

**HİDROKSİL RADİKALLERİNİN  
AROMATİK BİLEŞİKLERE  
PM3 YÖNTEMİ İLE UYGULANMASI**

**Gülcan ÇOLAKOĞLU**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN  
GÜRKAN**

**T.C.**

**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HİDROKSİL RADİKALLERİNİN AROMATİK BİLEŞİKLERE  
PM3 YÖNTEMİ İLE UYGULANMASI**

**Gülcan ÇOLAKOĞLU**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN**

**TEKİRDAĞ-2013**

**Her hakkı saklıdır**

Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN danışmanlığında, Gülcan ÇOLAKOĞLU tarafından hazırlanan “Hidroksil Radikallerinin Aromatik Bileşiklere PM3 Yöntemi İle Uygulanması” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’ nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Murat ATEŞ

*İmza:*

Üye: Doç. Dr. Elife Zerrin BAĞCI

*İmza:*

Üye: Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

*İmza:*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### HİDROKSİL RADİKALLERİNİN AROMATİK BİLEŞİKLERE PM3 YÖNTEMİ İLE UYGULANMASI

Gülcan ÇOLAKOĞLU

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

Piridin suda ve organik çözücülerde çözünen kötü kokulu bir sıvıdır. Organik kimyada ve endüstride çözücü olarak, bazik katalizör olarak ve bazı piridin türevlerini sentezlemek için kullanılır. Önemli piridin türevlerinden bazıları: Piridoksin (vitamin B<sub>6</sub>), nikotinic asit (niasin), nikotinamid adenin dinükleotid (NAD<sup>+</sup>), nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP<sup>+</sup>). Ayrıca piridin birçok ilaç, boya ve alkolid'in yapısında da büyük bir rol oynamaktadır (Acheson, 1976). Petro kimya sanayi başta olmak üzere bir çok endüstriyel faaliyetlerle piridin ve türevleri olan uçucu aromatikler hava ve su kirliliğine sebep olmaktadır. Bu çalışmada piridinin OH radikali ile olası reaksiyon yolları teorik olarak incelenmiştir. Piridinin OH radikali ile olası reaksiyonları, Gaussian09 paket programı kullanılarak, gaz ve su fazında, fiziksel özelliği ve yapısal parametreleri hesapsal olarak incelenmiştir. Teorik çalışmada *yarı ampirik PM3 yöntemi* kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Piridin, Gaussian09, PM3, DFT Hidroksil Radikali.

2013, 62 Sayfa

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

### **APPLICATION BY PM3 METHOD OF HYDROXYL RADICALS WITH AROMATIC COMPOUNDS**

Gülcan ÇOLAKOĞLU

Namık Kemal University  
Graduate School of Natural And Applied Sciences  
Department of Chemistry

Counselor: Assist. Prof. Dr. Yelda Yalçın GÜRKAN

Pyridine is a foul-smelling liquid. It is soluble in water and organic solvents. Pyridine is used as a solvent in organic chemistry, and industry and As the basic catalyst and is used to synthesize certain pyridine derivatives. Some of the important pyridine derivatives are Pyridoxine (vitamin B6), nicotinic acid (niacin), nicotinamide adenine dinucleotide (NAD), nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADP +). Pyridine also many pharmaceuticals, paints and alkaloid 'plays a major role in the structure of the (Acheson, 1976). Petro-chemical industry, industrial activities produce mainly volatile aromatics which are derivatives of pyridine and causes air and water pollution. Theoretically possible reaction pathways of OH radical with pyridine is discussed in this study. Pyridine possible reactions with OH radical, are examined Gaussian09 package with software, for the gas and the water phases, as a physical property and structural computational parameters examined. Semiempirical method PM3 was used in the study.

**Keywords:** Pyridine, Gaussian09, PM3, DFT, Hydroxyl Radical

**2013, 62 Pages**

## ÖNSÖZ

Bu çalışmamda ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisini, desteğini ve güler yüzünü hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım ve çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN' a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca verdikleri bilgilerden dolayı Sayın Doç. Dr. Elife Zerrin BAĞCI, ve Sayın Doç. Dr. Murat ATEŞ hocalarıma, izinler konusunda gösterdiği anlayış sebebiyle Sayın Müdürüm Besim DEDE' ye, moral ve destekleri için yüksek lisans grup arkadaşlarım Alkan GÜLSEN ve Elif ÇUKUROVA' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ve tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan, bana başarıya azmi ve cesareti veren sevgili annem Hacer ÇOLAKOĞLU ve babam Hayri ÇOLAKOĞLU' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

E	Molekülün Toplam Enerjisi
$E_T$	Sistemin Toplam Enerjisi
$E_e$	Molekülün Elektronik Enerjisi
$T_\zeta$	Çekirdeğin Kinetik Enerjisi
$T_e$	Elektronların Kinetik Enerjisi
g	Gaussian Fonksiyonlar
H	Hamiltonyen
q	Geçiş Konumu Kompleksi
C	Konsantrasyon
T	Mutlak Sıcaklık
K	Denge Sabiti
$E_a$	Aktifleşme Enerjisi
$q_{tit}$	Partisyon Fonksiyonunu.
k	Hız Sabiti

### Kısaltmalar

DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
GAUSSIAN 09W	Gaussian 09W paket programı
HF	Hartree-Fock metodu
B3LYP	Kolerasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
PAH	Poliaromatik Hidrokarbon
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
PM3	Yarı deneysel moleküler orbital yöntemi
COSMO	Su Fazı
MM	Moleküler Mekanik Yöntem
MO	Moleküler Orbital Yöntemi

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	iv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. PİRİDİN .....</b>	<b>7</b>
2.1 Piridin Halkasının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	7
2.2 Piridin Halkasının Genel Sentez Yöntemleri .....	10
2.2.1 1,5-Dikarbonillerin Kondensasyonu .....	10
2.2.2 Hantzsch Sentezi .....	11
2.2.3 Bohlmann-Rahtz Sentezi .....	12
2.3 Piridin'in Bazikliği .....	14
2.4 Piridin'in Zararları .....	15
2.4.1 Piridin'in Çevreye Etkisi Nedir? .....	15
2.4.2 Piridine Nasıl Maruz Kalınabilir? .....	15
2.4.3 Piridin İnsan Sağlığını Nasıl Etkiler? .....	15
<b>3. HİDROKSİL RADİKALİ .....</b>	<b>16</b>
3.1 Giriş .....	16
3.2 Hidroksil Radikali Oluşum Yolları .....	17
3.2.1 Fenton Reaksiyonu .....	17
3.2.2 Haber-Weiss Reaksiyonu .....	18
3.2.3 Suyun Fotolizi Sonucu Oluşma .....	18
3.2.4 Hidrojen Peroksitin UV Işını ile Etkileşimi Sonucunda Fotoliz .....	18
3.2.5 Doymuş N <sub>2</sub> O Sulu Çözeltisinin Radyolizi .....	18
3.2.6 Ozonlama .....	18
3.2.7 Elektrokimyasal Yöntem .....	19
3.3 Hidroksil Radikal Dedeksiyonunda Aromatik Bileşiklerin Etkisi .....	19
<b>4- UÇUCU AROMATİK KİRLİTİCİLER .....</b>	<b>24</b>
4.1 Hava Kirliliği .....	24
4.2 Su Kirliliği .....	25
4.2.1- Sularda Uçucu Organik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri ( İOP ) İle Arıtımı ..	26
<b>5. MOLEKÜLER MODELLEME .....</b>	<b>28</b>
5.1 Giriş .....	28
5.2 Moleküler Mekanik Yöntemler .....	29
5.3 Elektronik Yapı Yöntemleri .....	30
5.3.1 Schrödinger Eşitliği .....	30
5.3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....	31
5.3.3 Yarı Deneysel (semiempirical) Moleküler Orbital Yöntemleri .....	32
5.3.3.1 Parametrik Yöntem Numara 3 (PM3) .....	33
5.3.4 <i>ab initio</i> Moleküler Orbital Yöntemleri .....	34
<b>6. MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI .....</b>	<b>36</b>
6.1 Gaussian 09 .....	36
6.1.2 Gauss View 5.0.8 .....	36
6.2 Hartree-Fock metodu .....	36
6.3 Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT) .....	38



6.3.1. Lee -Yang-Parr korelasyon fonksiyonu .....	39
6.3.2 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi .....	40
6.3.3 Temel Setler ve 6-31-G(d) Temel Seti.....	41
<b>7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>43</b>
7.1 Kuramsal Çalışmalar .....	43
7.1.1 Moleküler Orbital Hesapları.....	43
7.1.2 Geçiş Konumu Teorisi .....	44
<b>8. HESAPLAMALAR VE SONUÇ.....</b>	<b>48</b>
<b>9. KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>59</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>62</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 2.1: Piridinin Yapısı.....	8
Şekil 2.2: Benzen ve piridinin farkı.....	8
Şekil 2.3: Piridinin Rezonans Yapısı .....	8
Şekil 2.4: Bazı Önemli Piridin Türevleri; (a) Piridoksin (vitamin B <sub>6</sub> ), (b) nikotinic asit (niasin), (c) nikotinamid adenin dinükleotid (NAD <sup>+</sup> ), (d) nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP <sup>+</sup> ).....	9
Şekil 2.5: 1,5-dionun kondensasyonu.....	10
Şekil 2.6: Bu kondensasyonu oksitlenme reaksiyonu izler.....	10
Şekil 2.7: Bu kondensasyonun bir ya da daha fazla kondensasyonu ile asimetrik piridinler sentezlenir.....	11
Şekil 2.8: Hantzsch Sentezi 2.....	11
Şekil 2.9: Hantzsch piridinlerin iki basamaklı sentezi.....	12
Şekil 2.10: Bohlmann-Rahtz sentezi.....	12
Şekil 2.11: Bohlmann-Rahtz sentezi 2.....	13
Şekil 2.12: Bohlmann-Rahtz sentezi 3.....	14
Şekil 2.13: Piridinyum tuzlarının oluşum tepkimesi.....	14
Şekil 3.1: Salisilatın hidroksillenme ürünleri.....	21
Şekil 3.2: Fenil alaninin hidroksillenme ürünü.....	21
Şekil 8.1 : m-hidroksipiridin.....	49
Şekil 8.2 : o-hidroksipiridin.....	49
Şekil 8.3: p-hidroksipiridin.....	50
Şekil 8.4: 1,4-dihidroksipiridin TS (PM3) .....	51
Şekil 8.5: 2,4-dihidroksipiridin TS (PM3).....	52
Şekil 8.6: 3,4-dihidroksipiridin TS (PM3).....	52
Şekil 8.7: 1,5 – dihidroksipiridin TS (PM3).....	54
Şekil 8.8: 2,5 – dihidroksipiridin TS (PM3).....	54

Şekil 8.9: 3,5 – dihidroksipiridin TS (PM3).....	55
Şekil 8.10: 4,5 – dihidroksipiridin TS (PM3).....	55
Şekil 8.11: 3,4 – dihidroksipiridin TS (PM3).....	57
Şekil 8.12: 3,5 – dihidroksipiridin TS (PM3).....	57

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1: Piridinin Bağ Uzunlukları.....	7
Çizelge 3.1: Oksidatif türler ve elektriksel potansiyelleri.....	16
Çizelge 3.2: Bazı maddelerin hidroksil radikalleri ile olan reaksiyonlarının hız sabitleri.....	19
Çizelge 3.3 : Hidroksil radikal dedeksiyon yöntemleri .....	23
Çizelge 4.1 Suda Bulunan Bazı Oksidanların Oksidasyon Potansiyelleri .....	27
Çizelge 5.1: Semi-empirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler.....	33
Çizelge 8.1: Piridin molekülünün aktivasyon enerjileri $E_a$ , ve hız sabitleri.....	50
Çizelge 8.2 : Mulliken Yükleri.....	51
Çizelge 8.3: 3-hidroksipiridin molekülünün aktivasyon enerjileri $E_a$ , ve hız sabitleri.....	53
Çizelge 8.4 : Mulliken Yükleri.....	53
Çizelge 8.5: 2-hidroksipiridin molekülünün aktivasyon enerjileri $E_a$ , ve hız sabitleri.....	56
Çizelge 8.6 : Mulliken Yükleri.....	56
Çizelge 8.7: 4-hidroksipiridin molekülünün aktivasyon enerjileri $E_a$ , ve hız sabitleri.....	58
Çizelge 8.8 : Mulliken Yükleri.....	58

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Önceki Çalışmalar

Uçucu aromatik bileşikler hava ve su kirliliğinde önemli ölçüde etkili olan kirleticilerdir. Bu kirleticiler biyolojik ya da insan kaynaklı olarak meydana gelirler. İnsanlar uzun yıllardan beri yaşamlarını sürdürebilmek amacıyla doğada birçok nesneyi kullanmışlardır. Bunlar enerji üretmek ve ısınmak için kullandıkları kömür ve petrol gibi fosil yakıtlardır (Finlayson Pitts, ve Pitts Jr. 2000).

Dünya nüfusunun ve endüstriyel faaliyetlerinin artmasıyla kömür ve petrol gibi fosil yakıtların kullanımı giderek artmaktadır. Organik kirleticiler fosil yakıtların kullanımı sonucu ve doğal şekilde, orman yangınları veya volkanik patlamalarla oluşur. İnsan kaynaklı oluşumları ise endüstriyel kaynaklar, motorlu taşıtlar ve sigara ile olmaktadır. Sigara ile ortaya çıkan poli aromatik hidrokarbonların miktarı diğerlerine göre az olmasına rağmen insan sağlığı açısından en fazla tehdit oluşturan kaynaklar arasındadır (Vardar ve ark. 2004).

Endüstriyel kaynaklar, çöp yakma, çimento fabrikaları, petrol rafinerileri, kok ve asfalt üretimi, alüminyum, demir çelik üretiminden kaynaklanmaktadır (Perry ve ark. 1991; WHO, 1998).

Isınma ve enerji amaçlı kullanılan kömür, odun gibi katı yakıtlar ve fosil yakıtlar da uçucu aromatik kirleticilerin oluşumuna neden olmaktadır (Re N-Poppi ve Santiago-Silva, 2005; Lee ve ark. 2001; Garban ve ark. 2002; Dabestani ve Ivanov, 1999).

Organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunmalıdır (Verschueren vd. 1983). Bu nedenle; su kaynaklarından içme suyu elde etmek için organik kirleticilerin kesinlikle uzaklaştırılması gerekmektedir. 1976 yılından başlayarak, sulardan organik kirleticileri uzaklaştırmak için literatürde yeni bir yöntem önerilmektedir (Mills vd. 1997; Bahnemann vd. 1994; Pichat, 1997). Bu yöntem, "Heterojen Fotokatalitik Degradasyon" dur. Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları sularda bulunan büyük organik molekülleri daha küçük ve basit moleküllere parçalama reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonucunda büyük organik moleküller CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşumunu sağlar ( Matthews 1993 ).

Heterohalkalı bileşikler denildiği zaman, genellikle hetero aromatik bileşikler ile bunlarla ilgili bileşikler anlaşılır (İkizler 1985).

Piridin kötü kokulu, renksiz bir sıvı madde olup endüstriyel çözücü olarak kullanılmasının yanı sıra ilaçlar (*fungisit, herbisit ve insektisit*), vitaminler, besin tatlandırıcıları, boyalar, kauçuk ürünleri ve yapıştırıcılar gibi çok farklı ürünlerin yapımında

kullanılmaktadır. Azot-içeren heterosiklik kirleticilerin önemli temsilcilerinden bir tanesi olan piridin ve türevleri, sentetik yakıt ve kimya sanayi gibi endüstriyel aktiviteler sonucu hem yüzey, hem de yer altı sularında bulunmaktadır (Agency for Toxic Substances and Disease Registry 1995).

Bitki ve hayvanlar tarafından doğal olarak üretilen nikotin, anabazin ve kavadin gibi piridin türevleri doğal pestisitler olarak yıllardır kullanılmaktadır (Sims ve O'Loughlin 1989; Kaiser vd. 1996).

Piridin ve türevleri kolayca suda çözünebilme özelliğine sahiptir ve ayrıca toprak ve sudaki materyallerin içindeki organik bileşenlere düşük oranda tutunma eğilimi gösterir. Bundan dolayı sucul materyallerden, sedimentlerden ve topraktan taşınarak akarsu ve nehir ağızlarında kirlenmeye neden olurlar (Riley vd. 1981). Yakın zamanda yapılan bir çalışmayla tatlı su canlılarının da toksik etkiye sahip olduğu gösterilmiştir (Singh vd. 2008).

Geniş bir kullanım alanı olan piridinin olası toksik etkilerinin araştırılması son derece önemlidir. İnsanın piridine maruz kalmasının başta karaciğer hastalıkları olmak üzere, sinir sistemi hastalıkları ve böbrek rahatsızlıkları gibi bazı sağlık sorunlarına yol açtığı yapılan çeşitli çalışmalarla gösterilmiştir (ABD National Toxicological Program 2000).

Günümüzde aromatik kirleticilerin oksidatif parçalanma mekanizmaları ve parçalanma sırasında oluşan ara ürünlerin takip edilmesi amaçlı deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Hızla gelişen bilgisayar teknolojisi kimyacıların birçok çalışma alanına girmiş ve özellikle deneysel sonuçların teorik hesaplamalarla desteklenmesi kaçınılmaz hale gelmiştir. Kimyasal amaçlara yönelik bugünün yaygın olarak kullanılan yöntemleri olan paket programlarda daha pratik hesaplamalar yapılabilmektedir. Bu tür yöntemler çalışma alanının sınırlarını genişletmiş ve yalnızca yapılabilir bileşiklerle çalışma zorunluluğunu ortadan kaldırmıştır (Taşçı 2004).

Hesaplamalarda sadece valans elektronları dikkate alınır ve temel fonksiyonlar Slater tipi orbitallerle tanımlanır. Bu metotlar çok büyük moleküllere uygulanır, genellikle büyük sistemlerde *ab initio* veya DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) optimizasyonları için başlangıç yapıyı oluşturmada kullanılır. Bir molekülün, moleküler orbitalleri, atomik yükleri ve titreşim modları gibi kalitatif bilgilerini elde etmekte ve ayrıca konformasyon ve süstitüent etkilerinde enerjinin öngörülmesinde kullanılabilir (Frisch vd. 2000).

Gaussian yapısal (bağ uzunlukları, bağ açıları, vb), termodinamik (aktivasyon enerjisi, reaksiyon enerjileri, vb) ve elektronik (yörünge enerji, titreşim enerjileri, vb) konularında bilgi vermek için tasarlanmış bir moleküler modelleme programıdır. Bu Çalışmada moleküller Gauswiev ile çizilmiş ve hesaplamalar Gaussian09 paket programı ile yapılmıştır.

*Ab initio* terimi latin kökenlidir ve "Başlangıçtan Beri" demektir. Schrödinger denkleminin yazılarak çözülmesine dayanır. Bu hesaplamalar, deneysel parametre içermeyen doğrudan teorik prensiplerden türetilmiştir (Hinchliffe 1997).

*Ab initio* hesaplamalar birçok sistem için yüksek kalitede sayısal sonuçlar sağlar (Foresman and Frisch 1996; Atkins and Friedman 1997).

Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel kümeleri oluşturulur. Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Böyle temel setlere split valance double zeta temel setler (3-21G ve 6-31G gibi) denir. Kullanılan her bir model ve temel set çifti *Schrödinger* eşitliğine farklı bir yaklaşımı temsil eder (Foresman and Frisch 1996).

Atomik yörüngelerin oluşturulmasında hem diffuse hem de polarizasyon fonksiyonlarının yer alması istendiğinde çeşitlilik oldukça artar (6-31+G(d), 6-31++G(d,p) vb gibi) (Atkins and Friedman 1997; Jensen 1999).

6 üyeli heteroaromatik bileşikler homoaromatik bileşiklerden türetilbilirler. Örneğin benzendeki CH gruplarının izoelektronik heteroatomlar ile yer değiştirmesiyle heteroaromatik bileşiklere varılabilir. Benzendeki bir CH grubunun, izoelektronik N, O + veya S + ile yer değiştirmesiyle, Piridin, Pirilyum Katyonu ve Tiyopirilyum Katyonu oluşur (İkizler 1985). Piridinin yapısı benzeninkine benzer. Burada halka beş karbon ve bir azot atomu içerir ve düzlemseldir. Benzen ile piridin arasındaki farka bakacak olursak benzen simetriktir ve polar değildir. Piridin ise elektronegatif azot atomu taşır ve polardır. Benzen ve piridinin orbital gösterimi benzerdir. Azot atomu karbon atomuna benzer  $sp^2$  hibritleşmesi yapmıştır. Ayrıca azot üzerinde halka düzlemine dik bir elektron içeren p orbitali bulunur (Uyar 2005).

Piridin' in sentez yöntemlerinden olan 1,5-Dikarbonillerin Kondensasyonu Amonyak ile 2,3-en-1,5-dionun kondensasyonu en basit bir yaklaşımdır (Kelly and Liu 1985).

Hantzsch Sentezinde Amonyak, 2 mol 1,3-dikarbonil ve bir aldehidin kondensasyonu simetrik piridinleri verir (Robinson vd. 1998).

Hantzsch yöntemine göre piridin sentezi iki basamakta gerçekleşir (Eisner, U. And Kuthan, J., 1972; Maquestiau, A., vd. 1991; Vanden Eynde, J.J., vd. 1992; Vanden Eynde, J.J., vd. 1995; Vanden Eynde, J.J. ve Mayence, A. 2003). İlk basamak 1,4-dihidropiridini amonyak oluşur ve oluşan amonyak  $\beta$ - ketoester ve aldehidin reaksiyonudur. Daha sonraki basamak ise oksidasyon basamağıdır. Orijinal Hantzsch 1,4-dihidropiridin sentezi etil asetoasetatin amonyak ve aldehit ile reaksiyonundan oluşur. Simetrik 1,4-dihidropiridin türevleri bu metotla hazırlanmıştır.

