

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTKİSEL YAĞLARIN MODİFİYE EDİLMESİ VE FOTO-“CLICK”  
KİMYASINDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Naci UYSAL**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**

**ŞUBAT 2017**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTKİSEL YAĞLARIN MODİFİYE EDİLMESİ VE FOTO-“CLICK”  
KİMYASINDA KULLANIMI**

**Naci UYSAL  
155101012**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

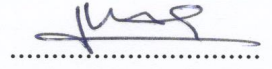
**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**

**ŞUBAT 2017**

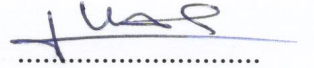


YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155101012 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Naci UYSAL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BİTKİSEL YAĞLARIN MODİFİYE EDİLMESİ VE FOTO-“CLICK” KİMYASINDA KULLANIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

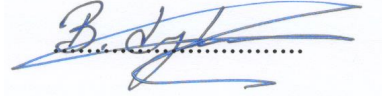
**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**  
Yalova Üniversitesi



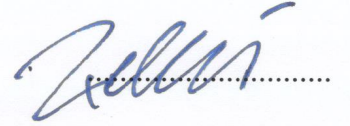
**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**  
Yalova Üniversitesi



**Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL**  
Bezmialem Vakıf Üniversitesi



**Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ**  
Yalova Üniversitesi



**Teslim Tarihi :** **06 Ocak 2017**  
**Savunma Tarihi :** **06 Şubat 2017**



*Aileme ve arkadaşlarıma,*





## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle çalışmamın her aşamasında beni bilgilendiren ve yaptığım çalışmanın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan danışman hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e, çalışma süresince her türlü desteklerini esirgmeyen arkadaşlarım Gökhan Açık, Çağatay Altıncık, İrem Arslan, Elif Öz ve Serhat Oran'a ve aynı laboratuvarı paylaştığım ekip arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Jüri üyelerim sayın Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL ve Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma 115Z062 numaralı TÜBİTAK projesiyle desteklenmiştir.

Ocak 2016

Naci UYSAL  
Polimer Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORİK BİLGİ .....</b>	<b>3</b>
2.1 Yağ Kimyası.....	3
2.2 Click Kimyası.....	6
2.3 Foto-click Kimyası.....	11
2.4 Click Kimyası Tepkimelerinin Bitkisel Yağlardaki Uygulamaları.....	13
<b>3. DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>17</b>
3.1 Malzemeler ve Kimyasallar .....	17
3.2 Cihazlar .....	17
3.3 Alkin Fonksiyonlu Bitkisel Yağ Sentezi .....	18
3.4 Azit Fonksiyonlu Bitkisel Yağ Sentezi .....	18
3.5 1,1,1-Tris[4-(2-propinyloksi) fenil]-etan (tri-alkin) Sentezi .....	18
3.6 4,4'-((2-((4-Azido-4-hidroksibütoksi)metil)-2-bütilpropan-1,3- diyl)bis(oksi))bis(1-azidobütan-1-ol) (tri-azit) Sentezi .....	19
3.7 Foto-click Kimyası ile Soya Yağı Bazlı Polimerik Film Eldesi .....	19
3.8 Çözünürlük Testleri.....	20
3.9 Mekanik Testler.....	20
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>21</b>
4.1 Alkin ve Azit Fonksiyonlu Yağların Eldesi .....	21
4.2 Foto-“Click” Kimyası Tepkimesiyle Polimerik Film Eldesi .....	23
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>33</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>35</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>39</b>



## KISALTMALAR

<b>AIBN</b>	: Azobis(izobütiro)nitrit
<b>ASTM</b>	: American Society for Testing and Materials
<b>ATRP</b>	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
<b>CuAAC</b>	: Bakır (I) katalizörlü azit-alkin dipolar siklokatalizasyon tepkimesi
<b>Cu(I)Br<sub>2</sub></b>	: Bakır (I) bromür
<b>Cu(I)Cl</b>	: Bakır (I) klorür
<b>Cu(II)Cl</b>	: Bakır (II) klorür
<b>Cu(I)I</b>	: Bakır (I) iyodür
<b>Cu(II)Br<sub>2</sub></b>	: Bakır (II) bromür
<b>Cu(II)SO<sub>4</sub></b>	: Bakır (II) sülfat
<b>DMA</b>	: Dinamik mekanik analiz
<b>DMPA</b>	: 2,2-Dimetoksi-2-fenil asetofenon
<b>DMSO</b>	: Dimetil sülfoksit
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
<b>NaN<sub>3</sub></b>	: Sodyum azit
<b>PMDETA</b>	: <i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentametildietilentriamin
<b>T<sub>g</sub></b>	: Camı geçiş sıcaklığı
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik analiz
<b>TTE</b>	: Trimetilolpropan triglisidil eter
<b>TMTGE</b>	: Trimetilolpropan triglisidil eter



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 2.1</b> : Çok bilinen yağ asitlerinin bileşimleri .....	4
<b>Çizelge 2.2</b> : Click tepkimesinde kullanılan katalizörler ve çözücü sistemleri .....	11
<b>Çizelge 2.3</b> : Bitkisel yağların bakır(I) katalizörlüğünde gerçekleşen azit-alkin siklokatılma “Click” kimyasında kullanımı.....	16
<b>Çizelge 4.1</b> : Çözünürlük test sonuçları .....	29





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Click kimyası tepkimelerinin genel özellikleri .....	8
Şekil 2.2 : Click kimyası tepkimelerinin genel gösterimi .....	9
Şekil 2.3 : CuAAC click kimyası tepkimesinin genel gösterimi ve <sup>1</sup> H-NMR spektroskopisiyle takibi .....	10
Şekil 2.4 : Click kimyası için bakır(I)'ın eşzamanlı üretilmesi. ....	12
Şekil 2.5 : Polistiren- <i>b</i> -poly(ε- kaprolakton) kopolimerinin görünür bölge ışığı ile başlatılmış CuAAC “Click” tepkimesiyle sentezi. ....	13
Şekil 2.6 : Tiyol-en kimyasıyla bitkisel yağ kaynaklı doymamış esterden polimer eldesi .....	14
Şekil 2.7 : Click kimyası ile soya yağı bazlı termoset filmlerin eldesi.....	14
Şekil 4.1 : Epoksidize soya yağının alkinlenmesi .....	21
Şekil 4.2 : Epoksidize soya yağının azitlenmesi.....	22
Şekil 4.3 : Epoksidize, alkinleşmiş ve azitlenmiş soya yağının FT-IR spektrumları..	22
Şekil 4.4 : Epoksidize, alkinleşmiş ve azitlenmiş soya yağının <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	23
Şekil 4.5 : Foto-“Click” kimyası ile soya yağı bazlı polimerik film eldesi (formülasyon A).....	24
Şekil 4.6 : Azitlenmiş soya yağı ve fenil asetilen ile modifiye edilmiş soya yağının <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	25
Şekil 4.7 : Üç fonksiyonlu tri-alkin bileşiğinin eldesi .....	25
Şekil 4.8 : Üç fonksiyonlu tri-azit eldesi .....	26
Şekil 4.9 : Tri-alkin molekülünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	26
Şekil 4.10 : Tri-azit molekülünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	27
Şekil 4.11 : Fonksiyonlile arttırıldıktan sonra Foto-“Click” kimyası ile soya yağı bazlı polimerik film eldesi (formülasyon B).....	27
Şekil 4.12 : Polimerik film oluşumunun FT-IR spektroskopisi ile takibi .....	28
Şekil 4.13 : (a) Görsel olarak UV ışığına maruz bırakılmamış reaksiyon karışımı (b) 30 dakika UV ışığına maruz bırakılmış reaksiyon karışımı .....	28
Şekil 4.14 : Formülasyon A'dan hazırlanan polimerik filmin TGA ve DTA termogramı.....	30
Şekil 4.15 : Formülasyon A ve B ile elde edilmiş polimerik filmlerin (a) kayıp ve (b) depolama modülleri .....	31
Şekil 4.16 : Formülasyon A ve B ile elde edilmiş polimerik filmlerin çekme- kopma uzamaları.....	31



## BİTKİSEL YAĞLARIN MODİFİYE EDİLMESİ VE FOTO-“CLICK” KİMYASINDA KULLANIMI

### ÖZET

Polimer biliminin başlangıcından günümüze kadar geçen sürede yenilenebilir kaynaklardan plastik malzemelerin sentezi birçok bilim adamı tarafından araştırılmaktadır. Bitkisel yağlar gerek kolay temin edilmeleri gerekse biyobozunur özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılan yenilenebilir kaynaklardır.

2000’li yılların başında Sharpless ve Meldal tarafından bulunan bakır katalizörlüğünde gerçekleşen azit ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu (CuAAC) “Click” kimyası reaksiyonları arasında en çok tercih edilendir. Bu reaksiyon sayesinde supromoleküler kimya, ilaç kimyası, biyokonjugasyon ve malzeme bilimi gibi birçok uygulama alanında bir araya gelmesi çok zor gözükten gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir. Buna rağmen CuAAC “Click” tepkimesi ağır metal katalizör ihtiyacı, çözücüsüz ortamlarda çalışmaması ve dış bir etkiyle kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için “Click” kimyasında önemli rol oynayan bakır (I) katalizörü tepkime ortamında eş zamanlı olarak elektrik, ışık, kimyasal indirgenme gibi farklı etkiler kullanılarak bakır(II) tuzundan üretilmesi önerilmiştir. 2010 yılının sonunda, Yağcı ve arkadaşları UV ışığıyla üretilmiş bakır (I) katalizörlüğünde gerçekleşen azit-alkin foto-“Click” (CuAAC) tepkimesini geliştirmiştir. Daha sonra Bowman ve arkadaşları bu konsepti standart fotolitografik uygulamalarda kullanarak istenilen fonksiyonel grupları kontrollü bir şekilde istenilen konum ve zamana göre monte etmenin mümkün olacağını ispatlamışlardır.

Bu çalışmada, bitkisel yağların doymamış yağ asitlerindeki çifte bağlar farklı kimyasal tepkimelerle azit ve alkin gruplarına dönüştürülmüştür. Azit fonksiyonlu yağlar, epoksidize olmuş yağların sodyum azitle halka açılması tepkimesiyle elde edilmiştir. Alkin fonksiyonlu yağlar ise; epoksidize olmuş yağların propargil alkol ve montmorillonit ile halka açılması tepkimesi sonucu sentezlenmiştir. Son olarak elde edilen azit ve alkin fonksiyonlu yağlar UV ya da görünür bölge ışığı altında üretilen bakır(I) katalizörlüğünde halka katılma tepkimesine sokularak polimerik filmler elde edilmiştir. Çalışma süresince elde edilen malzemelerin yapıları spektroskopik (FT-IR ve NMR), mekanik (DMA) ve termal (TGA) özellikleri değişik analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Bakır(I) katalizörlü azit-alkin siklokatılma, bitkisel yağlar, click kimyası, fotokimyasal tepkimeler, yenilenebilir kaynaklar



## MODIFICATION OF VEGETABLE OILS AND THEIR USE IN PHOTO- “CLICK” CHEMISTRY

### SUMMARY

Making plastic materials from renewable resources is an old practice, as old as the birth of macromolecular science and technology. The vegetable oils are currently the most widespread renewable resources in the chemical industry as they are one of the most important renewable platform chemicals due to their universal availability, inherent biodegradability properties.

The most prominent example of click chemistry reaction is based on copper(I)-catalyzed Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition (CuAAC) reaction between azides and terminal alkynes, discovered by the groups of Sharpless and Meldal. The CuAAC click reaction has received attention as powerful modular synthesis approach, which has found numerous applications in supramolecular chemistry, drug discovery, bioconjugation and materials science. However, it has some limitations including the need for a metal catalyst, an inability to control the reaction by external stimulation or to conduct the reaction in the absence of solvent. To eliminate these disadvantages, the required copper (I) catalyst for the CuAAC reaction can be generated by in-situ reduction of Cu(II) to Cu(I) by various reducing agents, photochemical and electrochemical redox processes, and copper-containing nanoparticles. Recently, a new photochemical protocol to catalyze the CuAAC reaction between azides and alkynes by in-situ generation of Cu(I) from Cu(II) complex with UV-light was developed.

A simple method based on photochemically induced copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition click reaction (CuAAC) is developed for the preparation of thermoset networks from soybean oils as renewable resources. The incorporation of clickable azide and alkyne functionalities into epoxidized soybean oils are done by simultaneous ring-opening reactions between epoxide group of soybean oils with sodium azide and propargyl alcohol, respectively. The obtained azide- and alkyne-functionalized soybean oils are easily transformed cross-linked networks via photoinduced CuAAC reaction at ambient conditions. The addition of multifunctional monomers in the formulation not only increase the cross-linking density but Al-SBO improve the mechanical properties of the obtained thermoset material. In comparison of two formulations, the sample containing additional multifunctional monomers has higher glass transition temperature, storage modulus and damping properties.

**Key words:** Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, click chemistry, photoinduced reactions, renewable resources, vegetable oils



## 1. GİRİŞ

Dünya çapında talep edilen enerjinin hızla artmasına paralel olarak mevcut enerji kaynaklarının çok kısa zamanda tükeneceği bilimsel bir gerçektir. Buna ilaveten artan nüfus ve enerji talebine bağlı olarak dünyanın emisyon değerinin mevcut sınırlar içinde tutulması mümkün değildir. Bu kirliliğin devam etmesi durumunda meydana gelen olumsuz sonuçlar tüm dünyada enerji üretiminde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını kaçınılmaz hale getirmiştir. Polimer sektöründe yenilenebilir kaynaklı polimerlerin elde edilmeye çalışılması birçok araştırmaya konu olmaktadır.

Bu tezde, bitkisel yağların doymamış yağ asitlerindeki çifte bağların fonksiyonallitesi kullanılarak Foto-“click” kimyası yardımı ile biyobozunur polimerik filmler elde edilmiştir. Çalışma süresince elde edilen ara ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Hedeflenen filmlerin termal ve mekanik özellikleri ayrıca incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre yenilenebilir kaynaklı yağlarından elde edilen araürünlerle foto-“click” kimyasına uygundur. Bu bileşiklerden elde edilen filmlerin mekanik özelliklerinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Dışarıdan ilaveten eklenen üç fonksiyonlu bileşikler ile mekanik özellikleri daha iyi olan polimerik filmler foto-“click” kimyası tepkimesiyle başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Çevresel koşullardan çok fazla etkilenmeyen bu yöntem ile hazırlanan filmler endüstriyel amaçlı filmlerin üretimi için uygun bir yöntem olacağı düşünülmektedir.





