

EDİTÖR

Doç. Dr. Ceren KARAMAN

KİMYA

Alanında Araştırmalar ve Değerlendirmeler

MART
2025

İmtiyaz Sahibi • Yaşar Hız
Genel Yayın Yönetmeni • Eda Altunel
Yayına Hazırlayan • Gece Kitaplığı
Editör • Doç. Dr. Ceren KARAMAN

Birinci Basım • Mart 2025 / ANKARA

ISBN • 978-625-388-249-5

© copyright

Bu kitabın yayın hakkı Gece Kitaplığı'na aittir.
Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin almadan
hiçbir yolla çoğaltılamaz.

Gece Kitaplığı

Adres: Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1. Sokak Ümit Apt
No: 22/A Çankaya/ANKARA Tel: 0312 384 80 40

www.gecekitapligi.com
gecekitapligi@gmail.com

Baskı & Cilt
Bizim Buro
Sertifika No: 42488

Kimya Alanında Araştırmalar ve Değerlendirmeler

Mart 2025

Editör:
Doç. Dr. Ceren KARAMAN

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1

KİMYADA İNDOL: KLASİK FİSCHER İNDOL SENTEZİNİN MODERN VERSİYONLARI

Hatice ÇALIŞ KARATEKİN1

BÖLÜM 2

BİYOETANOL ÜRETİMİNE GENEL BİR BAKIŞ

Sezer GÖYCİNCİK21

BÖLÜM 3

KİMYADA İNDOL: REAKSİYONLAR VE YÖNTEMSSEL GELİŞMELER

Hatice ÇALIŞ KARATEKİN39

BÖLÜM 4

TERMAL ENERJİ DEPOLAMA

Ruhan ALTUN ANAYURT57

BÖLÜM 1

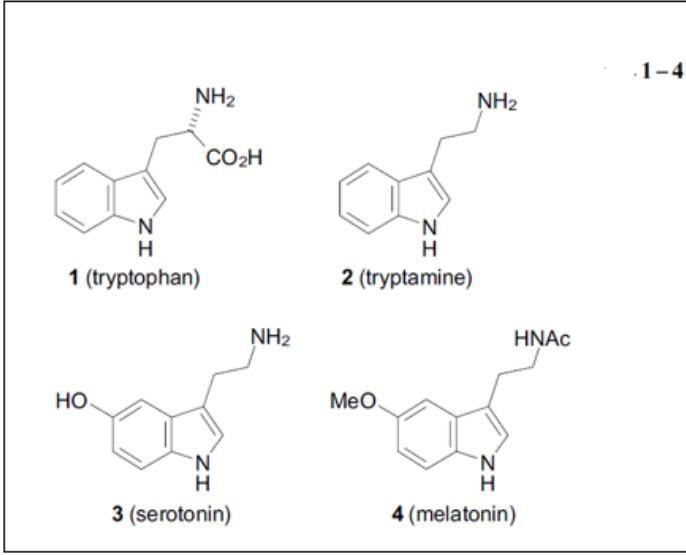
KİMYADA İNDOL: KLASİK FİSCHER İNDOL SENTEZİNİN MODERN VERSİYONLARI

Hatice ÇALIŞ KARATEKİN¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi Hatice ÇALIŞ KARATEKİN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Muradiye Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Van/ Türkiye, haticekaratekin@yyu.edu.tr, Orcid: 0000-0003-4193-9666

GİRİŞ

İndol, doğal ürünlerde en bol bulunan heterosiklik bileşiklerden biridir. Bazı indol türevleri, insan ve hayvanların yaşamsal faaliyetlerinde önemli bir rol oynadığı geniş çapta bilinmektedir. Bunlara örnek olarak; amino asit triptofan **1**, biyojenik aminler triptamin **2** ve serotonin **3** ile psikiyatrik sağlık için önemli olan melatonin **4** verilebilir.(Şekil 1) (Hardeland, Tan, & Reiter, 2009).



Şekil 1. Triptofan, triptamin, serotonin ve melatonin gibi indol türevlerinin kimyasal yapıları gösterilmektedir(Hardeland et al., 2009).

Bunun yanı sıra, indol yapısı, antidepresan ilaç indopranolol, steroid olmayan anti-enflamatuvar ilaç indometasin, hipertansiyon ilacı dimekarbin, Alzheimer hastalığının tedavisinde kullanılan antihistamin ajan dimebon, antiviral ajan arbidol ve bitki büyüme uyarıcısı indolil asetik asit gibi birçok farmasötik ve agrokimyasal ajan içerisinde bulunmaktadır. Karbozol, indolo[3,2-b]karbazol ve triindol gibi birleşik indol türevleri ise organik elektronik cihazlarda (ışık yayan diyotlar, organik transistörler, güneş pilleri vb.) kullanılmaktadır(Sun et al., 2024).

İndol yapısına sahip moleküllerin çeşitli faydalı özellikleri, bu bileşiklerin sentezi için yöntemlerin geliştirilmesini sürekli olarak teşvik etmektedir. Son yıllarda, kimya topluluğu yalnızca indol için yeni sentetik yollar geliştirmekle kalmamış, aynı zamanda bilinen klasik yaklaşımların ilerletilmesine de büyük çaba göstermiştir. İndol sentezine olan ilgi, son on yılda hem geniş kapsamlı hem de özel konulara odaklanan birçok literatür incelemesiyle kendini göstermektedir. Gribble'ın 2016 yılında yayımlanan

monografı(Tribute, 2018), doğal bileşiklerden farmasötiklere kadar indollerin sentezi ve kimyasal özelliklerini ele almaktadır. 20. yüzyılın ortalarından günümüze kadar olan literatür verilerini, esas olarak 2025'e kadar kapsayan bir şekilde sunmaktadır. Bazı genel araştırmalar, 2011'e kadar yayımlanan çalışmaları kapsamaktadır. Özel araştırmalar ise genellikle belirli yöntemlerin indol halkası oluşturmadaki kullanımına odaklanmaktadır. Örneğin, izosiyanatlar(Wenk & Ehrlich, 2012), propargil bileşikleri(-Guo, Duan, & Liang, 2011), azidler(Bräse, Gil, Knepper, & Zimmermann, 2005)ve izonitriller(Emsermann, Kauh, & Opatz, 2016) gibi maddelerin kullanımı veya belirli indol yapılarının sentezlenmesi bu kapsamda ele alınmaktadır. Bartoli reaksiyonu(Bartoli, Dalpozzo, & Nardi, 2014), yer değiştiren nükleofilik substitüsyon, Granberg triptamin sentezi,(Salikov et al., 2017) fotokimyasal aktivasyon, birleşik indol türevlerinin sentezi, indol dikarboksilik asitler, ve nörodejeneratif hastalıkların tedavisi için potansiyel tıbbi ajanlar olarak indoller gibi konular, araştırmaların odak noktalarından bazılarıdır.

1.KLASİK SENTETİK YÖNTEMLERİN MODERN VERSİYONLARI

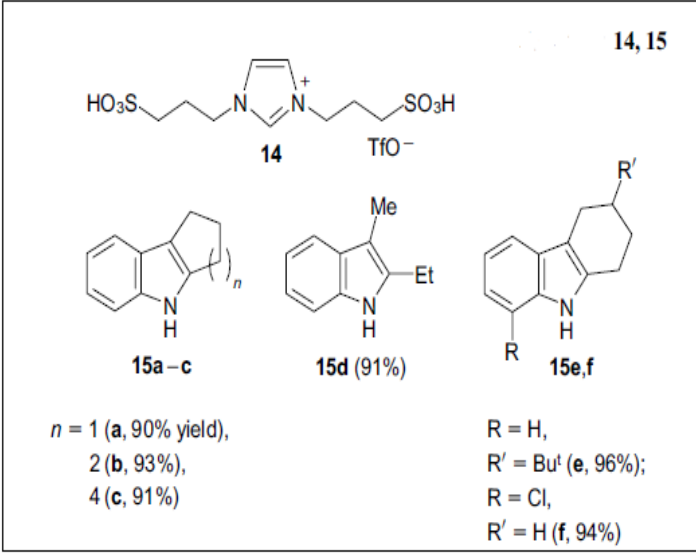
1.1. Fischer İndol Sentezi

Klasik Fischer indol sentezi, karbonil bileşiklerinin arilhidrazonlarının asidik ajanlar etkisiyle halkalaşmasını içerir ((Heravi, Rohani, Zadsirjan, & Zahedi, 2017)

Yöntemin modern modifikasyonları, reaksiyon koşullarındaki değişiklikleri, yeni katalizörlerin uygulanmasını, başlangıç arilhidrazin ve hidrazonların sentezine yönelik yeni yaklaşımları ve karbonil bileşiklerinin sıra dışı gizli formlarının kullanımını içermektedir. Son yıllarda, sentetik yöntemlerin geliştirilmesi, yeşil kimya gerekliliklerini hedef almıştır. Örneğin, ketonlar ve arilhidrazin hidroklorürlerden, su içinde ve sonikasyon altında, yeni bir SO_3^- fonksiyonlu iyonik sıvı **14**'ün katalizör olarak kullanıldığı bir Fischer indol sentezi yöntemi önerilmiştir. Bu yöntem, hedef indollerini %90–96 verimle kolay bir şekilde üretmektedir.

Bu yöntemin avantajları şunlardır:

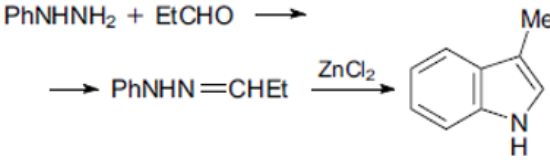
- Reaksiyon karışımının kolay işlenmesi,
- Çevre dostu, ucuz ve toksik olmayan katalizörlerin kullanımı,
- Kısa reaksiyon süresi (*15 dakika),
- Hedef ürünlerin mükemmel verimleri.



Şekil 2. Fischer sentezinde çevre dostu bir iyonik sıvının katalizör olarak kullanıldığı yeni yöntem sunulmaktadır (Joseph, Sahoo, & Halligudi, 2005).

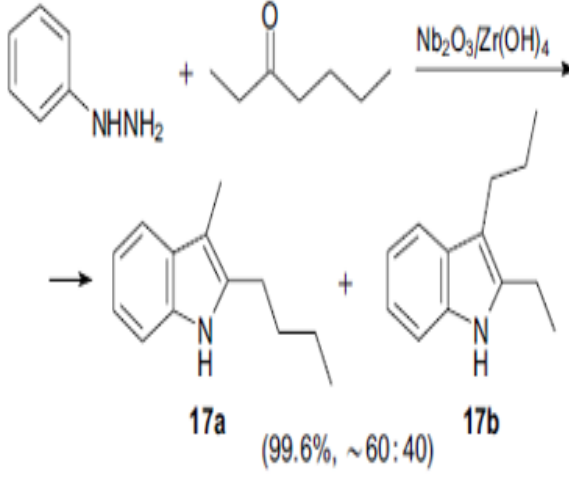
Bu özellikler, yöntemin pratik kullanımını için geniş bir perspektif sunmaktadır.

3-metilindolün fenilhidrazin ve propanalden, 3-etil-1-metilimidazolium tetrafloroborat iyonik sıvısında, $ZnCl_2$ varlığında, sürekli akış reaktöründe sentezi, yüksek ürün verimi sağlamaktadır (Şekil 3) (Yu et al., 2017).



Şekil 3. Sürekli akış reaktöründe, yüksek verimle indol sentezi sunulmaktadır (Yu et al., 2017).

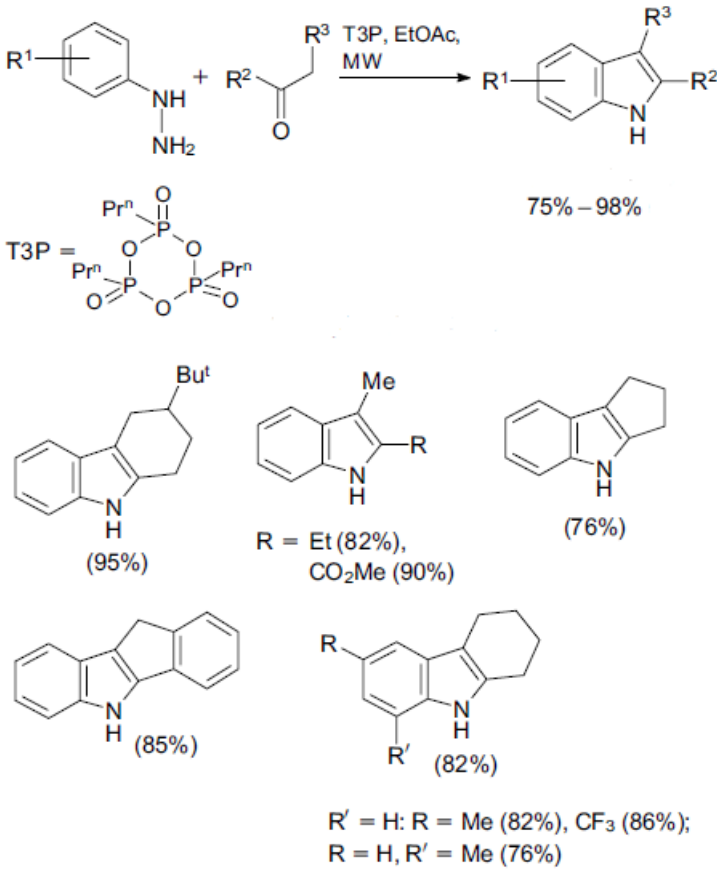
Zirkonyum hidroksit destekli niyobyum oksit, $Nb_2O_5/Zr(OH)_4$, Fischer indol sentezinde katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 4) (Zhong & Chuah, 2009).



Şekil 4. Zirkonyum hidroksit destekli niyobyum oksit katalizörlü Fischer sentezi verilmiştir (Zhong & Chuah, 2009).

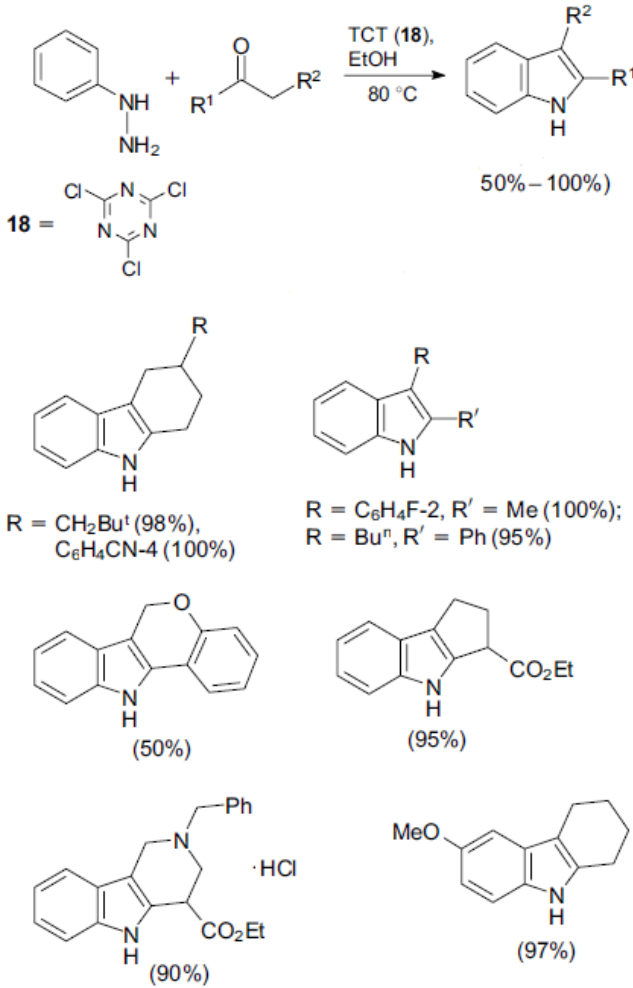
Bu durumda, diğer reaksiyon versiyonlarında olduğu gibi, simetrik olmayan ketonların kullanımı, izomerik indoller **17a** ve **17b**'nin oluşumuna yol açmaktadır. Arilhidrazonlarının oluşumu için bir katalitik miktar bizmut nitratının uygulanması ve ardından polifosforik asit (PPA) ile bir potada halkalanma işlemi, izomerik 5(6,7)-nitroindollerinin yüksek verimle sentezini sağlar (Nagayoshi, Saeki, & Hamana, 1984).

Siklik propilfosfonik asit anhidrit (T_3P) katalizörü ve mikrodalga radyasyonunun (MW) indolizasyon için kullanılması, hedef indollerinin hazırlık prosedürünü önemli ölçüde basitleştirir ve reaksiyon süresini kısaltır (Şekil 5).



Şekil 5. Mikrodalga destekli Fischer indol sentezinin mekanizması gösterilmektedir (Milen, Dancsó, Földesi, Slégel, & Volk, 2016).

Uygun fiyatlı ve kolayca erişilebilir, ancak nispeten toksik olan 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (TCT, 18)'in metanolde, HCl kaynağı olarak hizmet eden bir katalizör olarak kullanıldığı bildirilmiştir (Tyagi, Kaur, Singh, & Kishore, 2013). TCT çok hafif bir katalizör olduğundan, bu reaksiyon, ester, amid, sülfonil ve nitril grupları gibi çeşitli fonksiyonel grupları tolere eden indoller elde edebilir (Şekil 6).



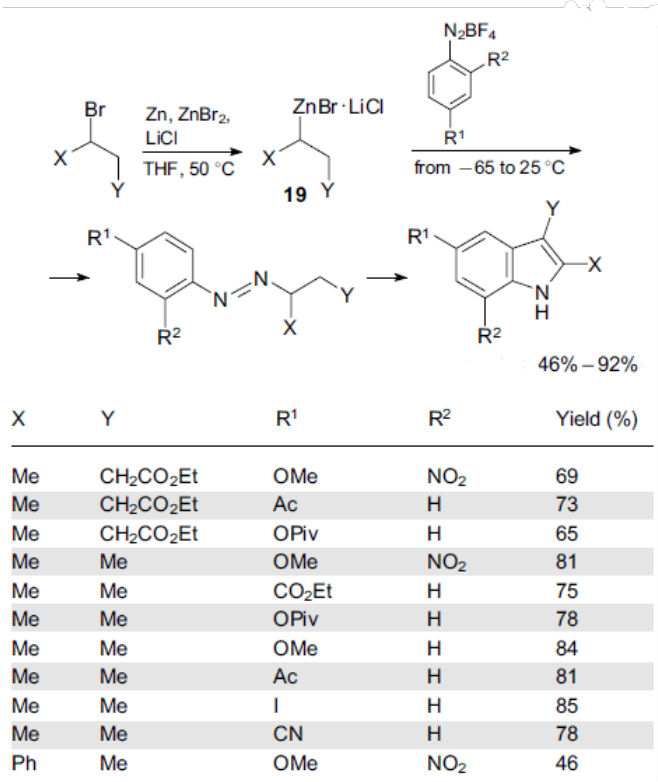
Şekil 6. TCT katalizörlü geniş fonksiyonel grup toleransına sahip Fischer indol sentezi verilmiştir (Tyagi et al., 2013).

Her ne kadar klasik Fischer indol sentezi oldukça yaygın kullanılsa da, yine de bazı dezavantajları vardır. Bu sentez, arilhidrazinlerin kullanılmasına dayanır ve bunlar, anilinlerden diazonyum tuzları aracılığıyla veya pahalı ve toksik geçiş metali bazlı katalizörlerin varlığında aril halojenürlerden elde edilir. Bu reaksiyonlar, anilin öncü maddeleri ve toksik reaktifler (nitroz asit, kalay klorür vb.) gerektirir ve kararsız diazonyum ara maddelerini içerir. Bu nedenle, Fischer yönteminin modifikasyonunda bir eğilim, hidrazinler, hidrazonlar ve en-hidrazinlerin sentezine yönelik özgün yaklaşımların geliştirilmesidir.

Fischer indol sentezinin bir versiyonu önerilmiştir. Bu yöntemde, temel ara maddeler olan hidrazonlar ve en-hidrazinler, stabil diazonyum tuzlarının organozink reaktifleri **19** ile tepkimesi yoluyla hazırlanır (Şekil 7) (Inman, Carbone, & Moody, 2012)

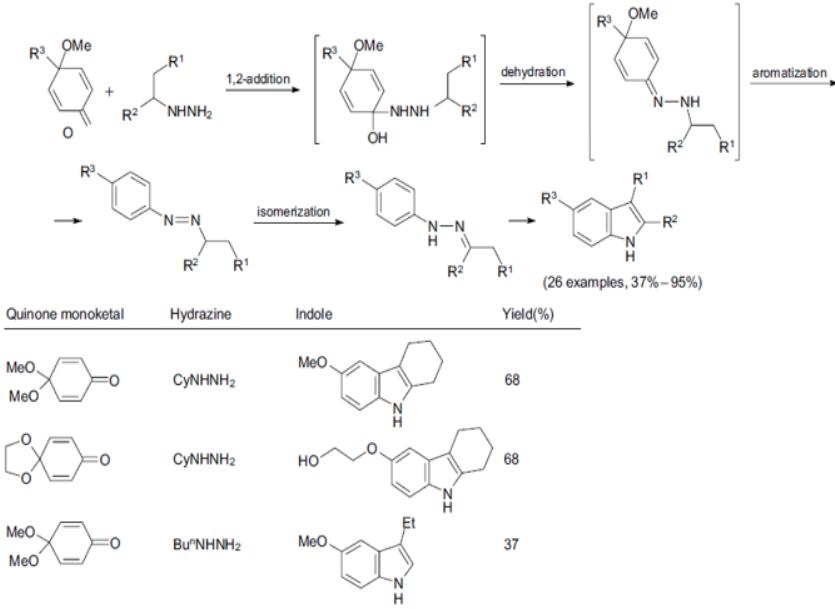
Bu yöntemin avantajları şunlardır:

- Ester, nitril, nitro ve keto grupları gibi geniş bir fonksiyonel grup aralığına tolerans.
- Organozink bileşiklerinin erişilebilirliği.
- Stabil diazonyum tuzlarının kolay hazırlanmasıdır.