Bohlmann-Rahtz Sentezi Reaksiyon dehidratasyon basamağında yüksek sıcaklık, asidik koşullar altında kondensasyon oluşumuyla engellenebilir (Bagley vd. 2001).

Bohlmann-Rahtz yöntemi tiyopeptit promotiyosin A'nın sentezinde anahtar basamak olarak görev yapar (Moody vd. 2000).

1,3-Dikarbonillerden ve 3-Aminoenonlardan Sentezi (Shibata 1997), (Danishefsky vd. 1971).

Kröhnke Annülasyonu  $\alpha$ -piridinyum metil keton tuzları ve enonların kondensasyonu (Malkov vd. 2001).

Ayrıca 1-siyanometilpiridinyum tuzları 2-aminopiridinleri sentezlemek için kullanılabilir (Kröhnke 1976).

1-Azadilenlerle Diels-Alder Reaksiyonu Piridinik siklokatılma yaklaşımı alkin veya alken ile 1-azadilenlerin Diels-Alder reaksiyonunun içerir. Daha sonra bu reaksiyonu oksidasyon basamağı izler (Villacampa vd. 2000).

İleri oksidasyon prosesleri kavramı Sır ve arkadaşları tarafından kurulmuştur. (Huang ve Arkadaşları 1993, Sır ve Diğerleri 1987). İleri oksidasyon prosesleri (İOP) çevresel restorasyon uygulamalarında büyük önem taşımaktadır (Anipsitakis ve Dionysiou 2003; Bandala v.d. 2007). İOP Yüksek reaktif radikallerin oluşumları ve organik moleküllere saldırısı ve degradasyonu ileri oksidasyon prosesleri olarak tanımlanmıştır (Bolton 2001). İleri Oksidasyon proseslerin organik kirleticilerin yapısında derin değişikliklere yol açması sebebiyle yüksek verimlilikte fiziksel ve kimyasal işlemler olarak kabul edilir. Bu türlerde OH radikalleri özel bir önem taşımaktadır çünkü yüksek oksitleme kapasitesine sahiptirler (Andreozzi ve ark. 1999; Goswami ve Blake 1996, Huston ve Pignatello 1999; Legrini ve diğerleri 1993; Rajeshwar 1996).

Oksijen radikalleri içinde en reaktif ve en toksik olanı hidroksil radikalidir. Hidroksil radikali, hidrojen peroksidin geçiş metallere varlığında indirgenmesiyle meydana gelir. Suyun yüksek enerjili iyonize radyasyona maruz kalması sonucunda da hidroksil radikali oluşur. Yarılanma ömrü çok kısadır. Oluştığı yerde büyük hasara sebep olur. Haber-Weiss ve Fenton reaksiyonları hidroksil oluşumundaki en önemli reaksiyonlardır (Mccord ve Day 1978).

Hidroksil radikali oluşunca hemen üretildiği yerin birkaç  $A^\circ$  uzaklığında herhangi bir moleküle reaksiyona girer. Reaktifliği yüksek olduğu için  $37^\circ C$  'da beklenen yarılanma ömrü  $1 \times 10^{-9}$  saniyedir (Karbownik ve Reiter 2000).



Son yıllarda organik kirleticilerin uzaklaştırılması ile ilgili kullanılan en etkili yöntem organik bileşiklerin OH radikalleri ile reaksiyona sokulmaları ve oksidasyona uğrayarak bozundurulmalarıdır ( Gandini ve arkadaşları 2000; Rodrigo ve ark 2001; Rodgers ve Bunce 2001; Wu ve Zhou 2001 ).

$M + H_2 \rightarrow M(\bullet OH)$ : önerilen model anot hem de aynı başlangıç reaksiyonu (genel olarak M olarak gösterilen) fiziksel olarak tutulmuş hidroksil radikali ( $M(\bullet OH)$ ) oluşmasına yol açan su moleküllerinin oksidasyonuna karşılık geldiğini varsayar ) Aktif anot yüzeyi daha sonra  $\bullet OH$  radikalleri ve ile güçlü bir etkileşime girer (Martínez-Huitle ve Ferro 2006; Martínez-Huitle ve diğerleri 2004; Quiroz ve diğerleri 2005; Quiroz ve diğerleri 2006).

Ayrıca OH radikali doğada her yerde bulunur. İnsanlar üzerinde hastalıklara ve yaşlanmaya sebep olan bir ajandır ( Knight 1998 ).

Bilgisayar ortamında paket programlarla kimya hesaplamaları kimyacılar reaksiyonları ve bileşikleri deneysel olarak inceleme yerine kimyasal olayları bilgisayarlarla çalışma imkanı sunmuştur. Bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve hatta geçiş hallerini modellemekte kullanılır. Bu yolla denel olarak gözlem yoluyla elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve reaksiyonlara ait bir bilgi elde edilmiş olmaktadır. Bu nedenle bilgisayarla kimya hesaplamaları hem bağımsız bir araştırma alanı hem de deneysel çalışmalara çok önemli katkıları olan bir yöntem olmaktadır. Bu çalışmada Gaussian09 Programını kullanarak yarı ampirik PM3 yöntemi ile hesaplama yapıldı. Reaksiyon ürünleri için moleküler orbital hesapları yapıldı ve ürün moleküllerinin en düşük enerjili yapıları bulundu. Daha sonra reaktanlar ve ürünler için elde edilen parametreler kullanılarak geçiş konumu kompleksinin geometrik yapısı ve enerjisi aynı yöntem ile hesaplandı.

Son yıllarda, yoğunluk fonksiyonel teori (Density Functional Theory, DFT) üzerine dayanan metotlar oldukça popüler olmuştur. En iyi DFT metotları, alışılmış korelasyon yöntemlerinden daha az bilgisayar gücü gerektirir. Bu metod diğer ab initio yöntemlere kıyasla daha kısa sürede hesaplama yaptığından çok fazla atoma sahip sistemlerde yaygın olarak tercih edilmektedir (Foresman and Frisch 1996).

Kuantum kimyasına göre olarak türetilen tanımlar, temelde deneysel olarak ölçülen miktarlardan farklıdır. Bu hesaplamalarda istatistiksel hatalar yoktur, hesaplamayı kolaylaştırmak için gerekli olan varsayımlara dayalı hatalar vardır (Karelson vd. 1996).

Kuantum mekaniği, bir molekülün enerjisinin ve enerji ile ilişkili diğer özelliklerinin Schrödinger eşitliği ile elde edilebileceğini ifade eder (Bingham ve diğerleri 1975).

*Ab initio* terimi Latin kökenli olup 'Başlangıçtan Beri' anlamındadır. Schrödinger denkleminin yazılarak çözülmesine dayanır (Hinchliff 1997). Moleküler mekanik veya yarı deneysel metotlara benzemeyen *ab-initio* metotları hesaplamalarında deneysel parametre kullanılmaz. Bunun yerine *ab-initio* hesaplamaları, kuantum mekanik kavramlarına ve fiziksel sabitlerin küçük bir sayı değerine bağlıdır (Kandemirli 2004).

Bu tezde piridin molekülüne gaz ve su fazında orto, meta ve para konumunda OH radikali ekleme ve H koparma amaçlı teorik deneyler yapılmıştır. Optimize geometrileri Gauss View 5 ile çizip hesaplamalar Gaussian09 paket programında yapılmıştır. Programda yarı ampirik PM3 yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada öncelikle piridin molekülü ve Hidroksil radikalinin yapısı bilgisayarda Gaussview5 programı ile çizilmiştir. Daha sonra, Gaussian 09 programı ile geometrik optimizasyon yapılarak en düşük enerjili halleri bulunmuştur. Geometrik yapı analizi yapılmış ve bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmıştır. Bu şekilde bu program sayesinde deneysel olarak daha güç ve maddi açıdan da daha büyük bedellerle yapılacak olan analizleri teorik olarak hesaplamak amaçlanmaktadır.

## 2. PİRİDİN

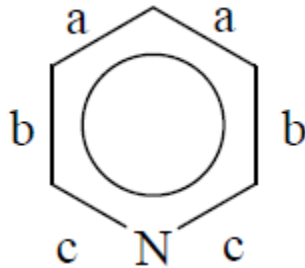
İlk olarak 1849 yılında Anderson tarafında kemik yağının izole edilmesi ile bulunmuştur. Piridin halkası içeren bileşiklerin birçoğu doğada yaygın olarak bulunmaktadır. d.n.  $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ , k.n.  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  yoğunluğu  $0,98\text{ g/cm}^3$  ve kırılma indisi  $20^{\circ}\text{C}$  'de 1.55092 'dir . Kendine özgü kötü bir kokuya sahip olan bir bileşiktir. Örneğin olarak vitamin B6 ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) gibi biyokimyasal olarak büyük öneme sahip moleküllerin yapısında yer alır. Ayrıca piridin birçok ilaç, boya ve alkolid'in yapısında da büyük bir rol oynamaktadır (Acheson 1976).

Piridin ve bazı türevleri kararlı ve az reaksiyon veren bileşiklerdir. Bir çok reaksiyonda baz olarak kullanılırlar. Piridin çözücü olarak da kullanılmaktadır (İkizler 1985).

### 2.1 Piridin'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Piridin'in yapısı benzeninkine benzer. Burada halka beş karbon ve bir azot atomu içerir ve düzlemseldir. Halka atomları  $sp^2$  hibritleşmesi yapmışlardır ve p orbitallerinde aromatik pi bulutuna katılan birer elektron taşırlar. Benzen ile piridin arasındaki farka bakacak olursak benzen simetrik ve polar değildir. Piridin ise elektronegatif azot atomu taşır ve polardır. Benzen ve piridin'in orbital gösterimi benzerdir. Azot atomu karbon atomuna benzer şekilde  $sp^2$  hibritleşmesi yapmıştır. Ayrıca azotun halka düzleminde bir elektron içeren p orbitali bulunur (Uyar, T. 2005).

Piridin halkası düzlemsel bir yapıdadır ve C-N bağlarının C-C bağlarından daha kısa olmasından dolayı simetrik değildir. Benzende C-C bağ uzunluğu  $1,39\text{ A}^{\circ}$  ve C-H bağ uzunluğu da  $1,09\text{ A}^{\circ}$ 'dur. Piridin'in bağ uzunlukları Şekil 2.1.'de gösterilmektedir.



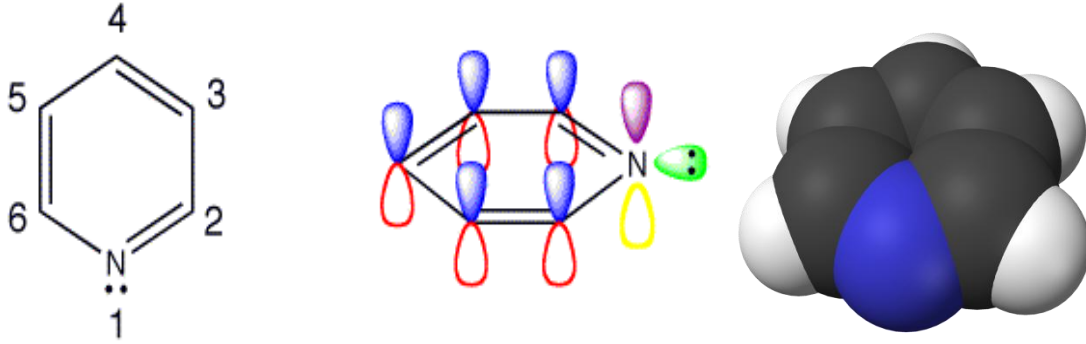
Çizelge 2.1: Piridin'in Bağ Uzunlukları

a bağlarının uzunluğu:  $1,394\text{ A}^{\circ}$

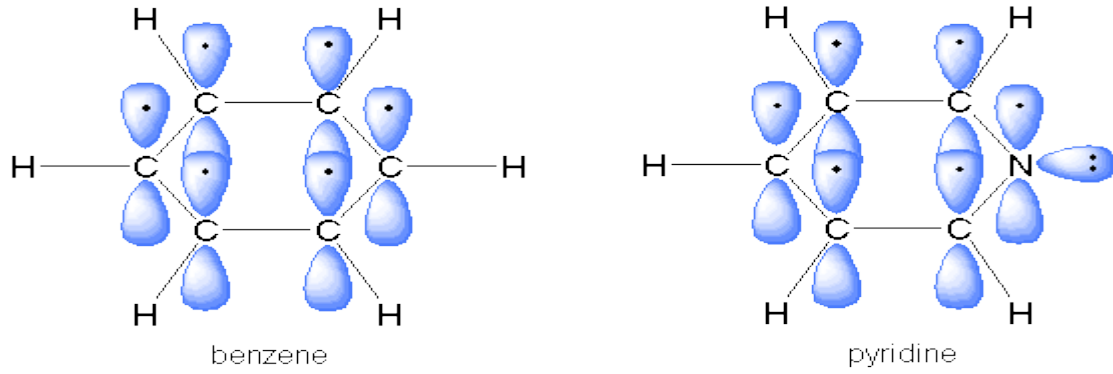
b bağlarının uzunluğu:  $1,395\text{ A}^{\circ}$

c bağlarının uzunluğu: 1,340 Å

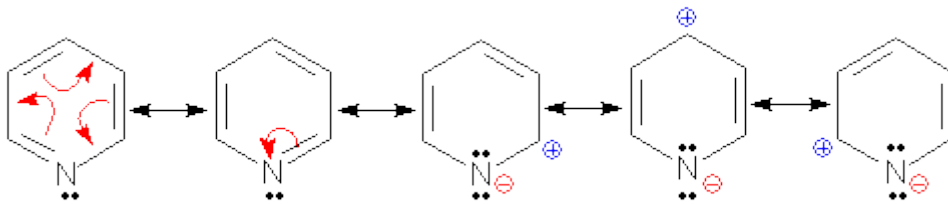
Piridin halkasındaki atomlar sp<sup>2</sup> melezleşmesi yapmışlardır. Halkadaki azot atomu ve karbon atomları bu sp<sup>2</sup> melez orbitallerini kullanarak σ bağları ile birbirlerine bağlanırlar. Karbonun ve azotun σ bağı oluşumunda kullanmadıkları p orbitalleri halka düzlemine dik durumdadır (Erdoğan 2003).



Şekil 2.1: Piridin Yapısı



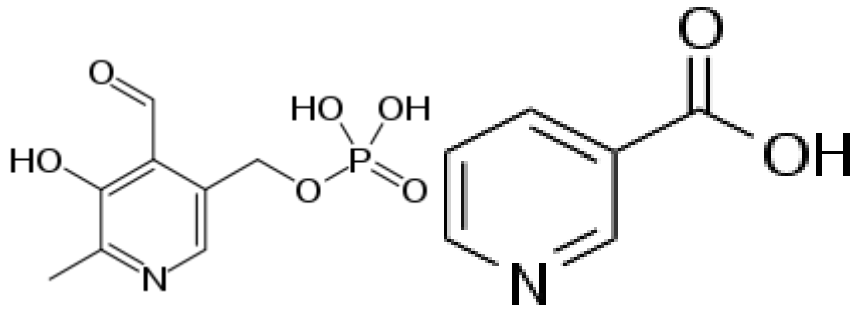
Şekil 2.2: Benzen ve piridin farkı



Şekil 2.3: Piridin Rezonans Yapısı

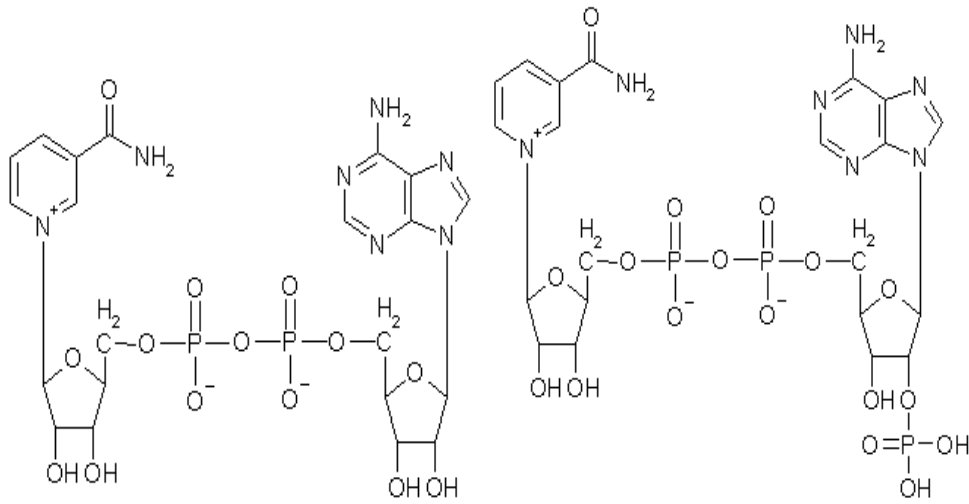
*Piridin tersiyer bir amin olup; asitlik sabiti  $pK_a=5,23$ ' dir ( Gilchrist 1985; Berber H. 1991). Ancak piridin bazlığı alifatik aminlere göre ( $pK_a=10$ ) çok daha zayıftır. Bunun başlıca nedeni azotun melezleşmesindeki farklılıktır (piridinde  $sp^2$ , alifatik aminlerde  $sp^3$ ). Piridinde azot üzerindeki  $sp^2$  melez orbitalinin s karakteri daha büyüktür ve bu orbitaldeki elektron çifti azot çekirdeğine daha fazla çekilir. Bundan dolayı da bazlığı azalır. Daha büyük s karakteri ortaklanmamış elektron çiftinin piridindeki azot çekirdeğine daha yakın tutulması sonucu bazlığın azalması gözlenir (Hart, Craine ve Hart 1998).*

Önemli piridin türevlerinden bazıları: Piridoksin (vitamin B<sub>6</sub>), nikotinik asit (niasin), nikotinamit adenin dinükleotid (NAD<sup>+</sup>), nikotinamit adenin dinükleotid fosfat (NADP<sup>+</sup>).



(a)

(b)



(c)

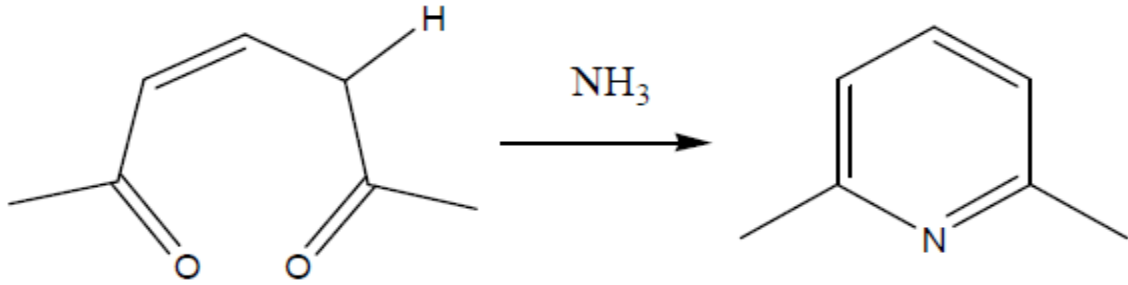
(d)

Şekil 2.4: Bazı Önemli Piridin Türevleri; (a) Piridoksin (vitamin B<sub>6</sub>), (b) nikotinik asit (niasin), (c) nikotinamit adenin dinükleotid (NAD<sup>+</sup>), (d) nikotinamit adenin dinükleotid fosfat (NADP<sup>+</sup>).

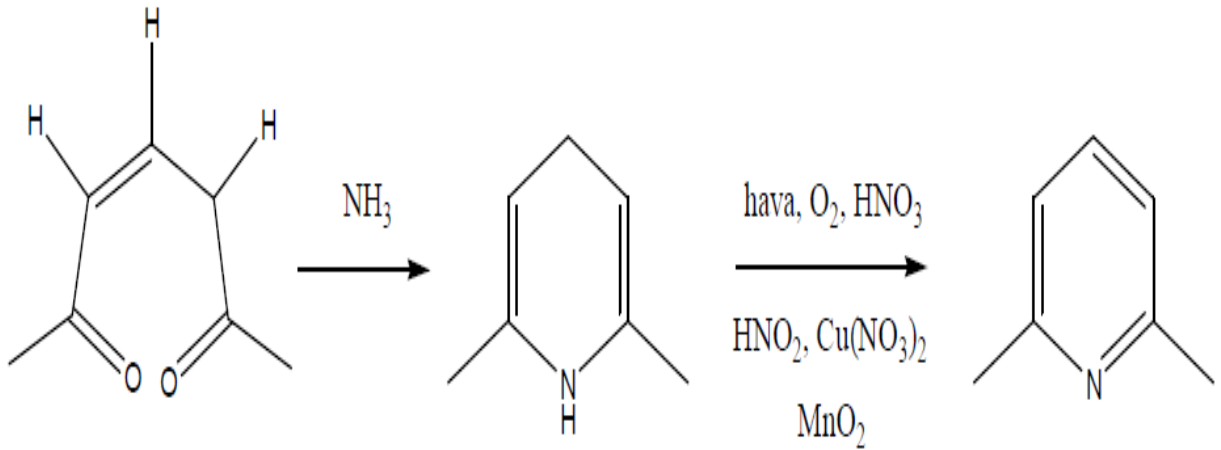
## 2.2 Piridinin Genel Sentez Yöntemleri

### 2.2.1 1,5-Dikarbonillerin Kondensasyonu

Amonyak ile 2,3-en-1,5-dionun kondensasyonu en basit bir yaklaşımdır (Kelly and Liu, 1985).