## 2. TEORİK BİLGİ

### 2.1 Yağ Kimyası

Yağlar, ağırlıklı olarak yağ asitlerinin gliseril esterlerinden bir başka deyişle trigliseritlerden oluşan, bitki veya hayvan kaynaklı suda çözünmeyen, uçucu olmayıp yüksek sıcaklıklarda kararsız olan maddelerdir. Katı ve sıvı yağlar gliserol ve yağ asitlerinden oluşan trigliseritlerden oluşan bileşikler grubudur. Bu bileşikler suda çözünmediği halde pek çok organik çözücüde çözünürler. Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Oda sıcaklığında katı halde olanlara katı yağ (fat), sıvı halde olanlara ise sıvı yağ (oil) olarak tanımlanır. Bu yağlar soya, mısır, pamuk tohumu (çiğit), palm, fıstık, zeytin, düşük erüsic asitli kolza, aspir, ayçiçeği, büyük hindistan cevizi, palm çekirdeği, domuz yağı ve don yağı kaynaklı olabilirler.

Gıda olarak kullanılan katı ve sıvı yağların bileşenleri yağın işlem görme derecesine göre farklılık gösterir. Hiçbir işlem görmemiş ham bitkisel yağların %95'ten fazlası trigliseritlerden oluşmaktadır. Diğer %5'lik kısmı ise mono ve digliseritler, serbest yağ asitleri, fosfolipitler, steroller, yağ alkolleri, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddelerden oluşmaktadır. Bu bileşiklere kısaca gliserit olmayan bileşikler denir. Rafine yağlarda gliserit olmayan bileşiklerin oranı %2'den daha azdır.[1]

Bir gliserol molekülü ile üç yağ asidin esterleşmesi sonucu trigliserit diye bilinen ve yağın çok büyük kısmını oluşturan bileşikler oluşmaktadır. Trigliseritler yapılarındaki yağ asitlerinin kompozisyonuna göre ikiye ayrılırlar. Trigliserit yapısındaki yağ asitlerinin üçüde aynı ise basit trigliserit olarak isimlendirilir. En az birinin farklı olması halinde ise karışık trigliserit olarak sınıflandırılırlar. Basit trigliseritler, laboratuvarında gliserol ile belirli bir yağ asidinin doğrudan esterifikasyonu ile elde edilebilirler. Trigliseritlerin genel olarak her yüz gramının 95 gramını yağ asitleri diğer 5 gramında gliserol teşkil etmektedir. Yağlardaki hakim yağ asitleri, çift karbon atomu sayılı ve bir karboksil grubu içeren yağ asitleridir. Bu yağ asitleri, genelde, doymuş veya doymamış alifatik yapıdaki düz bir zincire sahip karboksilik asitlerdir.

Bu bileşiklere yağ asidi adı verilmesinin sebebi yağların yapısında çok yaygın bulunmalarındandır.[2]

Yağ asitleri, yaklaşık on altı veya daha fazla karbon atomlu uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşan ve zincir sonlarında karboksil grubu (-COOH) içeren organik yapılardır. Yağ asitleri doymuş/doymamış ya da düz zincirli/dallanmış zincirli şeklinde sınıflandırılmaktadır. Doğal olarak bulunan yağ asitleri genellikle monobazik ve dallanmamış yapıdadır (Çizelge 2.1). Bir yağ asidi zincirindeki tüm karbon atomları doymuş yani çift bağ içermiyorsa böyle yağ asitlerine doymuş yağ asitleri (palmitik, stearik gibi), çift bağ içeriyorsa doymamış yağ asitleri (linoleik, linolenik, oleik gibi) olarak adlandırılır. Genellikle doymamış yağ asit içeriği yüksek olan gliseritler sıvı, doymuş yağ asit içeriği yüksek olanlar ise katıdır.[3, 4]

**Çizelge 2.1 : Çok bilinen yağ asitlerinin bileşimleri**

Adı	Karbon Sayısı	Tipi	Formülü
Laurik	12	Doymuş	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$
Miristik	14	Doymuş	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
Palmitik	16	Doymuş	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
Stearik	18	Doymuş	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
Arakhidik	20	Doymuş	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$
Oleik	18	Doymamış	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Risinoleik	18	Doymamış	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Linoleik	18	Doymamış	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Linolenik	18	Doymamış	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Oleostearik	18	Doymamış	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Lisanik	18	Doymamış	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-(\text{CO})-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$

Yağlar, bütün hayvan ve bitki türlerinin temel bileşenlerinden birisidir. Yaklaşık 250.000 bitki türünden 100 kadarının ticari açıdan uygun yağ içeriği oranına sahip olduğu ve yağlarının emniyetli olarak kullanılabileceği saptanmıştır. Bunlardan, bugün sadece 22 yağ bitkisi dünyada ticari olarak üretimi gerçekleştirilmektedir. Yağın en büyük kaynağı keten, soya fasulyesi, pamuk tohumu ve yer fıstığı gibi tek yıllık bitkilerin tohumlarıdır. Bu tip bitkiler içinde hint yağı ve yağlık keten bitkileride sayılabilir. Soya fasulyesi, pamuk ve yer fıstığı gibi diğer bir grup ise yalnız yağ kaynağı değil, zengin protein içerikleri ile de önem arz etmektedir. Pamuk ve mısır gibi

yağ veren bitkilerin yağı tamamen yan üründür. Hindistan cevizi, yağ palmı, zeytin ve tung yağ içeren meyveleri olan ağaçlardır. Dünyanın değişik bölgelerinde tüketilen yağların hammadde orjinleri farklılık arz etmektedir. Bazı ülkelerde düşük erüsic asitli kolza, ayçiçeği yaygın olarak tüketilirken, diğer bazı ülkelerde soya fasulyesi, pamuk yağı tüketimi ağırlık kazanmaktadır. Dünyada son yıllarda kanola üretimi,

özellikle yağ kalitesinin iyileştirilmesi ile artışa geçmiştir. Yağ üretimi ülkelerin iklim koşulları göz önüne alındığında değişiklik göstermektedir. ABD'de en önemli yağ bitkisi soya olurken, Fransa, Almanya, Polonya ve Avusturya gibi Avrupa ülkelerinde kanolanın ilk sırada olduğu, buna karşılık soya fasulyesinin en alt sırayı aldığı, Rusya, Ukrayna, Arjantin, İspanya ve Türkiye gibi ülkelerde ise ayçiçeği üretiminin ilk sırayı aldığı görülmektedir.[5]

Bitkisel yağlar yenilenebilir doğal kaynaklar arasında olup plastik sektöründe biyobozunabilir malzemelerin üretimi için önemli bir başlangıç maddesidir. Ayçiçek yağı, soya yağı, keten yağı, hint yağı, tung yağı gibi doymamış yağ asitleri içeren bitkisel yağların yapısındaki çifte bağlar polimerleştirilerek polimerik malzemeler elde edilmektedir. Yağ asitlerindeki çifte bağların epoksidasyonu, çifte bağların allil pozisyonundaki karbon atomunun en tepkimesi ve ester gruplarının kısmi hidrolizi sonucu epoksit, maleimit ve alkol fonksiyonları içeren yeni monomerlerin eldesinde mümkündür. Bu monomerlerin homopolimerizasyonu yada kopolimerizasyonu sonucu bitkisel yağlardan farklı türlerde polimerlerin sentezi literatürde bir çok çalışmaya konu olmuştur.[6]

Günümüzde yağbazlı polimerler, kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.Özellikle polimerlerin sentezinde alternatif bir kaynak olarak trigliseridlerin kullanımı dikkat çekmektedir. Yenilenebilir ve doğada bol bulunan bir kaynak olarak trigliseridler, petrokimyasal kaynaklara göre ekonomik ve çevreci olması gibi bir çok avantaja sahiptir. Ancak trigliserid bazlı materyaller, istenilen film özelliklerini sergileyemediklerinden, çeşitli yollarla modifiye edilmesi ve yeni monomerlerin sentezlenmesi amaçlanır. Kullanılan yağın içeriğine ve özelliğine göre değişik fiziksel özelliklere sahip polimerler elde edilebilmektedir.Modifikasyonlar trigliseridlerde bulunan aktif kısımlar C=C çift bağı, ester grubu, ester grubunun alfa karbonu, allilik karbonlar tarafından sağlanabilmektedir.[7] Çok sayıda yöntem kullanılarak fonksiyonlandırma işlemi gerçekleştirilebilir. Bu amaçla kullanılan yöntemlerden biri gliseroliz yöntemidir. Gliseroliz reaksiyonu bir solvent içinde veya emülgatör katalizörü

varlığında gerçekleştirilir. Bu reaksiyon sonucu oluşan ürün mono- ve digliseric karışımıdır. Bu transformasyonlarla trigliseric üzerinde hidroksil fonksiyonlitesi sağlanır. Kısmi gliseridler izosiyanat, diasit, anhidrit ve epoksi gibi komonomerler ile polikondenzasyon reaksiyonu verebilmektedirler.[8, 9] Kısmi gliseridler veya hidroksil grubu içeren yağlar ile diizosiyanat arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu üretan yağlar oluşmaktadır. Diizosiyanatlar alifatik veya aromatik yapıda olabilirler. Kullanılan monomerler doğrudan ürün özelliklerine etki etmektedir. Poliüretan oluşumunda kullanılan yağlardan bazıları ayçiçeği yağı, keten yağı, soya yağıdır.

## 2.2 Click Kimyası

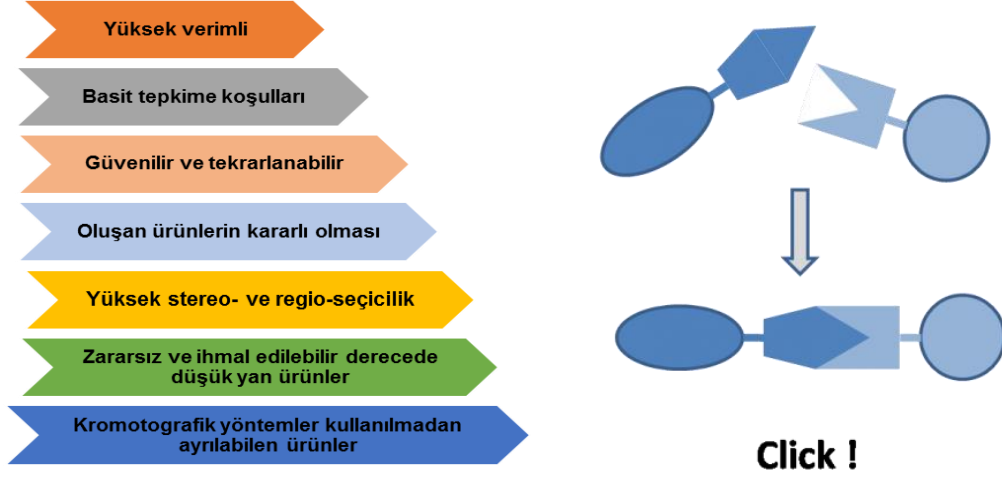
Günümüz de, çevreye duyarlı kimyasal sentez yöntemleri gittikçe önem kazanmaktadır. Yeşil kimya (Green Chemistry) olarak adlandırılan bu sentez yöntemlerinin en önemli özellikleri aşağıdaki sıralanmıştır.[10]

- Engelleme-önleme (Oluşan atık ürünleri başlangıçta önlemek).
- Atom ekonomisi (Tepkimeye giren ürünlerin son üründe yer alacak şekilde planlanmalıdır).
- Düşük riskli reaksiyon tercihi (Sentez yöntemi insanlara ve çevreye minimum zarar (toksite) verecek şekilde planlanmalıdır).
- Daha güvenli kimyasal yaratılmalı (Kimyasal ürünler beklenen işlevi yerine getirirken asgari toksisiteye sahip olmalı).
- Daha güvenli çözücüler ve yardımcılar seçilmeli (Yardımcı maddelerin kullanımına (örneğin, çözücüler ya da ayırmada kullanılan bileşikler) olabildiğince kaçınılmalıdır).
- Enerji verimi (Ekolojik ve ekonomik açıdan enerji gereksinimi minimuma indirgenmeli. Mümkünse, sentetik yöntemler oda koşullarında gelişmelidir).
- Yenilenebilir hammadde kaynaklarının kullanımı (Hammadde ya da kaynak tükenen türden değil, yenilenebilir türden örneğin bitkisel yağlardan olmalıdır).
- Türevlerin azaltılması (Gereksiz türevlendirmeden; bloklama grupları, koruma/geri-dönüş, geçici modifikasyonlar) kaçınılmalı veya minimum olmalı. Çünkü çoklu basamaklar ek kimyasallar gerektirir ve atık oluşturur).

- Kataliz (Katalitik tepkimeler (ne denli seçici ise) stoikiyometrik tepkimelerden üstündür).
- Bozunma planı (Kimyasal ürünün işlevini tamamladıktan sonra çevreye zarar vermeyecek şekilde yok edilmelidir).

