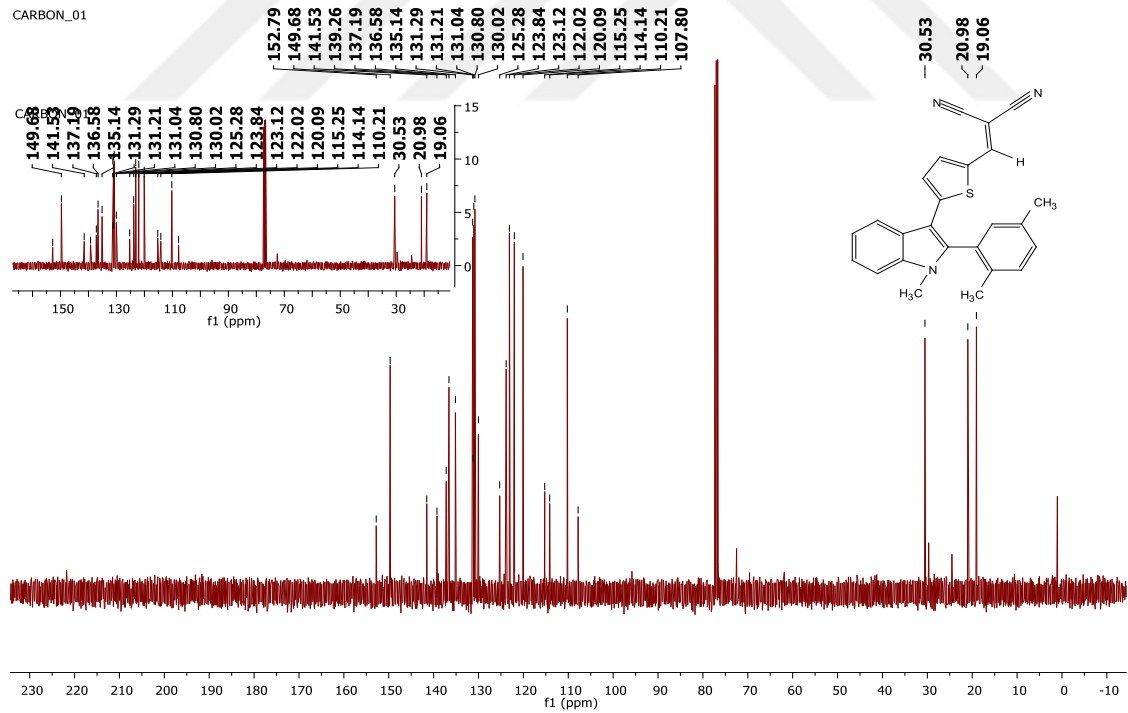
CARBON\_01



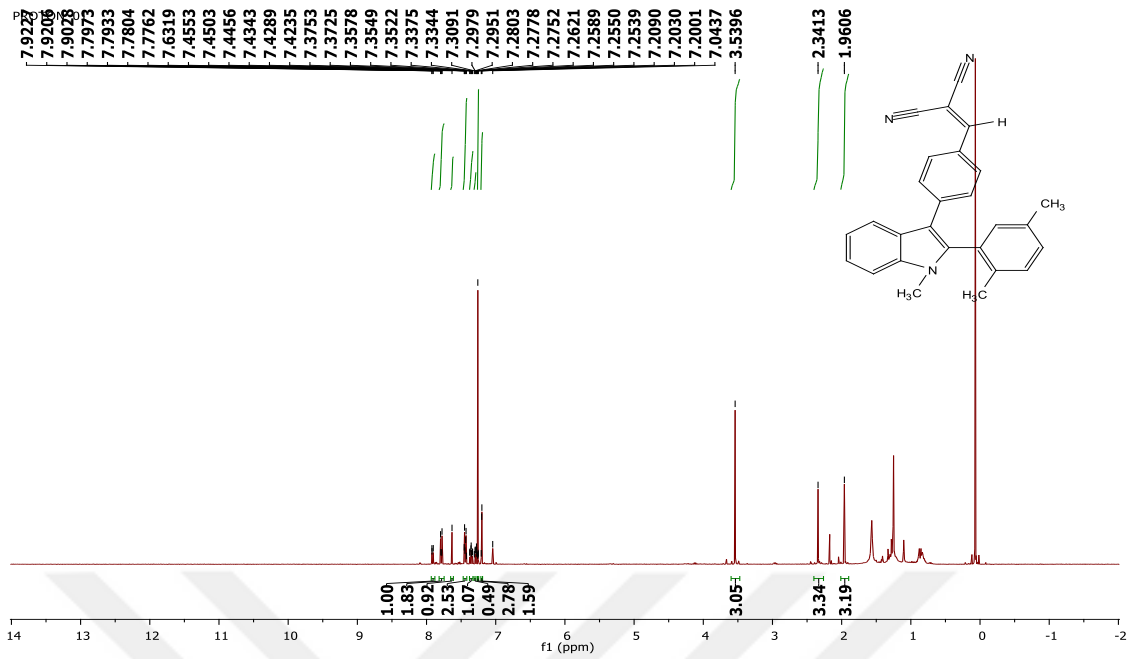
Ek 36. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril<sup>13</sup>C NMR Spektrumu.



Ek 37. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu.

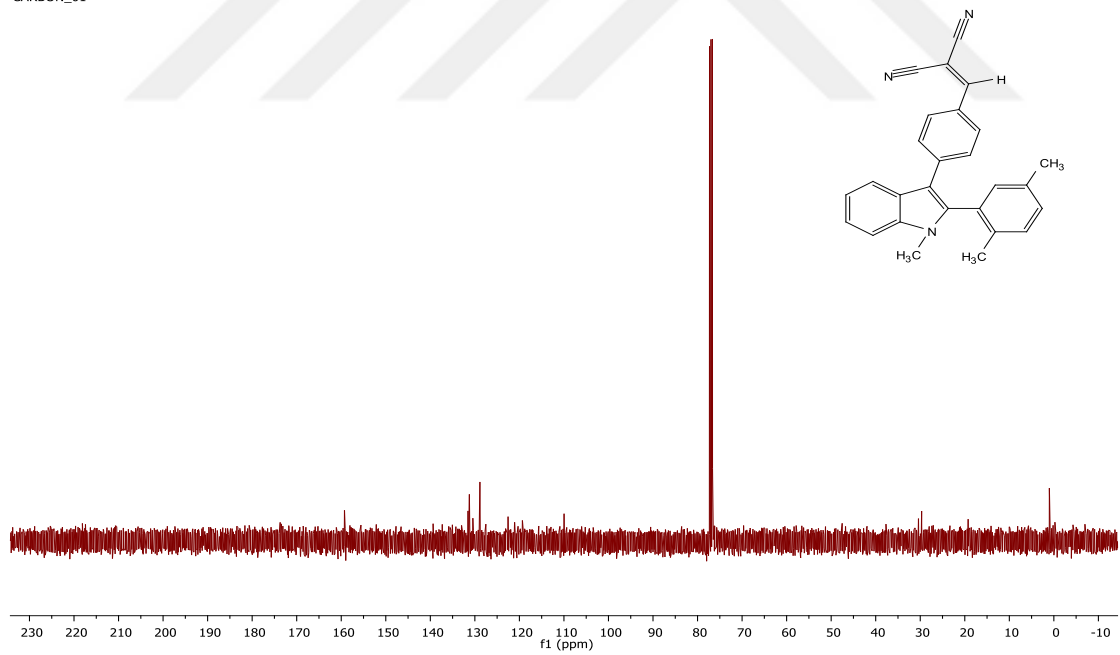


Ek 38. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu.