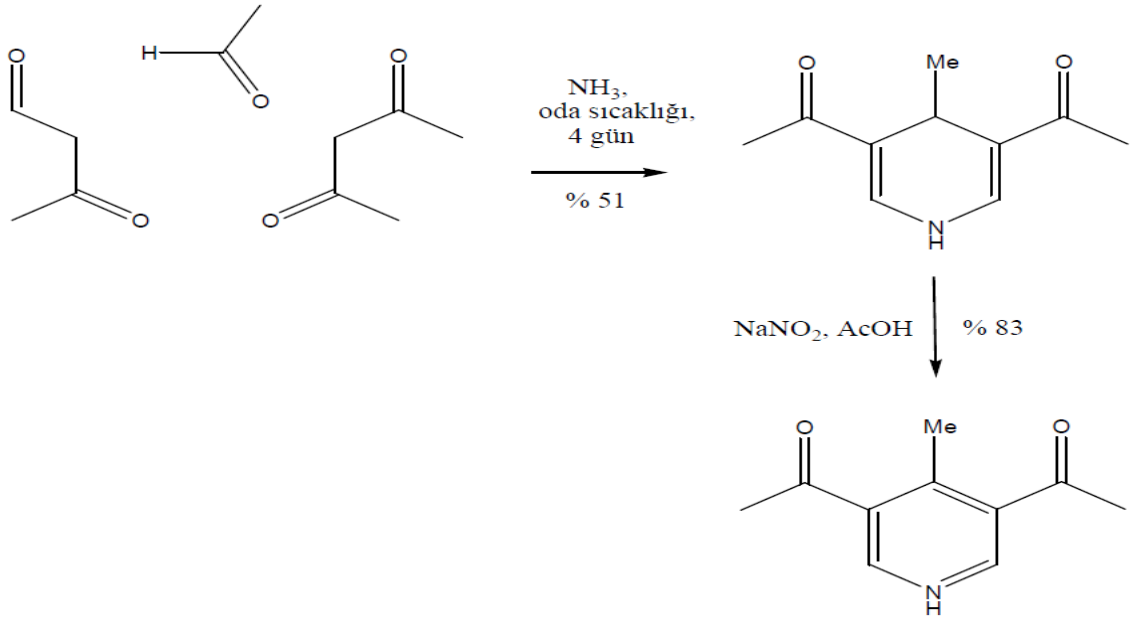
Şekil 2.5: 1,5-dionun kondensasyonu.



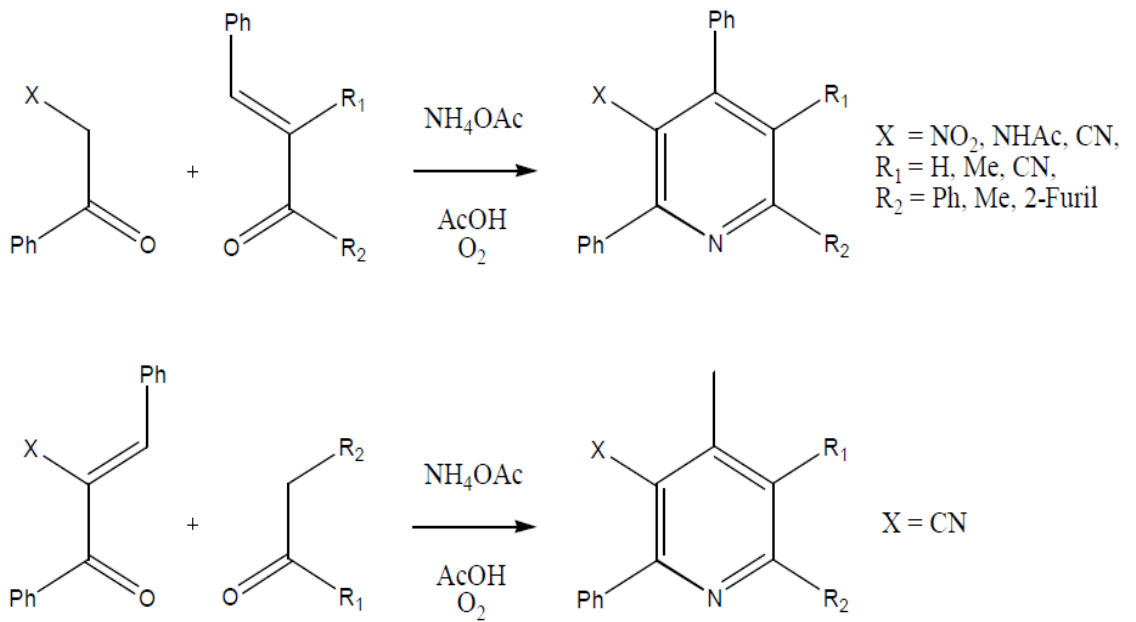
Şekil 2.6: Bu kondensasyonu oksitlenme reaksiyonu izler.

## 2.2.2 Hantzsch Sentezi

Amonyak, 2 mol 1,3-dikarbonil ve bir aldehidin kondensasyonu simetrik piridinleri verir.

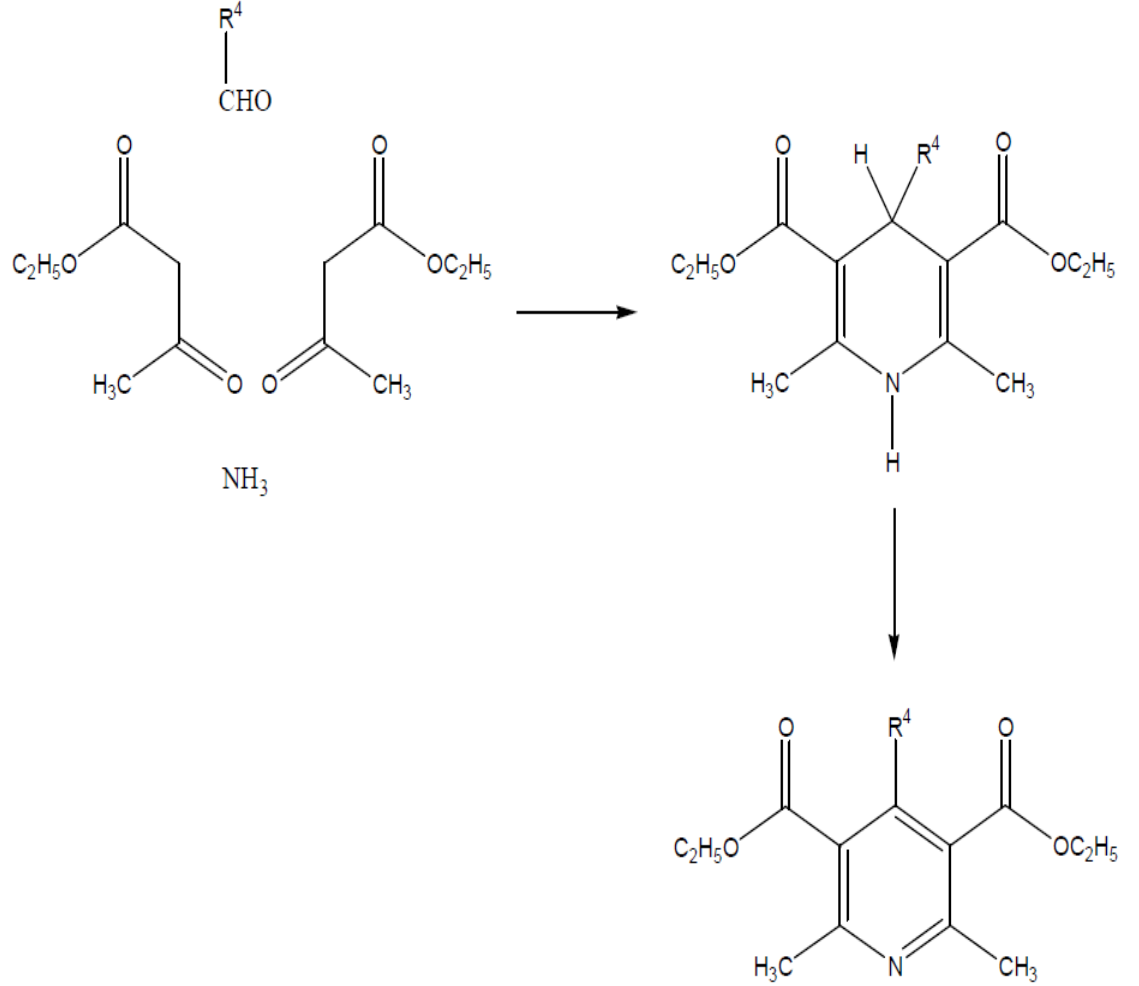


Şekil 2.7: Bu kondensasyonun bir ya da daha fazla kondensasyonu ile asimetrik piridinler sentezlenir ( Robinson v.d. 1998 ).



Şekil 2.8: Hantzsch Sentezi 2

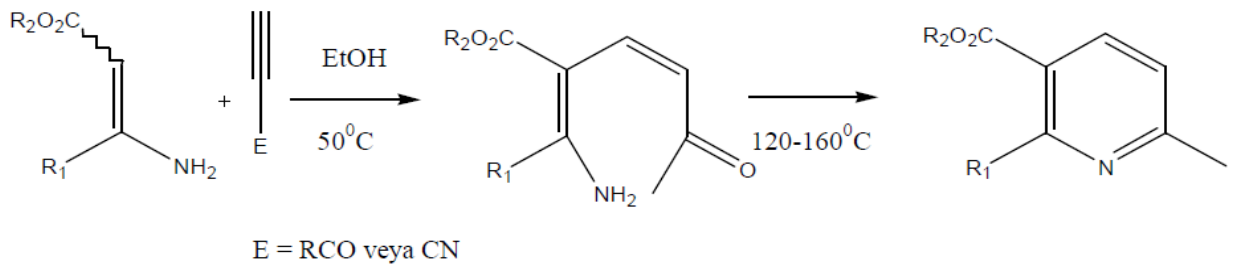
Hantzsch yöntemine göre piridin sentezi iki basamakta gerçekleşir (Eisner, U. Ve Kuthan, J. 1972; Maquestiau, A. v.d. 1991; Vanden Eynde, J.J. v.d. 1992; Vanden Eynde, J.J., v.d. 1995; Vanden Eynde, J.J. ve Mayence, A. 2003). İlk basamak 1,4-dihidropiridini oluşturan amonyak,  $\beta$ - ketoester ve aldehidin reaksiyonudur. Daha sonraki basamak ise oksidasyon basamağıdır.



Şekil 2.9: Hantzsch piridinlerin iki basamaklı sentezi

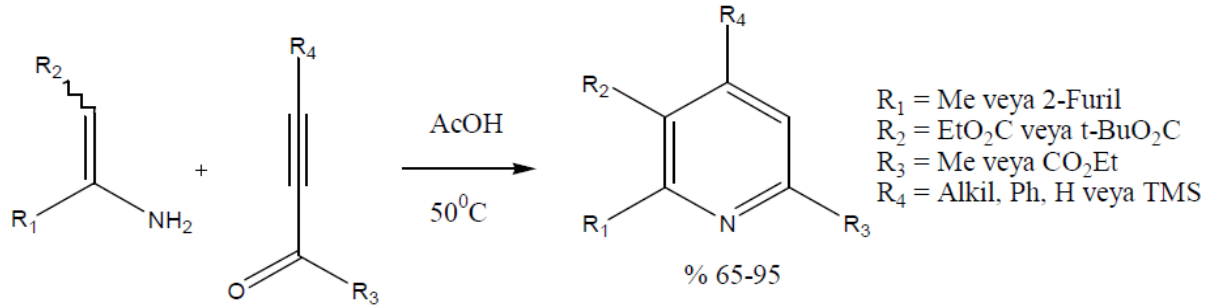
### 2.2.3 Bohlmann-Rahtz Sentezi

Reaksiyon dehidratasyon basamağında yüksek sıcaklık, asidik koşullar altında kondensasyon oluşumuyla engellenebilir (Bagley v. d. 2001).



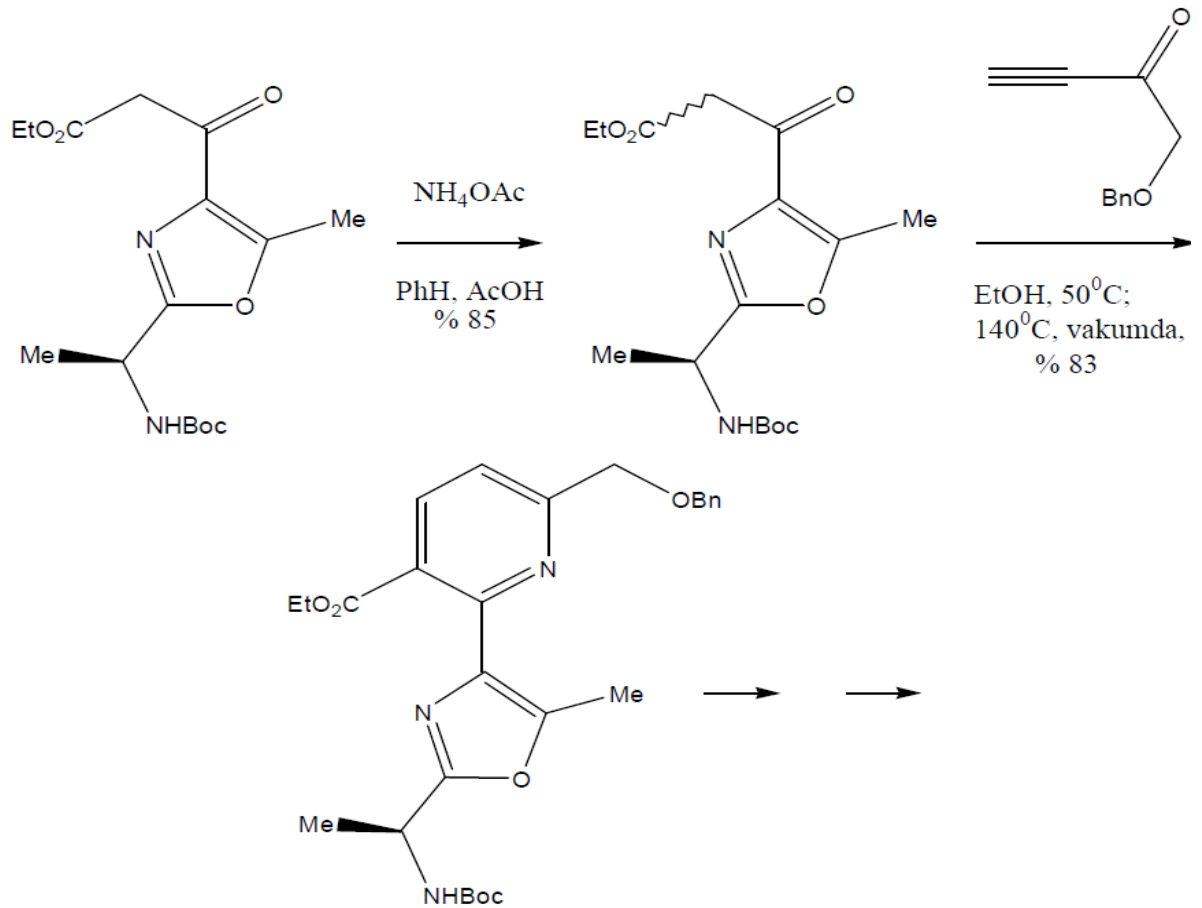


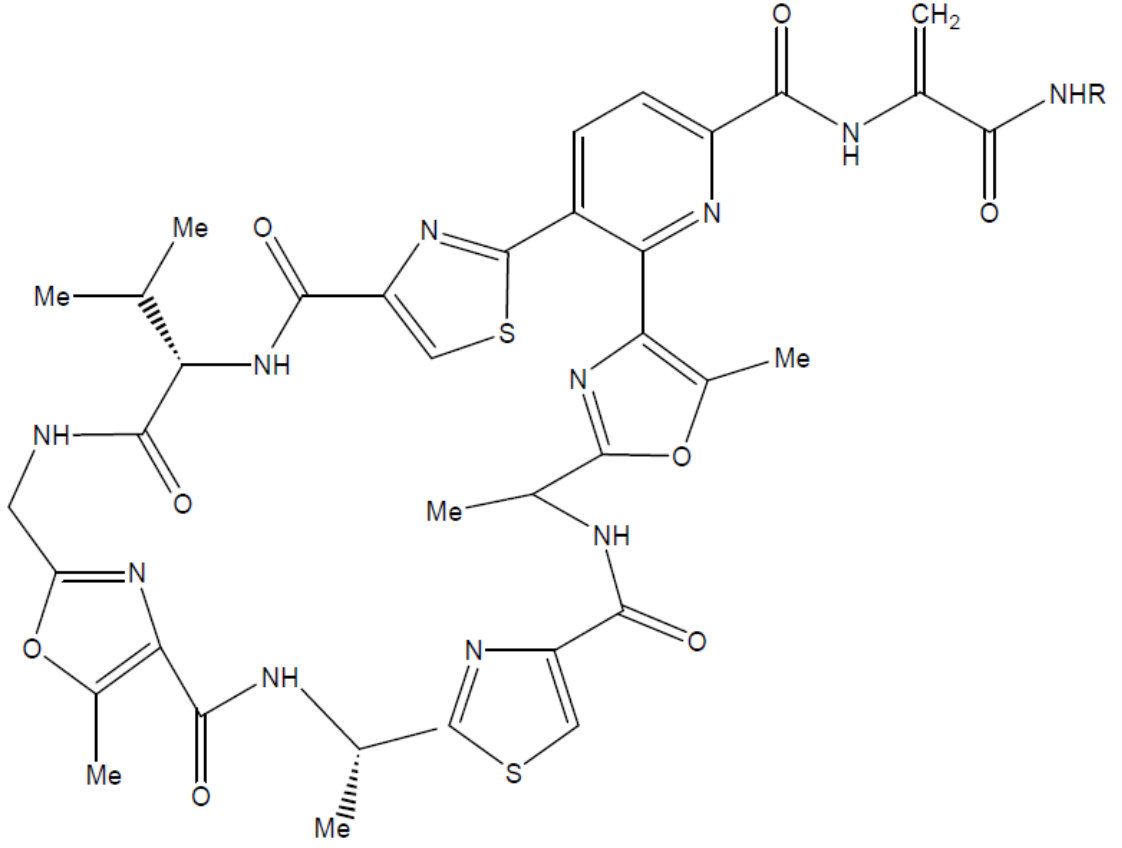
Şekil 2.10: Bohlmann-Rahtz sentezi



Şekil 2.11: Bohlmann-Rahtz sentezi 2

Yüksek sıcaklık ve asidik koşullar altında kondensasyon oluşumuyla Reaksiyon dehidratasyon basamağında engellenebilir (Bagley v. d. 2001).



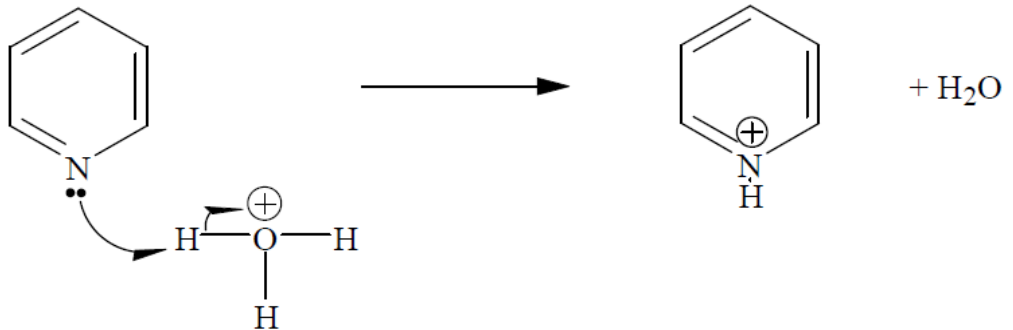


Şekil 2.12: Bohlmann-Rahtz sentezi 3

Bohlmann-Rahtz yöntemi tiyopeptit promotiyosin A'nın sentezinde anahtar basamak olan reaksiyondur (Moody v. d. 2000).

### 2.3 Piridin Bazikliği

Piridin bir üçüncül amindir ve piridin azotunun  $sp^2$  melez orbitalinde ortaklanmamış elektron çiftine sahip olduğu için zayıf bir bazdır. Piridin asitlerle tepkimeye girerek piridinyum tuzlarını oluşturur.



Şekil 2.13: Piridinyum tuzlarının oluşum tepkimesi

## **2.4 Piridin'in Zararları**

Azot-içeren heterosiklik bir madde olan piridin ve türevleri besin, tıbbi olarak ya da kimya sanayi gibi endüstriyel aktiviteler sonucu oluşmakta ve hem yüzey hem de yer altı sularında yaygın olarak bulunmaktadır. Çevre kirliliğinin sağlık ve yaşam uzunluğu gibi çeşitli alanlarda yaşam kalitesini düşürdüğü çok iyi bilinmektedir. Kirleticiler sağlık üzerindeki direk etkilerinin yanı sıra toksik ya da mutajenik etkileri yoluyla da kardiyovasküler hastalıklar, erken yaşlanma ve kanser gibi çeşitli sorunlara neden olabilmektedir (Kilbey vd. 1984; Gopalan 1999; Yücel vd. 2008; Sözen vd. 2010).

### **2.4.1 Piridin'in Çevreye Etkisi Nedir?**

Piridin öncelikle endüstride kullanılan kimyasallar ile çevreye yayılır ve çok kolay bir şekilde buharlaşarak havaya karışır. Piridin'in havada başka bileşiklere ayrılması birkaç ay veya yıl sürebilir. Piridin suda çok iyi çözünür. Piridin'in suda ve toprakta mikroskobik canlılar tarafından parçalanması birkaç gün ya da birkaç yıl alabilir. Piridin toprak partiküllerine yapışır.