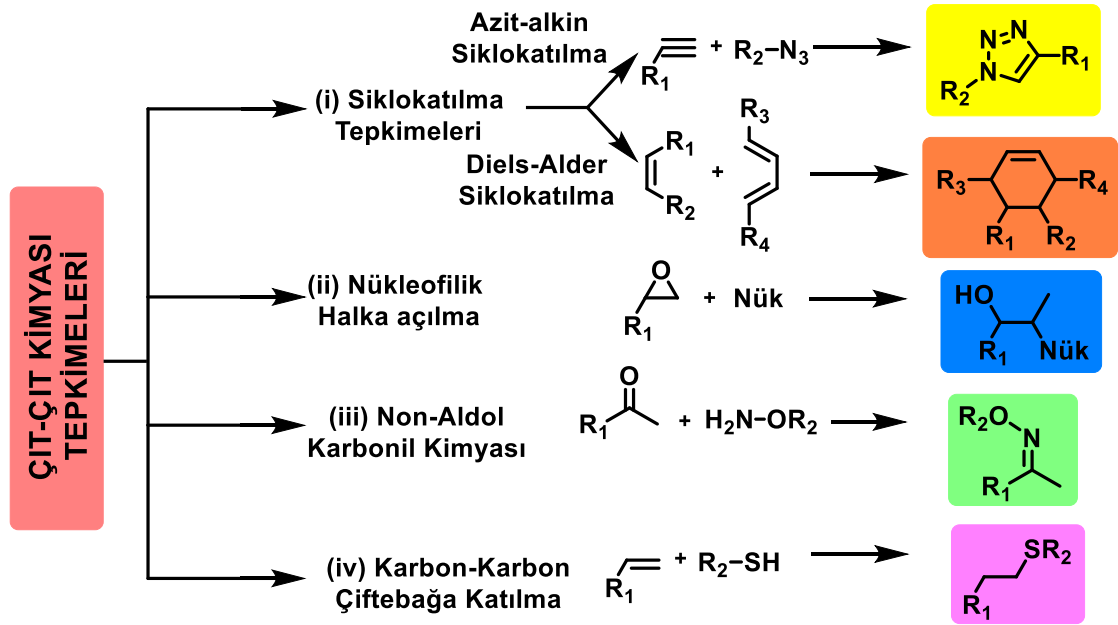
Doğadaki moleküller incelendiğinde karbon–heteroatom bağlanmasının karbon–karbon bağlanmasından çok daha fazla tercih edildiği görülmektedir. Örneğin nükleik asitler, proteinler ve polisakkaritler karbon–heteroatom bağları ile bağlanmış kondenzasyon polimerleridir. Benzer basit yapıları birimlerden büyük oligomerlerin yapımındaki bu strateji, dikkate değer farklılıkları ve birimsellikleri ile bütün yapıların oluşumunda doğal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Bütün proteinler dönüşümlü heteroatom bağları ile bir birine bağlanmış 20 aminoasitten oluşmuştur.

Polimer tabanlı malzemelerin daha basit koşullarda daha az enerji kullanılarak hazırlanması üzerine birçok yöntemler geliştirilmektedir. Bu hedefleri yerine getirmek için, 2000’li yılların başlarında yüksek verimli, hızlı, yüksek seçicilikli, birçok fonksiyonel grupla uyumlu ve etkisiz yada hiç yan ürün vermeyen kimyasal tepkimeleri “Click” kimyası adıyla bir şemsiye altında toplanmıştır.[11] Bu tepkimeler düşük termodinamik entalpilerde yüksek hassasiyete ulaşarak kısa sürede gerçekleşmektedir. Genel olarak yüksek verimli, birçok fonksiyonel grupla uyumlu, çözücü karakterine bakılmaksızın çözücünden etkilenmeyen ve çeşitli ara yüzeylerde (katı/sıvı, sıvı/sıvı ya da katı/katı gibi) gerçekleşebilen tepkimeler olarakta bilinmektedir (Şekil 2.1).



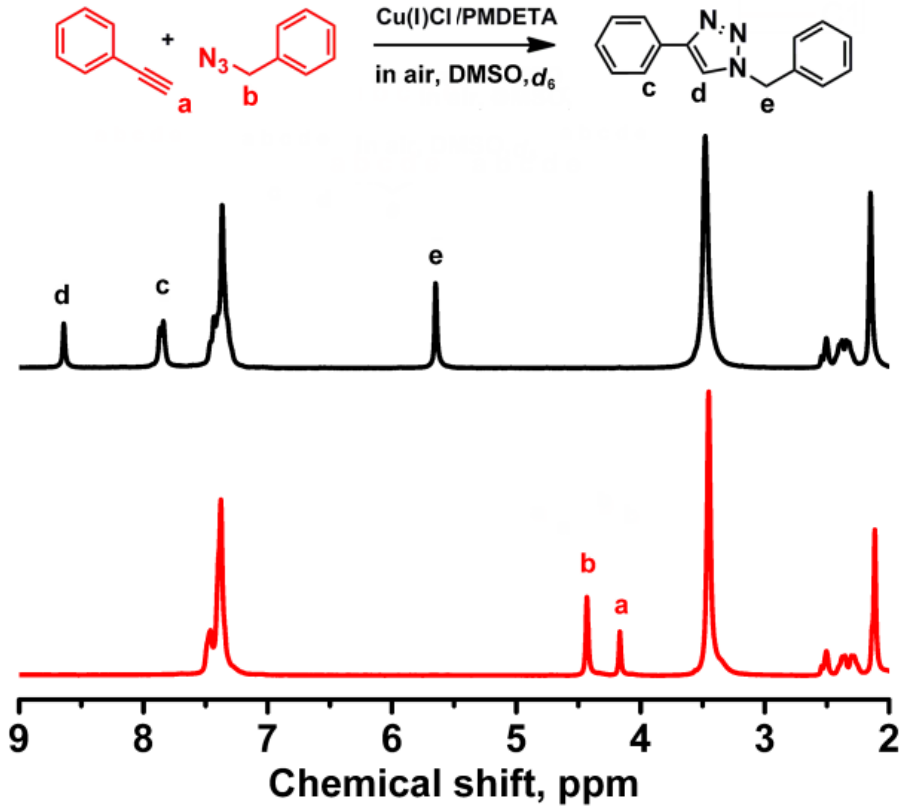
Şekil 2.1 : Click kimyası tepkimelerinin genel özellikleri

Takip eden senelerde önemi anlaşılan bu tepkimeler sentetik polimer kimyasında; polimer sentezi, modifikasyonu, polimerik nanokompozitlerin hazırlanması, biyomoleküllerin fonksiyonlandırılması gibi birçok çalışmaya konu olmuştur. “Click” kimyası tepkimelerini dört ana başlık altında toplamak mümkündür. Bakır katalizörlüğünde gerçekleşen azit ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatalım reaksiyonu başta olmak üzere; epoksit, aziridin ve aziridinyum gibi küçük üyeli halkaların nükleofilik halka açılma tepkimeleri, Diels-Alder tepkimeleri ve tiyol fonksiyonel grubu ile bir çifte bağ arasında meydana gelen tiyol-en tepkimesi de “Click” kimyası tepkimeleri olarak sınıflandırılmıştır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : Click kimyası tepkimelerinin genel gösterimi

Bakır katalizörlüğünde gerçekleşen uç fonksiyonlu azit ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma tepkimesi (CuAAC) “click” kimyası tepkimeleri arasında en çok tercih edilendir.[12] Tepkime şartları, fonksiyonel gruplara geniş ölçüde tolerans ve onların kinetik dayanıklılığı ile birleşmiş, fonksiyonel azid ve alkinlerin kolaylıkla sentezi birbirlerini tamamlayan bu çiftleri özellikle cazip kılmaktadır. Bu yeni reaksiyon modeli ile 1,4-disübstitüe 1,2,3-triazol (anti-1,2,3-triazol) için seçicidir ve hemen hemen tamamının dönüşümü ile yürür ve herhangi bir grup korumaya ihtiyaç duyulmaz. Genellikle hiçbir saflaştırma işlemi gerektirmez. Bu mükemmel yakın reaksiyon click kimyası konsepti ile eş anlamlı sayılır ve sıklıkla click tepkimesi olarak bilinir. Bu güçlü bağlanma şekli süreci son derece mükemmel olduğunu ispat etmiş ve click kimyası konsepti bir idealden bir gerçeğe dönüşmüştür. Bu tepkimede aktif kataliz olarak bakır(I)’e ihtiyaç duyulmaktadır. Bu katalizörü oluşturmak için pek çok yöntem vardır. Azit-alkin arasında gerçekleşen tepkimeyi <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisiyle incelendiğinde tepkime verimi %100’e yakın gerçekleşmiştir. Tepkimeyi oluşturan bileşenlerin karakteristik proton pikleri tamamıyla kaybolurken, oluşan ürünün protonlarına ait piklerde açık bir şekilde tespit edilmiştir.



**Şekil 2.3 :** CuAAC click kimyası tepkimesinin genel gösterimi ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisiyle takibi

En çok kullanılan tekniklerden biri Cu(II) tuzunu (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O gibi) Cu(I) tuzu şekline indirgemektir. İndirgeyici ajan olarak genellikle sodyum askorbat kullanılır (3 ya da 10 kat fazlası), fakat hidrazin ve tris-(2-karboksietil) fosfin (TCEP) gibi diğer indirgeyici ajanlarla da başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu yöntemin avantajları, ucuz olması, su içinde gerçekleştirilebilir olması ve inert atmosfere gerek duyulmamasıdır. Sulu bir çözücü sadece baza olan ihtiyacı ortadan kaldırmaz, grupları koruma ihtiyacını da ortadan kaldırır. Alkol ve amin gibi fonksiyonel grupları sulu çözeltide görünmez olur ve çevre dostu bir uygulamadır. Dezavantajı ise, indirgeyici ajan Cu(II)'yi Cu(0)'a indirgeyebilir. Bu genellikle, katalizöre veya ilave edilen bakırı stabilize eden ajana (tris-hidroksipropiltriazolilmetilamin gibi) uygun oranda indirgeyici ajan kullanılarak önlenir. Tepkimede kullanılan çözücüler protik, aprotik, non-polar karakterli çözücülerden oluşabilir ve tepkime bu çözücülerden etkilenmeksizin yüksek verimle gerçekleşmektedir.[13]

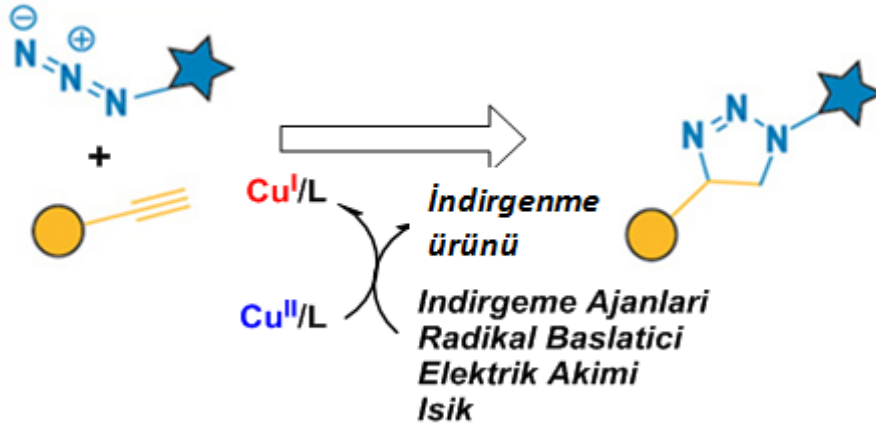


**Çizelge 2.2 :** Click tepkimesinde kullanılan katalizörler ve çözücü sistemleri

<b>Kullanılan Katalizörler</b>	<b>Çözücü Sistemleri</b>
Cu(II)SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O/ Sodyum Askorbat	Hekzan
Cu(II)SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O/ Metalik Bakır	Toluen
Cu(Oac) <sub>2</sub> / Sodyum Askorbat	Toluen/su
Cu(I)X X=Br,I	Alkolik çözücüler
Cu(I)OTI.C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	DCM
Cu(I)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	DMF
Metalik Bakır /CuSO <sub>4</sub> /Mikrodalga	DMSO
Ni <sup>+2</sup>	THF
Pd <sup>+2</sup>	Dietil eter

### 2.3 Foto-click Kimyası

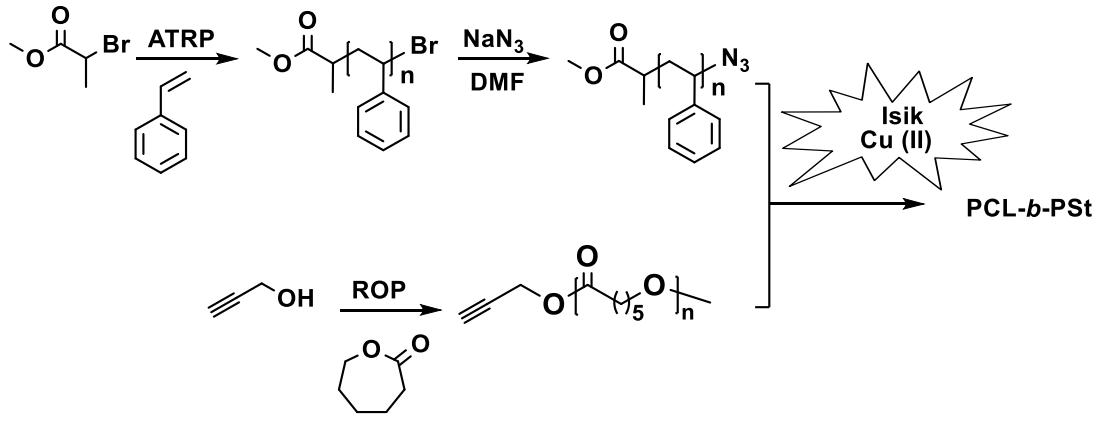
CuAAC “Click” tepkimeleri her ne kadar çok yüksek verimlerle gerçekleşen ve bir çok avantajı beraberinde getiren bir tepkime olsa da, ağır metal katalizör ihtiyacı, çözücüsüz ortamlarda çalışmaması ve dış bir etkiyle kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir.[14] Özellikle toksik bakır katalizörü ve bu katalizörün hava atmosferinde oksijen varlığında deaktive olması sonucu reaksiyonun verimi düşmektedir (Şekil 2.4). Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için bakır(I) katalizörünü ortamda oluşturan (in situ) yeni yöntemler geliştirilmiştir.[15-17] Tepkime ortamında bakır (I)’in farklı yollarla üretimi de “Click” tepkimesi için son derece kullanışlı bir yöntemdir. Uygun indirgenme ajanları kullanarak kimyasal yollarla, elektrokimyasal veya fotokimyasal yöntemlerle bakır (II)’den bakır (I)’e üretimi etkin bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.4). Bu sayede 1,3-dipolar siklokatılma “Click” kimyası tepkimesinin kullanımı yüzey kaplama, biyokonjugasyon ve nanoteknoloji gibi birçok farklı alanlara genişletilmiştir. 2010 yılının sonunda UV ışığıyla üretilmiş bakır (I) katalizörlüğünde gerçekleşen azit-alkin foto-click tepkimesi geliştirmiştir.[18, 19] Foto-“Click” tepkimesinin malzeme biliminde telekelik, blok, aşı, yıldız, çapraz-bağlı, hibrit polimerlerin sentezi, yüzey kaplama, polimer modifikasyonu, biyomolekül modifikasyonu gibi çeşitli uygulama alanları olmuştur.[20-24]