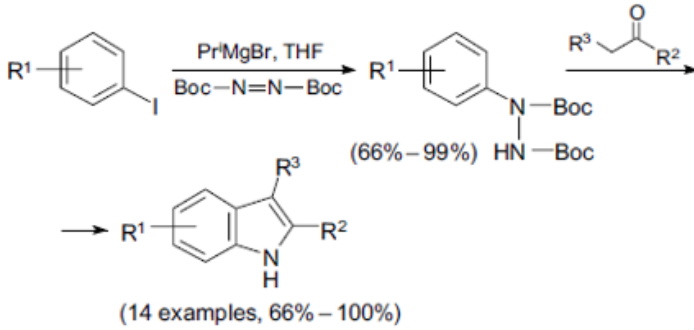
Şekil 7. Organozink reaktifleriyle stabil diazonyum tuzlarının kullanıldığı bir Fischer indol sentezi yöntemi gösterilmektedir (Inman et al., 2012).

Bu çalışmada aynı problem üzerine yapılan bir araştırmada, Fischer indol sentezinin yeni bir versiyonu önerilmiştir. Bu yöntem, kinon monoketalin alifatik hidrazinlerle tek kapta kondenzasyonunu içermektedir (Zhang et al., 2013). Bu, alifatik hidrazinleri azot kaynağı olarak ve kinon monoketalleri benzene'nin gizli bir formu olarak kullanan ilk Fischer tipi indol sentez yöntemi olarak tanımlanmıştır (Şekil 8).

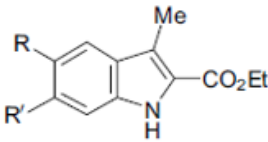


Şekil 8. Alifatik hidrazinler ve kinon monoketallerin kondenzasyonu ile indol sentezi sunulmaktadır(Zhang et al., 2013).

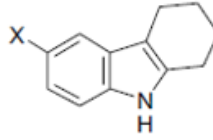
Arylhidrazinlere özgün bir yaklaşım geliştirilmesi, Fischer indol sentezi için bir başka protokolün doğmasına yol açmıştır (Şekil 9).



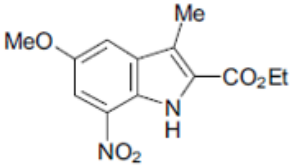
Examples of products



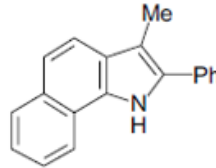
R = H, R' = Br (79%);
R = F, R' = H (66%)



X = OTs (90%), CO₂Me (89%)



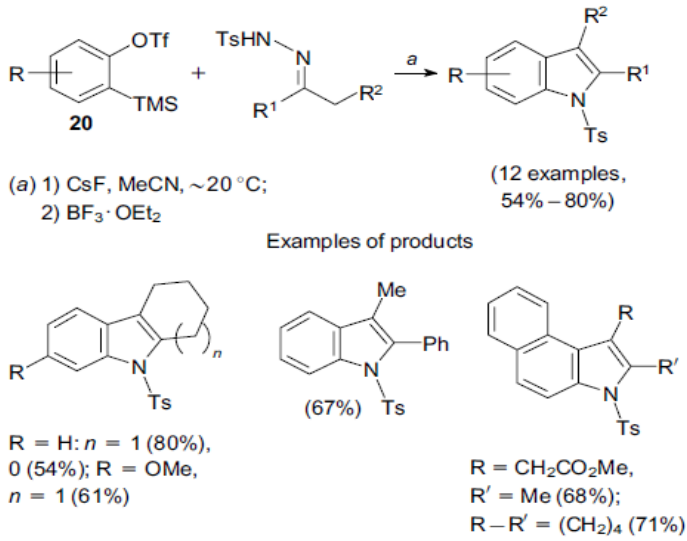
(100%)



(82%)

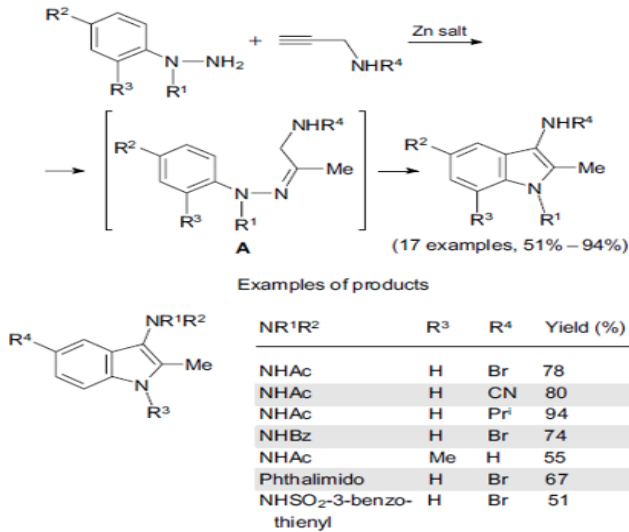
Şekil 9. Grignard reaktifleri kullanılarak arilhidrazonların hazırlığına dayalı bir Fischer indol sentezi protokolü verilmiştir (Inman & Moody, 2013).

Arylhidrazinler, ilk kez kolayca temin edilebilen aril iyodürlerinden hazırlanmış ve bu maddeler, halojen ve magnezyumun değişimi doğrultusunda Grignard reaktifleri ile reaksiyona girmiştir. Ardından, di-tert-bütil azodikarboksilat ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. N-tosilhidrazonların arinlerle arilasyonu ve elde edilen arilhidrazonların Lewis asidi tarafından indüklenen siklizasyonu, tek kapta yapılan bir reaksiyon olarak indol türevlerini orta ila yüksek verimlerle elde etmektedir (Şekil 10) (McAusland, Seo, Pintori, Finlayson, & Greaney, 2011).



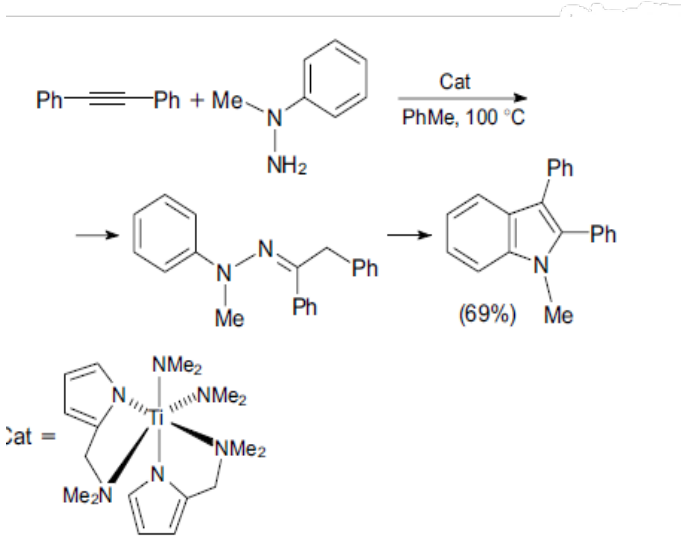
Şekil 10. *N*-tosilhidrazonların arinlerle tek kapta reaksiyonu ile indol türevlerinin sentezi açıklanmaktadır (McAusland et al., 2011).

Bir ara ürün olarak gerekli olan hidrazonların sentezi için orijinal bir yaklaşım, ticari olarak temin edilebilen arylhidrazinler ve propargilaminler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 11) (Devi, Kaur, Biharee, & Jaitak, 2021).



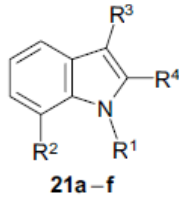
Şekil 11. Çinko katalizörlü, propargilaminlerden türetilen hidrazonlarla 3-aminoindol sentezi gösterilmiştir (Devi et al., 2021).

Çinko tuzları ile katalize edilen basit bir tek kapta yapılan süreç sonucunda geniş bir yelpazede 3-aminoindoller elde edilmiştir; bu yöntem, yüksek regioselektivite ve %94'e kadar verimle ayırt edilmektedir. Muhtemelen, domino reaksiyonunun ilk adımı, ara ürün olarak hidrazon A'nın oluşumu ile intermoleküler hidroaminasyon (hidro-hidrazinasyon) olup, ardından standart siklizasyon gerçekleşmektedir. Yöntemin avantajları arasında inert atmosfer gerekliliğinin olmaması ve çeşitli fonksiyonel gruplara karşı tolerans gösterilmesi yer almaktadır. Titanyum bazlı katalizörlerin kullanımı ayrıca hidrazonların oluşumunu sağlar (Şekil 12)(Odom & McDaniel, 2015)



Şekil 12. Titanyum bazlı katalizörle 1,2,3-trisübstitüe indol sentezinin mekanizması verilmiştir(Odom & McDaniel, 2015).

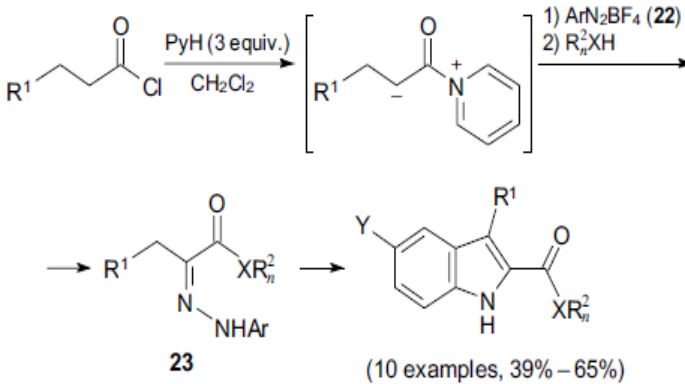
Ardından yapılan Fischer siklizasyonu, indollerle %42 ila %95 arasında verimler elde edilmesini sağlar. Bu yöntem, bir dizi 1,2,3-trisübstitüe indol **21a-f**'nin sentezinde kullanılmıştır(Şekil 13).



Compound 21	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Yield (%)
a	Me	H	Pr ⁿ	Me	56
b	Me	H	Ph	H	95
c	Me	H	Ph	Me	90
d	Ph	H	Ph	Ph	42
e	(CH ₂) ₃		Ph	Ph	73
f	(CH ₂) ₂		Ph	Me	66

Şekil 13. 1,2,3-trisüstitüe indol türevlerinin çeşitli katalizörler ile sentezi açıklanmaktadır(Hipskind et al., 1997).

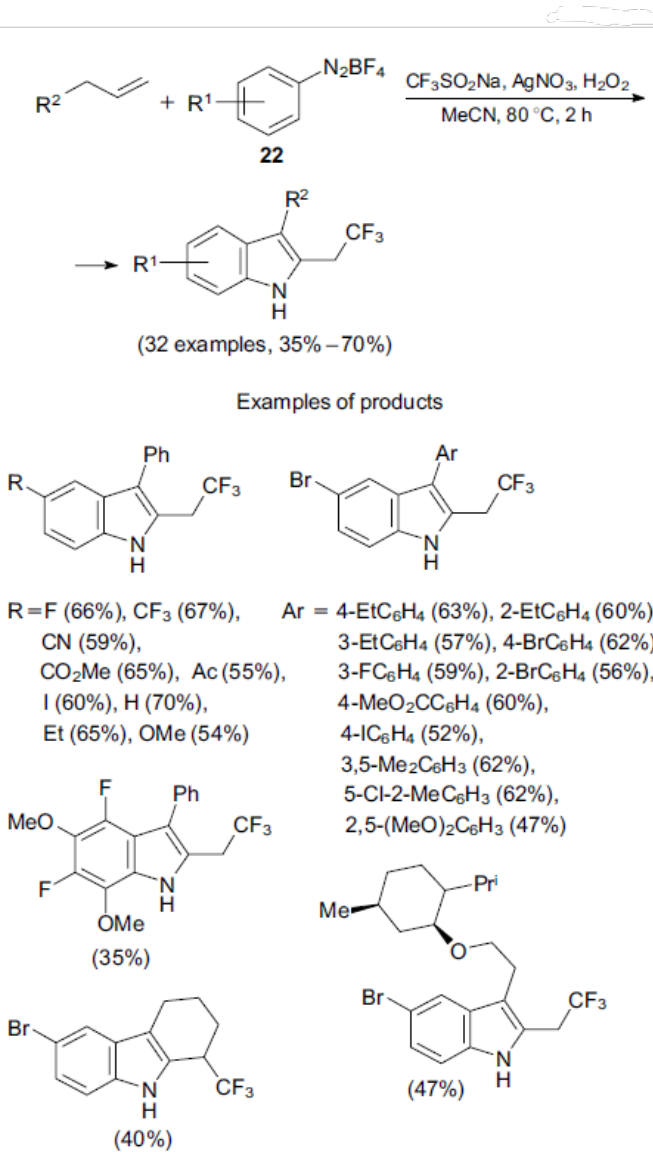
Açıl klorürleri, diazonyum tuzları **22** ve alkol veya aminlerin piridin varlığında üç bileşenli bir kombinasyonu, hidrazonokarboksilik asit esterleri ve amidleri **23** hazırlamak için kullanılmıştır; bu bileşikler, Fischer yöntemi ile kolayca siklize edilebilir (Şekil 14)(Hughes-Whiffing & Perry, 2021).



R¹ = Me, Ph; Y = F, Cl; XR_n² = OMe, OCH₂C₃H₅-cyclo, OBn, NAlI₂, NEt₂

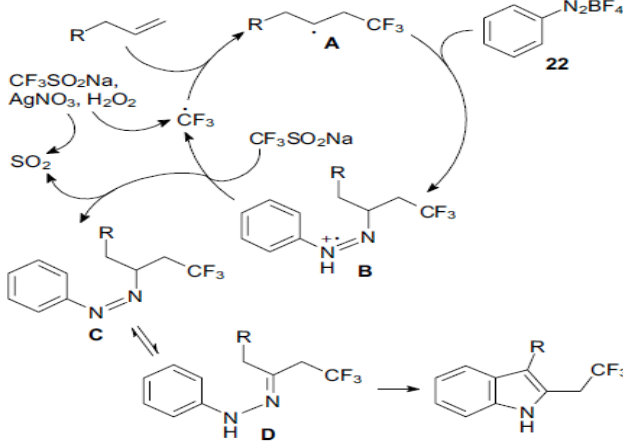
Şekil 14. Diazonyum tuzları kullanılarak hazırlanan hidrazonlardan indol türevleri elde edilmesi gösterilmektedir(Hughes-Whiffing & Perry, 2021).

Erişilebilir reaktifler olan fonksiyonel olmayan alkenler, diazoniyum tuzları **22** ve sodyum trifluorometansülfonat kullanılarak 2,2,2-trifluoroetil-substitüe indoller için çok bileşenli kaskad yöntemi, alkenlerin radikal trifluorometilasyonu temelinde olup, ardından diazoniyum tuzları ile reaksiyona girerek, bir dizi tautomerik dönüşümle Fischer reaksiyonuna uğrar (Şekil 15)(Matcha & Antonchick, 2014).



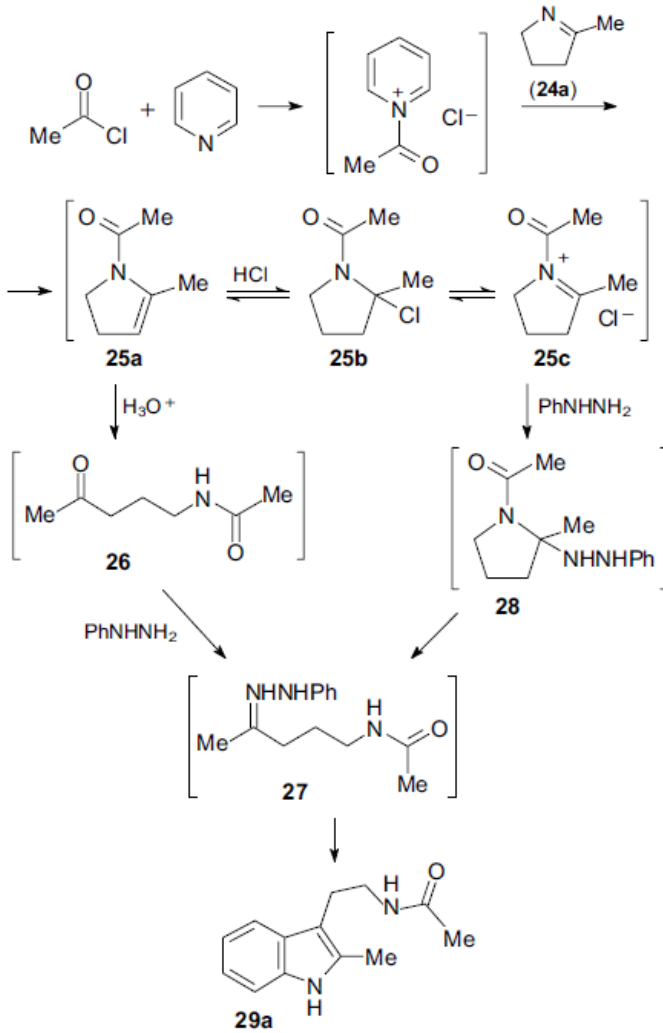
Şekil 15. Trifluorometil radikal aracılı indol sentezi açıklanmıştır(Matcha & Antonchick, 2014).

Bu çok bileşenli işlem için önerilen mekanizma, Şekil 16'da gösterilmiştir. Muhtemelen, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$, AgNO_3 ve H_2O_2 kombinasyonu ile üretilen trifluorometil radikali, alkenin terminal atomuna eklenerek radikal ara ürün **A**'yı oluşturur; bu ara ürün hızla aril-diazonyum tuzu **22** ile reaksiyona girer ve radikal katyon **B**'yi oluşturur. Ara ürün **B**, ardından ara ürün **C**'ye indirgenir, bu da hidrazon **D**'ye izomerize olur; sonrasında bu bileşik, geleneksel Fischer sentez yolu ile indol olur.



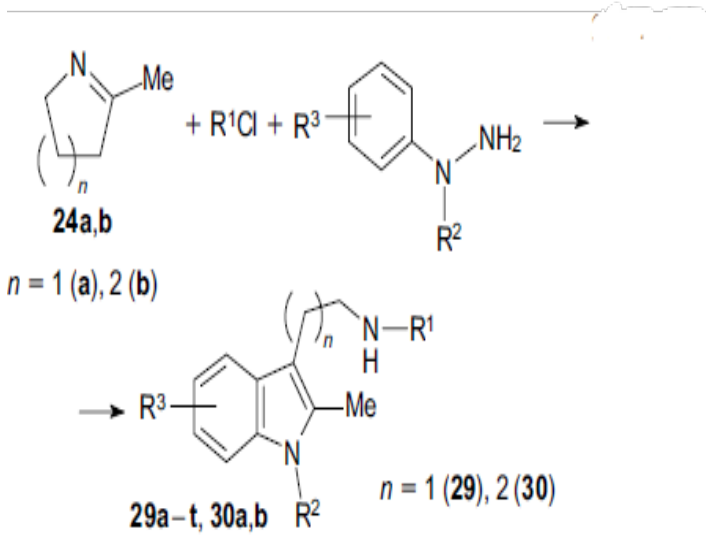
Şekil 16. Çok bileşenli reaksiyonla Fisher sentezine giden mekanizma verilmiştir.

Başlangıç arylhidrazonlarının sentezi için yeni, orijinal bir yaklaşım oluşturmaktadır. Önerilen tek kapta yapılan kaskad yöntemi, süstitüe triptaminlerin hazırlanması için (Şekil 17, 18)(Yeo, Liu, & Wang, 2012) aynı zamanda arylhidrazonların sentezi için yeni bir yaklaşıma dayanmaktadır. Şekil 17'de gösterildiği gibi, dairesel iminler, örneğin imin **24**, açıl klorürler ile piridin varlığında aktive edilebilir. Piridin veya başka bir bileşik (örneğin DMAP, yani 4-dimetilaminopiridin) ara ürünler **25a**, **25b** ve **25c**'yi oluşturur ve bunlar denge halindedir. Enamin **25a** veya N-asilyum iyonu **25c**'den hedef triptamin **29a**'ya iki olası yol vardır. Asidik koşullarda, ara ürün **25a**, aminoketon **26**'ya hidrolize olabilir; bu bileşik, hidrazon **27**'nin öncüsüdür. Alternatif olarak, fenilhidrazinin iyon **25c**'ye eklenmesi, ara ürün **28** aracılığıyla hidrazon **27**'nin oluşmasına da yol açar.



Şekil 17. İminlerden türetilen triptamin sentezi açıklanmaktadır (Yeo et al., 2012).

Hidrazon **27**, Fischer indol sentezinde standart bir ara üründür; bu nedenle asidik ortamda kolayca sıklize olarak hedef triptamin **29a**'yı verebilir. Bu nedenle, keton **26** ve/veya ara ürün **28**, dairesel iminden in situ olarak oluşturulabilir ve triptaminler, böylece tek kapta uygulanan geleneksel Fischer sentezi yoluyla elde edilebilir (Şekil 18).



şekil 18. Asidik ortamda dairesel iminlerden elde edilen triptamin türevleri gösterilmektedir(Yeo et al., 2012).

Bu bölüm, klasik Fischer indol sentezinin modern versiyonlarının iyi bir potansiyel ve verimlilik sunduğunu açıkça göstermektedir. Bu versiyonlar, deneysel teknikleri geliştirmekte, çevresel güvenliği artırmakta ve daha geniş bir indol türleri yelpazesi sunmaktadır.