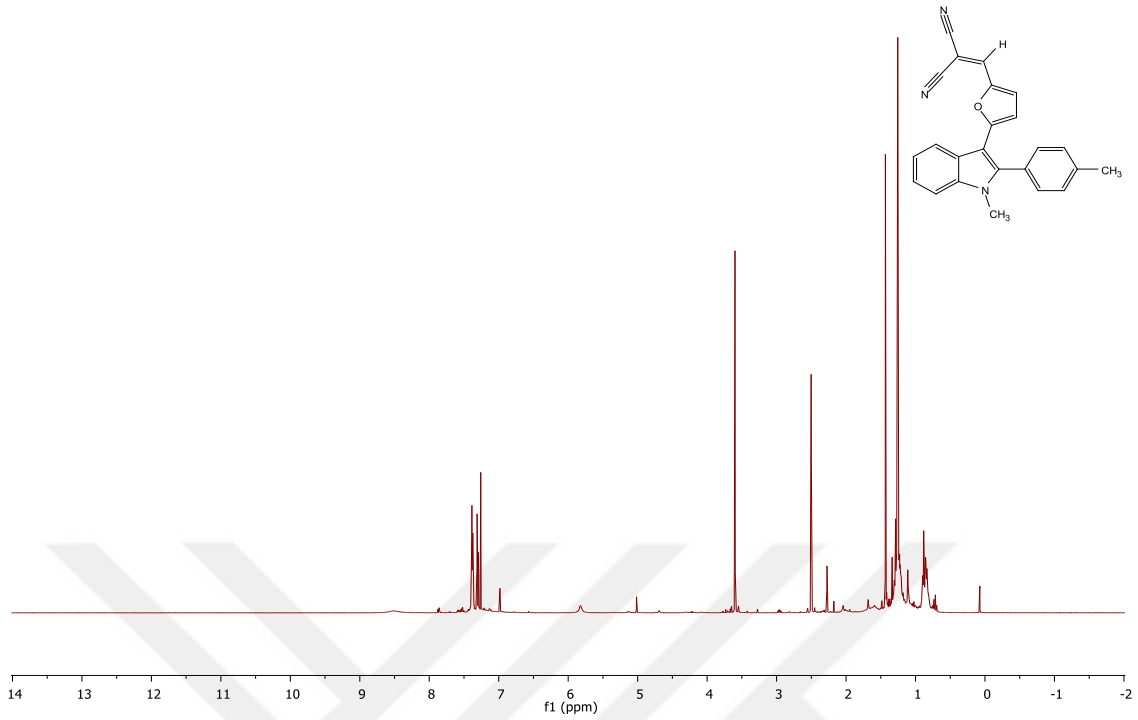
Ek 39. 2-(4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit) malonitril <sup>1</sup>H NMR Spektrumu.

CARBON\_01



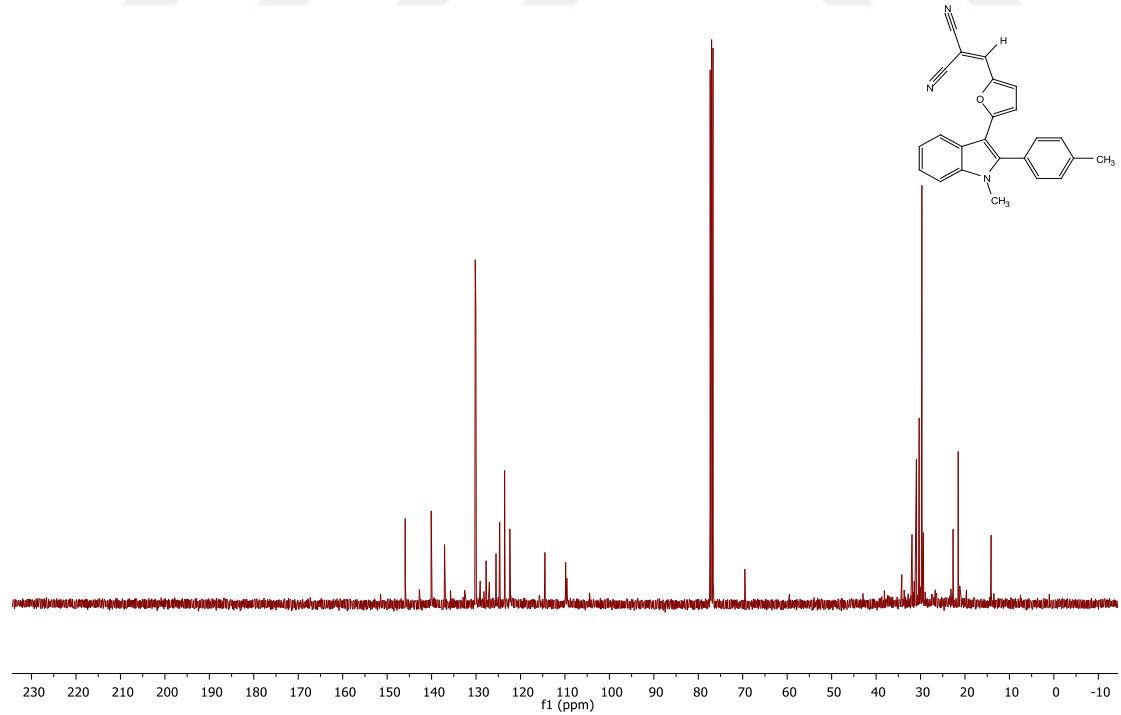
Ek 40. 2-(4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit) malonitril <sup>13</sup>C NMR Spektrumu.

PROTON\_01



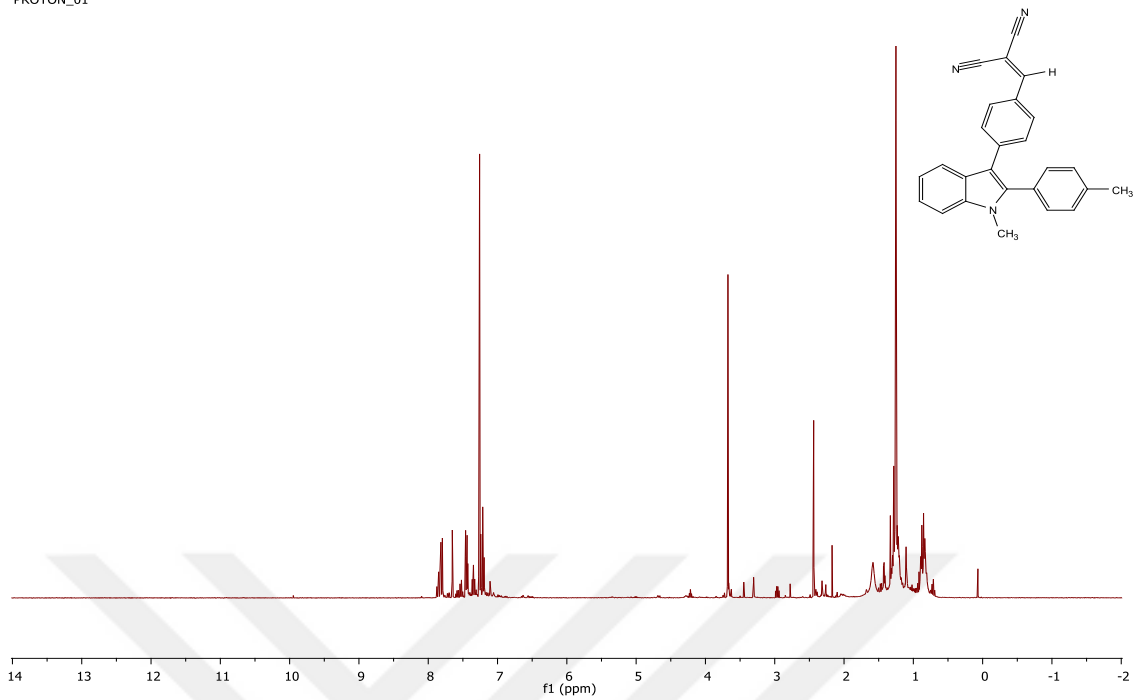
Ek 41. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-il)methilen)malonitril <sup>1</sup>H NMR Spektrumu.