**Şekil 2.4 :** Click kimyası için bakır(I)'in eşzamanlı üretilmesi.

2010 yılının sonunda, Tasdelen ve arkadaşları UV ışığıyla üretilmiş bakır (I) katalizörlüğünde gerçekleşen azid-alkin foto-“Click” (CuAAC) tepkimesini geliştirmiştir.[18] Daha sonra Bowman ve arkadaşları bu konsepti standart fotolitografik uygulamalarda kullanarak istenilen fonksiyonel grupları kontrollü bir şekilde istenilen konum ve zamana göre monte etmenin mümkün olacağını ispatlamışlardır.[21, 25, 26] 2012 yılı başında ise Tasdelen ve Yagci tarafından bu tepkime fotobaşlatıcılarla görünür bölge ışığıyla telekelik ve blok kopolimer sentezinde etkin olarak kullanılmıştır.[20] Öncelikle bir model çalışması yapılarak bileşenlerinin “click” tepkimesi üzerindeki etkinlikleri incelenmiştir. Bu model tepkimeyi gerçekleştirebilmek için kullanılan bileşikler ise benzilazit ve fenil asetilendir. Çalışmada (2, 2-dimetoksi-2-fenil asetofenon, 2-benzil-2-dimetilamino-4'-morfolino butirofenon, 2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfin oksit ve disiklopentadienilbis[2,6-difloro-3-(1-pirrolil)fenil] titanyum gibi I. Tip fotobaşlatıcıların yanı sıra, kamforkinon gibi II. Tip bir fotobaşlatıcı da kullanılmıştır. Aydınlatma işlemi bakır tuzlarının absorbansının olmadığı ve ışığın daha çok fotobaşlatıcılar tarafından absorbe edildiği 400-500 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Başlangıçta, ortamda fotobaşlatıcı yokken, sadece Cu(II)Cl<sub>2</sub> ve N, N, N', N'', N''-pentametildietilentriamin varlığında benzilazit ve fenil asetilenin tepkimesi incelenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisiyle 10-90 dakika sürede %83 ve üzeri verimlere ulaşıldığı tespit edilmiştir. Hem I. Tip hem de II. Tip görünür bölge fotobaşlatıcılarının Cu(II) varlığında “click” tepkimesini başlatabildiği gözlemlenmiştir. Her başlatıcı için tepkime verimlerine bakıldığında I. Tip başlatıcıların daha etkin oldukları söylenebilir. Bunun sebebi de II. Tip başlatıcılarının bimoleküler bir tepkime üzerinden ve düşük

kuantum verimleriyle radikal oluşturabilmesidir. Öte yandan I. Tip başlatıcıların uyarılmış halleri (singlet ya da triplet) çok düşük ömre sahiptir ve sönümlenmeye uğramadan monomoleküler bir yolla fotolize uğrayabilir. Bu metot polimer kimyasındaki sentetik çalışmalara uyarlanabilirliğini ortaya koymak için benzer “click” tepkimelerini polimer fonksiyonlandırma ve blok kopolimer sentezinde de kullanılmıştır. Telekelik polimer sentezleri için azit ve alkin fonksiyonlu polimerleri propargil alkol, 4-pentinoik asit, propargil piren ve benzilazid gibi küçük molekül ağırlıklı bileşiklerle tepkimeye sokuldu. Polimerlerin karakteristik protonlarına ait piklerinin integral oranlarının fonksiyonel gruplara bağlı protonlarına ait piklerinin integral alanlarına oranlanmasıyla bulunan tepkime verimleri incelendiğinde %75 ve üzeri verimlerle fonksiyonlandırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.



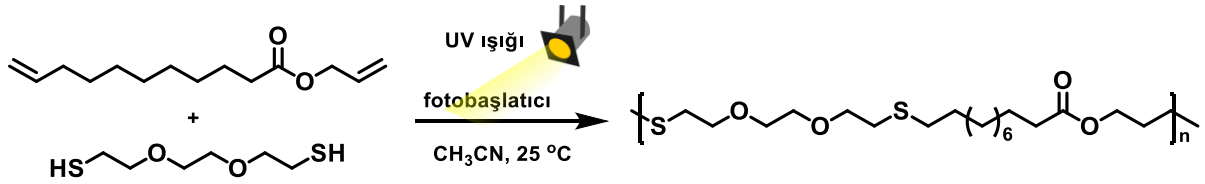
**Şekil 2.5 :** Polistiren-*b*-poly( $\epsilon$ - kaprolakton) kopolimerinin görünür bölge ışığı ile başlatılmış CuAAC “Click” tepkimesiyle sentezi.

Görünür bölge ışığı ile başlatılmış “click” tepkimesiyle alkin uçlu poli( $\epsilon$ - kaprolakton) (PCL-Alkin) ( $M_n = 4400$ , PDI = 1.12) ile azit uç gruplu polistireni (PSt- $N_3$ ) ( $M_n = 2000$ , PDI = 1.12) tepkimeye sokularak blok kopolimer sentezi de gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5). Tepkimeler polimer fonksiyonlandırmadaki ile benzer deneysel koşullarda yapılmıştır.  $^1H$ -NMR spektroskopisiyle hesaplanan verimlerden blok kopolimer sentezinin verimi %86 olarak bulunmuştur. Diğer foto “Click” tepkimelerinde ise özellikle etkin grupların çok basamaklı sentezlerden elde edilmelerinden dolayı yeterince pratik ve kullanışlı olamamışlardır.[20]

#### 2.4 Click Kimyası Tepkimelerinin Bitkisel Yağlardaki Uygulamaları

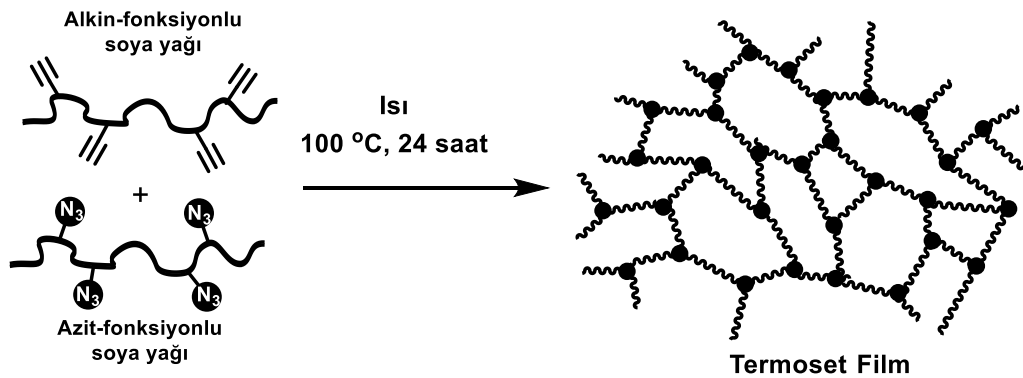
Bitkisel yağlar doğrudan ve modifiye edilerek “Click” kimyası tepkimelerinde kullanılmaktadır. Özellikle yağ asitlerindeki doymamış çifte bağlarla tiyol grupları

arasında gerçekleşen tiyol-en “Click” tepkimesiyle literatürde bir çok çalışma bulunmaktadır. Örneğin bitkisel yağ türeviden undesenik asitin allilik esteri ve 3,6-dioksa-1,8-oktanditiyolden oda sıcaklığında UV ışığı altında polyester sentezi mümkündür (Şekil 2.6).[27]



**Şekil 2.6 :** Tiyol-en kimyasıyla bitkisel yağ kaynaklı doymamış esterden polimer eldesi

Bakır(I) katalizörlüğünde gerçekleşen azit-alkin 1,3-dipolar siklokatılma “Click” kimyası tepkimesinde bitkisel yağlar azit yada alkin gruplarına dönüştürülerek kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda azit grupları epoksidize olmuş bitkisel yağların sodyum azitle halka açılması tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Alkin fonksiyonlu yağlarda ise prosedür patentleme çalışmalarından dolayı yayınlarda gizli tutulmasına rağmen yüksek sıcaklıkta epoksitlerin propargil alkol ile halka açılma tepkimesi sonucu olduğu düşünülmektedir. Daha sonra elde edilen azit ve alkin fonksiyonlu yağlar bakır(I) katalizörlüğünde çoğunlukla çapraz bağlı termoset polimerlerin sentezinde kullanılmıştır.



**Şekil 2.7 :** Click kimyası ile soya yağı bazlı termoset filmlerin eldesi

“Click” tepkimeleri ya oda sıcaklığında CuSO<sub>4</sub>/sodyum askorbat katalizör çifti kullanılarak ya da yüksek sıcaklıkta katalizörsüz koşullarda 24 saat gibi uzun sürelerde yapılmıştır. Elde edilen ürünler yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip termoset polimerler olup iyi seviyede mekanik ve ısıl özelliklere sahiptirler. Literatürde

görüreceği gibi bitkisel yağların azit-alkin “Click” kimyasında kullanımıyla ilgili çok az çalışma bulunmaktadır (Çizelge 2.3).

**Çizelge 2.3 :** Bitkisel yağların bakır(I) katalizörlüğünde gerçekleşen azit-alkin siklokattılma “Click” kimyasında kullanımı

<b>Azit Grup</b>	<b>Alkin Grup</b>	<b>Kullanılan Yöntem</b>	<b>Koşullar</b>	<b>Ürün</b>	<b>Kaynaklar</b>
Soya yağı ve türevleri	Soya yağı ve türevleri	Epoksidasyon ve halka açılması	CuSO <sub>4</sub> /sodyum askorbat, 25 °C, DMF/H <sub>2</sub> O, 48-72 saat	Çapraz bağlı polimer	[28]
Keten, kanola, mısır ve hint yağı	Soya yağı ve türevleri	Epoksidasyon ve halka açılması	Katalizörsüz, çözücüsüz, 100 °C, 24 saat.	Çapraz bağlı polimer	[29]
Keten, kanola, mısır, soya ve hint yağı	1,4-dietinil benzen ve 1,7-octadin	Epoksidasyon ve halka açılması	Katalizörsüz, çözücüsüz, 100 °C, 24 saat.	Çapraz bağlı polimer	[30]
Oleik asit	Suksinik asit, azaleik asit ve oleik asit	Metatesiz, indirgenme, esterleşme	Katalizörsüz, çözücüsüz, 110 °C, 20 saat.	Düz zincirli yarı kristallin polimerler	[31]
Soya yağı	Fenil asetilen, propargil alkol, N,N-dimetil propargil amin	Epoksidasyon ve halka açılması	CuSO <sub>4</sub> /sodyum askorbat, 25 °C, DMF/H <sub>2</sub> O, 24 saat	Poliüretan	[32]

### **3. DENEYSEL KISIM**

#### **3.1 Malzemeler ve Kimyasallar**

Epoksidize edilmiş bitkisel yağ (100% epoksidize, 7.0% oksiran halkalı, Elf Atochem), glasiyal asetik asit ( $\geq 99.7\%$ , Aldrich), 1,1,1-tris[4-(2-propinyloksi)-fenil]-etan, trimetilpropan triglisidil eter (Aldrich), hidrojen peroksit (60 wt.%, Mythen SpA), propargil alkol (99%, Acros), bakır(II) bromür ( $\text{CuBr}_2$ , 98.0%, Aldrich), sodyum azit ( $\text{NaN}_3$ , 99%, Merck), montmorillonit K10 (Aldrich), amonyum klorür (99%, Aldrich), 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (DMPA, 99%, Aldrich), formik asit (96%, w/w, Aldrich), sülfirik asit (97%, w/w, Aldrich), fosforik asit (85%, w/w, Aldrich) herhangi bir ön işlem yapılmadan kullanıldı. N,N,N',N'',N''-Pentametildietilentriamin (PMDETA,  $\geq 98\%$ , Merck) kullanılmadan önce NaOH üzerine distile edildi. Aldrich firmasından alınan diğer tüm kimyasallar firmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır. Ticari saflıktaki solventler bilinen kurutma ve distilasyon prosedürleriyle saflaştırılmıştır.

#### **3.2 Cihazlar**

##### **Manyetik Karıştırıcı**

Kimyasal tepkimelerin gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

##### **Fotoreaktör**

Kimyasal tepkimelerde 350 nm ışık yayan 16 adet Philips 8W/06 lambası ve soğutma fana sahip fotoreaktör kullanıldı.

##### **Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ( $^1\text{H-NMR}$ )**

Sentezlenen bileşiklerin yapı tayin çalışmalarında  $^1\text{H}$  NMR ölçümleri  $\text{CDCl}_3$  ve  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  standardı varlığında, Bruker AC250 (250.133 MHz) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

### **FT-IR Spektrofotometresi**

FT-IR spektrumları Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One-B spektrometresi ile kaydedilmiştir.

### **Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Termogravimetrik analizler (TGA) Perkin-Elmer Diamond TA/TGA cihazı ile 10 °C/dakikalık ısıtma hızında ve azot akışı (200 mL/dak) altında yapılmıştır.

### **Dinamik Mekanik Analiz (DMA)**

Dinamik mekanik analiz (DMA) ExStar 6100 marka cihaz ile 3°C dk<sup>-1</sup> tarama oranı ile -60'tan +60 °C'ye kadar yapılmıştır. Numune ebatı 1 mm × 20 mm × 10 mm' dir.