### **2.4.2 Piridine Nasıl Maruz Kalınabilir?**

İnsanlar hava, su ve yiyeceklerle çok az seviyelerde de olsa piridine maruz kalabilir. Endüstride çalışan işçiler piridin sentezlerlerken veya piridin kullanarak başka bir üretim yaparken, piridin buharını havadan soluyarak ya da dokunarak piridine maruz kalabilir. İnsanlar sigara dumanını koklayarak ya da sıcak kahve koklayarak da piridine maruz kalırlar. Tehlikeli atıklara yakın yerlerde yada piridin depolarına yakın yerlerde yaşayarak piridine maruz kalınabilir. Kirli havayı soluyarak ya da kirli suları içerek piridine maruz kalınabilir (Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt (ATSDR) Ajansı 1992).

### **2.4.3 Piridin İnsan Sağlığını Nasıl Etkiler?**

Literatürde piridin'in insan sağlığına etkileri hakkında çok fazla bilgi kaydedilmemiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar ve bazı insanlar üzerinde saptanan bulgular piridin'in karaciğer üzerinde hasar meydana getirdiğini göstermektedir. Piridine maruz kalan iki epilepsi hastasının karaciğer ve böbreklerinde hasar tespit edilmiştir. Bilinmeyen bir sürede ve bilinmeyen miktarda piridin buharına maruz kalan insanlarda; baş ağrısı, baş dönmesi, uyku hali, nabız hızlanması ve hızlı nefes alıp verme meydana geldiği tespit edildi. Tavşanların gözlerine piridin sürüldüğünde, gözlerinde ve derilerinde tahriş meydana geldi (Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt (ATSDR) Ajansı 1992 ).

### 3. HİDROKSİL RADİKALİ

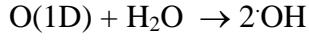
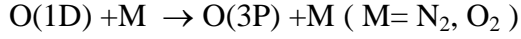
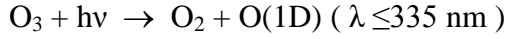
#### 3.1 Giriş

Hidroksil radikali biyolojik sistemlerde yaklaşık olarak  $10^{-9}$  saniye yarılanma ömrü olan asidik çözeltilerde 2.8 V, nötr çözeltilerde ise 1.8 V standart indirgeme potansiyeline sahip son derece güçlü ve toksik bir oksidandır (Fantel 1996). Hidroksil radikalının organik moleküllerle reaksiyonunda hidroksil radikali elektrofil olarak davranır ve doymamış bağlara eklenerek C-H bağından hidrojen çıkarır. Dolayısıyla hidroksil radikali aromatik halkaya katılmayı tercih eder ( Buxton v.d. 1998 ).

Çizelge 3.1: Oksidatif türler ve elektriksel potansiyelleri (Clarke ve Knowles 1982)

Oksidatif Türler	Elektriksel Potansiyel (Volt)
Flor	3,03
Hidroksil Radikali	2,80
Atomik Oksijen	2,40
Ozon	2,07
Hidrojen Peroksit	1,78
Perhidroksil Radikali	1,70
Permanganat	1,69
Hipobromöz Asit	1,59
Klordioksit	1,56
Hipokloröz Asit	1,50
Hipoyodöz Asit	1,46
Klor	1,36
Brom	1,09
İyot	0,73

Hidroksil Radikali ( $\cdot\text{OH}$ ): Troposferde  $\text{O}_3$  gazı güneş ışınlarının 335 nm'den daha düşük dalga boylarındaki UV ışınları ile fotolize uğrayarak singlet oksijen atomuna [ $\text{O}(1\text{D})$ ] ve moleküler oksijene ( $\text{O}_2$ ) ayrışır. Daha sonra [ $\text{O}(1\text{D})$ ] atomu havadaki  $\text{N}_2$  ve  $\text{O}_2$  gazlarıyla birleşerek daha kararlı olan triplet oksijen atomuna [ $\text{O}(3\text{P})$ ] ya da su buharı ile birleşerek atmosferde meydana gelen tepkimelerde etkili olan hidroksil radikallerine ( $\cdot\text{OH}$ ) dönüşür. Hidroksil radikallerinin oluşumu aşağıdaki gibidir.

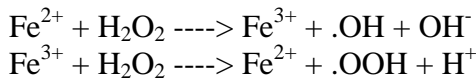
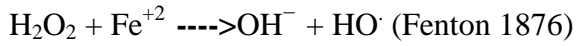


### 3.2 Hidroksil Radikali Oluşum Yolları

Hidroksil Radikalinin başlıca oluşum şekilleri; hidrojen peroksitin geçiş metalleri varlığında indirgenmesi ile (Fenton Reaksiyonu), Hidrojen peroksitin süperoksit radikali ile reaksiyonu (Haber-Weiss Reaksiyonu) ve suyun yüksek enerjili iyonize edici radyasyona maruz kalması sonucunda meydana gelir (Cheesman ve Slater 1993; Halliwell 1999; Song 2004).

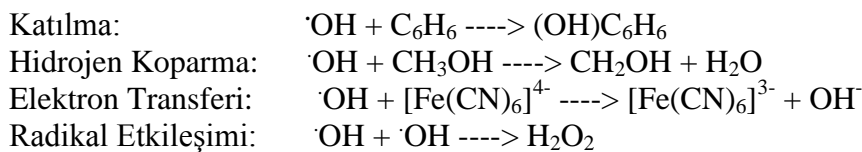
#### 3.2.1 Fenton Reaksiyonu

Hidrojen peroksit ile demir(II) tuzu karışımının hidroksil radikali oluşturduğu ilk defa 1894 yılında Fenton tarafından gözlenmiştir. HJH Fenton birkaç özel metalin hidroksil radikali oluşturmak için güçlü bir katalitik etkileri olduğunu keşfetti. Bu keşfinden bu yana Hidrojen peroksit ile demir(II) tuzu karışımının hidroksil radikal Oluşturması Fenton Reaksiyonu olarak adlandırılmıştır. Günümüzde fenton reaksiyonları su kirliliğine yok etmek için kullanılır. Örneğin; sularda bulunan fenol, formaldehit, böcek ilaçları, kauçuk kimyasalları ve benzeri kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılır.



( Demir dozu için tipik aralık  $\text{H}_2\text{O}_2$  nun 5-25 parça başına Fe in 1 parçasıdır )

Bundan sonra hidroksil radikalleri ile okside kirleticiler ile reaksiyonlar olacak. Aslında hidroksil radikalleri kirleticiler ile 4 çeşit göre tepki verebilir:



Fenton reaksiyonları sırasında bütün parametreler kirletici ve hidroksil radikali arasındaki katılma reaksiyonunu teşvik etmek için ayarlanır.

### 3.2.2 Haber-Weiss Reaksiyonu

Hidroksil radikali ( $\text{OH}^\bullet$ )  $\text{Fe}^{2+}$  veya diğer geçiş metallere varlığında **Fenton reaksiyonu** sonucu oluşurken; süperoksit radikalinin ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) varlığında **Haber-Weiss reaksiyonu** sonucu oluşur.

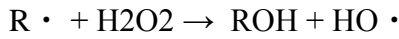
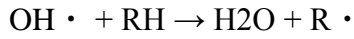
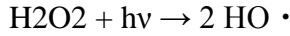


### 3.2.3 Suyun Fotolizi Sonucu Oluşma

Suyun yüksek enerjili iyonizan radyasyona maruz kalarak fotolizi (Buxton v.d. 1998 ).  
 $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{ışın}} \text{H}^\bullet + \cdot\text{OH}$  Ultrasonik Yöntem (David ve ark. 1998).

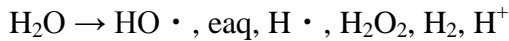
### 3.2.4 Hidrojen peroksitin UV ışını ile etkileşimi sonucunda fotoliz

Hidrojen peroksitin UV ışığına maruz kalması nedeniyle, hidrojen peroksitteki O-O bağının homolitik ayrılması ( Steiner v.d. 1990 ) ve (Sapach ve Viraraghavan 1997; Narita ve Tezuka 1982).



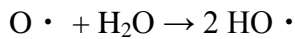
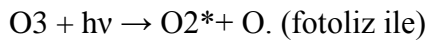
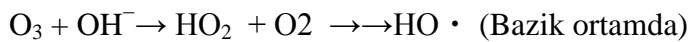
Oluşan hidroksil radikalleri organik molekülden bir hidrojen kopararak bir radikal oluşmasını sağlar. Oluşan radikal zincir reaksiyonu başlatmış olur.

### 3.2.5 Doygun $\text{N}_2\text{O}$ sulu çözeltisinin radyolizi

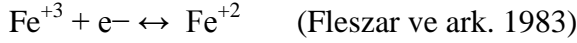
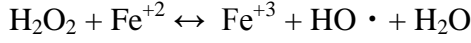
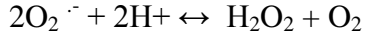
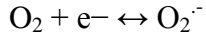


(Getahun ve ark. 1996; Pan ve ark. 1993)

### 3.2.6 Ozonlama



### 3.2.7 Elektrokimyasal yöntem



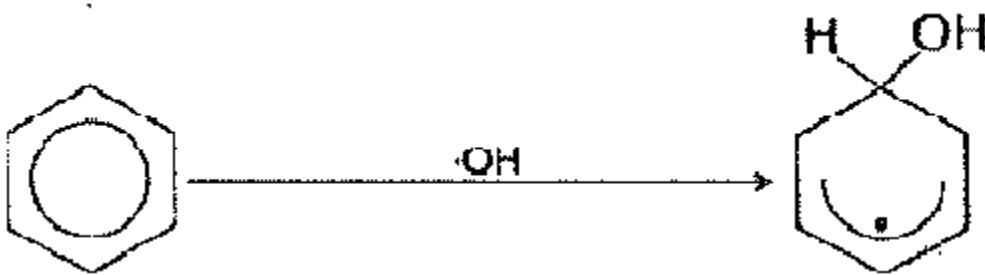
Hidroksil radikalleri oksidasyon reaksiyonlarında daha az seçicidir ve ozon, hidrojen peroksit ve UV ısımlı oksidasyon reaksiyonları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek hız sabitlerine sahiptir.

Çizelge 3.2: Bazı maddelerin hidroksil radikalleri ile olan reaksiyonlarının hız sabitleri

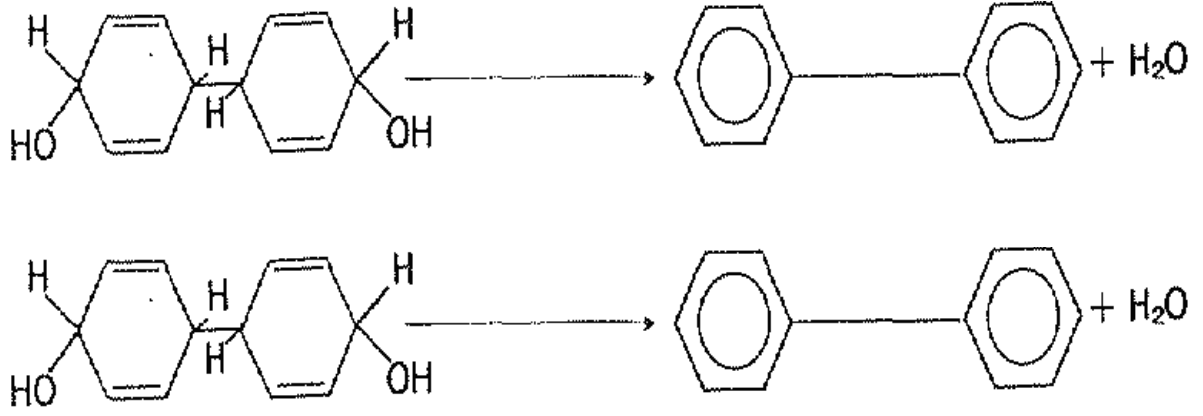
Substrat	Reaksiyon Hız Sabiti, $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Referans
Fenol	$1,4 \times 10^{10}$	Apak ve Hugul, 1996
Polinükleer Aromatikler	$5 \times 10^9 - 5 \times 10^{10}$	Buxton ve ark., 1988
Benzoik Asit	$4,3 \times 10^9$	Oturan ve Pinson, 1995
Asetik Asit	$1,6 \times 10^7$	Buxton ve ark., 1988
Tetrakloroetilen	$2,3 \times 10^9$	Glaze ve Kang, 1989

### 3.3 Hidroksil Radikal Dedeksiyonunda Aromatik Bileşiklerin Etkisi

Aromatik bileşikler iyi dedektörlerdir, çünkü hidroksil radikali ile kararlı türevlerine hidroksillenirler. Buna ek olarak halkaya saldırının pozisyonu, halkada önceden var olan substitüentlerin elektron çekme veya itme özelliklerine bağlıdır. Benzen ve benzen türevlerinin metal iyonu  $-\text{H}_2\text{O}_2$  karışımıyla oksidasyonu 80 yılı aşkın bir süredir bilinmektedir. Bu reaksiyonlar çok karmaşıktır. Hidroksil radikalının aromatik halka yapısına eklenmesiyle *hidrokloroheksadienil* radikali oluşmaktadır.



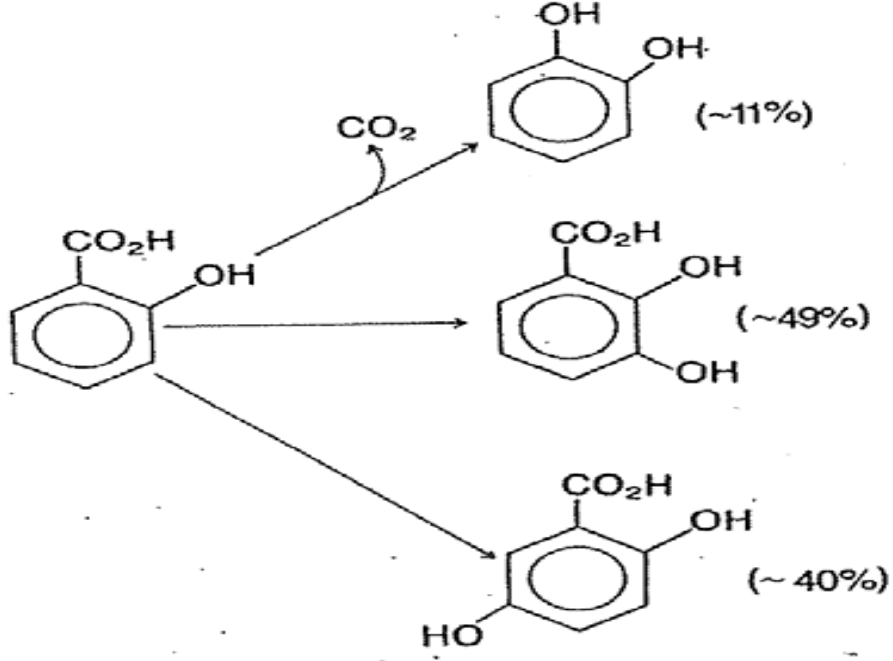
*Hidrokloroheksadienil* radikalının *dimer* yapısından su çıkarmasıyla *bifenil* oluşabilir veya radikal fenole okside olabilir.



Eğer hidroksil radikali tarafından substitute benzene saldırı olursa reaksiyonlar daha da karmaşık hale gelir. Örneğin, aromatik asitlerin hidroksil radikalleri ile reaksiyonlarında  $\text{Cu}^{2+}$  veya  $\text{Fe}^{3+}$  gibi oksitleyici metallerin yokluğunda ve düşük pH değerlerinde dekarboksilasyon reaksiyonları tercih edilirken, metal iyonlarının varlığında hidroksillenme reaksiyonları tercih edilir. Bu sebepten dolayı fizyolojik şartlar altında (pH= 7.4; metal iyonu ve oksijen mevcut) hidroksilasyon olayı baskın olarak gözlenmektedir. Biyokimyasal sistemlerde üretilen hidroksil radikalının büyük bir kısmı demir veya bakır iyonlarının hidrojen peroksit ile reaksiyonundan ileri gelir. Hidroksil radikallerinin herhangi bir aromatik bileşiğe saldırması hidroksillenmiş ürün oluşumu ile sonuçlanır. Halliwell süperoksit anyon radikali ve hidrojen peroksit sisteminde hidroksil radikal üretimini denemek için aromatik hidroksilasyonu kullanmıştır.

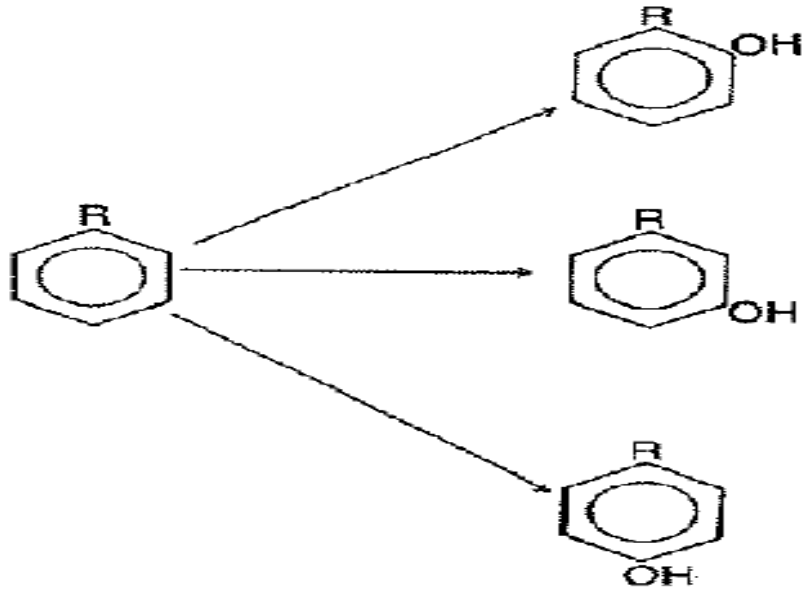
Biyolojik sistemlerdeki hidroksil radikal oluşumunun ölçülmesinde kullanılan aromatik bileşiklerden en uygun olanlardan biri salisilatır. Salisilat fizyolojik pH'da demir(II) ve hidrojen peroksitten üretilen hidroksil radikali ile reaksiyona girdiğinde esas olarak üç ürün oluşmaktadır. 2,3-dihidroksi benzoat, 2,5- dihidroksi benzoat ve az miktarda dekarboksilasyon nedeniyle kateşol oluşmaktadır. Bu ürünler dışında 2,4-dihidroksi benzoatın da hidroksillenme ürünleri içerisinde yer alabilir.





Şekil 3.1: Salisilatın hidroksillenme ürünleri

Hidroksil radikali için diğer olası dedektör molekül aromatik aminoasit fenilalanindir. Fenilalanine hidroksil radikallerinin saldırısı sonucunda izomerik tirozin karışımı oluşur ve HPLC ile kolayca ayrılır. Oluşan ürünler 2-hidroksifenilalanin (o-tirozin), 3-hidroksifenilalanin(m-tirozin) ve 4-hidroksifenilalanindir (p-tirozin).



Şekil 3.2: Fenil alaninin hidroksillenme ürünü

Hidroksil radikal dedeksiyonu için reaksiyon karışımının içerdiği aromatik bileşiklerin sadece milimolar derişiminde olmasına ihtiyaç duyulurken spin tuzaklarında daha yüksek derişimlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı HPLC'den yararlanılan aromatik hidroksilasyon, canlı ortamda hidroksil radikal üretiminin ölçülmesinde daha duyarlı ve doğrudur. Dihidroksillenmiş aromatik ürünler fizyolojik pH'da yavaşça otookside olur. Bu durum inkübasyondan sonra reaksiyon karışımının asitlendirilmesiyle önlenabilir (Halliwell v.d. 1988 ).

Çizelge 3.3 : Hidroksil radikal dedeksiyon yöntemleri

YÖNTEM	YÖNTEMİN PRENSİBİ	YÖNTEMLE İLGİLİ YORUMLAR
Spin tuzağı/ ESR	Spin tuzağı hidroksil radikali ile reaksiyona girerek karakteristik ESR spektrumuna sahip kararlı ürün oluşturur.	Çok spesifik bir yöntemdir fakat kullanılan birkaç spin tuzağı askorbat tarafından ESR' de okunmayan türlere indirgenir. Bu nedenle birçok biyolojik sistemde kullanılamaz.
Benzoatın dekarboksilasyonu	Karboksili işaretli benzoattan $^{14}\text{CO}_2$ açığa çıkar.	Çok duyarlı bir denemdir fakat fizyolojik şartlar altında hidroksil radikalının benzoata saldırması sonucunda dekarboksilasyon ürününden çok hidroksillenme ürünü oluşmaktadır.
p-nitrozodimetilanalinin renk söntümü	PNDA hidroksil radikali ile hızlıca reaksiyona girmektedir bu reaksiyonuyla eş zamanda PNDA'nın sarı rengi açılır. ( $\text{O}_2$ - veya singlet $\text{O}_2$ ile reaksiyon vermez.)	Biyolojik sistemlerde hidroksil radikal oluşumuyla ilişkisi olmayan birçok ağartma reaksiyonu bulunur.
Triptofan	Triptofanın hidroksil radikali ile reaksiyonunda karakteristik ürünler oluşmaktadır.	Triptofanın hidroksil radikali ile reaksiyonunda karakteristik ürünler oluşmaktadır.
Dimetilsülfoksit (DMSO) yöntemi	Hidroksil radikalleri DMSO'ya saldırdığında metan( $\text{CH}_4$ ) ve formaldehit ( $\text{HCHO}$ ) açığa çıkar. Sırasıyla GLC ve kolorimetrik olarak tayin edilebilir.	Yöntemin canlı ortamda kullanımı mümkündür. Fakat denemeler DMSO'nun hidroksil radikali ile ilgisi olmayan oksidasyon reaksiyonlarında verdiği göstermektedir.
$\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ (methional) veya KTBA'nın etilen gazı içersinde dönüşümü	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ (methional) veya 2-keto-4-tiometil butanoik asitin etilen gazı içersindeki oksidasyonudur.	Hidroksil radikali için spesifik değildir. Kimyası çok karmaşıktır. Canlı ortamda kullanıma girişimleri transformasyonun hidroksil radikal oluşumu ile ilgisi olmayan mekanizma tarafından elde edildiğini ortaya koymuştur.
Benzoat floresansı	Benzoatın hidroksil radikali ile reaksiyonu sonucunda $305\text{nm}$ 'de uyarıldığında, $407\text{nm}$ 'de floresans veren 3- ve 4-hidroksibenzoatlar oluşur.	Duyarlı bir yöntemdir.
Spin tuzağı/ HPLC	Spin tuzağı ve aromatik hidroksilasyonun prensiplerinin bileşimidir. HPLC, DMPO gibi spin tuzaklarının radikalle oluşturduğu ürünleri ayırmak için kullanılır.	Elektrokimyasal dedeksiyon yüksek duyarlılık sağlamaktadır.
Kumarin floresansı	Elektrokimyasal dedeksiyon yüksek duyarlılık sağlamaktadır.	CCA çeşitli biyomoleküllere kovalent olarak bağlanır ve floresans değişiklikleri kullanılarak çevresindeki hidroksil radikal üretimi ölçülür.