CARBON\_01



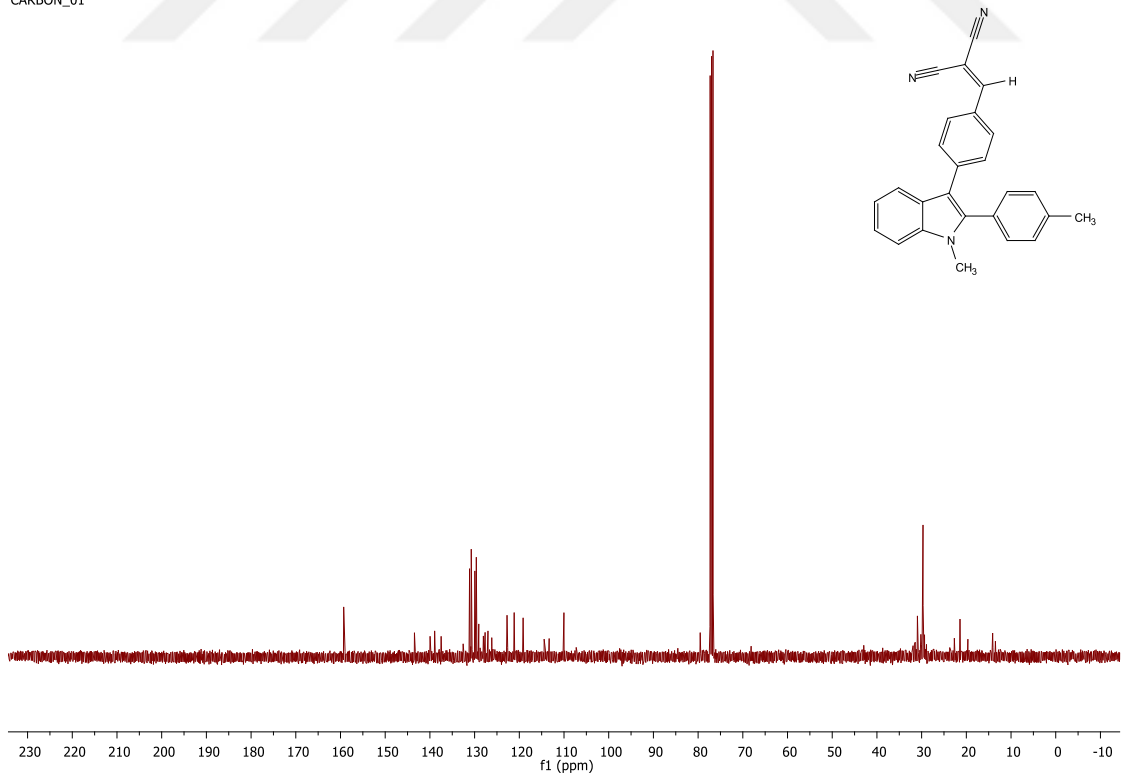
Ek 42. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)furan-2-il)methilen)malonitril <sup>13</sup>C NMR Spektrumu.

PROTON\_01

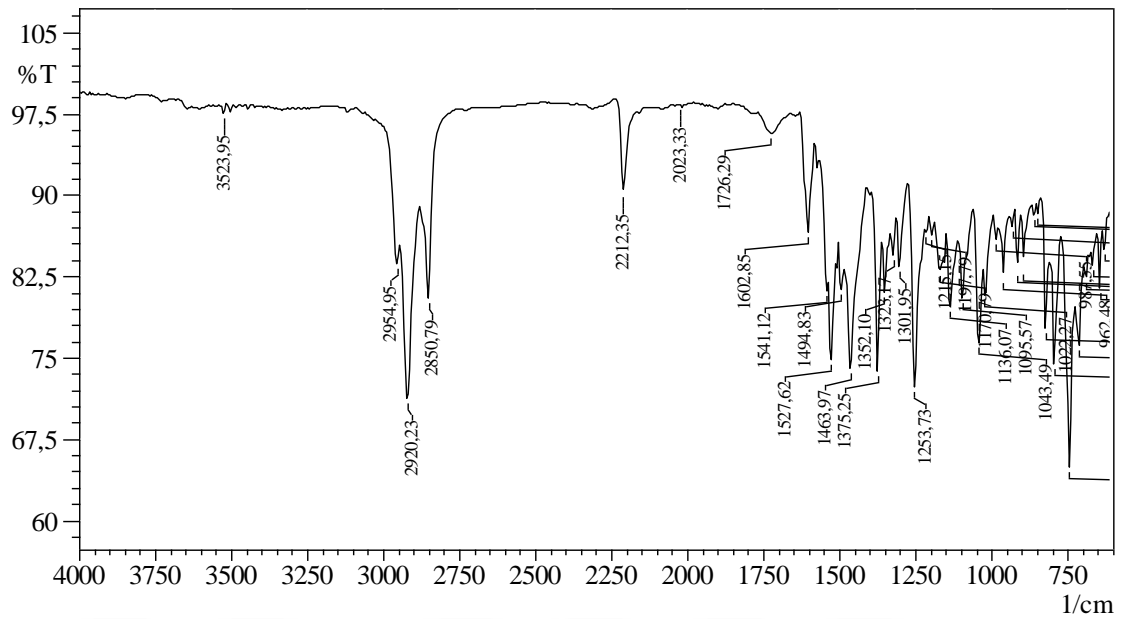


Ek 43. 2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril <sup>1</sup>H NMR Spektrumu.

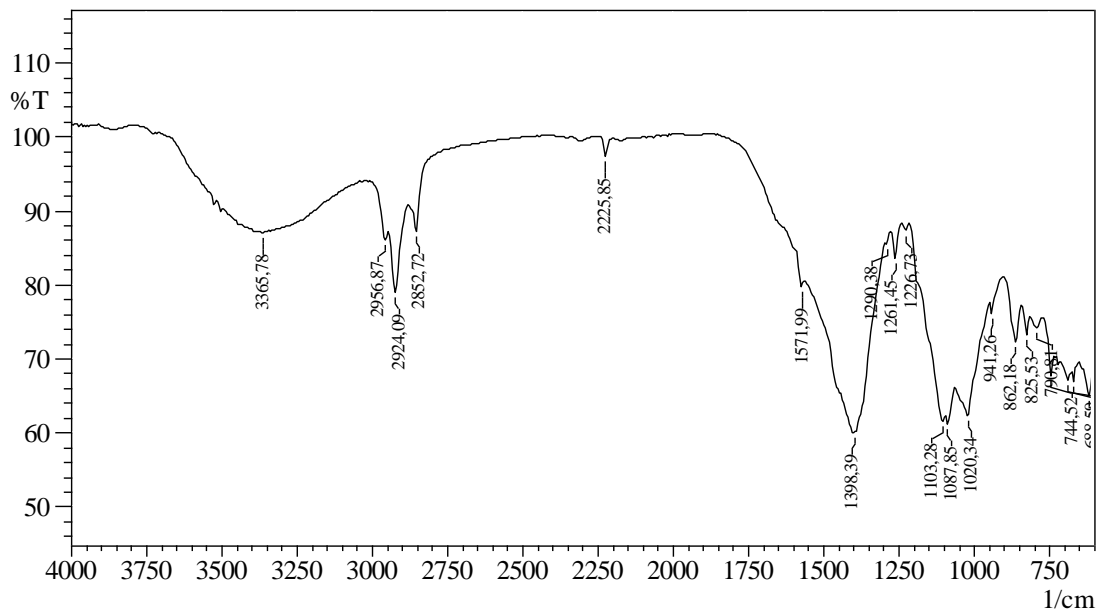
CARBON\_01



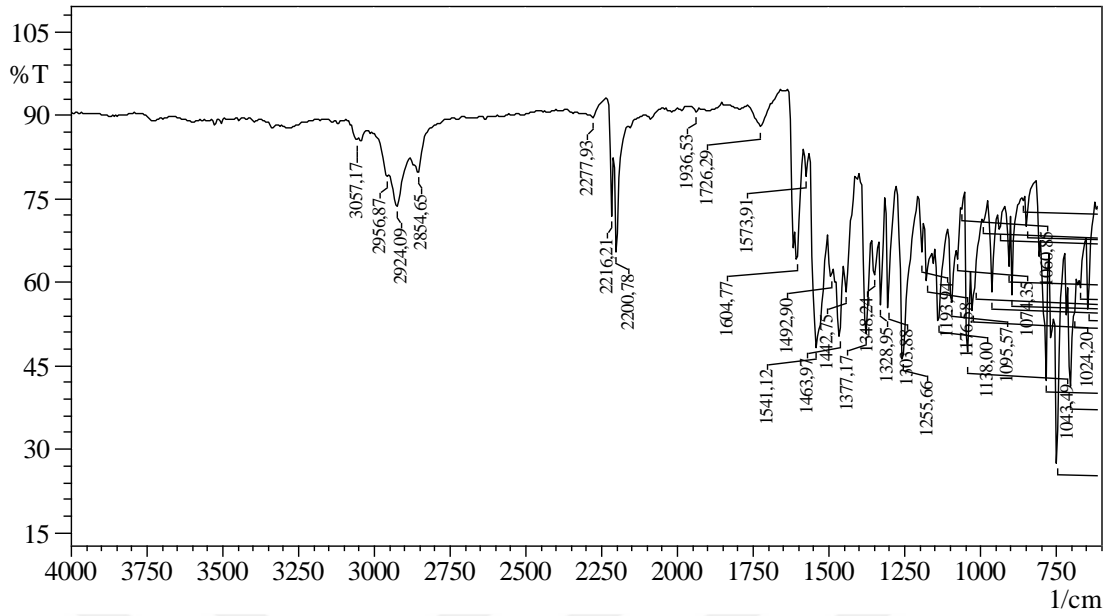
Ek 44. 2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril <sup>13</sup>C NMR Spektrumu.