### **3.3 Alkin Fonksiyonlu Bitkisel Yağ Sentezi**

Epoksidize soya yağı (5 mL, 16 mmol), propargil alkol (1.2 mL, 0.2 mmol), montmorillonit K10 (0.4 g) ve katalist olan sülfirik asit (50 µL, 0.0009 mmol) 25 mL cam balona ilave edildi. Daha sonra 24 saat boyunca 100 °C' de manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım filtre edildi ve ardından çözücüsü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 24 saat boyunca kurumaya bırakıldı.[30]

### **3.4 Azit Fonksiyonlu Bitkisel Yağ Sentezi**

Epoksidize soya yağı (25 mL, 80 mmol), sodyum azit (4 g, 60 mmol), amonyum klorür (2.5 g, 65 mmol), distile su (25 mL) ve etanol (60 mL) 100 mL cam balona alındı ve 60 °C' de 2 gün boyunca geri soğutucu yardımı ile reflux edildi. Reaksiyon sonrasında karışıma 100 mL su ilave edilerek birkaç kez diklorometanla ekstrakte edildi. Daha sonra organik kısım susuz sodyum sülfat ile muamele edildi. En son karışım filtre edildi ve solvent evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 24 saat boyunca bekletildi.[33]

### **3.5 1,1,1-Tris[4-(2-propinyloksi) fenil]-etan (tri-alkin) Sentezi**

1,1,1-Tris[4-(2-propinyloksi) fenil]-etan literatürdeki posedüre göre sentezlenmiştir. 1,1,1-tris(4-hidroksifenil)-etan (1.53 g, 5 mmol) dimetilformamit (6 mL) çözüldü ve propargil bromür (80% toluende; 1.3 mL, 18 mmol) karışıma eklendi. Daha sonra 3



mL distile su içerisindeki sodyum hidroksit (2.4 g, 17.5 mmol) 30 dakika içerisinde damlatma hunisi yardımıyla hızlı karışmakta olan karışıma damla damla eklendi ve oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışıma 50 mL su eklendi ve dietil eter ile 3 kez ekstrakte edildi. Organik faz kuru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulup filtre edildikten sonra çözücüsü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan kısım silika dolgulu, n-hekzan/kloroform oranı 1:1 olan kolon kromatografisi sistemi ile saflaştırıldı. Vakum etüvünde 24 saat bekletilen malzeme saf beyaz toz halinde elde edildi.[34]

### **3.6 4,4'-((2-((4-Azido-4-hidroksibütoksi)metil)-2-bütilpropan-1,3-diyl)bis(oksi))bis(1-azidobütan-1-ol) (tri-azit) Sentezi**

Trimetilolpropan triglisidil eter (6,6 g, 21,8 mmol), sodyum azit (5 g, 75 mmol), dimetilformamit (100 mL) 250 mL' lik balona alındıktan sonra 60°C' de 24 saat reflux edildi. Solvent uçurulduktan sonra katı faz kloroformda çözüldü ve distile su ile üç kez yıkandı. Yıkama sonrası kloroformun fazlası evaporatörle uzaklaştırıldı ve son ürün soğuk metanolde çöktürüldü. Daha sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu.[35]

### **3.7 Foto-click Kimyası ile Soya Yağı Bazlı Polimerik Film Eldesi**

**Formülasyon A:** Cu(II)Br<sub>2</sub> (0.007 g, 0.03 mmol) varlığında alkin fonksiyonlu soya yağı (0,1 g), azit fonksiyonlu soya yağı (0,1 g), PMDETA (45 µL, 0,1 mmol), DMPA (0.09 g, 0,3 mmol) içinde 4 mL dimetilformamit bulunan cam tüp içerisine alınarak iyice karıştırıldı. Elde edilen karışım teflon tabaka üzerine yayıldı ve 30 dakika boyunca ışık kaynağı dalgaboyu 350 nm sahip 16 Philips 8W/06 lamba sistemli fotoreaktör ile aydınlatıldı. Bu süre sonunda çapraz bağlı polimer elde edildi ve metanol ile yıkandıktan sonra polimerik film oda sıcaklığında vakum altında bir gece bekletildi.

**Formülasyon B:** Cu(II)Br<sub>2</sub> (0.007 g, 0.03 mmol) varlığında alkin fonksiyonlu soya yağı (0,1 g), azit fonksiyonlu soya yağı (0,1 g), PMDETA (45 µL, 0,1 mmol), DMPA (0.09 g, 0,3 mmol), tri-alkin (0,1 g) ve triazit (0,1 g) içinde 4 mL dimetilformamit bulunan cam tüp içerisine alınarak iyice karıştırıldı. Elde edilen karışım teflon tabaka üzerine yayıldı ve 30 dakika boyunca ışık kaynağı dalgaboyu 350 nm sahip 16 Philips

8W/06 lamba sistemli fotoreaktör ile aydınlatıldı. Bu süre sonunda çapraz bağlı polimer elde edildi ve metanol ile yıkandıktan sonra filtre edildi. Filtre edilen polimerik film oda sıcaklığında vakum fırınında 24 saat boyunca kurumaya bırakıldı.

### **3.8 Çözünürlük Testleri**

Elde edilen termoset polimerlerin aseton, kloroform, *N,N*-dimetilasetamit, dimetilsülfoksit, metanol ve tetrahidrofuran gibi farklı organik çözücülerdeki çözünürlükleri literatürdeki prosedüre göre incelenmiştir [36]. Her çözücüden 10 mL alınarak içinde manyetik balık olan bir tüpe eklendi. Daha sonra her tüpe katı polimer örnekten (20 mg) eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Süre tamamlandıktan sonra polimerlerin çözünürlükleri not edildi.

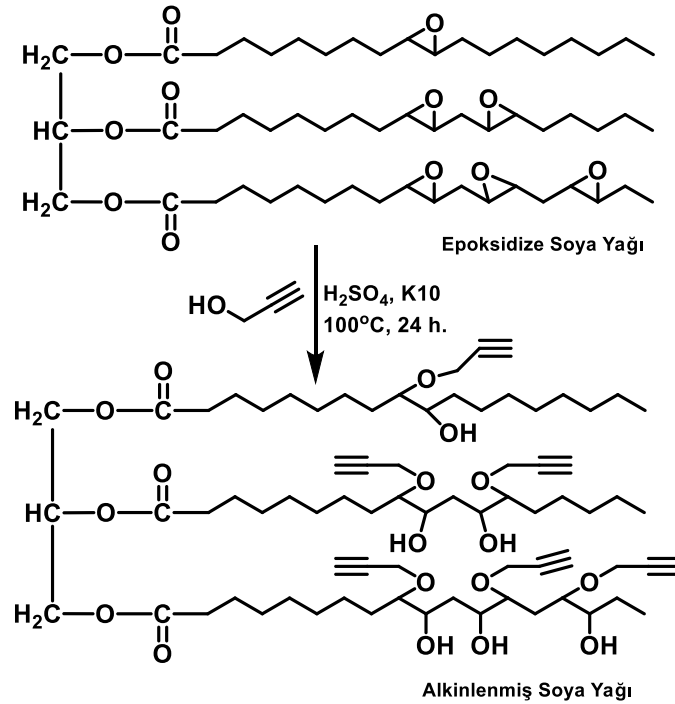
### **3.9 Mekanik Testler**

Örneklerin mekanik testleri Yalova Üniversitesi Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan Zwick marka çekme-kopma cihazıyla yapılmıştır. Örnekler DIN EN ISO 527-1 standartına göre 5 mm/s hızla çekilmiştir. Her örnek için 3 adet test numunesi ölçülmüştür.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Alkin ve Azit Fonksiyonlu Yağların Eldesi

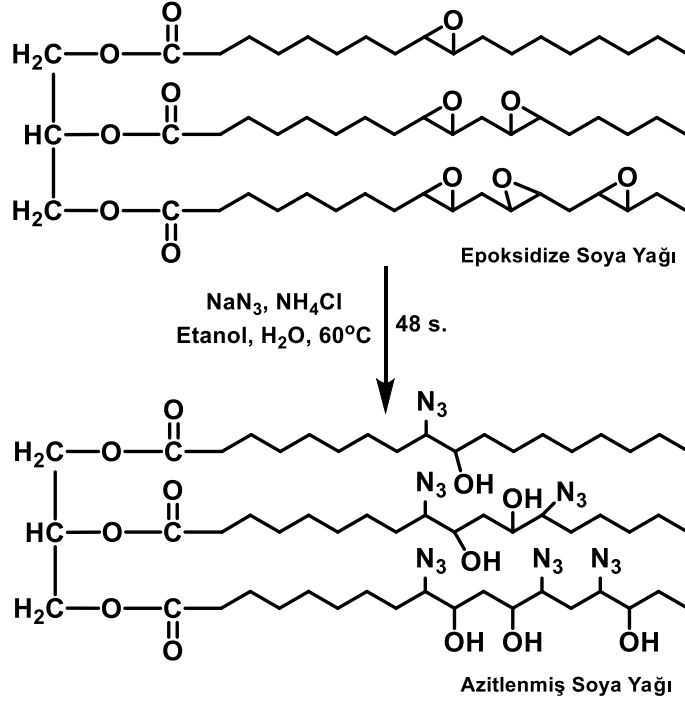
Foto-click tepkimesine uygun alkin uç fonksiyonlandırılmış epoksizde soya yağın (AL-SBO) oksiran halkaları propargil alkol ve K10 yardımıyla halka açılma reaksiyonu sonrası elde edilmiştir (Şekil 4.1). Elde edilen AL-SBO maddesinin yapısı FT-IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı. FT-IR spektroskopisinde alkin grubuna ait karakteristik pik  $2130\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkarken epoksit halkasına ait  $910\text{ cm}^{-1}$  deki pikte açılma sonrası kaybolmuştur (Şekil 4.3).  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisinde ise epoksit halkası üzerindeki protonlara ait pikler daha yüksek bölgeye kayarken alkin grubunun protonlarına ait pikler  $2.4\text{ ppm}$  civarında gözlemlenmiştir (Şekil 4.4).



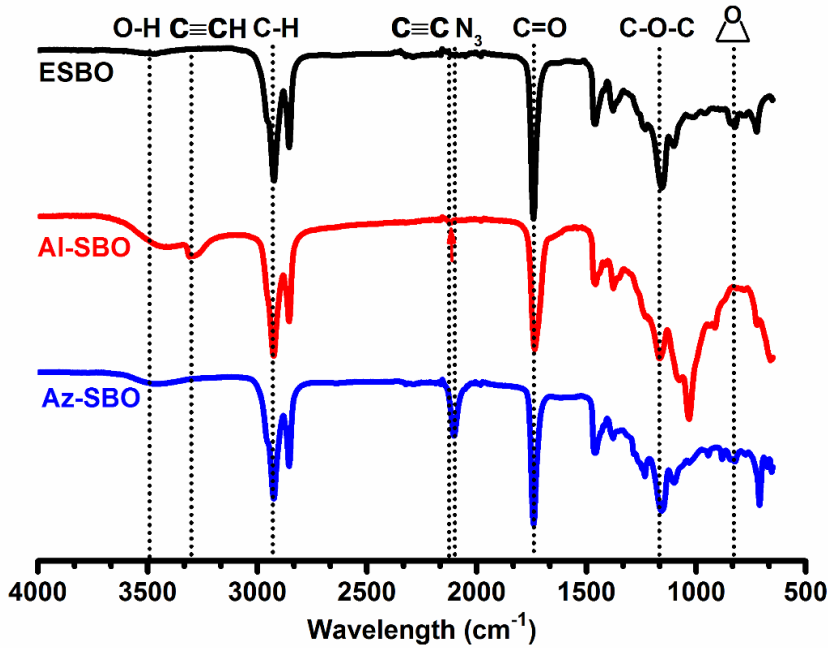
Şekil 4.1 : Epoksidize soya yağının alkinlenmesi

Yine oksiran halkalarının sodyum azit ile halka açılma reaksiyonu sonrası azit uç fonksiyonlandırılmış epoksizde soya yağı (AZ-SBO) sentezlenmiştir (Şekil 4.2). Yine Elde edilen AZ-SBO maddesinin yapısı FT-IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi

yöntemleriyle aydınlatıldı. FT-IR spektroskopisinde azit grubuna ait karakteristik pik 2100  $\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkarken epoksit halkasına ait 910  $\text{cm}^{-1}$  deki pikte açılma sonrası kaybolmuştur (Şekil 4.3).  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisinde ise 3.1 ppm civarında görülen epoksit halkası üzerindeki protonlara ait pikler azit fonksiyonuna dönüştükten sonra 2.5 ve 4.3 ppm civarına kaymışlardır (Şekil 4.4).