## 4- UÇUCU AROMATİK KİRLİTİCİLER

### 4.1 Hava Kirliliği

Hava, azot(%78), oksijen(%21), argon(%0,93), karbondioksit(%0,03) ve az miktarda da diğer gazları içerir. Hava kirliliği, çevre kirliliğinde akla gelen ilk çağrışımlardan birisidir. Havanın kirlenmesi insanoğlunun ateşi ilk yaktığı dönemden itibaren var olan bir çevresel problemdir (M.E.B. Çevre Koruma 2009).

Hava kirliliğinin teknik tanımı, “hava kirleticilerinin, canlıların (insan, hayvan ve bitkiler) sağlığı üzerinde ve yapı-malzemelerde zararlı etkiler meydana getirecek miktar (konsantrasyon) ve sürede havada bulunması” şeklindedir (YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü 2011).

Hava kirliliğinin boyutları özellikle teknolojik gelişme ile fosil kaynaklı yakıtların kullanılması ile hızla artmıştır. Hava kirliliği temel olarak; volkanik patlamalar, orman yangınları gibi doğal kaynaklardan ve insan aktivitelerine bağlı olarak oluşabilen yapay kaynaklardan meydana gelmektedir (Hava kalitesi Yönetimi Özel İhtisas Komisyonu Raporu 1989).

Uçucu organik bileşikler endüstriyel ve evsel faaliyetlerden, taşıtlardan, bu maddelerin doldurulup boşaltıldığı yerlerden ve biyolojik bozunmaların olduğu ortamlardan atmosfere yayılırlar.

Endüstride uçucu organik bileşikler ya üretilir ya da çözücü veya reaktif kimyasal olarak kullanılır. Bu işlemler başlıca kimya ve petrokimya tesisleri, metal kaplama ve dekorasyon işleri, boyama, film endüstrisi, metal işleme, kauçuk ve yapıştırıcı üretimi ve kullanımı, ağaç işleme, kağıt üretme, fiber ve seramik üretme, toprak iyileştirme, kahve kavurma, yemekhaneler, fırınlar ve tüm sterilizasyon işlemleridir.

Evsel faaliyetlerden başlıcaları ise sıvı veya katı temizlik malzemeleri kullanımı, boyama işlemleri, makyaj malzemeleri, sprey ve koku giderici kullanımı, yapıştırıcı kullanımı, zeminin halı veya ahşapla kaplanması, ocak ve soba yakılması, yemek pişirme işlemleri ve benzeri faaliyetlerdir ( Tecer 2011).

Taşıtlardan ise gerek tam yanmama sonucunda ve gerekse yakıtların doldurulması ve boşaltılması esnasında atmosfere yayılırlar.

Atmosferde eser miktarda binlerce organik bileşik mevcuttur. Literatürde bu bileşikler genellikle uçucu organik bileşikler olarak ifade edilmektedir. Atmosfere karışan uçucu organik bileşikler, kendi aralarında ve atmosferde mevcut olan diğer kimyasal türlerle (radikaller, ozon, su buharı, vb.) etkileşerek başka bileşiklere dönüşmekte ve bozunmaktadır. Atmosfere karışan, atmosfer olaylarında ve yeryüzündeki yaşam üzerinde önemli etkileri olan uçucu organik bileşikler genellikle atmosferin alt tabakası olan troposferde yoğun bir şekilde bulunurlar. Bu nedenle troposferde meydana gelen kimyasal olaylar yeryüzündeki yaşamı etkilemektedir (Hester ve Harrison 1995; Atkinson 1990; 2003).

Aromatik Bileşikler aromatik hidrokarbonlar (benzen, toluen, ksilen, stiren,...), aromatik aldehytlar (benzaldehyt ve türevleri) ve fenolik bileşikler (fenol, kresol,...) şeklinde sınıflandırılır.

Atmosferde mevcut olan uçucu organik bileşikler ve diğer kimyasal türler fotokimyasal hava kirlenmesi, asit yağmurları, kimyasalların atmosfer ortamında uzun süreli taşınması, stratosferdeki ozon tabakasının delinmesi ve küresel hava değişimi gibi fiziksel ve kimyasal dönüşümleri içeren bir çok olaya neden olmaktadır. Son 15-20 yıldır atmosferde meydana gelen kimyasal olaylar laboratuvar ortamında çevresel chamber deneyleri yapılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Son yıllarda atmosferdeki kimyasal tepkimelerin mekanizmalarını önermek ve açıklamak için bilgisayar modelleme çalışmaları yapılmaktadır (Atkinson 1990).

Atmosfere karışan uçucu organik bileşikler, atmosferdeki kimyasal tepkimeler sonucu oluşan hidroksil radikalleri ( $\text{OH}$ ), nitrat radikalleri ( $\text{NO}_3$ ) ve ozon gazı ( $\text{O}_3$ ) ile güneş ışınlarının etkisiyle (fotoliz) tepkimeye girerek bozunurlar. Bu bozunma tepkime veren organik bileşik karbondioksit gazına ( $\text{CO}_2$ ) ve su molekülüne ( $\text{H}_2\text{O}$ ) dönüşüncüye kadar devam eder. Atmosferde bir organik bileşiğin bozunma sürecinde bir çok ara ürün ve ürün karışımı meydana gelmektedir. Bu süreçte uçucu organik bileşikler, atmosferdeki radikaller ve ozon gazı ile yükseltgenmesi sonucu bir çok kimyasal tür oluşmaktadır (Atkinson 2000).

#### **4.2 Su Kirliliği**

Bilindiği üzere dünyamızın %70' i sularla kaplıdır. Bunun çok büyük bir kısmını ( %69) okyanuslar, denizler ve buzullar oluşturur. Okyanus suyunda yüksek oranda ( 35gr/1Lt. ) tuz ve çözülmüş mineraller bulunduğundan direk olarak kullanılamamaktadır. Kullanılabilmesi için bazı işlemlerden geçirilmesi gerekir ki bu işlemler yüksek maliyetlerde

teknoloji gerektirmektedir. Sonuçta içilebilir su oranı sadece %1' dir. Bununda bir kısmı ulaşılamayacak yerlerde bulunmaktadır. Bu %1' lik su da artan insan nüfusu, şehirleşme, endüstriyel faaliyetler ile giderek kirlenmektedir.

Uçucu Organik Bileşikler su kirleticilerinin büyük bir kısmını oluştururlar. Doğada ölü bitki ve hayvanlardan meydana gelen doğal organik bileşikler kararsızdır ve canlılar tarafından hızla diğer canlıların kullanabileceği kararlı maddelere dönüştürülürler ki bunlar biyolojik yaşam zincirini oluştururlar.

Bizim bahsedeceğimiz uçucu organik kirleticiler insanlar tarafından bilerek ya da bilmeyerek doğaya karıştırılan organik kirleticilerdir. Bunların başlıca kaynakları; petrol kökenli yakıtlar, pestisitler, plastikler, besin katkı maddeleri, sentetik deterjanlar, çözücüler ve yağlı boyalardır ( Bozyiğit R., Karaaslan T., Ankara 1998), ( *Environ. Sci. Technol. 1999*), ( Hantush, M.M., ve ark. 2002 ), ( *Environ. Sci. Technol. 1999*).

ABD Çevre Koruma Ajansı ( EPA ), ülkenin su kaynaklarının beşte birine uçucu organik kirleticilerin karıştığını tahmin etmektedir. Bunlar çeşitli yollarla yer altı sularına karışmaktadırlar. Örneğin benzen, zemin yüzeyindeki benzin ve petrol sızıntıları veya yer altı yakıt tankı sızıntıları ile ve klorlu çözücüler, kuru temizleme endüstrisinde kullanılan çözücüler ( perkloroetilen, tetrakloroetilen ) ile sulara karışmaktadır (Gregory D. Jennings ve Ronald E. Sneed 1996).

Bu kirleticiler başka maddelerle reaksiyona girerek daha da zararlı hale gelebilir. Örneğin; suda bulunan uçucu organik bileşiklerinin bir kısmı şehir suyunun arıtımında kullanılan klor ile reaksiyona girerek kloroform gibi kanserojen maddelere dönüşebilmektedir. Endüstride petrol rafinerisinde ve yağ üretimindeki kirli sularda ve evsel faaliyetlerde temizlik ürünlerinde benzen bulunmaktadır ( Tata P. ve ark. 2003 ), ( *Environ. Sci. Technol. 1999*).

#### **4.2.1- Sularda Uçucu Organik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri ( İOP ) İle Arıtımı**

İleri Oksidasyon Prosesleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ara ürünlerin (hidroksil radikalleri gibi) birincil derecede hava ve sudaki organik kirleticileri oksitlediği proseslerdir. Bu proseslerin adlandırılmasında kullanılan “ileri” ifadesi ise, doğal olarak çok yavaş bir şekilde gerçekleşen oksidasyon proseslerine nazaran daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ticari olarak uygulanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) büyük çoğunluğunda UV veya görünür ışık kullanılarak hidroksil radikalinin üretimini yapmaktadırlar. Bu teknolojiler de genel olarak homojen ve

heterojen prosesler olarak da ikiye ayrılmaktadırlar (Legrini ve ark. 1997, Bolton ve ark. 2001, Bolton 2001).

Çizelge 4.1 Suda Bulunan Bazı Oksidanların Oksidasyon Potansiyelleri

OKSİDAN	OKSİDASYON POTANSİYELİ (eV)
(·OH)	2,80
O ( <sup>1</sup> D)	2,42
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
Perhidroksi Radikali	1,70
Permanganat İyonu	1,67
ClO <sub>2</sub>	1,50
Cl <sub>2</sub>	1,36
O <sub>2</sub>	1,23

Kaynak: Anonim, 1998, “Advanced Photochemical Oxidation Process”, Handbook, US. EPA, Washington, DC. s.1-1.

İOP oldukça etkili hidroksil radikallerinin (OH•, redoks potansiyeli=2.8 V) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir (Masten ve Davies, 1994; Esplugas vd., 1994). Hidroksil radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Legrini vd. 1993; Buxton vd. 1988).

## 5. MOLEKÜLER MODELLEME

- *Bir molekülün atomlarının Kartezyen koordinatlarının, bağ uzunluklarının, bağ açılarının ve dihedral açılarının ( Atomik Pozisyonlarının );*
- *Atom pozisyonlarına ve atom yarıçaplarına bağlı olarak Moleküler Yüzeylerinin;*
- *Atomik mesafeleri, atom tipleri ve bağ düzenlemelerinden türetilerek Enerjilerinin Matematiksel olarak ifadesine Moleküler Modelleme denir. Yani teorik metotlarla bilgisayar üzerinde moleküllerin özelliklerinin ve davranışlarının hesaplanması ve simüle edilmesidir.*

*Moleküler Modellemenin kullanımında Kuantum Kimyasındaki gelişmeler ve Bilgisayar Teknolojisindeki ilerlemeler rol oynamıştır. İlk teorik hesaplamalar 1927 yılında Walter Heitler ve Fritz London tarafından yapılmıştır. Bilgisayar ile semi-empirik atomik orbital hesaplamaları 1950' lerde İngiltere' de yapılmıştır (Smith, S. J.; Sutcliffe B. T. 1997).*

Moleküler Modelleme; Fizik, Kimya, Biyoloji ve İlaç Sanayinde deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla kullanılmaktadır.

### 5.1 Giriş

Moleküler modelleme moleküllerin davranışını modellemek veya taklit etmek için kullanılan tüm teorik yöntem ve hesaplama teknikleri kapsar. Bu modelleme için günümüzde bir çok bilgisayar paket programları mevcuttur. Schrödinger denkleminin farklı yaklaşımlarla çözülmesi sonucu farklı programlar ortaya çıkmıştır diyebiliriz. Moleküler Modelleme Yazılımlarını Kimyacılar çok yaygın olarak kullanmaktadır. Örneğin, farmakolojide yeni ilaçların geliştirilmesinde kimyacılar bilgisayar yazılımlarını kullanarak sentezden önce ilaçların yapıları hakkında ön bilgiye sahip olurlar.

Bu programlar vasıtasıyla moleküller bilgisayar ekranında döndürülerek değişik açılardan görülebilmekte, geometrileri ve izometrik yapıları belirlenebilmekte ve enerjileri hesaplanabilmektedir. Ayrıca bu programlar yardımıyla IR, UV ve NMR spektrumları çizilebilmekte ve Moleküler Orbital (MO) diyagramları elde edilebilmektedir.

Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilen sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla uygulanan hesapsal yöntemler aşağıda belirtildiği üzere 2 ana bölümden oluşmaktadır.



- ✓ Moleküler Mekanik Yöntemler ( MM )
- ✓ Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler
  - ab initio yöntemi
  - Yarı Deneysel (semiempirical) Yöntem
  - Fonksiyonel Yoğunluk Moleküler Orbital Yöntemi

## 5.2 Moleküler Mekanik Yöntemler

Bu yöntemler, moleküllerin özelliklerini ve yapılarını önermek için klasik fiziğin kurallarını kullanır ve moleküler sistemdeki elektronlara uygulanamaz. Buna karşılık bu yöntemlerde çekirdekler arasındaki etkileşimlere dayalı hesaplamalar gerçekleştirilir (Bingham ve diğerleri 1975).

Bir molekül yarı deneysel metodlar kullanılamıyacak kadar büyük ise çözüm için Moleküler Mekanik Yöntemi kullanılabilir. Bu metotta, bir bileşiğin toplam enerjisinin bulunması için, dalga fonksiyonunun bilgisayarla hesaplanmasına gerek kalmadan, basit cebirsel açılımlar kullanır (Hinchliffe 1997).

Moleküler mekaniğin avantajı, çok büyük moleküllerin modellenmesine olanak sağlayabilmesidir. Dezavantajı ise bazı kimyasal özellikleri örneğin uyarılmış elektronik durumlarla ilgili hesaplamaları içermemesidir.

Moleküler mekanik yöntemlerini kullanan programlar arasında AMBER, CHARM, MODEL ve MM gibi programlar sayabiliriz. Birçok farklı moleküller mekanik yöntemler mevcuttur. Her birinde kendine özgü 'güç alanı' karakterize edilir. Bir 'güç alanı' şunlardan oluşmuştur.

i) Molekülü meydana getiren atomların yerleşimi ile bu molekülün potansiyel enerjisinin nasıl değiştiğini tanımlayan eşitlikler verir.

ii) Kendine özgü kimyasal şartlar içinde bir elementin karakteristik özelliğini tanımlar, bir karbon atomuna üç hidrojene bağlı bulunan bir karbon atomundan farklı işlem yapar.

Atom tiplerini, hibritleşmeye, yüke ve atomun bağlı olduğu diğer atomların tipine bağlı olarak oluşturur. Bir veya daha fazla parametre seti bağ uzunluğu, bağ açıları, enerji bileşenleri ile ilişkili eşitliklerde kullanılan kuvvet sabitlerini tayin eder.

Moleküler mekanik hesaplamalar bir molekül sistemindeki elektronlar ile açıkça ilgilenmez. Bunun yerine, çekirdekler arası etkileşimleri göz önüne alan hesaplamaları yapar. Elektronik etkiler parametreler vasıtasıyla 'güç alanı' içine tamamen dahil edilmişlerdir. Bu basitleştirme ve yaklaşım moleküler mekanik hesaplamalarını oldukça hızlı, ucuz ve

hafızadan tasarruflu hale getirir. Ayrıca, binlerce atomdan meydana gelmiş çok büyük sistemleri bu yolla inceleme imkânı da vardır. Enzimler gibi büyük yapıli sistemler için bile tepkime ısısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Bununla beraber bu yöntemlerle elektronik yapıya bağılı olan özellikler ya da elektronik yapı hakkında bilgi edinilememektedir. Bir tepkime sistemi modellenerek bağı oluşumu ya da bağı parçalanmasını içeren işlemler yapılamaz.

### 5.3 Elektronik Yapı Yöntemleri

Bu yöntemlerde klasik fizikten ziyade kuantum mekaniğinin kanunları kullanılır. Kuantum mekaniği, bir molekülün enerjisinin ve enerji ile ilişkili diğler özelliklerinin Schrödinger eşitliğine dayalı çözümleriyle elde edilebileceğini ifade eder (Bingham ve diğlerleri 1975).

#### 5.3.1 Schrödinger Eşitliğı

Kuantum mekaniğı ile bir molekülün enerjisini ve buna bağılı diğler fiziksel özelliklerini tayin etmek için aşağıdaki Schrödinger eşitliğini çözmek gerekir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (6.1)$$

Burada,  $\Psi$  dalga fonksiyonu,  $H$  hamiltoniyen işlemcisi,  $E$  hamiltoniyen işlemcisinin özdeğeriştir. İzole edilmiş bir molekül için tam hamiltoniyen işlemcisi ( $H$ ) çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağılı tüm manyetik moment etkileşimlerini içerir. Bu yüzden Schrödinger eşitliğı birden fazla elektron içeren bir sistem için tam olarak çözülemez. Çözüm için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur.

Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilir;

$$E_T = T_\zeta + T_e + V_{\zeta e} + V_{ee} + V_{\zeta\zeta} \quad (6.2)$$

Burada;

$E_T$  : sistemin toplam enerjisi

$T_\zeta$  : çekirdeğin kinetik enerjisi

$T_e$  : elektronların kinetik enerjisi

$V_{\zeta e}$  : çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisi

$V_{ee}$  : elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisi

$V_{\zeta\zeta}$  : çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi dir.

### 5.3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Protonun kütlesi ( $1.673 \times 10^{-24}$  g) elektronun kütlesinden ( $0.109 \times 10^{-28}$  g) 1840 kat daha fazladır, bu nedenle elektronun hareketi çekirdekten çok daha hızlıdır. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu yaklaşımda çekirdekler arası etkileşim nükleer hamiltoniyene dahil edilir (Roothan, 1951). Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen ( $H_e$ ) olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşimleri göz önüne alır (Lowe 1993). Bu durumda Schrödinger eşitliği şu şekilde yazılabilir;

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (6.3)$$

Ve sistemin toplam enerjisi şöyle ifade edilebilir:

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (6.4)$$

Burada  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,  $E^V$  çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir,  $E^J$  elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi olarak tanımlanır),  $E^{XC} = E^X + E^C$  ise değiş tokuş ( $E^X$ ) ve korelasyon ( $E^C$ ) terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu değiş tokuş (exchange) enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Örneğin Ne atomunun enerjileri şöyledir:  $E_e = -129.4$  au,  $E^T = 129$  au,  $E^V = -312$  au,  $E^J = 66$  au,  $E^X = -12$  au,  $E^C = -0,4$  au dir.

Çekirdek ve elektronların hareketi birbirinden bağımsız varsayılırsa, çok elektronlu sistemin toplam dalga fonksiyonu,  $\Psi$ , elektron ve çekirdek dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir.

$$\Psi = \Psi_e \Psi_\zeta \quad (6.5)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımından doğan hatalar, ilk üç periyottaki atomlar için göz ardı edilebilir ( $Z < 36$ ) ancak dördüncü ve beşinci periyotlar ile geçiş metalleri için önemli hale gelir (Leach 2001).

**Schrödinger eşitliğinin çözümü için**, elektronik yapıya dayalı yöntemler, değişik yaklaşımlarla karakterize edilmek suretiyle günümüzde üç ana bölüme ayrılmaktadır:

1. Yarı Deneysel (Semiempirical) Moleküler Orbital Yöntemleri
2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri
3. Fonksiyonel Yoğunluk Moleküler Orbital Yöntemi

### **5.3.3 Yarı Deneysel (semiempirical) Moleküler Orbital Yöntemleri**

Semiempirical MO yöntemler kuantum mekanik esaslara dayanır. Bu yöntemlerde hesaplamayı basitleştirmek için, deneysel verilerden çıkarılan parametreler mevcuttur. İncelenen kimyasal sistem için uygun mevcut parametrelere bağlı olarak Schrödinger eşitliği yaklaşık olarak çözülür. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılamayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabilmesinin yanı sıra büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir (Foresman vd. 1996).

İncelenen kimyasal sistem için uygun mevcut parametrelere bağlı olarak Schrödinger eşitliği yaklaşık olarak çözülür. Semiempirical MO yöntemlerde hesaplamalar MOPAC, AMPAC, HYPER CHEM ve GAUSSIAN paket programları kullanılarak gerçekleştirilir. Pople ve arkadaşları (1965) tarafından geliştirilen CNDO, Austin Model I adı verilen AM1 yöntemi de Dewar ve arkadaşları (1985) tarafından, MNDO, yönteminden geliştirilmiştir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO' nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır. Son yıllarda MOPAC ve AMPAC gibi çeşitli moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran paket programlar geliştirilmiştir.