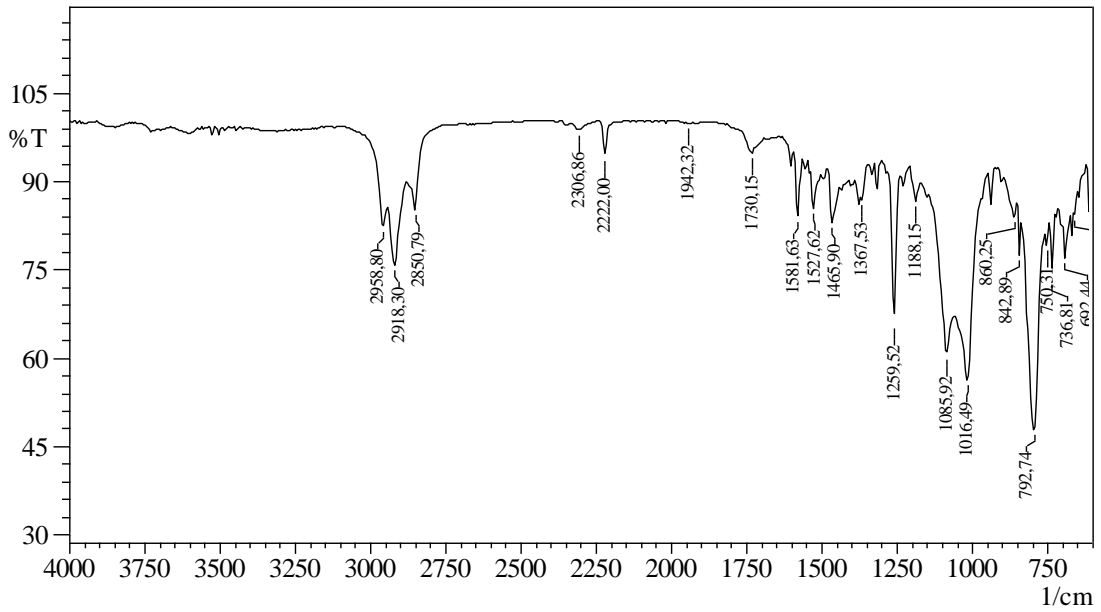
Ek 45. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1 H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril FT-IR Spektrumu.



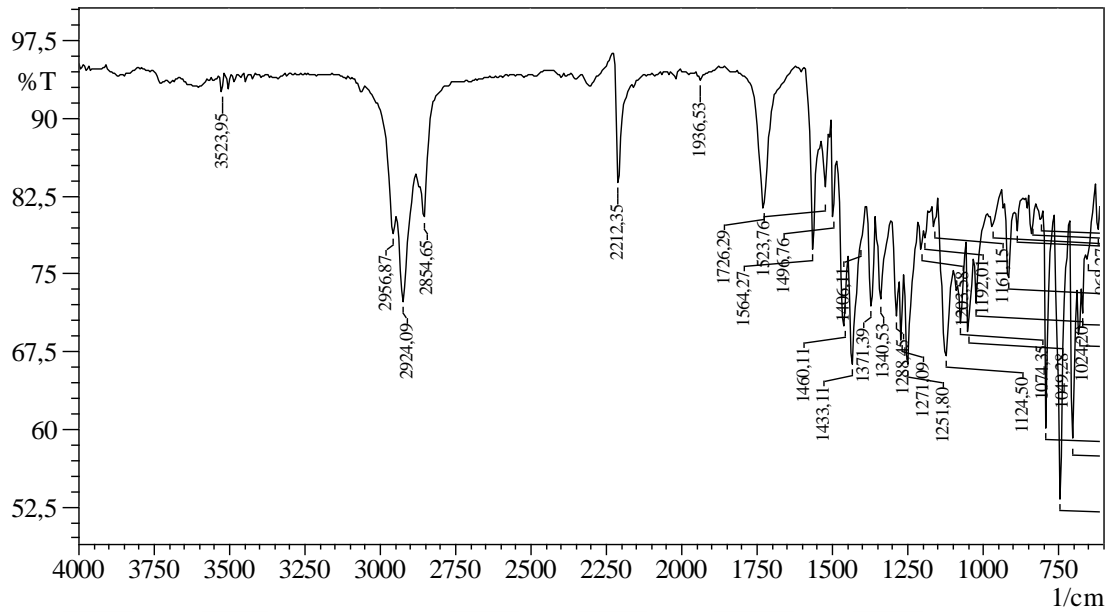
Ek 46. 2-((4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-yl)benziliden)malonitril FT-IR Spektrumu.



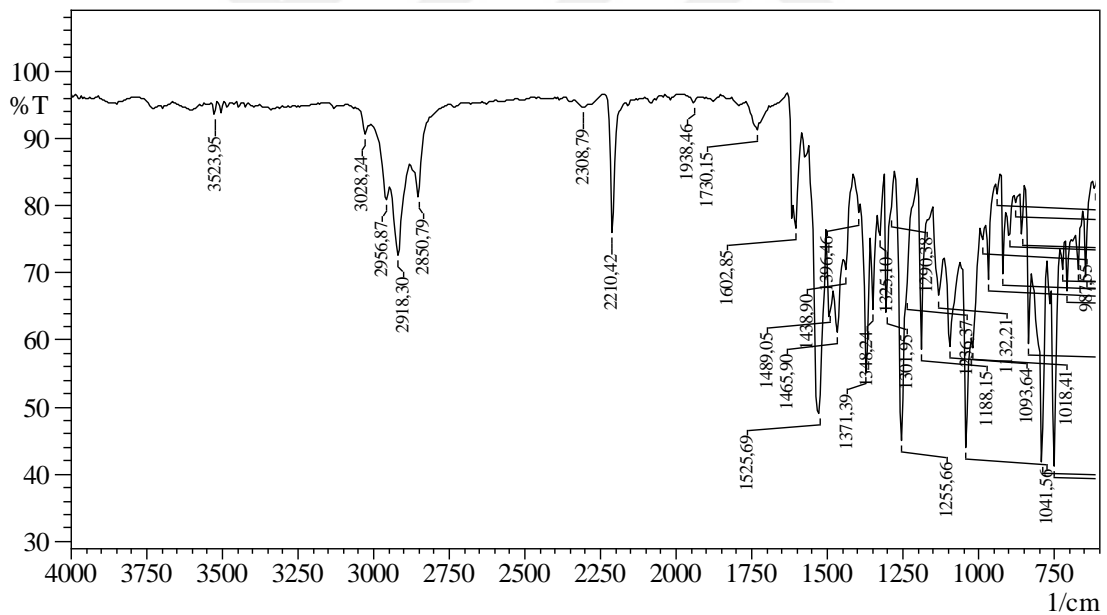
Ek 47. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metil) malonitril FT-IR Spektrumu.