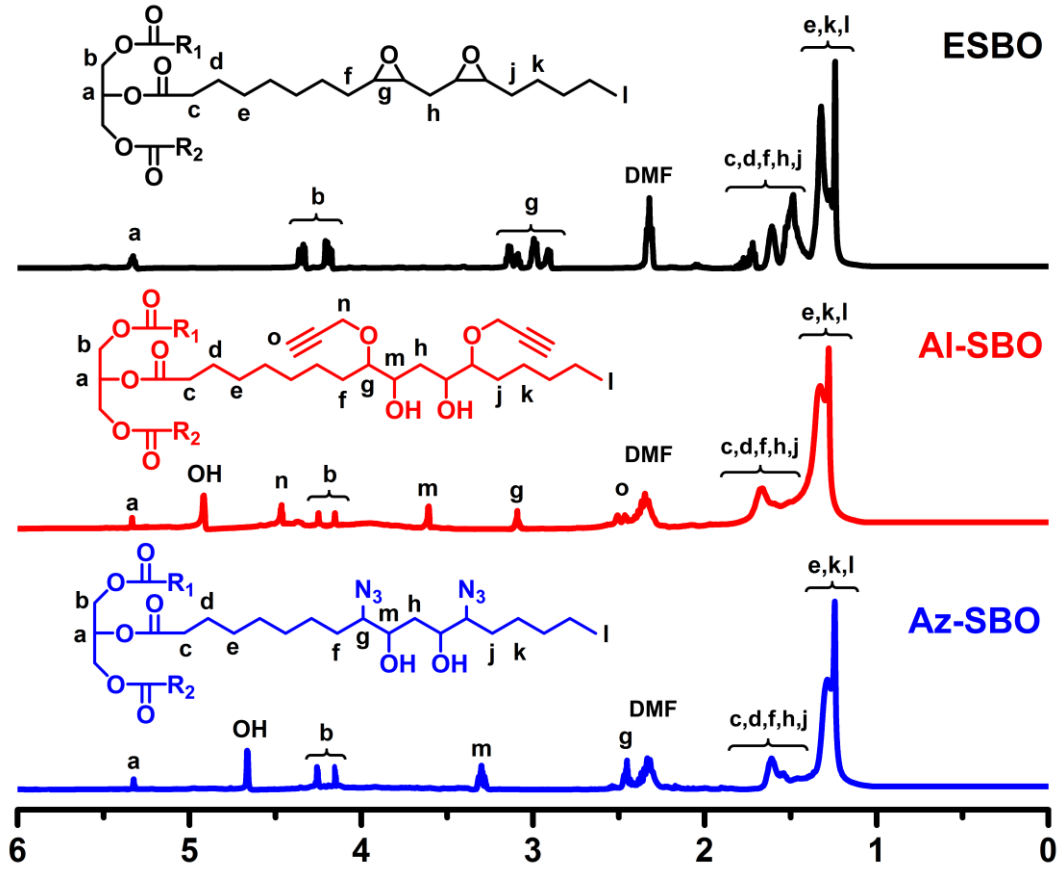


Şekil 4.2 : Epoxidize soya yağının azitlenmesi



Şekil 4.3 : Epoxidize, alkinleşmiş ve azitlenmiş soya yağının FT-IR spektrumları

$^1\text{H-NMR}$  analizinde ise fonksiyonlitenin değişimi ve yapılan reaksiyonların istenilen sonuçları verip vermediği takip edilmiştir. Bu kapsamda epokside olmuş soya yağının oksiran halkarına ait pikleri (g) alkinleme ve azitleme reaksiyonları sonucunda tamamen kaymıştır. Alkinleme reaksiyonu sonucunda karakteristik alkin pikleri (o ve n) ortaya çıkmıştır. Azitleme reaksiyonu sonunda ise  $-\text{OH}$ 'a komşu karbonun protonuna ait pik (m) ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar film elde edilmeden önceki ara ürünlerin fonksiyonlarının başarılı bir şekilde elde edildiğini ispatlamaktadır (şekil 4.4).

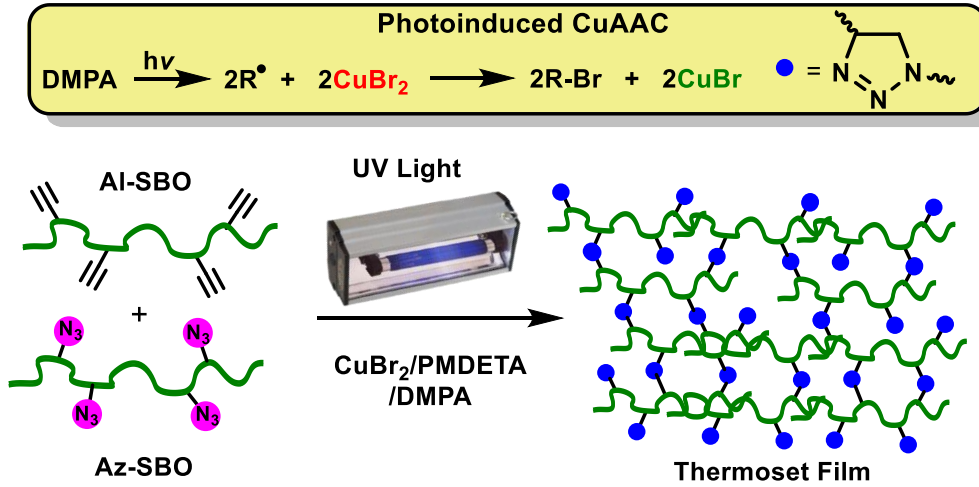


şekil 4.4 : Epokside, alkinlemiş ve azitlenmiş soya yağının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları

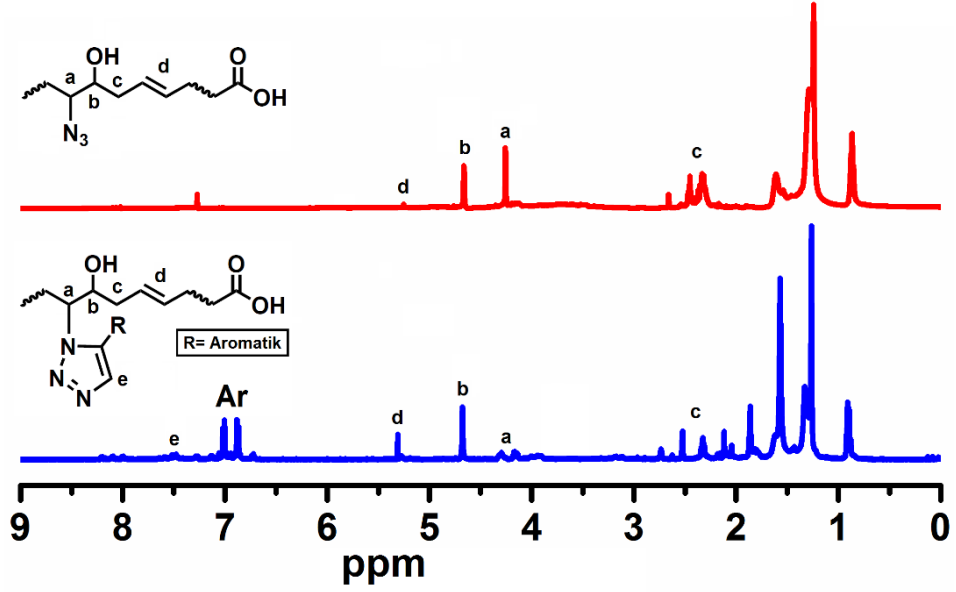
#### 4.2 Foto-“Click” Kimyası Tepkimesiyle Polimerik Film Eldesi

Ticari olarak büyük öneme sahip bitkisel yağ kaynaklı olan biyobozunur polimerik filmlerin üretimi özellikle petrol kaynaklarının tükenmesi düşünöldüğü zaman her geçen gün artmaktadır. Yukarıda ayrı ayrı elde edilen azit ve alkin fonksiyonlandırılmış yağların bakır katalizörlüğünde gerçekleşen azit-alkin siklo katılma “click” tepkimesine uğratarak kolaylıkla elde edilmiştir. Film hazırlanırken

fotokimyasal olarak üretilen bakır(I) katalizörünün kullanılması birçok avantaj sunmaktadır. Özellikle kullanılan bakırın tepkime koşullarında ışıkla üretilmesine dayanmaktadır. Böylelikle ışık kaynağının istenildiği zaman açılıp kapanması suretiyle tepkime kontrollü bir şekilde ilerlemesi sağlanabilmektedir. Ayrıca bakır(I) katalizörü oksijene duyarlı olmasından dolayı formülasyon hazırlama aşamasında aktivitesini kaybetme ihtimalinde ortadan kaldırılmıştır, Foto-“click” tepkimesiyle üretilen filmlerin oluşum mekanizması Şekil 4.5’te özetlenmiştir. 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA) fotobaşlatıcısıyla üretilen radikaller  $\text{Cu(II)Br}_2$ ’yi indirgeyerek azit-alkin siklokatalıma “click” tepkimesinin ihtiyaç duyduğu  $\text{Cu(I)Br}$  katalizörünü tepkime ortamında oluşturmuştur. Formülasyonda ayrıca bakır metalinin organik sıvılarda çözünürlüğünü artırmak amacıyla pentametil dietilentriamin (PMDETA) ligandı kullanılmıştır. Öncelikle fenil asetilen bileşiği kullanılarak foto-click tepkimesiyle bir model çalışma gerçekleştirilmiştir. Tepkime  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisiyle takip edildiğinde triazol halkasına ait yeni pikler görülmekle beraber azit grubuna komşu a protonunda bir kayma görülmektedir (Şekil 4.6).

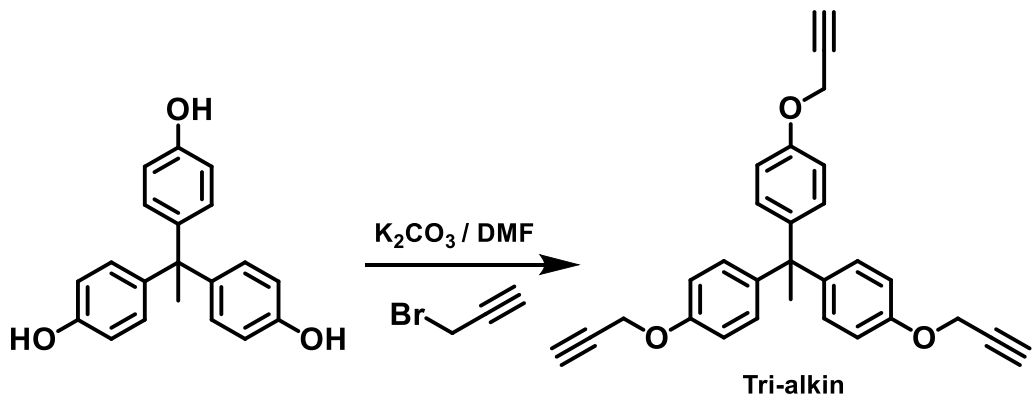


Şekil 4.5 : Foto-“Click” kimyası ile soya yağı bazlı polimerik film eldesi (formülasyon A)



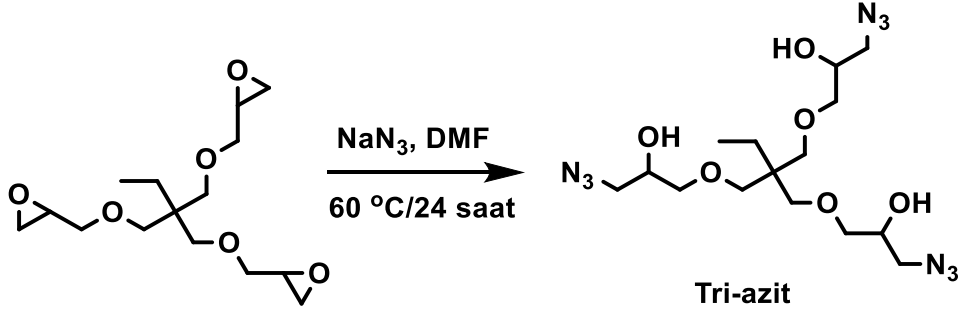
Şekil 4.6 : Azitlenmiş soya yağı ve fenil asetilen ile modifiye edilmiş soya yağının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları

Daha sonra AZ-SBO ve AL-SBO yağlarının 1:1 oranında kullanılmasıyla elde edilen formülasyonların (formülasyon A) film özellikleri çok zayıf olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi ticari olarak temin edilen epoksidize yağda epoksit miktarının %7 olması olduğu düşünülmektedir. Formülasyondaki çapraz bağ miktarını artırmak için 3 fonksiyonlu alkin ve azit molekülleri literatürdeki prosedürlere göre sentezlenmiştir. 1,1,1-Tris(4-hidroksifenil)etan ile propargil bromürün eterleşme reaksiyonu sonrası üç fonksiyonlu alkin bileşiği elde edilmiştir. (Şekil 4.7).[37]



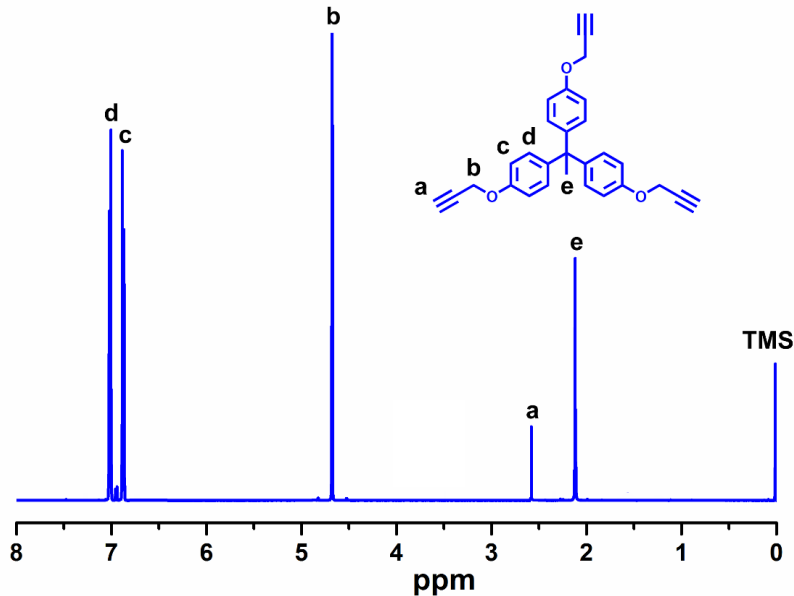
Şekil 4.7 : Üç fonksiyonlu tri-alkin bileşiğinin eldesi

Yine aynı amaçla sodyum azitin tilolpropan triglisidil eterin oksiran halkaları üzerine halka açılması reaksiyonu sonunda 3 fonksiyonlu azit bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 4.8).[35]



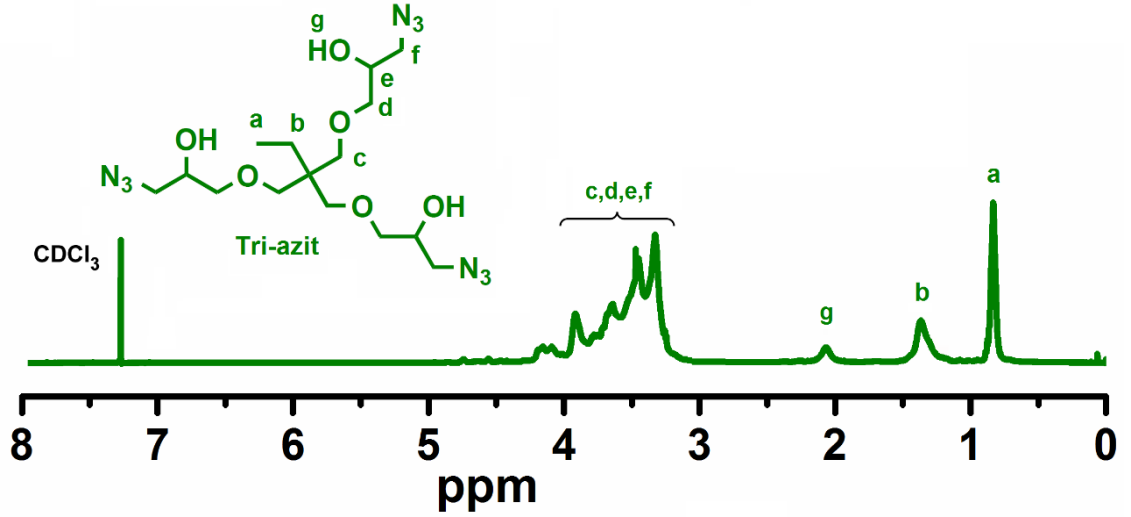
Şekil 4.8 : Üç fonksiyonlu tri-azit eldesi

Şekil 4.9 ve 4.10'da verilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında görüldüğü gibi üç fonksiyonlu alkin ve azit molekülleri başarıyla sentezlenmiştir. Tri-alkin molekülünde aromatik c ve d pikleri yanında alifatik b ve e pikleri gözlemlenmiştir. Diğer taraftan alkin grubuna ait a grubunda 3.8 ppm civarında tespit edilmiştir. Tri-azit molekülünün spektrumunda ise epoksidede halkasının açılıp azite dönüştükten sonra halkadaki e ve f protonlarda kayma ve yeni g protonunun oluştuğu net bir şekilde görülmektedir. Sonuç olarak tri-azit ve tri-alkin molekülleri başarılı bir şekilde elde edildiği ispatlanmıştır.