Yarı deneysel Moleküler Orbital (MO) yöntemlerinde *ab initio* yöntemlerden farklı olarak, Fock matriksini oluşturan iki elektron integrallerinin büyük bir kısmı ihmal edilir (Hinchliffe, 1997). Bu yöntemler çok büyük moleküllere pratik olarak uygulanabilir. Bu nedenle, büyük sistemler için, genellikle büyük sistemlerde ab initio veya DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) optimizasyonları için başlangıç yapıyı oluşturmada kullanılır. Bir molekülün, moleküler orbitalleri, atomik yükleri ve titreşim modları gibi kalitatif bilgilerini

elde etmekte ve ayrıca konformasyon ve sübstitüent etkilerinde enerjinin öngörülmesinde kullanılabilir (Frisch and Frisch, 1999). Kristal yapıların incelenmesinde deneysel X-Ray yapılarına uyumlu geometriler elde edilmesinde ve yapı-aktivite ilişkilerinin incelenmesinde kullanılabilir (Yenikaya vd. 2005).

Çizelge 5.1: Semi-empirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler.

<b>Kısaltma</b>	<b>Tanım</b>
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Özellikle singlet ve triplet yarılımlarında iyi sonuçlar verir.
MINDO/3	Modified INDO. Olusum ısılarında dogruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüsmeyi ihmal eder
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap. NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle olusum ısıları ve diger moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin model 1. MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir degisiklikle olusturulmustur.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrisasyonudur. En son geliştirilen semiempirik moleküler orbital yöntemlerdendir.
PM5	Parametre metodu 5. en son geliştirilen semiempirik yöntemdir.

### 5.3.3.1 Parametrik Yöntem Numara 3 (PM3)

PM3 yarı-deneysel yöntemi de MNDO üzerine kurulmuş bir yöntemdir. CNDO yönteminden MINDO/3 ve MNDO yöntemine gelişim gerçekleştirilirken, her seferinde daha çok sayıda parametre atomik spektrumları değil, moleküler bilgilere dayandırılmıştır. PM3

yarı deneysel yönteminin Hamiltonyeni AM1 yarı-deneysel yönteminden çok farklı değildir, tek fark J.J. Stewart tarafından kurulan otomatik parametre sürecine sahip olmasıdır. AM1 de ise parametrik değerler kimyasal bilgilere ve önsezilere dayalı olarak kurulur. Sonuç olarak her iki yöntem aynı değerlerde termodinamik ve yapısal özellikleri vermesine ve hatta aynı fonksiyonel formlara sahip olmasına karşın çok farklı parametrik değerlere sahip olabileceği bilinmektedir. MNDO ve AM1 yönteminde sadece, iki elektron bir merkez integralleri atomik spektrumlara bağlı olarak bırakılmıştır. MINDO/3, MNDO ve AM1 yöntemlerinde parametreler elde edilirken belirli bir kimyasal bilginin kullanılmasına dikkat edilmiştir. Parametreler elde edilirken artan hızlilik, optimizasyon işleminin otomatik hale getirilmesindedir.

Son yıllarda parametrelerin optimize edilmesi üzerinde çalışılmış ve yeni bir yöntem elde edilmiştir (Zerner, 1990). Yöntem tüm hesaplanan değerlerin birinci ve ikinci türevlerini kullanır. Bu yeni yöntemin ilk uygulamasında, MNDO yöntemindeki 7 parametre ve iki AM1 tipi Gaussian'a ilave olarak tüm, bir merkez iki elektron integralleri optimize edilmiştir. Elde edilen yönteme MNDO-PM3 adı verilmiştir. Bunun nedeni MNDO yönteminin AM1 yönteminden sonra üçüncü kez parametrize edilmiş olmasıdır. PM3 yönteminde parametreler çok büyük sayıda moleküler bilgi içeren bir referans serisine dayanılarak otomatik bir optimizasyon sonucu elde edilmişlerdir. Bunun sonucunda aynı anda on iki elementin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir (Leach 2001).

### **5.3.4 *ab initio* Moleküler Orbital Yöntemleri**

*Ab initio* Latince kökenli bir kelime olup “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. *Ab initio* yöntemleri kuantum mekaniğine dayanır, bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağlı tüm özellikler hesaplanabilir. Moleküllerin sadece kararlı yapıları değil farklı yapılar arasındaki geçiş halleri veya bir tepkimenin mekanizması modellenebilir. Bu yöntemler MM ve yarı-denel yöntemlerden farklı olarak deneysel parametre kullanmazlar. Buna bağlı olarak hesaplama süreleri moleküler mekanik yöntemlere göre daha fazladır (Hinchliffe 1997).

Bu yöntemler Schrödinger dalga denkleminin çözümüne dayanır. Tek elektronlu Hidrojen atomu için bu denklemi çözmek mümkün ise de çok elektronlu sistemlerde çözüm çok zor olduğundan; Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT) gibi farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Hartree-Fock (HF) modelinde enerji molekül dalga fonksiyonu  $\psi$  ye göre ifade edilir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde (DFT) enerji, elektron yoğunluğu  $\rho$ ' ya göre ifade edilir.

*Ab initio* ve yarı-denel moleköl orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater veya Gaussian tipi orbitalleri kullanırlar. Bir sistemin değişim (varyasyon) yöntemi ile hesaplanması aşağıdaki basamakları içerir;

a-Sistem için bir Hamiltoniyen (H) yazılır,

b- Deęişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu ( $\Psi$ ) seçilir,

c- Enerjinin minimuma ulaşması sağlanır. ( Atkins 1998 )

## 6. MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI

### 6.1 Gaussian 09

Bu çalışmada Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Gauss 09 programlarının Gauss serisinin son ürünüdür. Bu elektronik yapı modelleme için state-of-the-art yetenekleri sağlar. Gauss 09 bilgisayar sistemleri geniş bir yelpazede için lisanslanmıştır. Gaussian 09W Moleküler mekanik, yarı-denel ve *ab initio* yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir.

Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir.

Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına sağlar. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir ( Frisch M. J. ve diğerleri 2003 ).

#### 6.1.2 Gauss View 5.0.8

Gauss View 5.0.8 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian çıktılarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzdür. Gauss view molekülleri görsel hale getirir onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar.

Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar.

Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememizi sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir ( Foresman B. J. ve diğerler 1996 ).

### 6.2 Hartree-Fock metodu

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerin ve *ab initio* yöntemlerin bir çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından



ortaya atılmış ve daha sonradan V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins ve Friedman 1997).

Bazı geçiş yapılarını, kararlı moleküllerin yapılarını ve titreşim frekanslarını hesaplamada oldukça iyi olan bir metottur. Hartree-Fock teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin ortalaması kadar enerjili, küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşımla Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür.

Bu teorisinin en önemli problemi, moleküler bir sistem içindeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz oluşudur. Elektron korelasyonu, elektronların birbiriyle etkileşmesinden gelen enerji katkıları olarak tanımlanır. HF dalga fonksiyonu, elektron korelasyonunu antisimetri nedeniyle kısmen göz önüne alır. SCF (self consistent field) metodunda elektronların, diğer elektronların ortalama bir potansiyeli içinde hareket ettiği kabul edilir ve bir elektronun anlık konumu bir komşu elektronun varlığından etkilenmez.

Gerçekte HF enerjisi, en düşük enerji ya da en doğru enerji değildir. Sistemin non-rölativistik enerjisi (deneysel enerji) ile HF enerjisi arasındaki fark korelasyon enerjisi olarak tanımlanır. Elektron korelasyonun ihmal edilmesi bu teoriyi bazı amaçlar için uygunsuz yapar. Örneğin, korelasyonun ihmal edildiği bir hesaplama, H<sub>2</sub> tamamıyla ayrılmış olsa da, H<sub>2</sub> molekülündeki elektronların her iki çekirdek etrafında eşit zaman geçirdiğini varsayar.

Denge yapıları için HF geometrileri ve enerjileri genellikle deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Dengedeki türlerle ilgilenildiğinde korelasyon etkileri çok önemli değildir. Fakat yine de kantitatif sonuçlar gerektiğinde elektron korelasyon etkilerini göz önünde bulundurmak gerekir. Elektron korelasyon metodları post-SCF (varyasyon teorisi) metodları olarak adlandırılır. Çünkü onlar, temel HF modeline korelasyon düzeltmeleri ekler.

Hartree-Fock metodu, N elektronun ortalama potansiyelinde elektronun enerji seviyeleri hesabıdır. Matematiksel olarak ifadesi, elektronların dalga fonksiyonu, N elektronun tek elektron fonksiyonlarının çarpımı olarak alınmasıdır.

N elektronlu bir sistem için Hamiltonyenin genel formu:

$$H = \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \dots + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right)$$

(6.1)

Burada elektronlar 1,2,3,..., çekirdekler A,B,C,... olarak işaretlenmiştir.

Enerji ifadesini, sistemin toplam elektronik enerjisine etki eden üç tip etkileşimin genel bir formu şeklinde yazmak daha uygun olacaktır. Bunlardan ilki, çekirdek alanında hareket eden her bir elektronun potansiyel enerjisi vardır. Enerjiye ikinci katkı, elektron çiftleri arasındaki elektrostatik itmelerden gelir. Bu etkileşimler, elektron-elektron arasındaki uzaklığa bağlıdır. Enerjiye üçüncü katkı ise değiş tokuş etkileşimidir.

### 6.3 Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)

DFT, 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilen bir yöntemdir. Bu teori kuantum mekaniğinde Slater' in çalışmalarına göre geliştirilmiştir. Bu yöntem elektron yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modellemektedir. DFT yöntemleri çok elektronlu dalga fonksiyonu  $\psi (r_1,r_2,\dots)$ , yerine elektron yoğunluğunu  $\rho ( r )$  kullanır. Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi'nin en önemli noktası korelasyon faktörlerini devreye katmasıdır. Hartree – Fock' dan farklı olarak, korelasyon faktörünü eklemek çok büyük bir hesabı gerektirir. Fakat bu değişim katkısını tam olarak hesaplamak için bu teori gereklidir. Bu durumda en uygun tercih Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi ile bölgesel yoğunluk yaklaşımı yöntemini hibritleyerek korelasyon faktörünü hesaplamak ve bu enerjiyi Hartree – Fock enerjisine eklemektir.

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri (kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde) Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi,

$$H\psi = E\psi \quad (6.2)$$

Eşitliği ile verilir. Burada  $H$  moleküldeki etkileşimleri tanımlayan bir operatör,  $\psi$  moleküler dalga fonksiyonu,  $E$  ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjileridir.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (6.3) \text{ formülü ile ifade edilebilir.}$$

Burada  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjisini,  $E^V$  çekirdek - elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisini,  $E^J$  elektron - elektron

itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi olarak da tanımlanır),  $E^{XC} = E^X + E^C$  ise değiş tokuş ( $E^X$ ) ve korelasyon ( $E^C$ ) terimidir ve elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjinin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri:

$E_e=129.4, E^T=129, E^V=312, E^J=66, E^X=-12, E^C=-0.4$  atomik birim (Hartree) dir.

(1hartree(H) = 27.192 eV dur).

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\psi'$  ye bağlı ise bu Hartree-Fock metodu olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz demiştik. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$  'ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir. Yani yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)' nin temel dayanak noktası; Elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade etmesidir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde ( DFT ) sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı şu şekildedir:

1. Elektron yoğunluğu,  $\rho = \rho(r)$ , herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu.
2. Tek düze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzenli dağılmış  $n$  tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modelinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının,  $V$  hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $\rho = n/V$  ile verildiği sistemde  $n, V \rightarrow \infty$  olduğu varsayımı yapılmıştır, yani  $\rho$  sabit kabul edilmiştir.

3. Fonksiyonel: bağımsız  $x$  değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve  $F[ ]$  ile gösterilir. Fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır. Örneğin Coulomb fonksiyoneli yerine Coulomb fonksiyonu veya Coulomb enerjisi ifadeleri kullanılacaktır  $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$  ile verilen ve bizim bu çalışmamızda kullandığımız enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı olarak inceleyeceğiz:

### 6.3.1. Lee -Yang-Parr korelasyon fonksiyonu

Lee-Yang-Parr 1988 yılında korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetti. Bu ifade 1989 yılında Miehlich ve arkadaşlarınca daha sade ve hesaplama zamanını azaltacak şekilde sadeleştirildi. LYP korelasyon enerjisinin Miehlich formu şu şekildedir;

$$E_c^{LYP} = -a \int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho}$$

$$-ab \int w \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[ \begin{array}{l} \left[ 2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left( \frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right] \\ - \frac{\delta - 11}{9} \left( \frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \\ - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \end{array} \right] \right\}$$

$$w = \frac{\exp(-c\rho_r^{-1/3})}{1+g\rho_r^{-1/3}} \rho_r^{-11/3}, \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1+g\rho_r^{-1/3}}, C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

(6.4)

LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir.

a=0,04918    b=0,132    c=0,2533    g=0,349 ile verilmektedir.

### 6.3.2 B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması diğer yandan kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi; saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi sebebiyle tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her

ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları neticesinde karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. büyüklükleri saf modellere nazaran daha iyi hesaplamaktır.

Bir hibrit model ile bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli önermiştir;

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (6.5)$$

Burada c' ler sabitlerdir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli( B3LYP)' dir. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (6.6)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0$  ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (6.7)$$

Eşitliği ile ifade edilir.

Burada en önemli nokta, değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonlar ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir.

### 6.3.3 Temel Setler ve 6-31-G(d) Temel Seti

Orbitallerin matematiksel tanımına temel set olarak tanımlanır. Bir moleküler orbital; moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir.  $\psi_i$  orbitali ile  $\phi_\mu$  atomik orbitalleri arasındaki bağıntısı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad \text{eşitliği ile ifade edilir. (6.8)}$$

Burada  $C_{\mu i}$  moleküler orbital katsayıları olarak tanımlanmıştır.  $\phi_{\mu}$  atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırabiliriz. Temel fonksiyonlar (basis functions),

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (6.9)$$

Gaussian-tipi atomik fonksiyonlar şeklinde belirtilebilir. Burada  $a$ , fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit;  $c$  ise  $\alpha$ ,  $l$ ,  $m$  ve  $n$  ye bağlı bir sabittir.

6 'nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını gösterir.

31 valans elektronlarını belirtir. (d) ise d orbitallerinin dikkate alındığını bekirtir.

## 7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında başlangıçtaki maddeden çok daha zararlı olan ara ürünler meydana gelebilir. Bunların başında poliaromatik maddeler gelmektedir. Bu nedenle, fotokatalitik bir degradasyon reaksiyonu deneysel olarak gerçekleştirilmeden önce birincil ara ürünlerin neler olduğunun bilinmesi gerekir. Bu bilgiyi en güvenilir ve en doğru biçimde kuantum mekaniksel yöntemlerle yapılan hesaplamalar vermektedir. Bu nedenle, oluşan ürün aynı olduğundan piridin ve hidroksi türevlerinin fotokatalitik degradasyon reaksiyonu bu maddelerin OH radikali ile doğrudan reaksiyonuna dayandırılmıştır.

Bu amaçla çalışmada, piridin ve piridin türevlerinin OH radikali ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. İlk önce piridin molekülü ile hidroksil radikalinin orto, meta ve para konumunda gaz fazı reaksiyonları modellenmiştir. Literatürde mevcut bulunan deneysel bulgular OH radikallerinin doymuş hidrokarbonlar ile moleküllerden hidrojen atomu koparılması, doymamış hidrokarbonlarla ve aromatik yapıdaki maddelerle OH katılması reaksiyonlarını meydana getirdiğini göstermektedir (Atkinson 1985). Bu amaçla incelenen tüm reaksiyonlar için olası reaksiyon yolları belirlenmiş, her reaksiyon yolu için reaktan, ürün, geçiş konumu komplekslerinin yarı deneysel yöntem olan PM3 yöntemi ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiştir. Bu çalışmada, bu yöntemin seçilmesinin nedeni, fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının ürün dağılımlarının en kısa ve en kolay biçimde bulunmasını sağlayan bir model olmasıdır. Daha sonra kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak her reaksiyonun ayrı ayrı gaz fazında hız sabiti ve aktivasyon enerjileri; su fazında aktivasyon enerjileri Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar birbirleri ile kıyaslanarak her molekül için en olası reaksiyon yolu ve OH radikali ile yaptığı reaksiyonun ürün dağılımı belirlenmiştir.

### 7.1 Kuramsal Çalışmalar

#### 7.1.1 Moleküler orbital hesapları

Yarı deneysel yöntemler ilgilenilen molekül için çok sayıda deneysel veri kullanır. AM1, PM3, MINDO, MINDO/d yöntemleri bu çalışmada kullandığımız yarı deneysel yöntemlerdir. *Ab-initio* yöntemler ise moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerin aksine

ilgilenilen molekül için temel fiziksel sabitler (ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi,...vb) hariç deneysel veri kullanmaz (Bahat 2000).

### 7.1.2 Geçiş konumu teorisi

Bu çalışmada incelenen reaksiyonların hız sabitleri Geçiş Konumu Teorisi ile bulunmuştur. Bu teori istatistik mekanik yöntemlere dayanan bir kinetik teoridir. Bu teori ilk olarak 1935 yılında Eyring tarafından öne sürülmüş ve daha sonraları geliştirilmiştir (Moore 1983). Geçiş Konumu Teorisi, bir reaksiyondaki reaktanlar ile geçiş konumu kompleksi arasında bir denge var olduğu prensibine dayanır.



reaksiyonu için bu dengeye ait olan denge sabiti;

$$K_{\ddagger} = \frac{C^{\ddagger}}{C_A \cdot C_B} \quad (7.2)$$

Geçiş Konumu Teorisine göre, geçiş konumu kompleksinin, enerjisinin yoğun olarak biriktiği özel bir titreşim hareketi vardır. Ürünler bu hareketten dolayı geçiş konumu kompleksinin ayrışması sonucu meydana gelirler (Laidler ve Meiser 1982). Bu özel titreşim hareketinin frekansı  $\nu$  ise reaksiyon ürünlerinin oluşum hızı ise;

$$Hız = \nu \cdot C^{\ddagger} \quad (7.3)$$

şeklinde yazılabilir. (7.2) eşitliğinden geçiş konumu kompleksinin konsantrasyonu;

$$C^{\ddagger} = K_{\ddagger} C_A C_B \quad (7.4)$$

olarak yazılabilir ve (7.5) eşitliğinde yerine konur ise ürünlerin oluşum hızı;

$$Hız = \nu \cdot K_{\ddagger} \cdot C_A \cdot C_B \quad (7.5)$$

şeklinde yazılır. Öte yandan, reaksiyon denklemi;





olarak yazıldığında reaksiyon hızı;

$$\text{Hız} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (7.7)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte, k reaksiyon hız sabitini göstermektedir. (7.5) ve (7.7) eşitliklerinin karşılaştırılması ile;

$$k = \sqrt{K^\ddagger} \quad (7.8)$$

olarak bulunur.

Bu eşitliğe göre reaksiyon hızının bulunabilmesi için öncelikle denge sabitinin hesaplanması gereklidir. Denge sabiti istatistik mekanik yöntemlere göre partiyon fonksiyonlarının kullanımı ile hesaplanır (Levine 1983). (8.4) eşitliğindeki  $K^\ddagger$  denge sabitini partiyon fonksiyonları cinsinden yazarsak;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q'_A \cdot q'_B} \quad (7.9)$$

olduğu görülür.

Bu eşitlikte  $q'_A$ ,  $q'_B$  ve  $q^\ddagger$  sırasıyla A, B reaktanlarının ve geçiş konumu komplekslerinin birim hacimdeki moleküler partiyon fonksiyonlarıdır. Moleküler partiyon fonksiyonu;

$$q' = q \cdot e^{-E_0 / RT} \quad (7.10)$$

eşitliği ile tanımlanır.

Bu eşitlikte,  $E_0$  sıfır noktası enerjisini, q ise sıfır noktası enerjisine göre moleküler partiyon fonksiyonunu göstermektedir. (7.10) eşitliği, (7.8) eşitliğinde yerine konulursa denge sabiti;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (7.11)$$

olarak elde edilir.

$E_a$ , aktivasyon enerjisini, geçiş konumu kompleksi ile reaktanların sıfır noktası enerjileri arasındaki farkı göstermektedir. Partisyon fonksiyonları moleküler hareketlere göre çarpanlara ayrılırlar. Buna göre geçiş konumu kompleksinin partisyon fonksiyonu;

$$q^\ddagger = q_{tit} \cdot q^\ddagger \quad (7.12)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte;

$q_{tit}$  : Geçiş konumu kompleksindeki özel titreşim hareketine ait olan partisyon fonksiyonunu.

$q^\ddagger$  : Geçiş konumu kompleksinin  $q_{tit}$  hareketi dışında kalan diğer tüm hareketlerini gösteren partisyon fonksiyonunu göstermektedir.

Özel titreşim hareketinin frekansı  $\nu$  olduğuna göre,

$$q_{tit} = \frac{k_B \cdot T}{h \cdot \nu} \cdot e^{-h\nu / 2k_B T} \quad (7.13)$$

olarak yazılabilir.