2.SONUÇ

Bu çalışma, indol türevlerinin biyolojik, farmasötik ve endüstriyel kimyada oynadığı kritik rolü vurgulamaktadır. Çalışmada, Fischer, klasik sentez yöntemlerinin modern versiyonlarıyla optimize edilerek, daha verimli, çevre dostu ve ekonomik süreçlere dönüştürüldüğü gösterilmiştir. Bu yenilikler, indol türevlerinin daha seçici, hızlı ve yüksek verimli şekilde sentezlenmesini sağlamış, özellikle yeşil kimya ilkelerine uyum açısından önemli bir ilerleme kaydedilmiştir. İndol sentezi alanındaki bu gelişmeler, farmasötik tasarım, organik elektronik, tarım kimyasalları ve biyoteknoloji gibi disiplinlerde büyük bir etkiye sahiptir. Gelecekte, bu sentez yöntemlerinin daha geniş bir uygulama alanında kullanılabilmesi, sürdürülebilirlik ve verimlilik açısından kimya endüstrisinde devrim yaratma potansiyeline sahiptir. Bu çalışma, hem klasik yöntemlerin güncellenmesinin önemini hem de modern sentez tekniklerinin sunduğu fırsatları gözler önüne serecek, indol kimyasında yeni araştırmalar için güçlü bir temel oluşturmaktadır.

KAYNAKÇA

- Bartoli, G., Dalpozzo, R., & Nardi, M. (2014). Applications of Bartoli indole synthesis. *Chemical Society Reviews*, 43(13), 4728-4750.
- Bräse, S., Gil, C., Knepper, K., & Zimmermann, V. (2005). Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(33), 5188-5240.
- Devi, N., Kaur, K., Biharee, A., & Jaitak, V. (2021). Recent development in indole derivatives as anticancer agent: A mechanistic approach. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, 21(14), 1802-1824.
- Emsermann, J., Kauh, U., & Opatz, T. (2016). Marine isonitriles and their related compounds. *Marine Drugs*, 14(1), 16.
- Guo, L.-N., Duan, X.-H., & Liang, Y.-M. (2011). Palladium-catalyzed cyclization of propargylic compounds. *Accounts of chemical research*, 44(2), 111-122.
- Hardeland, R., Tan, D. X., & Reiter, R. J. (2009). Kynuramines, metabolites of melatonin and other indoles: the resurrection of an almost forgotten class of biogenic amines. *Journal of pineal research*, 47(2), 109-126.
- Heravi, M. M., Rohani, S., Zadsirjan, V., & Zahedi, N. (2017). Fischer indole synthesis applied to the total synthesis of natural products. *RSC advances*, 7(83), 52852-52887.
- Hipskind, P. A., Lobb, K. L., Nixon, J. A., Britton, T. C., Bruns, R. F., Catlow, J., . . . Iyengar, S. (1997). Potent and selective 1, 2, 3-trisubstituted indole NPY Y-1 antagonists. *Journal of medicinal chemistry*, 40(23), 3712-3714.
- Hughes-Whiffing, C. A., & Perry, A. (2021). One-pot, three-component Fischer indolisation–N-alkylation for rapid synthesis of 1, 2, 3-trisubstituted indoles. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 19(3), 627-634.
- Inman, M., Carbone, A., & Moody, C. J. (2012). Two-step route to indoles and analogues from haloarenes: a variation on the Fischer indole synthesis. *The Journal of organic chemistry*, 77(3), 1217-1232.
- Inman, M., & Moody, C. J. (2013). Indole synthesis—something old, something new. *Chemical Science*, 4(1), 29-41.
- Joseph, T., Sahoo, S., & Halligudi, S. (2005). Brønsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 234(1-2), 107-110.
- Matcha, K., & Antonchick, A. P. (2014). Cascade multicomponent synthesis of indoles, pyrazoles, and pyridazinones by functionalization of alkenes. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(44), 11960-11964.
- McAusland, D., Seo, S., Pintori, D. G., Finlayson, J., & Greaney, M. F. (2011). The benzyne Fischer-indole reaction. *Organic letters*, 13(14), 3667-3669.

- Milen, M., Dancsó, A., Földesi, T., Slégel, P., & Volk, B. (2016). Propylphosphonic anhydride (T3P®) mediated one-pot three-component synthesis of racemic dialkyl (2-substituted-3-oxo-2, 3-dihydro-1H-indol-1-yl) phosphonates. *Tetrahedron*, 72(33), 5091-5099.
- NAGAYOSHI, T., SAEKI, S., & HAMANA, M. (1984). Studies on tertiary amine oxides. LXXIX. Reactions of 2-ethoxycarbonyl-1-hydroxyindole in the presence of acylating agents. *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 32(9), 3678-3682.
- Odom, A. L., & McDaniel, T. J. (2015). Titanium-catalyzed multicomponent couplings: efficient one-pot syntheses of nitrogen heterocycles. *Accounts of chemical research*, 48(11), 2822-2833.
- Salikov, R. F., Trainov, K. P., Levina, A. A., Belousova, I. K., Medvedev, M. G., & Tomilov, Y. V. (2017). Synthesis of branched tryptamines via the domino Cloke–Stevens/Grandberg rearrangement. *The Journal of organic chemistry*, 82(1), 790-795.
- Sun, P., Huang, Y., Chen, S., Ma, X., Yang, Z., & Wu, J. (2024). Indole derivatives as agrochemicals: An overview. *Chinese Chemical Letters*, 35(7), 109005.
- Tribute, A. (2018). Dr. Gordon W. Gribble. *Organic Chemistry(part iv)*, 1-5.
- Tyagi, R., Kaur, N., Singh, B., & Kishore, D. (2013). Noteworthy mechanistic precedence in the exclusive formation of one regioisomer in the Beckmann rearrangement of ketoximes of 4-piperidones annulated to pyrazolo-indole nucleus by organocatalyst derived from TCT and DMF. *Synthetic Communications*, 43(1), 16-25.
- Wenk, K. S., & Ehrlich, A. (2012). Isocyanates. *Dermatitis*, 23(3), 130-131.
- Yeo, S. J., Liu, Y., & Wang, X. (2012). A one-pot three-component reaction for the preparation of highly functionalized tryptamines. *Tetrahedron*, 68(3), 813-818.
- Yu, J., Xu, J., Yu, Z., Jin, Y., Li, J., & Lv, Y. (2017). A continuous-flow Fischer indole synthesis of 3-methylindole in an ionic liquid. *Journal of Flow Chemistry*, 7(2), 33-36.
- Zhang, J., Yin, Z., Leonard, P., Wu, J., Sioson, K., Liu, C., . . . Zheng, S. (2013). A variation of the Fischer indolization involving condensation of quinone monoketals and aliphatic hydrazines. *Angew. Chem., Int. Ed*, 52(6), 1753-1757.
- Zhong, L., & Chuah, G.-K. (2009). Fischer indole synthesis over hydrous zirconia-supported niobium oxide. *Australian journal of chemistry*, 62(9), 1027-1033.

BÖLÜM 2

BİYOETANOL ÜRETİMİNE GENEL BİR BAKIŞ

Sezer GÖYCİNCİK¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Altınöz Taram Bilimleri MYO, Kimya Bölümü, Antakya, Türkiye,

sezersav@gmail.com

ORCID ID: 0000-0002-9128-949X

1. GİRİŞ

Fosil yakıtlar, gittikçe artan enerji talebini karşılamak için gerekli yakıt ve kimyasal maddelerin elde edilmesini sağlamıştır (De Bhowmick vd., 2018; Fahim vd., 2010). Günümüzde, dünyadaki enerji ihtiyacının %85'inden fazlası fosil yakıtlar karşılamaktadır. Ancak bunların geniş kullanımı çevre üzerinde, özellikle sera gazı emisyonları ve hava kirliliği bakımından olumsuz etkilere yol açmaktadır (Rajabi vd., 2020). Ayrıca, tükenebilir olmaları ve değişen, pahalı fiyatları fosil yakıt ithalatına büyük ölçüde bağımlı olan ülkeler için ayrı bir sorundur (Ebadian vd., 2020). Birkaç ülke fosil yakıt bazlı enerji kaynaklarına olan bağımlılıklarını sınırlamak ve sürdürülebilir alternatifler bulmak amacıyla çeşitli politikalar ve yol haritaları belirlemiştir (Hassan vd., 2019; Usmani vd., 2021).

Son yıllarda, güneş, hidrojen, rüzgar, jeotermal ve gelgit gibi yenilenebilir kaynakların kullanımı, yenilenemeyen enerji kaynaklarının yerini alma yolunda hızlanmıştır (Yao vd., 2021). Yine de, petrol rafinerileri tarafından üretilen kimyasallara olan ihtiyaç, biyorafineriler petrol rafinerileriyle rekabet edene kadar en azından yakın gelecekte devam edecektir (Chandel vd., 2018). Bu koşullar altında, başta lignoselülozik biyokütle olmak üzere yenilenebilir biyokaynaklara dayalı biyorafineri süreçlerinin uygulanması, gelecekteki enerji talebini karşılama açısından büyük önem kazanmıştır (Ubando vd., 2020).

Fosil yakıtlardan kaynaklanan artan sera gazı emisyonlarının neden olduğu küresel ısınma, lignoselülozik biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları araştırmalarını teşvik etmektedir. Bu durum, Paris COP 21 anlaşmasında belirlenen küresel ısınma sınırlarına uyulması bakımından gereklidir (Delmas vd., 2022). Biyogaz, biyodizel ve biyoetanol dahil olmak üzere sürdürülebilir biyoyakıtlar sera gazı emisyonlarına asgari düzeyde katkıda bulunur ve tarımsal kalkınmayı teşvik eder (Sondhi vd., 2020). Tarım ve ormancılık kalıntılarının hidrolizi ve fermantasyonundan elde edilen biyoetanol bir biyoyakıt olarak ayrı bir öneme sahiptir.

Günümüzde, endüstriyel biyoetanol mısır, şeker kamışı ve buğday gibi birinci nesil hammaddelerden üretilmektedir. 2022 yılında, en fazla biyoetanölü $58,1 \times 10^6$ m³ olarak Amerika Birleşik Devletleri üretmiştir. Brezilya ve Avrupa Birliği ise sırasıyla 28,4 ve $5,5 \times 10^6$ m³ biyoetanol üretmiştir (Sönnichsen, 2024). 2019 yılında, Av-

rupa Birliği'nde $5,5 \times 10^6$ m³ biyoetanol üretmek için toplam tahıl hasadının %7'si gerekmektedir (Flach vd., 2019). Birinci nesil hammaddenin maliyeti, etanol üretiminin toplam maliyetinin %40 ile %70'ini oluşturmaktadır. Örneğin, mısır ve şeker kamışının maliyeti ton başına 186 dolar ve 61 dolar iken mısır sapı ve şeker kamışı posası fiyatları ton başına 59 dolar ve 36 dolar olarak tahmin edilmiştir (Calderon ve Arantes, 2019). Gıda güvenliğine karşı enerji ihtiyacı üzerindeki tartışma, Birinci nesil hammaddelerin daha ucuz ve bol miktarda bulunan ikinci nesil alternatiflerle değiştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. İkinci nesil hammaddeler arasında tarımsal kalıntılar, ormancılık kalıntıları ve organik fraksiyonlar bulunur.

Renksiz ve uçucu bir sıvı olan etanol (C₂H₅OH) yaygın olarak etil alkol olarak adlandırılır (Baeyens vd., 2015). Potansiyel bir yakıt kaynağı olmasının yanında etanol; antiseptik, çözücü, etilen ve asetaldehit gibi çeşitli organik bileşikler için bir yapı taşı olarak da kullanılır (Tomás-Pejó ve Moreno, 2017; Posada vd, 2013).

Etanolün alternatif bir yakıt olarak uygulanmasını destekleyen çok sayıda faktör vardır: Bunlar arasında etanolün yenilenemez petrol türevlerinin aksine mısır gibi şeker içeren yenilenebilir tarımsal kaynaklardan gelmesi, alternatif alkol bazlı yakıtlara kıyasla daha düşük toksisitesi; tamamlanmamış etanol oksidasyonundan kaynaklanan yan ürünlerin (asetik asit ve asetaldehit gibi) diğer yakıt olarak kullanılan alkollerin oluşturduğu yan ürünlerden daha az tehlikeli olması sayılabilir (Vohra vd., 2014; Awad vd., 2018).

Biyoyakıt terimi, biyokütleden elde edilen biyoetanol, biyogaz ve biyodizel gibi sıvı veya gaz yakıtları içine alır. Bu yakıtlar öncelikli olarak ulaşım sektöründe kullanılmasının yanında, ısıtma aracı olarak da genellikle kullanılır. Biyoyakıtlar bir dizi önemli fayda sunar: İlk olarak, yaygın olarak var olan biyokütle kaynaklarından kolayca erişilebilirler. İkinci olarak, yanma sırasında dengeli bir CO₂ döngüsü oluştururlar (Reijnders, 2006). Üçüncüsü, çevre dostu uygulamalar için önemli bir potansiyele sahiptirler. Dördüncüsü, kullanımları çevre, ekonomi ve tüketiciler için çok sayıda avantaj sağlar. Son olarak, biyoyakıtlar biyolojik olarak bozunabilirler. Bunun sonucunda çevreye olan zararlı etkilerin azaltılması, iyileştirilmiş hava kalitesi, iklim değişikliğinin önlenmesi ve ekonomiye katkı dahil olmak üzere birçok yönden sürdürülebilirliğe katkıda bulunurlar (Balat, 2007; Demirbaş, 2008; Balat, 2008; Bozbas, 2008).

Sıvı bir biyoyakıt olan biyoetanol, çeşitli biyokütle kaynakları ve dönüştürme yöntemleri kullanılarak üretilir. Hindistan, Brezilya ve Kolombiya gibi tropikal bölgelerde biyoetanol üretmek için birincil biyokütle hammaddesi ağırlıklı olarak şeker kamışıdır. Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa Birliği ve Çin gibi bölgelerde ise mısır, etanol üretimi için ana hammadde olarak kullanılır (Cheng ve Timilsina, 2011). Şeker kamışı ve şeker pancarı gibi şeker içeren bitkilerden elde edilen etanol üretimi toplam biyoetanol üretiminin yaklaşık %40'ını oluştururken, nişastalı tarım ürünleri karşılık gelen üretimin neredeyse %60'ına katkıda bulunur (Mussatto vd., 2010).

Bu derlemede geçmişten günümüze kadar gelen biyoetanol üretim teknolojileri hakkında yapılan araştırmalar incelenmiştir. Böylelikle incelemenin bu konuda çalışacak olan araştırmacılara rehberlik etmesi amaçlanmıştır.

2. Biyoetanol

Biyoetanol, dünya çapında ulaşım için en yaygın kullanılan biyoyakıttır. Biyoetanol ve biyoetanol / benzin karışımının alternatif yakıt olarak ulaşımında kullanımı çok eskilere dayanır. Öyle ki, 1894 gibi erken bir tarihte Almanya ve Fransa'da içten yanmalı motorlarda biyoetanol kullanılmıştır (Demirbas ve Karşlıoğlu, 2007). Brezilya, 1925'ten beri biyoetanollü yakıt olarak kullanmaktadır. O zamana kadar, biyoetanol üretimi, petrol üretimi ve tüketiminden 70 kat daha büyüktü (Lang vd., 2001). 1900'lerin başına kadar Avrupa ve Amerika Birleşik Devletleri'nde biyoetanolün yaygın olarak kullanılmıştır. Özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra petrol bazlı yakıtlardan daha pahalı hale gelmesi nedeniyle, biyoetanolün potansiyeli 1970'lerdeki petrol krizine kadar büyük ölçüde göz ardı edilmiştir (Demirbas vd., 2009). 1980'lerden bu yana, alternatif bir yakıt olarak biyoetanol kullanımına olan ilgi artmıştır.

Biyoetanol, buğday, şeker pancarı, mısır, saman ve odun gibi yenilenebilir hammadde kaynaklarından elde edilen bir yakıttır. Neredeyse tamamen gıda ürünlerinden üretilen alternatif bir yakıt olan biyoetanol, motorlu taşıtlar için de yenilenebilir bir sıvı yakıt olması bakımından önemlidir.

Pratikte, alkol yapısına sahip herhangi bir organik bileşik yakıt olarak kullanılabilir. Metanol (CH_3OH), biyoetanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), bütanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) motor yakıtı olarak kullanılabilen alkollerdir ancak sadece metanol ve biyoetanol, teknik ve ekonomik olarak içten yanmalı motorlar için yakıt olarak kullanıma uygundur (Demirbas, 2007). Biyoetanol, kimyasal olarak $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ veya EtOH olarak gösterilen etil al-

koldür, yüksek oktan sayısına sahiptir (Balat, 2009), sıkıştırma oranının yükselmesine izin verir ve daha düşük emisyon sağlar (Çelik, 2008).

3. Biyoetanol Üretim Teknolojileri

Biyoetanol, mısır, buğday samanı, odun , lignoselüloz ve mikroalg gibi çeşitli biyokütle hammaddelerinin anaerobik fermantasyonu yoluyla üretilen sıvı biyoyakıtlardan biridir (Verma vd., 2019). Ayrıca, biyoetanol benzin ile karıştırılabilir bu da daha yüksek termal verimlilik ve biyoetanolün %30'luk karışımının oktan sayısının benzinden %13 daha yüksek olmasını sağlar (Choudhury ve Hashmi, 2020). Brezilya, selülozik biyoetanol üreten ilk ülkedir (Ge vd., 2021). Mısır, üzüm suyu, melas ve diğer bileşenleri içeren likör, birkaç saat boyunca (en az 40 saat) fermente edilir, ardından su ve istenmeyen kimyasalları gidermek için damıtılır. Bu işlemler sonucunda %99 veya daha yüksek saflıkta biyoetanol elde edilir. Buna göre biyoetanol üretiminin dört temel basamağı vardır; bunlar selülozdan hemiselüloz ve lignini ayırmak için ön işlem, hidroliz yoluyla karbonhidratlardan fermente edilebilir şekerler elde etme, şekerlerin biyoetanolle mikrobiyal fermantasyonu, ham etanolün saflaştırılmış biyoetanolle damıtılmasıdır.

3.1. Biyoetanol Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Biyoetanol, farklı türdeki hammaddelerden üretilir. Hammaddeler, üç tarımsal hammadde kategorisine ayrılır: Sakkaroz içeren hammaddeler (örneğin şeker kamışı, şeker pancarı, tatlı sorgum ve meyveler), nişasta içeren tarımsal ürünler (örneğin mısır, buğday, pirinç, patates, tatlı patates ve arpa) ve lignoselülozik maddeler (örneğin odun, saman, nar kabuğu). Günümüzde, mısır, buğday, şeker kamışı gibi tarım ürünlerinden ve bol miktarda bulunan tarımsal atıklardan biyoetanol üretimi yapılmaktadır. Literatürde yer alan bir çalışmada demlenmiş çay atığından bile biyoetanol elde edilmiştir (Yücel ve Göycincik, 2014; Yücel ve Göycincik, 2015).

Hammaddelere dayalı olarak, biyoetanol üretim yöntemleri dörde ayrılır (Srivinas vd., 2023). En yaygın biyoetanol üretimi; bilinen maya suşları tarafından tahılların şeker fermantasyonu esasına dayanan birinci nesildir. Enerji temini ve gıda güvenliğinin her ikisi de bu nesilden olumsuz etkilenir (J.Van Dam vd., 2008). İkinci nesil biyoetanol gıda ve yakıt ikilemini dengelemek için lignoselülozik hammaddelerin biyolojik olarak işlenmesinden elde edilir. Ancak, ikinci nesil biyoetanolu ön işlem ve hidroliz süreçlerini gerektirdiği için birinci nesilden daha maliyetlidir (Inderwildi ve King, 2009). Üçüncü nesil biyoetanol yenilenebilir yakıt elde etmek için öncelikle biyoetanol üreten alglerin işlenmesini gerektiren fotosentetik mikropları kullanır. Buna karşılık, fotoototroflardan biyoeta-

nol üretimi için genetik olarak modifiye edilmiş alglerin hammadde olarak kullanımı dördüncü nesile girer.

3.2. Ön İşlem

Lignoselülozik maddelerin biyolojik olarak tamamen parçalanabilirliğini artırmak ve holoselülozu enzimatik veya bakteriyel aktiviteye hazır hale getirebilmek için lignoselülozik biyokütlenin uygun şekilde ön işleme yapılmalıdır (Ab Rasid vd., 2021). Farklı ön işlem çeşitleri arasında termal, mekanik, kimyasal ve biyolojik ön işlemler bulunur. En yaygın kullanılan ön işlem yöntemleri buhar patlatılması, alkali, asit, sıcak su ve organik çözücülü ön işlemler olarak sıralanabilir. Ön işlem aşaması selüloz ve hemiselülozları bakteriler için daha erişilebilir hale getirmek için lignin ve polisakkaritler arasındaki bağlantıyı kesmelidir. Delignifikasyon, biyoyakıt üretim sürecinde kritik aşama olarak kabul edilir (Soltanian vd., 2020). Delignifikasyon süreci sırasında, ligninin sıkı yapısı bozulur ve bakterilerin selüloz ve hemiselüloz ile etkili bir şekilde temas etmesi sağlanır. Kalma süresine ve maliyete bağlı olarak, çeşitli ön işlem yöntemleri kullanılır.

Yüksek yakıt verimliliğine ulaşmak ön işlemin verimliliğine bağlıdır. Biyokütle parçacıklarının boyutlarının küçültülmesi ve hemiselülozun çözümlenmesi önemlidir. Bunun için fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön işlemler yapılır (Tian vd., 2018; Talebnia vd., 2010; García vd., 2013; Bensch ve Mensah, 2013; Adapa vd., 2010; Mosier vd., 2005; García-Torreiro vd., 2016; Dela Rosa vd., 1983, Huang vd., 2021; Rezania vd., 2020; Ahmed vd., 2017; Liu vd., 2015).