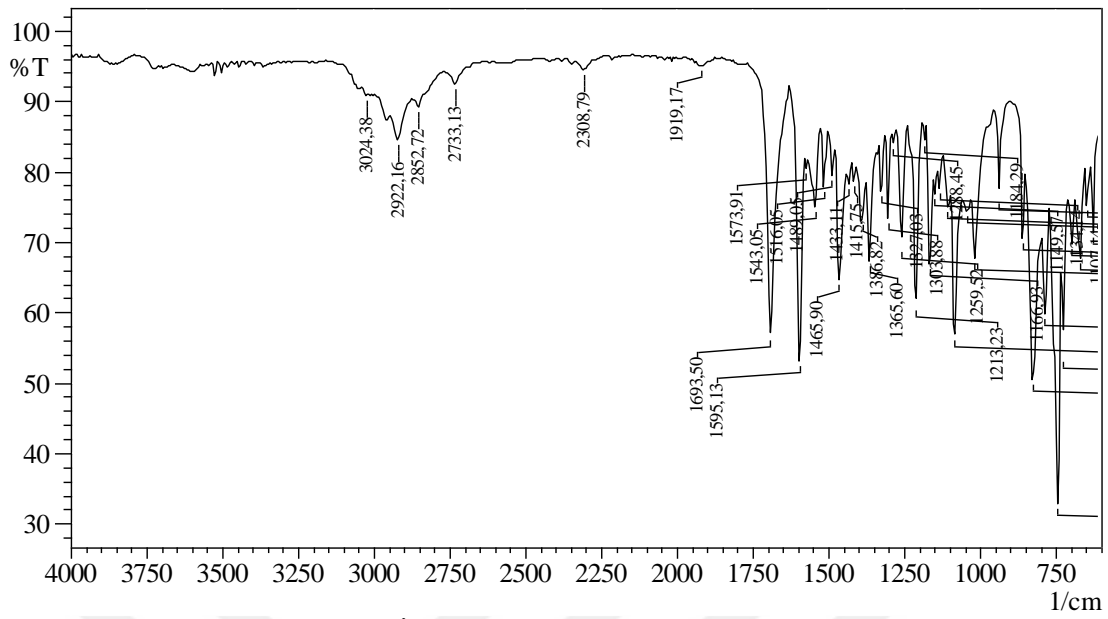
Ek 48. 2-(4-(2-(2,5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit) malonitril FT-IR Spektrumu.



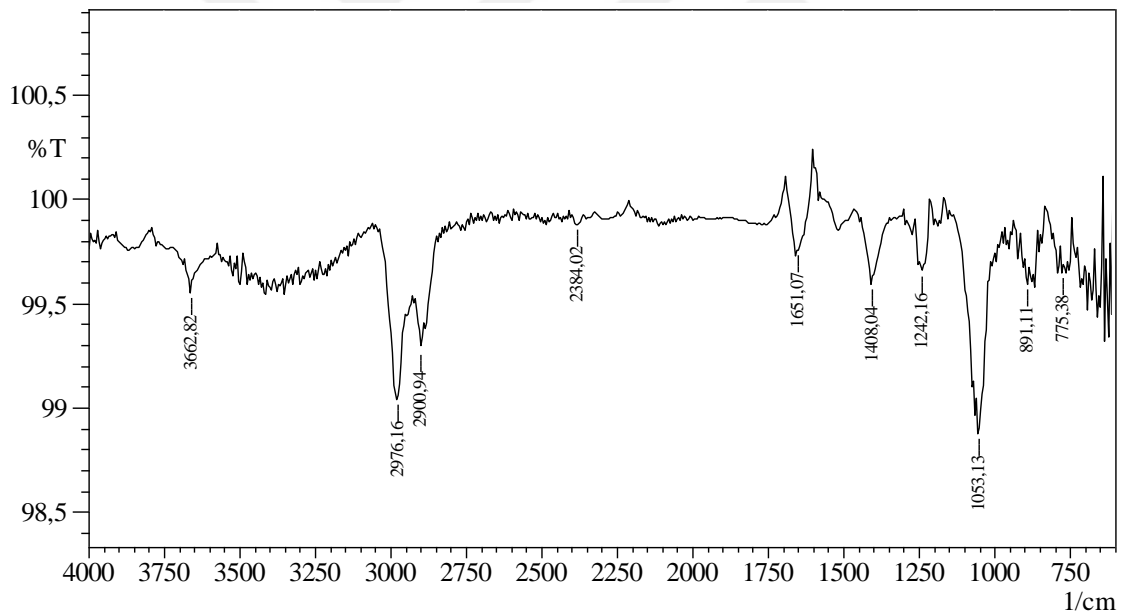
Ek 49. 2-((5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il) metilen) malonitril FT-IR Spektrumu.



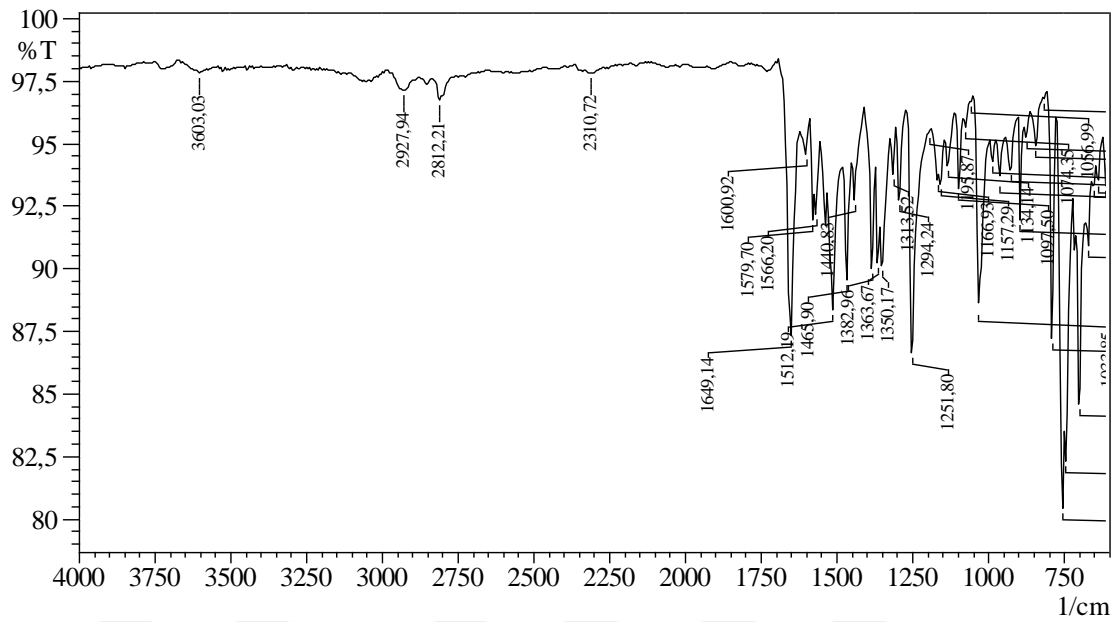
Ek 50. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril FT-IR Spektrumu.



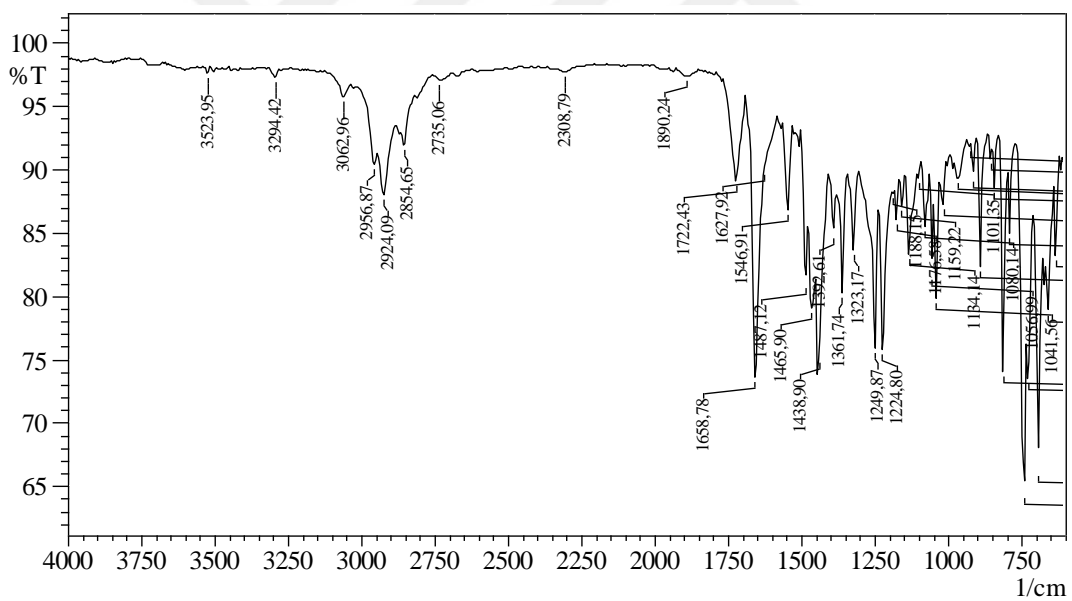
Ek 51. 4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-İndol-3-il)-benzaldehit FT-IR Spektrumu.