Bu eşitlikte  $h$  Planck sabitini,  $k_B$  ise Boltzmann sabitini göstermektedir.  $\nu$  çok küçük olduğunda  $h\nu / k_B T \ll 1$ 'dir. Bu durumda eksponansiyel terim bire indirgendiğinden,

$$q_{tit} = \frac{k_B T}{h \nu} \quad (7.14)$$

olur ve (7.12) eşitliği

$$q^\ddagger = \frac{k_B \cdot T}{h \cdot \nu} \cdot q^\ddagger \quad (7.15)$$

halini alır.  $q^\ddagger$ 'ın bu karşılığının kullanılması ile,

$$K^\ddagger = \frac{k_B \cdot T}{h \cdot \nu} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (7.16)$$

olduğu elde edilir. ;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (7.17)$$

olarak tanımlanırsa,

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \quad (7.18)$$

olduğu bulunur.

Bu eşitlik Eyring eşitliği olarak bilinir (Alberty ve Silbey 1992). Denge sabiti  $K^\ddagger$ , reaktanların ve aktifleşmiş kompleksin partisyon fonksiyonları yardımıyla hesaplanır. (4.17) eşitliği (4.18) eşitliğinde yerine konulursa,

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (7.19)$$

olduğu görülür. (7.19) eşitliği kullanılarak hız sabiti hesaplayabilmek için öncelikle aktifleşmiş kompleksin partisyon fonksiyonunun hesaplanması gereklidir.

Bu hesabın yapılabilmesi için de kompleksin geometrisinin ve eylemsizlik momentlerinin bilinmesi gereklidir. Titreşim frekanslarının hesaplanması ise sadece kuantum mekaniksel yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Ayrıca hız sabitinin bulunabilmesi için  $E_a$ 'nın bilinmesi gerekmektedir. Aktivasyon enerjisi de titreşim frekansları gibi ancak kuantum mekaniksel olarak hesaplanabilir (Castellan 1983).

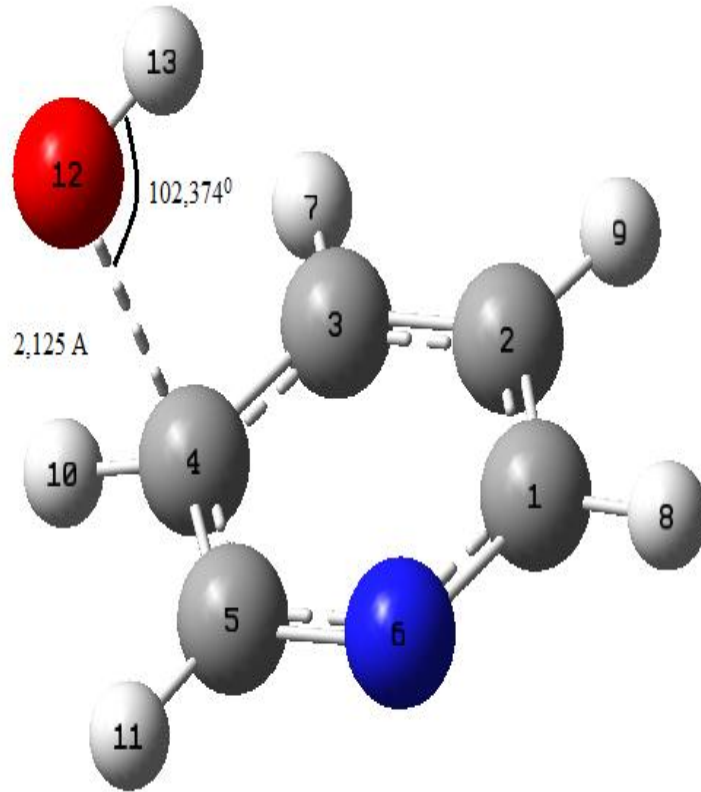
## 8. HESAPLAMALAR VE SONUÇ

Bu çalışmada piridin ve hidroksi türevlerinin OH radikali ile yapmış oldukları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Kinetik hesaplamaları yapabilmek için kuantum mekaniksel çalışmalarda aynen deneysel bir kinetik çalışmada olduğu gibi önce reaktan molekülleri hazırlanır. Bu hazırlık aşaması deneysel çalışmalarda bir saflaştırma işlemidir. Teorik çalışmalarda ise moleküllerin kuantum mekaniksel moleküler orbital hesapları yapılarak en düşük enerjili konumlarının bulunması işlemidir. Biz bu çalışmamızda piridin'in olası reaksiyon yollarını, fiziksel özelliğini ve yapısal parametrelerini gaz ve su fazında Gaussian09 Programını kullanarak yarı ampirik PM3 yöntemi ile hesaplandı. Reaksiyon ürünleri için moleküler orbital hesapları yapıldı ve ürün moleküllerinin en düşük enerjili yapıları bulundu. Daha sonra reaktanlar ve ürünler için elde edilen parametreler kullanılarak geçiş konumu kompleksinin geometrik yapısı ve enerjisi aynı yöntem ile hesaplandı.

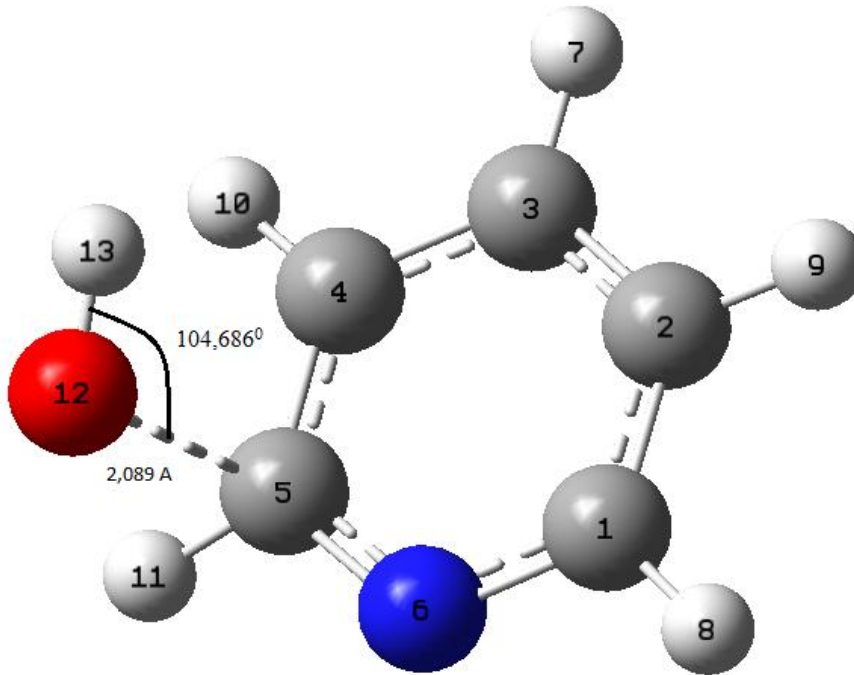
Bu çalışmada incelenen piridin ve türevleri + ·OH radikali reaksiyonlarındaki tüm geçiş konumu kompleksleri moleküler orbital hesaplamaları yapıldıktan sonra Geçiş Konumu Teorisi kullanılarak her reaksiyonun hız sabiti ve aktivasyon enerjisi –yarı ampirik PM3 ve su fazında COSMO yöntemleri ile hesaplanmıştır.

Her geçiş konumu kompleksi için yarı ampirik PM3 ve su fazında COSMO yöntemleri kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış ve optimum özellikleri saptanmıştır. Hesaplama sonuçlarına göre çizilmiş olan geometrik yapılar Şekil 8.1-12 de sunulmuştur.

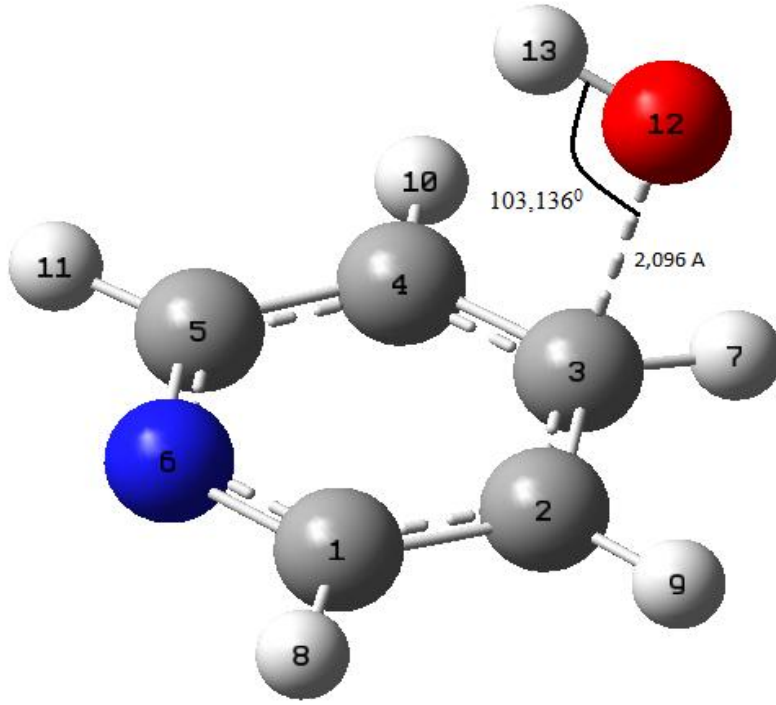
Elde edilen PM3 ve COSMO sonuçlarına göre, tüm geçiş konumu komplekslerinde geometrik yapı değişikliklerinin reaksiyon merkezi olan atom etrafında yoğunlaştığı görülmektedir. OH grubunun bağlı olduğu karbon atomundan çıkan C-C bağlarının reaktana göre piridin kompleksleri için ortalama  $0.02 \text{ \AA}$  uzadıkları görülmektedir. Piridin + ·OH reaksiyonunda meydana gelen *orto*, *meta* ve *para* komplekslerinde oluşmakta olan C-O bağ uzunluğu en uzun  $2,125 \text{ \AA}$ , *para* da ise daha kısa  $2,096 \text{ \AA}$  en kısa da *orto* da  $2,089 \text{ \AA}$  dır. Sonuçlar Şekil 8.1-3 de sunulmuştur.



Şekil 8.1 : m-hidroksipiridin



Şekil 8.2 : o-hidroksipiridin



Şekil 8.3: p-hidroksipiridin

Çizelge 8.1 deki değerler incelendiğinde Piridin için *orto* katılması en olası reaksiyon yoludur. Bu reaksiyon yollarında oluşan geçiş konumu komplekslerinin oluşum ısıları ve enerjileri en düşüktür. Su fazında ise en olası reaksiyon yolu *para* katılmasıdır.

En hızlı gerçekleşen reaksiyon yolu Piridin için *meta* katılmasıdır.

Çizelge 8.1: Piridin molekülünün aktivasyon enerjileri  $E_a$ , ve hız sabitleri.

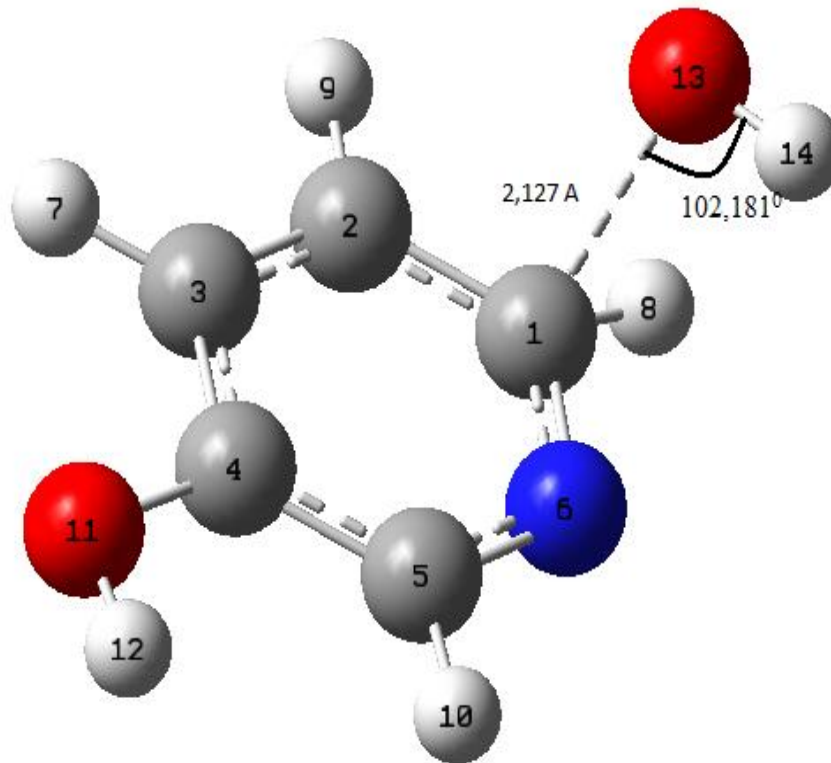
	<b>m-katılma</b>	<b>o-katılma</b>	<b>p-katılma</b>
<b>Gaz Fazı</b>			
$E_a$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	4,755	6,321	5,131
$k$ ( cm <sup>3</sup> molekül <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$5,472 \times 10^3$	$3,154 \times 10^2$	$2,608 \times 10^3$
<b>Su Fazı</b>			
$E_a$ (cal.mol <sup>-1</sup> )	7,307	64,649	70,691

Çizelge 8.2 Mulliken yüklerini incelediğimizde azot atomunun meta katılmasında daha elektronegatif olduğunu görmekteyiz.

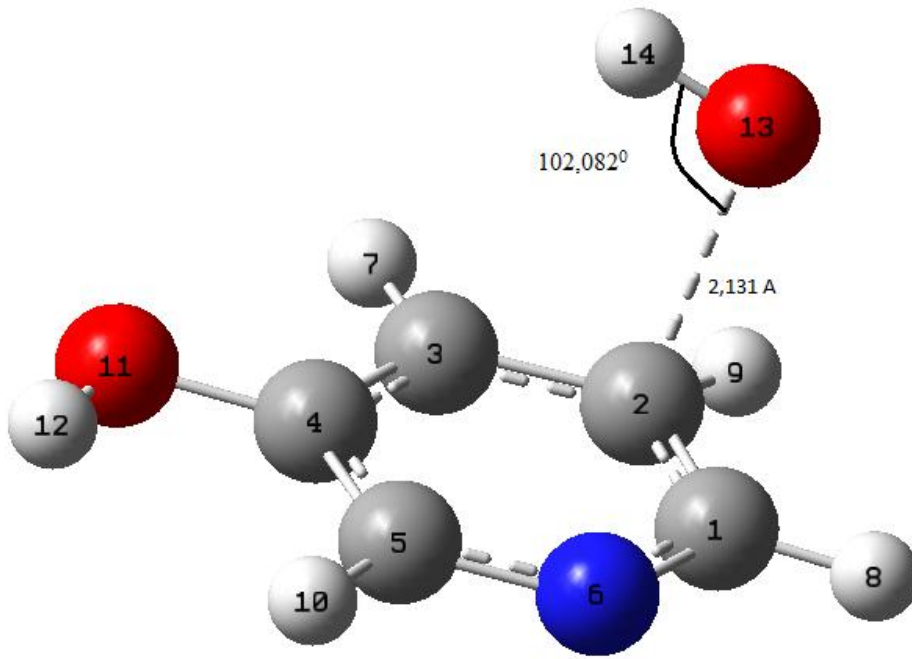
Çizelge 8.3 : Mulliken Yükleri

	m-katılma	o-katılma	p-katılma
<b>N atomu</b>	-0.310460	-0.255934	-0.253579
<b>O atomu</b>	-0.077593	-0.073442	-0.077788

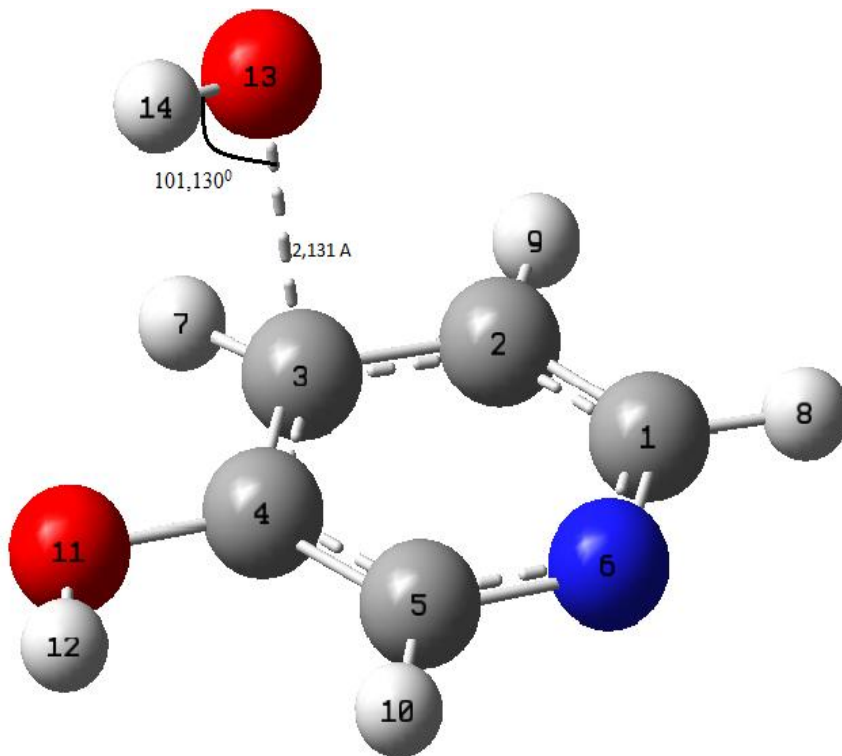
3-hidroksipiridin + 'OH reaksiyonunda meydana gelen *orto*, *meta* ve *para* komplekslerinde oluşmakta olan C-O bağ uzunluğu en uzun *meta* ve *para* da 2,131 Å , en kısa da *orto* da 2,127 Å dur. Sonuçlar Şekil 8.4-6 da sunulmuştur.



Şekil 8.4: 1,4-dihidroksipiridin TS (PM3)



Şekil 8.5: 2,4-dihidroksipiridin TS (PM3)



Şekil 8.6: 3,4-dihidroksipiridin TS (PM3)



Çizelge 8.3 deki değerler incelendiğinde 3-hidroksipiridin için *orto* katılması en olası reaksiyon yoludur. Bu reaksiyon yollarında oluşan geçiş konumu komplekslerinin oluşum ısıları ve enerjileri en düşüktür. Su fazında ise en olası reaksiyon yolu *meta* katılmasıdır.

En hızlı gerçekleşen reaksiyon yolu *meta* katılmasıdır.

Çizelge 8.3: 3-hidroksipiridin molekülünün aktivasyon enerjileri  $E_a$ , ve hız sabitleri.

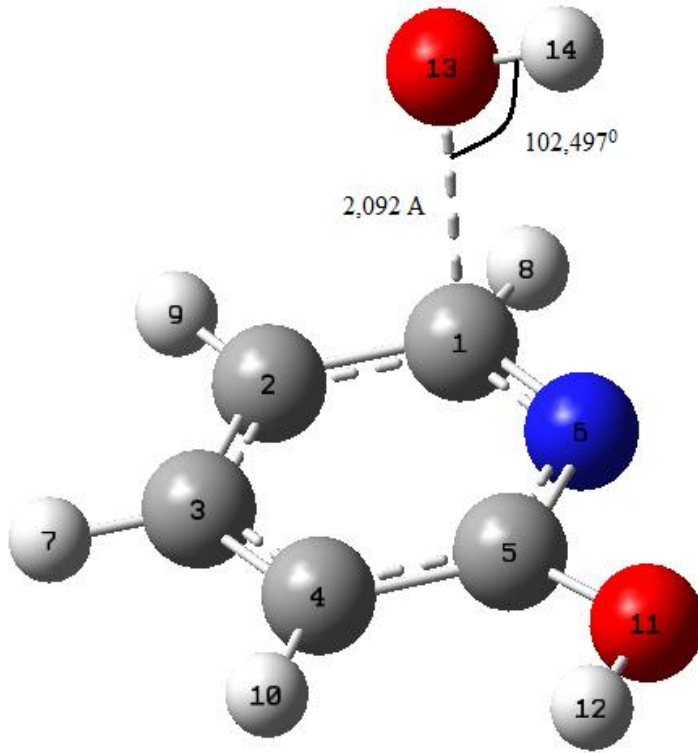
	<i>1,4-dihidroksipiridin</i> ( <i>orto</i> )	<i>2,4-dihidroksipiridin</i> ( <i>meta</i> )	<i>3,4-dihidroksipiridin</i> ( <i>para</i> )
<b>Gaz Fazı</b>			
$E_a$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	2,344	2,159	2,164
$k$ ( cm <sup>3</sup> molekül <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1,994 x 10 <sup>5</sup>	4,034 x 10 <sup>5</sup>	3,391 x 10 <sup>5</sup>
<b>Su Fazı</b>			
$E_a$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	2,946	5,110	2,628

Çizelge 8.4 de Mulliken yüklerini incelediğimizde azot atomunun *meta* katılmasında daha elektronegatif olduğunu görmekteyiz.