Başarılı bir ön işlem süreci, gelişmiş enzim aktivitesi için biyokütle gözenekliliğini optimize ederken aynı anda fiziksel bariyerleri hafifletmek için lignin içeriğini azaltmalıdır (Hallac ve Ragauskas, 2011; Kim vd., 2016). Bu aşama yalnızca etkili hidrolizi kolaylaştırmakla kalmayıp aynı zamanda selülozların ve fermente mayanın aktivitesini engelleyebilecek furfural, 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) ve asetik asit gibi inhibitör bileşiklerin oluşumunu da en aza indirir (Kapoor vd., 2015). Etkili ön işlem, selüloz hidrolizi için gereken enzim miktarını önemli ölçüde azaltır ve üretim maliyetini düşürür (Sannigrahi vd., 2010). İstenen ön işlem sonuçlarına ulaşmak için koşullar çevre dostu, uygun maliyetli ve ekonomik olarak uygulanabilir olmalıdır (Ravindran ve Jaiswal, 2016). Tüm lignoselülozik biyokütle çeşitleri için tek tip bir ön işlem tekniğinin mevcut olmadığını kabul etmek çok önemlidir. Ön işlem yönteminin seçimi biyokütle türüne ve hedeflenen son ürünlere bağlıdır (Hassan vd., 2018).

Ticari kullanıma en uygun olduğu düşünülen seyreltik asit ön işlemi, basitliği, maliyet etkinliği ve yüksek verimliliği ile bilinmektedir (Hon-Jung ve Heon-Kim, 2015). Seyreltik asit ön işlemi tipik olarak 1:10

katı-sıvı oranı, nispeten yüksek sıcaklıklarda (120–215°C), 2 ile 10 atm basınç aralığında ve en fazla %5 olacak kadar(v/v) düşük asit konsantrasyonlarında çalışmayı gerektirir ve bu işlemin süresi 10 ila 120 dakika arasında değişebilir (Solarte-Toro vd., 2019). Seyreltik asit ön işlemi öncelikle hemiselülozun hidrolizi için yapılır. Bu yolla, özellikle hemiselüloz fraksiyonundan ksilan giderimini ve asit katalizli hidrolizle bozunmaya bağlı olarak bir miktar lignin çözünmesi hedeflenir (Tsai vd., 2018; Sahoo vd., 2017; Chiranjeevi vd., 2018). Daha etkin selüloz hidrolizi için yüksek sıcaklıklarda seyreltik asit ön işlemi daha düşük sıcaklıklarda konsantre asit ön işlemine kıyasla daha çok tercih edilir (Xu vd., 2011).

3.3. Hidroliz

Lignoselülozik maddelerdeki karbohidrat polimerlerinin, hidroliz adı verilen bir işlemle fermantasyondan önce basit şekerlere dönüştürülmesi gerekir (Taherzadeh ve Karimi, 2007). Son zamanlarda lignoselülozik maddelerin hidrolizi için çeşitli yöntemler belirtilmiştir. En sık uygulanan yöntemler kimyasal hidroliz (seyreltik ve konsantre asit hidrolizi) ve enzimatik hidroliz olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

Asit hidrolizi anorganik asitler (sıvı asit katalizörü veya katı asit katalizörü) ya da organik asitlerle gerçekleştirilebilir. Sıvı asit hidrolizi her biri biyokütle üzerinde benzersiz özelliklere sahip olan seyreltik ve konsantre asit hidrolizi olmak üzere iki çeşittir. Seyreltik asit hidrolizinde iki reaksiyon söz konusudur. Bunlardan biri selülozun şeker dönüşümünü içerirken diğeri şekerin kimyasallara dönüşümünü içerir ve bu kimyasalların çoğu fermente olan organizmalar için büyüme inhibitörü olarak etki eder. Yaklaşık %70 asit içeriğinden oluşan konsantre asit hidrolizi düşük sıcaklık (37,8°C) ve basınçta yapılır. Ancak seyreltik asit hidrolizi hem ekonomik yönden hem de biyokütle üzerindeki etki yönünden en çok tercih edilendir (Shahbazi ve Zhang, 2010).

Sakkarifikasyon, karmaşık karbohidratların basit monomerlere dönüştürüldüğü biyoetanol üretimi için kritik adımdır. Asit hidroliziyle karşılaştırıldığında enzimatik hidroliz daha az enerji ve ılımlı ortam koşulları gerektirir (Ferreira vd., 2009). Selülaz için optimum koşulların sıcaklık için 40-50°C ve pH için 4-5 aralığında olduğu bildirilmiştir (Neves vd., 2007). Ksilanaz için deney koşullarının 50°C sıcaklık ve pH'ın 4-5 aralığında olduğu da bildirilmiştir (Park vd., 2002). Bu nedenle enzimatik hidroliz, asit veya alkali hidrolizle karşılaştırıldığında düşük toksisitesi, düşük kullanım maliyeti ve düşük korozyonu nedeniyle avantajlıdır (Sun ve Cheng, 2002; Ferreira vd., 2009). Ayrıca enzimatik hidrolizde hiçbir ürün inhibitör etki göstermez (Ferreira vd., 2009). Enzimatik hidroliz, yüksek oranda substrat

spesifik olan selüloz enzimleri tarafından gerçekleştirilir (Banerjee vd., 2010; Taherzadeh ve Karimi, 2007).

Selülozlar, selülozun hidrolizini katalize etmek için kullanılan bir enzim sınıfıdır. Bakteriler veya mantarlar tarafından üretilmelerine rağmen, bakteriler tarafından üretilen selülozlardan daha çok mantarlar tarafından üretilen selülozların kullanımına daha çok ilgi vardır. Bunun nedeni, selüloz üreten bakterilerin çoğunun çok düşük bir büyüme hızına sahip anaeroblar olmasıdır. Selülozdan monomerik şekerlerin serbest hale geçmesi için üç grup enzimin yani endoglukanazlar, ekzoglukanazlar ve β -glukozidazların etkilerini göstermesini gerektirir (Rozenfelde vd., 2017; Bhat ve Bhat, 1997).

3.4. Fermantasyon

Fermantasyon; bir maddenin bakteri, mantar veya maya gibi mikroorganizmalar tarafından daha basit bir maddeye parçalanmasını içeren metabolik bir işlemdir. Etanol fermantasyonu basit şekerlerin anaerobik olarak etanole parçalandığı kimyasal bir işlemdir.

Biyometanol üretiminde uygulanan endüstriyel fermantasyon teknolojileri 4 farklı uygulamadan oluşur. Kesikli fermantasyon bir kapalı sistem olarak da adlandırılır ve etanol üretmek için en yaygın, en basit yöntemdir. Bu yöntemde, fermantasyon ayrı partiler halinde gerçekleştirilir. Fermantasyon reaktörüne önce substrat ardından mikroorganizmalar eklenir ve substratın fermente olması sağlanır. Yan ürünler birikir ve bu da kültür ortamını sürekli olarak değiştirir. Ürünler fermantasyon sürecinin sonunda çıkarılır ve fermantasyon reaktörü bir sonraki tura hazırlık olarak temizlenir ve sterilize edilir. Kesikli fermantasyon yönteminin daha az işgücü talebi, kullanım kolaylığı, düşük yatırım maliyeti, hızlı ve kolay kontrol yöntemleri, tam sterilizasyon ve daha az kontaminasyon riski gibi bazı avantajları vardır (Yang ve Sha 2019).

Kesikli beslemeli fermantasyon kesikli fermantasyon sürecinin geliştirilmiş bir versiyonudur. Bu yöntemde substrat, kültür ortamı ve gerekli diğer besinler fermantasyon reaktörüne yüklenir, ardından kültürlenmiş mikroorganizmalar eklenir ve substratı fermente etmeye bırakılır. Besleme çözeltisi, oluşan ürünler çıkarılmadan fermantasyon süreci boyunca kademeli olarak sürekli fermantasyon reaktörüne eklenir. Ürünler yalnızca her fermantasyon işlemi sonunda çıkarılır. Çalışma hacmi miktarı bu yöntemde sınırlayıcı bir faktördür (Yang ve Sha 2019).

Yarı sürekli fermantasyon bazen tekrarlanan kesikli beslemeli fermantasyonu veya kesikli ve sürekli fermantasyon yöntemlerinin bir kombinasyonunu ifade eder. Bu yöntemde besleme çözeltisi fermantasyon reaktörüne

sabit bir aralıkla yüklenir ve oluşan ürünler aralıklı olarak (düzenli olarak değil) çıkarılır. Bu süreç genellikle sabit hacim gerektirir, yani fermentasyon reaktörüne çıkarılan fermente edilmiş (kullanılmış) ortamın hacmi genellikle sabit bir zaman aralığında eşit hacimde taze besleme çözeltisi ile değiştirilir. Bu uygulama zaten tükenmiş olanların yerine eklenen besinleri yiyen mikropların büyümesinin bir süre daha devam etmesine yardımcı olur. Oluşan ürünlerin aralıklı olarak çıkarılması ise fermente olan organizmaların hızla inaktif hale geçmesini önler. Böylece ürün veriminde bir artış elde edilir. Bu işlem, fermentasyon süresini uzatır ve döngü üretkenlikte bir düşüş tespit edilene kadar genellikle sonlandırılmaz (Zohri vd., 2017).

Sürekli fermentasyon, besleme çözeltisinin sürekli olarak fermentasyon reaktörüne yüklenmesi ve oluşan ürünlerin sürekli olarak çıkarılması anlamına gelir. Bu durum fermentasyon süresini daha da uzatır. Döngü kesikli fermentasyon sürecinde olduğu gibi kesintiye uğramaz. Taze besin tedariki ve birikiminin fermente eden mikroorganizmalar için zararlı olduğu bildirilen ürünlerin düzenli olarak uzaklaştırılması nedeniyle mikroorganizmaların büyümesi fermentasyon reaktöründe uzun süre devam eder (Ishizaki ve Hasumi, 2014).

Biyoetanol fermentasyonu için mikroorganizmalar, performans parametreleri ve mevcut ürünler, prosesler ve ekipmanlarla uyumluluk açısından değerlendirilir. Fermentasyon verimini arttıran parametreler arasında sıcaklık ve pH aralığı, büyüme hızı, verim, spesiflik, alkol ve inhibitör toleransı sayılabilir (Dien vd., 2003). Genel olarak *Saccharomyces cerevisiae* ve *Zymomonas mobilis* biyoetanol fermentasyonu için kullanılmaktadır. Bu mayalar glikozu biyoetanole verimli bir şekilde fermente edebilir, ancak ksilozu fermente edemezler (Keshwani ve Cheng, 2009). *Pichia stipitis*, *Candida shehatae* ve *Candida parapsilosis* gibi mayalar ksilozu ksilitole dönüştürür (Katahira vd., 2006). Endüstriyel süreçlerde lignoselülozik hidrolizatların fermentasyonuna uygun olduğu kanıtlanmış olan *Saccharomyces cerevisiae* biyoetanollü fermente etmek için en sık kullanılan mikroorganizmadır (Galbe ve Zacchi, 2002).

Sakkarifikasyon işlemine tabi tutulan biyokütle, çeşitli mikroorganizmalar tarafından fermentasyona uğrar. Ne yazık ki, lignoselülozların biyoetanol üretimi için endüstriyel kullanımının gelişimine hem pentoz hem de heksoz şekerlerini etkili bir şekilde fermente edebilen ideal mikroorganizmaların eksikliği engel olmaktadır (Talebniya vd., 2010).

Biyoetanol üretiminin son aşamasında yer alan distilasyon ünitesi önemli bir rol oynayarak, etanolün istenilen saflık seviyesine ulaşmasını sağlar.

4. SONUÇLAR

Dünyadaki hızlı nüfus artışı ve gelişen teknolojiyle birlikte artık tükenmek üzere olan fosil yakıtlara alternatif enerji kaynaklarının bulunması bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu yüzden her türlü çevre kirliliğine sebep olan fosil yakıtların yerine kullanılabilir bu enerji kaynaklarına yenilenebilir enerji kaynakları adı da verilmektedir. Yenilenebilir enerji, sürdürülebilir ve temiz enerji olarak nitelendirilmiş ve birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Bu enerji çeşitleri; güneş, rüzgar, biyokütle, jeotermal, dalga ve hidrojen enerjisi olarak sıralanabilir.

Biyometanol biyolojik kaynaklı çeşitli hammaddelerden elde edildiği için biyokütle enerjisi kapsamında değerlendirilir. Bu derlemede hem biyometanol ve biyometanol üretiminde kullanılan hammaddeler hem de ön işlem, hidroliz ve fermantasyon işlem basamaklarından oluşan biyometanol üretim teknolojileri konuları hakkında bilgi verilmiştir. Özellikle atık maddelerden elde edilen biyometanolün değeri, gerek ekonomik açıdan gerekse çevre kirliliğini önleme açısından şüphesiz ki çok açıktır. Farklı hammaddelerin bulunması ve biyometanol üretiminin daha yüksek verimle elde edilmesi için ileri çalışmaların yapılması gerekir. Yapılacak yeni araştırmalar için bu derlemenin ışık tutması beklenmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Ab Rasid, N.S., Shamjuddin, A., Abdul Rahman, A.Z., Amin, N.A.S. (2021). Recent advances in green pre-treatment methods of lignocellulosic biomass for enhanced biofuel production. *J Clean Prod*, 321, 129038.
- Adapa, P., Tabil, L., Schoenau, G. (2010). Grinding performance and physical properties of non-treated and steam exploded barley, canola, oat and wheat straw. *Biomass Bioenergy*, 35, 549–561.
- Ahmed, M.A., Rehman, M.S.U., Terán-Hilares, R., Khalid, S., Han, J.I. (2017). Optimization of twin gear-based pretreatment of rice straw for bioethanol production. *Energy Convers Manag*, 141, 120–125.
- Awad, O.I., Mamat, R., Ali, O.M., Sidik, N.A.C., Yusaf, T., Kadrigama, K., Kettner, M. (2018). Alcohol and Ether as Alternative Fuels in Spark Ignition Engine: A Review. *Renew Sustain Energy Rev*, 82, 2586–2605.
- Baeyens, J., Kang, Q., Appels, L., Dewil, R., Lv, Y., Tan, T. (2015). Challenges and Opportunities in Improving the Production of Bio-Ethanol. *Prog Energy Combust Sci*, 47, 60–88.
- Balat, M. (2007). An Overview of Biofuels and Policies in the European Union. *Energy Sources Part B Econ Plan Policy*, 2, 167–181.
- Balat, M. (2008). Global Trends on the Processing of Biofuels. *Int. J Green Energy*, 5, 212–238.
- Balat M. (2009). Bioethanol as a vehicular fuel: a critical review. *Energy Source A*, 31, 1242–1255.
- Banerjee, S., Mudliar, S., Sen, R., Giri, B., Satpute, D., Chakrabarti, T., Pandey, R.A. (2010). Commercializing lignocellulosic bioethanol: technology bottlenecks and possible remedies. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4, 77-93.
- Bensah, E.C., Mensah, M. (2013). Chemical pretreatment methods for the production of cellulosic ethanol: Technologies and innovations. *Int J Chem Eng*, 21, 719607.
- Bhat, M.K., Bhat, S. (1997). Cellulose Degrading Enzymes and Their Potential Industrial Applications. *Biotechnol Adv*, 15, 583–620.
- Bozbas, K. (2008). Biodiesel as an Alternative Motor Fuel: Production and Policies in the European Union. *Renew Sustain Energy Rev*, 12, 542–552.
- Calderon, O. R., Arantes, V. (2019). A review on commercial—Scale high—Value products that can be produced alongside cellulosic ethanol. *Biotechnology for Biofuels*, 12, 1–58. [https:// doi. org/ 10. 1186/ s13068- 019- 1529-1](https://doi.org/10.1186/s13068-019-1529-1)
- Chandel, A.K., Garlapati, V.K., Singh, A.K., Antunes, F.A.F., da Silva, S.S., (2018). The path forward for lignocellulose biorefineries: bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization. *Bioresour Technol*, 264, 370–381.

- Cheng, J.J., Timilsina, G.R. (2011). Status and Barriers of Advanced Biofuel Technologies: A Review. *Renew Energy*, 36, 3541–3549.
- Chiranjeevi, T., Mattam, A.J., Vishwakarma, K.K., Uma, A., Peddy, V.C.R., Gandham, S., Ravindra Velankar, H. (2018). Assisted Single Step Acid Pretreatment Process for Enhanced Delignification of Rice Straw for Bioethanol Production. *ACS Sustain Chem Eng*, 6, 8762–8774.
- Choudhury, I.A., Hashmi, S. (2020). Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials. Elsevier.
- Çelik, M.B. (2008). Experimental determination of suitable ethanol–gasoline blend rate at high compression ratio for gasoline engine. *Appl Therm Eng*, 28, 396–404.
- De Bhowmick, G., Sarmah, A.K., Sen, R., (2018). Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. *Bioresour Technol*, 247, 1144–1154.
- Dela Rosa, A.M., Dela Mines, A.S., Banzon, R.B., Simbul-Nuguid, Z.F. (1983). Radiation pretreatment of cellulose for energy production. *Radiat Phy. Chem*, 22, 861–867.
- Delmas, G. H., Banoub, J. H., Delmas, M. (2022). Lignocellulosic biomass refining: A review promoting a method to produce sustainable hydrogen, fuels, and products. *Waste and Biomass Valorization*, 13, 2477–2491. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01624-6>
- Demirbas A. (2007). Producing and using bioethanol as an automotive fuel. *Energy Source B*, 2, 391–401.
- Demirbaş, A. (2008). Biofuels Sources, Biofuel Policy, Biofuel Economy and Global Biofuel Projections. *Energy Convers Manag*, 49, 2106–2116.
- Demirbas, A., Karslioglu, S. (2007). Biodiesel production facilities from vegetable oils and animal fats. *Energy Source A*, 29, 133–141.
- Demirbas, M.F, Balat, M., Balat, H. (2009). Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Convers Manage*, 50, 1746–1760.
- Ebadian, M., van Dyk, S., McMillan, J.D., Saddler, J., (2020). Biofuels policies that have encouraged their production and use: An international perspective. *Energ Policy*, 147, 111906.
- Fahim, M.A., Alsahhaf, T.A., Elkilani, A., (2010). Refinery feedstocks and products. Fahim, M.A., Alsahhaf, T.A., Elkilani, A. (Eds.), *Fundamentals of petroleum refining*. Elsevier, Amsterdam, pp. 11–31.
- Ferreira, S., Durate, A.P., Ribeiro, M.H.L., Queiroz, J.A., Domingues, F.C. (2009). Response surface optimization of enzymatic hydrolysis of *Cistus ladanifer* and *Cytisus striatus* for bioethanol production. *Biochemical Engineering Journal*, 45, 192–200.

- Flach, B., Lieberz, S., Bolla, S. (2019). GAIN report—EU biofuels annual 2019, Global Agricultural Information Network.
- García, J.C., Díaz, M.J., Garcia, M.T., Feria, M.J., Gómez, D.M., López, F. (2013). Search for optimum conditions of wheat straw hemicelluloses cold alkaline extraction process. *Biochem Eng J*, 71, 127–133.
- García-Torreiro, M., Lopez-Abelairas, M., Lu-Chau, T.A., Lema, J.M. (2016). Fungal pretreatment of agricultural residues for bioethanol production. *Ind Crop Prod*, 89, 486–492.
- Ge, S., Manigandan, S., Mathimani, T., Basha, S., Xia, C., Brindhadevi, K., Unpaprom, Y., Whangchai, K., Pugazhendhi, A. (2021). An assessment of agricultural waste cellulosic biofuel for improved combustion and emission characteristics. *Sci Total Environ*, 152418.
- Hallac, B.B., Ragauskas, A.J. (2011). Analyzing Cellulose Degree of Polymerization and Its Relevancy to Cellulosic Ethanol. *Biofuels Bioprod Biorefin*, 5, 215–225.
- Hassan, S.S., Williams, G.A., Jaiswal, A.K. (2018). Emerging Technologies for the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresour Technol*, 262, 310–318.
- Hassan, S.S., Williams, G.A., Jaiswal, A.K., (2019). Moving towards the second generation of lignocellulosic biorefineries in the EU: Drivers, challenges, and opportunities. *Renew Sus Energ, Rev*. 101, 590–599.
- Hoon-Jung, Y., Heon-Kim, K. (2015). Acidic Pretreatment. *Pretreatment of Biomass: Processes and Technologies*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, pp. 27–50.
- Huang, L.Z., Ma, M.G., Ji, X.X., Choi, S.E., Si, C. (2021). Recent Developments and Applications of Hemicellulose from Wheat Straw: A Review. *Front. Bioeng Biotechnol*, 9, 690773.
- Inderwildi, O.R., King, D.A.J.E., Science E. Quo vadis biofuels? 2009; 2(4):343–6.
- Ishizaki, H., Hasumi, K. (2014). Ethanol Production from Biomass. In *Research Approaches to Sustainable Biomass Systems*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 243–258.
- J. Van Dam, M., Junginger, A., Faaij, I., Jürgens, G., Best, U.J.B., Fritsche, U. (2008). Overview of recent developments in sustainable biomass certification. *Biomass and Bioenergy*, 32(8), 749–780.
- Kapoor, M., Raj, T., Vijayaraj, M., Chopra, A., Gupta, R.P., Tuli, D.K., Kumar, R. (2015). Structural Features of Dilute Acid, Steam Exploded, and Alkali Pretreated Mustard Stalk and Their Impact on Enzymatic Hydrolysis. *Carbohydr Polym*, 124, 265–273.
- Kim, J.S., Lee, Y.Y., Kim, T.H. (2016). A Review on Alkaline Pretreatment Technology for Bioconversion of Lignocellulosic Biomass. *Bioresour Technol*, 199, 42–48.