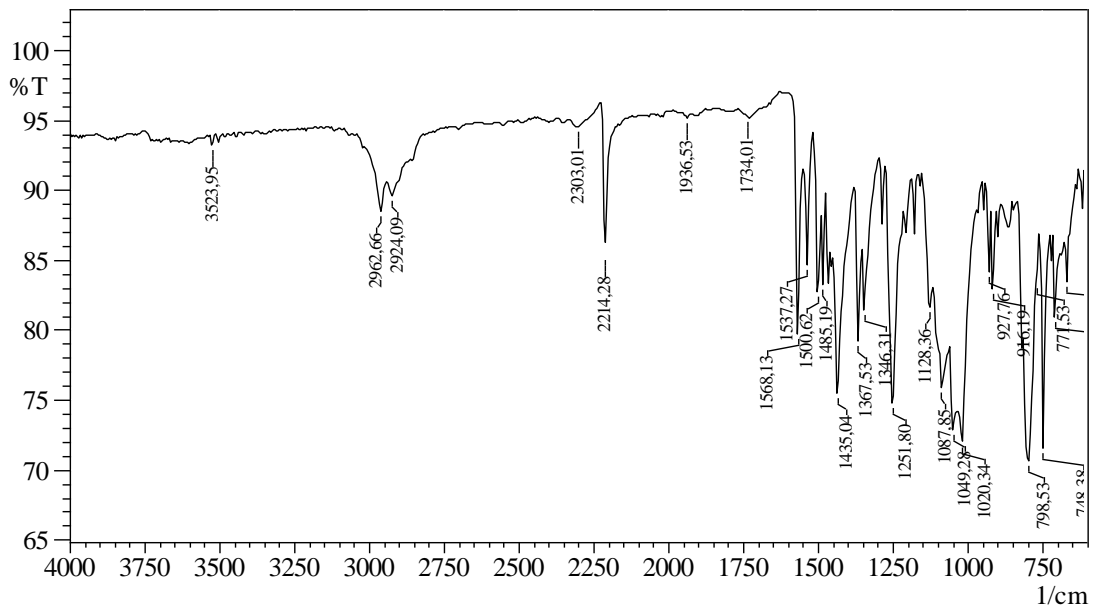
Ek 52. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit FT-IR Spektrumu.



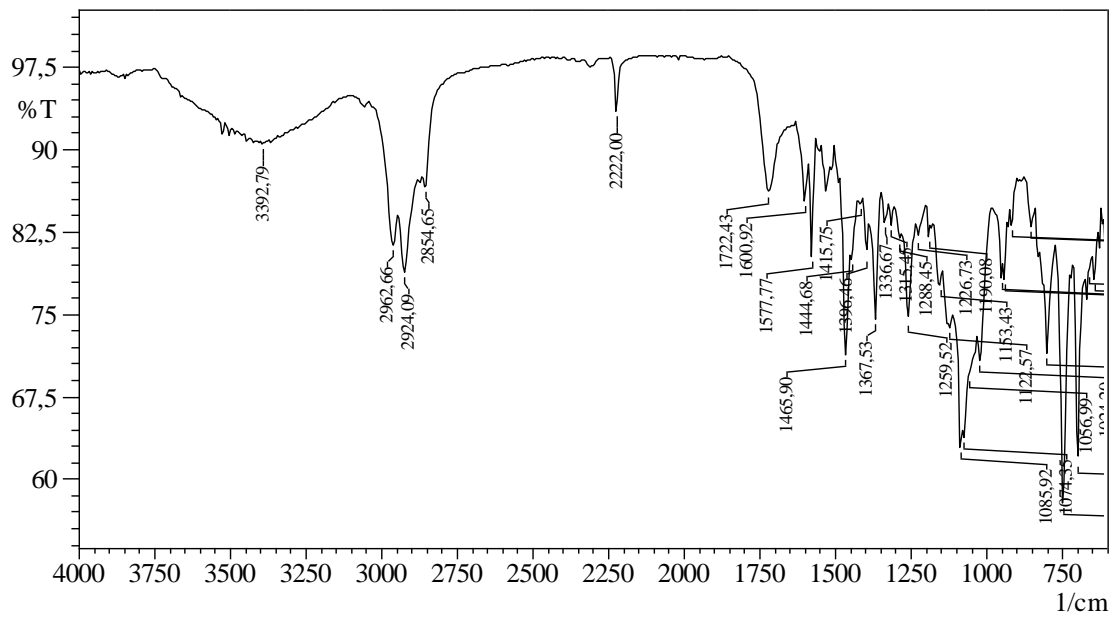
Ek 53. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) furan-2-karbaldehit FT-IR Spektrumu.



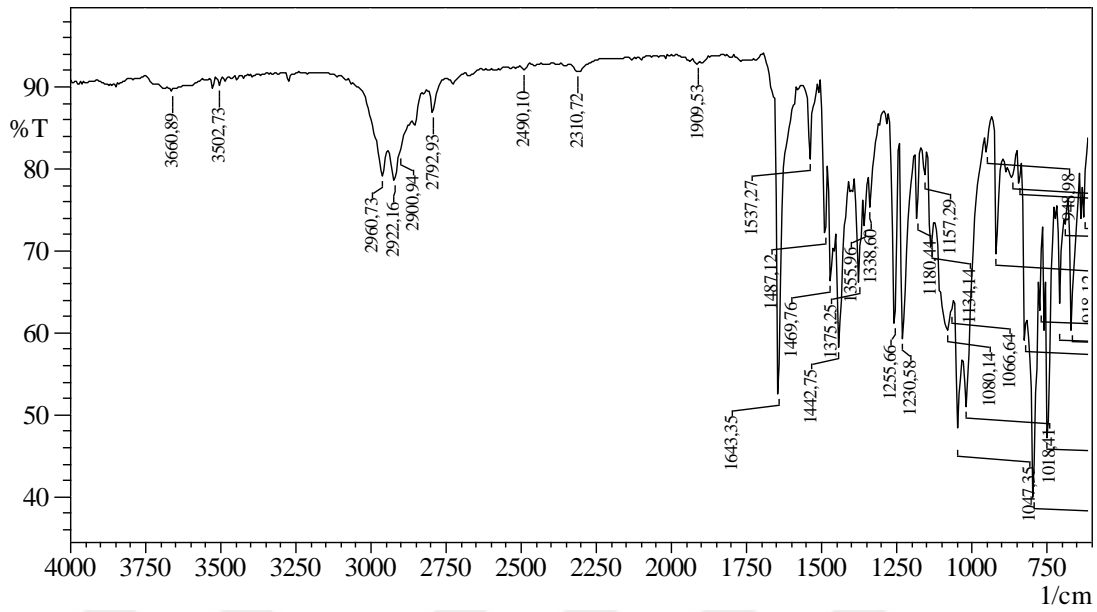
Ek 54. 5-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit FT-IR Spektrumu.



