



**TEKİRDAĞ İLİ SÜLEYMANPAŞA
İLÇESİNİ BESLEYEN YERÜSTÜ
SULARINDA BULUNAN PESTİSİTLERİN
MEVSİMSEL DEĞİŞİMLERİNİN VE
BOZUNMA REAKSİYONLARININ
HESAPSAL İNCELENMESİ**

Çiğdem SAYIKLI ŞİMŞEK

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

**Danışman: Prof. Dr. Yelda YALÇIN
GÜRKAN**

2021

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

TEKİRDAĞ İLİ SÜLEYMANPAŞA İLÇESİNİ BESLEYEN YERÜSTÜ
SULARINDA BULUNAN PESTİSİTLERİN MEVSİMSEL
DEĞİŞİMLERİNİN VE BOZUNMA REAKSİYONLARININ HESAPSAL
İNCELENMESİ

Çiğdem SAYIKLI ŞİMŞEK

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN:

Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

TEKİRDAĞ-2021

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

Doktora Tezi

TEKİRDAĞ İLİ SÜLEYMANPAŞA İLÇESİNİ BESLEYEN YERÜSTÜ SULARINDA BULUNAN PESTİSİTLERİN MEVSİMSEL DEĞİŞİMLERİNİN VE BOZUNMA REAKSİYONLARININ HESAPSAL İNCELENMESİ

Çiğdem SAYIKLI ŞİMŞEK

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

Bu çalışmada, yüzeysel sularda kontrol edilmesi gereken pestisitlerden olan 2,3,4,5,6 pentaklorotoluen, Benzilbenzoat, Demeton, Dioktilfталat, İzopropilbenzen, İso-drin, o-Ksilen, N,N,N,N tetrametilbenzen ve Permetrin moleküllerinin OH radikali arasında meydana getireceği olası reaksiyon yolları belirlenmiştir. Optimize geometrileri Gauss View 5 ile çizilmiş, sonrasında Gaussian 09 programı ile geometrik optimizasyon yapılarak en düşük enerjili halleri bulunmuştur. Geometrik yapı analizi yapılmış ve bağ uzunlukları ile bağ açıları hesaplanmıştır. Bu çalışmadaki amaç, gaz fazı ve sulu ortamda yüzeysel sularda kontrol edilmesi gereken pestisitlerden olan 2,3,4,5,6 pentaklorotoluen, Benzilbenzoat, Demeton, Dioktilfталat, İzopropilbenzen, İso-drin, o-Ksilen, N,N,N,N tetrametilbenzen ve Permetrin'in OH radikali ile etkileşiminin en muhtemel reaksiyon yollarını belirlemektir. En düşük enerjili molekül, en kararlı yapıya sahiptir. Bu çalışmalar haricinde Tekirdağ İli Süleymanpaşa İlçesini merkez mahalleleri besleyen Naip Barajından 4 farklı mevsimde alınan su numunelerinde bahsi geçen 9 pestisit mevsimsel değişimleri incelenmiştir. Sonuçlar deneysel çalışmalara yol gösterecek olup parçalanma mekanizmasını belirlemektedir.

Anahtar kelimeler: DFT, Gaussian09, kuantum mekaniksel yöntemler, pestisitler

2021, 146 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

CALCULATING ANALYSIS OF SEASONAL CHANGES AND DEGRADATION
REACTIONS OF PESTICIDES IN SURFACE WATERS FEEDING SÜLEYMANPAŞA
DISTRICT, TEKİRDAĞ

Çiğdem SAYIKLI ŞİMŞEK

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

In this study, the possible reaction paths of 2,3,4,5,6 pentachlorotoluene, Benzylbenzoate, Demeton, Dioctylphthalate, İzopropylbenzene, İsoodrine, *o*-Xylen, N,N,N,N tetramethylbenzene and Permetrin molecules with OH radical. Optimized geometries are drawn with Gauss View 5. Later, with the Gaussian 09 program, geometric optimization was made and the lowest energy states were found. Geometric structure analysis was done and bond lengths and bond angles were calculated. The purpose of this study is to determine the most likely way of interaction of 2,3,4,5,6 pentachlorotoluene, Benzylbenzoate, Demeton, Dioctylphthalate, İzopropylbenzene, İsoodrine, *o*-Xylen, N,N,N,N tetramethylbenzene and Permetrin molecules and OH in the gas phase and aqueous medium. The effect of solvent water, COSMO is used as the dissolution model and has a stabilizing effect in reducing the energy in the reactions. The lowest energy molecule has the most stable structure. Apart from these studies, the seasonal changes of the 9 pesticides mentioned in the water samples taken in 4 different seasons from the Naip Dam, which feeds the central neighborhoods of Süleymanpaşa District of Tekirdağ Province, were examined. These results will guide experimental studies and determine the fragmentation mechanism.

Keywords: DFT, Gaussian09, pesticides, quantum mechanical methods

2021, 146 pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ	vi
ŞEKİL DİZİNİ.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xiii
TEŞEKKÜR	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1 Pestisitler.....	3
2.1.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması	4
2.1.2. Pestisitlerin Çevreye Etkileri.....	5
2.2. 2,3,4,5,6 –Pentaklorotoluen	8
2.3. Benzil Benzoat	8
2.4. Demeton.....	11
2.5. Dioktilftalat.....	11
2.6. İzopropil benzen	13
2.7. İsdrin	13
2.8. <i>o</i> -Ksilen.....	14
2.9. N,N,N',N'-Tetrametil-4,4'-metilendianilin	15
2.10. Permetrin.....	16
3. MOLEKÜLER MODELLEME.....	17
3.1. Moleküler Mekanik Yöntemleri	19
3.1.1. Moleküler mekanik kuvvet alanı.....	20
3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri.....	20
3.2.1. Ab initio moleküler orbital yöntemleri	21
3.2.2. Yarı ampirik yöntemler	22
3.3. Schrödinger Denklemi	24
3.4 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	26
3.5. Varyasyon Teoremi.....	27
3.6. Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO).....	28
4. MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI.....	29

4.1. Gaussian 09	29
4.1.1. Gauss View 5.0.8	29
4.2. Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi	30
4.3. Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)	31
4.3.1. Lee -Yang-Parr korelasyon fonksiyonu	33
4.3.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi	34
4.3.3. Temel setler ve 6-31-G(d) temel seti.....	35
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	37
5.1. Kuramsal Çalışmalar.....	37
5.2. Kuramsal Yöntemler.....	37
5.2.1. Moleküler Mekanik Hesaplamaları	37
5.2.2. Moleküler Orbital Hesaplamaları.....	37
6. HESAPLAMALAR	38
6.1. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen	38
6.1.1. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen Optimum Geometrik Yapısı.....	38
6.1.2. Titreşim Frekansları	39
6.1.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi.....	40
6.1.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri.....	43
6.2. Benzil Benzoat:.....	47
6.2.1. Benzil Benzoat Optimum Geometrik Yapısı	47
6.2.2. Titreşim Frekansları	48
6.2.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi.....	49
6.2.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri.....	52
6.3. Demeton.....	55
6.3.1. Demeton Geometrik Yapısı.....	55
6.3.2. Titreşim Frekansları	56
6.3.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi.....	57
6.3.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri.....	62
6.4. Dioktilftalat.....	65
6.4.1. Dioktil ftalat Optimum Geometrik Yapısı	65
6.4.2. Titreşim Frekansları	67
6.4.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi.....	68
6.4.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri.....	73
6.5. İzopropilbenzen	76
6.5.1. İzopropilbenzen Optimum Geometrik Yapısı	76

6.5.2. Titreşim Frekansları	77
6.5.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi.....	78
6.5.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri.....	80
6.6. İso-drin	82
6.6.1. İso-drin Optimum Geometrik Yapısı.....	82
6.6.2. Titreşim Frekansları	83
6.6.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi.....	84
6.6.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri.....	88
6.7. <i>o</i> -Ksilen.....	91
6.7.1. <i>o</i> -Ksilen Optimum Geometrik Yapısı	91
6.7.2. Titreşim Frekansları	92
6.7.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi.....	93
6.7.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri.....	95
6.8. N,N,N',N'-Tetrametil-4,4'-Metilendianlin.....	98
6.8.1. N,N,N',N'-Tetrametil-4,4'-Metilendianlin Geometrik Yapısı.....	98
6.8.2. Titreşim Frekansları	99
6.8.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi.....	100
6.8.3. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri.....	102
6.9. Permetrin.....	105
6.9.1. Permetrin Optimum Geometrik Yapısı	105
6.9.2. Titreşim Frekansları	106
6.9.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi.....	107
6.9.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri.....	111
7. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	116
8. SONUÇ VE TARTIŞMA	121
KAYNAKLAR.....	124
ÖZGEÇMİŞ	132

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 3.1. Molekül modelleme tekniklerinin özeti	18
Çizelge 3.2. Yarı-ampirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler (Tekpetek, 2019)	24
Çizelge 6.1. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen'in optimum geometrik parametreleri	39
Çizelge 6.2. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen titreşim frekansları	39
Çizelge 6.3. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen'in Mulliken yükleri	40
Çizelge 6.4. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri	42
Çizelge 6.5. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri	42
Çizelge 6.6. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri	42
Çizelge 6.7. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri	43
Çizelge 6.8. Fragman 5 (F5) Mulliken Yükleri	43
Çizelge 6.9. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri	44
Çizelge 6.10. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri	44
Çizelge 6.11. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri	44
Çizelge 6.12. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri	44
Çizelge 6.13. Fragman 5 (F5) optimum geometrik parametreleri	45
Çizelge 6.14. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri	46
Çizelge 6.15. Benzil Benzoat'ın optimum geometrik parametreleri	48
Çizelge 6.16. Benzil benzoat molekülünün titreşim frekansları	48
Çizelge 6.17. Benzil benzoat'ın Mulliken yükleri	49
Çizelge 6.18. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri	51
Çizelge 6.19. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri	51
Çizelge 6.20. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri	51
Çizelge 6.21. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri	52
Çizelge 6.22. Fragman 5 (F5) Mulliken Yükleri	52
Çizelge 6.23. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri	52
Çizelge 6.24. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri	53
Çizelge 6.25. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri	53
Çizelge 6.26. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri	53
Çizelge 6.27. Fragman 5 (F5) optimum geometrik parametreleri	53
Çizelge 6.28. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri	54
Çizelge 6.29. Demeton'un optimum geometrik parametreleri	56
Çizelge 6.30. Demeton'un titreşim frekansları	56
Çizelge 6.31. Demeton'un Mulliken yükleri	58

Çizelge 6.32. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri	60
Çizelge 6.33. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri	60
Çizelge 6.34. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri	61
Çizelge 6.35. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri	61
Çizelge 6.36. Fragman 5 (F5) Mulliken Yükleri	62
Çizelge 6.37. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri	62
Çizelge 6.38. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri	62
Çizelge 6.39. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri	63
Çizelge 6.40. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri	63
Çizelge 6.41. Fragman 5 (F5) optimum geometrik parametreleri	63
Çizelge 6.42. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri	64
Çizelge 6.43. Dioktilftalat'ın optimum geometrik parametreleri	67
Çizelge 6.44. Dioktilftalat molekülünün titreşim frekansları	67
Çizelge 6.46. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri	71
Çizelge 6.47. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri	72
Çizelge 6.48. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri	73
Çizelge 6.49. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri	73
Çizelge 6.50. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri	73
Çizelge 6.51. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri	74
Çizelge 6.53. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri	74
Çizelge 6.55. İzopropilbenzen'in optimum geometrik parametreleri	77
Çizelge 6.56. İzopropilbenzen'in titreşim frekansları	78
Çizelge 6.57. İzopropilbenzen'in Mulliken yükleri	78
Çizelge 6.58. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri	79
Çizelge 6.59. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri	80
Çizelge 6.60. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri	80
Çizelge 6.61. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri	80
Çizelge 6.62. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri	81
Çizelge 6.63. İsoodrin'in optimum geometrik parametreleri	83
Çizelge 6.64. İsoodrin titreşim frekansları	83
Çizelge 6.65. İsoodrin'in Mulliken yükleri	84
Çizelge 6.66. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri	86
Çizelge 6.67. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri	87
Çizelge 6.68. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri	87
Çizelge 6.69. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri	88