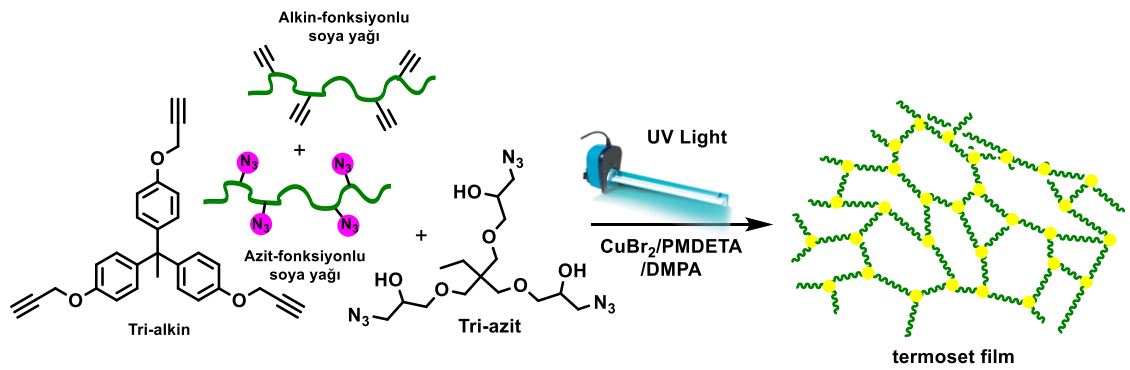
Şekil 4.9 : Tri-alkin molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu





Şekil 4.10 : Tri-azit molekülünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

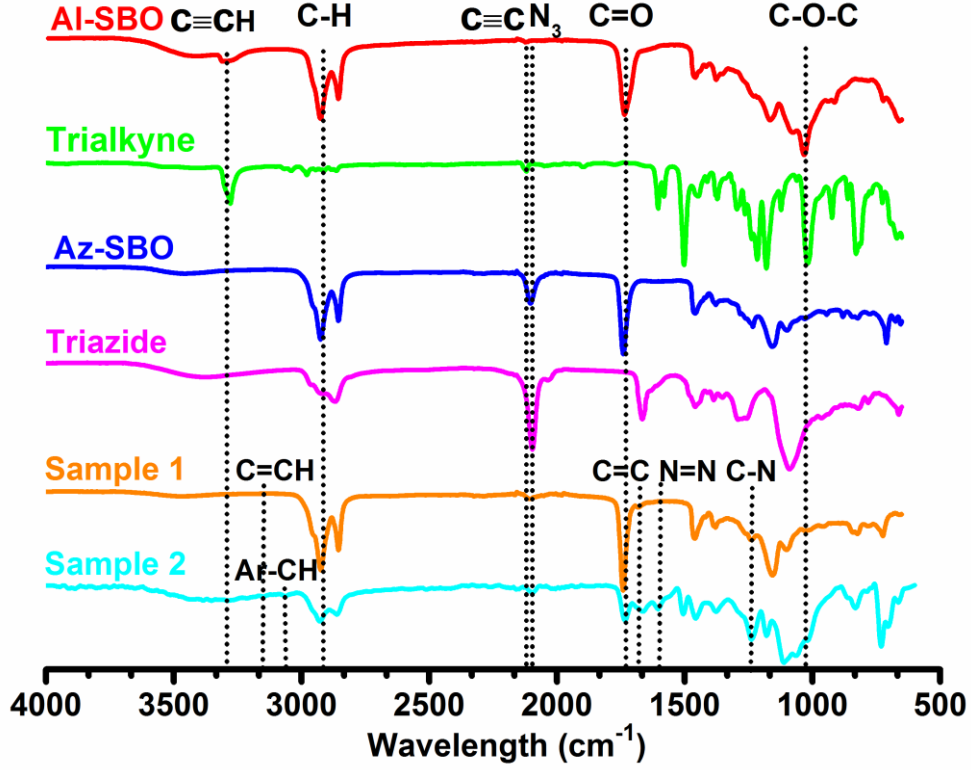
Dışarıdan 1:1 oranında tri-azit ve tri-alkin molekülleri azit ve alkin fonksiyonlandırılmış soya yağlarına eklenerek hazırlanan formülasyon (formülasyon B) UV ışığına maruz bırakılıp polimerik film elde edilmiştir (Şekil 4.11).



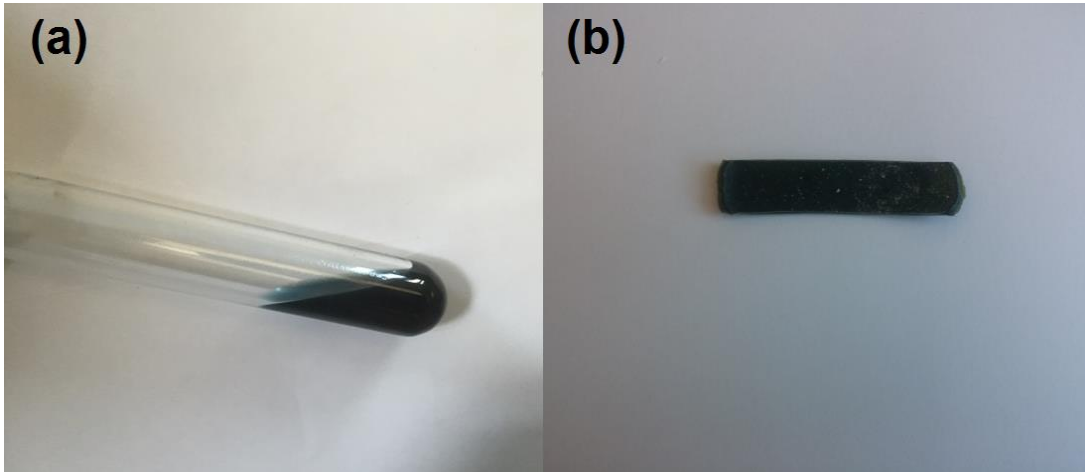
Şekil 4.11 : Fonksiyonalite arttırıldıktan sonra Foto-“Click” kimyası ile soya yağı bazlı polimerik film eldesi (formülasyon B)

Oluşan polimerik filmlerin yapı tayininde FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR analizlerine başvurulmuştur. Filmin FT-IR spektrumunda çıkış moleküllerinin karakteristik azid (2100 cm<sup>-1</sup>), alkin (2130-3250 cm<sup>-1</sup>) ve epoksi (760-780 cm<sup>-1</sup>) piklerinin tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca triazol halkasına ait yayvan N-H pikide 3300 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> civarında tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Tepkimenin önce sonrası elde edilen görsel resimleri Şekil 14'te sunulmuştur. Tepkime sonucu elde edilen filmlerde koyu renkli olması bakırdan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.12 : Polimerik film oluşumunun FT-IR spektroskopisi ile takibi



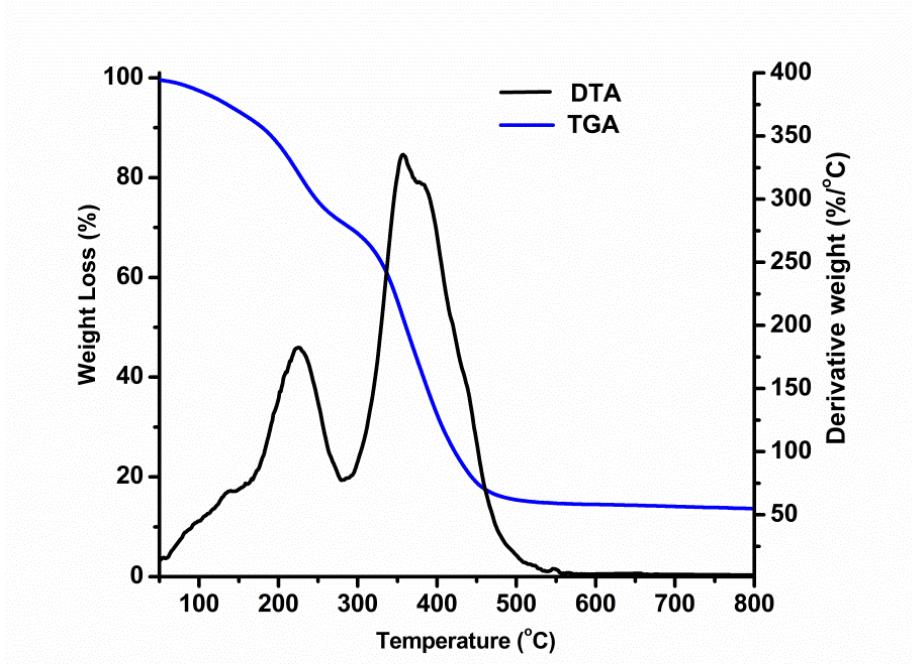
Şekil 4.13 : (a) Görsel olarak UV ışığına maruz bırakılmamış reaksiyon karışımı (b) 30 dakika UV ışığına maruz bırakılmış reaksiyon karışımı

Elde edilen çapraz-bağlı polimerlerin çözünürlükleri aseton, kloroform, metanol, tetrahidrofur, *N*-dimetilasetamid ve dimetilsülfoksit çözümlerinde test edildi (Çizelge 4.1). Tüm çözümlerde katı örneklerin çözünmeden kaldığı ve çözelti renginde hepsinin şeffaf olduğu tespit edildi. Çözünürlük testi sonucu tüm örneklerin termoset karakterli oldukları söylenebilir.

**Çizelge 4.1 : Çözünürlük test sonuçları**

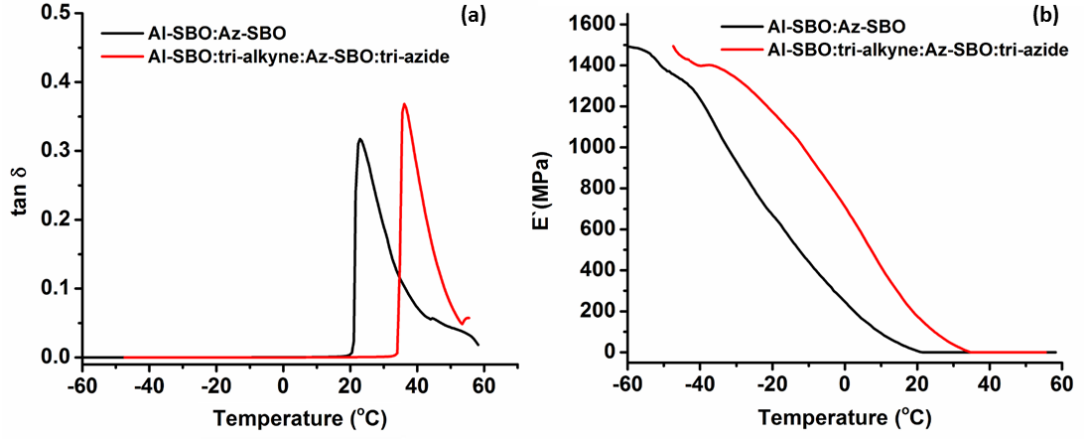
<b>Çözücü</b>	<b>Çözünürlük</b>	<b>Çözelti Rengi</b>
Aseton	Çözünmedi	Şeffaf
Kloroform	Çözünmedi	Şeffaf
Metanol	Çözünmedi	Şeffaf
Tetrahidrofur	Çözünmedi	Şeffaf
<i>N</i> -Dimetilasetamid	Çözünmedi	Şeffaf
Dimetilsülfoksit	Çözünmedi	Şeffaf

Elde edilen polimerik filmin termal davranışı termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir. Polimer 200 °C'ye kadar yaklaşık %30 ağırlık kaybına uğramıştır. Daha sonra ise ana bozunma başlamış olup 500 °C'ye kadar yaklaşık %54'lik bozunma gerçekleşmiştir. Son olarakta % 16 oranında kül miktarı kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.14)



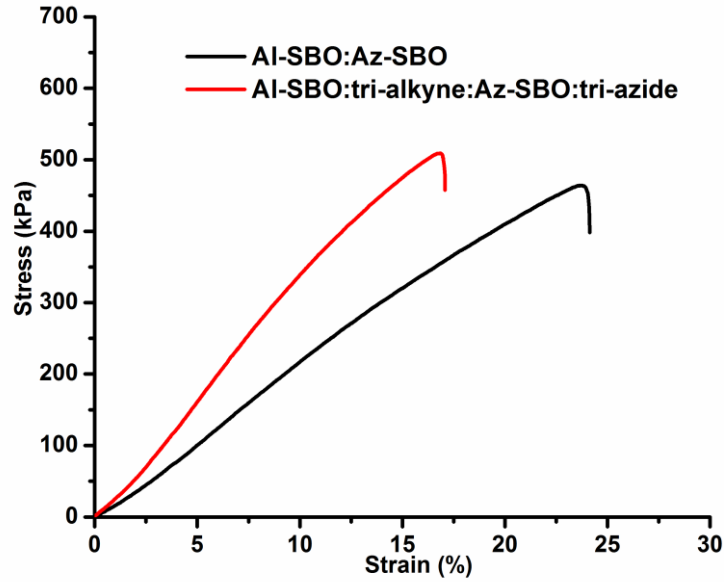
**Şekil 4.14 :** Formülasyon A'dan hazırlanan polimerik filmin TGA ve DTA termogramı

Sadece azit ve alkin fonksiyonlu yağların foto-“click” tepkimesi ile elde edilen polimerik film ve dışarıdan çapraz bağ için gerekli fonksiyonaliteye sahip organik moleküller eklenerek elde edilen polimerik filmlerin dinamik mekanik analizleri yapıp karşılaştırma yapılmıştır. Şekil 4.15’ de görüldüğü üzere dışarıdan ek yapılmamış yani sadece alkin ve azit fonksiyonlu soya yağı ile elde edilmiş filmin depolama modülü  $-60^{\circ}\text{C}$ ’ de  $1500\text{ MPa}$ ’ dan  $20^{\circ}\text{C}$ ’de  $0\text{ MPa}$ ’ a düşmüştür. Diğer taraftan dışarıdan ek fonksiyon kazandırılan filmde  $35^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar uzama davranışı devam etmektedir. Bu sonuçlar fonksiyonalite arttıkça çapraz bağ miktarının arttığını ve filmin mekanik özelliklerinin daha da artacağını göstermektedir.