- Lang, X, Macdonald, D.G., Hill, G.A. (2001). Recycle bioreactor for bioethanol production from wheat starch II. Fermentation and economics. *Energy Source*, 23, 427–436.
- Liu, Y., Zhou, H., Wang, S., Wang, K., Su, X. (2015). Comparison of irradiation with other pretreatments followed with simultaneous saccharification and fermentation on bioconversion of microcrystalline cellulose for bioethanol production. *Bioresour Technol*, 182, 289–295.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol*, 96, 673–686.
- Mussatto, S.I., Dragone, G., Guimarães, P.M.R., Silva, J.P.A., Carneiro, L.M., Roberto, I.C., Vicente, A., Domingues, L., Teixeira, J.A. (2010). Technological Trends, Global Market, and Challenges of Bio-Ethanol Production. *Biotechnol Adv*, 28, 817–830.
- Neves, M.A., Kimura, T., Shimizu, N., Nakajima, M. (2007). State of the art and future trends of bioethanol production, dynamic biochemistry, process biotechnology and molecular biology. *Global Science Book*, 1-13.
- Park, Y.S., Kang, S.W., Lee, J.S., Hong, S.I., Kim, S.W. (2002). Xylanase production in solid state fermentation by *Aspergillus niger* mutant using statistical experimental designs. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 58, 761-766. doi:10. 1007/s00253-002-0965-0
- Posada, J.A., Patel, A.D., Roes, A., Blok, K., Faaij, A.P.C., Patel, M.K. (2013). Potential of Bioethanol as a Chemical Building Block for Biorefineries: Preliminary Sustainability Assessment of 12 Bioethanol-Based Products. *Bioresour Technol*, 135, 490–499.
- Rajabi, H., Hadi Mosleh, M., Mandal, P., Lea-Langton, A., Sedighi, M., (2020). Emissions of volatile organic compounds from crude oil processing – global emission inventory and environmental release. *Sci Total Environ*, 727, 138654.
- Ravindran, R., Jaiswal, A.K. (2016). A Comprehensive Review on Pre-Treatment Strategy for Lignocellulosic Food Industry Waste: Challenges and Opportunities. *Bioresou. Technol*, 199, 92–102.
- Reijnders, L. (2006). Conditions for the Sustainability of Biomass Based Fuel Use. *Energy Policy*, 34, 863–876.
- Rezania, S., Oryani, B., Cho, J., Talaiekhosani, A., Sabbagh, F., Hashemi, B., Rupan, P.F., Mohammadi, A.A. (2020). Different pretreatment technologies of lignocellulosic biomass for bioethanol production: An overview. *Energy*, 199, 117457.
- Rozenfelde, L., Puie, M., Krûma, I., Poppele, I., Matjuškova, N., Vederòikovs, N., Rapoport, A. (2017). Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulose for Bioethanol Production. *Proc Lat. Acad Sci Sect B Nat Exact Appl Sci*, 71, 275–279.

- Sahoo, D., Ummalyma, S.B., Okram, A.K., Sukumaran, R.K., George, E., Pandey, A. (2017). Potential of *Brachiariamutica* (Para Grass) for Bioethanol Production from Loktak Lake. *Bioresour Technol*, 242, 133–138.
- Sannigrahi, P., Pu, Y., Ragauskas, A. (2010). Cellulosic Biorefineries—Unleashing Lignin Opportunities. *Curr Opin Environ Sustain*, 2, 383–393.
- Shahbazi, A., Zhang, B. (2010). Dilute and Concentrated Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Bioalcohol Production: Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass*, Woodhead Publishing: Cambridge, UK, pp. 143–158.
- Solarte-Toro, J.C., Romero-García, J.M., Martínez-Patiño, J.C., Ruiz-Ramos, E., Castro-Galiano, E., Cardona-Alzate, C.A. (2019). Acid Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Energy Vectors Production: A Review Focused on Operational Conditions and Techno-Economic Assessment for Bioethanol Production. *Renew Sustain Energy Rev*, 107, 587–601.
- Soltanian, S., Aghbashlo, M., Almasi, F., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Nizami, A.S., Ok, Y.S., Lam, S.S., Tabatabaei, M. (2020). A critical review of the effects of pretreatment methods on the exergetic aspects of lignocellulosic biofuels. *Energy Convers Manag*, 212, 112792. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020>
- Sondhi, S., Kaur, P. S., Kaur, M. (2020). Techno-economic analysis of bioethanol production from microwave pretreated kitchen waste. *SN Applied Sciences*, 2, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03362-1>
- Sönnichsen, N. (2024). Fuel ethanol production worldwide in 2022, <https://www.statista.com/statistics/281606/ethanol-production-in-selected-countries/> (Erişim:16.01.2024)
- Srinivas, G.L.K, Singh, D., Kumar, S. (2023). Transition of biofuels from the first to the fourth generation: the journey so far. *Biofuels*: CRCPress;. p.3–17.
- Sun, Y., Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic material for ethanol production: a review. *Bioresour Technology*, 96, 673-686.
- Taherzadeh, M.J., Karimi, K. (2007). Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *Biore-sources*, 2, 472-499.

- Taherzadeh, M.J., Karimi, K. (2007). Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *Bioreources*, 2(4),707-738.
- Talebnia, F., Karakashev, D., Angelidaki, I. (2010). Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology*, 101(13), 4744-4753.
- Tian, S.Q., Zhao, R.Y., Chen, Z.C. (2018). Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials. *Renew Sustain Energy Rev*, 91, 483–484.
- Tsai, M.-H., Lee, W.-C., Kuan, W.-C., Sirisansaneeyakul, S., Savarajara, A. (2018). Evaluation of Different Pretreatments of Napier Grass for Enzymatic Saccharification and Ethanol Production. *Energy Sci Eng*, 6, 683–692.
- Tomás-Pejó, E., Moreno, A.D. (2017). AlcoholFuels:TheBiochemicalRoute. I Tomás-Pejó, E., Moreno, A.D., Riazi, M.R., Chiraramonti, D., Eds., CRC Press: Boca Raton, FL, USA, pp. 341–360.
- Ubando, A.T., Felix, C.B., Chen, W.H., (2020). Biorefineries in circular bioeconomy: a comprehensive review. *Bioresour Technol*, 299, 122585.
- Usmani, Z., Sharma, M., Awasthi, A.K., Lukk, T., Tuohy, M.G., Gong, L., Nguyen-Tri, P., Goddard, A.D., Bill, R.M., Nayak, S.C., Gupta, V.K., (2021). Lignocellulosic biorefineries: the current state of challenges and strategies for efficient commercialization. *Renew Sust Energy Rev*, 148, 111258.
- Verma, D., Fortunati, E., Jain, S., Zhang, X. (2019). Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy: Construction, Biomedical, and Other Industrial Applications. Woodhead Publishing.
- Vohra, M., Manwar, J., Manmode, R., Padgilwar, S., Patil, S. (2014). Bioethanol Production: Feedstock and Current Technologies. *J Environ Chem Eng*, 2, 573–584.
- Xu, J., Wang, Z., Sharma-Shivappa, R., Cheng, J. (2011). Enzymatic Hydrolysis of Switchgrass and Coastal Bermuda Grass Pret-

- reated Using Different Chemical Methods. *Bioresources*, 6, 2990–3003.
- Yang, Y., Sha, M. (2019). *A Beginner's Guide to Bioprocess Modes—Batch, Fed-Batch and Continuous Fermentation; Eppendorf*: Shanghai, China, pp. 1–16. <https://www.eppendorf.com/> (Erişim: 25.08.2020).
- Yao, Y., Xu, J.-H., Sun, D.-Q., 2021. Untangling global levelised cost of electricity based on multi-factor learning curve for renewable energy: Wind, solar, geothermal, hydropower and bioenergy. *J Clean Prod*, 285, 124827. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124827>
- Yücel, Y., Göycıncık, S. (2014). Optimization of ethanol production from spent tea waste by *Saccharomyces cerevisiae* using statistical experimental designs. *Biomass Convers Bioref*, 5(3), 247-255.
- Yücel, Y., Göycıncık, S. (2015). Optimization and modelling of process conditions using response surface methodology (RSM) for enzymatic saccharification of spent tea waste (STW). *Waste and Biomass Valorisation.*, 6(6), 1077-1084.
- Zohri, A.N.A., Ragab, S.W., Mekawi, M.I., Mostafa, O.A.A. (2017). Comparison between Batch, Fed-Batch, Semi-Continuous and Continuous Techniques for Bio-Ethanol Production from a Mixture of Egyptian Cane and Beet Molasses. *Egypt Sugar J*, 9, 89–111.

BÖLÜM 3

KİMYADA İNDOL: REAKSİYONLAR VE YÖNTEMSEL GELİŞMELER

Hatice ÇALIŞ KARATEKİN¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi Hatice ÇALIŞ KARATEKİN , Muradiye Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi ,Van, 0000-0003-4193-9666 , haticekaratekin@yyu.edu.tr

1.GİRİŞ

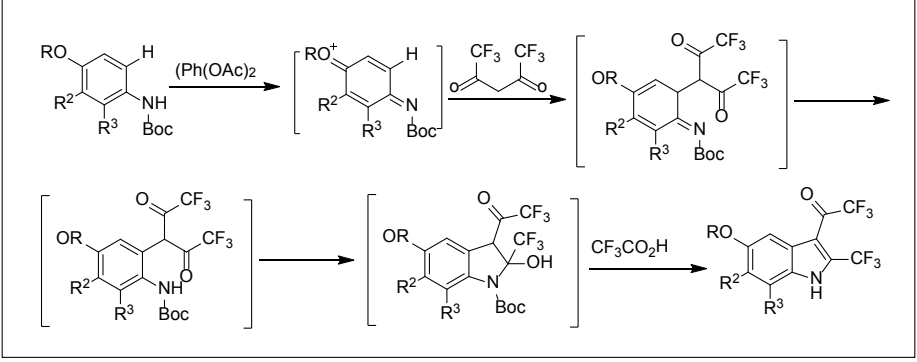
İndoller, heterosiklik aromatik bileşik sınıfını temsil eden ve benzol halkası ile pirol halkasının kaynaşmasından oluşan bicyclic (iki halkalı) bir yapıya sahip organik moleküllerdir. Bu yapı, karbon ve azot atomlarının karakteristik düzenlenişiyle biyolojik sistemlerde ve sentetik kimya alanında büyük önem kazanmıştır. Doğada yaygın olarak bulunan indoller, amino asitlerden (triptofan) nörotransmitterlere (serotonin, melatonin), bitkisel alkaloidlere (reserpin, striknin) ve mikrobiyal metabolitlere kadar çeşitli biyoaktif moleküllerin temel iskeletini oluşturur. Bu bileşikler, insan fizyolojisinde sinyal iletimi, bağışıklık düzenlemesi ve hücre içi iletişim gibi kritik süreçlerde rol oynar. Sentetik kimya alanında ise indoller, farmasötik endüstrisinin vazgeçilmez bir parçasıdır. Ayrıca, tarım kimyasallarında (bitki büyüme düzenleyicileri), boyar maddelerde ve hatta koku endüstrisinde kullanılan kompleks moleküllerin sentezinde indol türevlerinden yararlanır. Bu kadar geniş bir uygulama yelpazesine sahip olmalarının ardında, indol halkasının reaksiyona girme esnekliği ve fonksiyonel grup türevlendirmelerine açık olması yatar. İndollerin kimyasal çeşitliliği ve biyolojik etkileşimleri, disiplinlerarası araştırmaların odak noktası haline gelmiştir. Farmakolojiden malzeme bilimine kadar uzanan bu çalışmalar, indol türevlerinin yeni ilaç adaylarının keşfinde, biyoyumlu polimerlerin geliştirilmesinde ve sürdürülebilir teknolojilerdeki potansiyelini ortaya koymaktadır.(Hardeland, Tan, & Reiter, 2009).

1.1. KLASİK SENTETİK YÖNTEMLERİN MODERN VERSİYONLARI

1.1.2. Nenitzescu Reaksiyonu

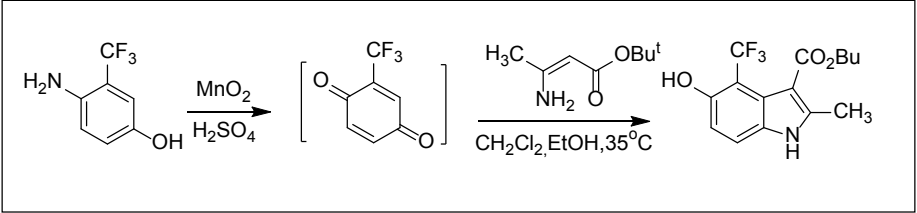
Klasik Nenitzescu sentezi, 5-hidroksiindollerin p-benzokinonlarla aminokrotonatlar arasında kondenzasyonu ile yapılır (Nenitzescu, 1929).

Bu yöntem, sürekli olarak yapılan modifikasyonları raporlayan yayınlarla hala önemini kaybetmemektedir. 2010 yılında yapılan bir çalışmada, bu yöntemin 5-hidroksi-2-metil-1*H*-indol-3-karboksilik asidi (65 kg) ve 5-hidroksi-2-metil-1*H*-indolü (20 kg) endüstriyel üretim için uygulanabilir olduğu gösterilmiştir(Huang, Zhang, Zhang, & Wang, 2010). P-benzokinonun, uygun p-alkoksianilinlerin oksidasyonu ile kolayca elde edilen kinoimin ile değiştirilmesi ve ardından hekzafloroasetilasetona (Nenitzescu sentezinde aminokrotonatlar kullanılır) kondenzasyonu, o-amino-benzildiketon sağlanır; bu modeller, 3-(trifloroasetil)indollerine (Şekil 1) kolaylıkla siklize olur.



şekil 1. Kinoiminler ve trifluoroasetilasetona dayalı indol sentez yöntemi gösterilmektedir(Huang et al., 2010).

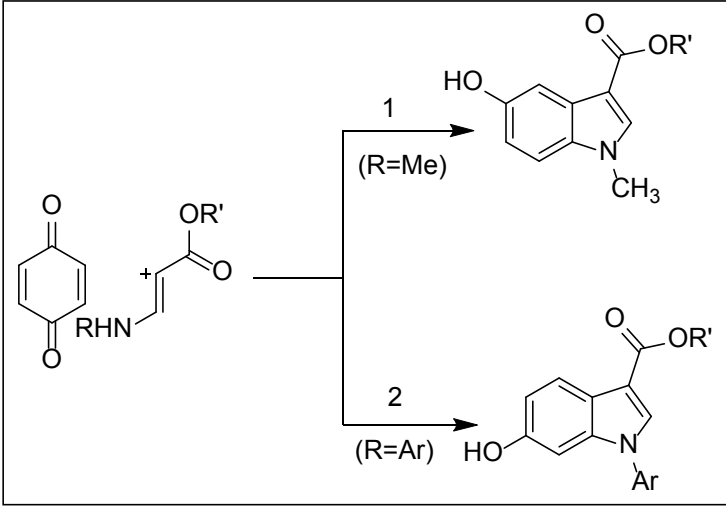
Böylece, bu durumda, kinoimin indol azotunun kaynağı olarak hizmet eder ve feniliodin(III) diasetat oksidan olarak rol oynar; su molekülünün eliminasyonu, trifluoroasetik asit tarafından indüklenir. Bu yöntemin bazı substrat sınırlamaları vardır. Benzen halkasında elektron çekici substituentler bulunduğunda indollerinin nadiren oluştuğu anlaşılmaktadır. Nenitzescu reaksiyonunun önemli bir pratik uygulaması, androgen reseptör modülatörlerinin sentezinde anahtar bir ara madde olan tert-butil-2-metil-4-(trifluorometil)-1*H*-indol-3-karboksilatının sentezidir. Bu indolün 4-amino-3-(trifluorometil)fenol ve tert-butil asetoasetat ile sentezi için uygun bir yöntem geliştirilmiştir (şekil 2).



şekil 2. Androgen reseptör modülatörü sentezinde kullanılan bir 5-hidroksiindol türevinin hazırlanması açıklanmıştır(Huang et al., 2010).

1968 yılında Litell ve Allen(Littell & Allen Jr, 1968), 2-trifluorometil-1,4-benzokinonun 3-aminokrotonatlar ile Nenitzescu reaksiyonunun 4-süstitüe 5-hidroksiindollerinin selektif oluşumuna yol açtığını göstermiştir. Rejioselektiflik, trifluorometil grubunun güçlü indüktif etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, enamin eklenmesi, benzokinonun 3. pozisyonunda selektif olarak gerçekleşir.5-hidroksiindollerinin sentezinin aksine, 6-hidroksiindollerinin hazırlanmasında bazı engellerle karşılaşılmaktadır(Huffman et al., 2003)

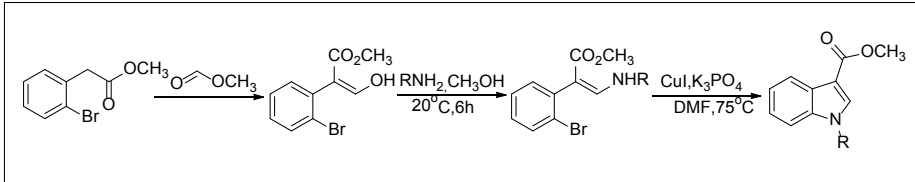
Neitzescu sentezi genellikle 1,4-benzokininonlarının aminokrotonatlar ile reaksiyonu sonucu 5-hidroksiindol türevlerini hazırlamak için kullanılır. Ters rejioselektiflik ile 6-hidroksiindollerini veren Neitzescu reaksiyonu ise çok nadiren karşılaşılan bir durumdur. Bu reaksiyon, aminoakrilatlarda yer alan substituent türüne bağlı olarak, Grinev ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Bu çalışmada N-alkil türevleri N-aril türevleriyle değiştirilmiştir (Şekil 3)(Dumitrascu & Ilies, 2021).



Şekil 3. Aminokrotonatlar ve sikloheksadienonlarla 6-hidroksiindol sentezi gösterilmektedir(Dumitrascu & Ilies, 2021).

1.1.3.UllmannReaksiyonu

Metil-1*H*-indol-3-karboksilatının N-alkile edilmiş ve N-arile edilmiş türevleri, ilk kez intramoleküler Ullmann arilaminasyonu kullanılarak CuI katalizörü ile sentezlenmiştir(Melkonyan, Karchava, & Yurovskaya, 2008). Bu katalitik aminasyon, hafif reaksiyon koşullarında yüksek verimlerle indol türevlerini sağlar. Optimizasyon koşullarında, bu yöntem, azot atomunda hem alifatik hem de aromatik substituentler bulunan metil-1*H*-indol-3-karboksilatı başarıyla hazırlamak için kullanılmıştır (Şekil 4).

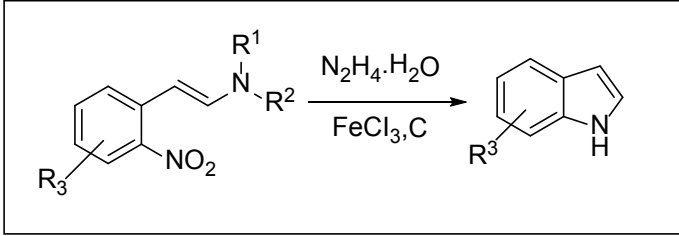


Şekil 4. CuI katalizörlü intramoleküler Ullmann arilaminasyonu ile indol sentezi gösterilmektedir(Melkonyan et al., 2008).

Reaksiyon sırasında kiral amin'in stereosentresi etkilenmediği için azot atomunda kiral substituent bulunan bileşiklerin hazırlanma olasılığı dikkat çekicidir. Bu yöntem, N-izoprenilindol alkaloidlerinin en basit temsilcisi olan, *Aporpium caryae basidiomycetes* mantarından izole edilen metil-1-(1,1-dimetilprop-2-en-1-il)-1*H*-indol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi için kullanılmıştır(Melkonyan, Kuznetsov, Yurovskaya, & Karchava, 2013).

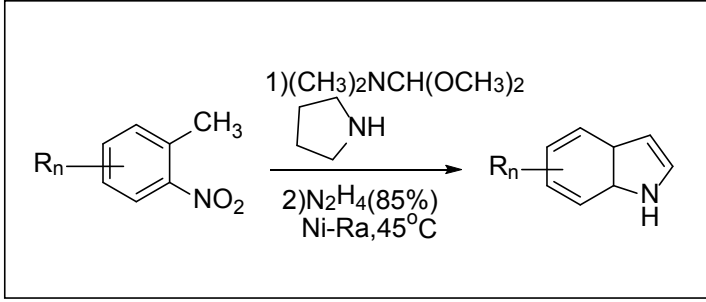
1.1.4. Leimgruber-Batcho İndol Sentezi

o-Metilnitrobenzenlerin DMF asetalleri ile kondensasyonu sonucu elde edilen enaminyumların indirgenmesi, Leimgruber-Batcho sentezi olarak bilinir; bu yöntem, genellikle benzol halkasında farklı pozisyonlarda substituentler bulunan indoller hazırlamak için kullanılır. Bu indirgenmiş halkalanma işlemi, daha önce Pd/C katalizli hidrojenasyon, hidrazin varlığında Pd veya Raney nikel, çeşitli Ti, Fe veya Sn türevleri ya da diğer indirgeme ajanları kullanılarak geręekleřtirilmiřtir. Ancak bu yöntemlerin bir dizi olumsuz yanı vardır. Örneğin, katalitik hidrojenasyon özel ekipman gerektirir. Ayrıca reaksiyon koşullarına duyarlı fonksiyonel grupların bulunmasını engeller. Bir Ni katalizörü kullanıldığında ise reaksiyon ortamına giren nikel iyonları, indollerinin izolasyonu ve saflaştırılmasını engelleyen reğinenmeye neden olur. Bu yöntemin, b-dialkilamino-2-nitrostirenlerin indirgenerek çeşitli substituentli indoller haline gelmesi için ferrik klorür ve aktif karbon temelli kompleks bir katalizör kullanılarak yapılan versiyonu, bu olumsuzluklardan arındırılmıştır (şekil 5)(Taydakov, Dutova, Sidorenko, & Krasnoselsky, 2011).



şekil 5 . Leimgruber-Batcho yöntemiyle benzol halkasında farklı süstitüentlerle indoller hazırlanmıştır(Taydakov et al., 2011).