Çizelge 6.70. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri.....	88
Çizelge 6.71. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri.....	89
Çizelge 6.72 Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri.....	89
Çizelge 6.73. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri.....	89
Çizelge 6.74. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri.....	90
Çizelge 6.75. o-Ksilen'in optimum geometrik parametreleri.....	92
Çizelge 6.76. o-Ksilen'in titreşim frekansları	93
Çizelge 6.77. o-Ksilen'in Mulliken yükleri.....	93
Çizelge 6.78. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri.....	95
Çizelge 6.79. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri.....	95
Çizelge 6.80. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri.....	95
Çizelge 6.81. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri.....	96
Çizelge 6.82. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri.....	96
Çizelge 6.83. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri.....	96
Çizelge 6.84. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri.....	97
Çizelge 6.85. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in optimum geometrik parametreleri.....	99
Çizelge 6.86. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in titreşim frekansları.....	99
Çizelge 6.87. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in Mulliken yükleri.....	100
Çizelge 6.88. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri.....	102
Çizelge 6.89. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri.....	102
Çizelge 6.90. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri.....	103
Çizelge 6.91. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri.....	103
Çizelge 6.92 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri.....	104
Çizelge 6.94. Permetrin'in titreşim frekansları	106
Çizelge 6.95. Permetrin'in Mulliken yükleri.....	107
Çizelge 6.96. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri.....	109
Çizelge 6.97. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri.....	109
Çizelge 6.98. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri.....	110
Çizelge 6.99 Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri.....	110
Çizelge 6.100. Fragman 5 (F5) Mulliken Yükleri.....	110
Çizelge 6.101. Fragman 6 (F6) Mulliken Yükleri.....	111
Çizelge 6.102. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri.....	111
Çizelge 6.103. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri.....	112
Çizelge 6.104 Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri.....	112

Çizelge 6.105 Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri.....	112
Çizelge 6.106. Fragman 5 (F5) optimum geometrik parametreleri.....	112
Çizelge 6.107. Fragman 6 (F6) optimum geometrik parametreleri.....	113
Çizelge 6.108 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri.....	114
Çizelge 8.109. Çalışılan pestisitlerin sınıflandırılması.....	122



ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması	5
Şekil 2.2. Sucul çevrede pestisit kaynakları ve dağılımı (Tankiewicz, Fenik ve Biziuk ,2010).6	
Şekil 2.3. Friedel-Crafts alkilleme reaksiyon mekanizması	13
Şekil 2.4. <i>o</i> -Ksilenin Endüstriyel Dönüşümü (Ksilen ve Türevleri, 2012)	14
Şekil 6.1. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı	38
Şekil 6.2. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen' in hesaplanan IR değerleri	40
Şekil 6.3. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen'in olası reaksiyon yolları.....	41
Şekil 6.4. Benzil benzoat molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı.....	48
Şekil 6.6. Benzil benzoat'ın olası reaksiyon yolları	50
Şekil 6.7. Demeton molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik	55
Şekil 6.8. Demeton'un hesaplanan IR değerleri	57
Şekil 6.9. Demeton'un olası reaksiyon yolları	59
Şekil 6.11 Dioktilftalat'ın hesaplanan IR değerleri	68
Şekil 6.12. Dioktil ftalat'ın olası reaksiyon yolları	70
Şekil 6.13. İzopropilbenzen molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı.....	77
Şekil 6.14 İzopropilbenzen'in hesaplanan IR değerleri	78
Şekil 6.15. İzopropilbenzen'in olası reaksiyon yolları	79
Şekil 6.16. İsoodrin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı	82
Şekil 6.17. İsoodrin hesaplanan IR değerleri.....	83
Şekil 6.18. İsoodrin'in olası reaksiyon yolları.....	85
Şekil 6.19. <i>o</i> -Ksilen molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı...92	
Şekil 6.20. <i>o</i> -Ksilen'in hesaplanan IR değerleri.....	93
Şekil 6.21. <i>o</i> -Ksilen'in olası reaksiyon yolları	94
Şekil 6.22. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı	99
Şekil 6.23. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in saptanan IR değerleri	100
Şekil 6.24. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in olası reaksiyon yolları	101
Şekil 6.25. Permetrin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı	105
Şekil 6.26. Permetrin'in hesaplanan IR değerleri.....	106
Şekil 6.27. Permetrinin olası reaksiyon yolları	108

Şekil 6.28. Naip Barajındaki 2,3,4,5,6 pentaklorotoluen'in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu	116
Şekil 6.29. Naip Barajındaki Benzilbenzoat'ın dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu	117
Şekil 6.30. Naip Barajındaki Demeton'un dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu	117
Şekil 6.31. Naip Barajındaki Dioktilftalat'ın dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu	118
Şekil 6.32. Naip Barajındaki İzopropilbenzen 'in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu	118
Şekil 6.33. Naip Barajındaki İsoadrin' in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu	119
Şekil 6.34. Naip Barajındaki o-Ksilen' in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu	119
Şekil 6.35. Naip Barajındaki N,N,N,N tetrametilbenzen' in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu	120
Şekil 6.36. Naip Barajındaki Permetrin' in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu	120



TABLO DİZİNİ

Tablo 2.1. Benzil benzoatın ayrışma reaksiyon hızları	10
---	----



SİMGELER VE KISALTMALAR

E	: Molekülün Toplam Enerjisi
E_T	: Sistemin Toplam Enerjisi
E_e	: Molekülün Elektronik Enerjisi
E_o	: Molekülün Temel Haldeki En Düşük Enerji Seviyesi
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
Z	: Çekirdek Aton Numarası
R	: Çekirdekler Arası Uzaklık
G	: Gaussian Fonksiyonlar
H	: Hamiltonyen
Φ	: Yaklaşık Dalga Fonksiyonu
χ	: Atomik Orbital Dalga Fonksiyonu
P	: Elektron Yoğunluğu
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
GAUSSIAN 09W	: Gaussian 09W paket programı
HF	: Hartree-Fock metodu
B3LYP	: Kolerasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
PM3	: Yarı deneysel moleküler orbital yöntemi
MM	: Moleküler Mekanik Yöntem
MO	: Moleküler Orbital Yöntemi

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bilgi birikimini, yardımını benimle paylaşan, desteğini her an yanımda hissettiğim, güler yüzünü hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım ve çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte ve hayatımın her anında koşulsuz desteğini sunan, her zaman yanımda olan, beni teşvik eden ve başarılarımda büyük pay sahibi olan başta eşim Mehmet ŞİMŞEK olmak üzere, varlığı ile gücüme güç katan canım kızım İdil ŞİMŞEK'e, bu günlere gelmemdeki en büyük pay sahibi olan canım annem Mücella SAYIKLI'ya,

Ve; bu günümde yanımda olamasa da uzaklardan beni izlediğini bildiğim, çok özlediğim canım Babam Teoman SAYIKLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2021

Çiğdem SAYIKLI ŞİMŞEK

1. GİRİŞ

Su, doğada bulunan tüm canlılar için temel yapıtaşıdır. Dünyanın dörtte üçünün suyla kaplı olması, canlıların %75'inin sudan meydana gelmesi suyun canlılık için önemini açıkça ortaya koymaktadır. Su tüketimi ve ihtiyacı sürekli artarken kaynakların dış faktörlerle kirlenmesi, küresel ısınmadan dolayı yaşanan kuraklıklar sebebiyle su kaynaklarının verimli kullanılmasının önemi daha da ortaya çıkmıştır. Son yıllarda Dünya genelindeki su tüketimi iki katı arttığı bildirilmiştir (Zeyrek, 1996).

Son yıllarda nüfus artışı ile birlikte besin maddelerine olan ihtiyaç miktarını artmaktadır. Gıda ürünlerinin verimi yabancı otlar, zararlılar gibi nedenlerden dolayı düştüğünden, bu konu ile mücadelede ciddi önlemler alınması ihtiyacı doğmuştur. Yapılan araştırmalar bu şekilde verim kaybının 150 milyon insanın 1 yıllık gıda ihtiyacına eşdeğer miktarda olduğunu göstermektedir (Akdoğan, Divrikli ve Elç, 2012). Bu nedenle gıda maddelerinin dayanıklılığını ve tarımda verimi arttırmak için çeşitli yöntemler kullanılmakta olup bu konudaki kimyasal mücadele pestisitler ile gerçekleştirilmektedir.

Bilhassa kalabalık nüfusa sahip yerleşim yerlerinde tarım faaliyetleri ve sanayileşme gibi faktörler nedeniyle su kaynakları kirlenmektedir (Filibeli, 1999). Tarımsal alanlarda zararlılara karşı mücadelede kullanılan pestisitler, rüzgârla, yağmurla ve sürüklenme ile yüzeysel sulara karışmaktadırlar. Geçmişten günümüze su kirliliği sebebiyle erken yaşta ölümler meydana gelmiştir (Tok, 1997). Doğal yollarla parçalanmaya oldukça dayanıklı olan pestisitler, doğada birikerek toprak ve su kirliliğine neden olmaktadır. Bu durumda su kaynaklarının kirlenmesi ile birlikte kullanılabilen su kaynaklarının sayısında azalma ve suda yaşayan canlıların da olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır (Gedikli, 2001; Konstantinou vd., 2005). Kimyasal silah olarak kullanıldığında hedef canlı üzerinde oldukça etkilidir. Fakat birikiminden dolayı hedef olmayan canlı üzerinde de etkileri görülmektedir (Ahmed, Saad ve Mabrouk, 1998; Demircan, 1998).

Son yıllarda ABD'de ve Avrupa Birliği ülkelerinde pestisit birikimleri tarımsal faaliyetlerde ve gıda ürünlerinde oldukça sıkı takip edilmekte belli bir sınırın üzerinde olan birikim kabul edilmemektedir. Bu tür birikintilerle özgünlüğü bozulan yüzeysel su kaynağının kendini temizleme süresi canlıları olumsuz etkileyecek kadar uzundur. Ülkemizde temiz su kaynaklarının azalması, var olan su kaynaklarının kirlenmesi gibi sebepler nedeniyle Su Yönetimi Genel Müdürlüğü tarafından yeni projeler geliştirilmekte, stratejik planlar

oluşturulmakta ve var olan havzaları kurtarma çalışmaları yapılmaktadır. Bu konu ile alakalı olarak 30.11.2012 tarihinde ve 28483 sayısı ile Resmî Gazete’ de “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” yayınlanmış olup, yerüstü suları ile kıyı ve geçiş sularının biyolojik, kimyasal, fizikokimyasal ve hidromorfolojik kalitelerinin belirlenmesi, sınıflandırılması, su kalitesinin ve miktarının izlenmesi, bu suların kullanım maksatlarının sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde koruma kullanma dengesi de gözetilerek ortaya konulması, korunması ve iyi su durumuna ulaşılması için alınacak tedbirlere yönelik usul ve esasların belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu hedefler doğrultusunda 250 kirletici parametre ile yüzey suları analiz edilmekte ve kirlilik kontrol edilmektedir.