**Şekil 4.15 :** Formülasyon A ve B ile elde edilmiş polimerik filmlerin (a) kayıp ve (b) depolama modülleri

Şekil 4.15'te görüldüğü üzere çapraz bağ için gerekli olan fonksiyonalite arttıkça kayıp modül piki daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır ve tan delta pikleri daha da genişlemiştir. Bu da elde edilen filmin camsı geçiş sıcaklığının çapraz bağ miktarı arttıkça arttıracağını gösterir ve mekanik özelliklerinin gelişeceğini gösterir.



**Şekil 4.16 :** Formülasyon A ve B ile elde edilmiş polimerik filmlerin çekme- kopma uzamaları

Şekil 4.16'da görüldüğü üzere formülasyon A ve B'nin gerilim değerleri incelendiğinde; B'nin A'ya göre yaklaşık % 10'luk daha fazla gerilim gösterdiği gözlenmiştir. Bununla birlikte formülasyon B'nin daha rijit ve elastik modülünün daha yüksek olduğunu görüyoruz fakat kopma uzamasının da % 30 oranda azaldığı gözlenmiştir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda araştırmalar sürdürülebilir kimya açısından yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmiştir. Yenilenebilir ürünlerin ucuz, biyobozunur, ekouyumlu ve sürdürülebilir olması bu kaynaklara olan ilgiyi gün geçtikçe artırmaktadır. Yeşil kimya olarak adlandırılan bu çalışma alanındaki temel amaçlar petrol bağımlılığını en aza indirmek, çevresel zararları önlemek ve tarıma katkıda bulunmak olarak sıralanabilir. Özellikle petrolün sınırlı bir kaynak olduğu düşünöldüğünde ve petrol bazlı sistemlerdeki toksisite sorunlarının önüne geçmek için yenilenebilir kaynaklara olan ilginin artması doğaldır. Bu düşöncelerle yola çıkılarak ortaya koyulan bu tez çalışmasının ilk bölümünde ticari olarak satın alınmış epoksidize (oksiran halkası bulunduran) soya yağının daha önce literatürde bilinen nükleofilik yer değiştirme, eterleşme ev halka açılma gibi reaksiyonlarla foto-“click” kimyasına uygun fonksiyonallitelere kavuşturulabileceği yapılan optimizasyon çalışmaları sonunda ispatlanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise elde edilen fonksiyonallitelerle birlikte biyobozunur polimerik filmler bu kimyanın doğasına uygun, yani son derece çevreci koşullarda ve kolay reaksiyon şartlarında başarılı bir şekilde yine optimizasyon çalışmaları sonunda başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Sentezlenen azit ve alkin fonksiyonlu yağların fonksiyonlanma dereceleri düşük olmasından dolayı ortama daha yüksek fonksiyona sahip alkin ve azit molekülleri eklenerek çapraz bağ yoğunluğu yüksek termoset filmler hazırlandı. Yapılan testler sonucu yüksek çapraz bağlı filmlerin mekanik ve termal özellikleri önceki polimerlere göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.





## KAYNAKLAR

- [1] **Erhan, S. and Bagby, M.** (1994). Polymerization of vegetable oils and their uses in printing inks, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71, 1223-1226.
- [2] **Lligadas, G., Ronda, J.C., Galia, M., and Cadiz, V.** (2013). Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective, *Materials today*, 16, 337-343.
- [3] **Ronda, J.C., Lligadas, G., Galia, M., and Cádiz, V.** (2011). Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis, *European journal of lipid science and technology*, 113, 46-58.
- [4] **Xia, Y. and Larock, R.C.** (2010). Vegetable oil-based polymeric materials: Synthesis, properties, and applications, *Green Chemistry*, 12, 1893-1909.
- [5] **Barnwal, B. and Sharma, M.** (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in india, *Renewable and sustainable energy reviews*, 9, 363-378.
- [6] **Islam, M.R., Beg, M.D.H., and Jamari, S.S.** (2014). Development of vegetable-oil-based polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, Article ID 40787.
- [7] **Güner, F.S., Yağcı, Y., and Erciyes, A.T.** (2006). Polymers from triglyceride oils, *Progress in Polymer Science*, 31, 633-670.
- [8] **Khot, S.N., Lascala, J.J., Can, E., Morye, S.S., Williams, G.I., Palmese, G.R., Kusefoglul, S.H., and Wool, R.P.** (2001). Development and application of triglyceride-based polymers and composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 703-723.
- [9] **Sharma, V. and Kundu, P.** (2006). Addition polymers from natural oils—a review, *Progress in Polymer Science*, 31, 983-1008.
- [10] **Clark, J.H.** (1999). Green chemistry: Challenges and opportunities, *Green Chemistry*, 1, 1-8.
- [11] **Kolb, H.C., Finn, M.G., and Sharpless, K.B.** (2001). Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions, *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 2004-2021.
- [12] **Rostovtsev, V.V., Green, L.G., Fokin, V.V., and Sharpless, K.B.** (2002). A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(i)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 2596-2599.
- [13] **Lutz, J.F.** (2007). 1, 3-dipolar cycloadditions of azides and alkynes: A universal ligation tool in polymer and materials science, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 1018-1025.
- [14] **Tasdelen, M.A., Kiskan, B., and Yagci, Y.** (2016). Externally stimulated click reactions for macromolecular syntheses, *Progress in Polymer Science*, 52, 19-78.
- [15] **Mamidyala, S.K. and Finn, M.G.** (2010). In situ click chemistry: Probing the binding landscapes of biological molecules, *Chemical Society Reviews*, 39, 1252-1261.

- [16] **Manetsch, R., Krasinski, A., Radic, Z., Raushel, J., Taylor, P., Sharpless, K.B., and Kolb, H.C.** (2004). In situ click chemistry: Enzyme inhibitors made to their own specifications, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 12809-12818.
- [17] **Lewis, W.G., Green, L.G., Grynszpan, F., Radic, Z., Carlier, P.R., Taylor, P., Finn, M.G., and Sharpless, K.B.** (2002). Click chemistry in situ: Acetylcholinesterase as a reaction vessel for the selective assembly of a femtomolar inhibitor from an array of building blocks, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 1053-1057.
- [18] **Tasdelen, M.A. and Yagci, Y.** (2010). Light-induced copper(i)-catalyzed click chemistry, *Tetrahedron Letters*, 51, 6945-6947.
- [19] **Adzima, B.J., Tao, Y., Kloxin, C.J., DeForest, C.A., Anseth, K.S., and Bowman, C.N.** (2011). Spatial and temporal control of the alkyne-azide cycloaddition by photoinitiated cu(ii) reduction, *Nature Chemistry*, 3, 256-259.
- [20] **Tasdelen, M.A., Yilmaz, G., Iskin, B., and Yagci, Y.** (2012). Photoinduced free radical promoted copper(i)-catalyzed click chemistry for macromolecular syntheses, *Macromolecules*, 45, 56-61.
- [21] **Gong, T., Adzima, B.J., Baker, N.H., and Bowman, C.N.** (2013). Photopolymerization reactions using the photoinitiated copper (i)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (cuAAC) reaction, *Advanced Materials*, 25, 2024-2028.
- [22] **Gong, T., Adzima, B.J., and Bowman, C.N.** (2013). A novel copper containing photoinitiator, copper(ii) acylphosphinate, and its application in both the photomediated cuAAC reaction and in atom transfer radical polymerization, *Chemical Communications*, 49, 7950-7952.
- [23] **Tasdelen, M.A. and Yagci, Y.** (2013). Light-induced click reactions, *Angewandte Chemie-International Edition*, 52, 5930-5938.
- [24] **Alzahrani, A.A., Nair, D.P., Smits, D.J., Saed, M., Yakacki, C.M., and Bowman, C.N.** (2014). Photo-cuAAC induced wrinkle formation in a thiol-acrylate elastomer via sequential click reactions, *Chemistry of Materials*, 26, 5303-5309.
- [25] **Adzima, B.J., Tao, Y.H., Kloxin, C.J., DeForest, C.A., Anseth, K.S., and Bowman, C.N.** (2011). Spatial and temporal control of the alkyne-azide cycloaddition by photoinitiated cu(ii) reduction, *Nature Chemistry*, 3, 256-259.
- [26] **Yagci, Y., Tasdelen, M.A., and Jockusch, S.** (2014). Reduction of cu(ii) by photochemically generated phosphonyl radicals to generate cu(i) as catalyst for atom transfer radical polymerization and azide-alkyne cycloaddition click reactions, *Polymer*, 55, 3468-3474.
- [27] **Lluch, C., Ronda, J.C., Galià, M., Lligadas, G., and Cádiz, V.** (2010). Rapid approach to biobased telechelics through two one-pot thiol-ene click reactions, *Biomacromolecules*, 11, 1646-1653.
- [28] **Hong, J., Luo, Q., and Shah, B.K.** (2010). Catalyst- and solvent-free "click" chemistry: A facile approach to obtain cross-linked biopolymers from soybean oil, *Biomacromolecules*, 11, 2960-2965.
- [29] **Hong, J., Luo, Q., Wan, X., Petrovic, Z.S., and Shah, B.K.** (2012). Biopolymers from vegetable oils via catalyst- and solvent-free "click" chemistry: Effects of cross-linking density, *Biomacromolecules*, 13, 261-266.

- [30] **Hong, J., Shah, B.K., and Petrović, Z.S.** (2013). Vegetable oil cast resins via click chemistry: Effects of cross-linkers, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115, 55-60.
- [31] **Floros, M.C., Leao, A.L., and Narine, S.S.** (2014). Vegetable oil derived solvent, and catalyst free "click chemistry" thermoplastic polytriazoles, *Biomed Research International*, Article ID 792901.
- [32] **Bakhshi, H., Yeganeh, H., Mehdipour-Ataei, S., Solouk, A., and Irani, S.** (2013). Polyurethane coatings derived from 1,2,3-triazole-functionalized soybean oil-based polyols: Studying their physical, mechanical, thermal, and biological properties, *Macromolecules*, 46, 7777-7788.
- [33] **Hong, J., Luo, Q., and Shah, B.K.** (2010). Catalyst- and solvent-free "click" chemistry: A facile approach to obtain cross-linked biopolymers from soybean oil, *Biomacromolecules*, 11, 2960-2965.
- [34] **Tinmaz, H.B., Arslan, I., and Tasdelen, M.A.** (2015). Star polymers by photoinduced copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition click chemistry, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53, 1687-1695.
- [35] **Arslan, I. and Tasdelen, M.A.** (2016). Poss-based hybrid thermosets via photoinduced copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition click chemistry, *Designed Monomers and Polymers*, 19, 155-160.
- [36] **Diñç, C.Ö., Yalçinkaya, S., Altuntaş, H., and Çolak, N.** (2014). Synthesis and characterization of poly(m-aminophenol)-succinat, *Designed Monomers and Polymers*, 17, 629-636.
- [37] **Tinmaz, H.B., Arslan, I., and Tasdelen, M.A.** (2015). Star polymers by photoinduced copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition click chemistry, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 53, 1687-1695.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Naci UYSAL

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Fethiye – Muğla / 08.02.1992

**Adres:** Adnan Menderes Mah. Manolya Sokak Irmak Apt. No:6/8  
Merkez/YALOVA

**E-Posta:** [naciuyosal12@gmail.com](mailto:naciuyosal12@gmail.com)

**Lisans:** Yalova Üniversitesi, Polimer Mühendisliği

### Mesleki Deneyim ve Ödüller:

TÜBİTAK 1002 Proje Bursiyeri: Bitkisel Yağların Modifiye Edilmesi ve Foto-“Click” Kimyasında Kullanımı (Proje No: 115Z062)

TÜBİTAK 2209 Proje Yürütücüsü, 3 Boyutlu Yazıcılarda Geri Dönüştürülmüş Termoplastiklerin Kullanılması (Proje No: 1919B011403353)

### Yayın ve Patent Listesi:

▪ Geri Dönüştürülmüş Termoplastiklerin Üç Boyutlu Yazıcılarda Kullanılması, **N. Uysal**, O. Turp, M. A. Tasdelen, 27. Ulusal Kimya Kongresi, Canakkale, Turkey, (2015)

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

▪ Renewable vegetable oil-based crosslinked polymers via photo-“click” chemistry, M. A. Tasdelen, **N. Uysal**, EMN Meeting On Hydrogel Materials, Singapore, (2016)

▪ Soybean Oil-based Thermoset Networks via Photoinduced CuAAC Click Chemistry, **N. Uysal**, G. Acik, M. A. Tasdelen, Polym. Int. (2017) DOI: 10.1002/pi.5346