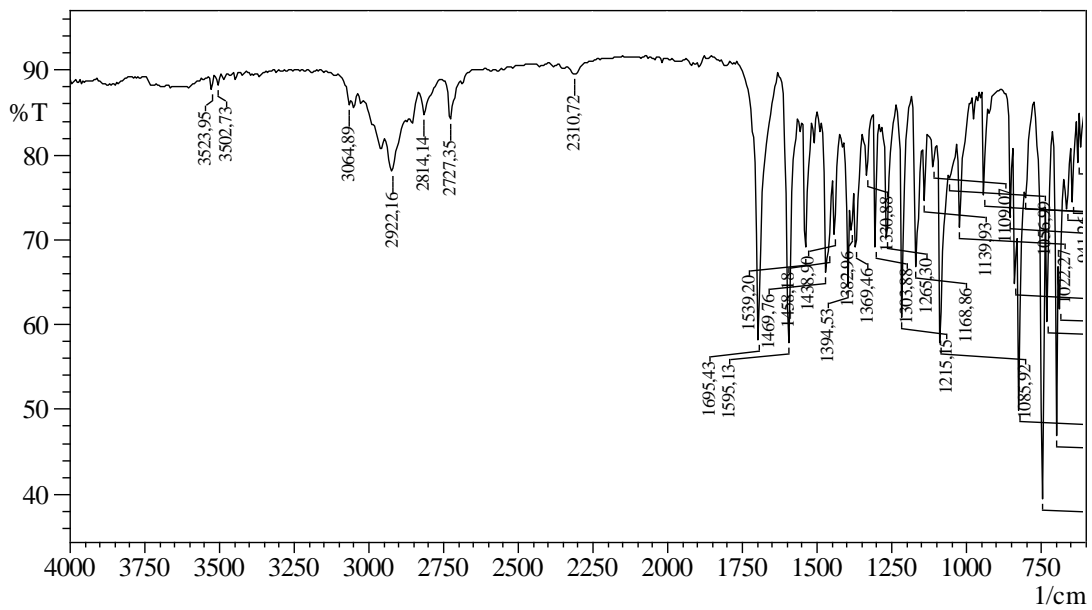
Ek 55. 2-((5-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-indol-3-il)tiyofen-2-il)metilen)malonitril FT-IR Spektrumu.



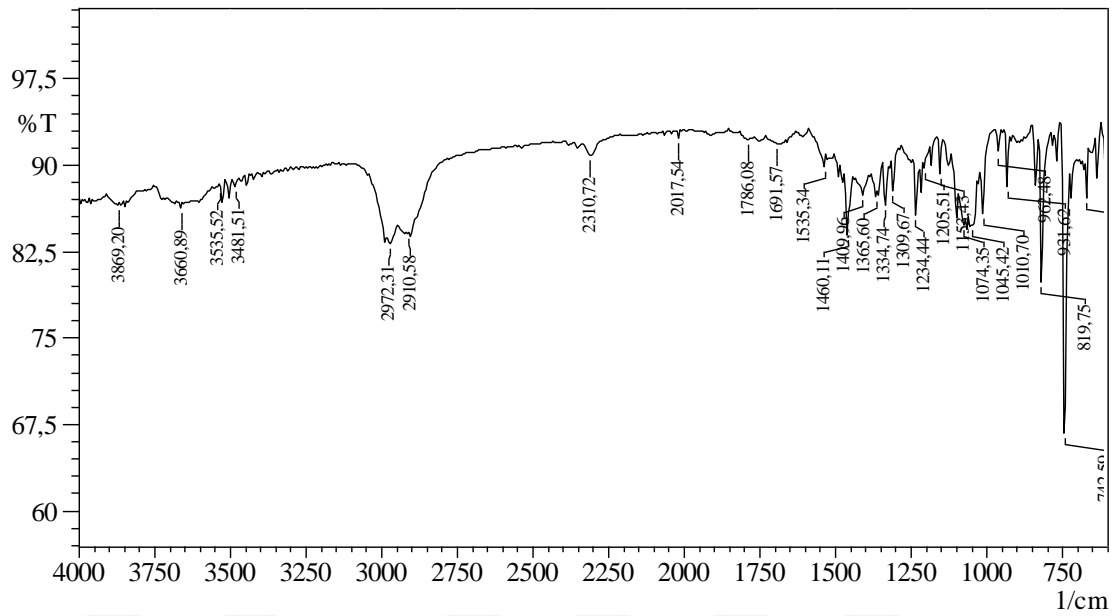
Ek 56. 2-((4-(1-Metil-2-fenil-1H-indol-3-il)benziliden)malonitril FT-IR Spektrumu.



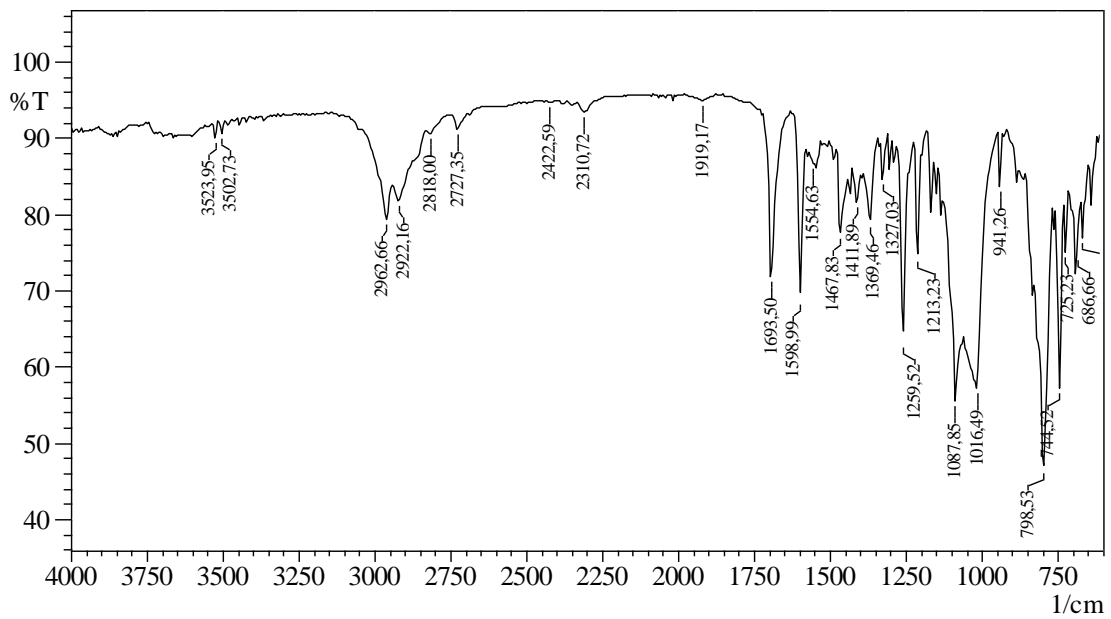
Ek 57. 5-(1-Metil-2-(p-tolil)-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit FT-IR Spektrumu.



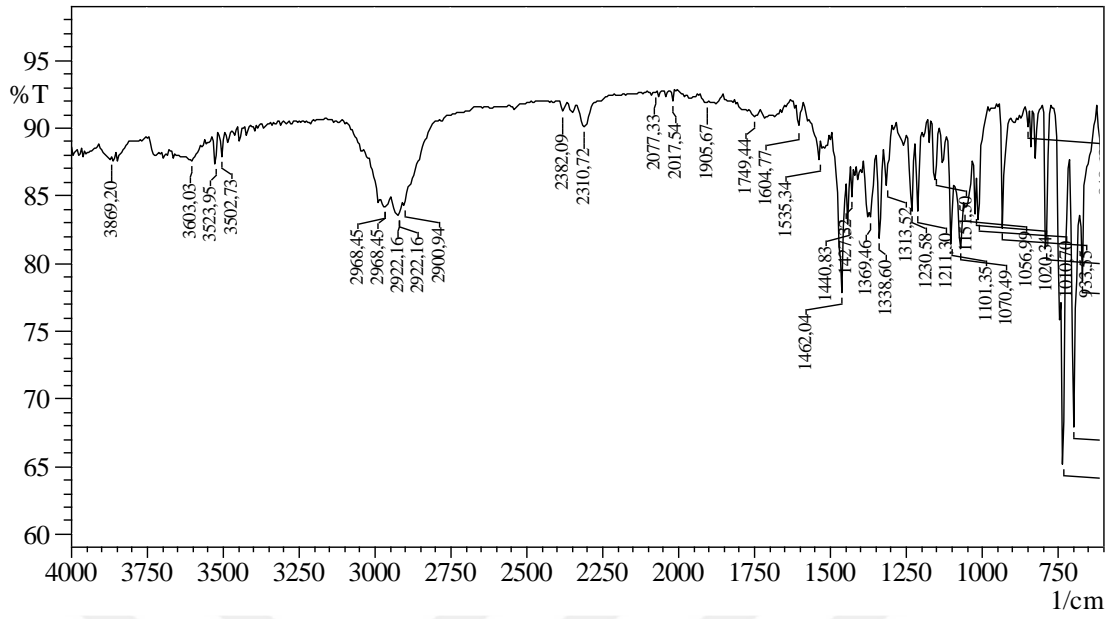
Ek 58. 4-(1-Metil-2-(p-toli)-1H-İndol-3-il)-benzaldehit FT-IR Spektrumu.