Bu tezde, Tekirdağ ili Süleymanpaşa ilçesinin büyük bir bölümüne içme ve kullanma suyunu sağlayan Naip barajında “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” kapsamında kontrol edilmesi gereken 250 parametreden 9 adet pestisitın hesapsal incelemesi ve mevsimsel değişimleri araştırılmıştır. Araştırılan öncelikli çevresel pestisitler sırayla; 2,3,4,5,6-Pentaklorotoluen, Benzil benzoat, Demeton, Dioktil fitalat, İzopropilbenzen, İsoğrin, Ksilen (o), N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilenedianilin ve Permetrin bileşikleridir. Bu pestisitlerin OH radikali arasındaki meydana getireceği olası reaksiyon yolları belirlenmiştir. Optimize geometrileri Gauss View 5 ile çizilmiştir. Daha sonra, Gaussian 09 programı ile geometrik optimizasyon yapılarak en düşük enerjili halleri bulunmuştur. Bu sonuçlar deneysel çalışmalara yol gösterecek olup parçalanma mekanizmasını belirlemektedir. Öncelikli endokrin bozucu moleküllerin giderimin klasik biyolojik artma yöntemlerin yetersiz olduğu düşünöldüğünde; arıtma verimlerinin arttırılması için alternatif arıtma yöntemleri uygulanmasına yön verecek yerüstü sularında bulunan öncelikli endokrin bozucu moleküllerin bozunma reaksiyonlarının hesapsal incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Akabinde ise Naip barajından 4 farklı mevsimde alınan su numuneleri söz konusu 9 pestisit açısından deneysel olarak incelenmiş ve sonuçlarda mevsimsel farklılık olup olmadığı saptanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Pestisitler

Pestisitler, Pest=zararlı, cide=öldürücü anlamına gelen, besinlerin üretim, depolanma ve tüketim aşamalarında mikroorganizmalardan, haşerelerden ve diğer zararlılardan kaynaklı bozulmalarını önlemek için kullanılan kimyasal maddelerdir (Vural, 1996). Pestisitler, tarım alanlarının haricinde su kanallarında su akışına engele olan yabancı otlara karşı, ormanlarda ağaçlara zarar veren haşere ve mikroorganizmalara karşı, demir yollarında ulaşım engel olan otlara karşı veya depolanmış ürünlerin korunması için yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Uluocak, 2000; Rajendran, Imagawa, Tao ve Ramesh, 2005).

İstenmeyen mikroorganizmaların kontrolü için kimyasal kullanımı, yüzyıllar öncesinden beri süregelen bir uygulamadır. Kükürt ve arsenik, pestisit olarak kullanılan ilk maddelerdir. Bu maddelerden kükürt, Çinliler tarafından M.Ö. 1000 yıllarında fumigant olarak kullanılmıştır (Öztürk, 1978; Vural, 1996). Sonrasında bitkisel kaynaklı pestisitler kullanılmaya başlanmıştır. 19. Yüzyıldan itibaren ise istenmeyen mikroorganizmalarla mücadelede krizantemden elde edilen pyrethrum kullanılmıştır. 1940lı yıllardan itibaren ise bitkisel kaynaklı bileşiklerin kararsız yapıda ve nispeten pahalı olmaları sebebiyle yapay bileşikler kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle 1939 yılında DDT (Dikloro difenil trikloroetan)ın böcekler üzerindeki öldürücü etkisinin fark edilmesi ile özellikle tarımsal alanda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Gedikli, 2001). Ülkemizde 2. Dünya Savaşından sonra pestisit kullanımı başlamış olup bu süreçle birlikte tarım ilaçlarının kullanımı da yaygınlaşmıştır (Tema, 2021).

1962’de Rachel Carson’ un “Silent Spring” (Sessiz İlkbahar) isimli eseri ile birlikte pestisitlere karşı ilk eleştiriler başlamıştır. Bu eserde Carson, klorlu hidrokarbonların canlıların yağ dokularında biriktiğinden ve bu hidrokarbonların ekolojik dengedeki olumsuz etkilerinden bahsetmiştir (Anonim, 1999). 1972’den itibaren Amerika’da DDT kullanımı yasaklanmış olup Türkiye’de de 1982’den itibaren heptaklor, taksofen, endosülfan, HCH, quintozen ve DDT kullanımına izin verilmiştir. Bu etken maddelerden HCH, heptaklor ve DDT kullanımı 1985’te yasaklanırken, takofenin kullanımı ise 1989’da yasaklanmıştır (Vural, 1996). Tarımda zararlılarla mücadelede pestisitlerin gerekliliği kabul edilmiş olup, kullanım miktarları çevreye zarar vermeyecek şekilde kısıtlanması aşikârdır. Bu konu ile alakalı gelişmiş ülkeler pestisitleri sınıflandırmış, doğaya zararlı olmayan pestisitleri “düşük riskli pestisitler” sınıfında toplamıştır (Delen vd., 2005).

2.1.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler, formülasyonlarına, kullanıldıkları zararlı grubuna, elde edildikleri kaynaklara, kontrol ettiği zararlının bulunduğu yere göre çeşitli biçimde sınıflandırılmaktadırlar (Epa, 2009; Yalvaç,2005).

Formülasyon şekillerine göre	Toz ilaçlar (Dust)
	Islanabilir toz ilaçlar (WP)
	Emülsiyon konsantré ilaçlar (EC veya EM)
	Solüsyon konsantré ilaçlar (SC),
	Suda çözünebilir toz ilaçlar (SP)
	Yazlık ve kışık yağlar
	Granüller (G)
	Peletler
	Tabletler
	Toz tohum ilaçları
	Sıvı tohum ilaçları
	Aerosoller
	Zehirli yemler
	Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
	Akıcı konsantréler (FC)
	Kuru akışkanlar

Kullanıldıkları zararlı grubuna göre <i>* Bu sınıfta EPA tarafından yeni alt gruplara da yer vermiştir:</i> <i>Defoliantlar: yaprak dökücü,</i> <i>Dessikantlar: kurutucu, İnsekt Gelişimi</i> <i>Düzenleyici: böceklerin koza halinden olgunlaşmalarına yardımcı olanlar, Bitki Gelişimi</i> <i>Düzenleyici: gübre gibi maddelerle bitkinin gelişmesine yardımcı olanlar .</i>	İnsektisit: böcek öldürücü
	Fungusit: mantar öldürücü
	Herbisit: yabancı ot öldürücü
	Akarisit: örümcek öldürücü
	Bakterisit: bakteri öldürücü
	Afisit: yaprak biti öldürücü
	Rodentisit: kemirgen öldürücü,
	Nematosit: nematod öldürücü
	Molluskisit: salyangoz öldürücü
	Algisit: algleri öldürücü
	Fungostatik: mantar faaliyetlerini durdurucu
	Avenisit: kuşları öldürücü veya kaçırıcı
	Repellent: böcek ve tavşan gibi zarar veren hayvanları kaçırıcı
	Aktraktan: zararlı hayvanları kendine çeken
	Ovisidis: kene ve böcek yumurtası öldürücü
	Feromonos: böceklerin üremelerini engellevic
Mikrobiyal pestisitler: mikroorganizmaları öldürücü.	

İçerdikleri etkili maddenin yapısına göre	Organik klorlu bileşikler
	-Diklordifenil triklor etan (DDT)
	-Benzen heksaklorür (BHC)
	-Siklodien grubu bileşikler:
	Klordan, Heptaklor, Aldrin, Dieldrin, İsoodrin, Endrin, Endosülfan ve
Organik fosforlu bileşikler	
Karbamatlar	
Sentetik pyrethroidler	

Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yere göre	Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı
	Orman zararlılarına karşı
	Kerestelerin korunması için
	Depodaki ürüne zarar vericilere karşı
	Ev böceklerine karşı, karasinek ve sivrisinek gibi hastalık taşıyıcılara karşı
	Hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı

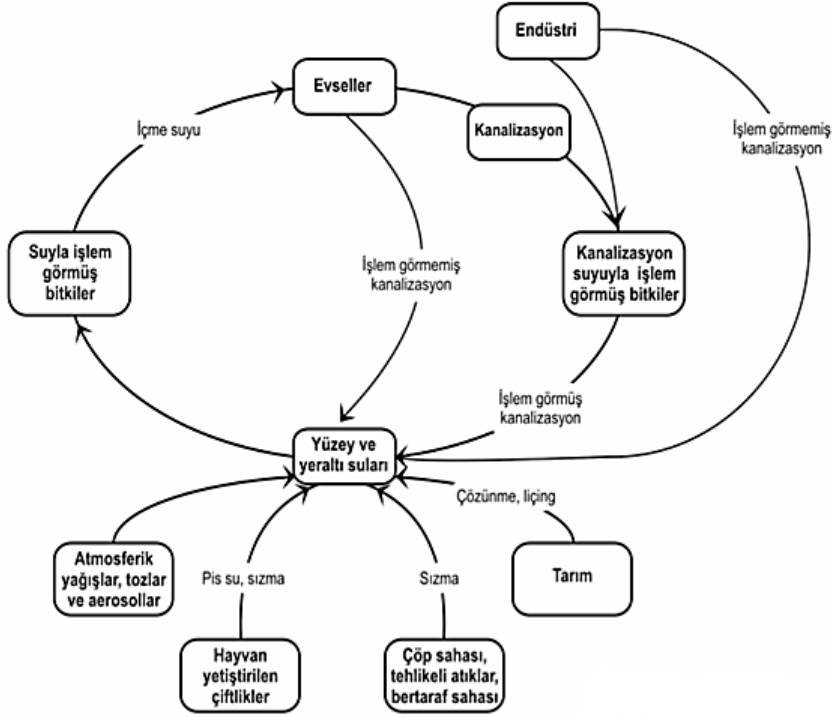
Şekil 2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Türkiye’de, 1979-2002 arası yapılan araştırmalarda en çok kullanılan pestisitler kullandıkları zararlı grubuna göre ayrılan fungusit, insektisit, herbisit ve akarisitlerdir. Hektar başına düşen pestisit miktarı ise 1990lı yıllarda 400-500 g civarında iken 2011 yılında 2kg.a yaklaşmıştır (Delen, Tiryaki, Türksever ve Temur, erişim tarihi: Nisan 2021).

2.1.2. Pestisitlerin Çevreye Etkileri

Pestisitlerin çevredeki döngüsü oldukça karmaşık ve çok yönlüdür. Bu maddelerin çevredeki dağılımında en önemli üç faktör hava toprak ve sudur. Pestisitler püskürtülerek uygulandığında bir kısmı toprak yüzeyine ve bitkiye tutunurken, bir kısmı buharlaşarak dağılır. Havaya karışan pestisit rüzgârla başka yönlere savrulur, sonrasında kar, yağmur ya da serpinti yoluyla çok farklı yerlere geri döner. Bu şekilde önü alınamaz bir taşınım meydana gelir ve kontrol edilemez bir yayılım meydana gelir. Kutuplarda ayıllarda ve Eskimolarda DDT saptanması, bu sirkülasyonun gücünü göstermektedir (Anonim, 1999).

Havada taşınan pestisitler yağış ve serpintiler ile tekrar yeryüzüne inerek yüzey ve yeraltı sularına inerler ve su kalitesini düşürürler. Sularda bulunan pestisit derişimi, karların eridiği zaman en yüksek seviyesine ulaşır.



Şekil 2.2. Sucul çevrede pestisit kaynakları ve dağılımı (Tankiewicz, Fenik ve Biziuk, 2010).

Pestisitler, sucul ortama birçok yerden giriş yapabilmektedirler. Su ortamında bulunan pestisitler, fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok bozunmaya maruz kalırlar ve bu şekilde sudaki birikimleri artar, geri dönüştürülemez birikimler gerçekleşir (Tankiewicz vd., 2010).

Pestisitlerin sudaki çözünürlükleri, suyun pH ve sıcaklık, içerdiği organik madde miktarına, bileşiğin kimyasal yapısına (klorlu bileşiklerde klor atomunun artması ile çözünürlük azalır) bağlıdır. Taneli yapıda olan pestisitler su içinde askıda kalıp aktif maddelerin uzun süre suda dağılmasına sebep olurken suda eriyen pestisitler kısa zamanda su içinde dağılırlar (Atamanalp ve Yanık, 2001).

Pestisitlerin bozunma hızları diğer kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi pek çok parametreden etkilenmektedir. Burada bozunmadan kasıt, hidroliz ya da yükseltgenme-indirgenme gibi reaksiyonlardır. Pestisitlerin bozunmaları, tıpkı çözünürlük gibi pestisit kimyasal yapısı dışında ortam sıcaklığına da bağlıdır. Bunların dışında organik pestisitlerin güneş ışığı yardımıyla bozunduğu fotoliz reaksiyonları ile su molekülleri ile reaksiyona girdiği hidroliz reaksiyonları da pestisitlerin parçalanma reaksiyonları arasında yer almaktadır (Kumblad, Olsson, Koutny ve Berg, 2001).