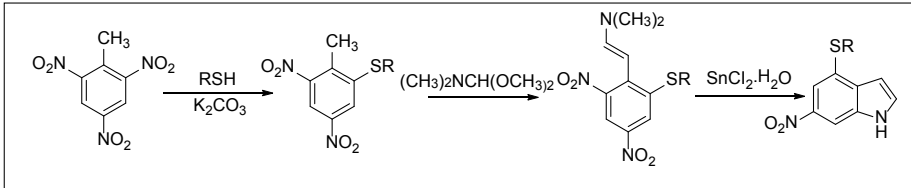
O-nitrofenilenaminlerin indirgenmesi ve halkalanması, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5 mmol) ve aktif karbon (20 mmol) ile katalize edilir; her bir molekül için 10 mmol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, propan-2-ol içinde gereklidir.2-Nitrotoluen ve DMF dimetilasetal, 2,3-süstitütsüz indoller verir (şekil 6)(Chen, Zhang, Liu, Yang, & Xia, 2014).



Şekil 6. FeCl₃ ve aktif karbon ile katalize edilen Leimgruber-Batcho reaksiyonunun bir pot yöntemi verilmiştir (Chen et al., 2014).

Bu protokol, klasik Leimgruber-Batcho reaksiyonuna kıyasla avantajlara sahiptir; özellikle daha kolay bir deneysel prosedür, daha az yan ürün ve kısa reaksiyon süresi boyunca yüksek verim sağlar. Klasik Leimgruber-Batcho reaksiyonu ile karşılaştırıldığında, bir pot yöntemi, kararsız enaminyumların ara saflaştırılmasını gerektirmez. Ayrıca, bir pot protokolü ile ürünün toplam verimi, yaklaşık iki kat daha yüksektir. Elektron çekiçi substituentler, o-nitrotoluenin reaktivitesini artırır ve indol verimlerini, elektron veren substituentlerle karşılaştırıldığında daha yüksek tutar.

İndol türevleri, ticari olarak yaygın şekilde bulunan 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) kullanılarak kolayca hazırlanabilir (Şekil 7) (Rozhkov, 2014).



Şekil 7. TNT'den indol türevlerinin sentezine dair çok aşamalı süreç gösterilmektedir (Rozhkov, 2014).

Bu süreç şu adımlarla gerçekleşir:

1.1.4.1. Nükleofilik Substitüsyon

- İlk adım, orto-nitro grubunun bir tiol ile nükleofilik olarak yer değiştirmesidir. Bu reaksiyon sonucunda, ilgili sülfid türevi elde edilir.

1.1.4.2.Enamin Oluşumu

- Elde edilen sülfid, dimetilformamid dimetilasetal ile işlem gö-re-rek enamin formuna dönüştürülür.

1.1.4.3.Leimgruber-Batcho Yöntemiyle Siklizasyon

- Enamin, Leimgruber-Batcho yöntemi ile indol halkasına dönüşür. Bu adım, indol türevlerinin son aşaması olup, türevin istenilen yapıyı kazanmasını sağlar.

Enaminlerin oluşumu, o-nitrofenilasetonitrillerin Vilsmeier reaktifi ile reaksiyona girmesi ve ardından asetik asitte Zn ile indirgenmesiyle, 2. pozisyonda aril, alkil ve amino-alkil grupları içeren çeşitli türevler olan 3-siyanonindoller sağlar(Wrobel & Wojciechowski, 2011).

Reaksiyon Süreci:

1.Vilsmeier Reaktifi Üretimi:

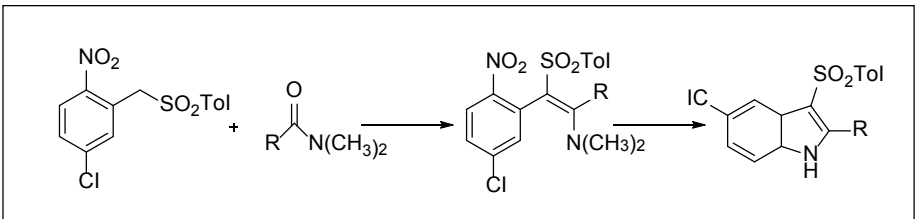
Vilsmeier reaktifi, nitroaromatik bileşikle reaksiyona girmeden önce in-situ olarak üretilir. Bu reaktif, o-nitrofenilasetonitril ile reaksiyona girer.

2.Redüktif Siklizasyon:

Siyanoenaminlerin, indirgenerek 3-siyanonindollere dönüşür. Bu indoller, başlangıçtaki amit grubunun 2. pozisyonda yer aldığı türevlerdir.

1.1.5.Azaindol Sentezi:

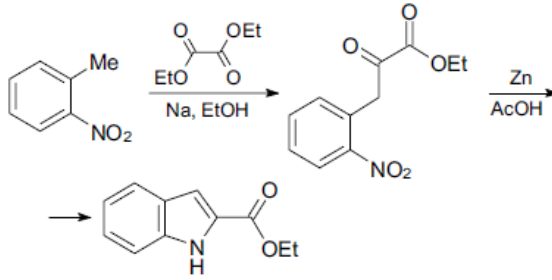
Bu yöntem, uygun o-nitrobenzil sülürleri kullanarak 3-(arilsülfolil) indoller (şekil 8) gibi azaindoller üretmek için de uygundur.



şekil 8. Azaindoller ve 3-(arilsülfolil)indol türevlerinin sentezine yönelik bir yöntem gösterilmektedir(Martinelli, Palmieri, & Petrini, 2011).

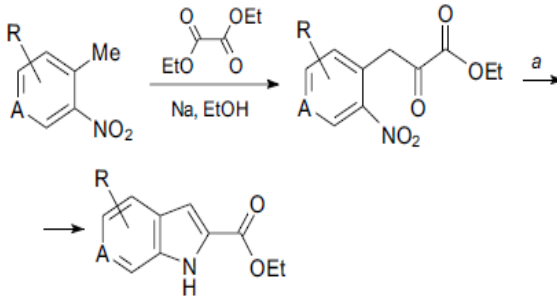
1.1.6. Reissert İndol Sentezi:

1.1.6.1.Klasik Reissert indol sentezi: İlk adım, o-nitrotoluenin dietil oksalat ile kondenzasyonunu içerir, bu da etil o-nitrofenilpirüvik asidi verir (Şekil 9)(Sakamoto, Kondo, Iwashita, & Yamanaka, 1987).Bu bileşik, nitro grubunun indirgenmesiyle, spontan bir halkalanmaya yol açarak indol-2-karboksilik asit esterlerini oluşturur.



Şekil 9. Klasik Reissert indol senteziyle o-nitrotoluen ve dietil oksalatın reaksiyonu açıklanmaktadır(Sakamoto et al., 1987).

1.1.6.2.Modern Reissert Sentezi: Modern bir Reissert sentez versiyonu, sürekli akış reaktöründe katalitik hidrojenasyon kullanır (Şekil 10).



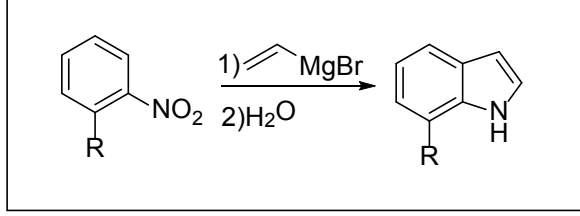
(a) H-Cube, Pd/C, H₂ (1 – 100 bar), AcOH – EtOH (1 : 1),
1 – 3 ml min⁻¹, 20 – 100 °C; A = CH: R = H (>90%), 7-Me (88%),
6-OMe (88%), 5-CN (58%), 6-Cl (76%), 4-OBn (55%),
4-OH (>90%), 7-OBn (>90%); A = N, R = H (>90%)

Şekil 10. Sürekli akış reaktörü kullanılarak modern Reissert senteziyle yüksek verimli indol sentezi gösterilmiştir(Colombo, Ratel, Mounier, & Guillier, 2011).

En iyi sonuçlar, 2-etoksi karbonilindol (%93) senteziyle elde edilmiştir; bu reaksiyon 1 bar hidrojen basıncı, etil asetat ve etanol karışımında (1:1) 1 ml/dakika akış hızı ve 20°C sıcaklıkta geręekleřtirilmiřtir.

1.1.7.Bartoli İndol Sentezi:

1.1.7.1.Klasik Bartoli indol sentezi: Klasik Bartoli indol sentezi, orto-substitüe nitroarenlerin vinil Grignard reaktifinin reaksiyonu ile 7-substitüe indollerin hazırlamasını içerir (şekil 11).

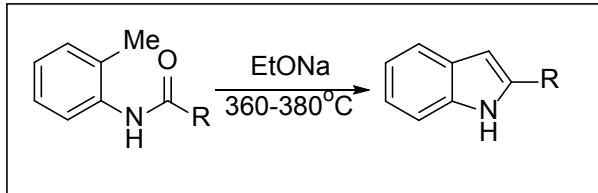


şekil 11 . Bartoli indol sentezinin, orto-substitüe nitroarenlerin vinil Grignard reaktifi ile reaksiyonuna dayalı mekanizması verilmiştir (Dalpozzo & Bartoli, 2005).

Yeni Yöntem: İlk kez nitrobenzenler yerine, Bartoli indol sentezinde substitüe nitroanilinler kullanılmıştır. Bu, organik ve farmasötik kimya için umut verici yapı taşları olan substitüe aminoindoller için yeni bir yol geliştirilmesine yol ağmıştır. Ancak bu yaklaşım, yalnızca oldukça dar bir substrat ve Grignard reaktifi yelpazesi için geręerli olmuştur.

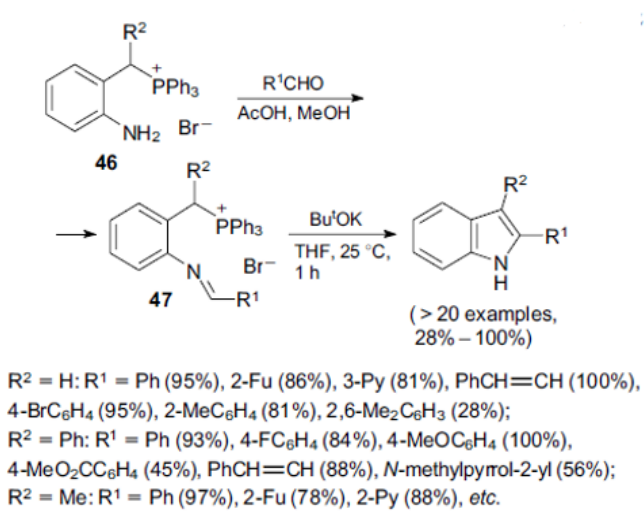
1.1.8.Madelung Sentezi:

1912'de Madelung, orto-alkil-substitüe anilidlerin a-substitüe indoller sentezi için uygun substratlar olarak kullanıldığını ilk kez keşfetmiştir (şekil 12). Substratların kolay erişilebilirliği, bu yöntemin çekiciliğini artıran bir faktördür; ancak, sert reaksiyon koşulları bazı sınırlamalar getirmektedir. Bu, araştırmacıları yıllarca prosedürel değişiklikler aramaya teşvik etmiştir.



şekil 12. Madelung reaksiyonu ile orto-alkil-substitüe anilidlerden indol sentezi ağıklanmıştır (Ma, Wang, Xiong, & Mao, 2023; Madelung, 1912).

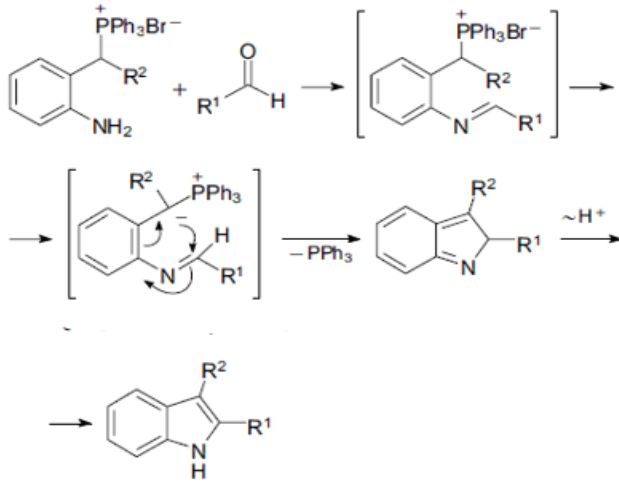
Sonraki yıllarda, bu alandaki araştırmalar devam etmiş ve yöntemler daha iyileştirilmiştir. Anilinlerin **46**, aktif orto-benzil grubu içeren aromatik veya α,β -doymamış aldehyitlerle reaksiyonu, 2,3-disubstitüe indoller elde etmek için verimli bir sentez yoludur (Şekil 13)(Kraus & Guo, 2008).



Şekil 13. Aromatik aldehyitlerle reaksiyona dayalı modifiye Madelung sentezi gösterilmektedir(Kraus & Guo, 2008).

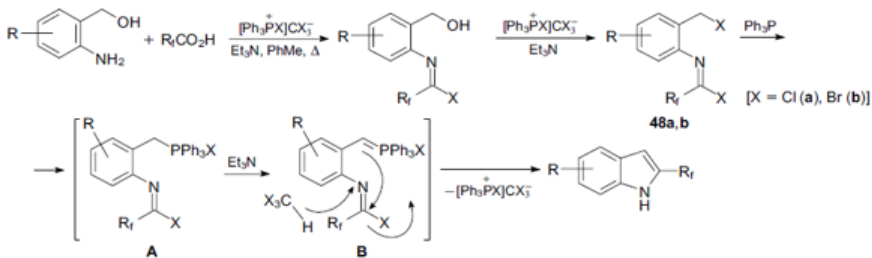
Bu, iminlerin **47** kullanıldığı modifiye edilmiş bir Madelung reaksiyonudur. (Şekil 14). Reaksiyonun başarısı birkaç faktöre bağlıdır:

1. İmin intermediate'inin aromatik sistemle olan konjugasyonu yüksek asidite sağlar.
2. Hacimli triphenylphosphine grubu iyi bir çıkış grubu olup kolayca elimine olur.



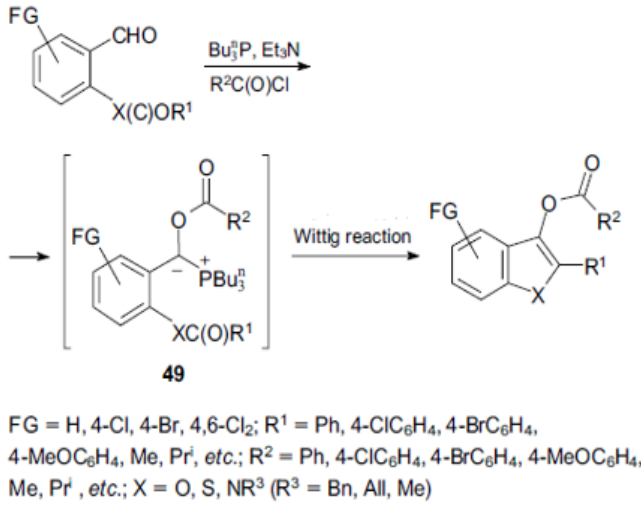
Şekil 14. İmin aracılığıyla altı-elektron halkalaşmasıyla gerçekleşen Madelung reaksiyonunun detayları verilmiştir(Kraus & Guo, 2009).

2-Fluoroalkil-substitüe indoller, 2-amino-benzil alkolünden bir pot sürecinde orta ila iyi verimlerle elde edilmiştir. Bu başlangıç bileşenleri, trietilamin ve halotriphenylphosphonium tuzlarının varlığında florlanmış karboksilik asitlerle, toluende reaksiyona girer ve indoller elde edilir (Şekil 15)(Z.-x. Wang, Zhang, Ma, & Ni, 2014). Muhtemelen, fazla triphenylphosphine, **48a** veya **48b** ile reaksiyona girerek fosfonium tuzu **A**'yı oluşturur, ardından triethylamine ile reaksiyona girerek **B**'yi verir. Bu, reaktif ve kararsız bir bileşiktir ve hemen indole halkalaşır. 2-aminobenzil alkolünün indole dönüşümüne dair varsayımsal mekanizma, Şekil 15'te gösterilmiştir.



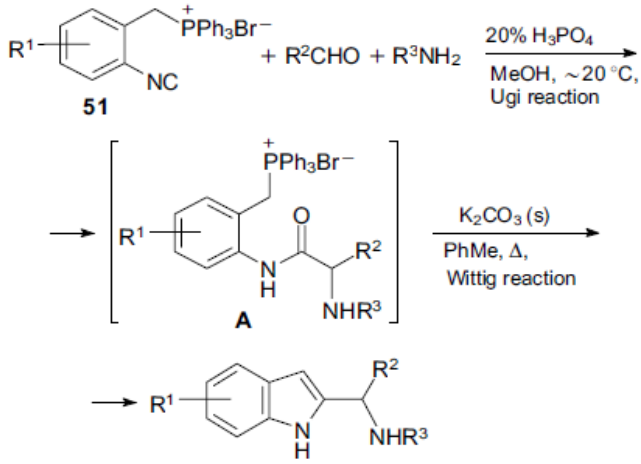
Şekil 15. Florlanmış karboksilik asitlerden 2-fluoroalkil-substitüe indol türevlerinin sentezi açıklanmaktadır(Z.-x. Wang et al., 2014).

Yeni tip fonksiyonel gruplara sahip benzofuranlar, benzotiyofenler ve indoller, ilgili esterler, tioesterler veya amidler Wittig reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 16). Bu Wittig reaksiyonu, toluende 80°C’de, ilgili asit amidleri ve klorürleri kullanarak indoller elde etmek için kullanılmıştır. Reaksiyon koşulları yalnızca benzil ($R_3=Bn$), aynı zamanda alil ve metil grupları ($R_3=Alil, Me$) için de uygundur(Syu, Lee, Jang, & Lin, 2011).



Şekil 16. Wittig reaksiyonu kullanılarak yeni tip indol türevlerinin hazırlanması gösterilmiştir(Syu et al., 2011).

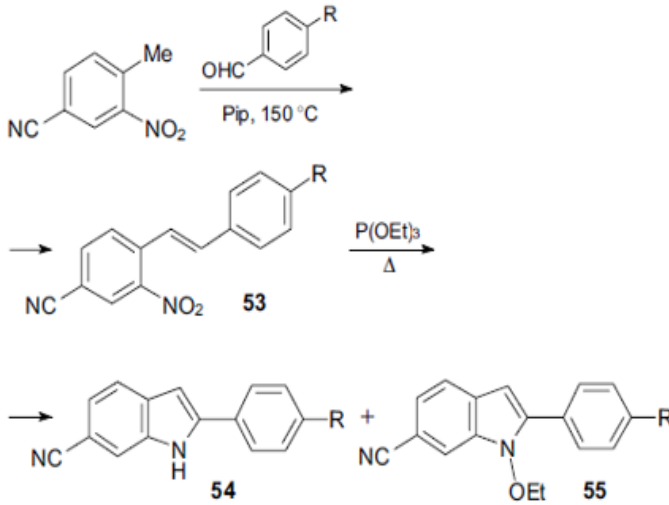
Yeni bir indol sentezi metodu, izosiyamid-substitüe benzilfosfonium tuzları **51**, aldehitler ve aminlerin reaksiyona girdiği bir pot kaskad kombinasyonu kullanır. Bu kombinasyon, üç bileşenli Ugi reaksiyonu ve Wittig reaksiyonunu fosforik asit ve potasyum karbonat varlığında gerçekleştirir (Şekil 17). Ugi reaksiyonu bu durumda, fenil izosiyamidlerini anilid **A**'ya dönüştürmek için kullanılır ve ardından bu anilid, içsel Wittig reaksiyonuna girerek indolü oluşturur. İndol verimleri %45-%82 arasındadır(Yan, Rao, & Ding, 2017).



Şekil 17. İzosiyamid ve Wittig reaksiyonlarının kombinasyonu ile indol sentezi verilmiştir(Yan et al., 2017).

1.1.9. Cadogan-Sandberg reaksiyonu

Cadogan-Sandberg reaksiyonu, 2-nitrostilbenzonitrillerden 2-aril indoller **54** ve 2-aril-N-etoksi indoller **55** sentezlemek için yaygın olarak kullanılan bir sentetik yoldur ve trietil fosfit ile indüklenir (Şekil 18)(H. Wang, 2010).



Şekil 18. Cadogan-Sandberg reaksiyonuyla 2-arilindol türevlerinin sentezi açıklanmaktadır(H. Wang, 2010).

2.SONUÇ

Bu çalışma, indol türevlerinin biyolojik sistemlerdeki temel rolünü, farmasötik kimyanın dinamiklerini ve endüstriyel uygulamalardaki stratejik önemini kapsamlı bir şekilde ele almaktadır. İndol halkası, benzersiz yapısal çeşitliliği ve kimyasal esnekliği sayesinde, doğada serotonin, melatonin ve triptofan gibi yaşamsal biyomoleküllerin yanı sıra; antidepresanlar, antihistaminikler, antiviral ilaçlar ve antikanser ajanlar gibi terapötik bileşiklerin tasarımında kritik bir iskelet görevi üstlenmektedir. Çalışmada, Nenitzescu reaksiyonu, Bartoli indolizasyonu ve Leimgruber-Batcho yöntemi gibi geleneksel sentez stratejilerinin, modern kimyasal yaklaşımlarla (mikrodalga aktivasyonu, akış kimyası, katalitik asimetrik sentez) optimize edildiği vurgulanmaktadır. Bu optimizasyonlar, reaksiyon verimliliğini artırmanın yanı sıra, toksik atık üretimini minimize ederek yeşil kimya ilkeleriyle uyumlu, ekonomik ve sürdürülebilir proseslere dönüşüm sağlamıştır. Özellikle, seçici fonksiyonelleştirme ve halka genişletme teknikleri sayesinde, karmaşık indol türevlerinin tek basamakta sentezi mümkün hale gelmiştir. İndol kimyasındaki bu ilerlemelerin, farmasötik tasarımda hedefe yönelik molekül geliştirme, organik elektronik malzemelerin üretimi, yeni nesil tarım kimyasalları ve biyoteknolojik araçların optimizasyonu gibi multidisipliner alanlarda dönüştürücü bir etki yarattığı ortaya konmuştur. Sentez metodolojilerindeki yeniliklerin, endüstriyel ölçekte enerji tasarrufu ve kaynak verimliliği sağlaması, kimya endüstrisinde

sürdürülebilirlik odaklı bir paradigma değişimine öncülük etme potansiyeli taşımaktadır.Sonuç olarak, bu çalışma; klasik sentez protokollerinin modernize edilmesinin bilimsel değerini, endüstriyel uygulanabilirliğini ve çevresel etkilerini sistematik bir bakış açısıyla sunarak, indol temelli araştırmalar için hem teorik hem de pratik bir rehber niteliği taşımaktadır. Gelecek çalışmalar, bu dinamik alanda fonksiyonel materyaller, kişiselleştirilmiş terapötikler ve biyolojik etkileşim haritalandırmaları üzerine odaklanarak indol kimyasının sınırlarını genişletecektir.