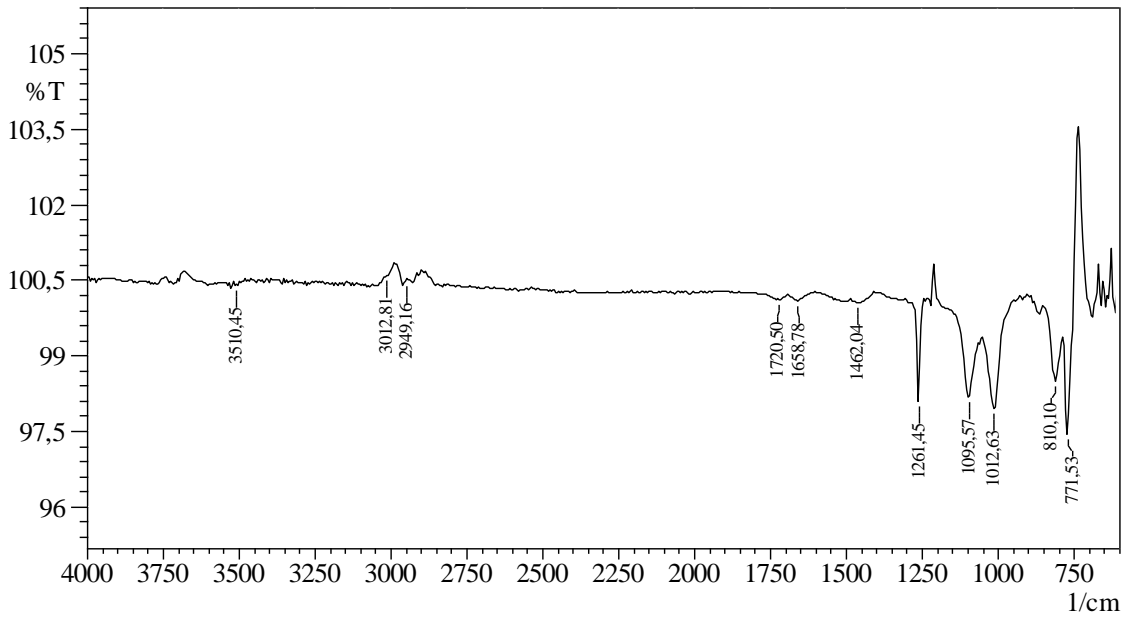
Ek 59. 3-İyodo -1-metil-2-(p-toli)-1H-indol FT-IR Spektrumu.



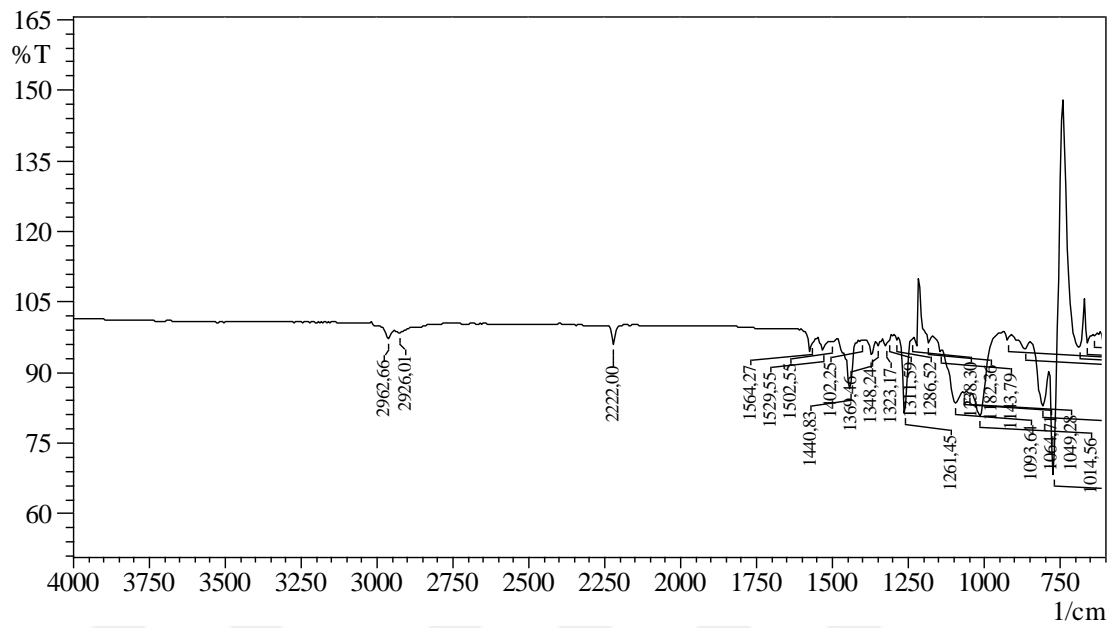
Ek 60. 4-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) benzaldehit FT-IR Spektrumu.



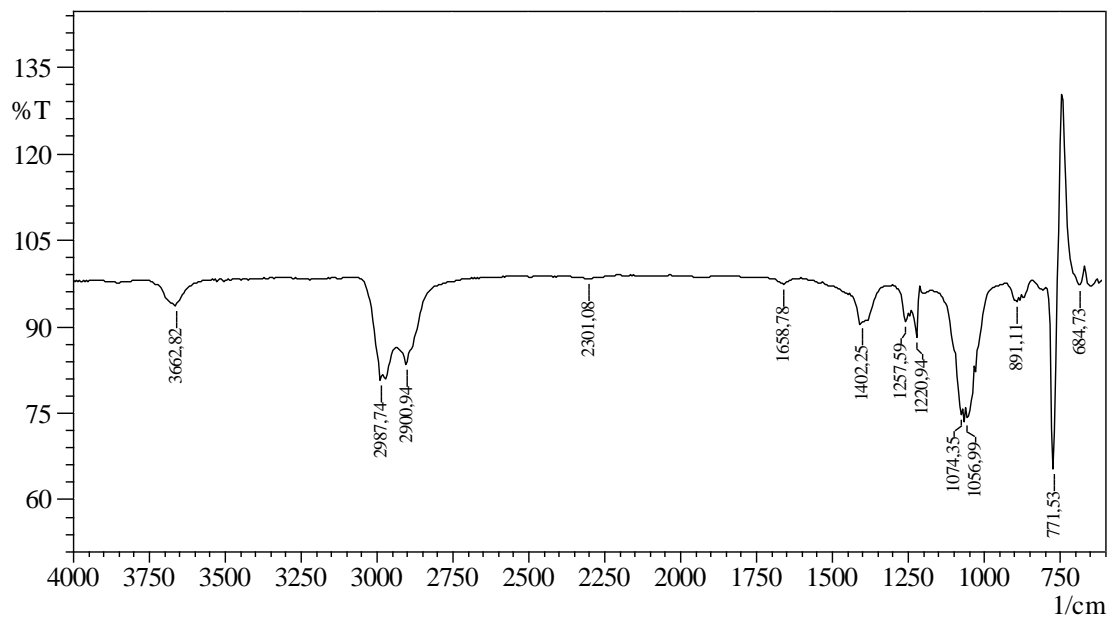
Ek 61. 3-İyodo -1-metil-2 fenil-1-H-indol FT-IR Spektrumu.



Ek 62. 5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-karbaldehit FT-IR Spektrumu.



Ek 63. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil)-1-metil-1H-indol-3-il) tiyofen-2-il) metilen) malonitril FT-IR Spektrumu.



Ek 64. 2-((5-(2-(2, 5-Dimetilfenil-1-metil-1H-indol-3-il) furan-2-il) metilen) malonitril FT-IR Spektrumu.

## ÖZ GEÇMİŞ

2010 yılında LYS ile Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2014 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden dereceyle mezun oldu. 2014 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2016 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Bilim Dalında yüksek lisansdan mezun oldu. 2017 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Bilim Dalında doktora öğrenimine başladı. 2017 Eylül ayında 100/2000 Öncelikli alanlar bursuyla Yenilenebilir Enerji Alanında doktora çalışmasına başlamıştır. Aynı zamanda doktora çalışması Tübitak 1002 Hızlı Destek Programı tarafından destek görmüştür. 2021 yılında doktora eğitimini tamamlamıştır.