Toprak sıcaklığı, pH'ı ve yapısı pestisitlerin topraktaki çözünürlüğüne doğrudan etki etmektedir. Bunların yanı sıra toprakta ne tür tarım yapıldığı, bitki örtüsü ve toprağın nem oranı da bu durumu etkileyen faktörlerdir. Pestisitlerin toprakta birikimi bu faktörlerin yanı sıra aynı zamanda toprağın hareketliliğine ve pestisitlerin bozunma hızına da bağlıdır. Pestisitlerin toprakta birikmesi ile zamanla bu toprakta yetişen bitkilerin kökleri ile bitkilere ulaşmaktadır (Geyikçi, 1999).

Toprakta biriken pestisitler, bitkileri etkilemenin yanı sıra toprakta yaşayan mikroorganizma ve toprak verimliliği için çok önemli göreve sahip olan solucanlar gibi diğer canlıları da etkilemektedirler. Ayrıca nitrit ve nitrat miktarında azalmalar da saptanmıştır (Ahmed, Saad ve Mabrouk, 1998).

Pestisitlerin tarımsal alanda uygulanmasının akabinde kalıntıları sucul ortama taşınmaktadır. Bu durumda, besin zincirinde önemli yere sahip fitoplanktonlar ve zooplanktonlar etkilenebilmektedirler (Aguilar, Borrull ve Marce 1997; Gedikli, 2001; Wurl ve Abbard, 2005). Pestisitlerin sudaki konsantrasyonlarının artması, balıklara doğrudan etki etmektedir. Yüksek miktarda protein içermelerinin yanı sıra omega-3 bakımından zengin olan balık yağı, insan sağlığı için oldukça faydalıdır. Fakat bazı pestisitler balıkların yağ dokularında biriktiğinden, özellikle insan sağlığı için risk oluşturmaktadır (Sidhu, 2003, Drouillard, Hagen ve Haffner, 2004; Munshi, Detlef, Schneider ve Zuberi, 2004). Yoğun pestisit kalıntısına maruz kalan balıklarda ölümlerin yanı sıra farklı etkiler de gözlenmektedir. Üremenin azalması ya da durması, büyümenin yavaşlaması, düşmanları tarafından kolay avlanma gibi etkiler de ayrıca gözlemlenmektedir (Uluocak, 2000; Atamanalp ve Yanık 2001; Manirakiza, Covaci, Nizigiymana, Ntakimazi ve Schepens, 2002).

İnsanlar, pestisitlere pestisit içeren suların tüketimi, ilaç kalıntılarına maruz kalma gibi yollarla solunum, deri teması ve ağız yoluyla maruz kalmaktadırlar. Bu maruziyet ile insan vücuduna giren pestisitler parçalanarak parçalanma ürünleri sinir sisteminde birikir ve ciddi tehlikeli sonuçlar ortaya çıkar (Anonim 1999; Fleeger, Carman ve Nisbet, 2003). Pestisitlerin insan vücudunda birikme yeri olarak sinir sistemi haricinde yağ dokuda, anne sütünde, böbrek, karaciğer gibi iç organlarda da birikmektedir (Çömelekoğlu, Mazmancı ve Arpacı, 2000; Cerrillo vd., 2005; Tieyu, Yonglong, Hong ve Yajuan, 2005). Bunlar haricinde kandaki kırmızı kan hücrelerinde şekil ve boyut bozukluklarına neden olmaktadır.

Tarım ilaçlarının tarım sektöründe kullanılması ile insan vücuduna girmesi muhtemel pestisitlerin etkileri, fetusun anne rahmindeki 3. Ayından itibaren başlamaktadır. Bu şekilde anormal çocuk doğumları ya da düşükler gözlemlenmektedir (Nasir, Bilito ve Al-Shuraiki, 1998). Özellikle tarım sektöründe çalışan kişilerde eğer pestisite maruz kalmışlarsa kromozomlarında yapısal değişiklikler gözlemlenmiştir (Soyöz ve Özçelik, 2003).

2.2. 2,3,4,5,6 –Pentaklorotoluen

Molekül formülü $C_7H_3Cl_5$ olan 2,3,4,5,6 –pentaklorotoluenin molekül ağırlığı 264,4'tür. IUPAC ismi 1,2,3,4,5-pentachloro-6-methylbenzene'dir.

Son yıllarda nüfusun artmasıyla birlikte tarımsal üretimin artması, sanayileşmenin hızla yayılması sebebiyle yeraltı ve yerüstü su kaynaklarında önemli kirlenmeler meydana gelmektedir. Bu nedenle su kaynakları üzerindeki potansiyel tehlikenin sıkı takibi, kirlenmenin önü alınamaz hale gelmeden engellenmesi için oldukça önemlidir (Tueros vd., 2009).

Su Çerçeve Direktifi (SÇD)'ne göre ekolojik sınıflandırma, "biri kötüyse hepsi kötüdür" prensibine göre yapılmaktadır. Bu prensipte, herhangi bir noktada tüm kalite parametrelerinden en kötü değere sahip olan, diğer noktalarında hepsinde bu en kötü değere sahiptir. Yerüstü sularındaki kimyasal kirlenme, sudaki ekosistemlerin dengesinin ve çeşitliliğinin bozulmasına sebep olmaktadır. SÇD'ye göre üye devletler, tüm su havzalarını izleme parametreleri, izleme noktaları ve izlem sıklıklarının tümünün açıkça belirtildiği özel izleme programları ile kontrol etmek zorundadır (Gök, 2014).

Ülkemizde bulunan 25 havza için, her bir havza için ayrı ayrı belirlenmiş kirleticilerin belirlenmesi amacıyla birçok farklı proje yürütülmüştür. Tüm bu projeler sonucunda; su kütleleri üzerindeki bulunan kirleticiler için belirli kirleticiler listesi ve havzalarda bulunan bitkilerle mücadele için kullanılan pestisitlerden kaynaklı kirleticilerin bulunduğu listeler belirlenmiştir. Yerüstü su kaynakları için ülkemize özgü olarak belirlenen 250 adet belirli kirleticiler içinde 2,3,4,5,6 pentaklorotoluen de bulunmaktadır (Doğanay, Soytürk, Güngör, Aybuğa ve Kılınç, 2019).

2.3. Benzil Benzoat

Benzil benzoat, Polyathia türü bir bitkiden izole edilmiştir. Benzoik asitten türetilen benzoat ester türüdür. Diğer isimleri: Benzoik Asit Fenilmetil Ester, Benylate, Fenilmetil Benzoat, Benzil Fenilformat, Benzil Alkol Benzoik Ester, Benzilbenzen karboksilat, Benzoik

Asit Benzil Ester'dir ve Cas Numarası: 120-51-4'tür ve $C_6H_5COOCH_2C_6H_5(C_{14}H_{12}O_2)$ genel formülüne sahiptir. Benzoik asit fenil metil ester, askabiol, benzoik asit benzil ester, benzilat, vanzoat (venzoat) gibi sinonimleri bulunmaktadır. Sudaki çözünürlüğü oldukça düşük olmakla birlikte, etil eter ve kloroformda çözünürlüğü oldukça yüksektir. Benzil benzoat, renksiz olmakla birlikte hafif karakteristik balzamik kokusu olan sıvı formunun yanı sıra, katı formu da beyaz renkli ve pul şeklindedir (okimya, t.y.).

Benzil benzoat, benzoik asitin benzil alkol ile kondensasyonu yoluyla meydana gelebilir. Bunu haricinde, benzaldehitten Tishchenko reaksiyonu ile de oluşabilir (Kamm ve Kamm, 1941). Diğer bir yol ise; Claisen-Tishchenko reaksiyonudur. Bu reaksiyon, sodyum varlığında benzil benzoat oluşturmak için benzaldehitin kondanse olmasıdır. Bu reaksiyonun ilerlemesi için ortamda az miktarda alifatik eter olması yeterlidir. Benzil benzoat, alkali benzil oksit veya trietilamin varlığında sodyum benzoat ve benzil alkolden benzil alkol ile metil benzoatın transesterifikasyonu ile de oluşabilmektedir. Diğer bir üretim prosesinde ise benzil benzoat, benzoik asitin tolüen ile oksidasyonu reaksiyonundaki yan ürün olarak benzoik asidin distilasyon kalıntısında bulunur (Bohnet, 2003).

Benzil benzoat gıda, ilaç ve kozmetik sektöründe birçok kullanım alanına sahiptir. Özellikle 1918'den bu yana, Dünya Sağlık Örgütü'nün izni ile temel ilaç listesinde yer almaktadır. Gıda sektöründe de besin katkı maddesi olarak sakızlarda, parfüm sektöründe (kokuların stabile edilmesinde), böcek ilaçlarında özellikle akarlarla karşı kullanılmakta olup, bunun yanı sıra göğüs üzerine ve göz çevresine kullanılan kozmetiklerde, solvent olarak selüloz ve diğer polimerleri plastikleştirici olarak kullanılmaktadır. Fakat farmasotiklerde ve yiyeceklerde gıda paketlenme yapıştırıcısı ve sentetik tatlandırıcı olarak da kullanılan benzil benzoat, FDA'nın yayınladığı EAFUS listesinde güncel toksikolojisi hakkında bilgiye gerek duyulduğunu bildirmiştir (Ash ve Ash, 2004).

Dünyada her yıl yaklaşık 300 milyon kişi uyuz olmaktadır ve tedavilerinde benzil benzoat ya da permetrin krem kullanılmaktadır. Fakat uyuz tedavisi sırasında bu ilaçları kullanan kişilerin sonraki dönemde deri ve gözlerinde yanma ve tahrişler meydana geldiği raporlanmıştır (Biele vd., 2006).

Benzil benzoatın toksik etkisi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Graham (1945) çalışmasında, tavşan ve sıçanlara yüksek dozda verilen benzil benzoattan sonra ölüm zamanına kadar ciddi bir bitkinlik hali gözlemlenmiştir. JECFA, benzoik asit, benzaldehit, benzil asetat ve

diğer benzil ve benzoat esterleri içeren benzil türevlerini değerlendirdi ve 5 mg / kg'lık bir ADI grubu atadı (günde kişi başı 300 mg alımına eşdeğer) (JECFA, 1996).

Benzil Benzoatın ayrışma reaksiyonları ise aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir:



bağının benzil benzoat molekülünün en zayıf bağı olduğu düşünülürse;



Termal olarak kararsız olan ve reaksiyon 1'de üretilen benzoat radikali reaksiyon 2'ye göre hızla ayrışır.



Son olarak benzil radikallerinin dimerleşmesi beklenmektedir. Bu mekanizmaya göre ayrılan her bir benzilbenzoat molü, bir mol karbon dioksit, bir mol benzen ve bir mol dibenzile dönüşmektedir (Szwarc, Ghosh ve Sehon, 1950).

Reaksiyon (1) 'in hız belirleyici olan olması beklendiğinden, oranı herhangi bir ürünün, örneğin karbon dioksitin oluşum hızıyla ölçülür.

Tablo 2.1. Benzil benzoatın ayrışma reaksiyon hızları (Swarch ve Taylor, 1953)

Run	Benzyl benzoate		$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$
	$P_{\text{Ph} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Ph}}$ mm Hg	$k_{960^\circ\text{K}}$ sec ⁻¹	
Time of contact about 0.8 sec.			
12	0.2	0.47	0.05
18	0.2	0.43	0.04
19	0.2	0.44	0.04
11	0.3	0.44	0.06
14	0.4	0.43	0.08
15	0.5	0.45	0.09
13	0.6	0.41	0.07
Time of contact about 2.4 secs			
6	0.5	0.41	0.11
9	0.5	0.38	0.11
5	0.6	0.44	0.13
7	0.6	0.41	0.12
10	0.8	0.41	0.16
8	1.0	0.42	0.20
Variation of partial pressure of toluene			
	P_{toluene} mm Hg		
17	6.4	0.43	0.07
11	9.7	0.44	0.06
12	10.8	0.47	0.05
16	17.0	0.44	0.05
Effect of packing the reaction vessel (surface increased $\times 7.5$)			
31P	0.5	0.44	...
32P	0.4	0.42	...