KAYNAKÇA

- Chen, J., Zhang, Z., Liu, S., Yang, C., & Xia, C. (2014). One-pot tandem synthesis of 2, 3-unsubstituted indoles, an improved Leimgruber–Batchoindole synthesis. *RSC advances*, 4(9), 4672-4675.
- Colombo, E., Ratel, P., Mounier, L., & Guillier, F. (2011). Reissert indole synthesis using continuous-flow hydrogenation. *Journal of Flow Chemistry*, 1(2), 68-73.
- Dalpozzo, R., & Bartoli, G. (2005). Bartoli indole synthesis. *Current Organic Chemistry*, 9(2), 163-178.
- Dumitrascu, F., & Ilies, M. A. (2021). Recent advances in the Nenitzescu indole synthesis (1990–2019). *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 133, 65-157.
- Hardeland, R., Tan, D. X., & Reiter, R. J. (2009). Kynuramines, metabolites of melatonin and other indoles: the resurrection of an almost forgotten class of biogenic amines. *Journal of pineal research*, 47(2), 109-126.
- Huang, Y.-S., Zhang, W.-Q., Zhang, X., & Wang, J.-Z. (2010). Manufacturing synthesis of 5-hydroxy-2-methyl-1 H-indole. *Research on Chemical Intermediates*, 36, 975-983.
- Huffman, J. W., Mabon, R., Wu, M.-J., Lu, J., Hart, R., Hurst, D. P., . . . Martin, B. R. (2003). 3-Indolyl-1-naphthylmethanes: new cannabimimetic indoles provide evidence for aromatic stacking interactions with the CB1 cannabinoid receptor. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 11(4), 539-549.
- Kraus, G. A., & Guo, H. (2008). One-pot synthesis of 2-substituted indoles from 2-aminobenzyl phosphonium salts. A formal total synthesis of arcylriacyanin A. *Organic letters*, 10(14), 3061-3063.
- Kraus, G. A., & Guo, H. (2009). A flexible synthesis of 2, 3-disubstituted indoles from aminobenzyl phosphonium salts. A direct synthesis of rutaecarpine. *The Journal of organic chemistry*, 74(15), 5337-5341.
- Littell, R., & Allen Jr, G. R. (1968). Behavior of 2-halo-and 2-trifluoromethyl-1, 4-benzoquinones in the Nenitzescu indole synthesis. *The Journal of organic chemistry*, 33(5), 2064-2069.
- Ma, R., Wang, Y.-E., Xiong, D., & Mao, J. (2023). A Tandem Madelung Indole Synthesis Mediated by a LiN (SiMe₃)₂/CsF System. *Organic letters*, 25(41), 7557-7561.
- Madelung, W. (1912). Über eine neue Darstellungsweise für substituierte Indole. I. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 45(1), 1128-1134.
- Martinelli, F., Palmieri, A., & Petrini, M. (2011). Arylsulfonyl group: Activating properties and recent synthetic applications. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 186(5), 1032-1045.
- Melkonyan, F. S., Karchava, A. V., & Yurovskaya, M. A. (2008). Synthesis of N-substituted indole-3-carboxylic acid derivatives via Cu (I)-catalyzed int-

- ramolecular amination of aryl bromides. *The Journal of organic chemistry*, 73(11), 4275-4278.
- Melkonyan, F. S., Kuznetsov, D. E., Yurovskaya, M. A., & Karchava, A. V. (2013). One-pot synthesis of substituted indoles via titanium (iv) alkoxide mediated imine formation–copper-catalyzed N-arylation. *RSC advances*, 3(22), 8388-8397.
- Nenitzescu, C. (1929). Derivatives of 2-methyl-5-hydroxyindole. *Bull. Soc. Chim. Romania*, 11, 37-43.
- Reddy, R. R., Adlak, K., & Ghorai, P. (2017). Catalyst-free Synthesis of 6-Hydroxy Indoles via the Condensation of Carboxymethyl Cyclohexadienones and Amines. *The Journal of organic chemistry*, 82(16), 8426-8437.
- Rozhkov, V. V. (2014). Synthesis of 6-nitro-4-sulfanyl-1H-indole derivatives from 2, 4, 6-trinitrotoluene. *Tetrahedron*, 70(22), 3595-3600.
- Sakamoto, T., Kondo, Y., Iwashita, S., & Yamanaka, H. (1987). Condensed heteroaromatic ring systems. XII. Synthesis of indole derivatives from ethyl 2-bromocarbanilates. *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 35(5), 1823-1828.
- Sun, P., Huang, Y., Chen, S., Ma, X., Yang, Z., & Wu, J. (2024). Indole derivatives as agrochemicals: An overview. *Chinese Chemical Letters*, 35(7), 109005.
- Syu, S.-e., Lee, Y.-T., Jang, Y.-J., & Lin, W. (2011). Preparation of functional benzofurans, benzothiophenes, and indoles using ester, thioester, and amide via intramolecular wittig reactions. *Organic letters*, 13(11), 2970-2973.
- Taydakov, I., Dutova, T. Y., Sidorenko, E., & Krasnoselsky, S. (2011). Convenient modification of the Leimgruber-Batcho indole synthesis: Reduction of 2-nitro- β -pyrrolidinostyrenes by the FeCl₃-activated carbon–N₂H₄·H₂O system. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 47, 425-434.
- Wang, H. (2010). *Comprehensive Organic Name Reactions* (Vol. 2): Wiley New York, NY, USA:.
- Wang, Z.-x., Zhang, T.-f., Ma, Q.-w., & Ni, W.-g. (2014). Bromotriphenylphosphonium salt promoted one-pot cyclization to 2-fluoroalkyl-substituted indoles. *Synthesis*, 46(24), 3309-3314.
- Wrobel, Z., & Wojciechowski, K. (2011). Synthesis of Substituted 3-Cyano-and 3-(Arenesulfonyl) indoles from o-Nitrobenzyl Cyanides and Sulfones. *Synlett*, 2011(17), 2567-2571.
- Yan, Y.-M., Rao, Y., & Ding, M.-W. (2017). One-pot synthesis of indoles by a sequential Ugi-3CR/Wittig reaction starting from odorless isocyanide-substituted phosphonium salts. *The Journal of organic chemistry*, 82(5), 2772-2776.

BÖLÜM 4

TERMAL ENERJİ DEPOLAMA

Ruhan ALTUN ANAYURT¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi Ruhan ALTUN ANAYURT, Çankırı Karatekin Üniversitesi, ORCID ID: 0000-0002-7327-6871

Son araştırmalar, birincil enerji tüketimeinin 2040 yılında %48 oranında artacağını öngörüyor [1]. Öte yandan, fosil kaynakların tükenmesi ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri, sürdürülebilir enerji kaynaklarına geçişi hızlandırdı. Güneş radyasyonu, okyanus dalgaları, rüzgâr ve biyogaz gibi yenilenebilir enerjiler, doğal dengeyi yeniden sağlamada ve büyüyen nüfus talebinin ihtiyaçlarını karşılamada önemli bir rol oynuyor [2]. Ancak, iklimsel değişiklikler nedeniyle, bu tür yenilenebilir enerjilerin depolanması acil hale geldi [3]. Bu enerjiyi depolamak için verimli ve sürdürülebilir yöntemler geliştirme ihtiyacını doğurdu. Enerji depolama, yenilenebilir enerji teknolojisi sistemlerinin önemli bir parçası haline gelmiştir. Termal enerji depolama (TES), bir depolama ortamını ısıtarak veya soğutarak termal enerjiyi stoklayan ve depolanan enerjinin daha sonra ısıtma ve soğutma uygulamaları [4] ve güç üretimi için kullanılabilmesini sağlayan bir teknolojidir. TES sistemleri özellikle binalarda ve endüstriyel proseslerde kullanılır. Bir enerji sisteminde TES kullanmanın avantajları arasında genel verimlilikte artış ve daha iyi güvenilirlik yer alır ve daha iyi ekonomiye, yatırım ve işletme maliyetlerinde azalmaya ve daha az çevre kirliliğine, yani daha az karbondioksit (CO₂) emisyonuna yol açabilir [5]. Verimliliği yüksek fotovoltaik sistemlerin aksine güneş termal sistemleri endüstriyel olarak olgunlaşmıştır ve gün boyunca Güneş'in termal enerjisinin büyük bir bölümünü kullanır. Yine de, düşük veya hiç güneş radyasyonu olmayan saatlerde çalışmaya devam etmek için yeterli (termal) yedeğe sahip değildir. TES, güneş ışığı mevcut olmadığında güneş ısısının elektrik üretimi için depolanabileceği yoğunlaştırıcı güneş enerjisi (CSP) santralleriyle birlikte elektrik depolama için özellikle önemli hale gelmektedir. Verimli bir TES sisteminde 24 saatlik bir çalışmanın amacına hizmet etmek üzere yeni malzemeler seçilir, karakterize edilir ve termo-fiziksel özellikleri geliştirilir [6].

TES, şarj süresi boyunca ısıyı depolama ortamına aktarır ve daha sonraki bir aşamada deşarj adımı sırasında serbest bırakır. Güneş santrallerinde veya metalurjik dönüşümler gibi endüstriyel proseslerde yararlı bir şekilde uygulanabilir. Duyarlı, gizli ve termo-kimyasal ortamlar, sırasıyla sıcaklığı, fazı veya kimyasal bileşimi değiştiren malzemelerde ısıyı depolar. Duyulur ısı depolama iyi belgelenmiştir. Gizli ısı depolama , esas olarak gizli ısıyı depolamak için sıvı-katı geçişini kullanan faz değişim malzemeleri (FDM'ler) kullanarak, daha kompakt, verimli ve dolayısıyla ekonomik bir sistemin çalışmasına olanak tanır. Termo-kimyasal ısı depolama (TCS), uzun vadeli enerji depolama için cazip uygulamasına rağmen hala laboratuvar ve pilot araştırmanın erken bir aşamasındadır [7].

Enerji depolamanın dört temel hedefi bulunmaktadır;

Öncelikle, enerji depolama, özellikle üretim tarafındaki artan değişkenlik göz önüne alındığında, talep ve arz arasındaki dengeyi

sağlayacaktır. Enerji depolama, tüketime ve üretim sahaları arasında zamanında ve coğrafi bir yer değiştirmeye izin verdiğinden, yenilenebilir enerji kaynaklarının üretiminin bütünleşmesini teşvik eder.

İkinci olarak, iletim ve dağıtım şebekelerini, iletim kapasitelerinin ideal genişlemesiyle bile şebekeyi dengelemek için gelecekteki elektrik altyapısının temel bir unsuru haline geldiği doğrulan enerji depolama ile yönetmek mümkündür. Dahası, bazı depolama teknolojileri şebeke yükseltmelerinden çok daha hızlı gerçekleştirilebilir. Elektrik üretimi ve tüketiminin mevcut eğiliminin merkezsiz ve dalgalı olmasıyla, depolama, üretimi, nakliye ve dağıtım iyileştirmek için kullanılabilir: enerji depolama, şebekelerin tepe güç gereksinimleri yerine ortalama enerji akışlarına daha yakın boyutlandırılmasına olanak tanıırken, aynı zamanda iletim kayıplarının azaltılmasıyla sonuçlanır ve depolama kullanımıyla şebekelerin kararlılığı ve güvenilirliği iyileştirilir.

Üçüncüsü, enerji depolama teknolojileri daha verimli ve sürdürülebilir bir enerji kullanımına geçişte önemli bir rol oynayacaktır. Bu, esas olarak (hibrit) elektrikli araçların kullanımıyla ulaşım sektöründe ve aynı zamanda akıllı binaların ve akıllı şebekelerin ortaya çıkmasında da görülecektir. Enerji depolama ile, elektrik/ısı üretimi ve tüketimini yerel düzeyde, tüm güç sistemi için optimum bir şekilde yönetmek de mümkündür.

Son olarak, enerji depolaması rekabetçi ve güvenli bir elektrik tedarikine de katkıda bulunacaktır. Enerji depolaması, şebeke genişlemesine ve yük atmaya ekonomik olarak ilgi çekici bir alternatif sağlayabileceğinden, yeni pazar tasarımlarında çok önemli olacaktır. Esneklik ve tedarik güvenliği için pazar mekanizmaları ve belirli depolama düzenlemeleri, rekabetçi bir enerji depolama pazarının kurulmasına yardımcı olacaktır [8].

Elektrik, termal, mekanik, elektrokimyasal ve kimyasal depolama gibi farklı enerji depolama türleri içerisinde, Avrupa Enerji Depolama Birliği (EASE) tarafından önerilen teknolojiler, Tablo 1’de güncel son durumlarıyla birlikte listelenmiştir: termal, elektrokimyasal ve kimyasal enerji depolama, farklı teknoloji bölümlerinde en uygun veya mümkün görünmektedir.

Tablo 1. EASE tarafından önerilen teknolojiler [9].

Odaktaki Teknolojiler	Konvansiyonel üretim	Yenilenebilir üretim	İletim	Yayma
Pompa hidro enerji depolama	Uygun	Olası	Uygun	Olası
Basıncı hava enerjisi depolama	Uygun	Olası	Uygun	Olası
Elektrokimyasal	Olası	Olası	Uygun	Uygun
Kimyasal	Olası	Olası	Olası	Uygun değil
Elektromanyetik enerji depolama, volanlar	Uygun değil	Olası	Uygun	Uygun
Termal Enerji Depolama	Uygun	Olası	Olası	Olası

Duyulur ısı depolama , termal depolama için en gelişmiş teknolojilerden biridir ve hem evsel hem de endüstriyel sektörde uzun yıllardır kullanılmaktadır, örneğin sıcak su ve buz depolama sistemleri şeklinde veya yoğunlaştırılmış güneş kulesi teknolojisinde termal sıvı veya erimiş tuzlar olarak kullanılırlar. Duyulur ısı depolama, aslında en yaygın olarak erimiş tuzların iki tanklı depolanmasının kullanıldığı CSP tesislerinde kullanılır. Düşük sıcaklık uygulamaları (<40 °C) için, yeraltı termal enerji depolaması son zamanlarda Avrupa pazarlarında popülerlik kazanmaktadır. Çok sayıda yayın ve araştırmaya rağmen, yüksek sıcaklık uygulamaları için şu anda endüstride çok az örnek kullanılmaktadır.

FDM'leri kullanan gizli ısı depolaması tam olarak geliştirilmektedir. 2015 yılına kadar, gizli ısı depolamasının, endüstriyel atık ısının depolanmasının ve iyileştirilmiş termal yönetimin özel yatırım maliyetlerinin 100 €/kWh'nin altına düşürülmesi gerekmektedir. 2020 yılına kadar kompakt gizli ısı depolamasının özel yatırım maliyeti 50 €/kWh'nin altına düşmelidir. 2030 yılına doğru termal enerji depolaması ile endüstriyel proses ısı uygulamalarına sahip olma amacı vardır [9].

Termal-kimyasal enerji depolama, tepkime maddelerinin duyulur ısını ve geri dönüşümlü termo-kimyasal reaksiyonların reaksiyon entalpisini kullanarak hem termal hem de kimyasal depolamayı uygular. EASE'ye göre, termo-kimyasal depolama için niş uygulamalar hala belirlenmelidir. 2020 yılına kadar, termo-kimyasal depolama için belirli bir yatırım maliyetinin 50 €/kWh'nin altında olması hedeflenmektedir. 2030 yılına doğru, güneş termal santralleri ve endüstriyel proses ısı uygulamaları için termo-kimyasal depolama tanklarına sahip olma niyeti vardır. Yüksek enerji depolama yoğunluğundan yararlanmak için, çalışma sıcaklığı 400 °C'yi aşmalıdır [9].

Tablo 2’de gösterildiği gibi, farklı sistemler geçici olarak enerji yoğunluğu ve depolanan enerji birimi başına fiyatlar dikkate alınarak değerlendirilebilir.

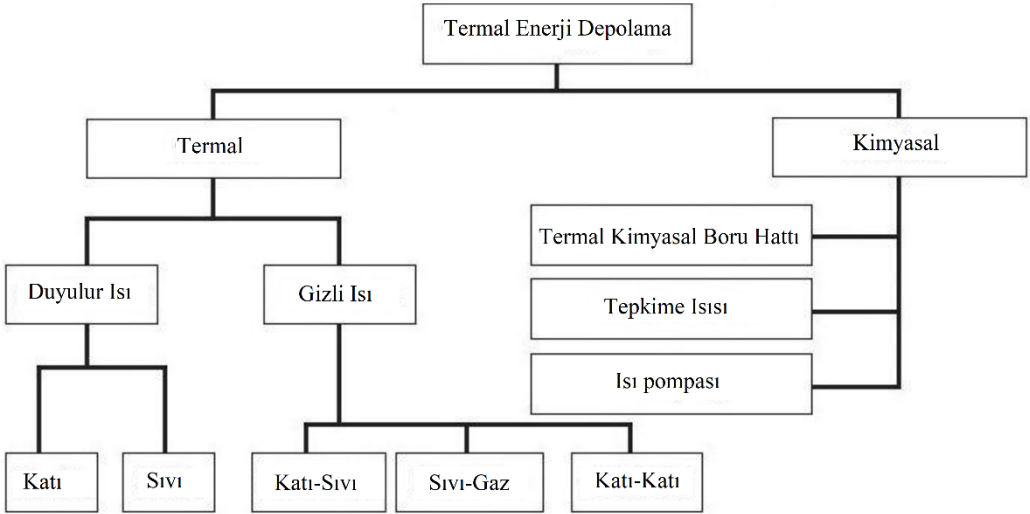
Tablo 2. Farklı enerji depolama sistemlerinin özellikleri [10]

Boş Hücre	Depolama mekanizması	Depolama süresi	Enerji yoğunluğu (kWh/m ³)	Birim enerji depolama fiyatı (€/kWh)
Pompağı hidro enerji depolama (PHES)	Mekanik	Gün-ay	0,5–1,5	10–70
Basınçlı hava enerjisi depolama (CAES)	Mekanik	Gün	3–6	2–140
Volan enerji depolama sistemi	Mekanik	Saat	20–80	$10^5 - 4 \times 10^5$
Süperiletken enerji depolama sistemi (SCESS)	Elektrik	Saat	Yok	$7 \times 10^4 - 2,3 \times 10^5$
Süperiletken manyetik enerji depolama (SMES)	Elektrik	Saat	0,2–2,5	$6,3 \times 10^4 - 7,5 \times 10^5$
Kurşun-asit akü	Geleneksel pil	Gün-ay	50–80	100–830
Nikel-kadmium (Ni Cd)	Geleneksel pil	Gün	60–150	450–1800
Lityum-iyon (Li-ion)	Geleneksel pil	Gün-ay	200–500	500–2000
Sodyum-kükürt (NaS) pil	Erimiş tuz pili	Gün-ay	156–255	280–700
Sodyum nikel klorür piller (ZEBRA)	Erimiş tuz pili	Gün-ay	150–290	75-150
Çinko-brom akış pili (ZBB)	Akış pili	Gün-ay	30–60	110–750
Polisülfür-brom akış pili (PSB)	Akış pili	Gün-ay	16–60	120–1000
Vanadyum redoks pili (VRB)	Akış pili	Gün-ay	16–33	110–750
Hidrojen bazlı enerji depolama sistemi (HESS)	Kimyasal	Gün-ay	1–700 barda 2,7–160	2–15
Kombine toz döngüsü + PCM	Termal	Saat-hafta	<150	1–20
Termo-kimyasal depolama (TCS)	Termal	Saat-hafta	1120–250	8–100

TES, bir şarj süresi boyunca depolama ortamını ısıtarak ve ardından enerjiye ihtiyaç duyulduğunda ısıyı serbest bırakarak çalışır [10], böylece bir sistemin enerji verimliliğini artırır ve enerji arzı ile talebi arasındaki uyumsuzluğu telafî etmek için yaygın olarak kullanılır [11]. Mevcut

uygulamalar arasında termal bina süreçleri [12] ; yemek pişirme, güneş enerjili su kazanları , hava ısıtma sistemleri, seralar ve yoğunlaştırılmış güneş enerjisi santralleri [13] , [14] , [15] , [16] , [17] gibi güneş enerjisi uygulamaları ; madencilik ve metalurji [18] , [19] ; ve güneş kulesi enerji santralleri [3] , [13] yer almaktadır .

Güneş enerjisinin termal enerji depolamasının ana tipleri Şekil 1'de sunulmuştur. Bir enerji depolama sistemi aşağıdaki özellikler açısından tanımlanabilir [20] .



Şekil 1. Güneş ısı enerjisi depolama (TES) türleri.

TES Sistemlerinin Rolü

Şimdiye kadar ele alınan tüm detaylar bize bir tarafta çok büyük miktarda termal enerjiye yönelik çok güçlü bir talebin olduğu, diğer tarafta ise bol miktarda termal enerjinin mevcut olduğu bir resim sunuyor. Ancak aşağıda listelendiği gibi talep ve termal enerji arzı arasında boşluklar var.