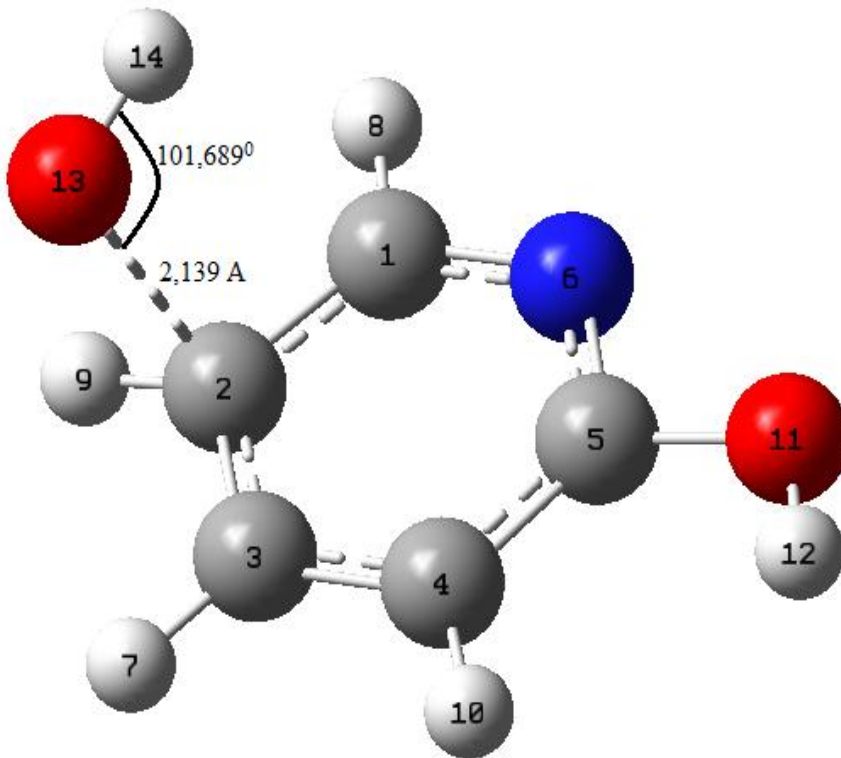
Çizelge 8.4 : Mulliken Yükleri

	<i>1,4-</i> <i>dihidroksipiridin</i>	<i>2,4-</i> <i>dihidroksipiridin</i>	<i>3,4-</i> <i>dihidroksipiridin</i>
<b>N atomu</b>	-0.130624	-0.195264	-0.154795
<b>O atomu</b>	-0.066626	-0.083728	-0.072576

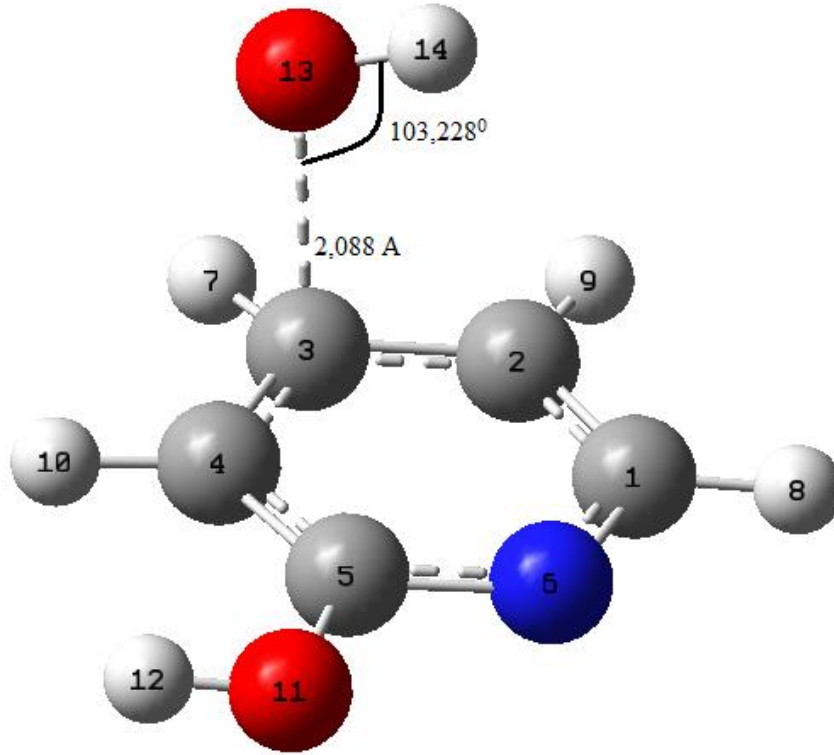
*2-hidroksipiridin* + ·OH reaksiyonunda meydana gelen komplekslerinde oluşmakta olan C-O bağ uzunluğu *4,5-dihidroksipiridin* 2,163 Å<sup>o</sup> , *2,5-dihidroksipiridin* de 2,163 Å<sup>o</sup> , *1,5-dihidroksipiridin* 2,092 Å<sup>o</sup> en kısa *3,5-dihidroksipiridin* 2,088 Å<sup>o</sup> dur. Sonuçlar Şekil 8.7-10 da sunulmuştur.



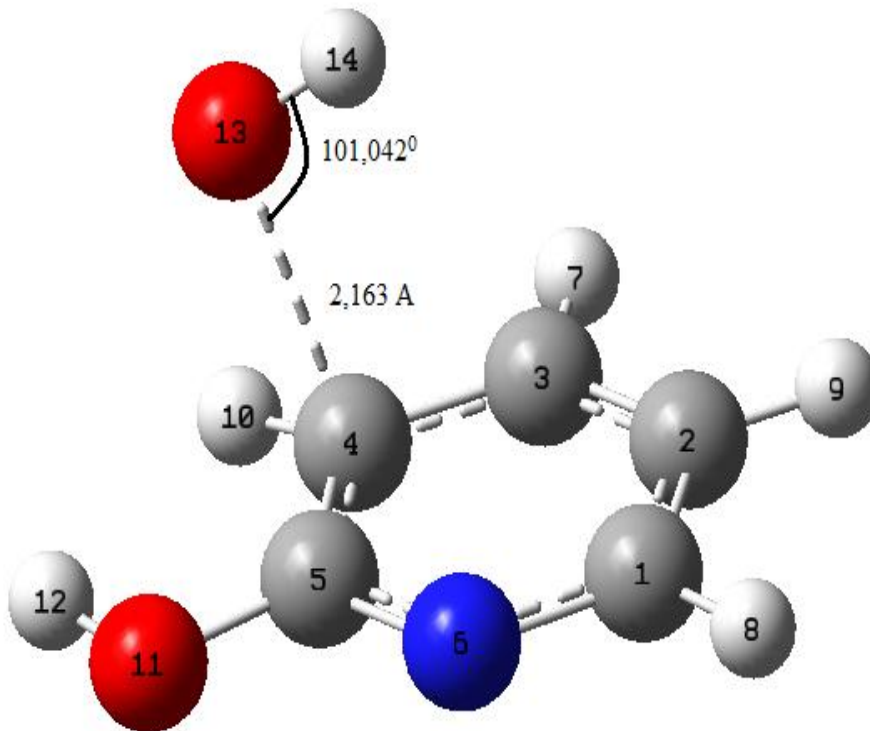
Şekil 8.7: 1,5 – dihidropiridin TS (PM3)



Şekil 8.8: 2,5 – dihidropiridin TS (PM3)



Şekil 8.9: 3,5 – dihidroksipiridin TS (PM3)



Şekil 8.10: 4,5 – dihidroksipiridin TS (PM3)

Çizelge 8.5 deki değerler incelendiğinde 2-*hidroksipiridin* için 1,5-*dihidroksipiridin* katılması en olası reaksiyon yoludur. Bu reaksiyon yollarında oluşan geçiş konumu komplekslerinin oluşum ısıları ve enerjileri en düşüktür. Su fazında ise en olası reaksiyon yolu 1,5-*dihidroksipiridin* katılmasıdır.

En hızlı gerçekleşen reaksiyon yolu 4,5-*dihidroksipiridin* katılmasıdır.

Çizelge 8.5: 2-*hidroksipiridin* molekülünün aktivasyon enerjileri  $E_a$ , ve hız sabitleri.

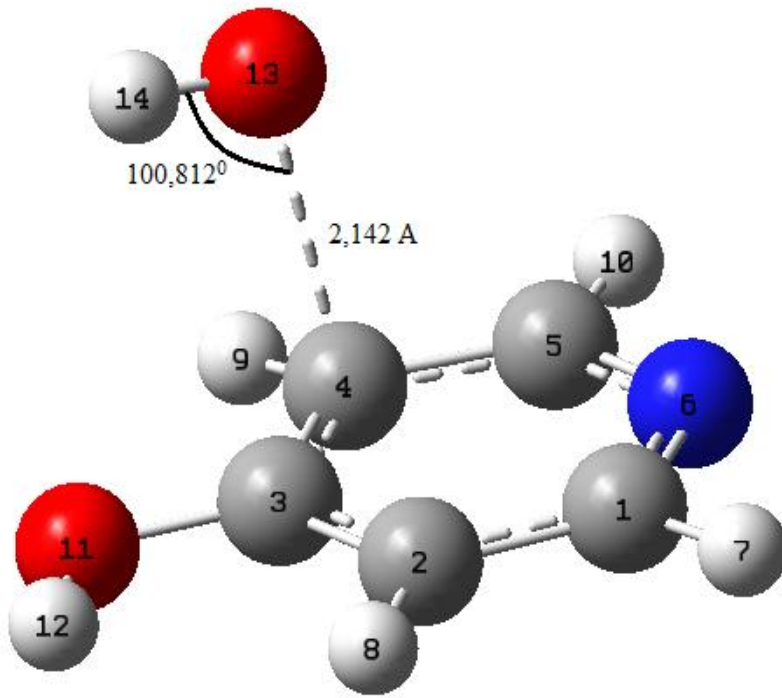
	1,5- <i>dihidroksipiridin</i>	2,5- <i>dihidroksipiridin</i>	3,5- <i>dihidroksipiridin</i>	4,5- <i>dihidroksipiridin</i>
<b>Gaz Fazı</b>				
$E_a$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	2,687	1,487	2,415	0,866
$k$ ( cm <sup>3</sup> molekül <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	9,940 x 10 <sup>4</sup>	1,093 x 10 <sup>6</sup>	2,238 x 10 <sup>5</sup>	4,524 x 10 <sup>6</sup>
<b>Su Fazı</b>				
$E_a$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	6,993	3,158	64,811	3,058

Çizelge 8.6 da Mulliken yüklerini incelediğimizde azot atomunun 2,5-*dihidroksipiridin* katılmasında daha elektronegatif olduğunu görmekteyiz.

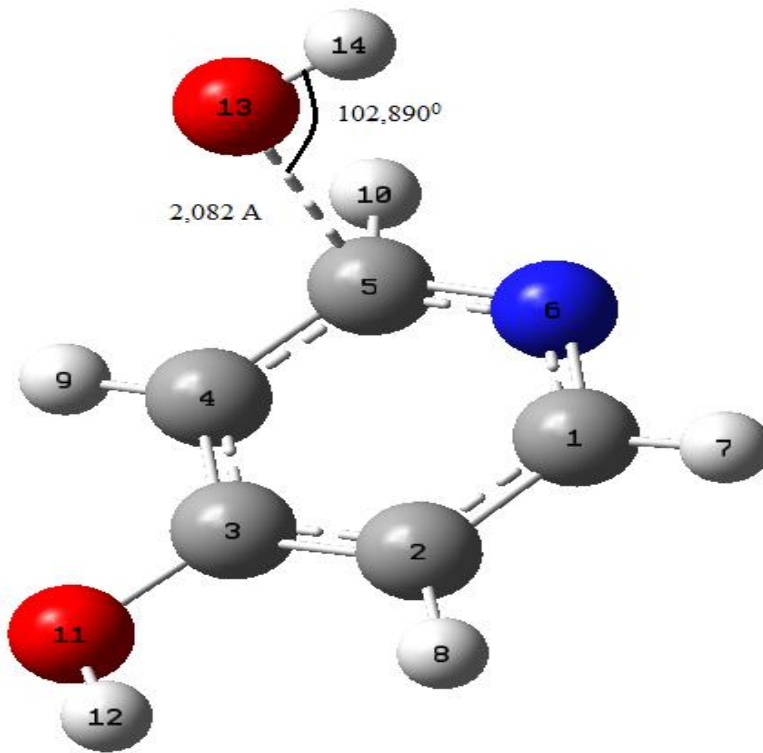
Çizelge 8.6 : Mulliken Yükleri

	1,5- <i>dihidroksipiridin</i>	2,5- <i>dihidroksipiridin</i>	3,5- <i>dihidroksipiridin</i>	4,5- <i>dihidroksipiridin</i>
<b>N atomu</b>	-0.329189	-0.430530	-0.322959	-0.417687
<b>O atomu</b>	-0.069016	-0.073360	-0.078405	-0.072561

4-*hidroksipiridin* + <sup>•</sup>OH reaksiyonunda meydana gelen komplekslerinde oluşmakta olan C-O bağ uzunluğu *orto* katılmasında 2,142 Å<sup>o</sup>, en kısa *meta* katılmasında 2,082 Å<sup>o</sup> dur. Sonuçlar Şekil 8.11-12 de sunulmuştur.



Şekil 8.11: 3,4 – dihidroksipiridin TS (PM3)



Şekil 8.12: 3,5 – dihidroksipiridin TS (PM3)

Çizelge 8.7 deki değerler incelendiğinde 4-*hidroksipiridin* için *meta* katılması en olası reaksiyon yoludur. Bu reaksiyon yollarında oluşan geçiş konumu komplekslerinin oluşum ısıları ve enerjileri en düşüktür. Su fazında ise en olası reaksiyon yolu *meta* katılmasıdır.

En hızlı gerçekleşen reaksiyon yolu *orto* katılmasıdır.

Çizelge 8.7: 4-*hidroksipiridin* molekülünün aktivasyon enerjileri  $E_a$ , ve hız sabitleri.

	<i>1,4-</i> <i>dihidroksipiridin</i> ( <i>orto</i> )	<i>2,4-</i> <i>dihidroksipiridin</i> ( <i>meta</i> )
<b>Gaz Fazı</b>		
$E_a$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	1,596	2,835
$k$ (cm <sup>3</sup> molekül <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	8,575 x 10 <sup>5</sup>	8,257 x 10 <sup>4</sup>
<b>Su Fazı</b>		
$E_a$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	3,825	6,500

Çizelge 8.8 de Mulliken yüklerini incelediğimizde azot atomunun *orto* katılmasında daha elektronegatif olduğunu görmekteyiz.

Çizelge 8.8 : Mulliken Yükleri

	<i>3,4-dihidroksipiridin</i>	<i>3,5-dihidroksipiridin</i>
<b>N atomu</b>	-0.441242	-0.347854
<b>O atomu</b>	-0.069093	-0.065582

Sonuç olarak:

1) En olası reaksiyon yolu piridin için *orto* katılması, 2-*hidroksipiridin* için 1,5-*dihidroksipiridin* katılması, 3-*hidroksipiridin* için *orto* katılması ve 4-*hidroksipiridin* için *meta* katılmasıdır.

2) En hızlı gerçekleşen reaksiyon yolu piridin molekülü için *meta* katılması, 2-*hidroksipiridin* için 4,5-*dihidroksipiridin* katılması, 3-*hidroksipiridin* için *meta* katılması ve 4-*hidroksipiridin* için *orto* katılmasıdır.

## 9. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry ToxFAQs, U.S. Public Health Service. Toxicological Profile for Pyridine, September 1995.
- Albert, A., and Katritzky, A.R., 1963, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York, 1, 69.
- Anonim, 1998, “Advanced Photochemical Oxidation Process”, Handbook, US. EPA, Washington, DC. s.1-1.
- Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., Karademir, S.E., Altun, M., 2005, Total antioxidant capacity assay of human serum using copper(II)- neocuproine as chromogenic oxidant: The Cuprac method, *Free Radical Research*, 39: 949-961.
- Aruoma, O.I., Halliwell, B., 1988, The iron-binding and hydroxyl radical scavenging actions of anti-inflammatory drugs, *Xenobiotica*, 18, 459- 470.
- Atkinson, R., 1997., *Gas - Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes.*, J. Phys. Ref. Data, 26 (2), s. 215-290.
- Atkinson, R., 2000., *Atmospheric Chemistry of Vocs and Nox.*, Atmospheric Environment., 34, s. 2063-2101.
- Atkinson, R., 2003., *Knetics of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Alkanes and Cycloalkanes.*, Atmos. Chem. Phys., 3, s. 2233-2307.
- Backe A. D, 1993. J. Chem. Phys., 98: 5648
- Badger, G.M., 1961, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Academic Press.
- Bagley et. al., 2001, *Synlett*, 1149-1151.
- Baird, C., 2000, “Environmental Chemistry”, W.H.Freeman and Company, New York.
- Baker, J.M. (ed.): *Marine Ecology and Oil Pollution*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
- Bozyiğit R., Karaaslan T., Ankara, 1998
- Buxton, V.G., Greenstock, L.C., Helman, P.W., ROSS, B.A., 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrate electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 513-886.
- Erik Klein , Vladimir Lukes, 2006. Study of gas - phase O–H bond dissociation enthalpies and ionization potentials of substituted phenols Applicability of ab initio and DFT / B3LYP methods: *Chemical Physics* 330, 515–525.
- Eisner, U. and Kuthan, J., 1972, *Chem. Rev.*, 72, 1.

- Fenton, H.J.H., 1894, Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *Journal of The Chemical Society*, 65, 899-910.
- Foresman, J.B. and Frisch, A., 1996 Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, Second edition, Gaussian Inc., Pittsburgh USA.
- Gregory D. Jennings and Ronald E. Sneed 1996
- Halliwell, B., 1996, Antioxidants in human health and disease, *Annual Review Nutrition*, 16, 33–50.
- Hammet. L.P., 1940. Physical Organic Chemistry, Mc Graw-Hill book Company Inc.
- Haworth, S., Lawlor, T., Mortelmans, K., Speck, W., Zeiger, E. 1983. *Salmonella* mutagenicity test results for 250 chemicals. *Environmental Mutagenesis* 5/suppl. 1: 3- 142.
- Hinchliffe, A., 1997, Modelling Molecular Structures, John Wiley&Sons, New York.
- Kelly and Liu, 1985, JACS, 107, 4998-4999.
- Kilbey vd., 1984; Gopalan, 1999; Yücel vd., 2008; Sözen vd., 2010
- Legrini ve ark., 1997, Bolton ve ark., 2001a, Bolton, 2001
- Luch, A. (2005). Carcinogenic Effects Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon- Induced Carcinogenesis. An Introduction. (pp. 1– 18), Ed: A. Luch. Imperial College Pres. USA.
- Malkov et. al., 2001, Tet. Lett., 42, 3045-3048.
- Moody et. al., 2000, JACS, 122, 3301-3313.
- Öğretir, C., Özögüt D., Yarlıgan S., Arslan T., Quantum chemical studies on acidity–basicity behaviours of some substituted pyridine derivatives 2006, *J. Mol. Struc. (Theochem)*, 559, 73 – 78
- Richards. W.G. And Cooper, D.L., L983, Ab Initio Molecular Orbital Calculations For Chemists. Oxford University Pres New York
- Rogerson, A. ve Berger, J., Effect of crude oil and petroleum - degrading microorganisms on the growth of freshwater and soil protozoa. *J. Gen. Microbiol.*, 124: 53-59, 1981.
- Schaefer III, H.F., 2001, Computers and Molecular Quantum Mechanics, 1965-2001, A Personal Perspective, *J. Mol. Struc. (Theochem)*, 573-129-137



- Shiaris, M.P. ve Jambard-Sweet, D., Polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Boston Harbour. Massachusetts, U.S.A. *Mar. Pollut. Bull.*, 17: 469-472, 1986.
- Shibata, 1997, *Synthesis*, 13211-1324.
- Solomons, T.W.G., 1990, *Org. Chem.*
- Solomons, T.W.G.. 2002, *Organic Chemistry*, 7th ed.,
- Stamhuis, E.J. and Maas, W., 1965, *J. Org. Chem.*, 30, 2156.
- Steiner, M.G., Babbs, C.F., 1990, Quantitation of the hydroxyl radical by reaction with dimethyl sulfoxide, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 278, 478-481.
- Stewart, J.J.P., 1989, Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. Method, *Journal of Computational Chem.*, 10, 209-220
- Tecer, L., H., 2011, Hava Kirliliği ve Sağlığımız, *Bilim ve Aklın Aydınlığında Eğitim*, Say:135, 15-29, Ankara.
- T.C.Çevre Bakanlığı, Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği (Resmi Gazete : 02.11.1986 tarih ve 19269 sayı)
- Thomas, J.M., Yordy, J.R., Amador, J.A. ve Alexander, M., Rates of dissolution and biodegradation of waterinsoluble organic compounds. *Appl. Environ. Microbiol.*, 52: 290-296, 1986.
- Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt (ATSDR) Ajansı.
- Uyar, T., *Organik Kimya*, Palme Yayınları, 2005.
- Ün, R., *Halkalı Organik Bileşikler*, s 287, İstanbul Üniversitesi Yayınları İstanbul, 1977.
- Vanden Eynde, J.J., Mayence, A., Maquestiau, A., 1992, *Tetrahedron*, 48, 463.
- Vanden Eynde, J.J., Delfosse, F., Mayence, A., Van Haverbeke, Y., 1995, *Tetrahedron*, 51, 6511.
- Vanden Eynde, J.J. and Mayence, A., 2003, *A. Molecules*, 8, 831.
- Yenikaya, C., Öğretir, C., and Berber, H., 2005, A quantum chemical study on structure of 1,2-Bis(diphenylphosphinoyl)ethane and hydroquinone cocrystal, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 725, 207.
- Zepp, R.G., Faust, B.C., Holgne, J., 1992, Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photofenton reaction, *Environmental Science & Technology*, 26, 313-319.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1973 Yılında Tekirdağ' ın Hayrabolu İlçesinde doğdu. Açık Öğretim Lisesi'nden 1997 yılında mezun oldu. 1998-2003 yıllarında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İngilizce Kimya Bölümünde lisans eğitimimi tamamladı. 2011 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında Yüksek lisans eğitimine kabul edildi. 2004-2005 yılları arasında özel bir firmada mesul müdür olarak görev yaptı. 2005-2009 yılları arasında yine özel bir firmada raportör ve stok takipçisi olarak görev yaptı. 2010 yılından buyana bir kamu kuruluşunda memur olarak görev yapmaktadır.