30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde benzil benzoatın en yüksek limit konsantrasyonu yıllık ortalama (uzun vadeli etkilerin kontrolü için belirlenen limit değeri: YO-ÇKS) nehir, gölet sularında 1000µg/L kıyı ve geçiş sularında 1000 µg/L olarak verilmiştir. Kısa vadeli etkilerin kontrolü için belirlenen limit değeri ise (MAK-ÇKS) nehir, gölet sularında 10000µg/L kıyı ve geçiş sularında 10000 µg/L olarak verilmiştir.

2.4. Demeton

Ülkemizde, pestisitler tarımsal alanda öncelikli olarak kullanılmakta olup, bu alanda ise en çok özellikle insektisitlerin öncelikli kullanım alanları pamuk ve meyve pazarlarıdır. İnsektisitlerde de %40 lık oranla en yaygın kullanılan kısım demetonun da içinde bulunduğu organik fosforlu insektisitlerdir (Öztürk, 1997).

Kimyasal formülü $C_8H_{19}O_3PS_2$ olan demeton, önceleri oldukça yaygın olarak kullanılan bir böcek öldürücü olmakla birlikte, insan sağlığını etkileyen yüksek toksisiteye sahip olduğundan, artık kullanılmamaktadır. Demetonun kimyasal yapısı, VX gibi askeri sinir ajanları ile yakından ilgilidir ve etoksi gruplarından birinin metil ile değiştirildiği bir türevi hem ABD hem de Sovyet kimyasal silah programları tarafından "V.sub.X" isimleri altında incelenmiştir (Demeton, t.y.). 30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde demetonun en yüksek limit konsantrasyonu yıllık ortalama nehir, gölet sularında 20µg/L kıyı ve geçiş sularında 20 µg/L olarak verilmiştir (YO-ÇKS değeri). Kısa vadeli etkilerin kontrolü için belirlenen limit değeri ise (MAK-ÇKS) nehir, gölet sularında 20µg/L kıyı ve geçiş sularında 20 µg/L olarak verilmiştir.

Demeton kalıntılarının, mutajenik etki yaptığı bilinmektedir (Bilgili, t.y.). Sığ sularda balıklar ve bunlara yem olan küçük canlılar için tehlikeli olabilecek maddeler kategorisinde yer almaktadır (Namlı, t.y.) ve Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği’nde diğer öncelikli maddeler kategorisinde yer almaktadır.

2.5. Dioktilftalat

Başta inşaat olmak üzere, boru üretimi, kozmetik, sağlık, kablo üretimi gibi alanlarda geniş bir kullanım alanına sahip olan dioktil ftalat, sürtünme ve ısı gibi etkilerle insan vücuduna geçebilmektedir. Suda çözünürlükleri düşük de olsa vardır (Felder, Adams ve Saeger, 1986; Anonim, 2006). Fakat göz ve deriye temas, nefes ile solunmasından kaçınılması gerektiği ve kronik olarak maruz kalındığında kemik yoğunluğunun azalacağı, karaciğerde ve testislerde hasara sebep olabileceği şeklinde uyarılar bulunmaktadır (Anonim, 2006). Plastik üretiminde

oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan dioktil ftalat, bu sektörün atıklarında da bulunduğundan, dolaylı olarak atıksulara ve yüzeysel sulara karışması mümkündür (Terzi, 2016).

Ftalatlar, genel amaçlı plastikleştiricel olup ftalik anhidrit ve uzun zincirli alkollerin esterleşmesi sonucu ortaya çıkmaktadırlar (Cadogan, 2002). Ftalatlar içinde özellikle dioktil ftalat (DOP), PVC uygulamalarında (Cano, Marin, Sanches ve Hernandis, 2002) polimerle olan uyumluluğu ve polimere kattığı kayda değer özellikler sebebiyle “birincil etkili” plastikleştirici grubundadır (Marcilla, Garchia ve Garchia-Quesada, 2004; Kurt-Çömlekçi, 2011).

DOP, PVC sanayinde genel amaçlı olarak kullanılan plastikleştiriciler arasında, referans olarak değerlendirilmektedir (Oehlmann, vd., 2009).

DOPun, sudaki düşük çözünürlük, kolay ulaşılabilirlik ve ekonomik olma gibi özelliklerinden dolayı PVC sanayindeki kullanımını oldukça yaygındır. Bunların yanı sıra, ftalatlar, özellikle DOP, molekül ağırlıklarının düşük olması ve birlikte buldukları ürünlere kimyasal bağlarla bağlanmamaları sebebiyle buldukları katı sıvı gaz formdaki ortamlara kolaylıkla göç ederler ve bu ortamlarda kirlilik yaratırlar (Goulas, Zygoura, Karatapanis, Georgantelis ve Kontominas, 2007; Zygoura, Goulas, Riganakos, ve Kontominas, 2007). Plastikleştiricilerin türü, polimer ile olan uyumlu etkileşimi ve molekül ağırlığı gibi etkenler ortamlar arası taşınımını etkileyen faktörlerdir. Polimerin plastikleştirici ile uyumluluğu arttıkça göç miktarı azalır. (Kurt-Çömlekçi ve Ulutan, 2010).

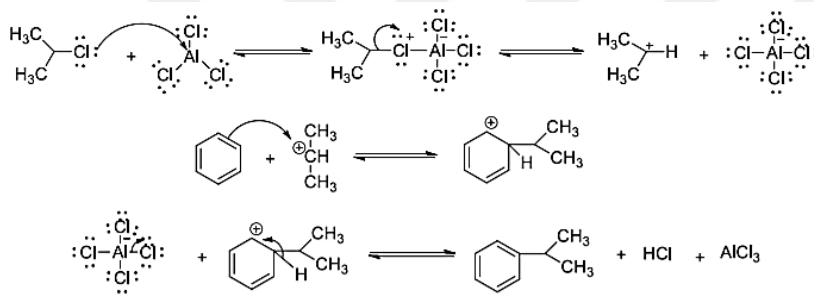
Plastikleştiriciler, yaygın kullanım alanlarının olması ve çözünürlüklerinin az olması sebebiyle çevrede oldukça fazla bulunmaktadır ve bununla orantılı olarak insan sağlığına ve çevreye olan olumsuz etkiler gözlenmektedir. Birçok Avrupa ülkesinde ve Amerika Birleşik Devletleri’nde ftalatların kullanımı kısıtlanmıştır. Bunun sebebi olarak da bu ürünlerin yanmaları sonucu oluşan zehirli gazların canlı üreme sistemi ve genetik yapısı üzerinde olumsuz etkileri gösterilmiştir. Son yıllarda, plastiklerin kullanımının artması ve dolayısıyla katı atıkların miktarındaki artış sebebiyle atıksularda ve yüzey sularında yapılan araştırmalarda plastikleştiricilerin bu ortamlar için önemli kirleticiler oldukları saptanmıştır (Ballschmiter ve Zell, 1980; Travis ve Hester, 1991; Quingyu, Shaogang, ve Xiaobai, 2001; Anonim, 2009). Kullanım alanı yaygın olmasından dolayı birçok alandan ortama karışabilecek olan plastikleştiricilerin büyük bir kısmı göller ve akarsular gibi su kaynaklarına deşarj edilmektedirler. Su kaynaklarında meydana gelen bu kirlenme, yüzeysel su kaynaklarındaki

ekosistem için de tehdit oluşturmakta ve ekosistem dengesini olumsuz etkilemektedir (Şişman, 2007).

2.6. İzopropil benzen

Diğer ismi kümen olan izopropil benzen, renksiz bir sıvıdır. Etil alkolde, karbon tetraklorürde, eterde ve benzende çözünür, suda çözünmez. Fenol, aseton, alfa metil stiren üretiminde hammadde olarak ve çözücü olarak kullanılmaktadır. Monoalkilbenzenlerden olan izopropilbenzen (kümen), sentetik ara ürün ve çözücü olarak kullanımından dolayı endüstriyel olarak önemlidir. Yıllar içinde yaygın olarak kullanımından dolayı ABD Çevre Koruma Ajansı tarafında öncelikli kirleticiler listesine alınmıştır (Eaton ve Timmis, 1986).

Friedel-Crafts tepkimesi ile meydana gelen izopropil benzen, benzenin n-propil klorür ile alkillenmesi reaksiyonun ürünüdür (Akkuş, 2006).



Şekil 2.3. Friedel-Crafts alkilleme reaksiyon mekanizması

2.7. İso-drin

Organoklorlu bileşiklerden biri olan isodrin, aldrinin izomeri olup katı yapıdadır. Organoklorlu bileşikler mikroorganizmalar tarafından doğada bozunması oldukça zor olan ve yüksek derecede lipofilik kimyasal bileşiklerdir. Bu bileşiklerin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri bilinse de, karsinojenik ve toksik mekanizmaları hala kesin olarak netliğe kavuşmamıştır (Ecobichon, 1997). C, O, H ve Cl içeren bu alifatik bileşikler, yapılarına göre 3 sınıfa ayrılırlar ve isodrin de klorlu siklodien yapıda bulunmaktadır (Vural 1996, Uluocak 2000).

1940-1960 yılları arasında ormancılık ve tarımda oldukça yaygın kullanım alanına sahip olan organoklorlu insektisitler, günümüzde kullanımına sınırlandırılmalar getirilmiş olsa da, ortamda uzun süre çözünmeden kaldıklarından biyomagnifikasyona uğrarlar ve bu durum çevre

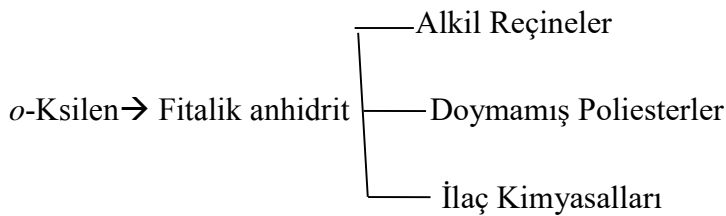
canlıları için tehlike oluşturur. Bu bileşikler, besin zinciriyle insana ulaşırlar. Suda çözünürlükleri oldukça düşük olduğundan dolayı insan metabolizmasında yağ dokuda toplanır. Bu sebeple organoklorlu insektisitlerin kullanımı Türkiye dahil olmak üzere Avrupa’da ve Kuzey Amerika’da sınırlandırılmış, ya da yasaklanmıştır (Vural, 1996).

Yasaklama ve kısıtlama getirilmesi ile organoklorlu pestisitlerin kullanımları oldukça düşmüşse de biyokonsantrasyon faktörü sebebiyle ülkemizde bu bileşiklerden kaynaklı çevre kirliliği hala üst seviyelerdedir. 30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde isodrinin en yüksek limit konsantrasyonu yıllık ortalama (uzun vadeli etkilerin kontrolü için belirlenen limit değeri: YO-ÇKS) nehir, gölet sularında 0,01 µg/L kıyı ve geçiş sularında 0,01 µg/L olarak verilmiştir.

2.8. *o*-Ksilen

o-Ksilen, C₆H₄(CH₃)₂ formül yapısında olan aromatik bir hidrokarbondur. Renksiz bir sıvıdır. Suda çözünmediği gibi alkol ve eterle karışır. Polivinilklorür (PVC) üretiminde ve ftalik anhidrit üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra boya, böcek ilacı ve sıvanın içinde de bulunmaktadır. Uçucu organik bileşik olan *o*-ksilen, düşük kaynama noktası nedeniyle iç ortam havasında buhar halinde bulunmaktadır (ATSDR, 1997). Uçucu organik bileşiklerden ksilen, tolüen, etilbenzen, stiren ve benzen sağlık açısından oldukça riskli olduklarından, en çok dikkat çeken bileşiklerdir (Lee, Lam ve Fai, 2001; Leovic, Whitaker, Northeim ve Sheldon, 1998). Uçucu organik bileşik olan *o*-ksilen, doğal olmayıp insan yapımıdır ve yüzeysel sularda bulunma sebebi kimyasal ya da endüstriyel kirlenme kaynaklıdır (Güzel, Canlı ve Olgun 2018).