- Isıl enerji üretimi ile tüketimi arasındaki zaman farkı.
- Günün en yoğun ve en az yoğun saatleri arasındaki termal enerji maliyeti farkı.
- Isıl enerjinin kaynağı ile tüketim yeri arasındaki mesafe.
- Isıl enerji tüketilmezse, çevreye dağılır ve israfa neden olur. Yakıt yakılarak, ihtiyaç temelinde ısı enerjisi üretimi kolaylığı sağlanır. Bu nedenle talep-arz boşlukları, talebi karşılamak için yakıt yakılmasına neden olur. Bunun aşağıdaki sonuçları vardır.

Yakıt yakılması nedeniyle artan evre kirliliği. Bu, CO₂ gibi zararlı gazların atmosfere daha fazla salınmasına neden olarak sera etkisine ve ayrıca kullanılmayan ısının çevreye salınmasına yol açar. Bu faktörlerin her ikisi de küresel ısınmaya yol açar.

Artan fosil yakıt tüketimi nedeniyle artan maliyet. Güneş radyasyonu gibi yenilenebilir bir kaynaktan serbestçe kullanılabilen termal enerjiyi hasat etme fırsatının kaybı söz konusudur.

TES sistemleri, yakıt yakma ihtiyacını azaltarak hem çevresel hem de ekonomik faydalar sağlar. TES sistemlerinin tek bir basit amacı vardır bu da fazla ısıyı depolayarak termal enerjinin kaybını önlemektir. Neredeyse her insan faaliyetinde ısı üretilir. Mutfak, otomobil vb. faaliyetlerimiz makro ölçekte görüldüğünde, toplu olarak sürekli israf edilen büyük miktarda ısı üretir. Bu tür atık ısıyı ekonomik olarak kullanmanın yenilikçi yolları için bir kapsam olabilir. Ancak genel olarak, büyük mesafelere dağılmış bu kadar çok sayıda küçük ısı kaynağından atık ısıyı toplamak, depolamak ve kullanmak için gereken malzeme maliyeti ve çaba düşünöldüğünde, her ısı kaynağında TES sistemini uygulamak pratik değildir. Ancak yukarıda anlatıldığı gibi, güneş termal enerjisi, jeotermal enerji, fosil yakıtlı enerji santralleri, nükleer enerji santrali, endüstriyel atık ısı vb. gibi büyük ısı kaynakları için TES sistemini ekonomik bir şekilde uygulamak için kapsam vardır [21].

2. Isı depolama malzemesi türüne göre TES sistemleri

Termal enerji depolama için çok çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. TES malzemeleri, belirli termal uygulama için uygun erime noktası, yüksek gizli ısı, yüksek özgül ısı ve yüksek termal iletkenlik gibi uygun termo-fiziksel özelliklere sahip olmalıdır. Termal enerji depolama malzemelerinin diğer istenen özellikleri düşük aşırı soğutma, düşük maliyet, kolay bulunabilirlik, termal kararlılık, kimyasal kararlılık, düşük hacim değişimi, toksik olmayan, düşük buhar basıncı, uyumlu erime ve düşük yancılık vb.'dir [22].

TES sistemleri, ısıtma veya soğuk depolama için seçilen TES malzemesinin türüne göre genel olarak üç sınıfa ayrılabilir;

2. 1. Duyulur ısı depolama sistemleri

Duyulur ısı termal enerji depolama malzemeleri ısı enerjisini özgül ısı kapasitelerinde (C_p) depolar. Duyarlı ısı tarafından depolanan termal enerji şu şekilde ifade edilebilir:

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Burada m kütle (kg), C_p özgül ısı kapasitesi ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ve ΔT şarj işlemi sırasında sıcaklıktaki artıştır. Isı enerjisi emilim işlemi sırasında faz değişimi olmaz ve malzemeler sıcaklıkta artış yaşar. Depolanan ısı miktarı, depolama malzemesinin yoğunluğu, hacmi, özgül ısısı ve sıcaklık değişimi ile orantılıdır.

2. 1. 1. Duyulur ısı depolama malzemeleri

Su, termal yağlar, erimiş tuzlar, sıvı metaller, dünya üzerinde bulunan malzemeler (kayalar, kumlar, çakıllar gibi) ve beton bloklar duyulur ısı depolama malzemeleridir.

2. 1. 2. Akıllı ısı depolamanın artıları ve eksileri

Duyulur ısı depolama malzemeleri yüksek sıcaklıklarda termal olarak kararlıdır ve bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamaları için en çok kullanılan TES malzemeleridir. Duyulur ısı depolama malzemeleri genellikle sıvı metaller ve termal yağlar hariç düşük maliyetli malzemelerdir. Duyulur ısı depolama malzemelerinin temel dezavantajı, deşarj işlemi sırasında sıcaklık kararlılığındadır. Termal deşarj devam ettikçe yüksek sıcaklık sistemleri (HTF)'nin çıkış sıcaklığı zamanla kademeli olarak azalmaya başlar. Gizli ısıya kıyasla, malzemelerin özgül ısısı 50-100 kat daha küçüktür ve bu nedenle termal enerji depolama yoğunluğu daha küçüktür. Bununla birlikte, duyulur ısı depolama malzemeleri geniş çalışma sıcaklığı aralığı ve yüksek yoğunluğu ile yine de büyük termal enerji depolama yoğunluğuna sahip olabilir. Duyulur ısının avantaj ve dezavantajlarını aşağıdaki gibi de sıralayabiliriz;

Avantajları:

- Basitlik: Çoğu zaman, su, taş veya beton gibi yaygın ve erişilebilir malzemeler kullanılır.
- Maliyet: Genellikle düşük maliyetli malzemelerdir.
- Yüksek performans: Yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olabilirler.

Dezavantajları:

- Sıcaklık aralığı sınırlamaları: Sadece belirli bir sıcaklık aralığında etkili olabilirler; yağmur altında veya çok düşük sıcaklıklarda verimli çalışamazlar.
- Depolama alanı gereksinimi: Büyük hacimde malzeme kullanımı gerektirebilir, bu da kurulum alanı açısından sınırlamalar getirebilir.

2. 2. Gizli ısı depolama sistemleri

Bu depolama malzemeleri, faz değişimi gibi sabit bir sıcaklık işlemi sırasında gizli ısılarında ısı depolar. Genellikle katı-sıvı faz değişimi kullanılır. Katı-katı faz değişimleri de kullanılır. Katı-katı faz değişimi için özgül gizli ısı daha az olsa da sızıntı olmaması ve kapsülleme ihtiyacı olmaması gibi avantajları vardır. Sıvı-gaz faz değişimi, faz değişiminin en yüksek gizli ısısına sahiptir [23]. Ancak, depolama malzemelerinin hacmindeki muazzam değişim bir sorundur ve bu nedenle genel olarak kullanılmaz. Gizli ısı tarafından depolanan termal enerji şu şekilde ifade edilebilir:

$$Q = m \cdot L \quad (24)$$

Burada m kütle (kg), L özgül gizli ısıdır (kJ.kg^{-1}).

2. 2. 1. Gizli ısı depolama için termal enerji depolama malzemeleri

Gizli ısı depolama için termal enerji depolama malzemeleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Gizli ısı depolama malzemeleri

Organik Malzemeler		İnorganik Malzemeler
Parafinler	Parafin Olmayanlar;	Tuzlar;
	1. Yağ asitleri	1. Tuz ötektikleri
	2. Esterler	2. Tuz hidratları
	3. Alkoller	3. Metaller ve alaşımlar
	4. Glikoller	

2. 2. 2. Gizli ısı depolamanın artıları ve eksileri

Gizli ısı, duyulur ısıdan 50-100 kat daha büyüktür. Bu nedenle, faz değişim sıcaklığına yakın gizli ısı depolama malzemelerinin enerji depolama yoğunluğu çok yüksektir. PCM kullanımını kompakt TES sistemleri ile sonuçlanır. Gizli ısı depolama (LHS) TES sistemlerinde, deşarj sırasında HTF'nin çıkış sıcaklığı sabittir. Ancak gizli ısı depolama malzemelerinin temel dezavantajı zayıf termal iletkenliktir. Tuz FDM'leri genellikle $0,5 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ile $1 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ arasında bir termal iletkenlik aralığına sahiptir. Organik FDM'leri $0,1 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ile $0,3 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ arasında bir termal iletkenlik aralığına sahiptir. Genel olarak tüm FDM'ler toksik değildir. An-

çak organik FDM'ler yanıcıdır. Plastikler oldukça lipofilik olduğundan, parafin, uzun zincirli yağ asitleri ve esterler gibi organik FDM'ler plastik kaplarda saklanamaz ve taşınmaz [25]. Benzer şekilde inorganik FDM'ler metal kaplar için aşındırıcıdır. Gizli ısının avantaj ve dezavantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

Avantajları:

- Yüksek enerji yoğunluğu: Daha az malzeme ile daha fazla enerji depolama kapasitesi sunar.
- Sıcaklık stabilitesi: Madde değişim esnasında sıcaklığı sabit tutma avantajı sağlar (örneğin, erime noktası sabit olabilir).

Dezavantajları:

- Maliyet: Genellikle daha pahalı malzemeler (örneğin, faz değişim malzemeleri) kullanılır.
- Malzeme stabilitesi: Bazı faz değişim malzemeleri, zamanla bozulabilir veya faz ayırma gibi sorunlar yaşayabilir.

2. 3. Kimyasal ısı depolama sistemleri

2. 3. 1. Kimyasal ısı depolama için termal enerji depolama malzemeleri

Kimyasal ısı depolama sistemleri, termal enerji depolama amacıyla ısının emilmesini ve salınmasını içeren geri dönüşümlü reaksiyonları kullanır. 200 °C ile 400 °C arasında bir orta aralık çalışma sıcaklığına sahiptirler [26] .

Tablo 9. Kimyasal depolama malzemeleri

Malzeme	Bileşik formül	Katı reaktantlar	Çalışma sıvısı	Başlangıç sıcaklığı @1 bar (°C)	Enerji depolama yoğunluğu (GJ.m ⁻³)	Referans
Magnezyum sülfat	MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄	H ₂ O	122	3.3	[27]
Magnezyum hidroksit	Mg(OH) ₂	MgO	H ₂ O	332	2.8	[28]
Demir karbonat	FeCO ₃	Fe ₂ O ₃	CO ₂	180	2.6	[29]
Demir hidroksit	Fe(OH) ₂	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	150	2.2	[29]
Kalsiyum hidroksit	Ca(OH) ₂	CaO	H ₂ O	512	2.9	[28]
Kalsiyum klorür	CaCl ₂ ·2H ₂ O	CaCl ₂	H ₂ O	95	1.1	[27]
Alüminyum sülfat	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ O	150	1.9	[27]
Kalsiyum sülfat	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄	H ₂ O	89	1.4	[27]
Magnezyum klorür	MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgCl ₂	H ₂ O	150	2.5	[27]
Sodyum sülfür	Na ₂ S·5H ₂ O	Na ₂ S	H ₂ O	80	3.56	[27]
Stronsiyum bromür	SrBr ₂ ·6H ₂ O	SrBr ₂	H ₂ O		2.3	[27]
Lityum sülfat	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	Li ₂ SO ₄	H ₂ O	103	0,92	[27]
Bakır sülfat	CuSO ₄ ·5H ₂ O	CuSO ₄	H ₂ O	92	2.07	[27]

2. 3. 2. Kimyasal ısı depolamanın artıları ve eksileri

Kimyasal termal enerji depolamanın, en yüksek termal enerji depolama yoğunluğu (hem birim kütle başına hem de birim hacim başına), düşük ısı kayıplarıyla uzun süreli termal enerji depolama vb. gibi avantajları vardır. Ancak kimyasal termal enerji depolamada karşılaşılan birkaç teknik zorluk vardır. Ayrışmanın meydana geldiği şarj sırasında, Mg(OH)₂ gibi depolama malzemesi sinterleme ve tane büyümesine uğrayabilir ve

bu da daha düşük gözenekliliğe neden olur. Boşaltma sırasında, bu yenden su alma sürecini engeller. Bir diğer zorluk da dehidratasyon reaksiyonunun hızının yavaş olmasıdır. Grafit nanoplatelet kompozitler [30], lityum ile katkılama, nitrat tuzları ile katkılama [26] vb. gibi şarj hızını artırmak için farklı yaklaşımlar denenmiş ve gelişmeler gözlemlenmiştir. Ancak kimyasal termal enerji depolama hala laboratuvar aşamasındadır ve ticari uygulamalar araştırma deneyimi yoluyla teknolojinin daha da iyileştirilmesini gerektirmektedir [21].

Kimyasal ısı depolamanın avantaj ve dezavantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

Avantajları:

- Uzun süreli depolama: Kimyasal reaksiyonlar üzerinden enerji depolamanın avantajı ile uzun süreli ve yüksek enerji yoğunluğu sağlar.
- Yüksek sıcaklık performansı: Yüksek sıcaklık uygulamaları için uygundur.

Dezavantajları:

- Kompleks sistemler: Reaksiyonların kontrolü ve sistemin yönetimi daha karmaşık olabilir.
- Maliyet ve güvenlik: Bazen karmaşık ve maliyetli olabilir ve belirli toksik veya tehlikeli kimyasallar içerme riski taşır.

SONUÇ

Termal enerji depolama (TES) sistemleri, enerji yönetimi ve kullanımında birçok fayda sağlamakta, toplumun çeşitli alanlarında önemli katkılar sunmaktadır. TES sistemlerinin topluma sağladığı bazı aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz:

1. Yenilenebilir Enerji Entegrasyonu: Güneş Enerjisi Kullanımı: Güneş enerjisi, günün belli saatlerinde (genellikle güneş ışığının en yoğun olduğu zamanlarda) üretim yapar. TES sistemleri, bu enerjiyi depolayarak, güneş ışığının olmadığı saatlerde (örn. gece) elektrik üretimi veya sıcak su teminini mümkün kılar. Bu, özellikle güneş termal santrallerinde yaygın bir uygulamadır.

2. Enerji Verimliliği ve Tasarrufu: Düşük Talep Zamanlarında Depolama: TES sistemleri, düşük enerji talebi dönemlerinde (örneğin, gece) enerji depolamayı sağlayarak, bu enerjinin yüksek talep dönemlerinde (örneğin, gündüz) kullanılmasına olanak tanır. Bu durum, enerji taleplerinin daha dengeli ve verimli bir şekilde yönetilmesine yardımcı olur.

3. Sıfır Emisyon Hedefleri: Fosil Yakıt Bağımlılığının Azaltılması: TES sistemleri, fosil yakıtların kullanımını azaltarak, sera gazı emisyonlarını dūřürmeye yardımcı olur. Yenilenebilir enerji kaynaklarıyla birlikte işlediğinde, TES sistemleri karbon ayak izini büyük ölçüde azaltabilir.

4. Isıtma ve Soğutma Gereksinimlerinin Karşılanması: Binalarda Konfor: TES sistemleri, binalardaki ısınma ve soğutma ihtiyağlarının karşılanmasında etkili bir şekilde kullanılabilir. Örneğin, soğuk su depolama sistemleri, yaz aylarında binaların serin tutulmasına yardımcı olurken, sıcak su depolama sistemleri kış koşullarında sıcak su ihtiyaçını karşılar.

5. Enerji Eřleřtirmesi: Endüstriyel Uygulamalar: Endüstriyel tesislerde, atık ısı kullanılarak TES sistemleriyle enerji depolanabilir. Bu, enerji maliyetlerini dūřürür ve işlem verimliliğini artırır.

6. Acil Durum Enerji Yönetimi: Acil Enerji Temini: TES sistemleri, enerji kıtlığı veya kesintileri sırasında hızlı bir yanıt sunarak gerekli enerji destekleyebilir. Bu özellik, hastaneler, veri merkezleri gibi kritik hizmetler için son derece önemlidir.

7. Toplumsal Ekonomik Faydalar: İstihdam Yaratma: TES sistemlerinin tasarımı, kurulumu ve bakımı gibi alanlarda yeni iř olanakları yaratır. Yenilenebilir enerji sektörünün büyümesiyle birlikte, TES sistemleri de bu büyümeye katkıda bulunur.

TES sistemlerinin sunduğu bu avantajlar, topluma sürdürülebilir ve verimli enerji çözümleri sağlarken, çevresel etkileri azaltarak daha yeşil bir gelecek hedefini destekler. Bu sistemler, enerji talebinin arttığı günümüzde, enerji yönetiminin vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] European Commission. *European Union Energy in Figures*; Statistical Pocketbook; Publications Office of the EU: Luxembourg, Luxembourg, 2016.
- [2] Twidell, J.; Weir, T. *Renewable Energy Resources*; Routledge: London, UK, 2015.
- [3] Iten, M.; Liu, S.; Shukla, A. A review on the air-PCM-TES application for free cooling and heating in the buildings. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *61*, 175–186.
- [4] Sarbu, I.; Sebarchievici, C. *Solar Heating and Cooling: Fundamentals, Experiments and Applications*; Elsevier: Oxford, UK, 2016.
- [5] Dincer, I.; Rosen, M.A. *Thermal Energy Storage: Systems and Application*; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2011.
- [6] Sarbu, I., & Sebarchievici, C. (2018). A comprehensive review of thermal energy storage. *Sustainability*, *10*(1), 191.
- [7] Zhang, H., Baeyens, J., Cáceres, G., Degreve, J., & Lv, Y. (2016). Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects. *Progress in energy and combustion science*, *53*, 1-40.
- [8] Pitie, F., Zhao, C. Y., Baeyens, J., Degrève, J., & Zhang, H. L. (2013). Circulating fluidized bed heat recovery/storage and its potential to use coated phase-change-material (PCM) particles. *Applied energy*, *109*, 505-513.
- [9] Teller, O., Nicolai, J. P., Lafoz, M., Laing, D., Tamme, R., Pedersen, A. S., ... & Conte, G. (2013). Joint EASE/EERA recommendations for a European energy storage technology development roadmap towards 2030. *Joint European Association for Storage of Energy (EASE)*.
- [10] Fernandes, D., Pitié, F., Cáceres, G., & Baeyens, J. (2012). Thermal energy storage: “How previous findings determine current research priorities”. *Energy*, *39*(1), 246-257.
- [11] Medrano, M., Gil, A., Martorell, I., Potau, X., & Cabeza, L. F. (2010). State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *14*(1), 56-72.
- [12] Castellón, C., Medrano, M., Roca, J., Nogués, M., Castell, A., & Cabeza, L. F. (2007). Use of microencapsulated phase change materials in building applications. *University of Lleida, Spain*.
- [13] Energy, T. (2010). Gemasolar thermosolar plant. *Plants [online]*.
- [14] Flamant, G., Gauthier, D., Benoit, H., Sans, J. L., Boissière, B., Ansart, R., & Hemati, M. (2014). A new heat transfer fluid for concentrating solar systems: Particle flow in tubes. *Energy Procedia*, *49*, 617-626.

- [15] Baeyens, J., Zhang, H., Degève, J., & Pitié, F. (2013, January). Latent Heat Storage with Phase Change Materials. In *Proceedings of 8th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems* (p. 381).
- [16] Benoit, H., López, I. P., Gauthier, D., Sans, J. L., & Flamant, G. (2015). On-sun demonstration of a 750 C heat transfer fluid for concentrating solar systems: Dense particle suspension in tube. *Solar energy*, *118*, 622-633.
- [17] Flamant, G., Gauthier, D., Benoit, H., Sans, J. L., Garcia, R., Boissière, B., ... & Hemati, M. (2013). Dense suspension of solid particles as a new heat transfer fluid for concentrated solar thermal plants: On-sun proof of concept. *Chemical Engineering Science*, *102*, 567-576.
- [18] Maruoka, N., & Akiyama, T. (2002). Development of PCM for high temperature application in the steelmaking industry. In *Annex 17, Advanced thermal energy storage techniques—feasibility studies and demonstration projects. presented at the 3rd experts' meeting and workshop of annex 17, Tokyo*.
- [19] Maruoka, N., Sato, K., Yagi, J. I., & Akiyama, T. (2002). Development of PCM for recovering high temperature waste heat and utilization for producing hydrogen by reforming reaction of methane. *ISIJ international*, *42*(2), 215-219.
- [20] International Renewable Energy Agency (IRENA). *The Energy Technology Systems Analysis Programmes (ETSAP): Technology Brief E17*; International Energy Agency: Paris, France, 2013; Available online: <http://www.irena.org/Publications> (accessed on 8 July 2015). [21] Alva, G., Lin, Y., & Fang, G. (2018). An overview of thermal energy storage systems. *Energy*, *144*, 341-378.
- [22] Alva, G., Liu, L., Huang, X., & Fang, G. (2017). Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *68*, 693-706. [23] Yu, N., Wang, R. Z., & Wang, L. W. (2013). Sorption thermal storage for solar energy. *Progress in Energy and Combustion Science*, *39*(5), 489-514.
- [24] Denholm, P., King, J. C., Kutcher, C. F., & Wilson, P. P. (2012). Decarbonizing the electric sector: Combining renewable and nuclear energy using thermal storage. *Energy Policy*, *44*, 301-311.
- [25] Jegadheeswaran, S., & Pohekar, S. D. (2009). Performance enhancement in latent heat thermal storage system: a review. *Renewable and Sustainable energy reviews*, *13*(9), 2225-2244. [26] Zakri, T., Laurent, J. P., & Vauclin, M. (1998). Theoretical evidence for Lichtenecker's mixture formulae' based on the effective medium theory. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *31*(13), 1589.
- [27] Lal, K., & Parshad, R. (1974). Test and utilization of the Fricke and Pearce equations for dielectric correlation between powder and bulk. *Journal of*

- Physics D: Applied Physics*, 7(3), 455. [28] Geldart, D., & Ar, A. (1981). Fluidization Of Fine Porous Powders:(a) A Simple Technique For Measuring Particle Density (b) Incipient Fluidization Velocity Using Various Gases.
- [29] Hamilton, R. L., & Crosser, O. K. (1962). Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Industrial & Engineering chemistry fundamentals*, 1(3), 187-191.
- [30] Tan, H., Li, C., & Li, Y. (2011). Simulation research on PCM freezing process to recover and store the cold energy of cryogenic gas. *International journal of thermal sciences*, 50(11), 2220-2227.