Günümüzde çevre bilincinin artması ile su kaynaklarının sürdürülebilir olarak yönetimi önem kazanmıştır. Bilhassa kimyasal tüketiminin ve de dolayısıyla üretiminin bu kadar arttığı sebebiyle bu kimyasalların üretim aşamalarında temiz ve sürdürülebilir teknolojilerin kullanılması, insan sağlığı için kritik önem arz etmektedir (Schneider, 2010; Faruk, 2010).



Şekil 2.4. *o*-Ksilenin Endüstriyel Dönüşümü (Ksilen ve Türevleri, 2012)

Uçucu organik bileşiklere uzun süre maruz kalınması, kronik ve akut etkiler meydana getirebilmektedir. Düşük dozlardaki maruziyet, bir takım solunum yolu hastalıklarına ve astıma sebep olmaktadır (Norback, 1995). Bazı uçucu organik bileşikler ise yüksek konsantrasyonlarına maruz kalındığında sinir sisteminde bazı fonksiyonlarda bozukluklara neden olurlar (Burton, 1997). Bu fonksiyon bozuklukları, baş ağrısı, uykusuzluk, yorgunluk, baş dönmesi ve zihinsel karışıklık şeklinde kendini gösterebilmektedir (Otto, 1992; Sandmayer, 1982). Langman ve arkadaşları (1994) yaptıkları çalışmada yüksek miktarda o-ksilene maruz kalındığında, anemi ile birlikte lökosit ve trombositlerde azalma meydana gelmiştir. Ortaya çıkan yeni bir teoride ise, uçucu organik bileşiklerin kimyasal reaksiyonlarında meydana gelen ürünler, bu bileşiklere doğrudan maruziyetin verdiği etkiden çok daha tehlikeli olabilmektedir (Wolkoff, 1997). Yapılan araştırmalarda, uçucu organik bileşikler ozonla tepkimeye girdiğinde, ortaya çıkan ürünler kuvvetli aşındırıcı etkiye sahip olmaktadır (Groes, 1996). Araştırmalar, o-ksilenin ozonla reaksiyona girme eğiliminin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir (Weschler, 2000).

Solunum sistemi üzerinde ksilenin tüm izomerleri karşılaştırıldığında ise, o-ksilenin uzun vadede olumsuz etkileri görülürken, m-ksilen solunum üzerinde çok daha aşındırıcı etkiye sahiptir (Korsak, 1990). Mirkova ve arkadaşları 1977'de yaptığı bir çalışmada, laboratuvarında çalışan kadınları ele almıştır. Bu çalışmada asetilkolin hidrolizinden sorumlu enzim kolinesteraz oksidaz, anne beyrinde ve fetüste indirgenmiştir. Deri yoluyla ksilene maruz kalındığında ise, fetüs enzimlerinde belirgin bir değişikliğe yol açmış; anne ksileni yuttuğund ise anne ölümü, fetüs gelişiminin gecikmesi ve bebekte damak yarığı meydana gelmiştir. Bu çalışma göstermektedir ki *p*- ve *o*- izomerleri, *m*- izomerlerden hamilelikte çok daha toksiktir (Hood ve Ottley, 1985).

2.9. N,N,N',N'-Tetrametil-4,4'-metilendianilin

Lineer formülü $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ olan N,N,N',N'-Tetrametil-4,4'-metilendianilin molekül ağırlığı 116,20'dir. Poliakrilamid jellerin hızlıca polimerleşmesine yardımcı olur. Amonyum persülfat varlığında, persülfat radikallerini oluşturur ve akrilamid polimerleşmesini başlatır.

Türkiye'de AB uyum süreci kapsamında SÇD gereğince özellikli kirleticilerin belirlenmesine yönelik olarak ve Orman ve Su İşleri Bakanlığı tarafından yürütülen 3 farklı proje yürütülmüştür. Bunlar; "Bitki Koruma Ürünlerinin Kullanımı Neticesinde Meydana

Gelen Su Kirliliğinin Tespiti ve Madde veya Madde Grubu Bazında Çevresel Kalite Standartlarının Belirlenmesi Projesi (BİKOP)", "Ülkemiz Kıyı ve Geçiş Sularında Tehlikeli Maddelerin Tespiti ve Ekolojik Kıyı Dinamiği Projesi (KIYITEMA)" ve "Tehlikeli Madde Kirliliğinin Kontrolüne İlişkin Proje (TMKK)"dir. Bu projelerde yürütülen çalışmalar sonucunda, N,N,N',N'-Tetrametil-4,4'-metilendianilin de ülkemizdeki yerüstü sularının kirliliği ile ilgili mevzuatlarda yer alması ve takip edilmesi gereken noktasal kaynaklı bir kirletici olarak kabul edilmiştir (Şiltu, 2015).

Ülkemiz haricinde, Avrupa Kimyasallar Ajansı tarafından çok yüksek önem arz eden kimyasallar aday listesinde yer almıştır (Candidate List of substances of very high concern for Authorisation, 2017).

2.10. Permetrin

Permetrin; tarımda, evlerde ve endüstride ve ayrıca hayvancılıkta insektisit olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra ağaç tedavisinde ve kereste işleme sırasında, hazır giyimde giysi koruyucu olarak ve evcil hayvan barınaklarında pire önlemek için böcek ilacı olarak kullanılmaktadır (Koçyiğit ve Sinanoğlu 2019). Işığa karşı dayanıklı yapısı vardır. Asetilkolinesterazın inhibisyonu ile sinir membranının sodyum iyonu geçirgenliğini etkileyerek sinir sistemi fonksiyonunu bozar (Atamanalp ve Yanık, 2001).

3. MOLEKÜLER MODELLEME

Molekül atomlarının dihedral açılarının (atomik pozisyonlarının), kartezyen koordinatlarının, bağ uzunluklarının ve açılarının, atom yarıçapları ve pozisyonlarına bağlı olarak atom tiplerinden ve ve atomlar arası bağ düzenlemelerinden türetilen enerjinin matematiksel ifadesine *Moleküler Modelleme* denir. Bu yöntemde, moleküllerin özellikleri, bilgisayarda simule edilir.

Bilgisayar ve kuantum kimyasında meydana gelen gelişmeler, moleküler modellemede önemli rol oynar. Teorik olarak gerçekleştirilen ilk hesaplamalar 1927'de Fritz London ve Walter Heitler tarafından gerçekleştirilmiştir. 1950li yıllarda ise İngiltere'de semi-empirik atomik orbital hesaplamalar bilgisayar ortamında gerçekleştirilmiştir (Smith ve Sutcliffe, 1997).

Biyoloji, kimya, fizik ya da ilaç sanayi gibi çeşitli sektörlerde ve bilim dallarında deneysel çalışma olmaksızın deneysel çalışmaların desteklenmesinde ya da sonuçları önceden yorumlama aşamalarında moleküler modelleme yöntemleri kullanılmaktadır.

Moleküllerin davranışlarını taklit etmek ya da modellemek için kullanılan tüm hesaplama yöntemleri moleküler modellemenin içinde kalmaktadır. Söz konusu bu modellemeler için birçok bilgisayar programı mevcuttur. Schrödinger denkleminin farklı yöntemlerle çözülmesi sonucunda farklı programlar ortaya çıkmıştır. Özellikle kimya alanında ve de ilaç sektöründe yeni ilaç geliştirme gibi alanlarda bilgisayar yazılımları oldukça yaygın kullanılmaktadır.

Moleküler modelleme yapan programlar sayesinde modellenen moleküller farklı açılardan görülebilir, enerjileri ve izometrik yapıları ve bunlar haricinde NMR spektrumları, IR ve UVleri görülebilir, Molekül orbital (MO) diyagramları çizilebilir (Tekpetek, 2019).

Deneysel çalışmalar yapılmadan önce olası sonuçları incelemek için ya da deneysel çalışmaların desteklenmesi için yapılan hesapsal çalışmalar: elektronik yapıya dayalı yöntemler ve moleküler mekanik yöntemler (MM) olmak üzere ikiye ayrılır. Elektronik yapıya dayalı yöntemler de; Ab initio yöntemler, yarı ampirik yöntemler ve fonksiyonel yoğunluk moleküler orbital yöntemi olmak üzere 3 başlıkta incelenecektir.

Çizelge 3.1. Molekül modelleme tekniklerinin özeti

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları	Kullanım yerleri
<p><i>Ab initio</i></p> <p>-Matematiksel açıdan ayrıntılıdır: denel parametreler yoktur.</p> <p>- Kuantum fiziğini kullanır.</p>	<p>- Deneysel verilere dayalı değildir.</p> <p>- Geçiş hallerini ve uyarılmış halleri hesaplar.</p> <p>-Geniş çaplı sistemler için kullanışlıdır.</p>	<p>Hesaplama süresi uzun ve hesaplama açısından pahalıdır.</p>	<p>- Deneysel verileri olmayan sistemler</p> <p>- Elektronik geçişler</p> <p>- Küçük sistemler</p> <p>Yüksek doğruluk gerektiren sistemler</p>
<p><i>Yarı deneysel</i></p> <p>-Deneysel parametreleri kullanır.</p> <p>-Kuantum fiziğini kullanır.</p> <p>-Yaygın olarak yaklaşımlar kullanır.</p>	<p>-Geçiş hallerini ve uyarılmış halleri hesaplar.</p> <p>-Hesaplama açısından <i>ab initio</i> yöntemlerine kıyasla daha kısa süre gerektirir.</p>	<p>-<i>Ab initio</i> yöntemlerine kıyasla daha az doğrudur.</p> <p>- Parametreler için <i>ab initio</i> ya da deneysel verilere ihtiyaç duyarlar.</p>	<p>- Elektronik geçişler</p> <p>- Orta büyüklükteki sistemler</p>
<p><i>Moleküler Mekanik</i></p> <p>-Denel parametreleri içeren kuvvet alanlarına dayalıdır.</p> <p>-Klasik fiziği kullanır.</p>	<p>- Enzimler gibi büyük moleküller için kullanılabilir.</p> <p>-Hesaplama açısından zahmetsizdir: sınırlı bilgisayar kaynaklarıyla bile hızlı ve ucuzdur.</p>	<p>- Elektronik özellikleri hesaplamazlar.</p> <p>- Parametreler için <i>ab initio</i> ya da deneysel verilere ihtiyaç duyarlar.</p>	<p>-Bağ kırılması içermeyen sistemler ya da süreçler</p> <p>-Büyük sistemler</p>

3.1. Moleküler Mekanik Yöntemleri

Moleküler mekanik yöntemleri, doğada var olan fizik yasaları kapsamında, klasik fizik kanunlarına bağlı kalarak kuantum mekaniğini kullanmadan, moleküler özellik hakkında öngörülebilir bulunur (Popelier, 2000). Bu yöntemler, hızlı yöntemlerdir. Çok büyük moleküler sistemleri kolaylıkla hesaplarlar. Ancak normal haldeki sistemlere ait parametreleri kullandıkları için; bağ oluşumu ve kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri hesaplayamazlar (Stewart, 1990).

Bir elementin, pek çok özelliği ve davranışı atom tiplerine ve çevresine bağlı olarak belirlenebilir. Örneğin üç hidrojene bağlı olan metil grubundaki karbon atomu ile bir karbonil grubundaki karbon atomu farklı olarak düşünülmelidir. Atom tipi; hibritleşmeye, elektrik yüküne ve bağlı olan diğer atomlara göre değişim gösterir. Atom tipleri ile denklemleri deneysel değerlere benzetmek amacıyla kullanılan parametre setleri kuvvet sabitlerini tanımlamaktadır.

Moleküler mekanik hesaplamaları ile moleküler sistemdeki elektronlar yerine çekirdekler arası etkileşimlere dayalı hesaplamaları gerçekleştirmektedirler. Elektronik etkiler, kuvvet alanlarına kullanılan parametreler yardımıyla dahil olmaktadır. Böylece hesapsal olarak kullanılabilen en ekonomik yöntem moleküler mekanik yöntemleri haline gelmektedir. Bu sebeple oldukça yüksek sayılardaki atomlara sahip çok büyük sistemler için bile kolayca kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerde de birtakım sınırlamalar bulunmaktadır. Her bir molekülde doğru sonuç alınabilecek belli bir kuvvet alanı yoktur. Elektronların hesaba katılmaması, moleküler mekanik yöntemlerin elektronik etkilerinin üstün olduğu kimyasal olayları açıklayamadığını gösterir. Bu yöntemler bağ kırılmalarını ve bağ oluşumlarını açıklayamazlar. Elektronik yapıdan kaynaklanan moleküler özellikler moleküler mekanik hesaplamalarıyla bulunamazlar (Foresman ve Frish, 1996).

Moleküler mekanik, bir molekülü, moleküler mekanik hesaplamaları aralarında elastik restore edici kuvvetlerin olduğu bir atomlar grubu olarak düşünür. Moleküldeki tüm yapısal özelliklerin değişimi ile ilgili olan basit fonksiyonlarla bu kuvvetler tanımlanır. Genelde her bağ bükülmesi, gerilimi, dihedral açı ile bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler için farklı fonksiyonlar kullanılır. Belirli bir molekül için kuvvet alanı; bu fonksiyonların tamamı olarak tanımlanmaktadır (Tekpetek, 2019).

3.1.1. Moleküler mekanik kuvvet alanı

Moleküler modellemede tercih edilen birçok kuvvet alanı, molekül içi ve moleküller arası kuvvetlerin dört bileşenli modeliyle açıklanmaktadır. Bağ uzunluklarının ve bağ açılarının denge değerlerinden sapmalarından dolayı enerjide hatalar meydana gelmektedir. Bağların dönmesiyle gerçekleşen enerji değişimini gösteren bir fonksiyon bulunmaktadır. Bununla birlikte kuvvet alanı sistemde birbiri arasında bağlantılı olmayan parçaların etkileşimlerini içeren terimleri de barındırmaktadır. Daha ileri kuvvet alanları, bazı ek terimler de bulundurulabilir. Ancak her zaman bu dört bileşen olmak zorundadır. Bu gösterimin en önemli özelliği bağ uzunlukları, açıları ve bağlardaki dönmelerden dolayı değişen iç koordinatları kolayca göstermesiyle kuvvet alanı parametrelerindeki değişimlerin, sonuçları nasıl etkilediğini açıklamaktadır.

3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri, Schrödinger denklemini çözerek ve kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri elde etmektedir. Elektronik yapı yöntemlerinin asıl amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir.

Temelde elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurmaktadır. Bu determinantlardan birçok integraller oluşmaktadır. Seküler determinantları çözerek dalga fonksiyonlarını belirlemektedir (Atkins, 1998).

Çok küçük sistemlerin hesaplarının yapılarak sonuçların elde edilmesi oldukça güçtür. Çözüm için, elektronik yapı yöntemlerinde fizikokimyasal ve matematiksel yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlar ile elektronik enerji ve dalga fonksiyonu hesaplanmaktadır. Bu büyüklüklere bağlı olarak molekül ile ilgili tüm kimyasal ve fiziksel bilgiler elde edilmektedir. Bu hesaplamalar aşağıdaki sırayla gerçekleşmektedir:

- Sistemin Hamilton operatörü yazılıp, Schrödinger denklemi kurulmalıdır.
- Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.
- Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için;

Eş 3.1'deki gibidir. H : Hamilton Operatörü

ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

ψ^* : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksi

dir (Levine, 1988).

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (3.1)$$

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır.

Günümüzde elektronik yapı hesaplamaları üç ana bölüme ayrılmaktadır.

- *Ab initio* yöntemler
- Yarı ampirik yöntemler
- Fonksiyonel yoğunluk yöntemi

3.2.1. *Ab initio* moleküler orbital yöntemleri

Ab initio Latince kökenli bir kelimedir ve “başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir. *Ab initio* yöntemleri kuantum mekaniğine dayanmakta olup söz konusu bu yöntemlerle molekül yapısı ve buna bağlı tüm özellikler hesaplanmaktadır. Moleküllerin yalnızca kararlı yapıları değil, değişik yapılar arasındaki geçiş durumları veya bir tepkimenin mekanizması modellenenmektedir. Bu yöntemlerde MM ve yarı denel yöntemlerden farklı olarak deneysel parametre kullanılmamaktadır. Bu sebeple de hesaplama süreleri moleküler mekanik yöntemlere göre daha uzun sürmektedir (Hinchliffe, 1997).

Ab initio yöntemleri, Schrödinger dalga denkleminin çözümüne dayanır. Tek elektronlu Hidrojen atomu için bu denklemi çözmek mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde denklemin çözümü çok zordur ve Density Functional Theory (DFT) ya da Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) gibi farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılmaktadır. Hartree-Fock (HF) modelinde enerji molekül dalga fonksiyonu ψ ye göre ifade edilmektedir ve HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almamaktadır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde (DFT) ise enerji, elektron yoğunluğu ρ ' ya göre ifade edilmektedir.

Ab initio ve yarı denel molekül orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitaller, hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlanmaktadır. Dalga fonksiyonlarında ise Slater veya Gaussian tipi orbitalleri kullanmaktadırlar. Bir sistemin değişim (varyasyon) yöntemi ile hesaplanması aşağıdaki basamakları içermektedir:

- Sistem için bir Hamiltoniyen (H) yazılır,
- Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir,
- Enerji minimuma ulaşması sağlanır (Atkins, 1998).

3.2.2. Yarı ampirik yöntemler

Moleküler mekanik yöntemleri gibi yarı ampirik yöntemler de deneysel olarak belirlenmiş parametreleri kullanmaktadırlar. *Ab initio* yöntemleri gibi esas olarak kuantum mekaniksel yöntemlerdir. *Ab initio* yöntemler ile yarı ampirik yöntemler arasındaki esas fark, yarı ampirik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmasıdır. Bu yaklaşımlara göre, çok fazla sayıdaki terim hesaplanmamaktadır. Deneysel bilgiler ile yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin beraber kullanılıyor olması yöntemin kimyasal açıdan da kullanılıp ve güvenilir olmasını sağlamaktadır.

İntegrallerin çoğu, yarı ampirik yöntemlerde iyonlaşma enerjileri veya spektroskopik veriler gibi fiziksel özelliklerden faydalanarak ve belli integralleri sıfıra eşitlemek için bir dizi kural kullanılarak hesaplanır.

Diğer hesaplama yöntemleri çok sayıda elektron içeren sistemlere uygulanamaz. Bilgisayar teknolojisinin gelişmesi ile *ab initio* hesaplamalar yapılabiliyor olmasına karşın, polimer ve büyük protein gibi yapılarda hala yarı ampirik yöntemler kullanılmaktadır.

Yarı ampirik yöntemler, deney sonuçlarına dayalı olan parametrelere ve bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF yöntemi esasına dayanırlar. Belli başlı bazı yaklaşımlar yapılarak Fock matrisinin hesaplanması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği için parametrelerin doğru olması şarttır. Yarı ampirik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan popüler yöntemlerdir. Fakat yeterli deneysel bilginin olmaması sebebiyle uygulamalarında sorunlar çıkarmaktadır. Bunu yanı sıra parametrelerin optimize edilirken çok zaman alması ve birden çok parametrenin aynı zamanda optimize edilmesi bazı zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Çünkü parametrelerin bazıları birbirine bağlıdır.

Bir parametreyi optimize ederken yapılan değişiklik, diğer bir parametrenin değişmesine neden olur. Kuantum mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ilk olarak konjuge π sistemli moleküller için geliştirilmiştir.

Yarı ampirik yöntemler, kuantum mekanik esaslara dayanır. Hesaplamayı basitleştirmek için, deneysel verilerden parametreler çıkarılır. 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 karşılaştırılmayacak kadar azdır. Bu sistemler, küçük sistemlerin yanı sıra büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir (Foresman ve ark. 1996).

Yarı ampirik yöntemlerde hesaplamalar AMPAC, MOPAC, CHEM, GAUSSIAN ve HYPER paket programları kullanılarak gerçekleştirilir. Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemi Dewar ve arkadaşları (1985) tarafından, Pople ve arkadaşları (1965) tarafından geliştirilen CNDO, 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. Çizelge 3.2' de yarı ampirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Yarı-ampirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler (Tekpetek, 2019)

Kısaltma	Tanım
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 doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap. NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle olusum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin model 1. MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturulmuştur.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrisasyonudur. En son geliştirilen semiempirik moleküler orbital yöntemlerdendir.
PM5	Parametre metodu 5. en son geliştirilen semiempirik yöntemdir.

Ab initio yöntemlerden farklı olarak yarı deneysel Moleküler Orbital (MO) yöntemlerinde, Fock matriksini oluşturan iki elektron integrallerinin büyük bir kısmı ihmal edilir (Hinchliffe, 1997). Çok büyük molekülere bu yöntemler oldukça pratik olarak uygulanabilir. Bu nedenle, büyük sistemler için, *ab initio* veya DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) optimizasyonları için başlangıç yapıyı oluşturmada kullanılmaktadır. Bir molekülün atomik yükleri, moleküler orbitalleri ve titreşim modları gibi kalitatif bilgilerini elde etmekte ve ayrıca konformasyon ve süstitüent etkilerinde enerjinin öngörülmesinde kullanılabilir (Andzelm ve Wimmer, 1992). Deneysel X-Ray yapılarına uyumlu geometriler elde edilmesinde, kristal yapıların incelenmesinde ve yapı-aktivite ilişkilerinin incelenmesinde kullanılabilir (Yenikaya, Öğretir ve Berber, 2005).

3.3. Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, sistemlerin konumları dalga fonksiyonu ile gösterilir. Dalga fonksiyonu; sistemin zamana ve koordinatlarına bağlı bir fonksiyondur.

Potansiyel enerji zamana bağılı olarak değişmediğinden; dalga fonksiyonu zamana ve koordinatlara bağılı iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bunun sonucu olarak da Schrödinger denklemi iki ayrı parçaya ayrılmış olur (Çınar, 1988). Kimyasal hesaplamalarda odak noktası, zamandan bağımsız olan olaylardır ve bu sebeple de zamandan bağımsız olan Schrödinger denklemi kullanılır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir (Foresman ve Frish, 1996).

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

$$H\psi = E\psi \quad (3.2)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi; ψ , dalga fonksiyonunu göstermektedir (Hanna, 1981). Hamilton operatörü sistemin toplam enerji operatörü, E, sabit bir değer olup Hamilton operatörünün özdeğeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamilton operatörünün öz fonksiyonudur. Moleküler sistemin Hamilton operatörü, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri, molekülde yer alan tüm yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içermektedir. Bu nedenle, moleküler orbital hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamilton operatörünün tamamı kullanılmamaktadır. İleride açıklanacak olan bazı yaklaşımların kullanımı ile çekirdeklere ait olan kinetik enerji operatörleri ihmal edilmekte ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilmektedir. Sonuçta, molekülün elektronik enerjisi E'ye karşılık gelen Hamilton operatörü Eş 3.3'deki gibidir;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left(Z_{\mu} / r_{\mu i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1/r_{ij} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için, μ ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eş 3.3'deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasında itme enerjisi Eş 3.4'deki gibidir;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\gamma=\mu+1}^N (Z_{\mu} Z_{\gamma} / r_{\mu\gamma}) \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte;

V_{nn} : Çekirdek - çekirdek itme enerjisini,

Z : Çekirdeklerin atom numarasını,

r : Çekirdekler arası uzaklığı

göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı N ' dir. μ , γ altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

3.4 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Hidrojen atomu için Schrödinger eşitliği tam olarak çözülebilir, ancak hidrojen dışındaki atom ve moleküler sistemler için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü bulunmamaktadır. Moleküler sistemlerin Schrödinger eşitliği çözümü için Kuantum mekaniğinde Born- Oppenheimer yaklaşımı kullanılmaktadır (Levine, 1988). Bu yaklaşıma göre elektronik ve nükleer hareketler birbirinden ayrılmaktadır. Bu şekilde ayrı ayrı değerlendirme, iki hareket üzerinde bağımsız bir çalışma olanağı sağlayacağı için çözümü kolaylaştırır. Bu yaklaşımın temelinde, elektronun kütlesi çekirdek kütlesinden çok küçük olduğundan çekirdek hareketi elektron hareketi yanında ihmal edilmekte ve toplam dalga fonksiyonu elektronik dalga fonksiyonu olarak verilmektedir (Roothaan, 1951).

Molekülün yapısı Kuantum mekaniği prensipleri ile açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanıp daha sonra molekülün enerjisi bulunmaktadır. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. Moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsü iki enerji arasındaki farktır. Kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak en basit molekül için bile hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zor olduğundan moleküler eşitliklerin yazılışında “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” kullanılmaktadır.

Ab initio yöntemler ve Kuantum mekaniksel yarı ampirik yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanmaktadır. Bu yaklaşım, hesaplamaların kolaylaşması açısından oldukça önemlidir. Çekirdek ve elektronlar arasındaki kütle farkı göz önünde tutulduğunda, elektronlar çekirdeklere oranla çok daha hafiftirler. Elektronların çekirdeklere

göre çok daha hızlı hareket etmeleri Born-Oppenheimer yaklaşımının dayanak noktasını oluşturmaktadır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit bir noktada kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir (Lowe, 1993).

Moleküler orbital dalga fonksiyonu nükleer ve elektronik dalga fonksiyonunun çarpımı olarak Eş. 3.5'deki gibidir;

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (3.5)$$

yazılabilir.

Burada Ψ_N , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve Ψ_e , elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdeğin ağırlığı elektronlardan fazla olduğundan, çekirdek hareketleri çok yavaştır. Bu yüzden de çekirdek hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilmektedir. Ve molekülün dalga fonksiyonu olarak Ψ_e kullanılabilir. Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi Eş. 3.6'da;

$$E = \int \Psi^* H \Psi dt \quad (3.6)$$

ile gösterilir.

Bu eşitlikte; Ψ , moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu; H, çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür.

Daha sonra çekirdeklerin yerleri değiştirilerek aynı hesaplamalar tekrar edilebilir ve bu şekilde molekülün potansiyel enerji yüzeyi elde edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımının güvenilirliği normal haldeki moleküller için iyi olup, ekzite haller için azdır.

3.5. Varyasyon Teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlamaktadır. Varyasyon teoremi Eş. 3.7'de;

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \text{ 'dır.} \quad (3.7)$$

Burada,

Φ : Elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu,

E_0 : Molekülün temel halindeki mümkün olan en düşük enerjisi'dir.

Bu eşitlik “Varyasyon Teoremi” olarak adlandırılır. Varyasyon teoremi ile molekülün enerjisi ve dalga fonksiyonu kolaylıkla hesaplanabilmektedir. İntegralin minimum değeri molekülün enerjisinden biraz daha yüksektir, fakat gerçek değerine oldukça yakındır. Varyasyon teoremi ile molekülün enerjisi ve moleküler orbital dalga fonksiyonu hesaplanabilmektedir. Bu teorem ile moleküler orbital hesaplamalarında molekül bir bütün olarak düşünülmemekte ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbital ve moleküler enerji seviyeleri hesaplanmaktadır (Hanna, 1981).

3.6. Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

LCAO (Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu) yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine uygun bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde; bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde bulunuyorlarsa kovalent bağları oluşturan elektronların atomik orbitallerde buldukları kabul edilmektedir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir (Levine, 1988). Moleküler dalga fonksiyonu Eş. 3.8’de gösterilmektedir:

$$\Psi = C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2 + C_3 \chi_3 + \dots + C_n \chi_n \quad (3.8)$$

Ψ : Moleküler dalga fonksiyonu,

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n$: Atomik orbital dalga fonksiyonları,

$C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$: Dalga fonksiyonunun katsayılarıdır.

4. MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI

4.1. Gaussian 09

Bu çalışmada Gauss 09 programlarının Gauss serisinin son ürünü olan Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Bu elektronik yapı modelleme için state-of-the-art yetenekleri sağlamaktadır. Gauss 09 bilgisayar sistemleri, geniş bir yelpaze için lisanslanmıştır. Gaussian 09W yarı-denel, moleküler mekanik ve *ab initio* yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teorik ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan kuvvet sabitleri, titreşim frekansları ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak tepkime güzergâhı, minimumlar ve geçiş hallerini tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Bunların yanı sıra bağ ve tepkime enerjileri, Raman ve IR spektrumları, molekül orbitalleri, termokimyasal özellikleri, atom yükleri, elektron ilgisi çok kutuplu momentler, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, gibi pek çok özelliği atomlar ve moleküller için hesaplar. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir (Frisch ve Frish, 2009).

4.1.1. Gauss View 5.0.8

Gauss View 5.0.8 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian çıktıları görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzdür. Gauss view molekülleri görsel hale getirir onları istediğimiz gibi hareket ettirmemizi, döndürmemizi ve moleküllerde değişiklik yapmamızı sağlar. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememizi sağlar. Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar. Bu sonuçlar; titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, NMR, atomik yükler, IR, Raman, VCD spektrumları olarak sıralanabilir (Foresman ve Frish, 1996).

4.2. Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi

Hartree-Fock alan yöntemi ve ab initio, yarı ampirik ve kuantum mekaniksel yöntemlerin bir çoğunun başlangıç noktasıdır. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonra V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins ve Friedman, 1997).

Hartree-Fock metodu, kararlı moleküllerin yapılarını, bazı geçiş yapılarını ve titreşim frekanslarını hesaplamada oldukça başarılı 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.

Moleküler orbital hesapları, elektron-elektron itme enerjisi ile karmaşık hale gelmektedir. Bu enerji elektron-elektron uzaklığı olan r_{ij} 'ye bağlıdır. Hartree-Fock alan teorisi, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin, ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğine dayanan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımı kullanarak Schrödinger denklemini yalnız bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözmek mümkündür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükü, elektronun yerine bağlıdır ve elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yük de değişir. Bu yaklaşım, diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru değildir ve hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilmektedir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilmektedir (Tekpetek, 2019).

Bu teorideki ne önemli sorun, moleküler bir sistemdeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz olmasıdır. Elektronların birbiriyle etkileşmesinden oluşan enerji katkılarına elektron korelasyonu denir. HF dalga fonksiyonu, elektron korelasyonunu antisimetri nedeniyle kısmen göz önüne alır. SCF (self consistend 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 deneysel enerjisi ile HF enerjisi arasındaki fark korelasyon enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Elektron korelasyonun ihmal edilmesi bu teoriyi bazı amaçlar için uygunsuz yapmaktadır. Örneğin, korelasyonun ihmal edildiği bir hesaplama, H₂ tamamıyla ayrılmış olsa da, H₂ molekülündeki elektronların her iki çekirdek etrafında eşit zaman geçirdiğini varsaymaktadır. 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 metotları (varyasyon teorisi metotları) olarak adlandırılmaktadır. 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.

Eş. 4.1’de N elektronlu bir sistem için Hamiltonian’ın genel formu;

$$H = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} \dots \dots + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \dots \right) \quad (4.1)$$

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

Enerji ifadesini, sistemin toplam elektronik enerjisine etki eden üç tip etkileşimin genel bir formu şeklinde yazmak daha uygundur. 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 (Aslantar, 2013).

4.3. Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)

1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilen bir yöntemdir. Slater’ in kuantum mekaniğindeki çalışmalarına göre bu teori geliştirilmiştir. Bu yöntem elektron yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modellemektedir. Çok elektronlu dalga fonksiyonu $\psi (r_1, r_2, \dots)$ yerine DFT yöntemleri elektron yoğunluğunu $\rho (r)$ kullanmaktadır. Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi’ nin en önemli noktası, korelasyon faktörlerini devreye katmasıdır. Korelasyon faktörünü

eklemek Hartree Fock' dan farklı olarak çok büyük bir hesap gerektirmektedir. Fakat 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 Eş. 4.2'de,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4.2)$$

şeklinde verilir.

Burada H moleküldeki etkileşmeleri tanımlayan bir operatör, ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjileridir.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekanişel olarak kapalı formda Eş 4.3'de,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.3)$$

formülü ile ifade edilebilir.

E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjisi

E^V çekirdek - elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi

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 elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar.

Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekanişel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkmaktadır. Farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisine Korelasyon enerjisi denir.

Bu enerjinin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri:

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

$$(1 \text{ hartree(H)} = 27.192 \text{ eV dur}).$$

Hartree- Fock metodunda enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ' ye bağlıdır. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate alınmamaktadır. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ '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:

Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(r)$: Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur.

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 ρ sabit kabul edilmektedir.

Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve $F[\rho]$ 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 aşağıda incelenmiştir (Yörük, 2007).

4.3.1. Lee -Yang-Parr korelasyon fonksiyonu

Lee-Yang-Parr 1988 yılında korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetmiştir. Bu ifade 1989 yılında Miehlich ve arkadaşlarınca daha sade ve hesaplama zamanını azaltacak şekilde sadeleştirilmiştir. LYP korelasyon enerjisinin Miehlich formu Eş. 4.4'de şu şekildedir;

$$E_C^{LIP} = -a \int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} \left[\rho_\alpha \rho_\beta \left\{ \begin{aligned} & \left[2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right] \\ & - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \\ & - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \end{aligned} \right. \right] \right] w$$

$$w = \frac{\exp(-c\rho_r^{-1/3})}{1+g\rho_r^{-1/3}} \rho_r^{-11/3}, \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1+g\rho_r^{-1/3}}, C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (4.4)$$

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

$$a=0,04918$$

$$b=0,132$$

$$c=0,2533$$

$$g=0,349 \text{ ile verilmektedir.}$$

4.3.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması, öte 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 Eş. 4.5’de karma modeli önermiştir;

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (4.5)$$

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 Eş. 4.6'da,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (4.6)$$

ifadesi ile verilmektedir.

Burada c₀, c₁ ve c₂ katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik Eş. 4.7'de;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (4.7)$$

eşitliği ile ifade (Becke, 1988).

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 (Sungur, 2012).

4.3.3. 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. ψ_i orbitali ile ϕ_μ atomik orbitalleri arasındaki bağıntısı Eş. 4.8'de;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (4.8)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Burada C_{μ} moleküler orbital katsayıları olarak tanımlanmıştır. ϕ_{μ} atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırabiliriz. Temel fonksiyonlar (basis functions) Eş. 4.9'da,

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (4.9)$$

Gaussian-tipi atomik fonksiyonlar şeklinde belirtilebilir. Burada a , fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit; c ise α , 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 (Sungur, 2012).



5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1. Kuramsal Çalışmalar

Bu çalışmada yüzeysel sularda incelenmesi gereken pestisitlerden 2,3,4,5,6-Pentaklorotoluen, Benzil benzoat, Benzo(a)floren, Demeton, Dioktil fitalat, Izopropilbenzen, İsoodrin, Ksilen (o), N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilenedianilin, Permetrin moleküllerinin meydana getireceği olası reaksiyon yolları incelenmiştir. Bu amaçla moleküllerin geometri optimizasyonu yapılmış daha sonra en uygun kuantum mekaniksel yöntem belirlenmiş ve olası ürünler teorik olarak tahmin edilmiştir. Bunlar haricinde söz konusu pestisitlerin mevsimler değişimleri gözlemlemek amacıyla 4 farklı mevsimde Tekirdağ ili Süleymanpaşa ilçesinin bir kısmının içme-kullanma suyu temininde kullanılan Naip barajından alınan su numunelerinde söz konusu 9 adet pestisit deneysel olarak incelenmiştir.

5.2. Kuramsal Yöntemler

5.2.1. Moleküler Mekanik Hesaplamaları

Bu çalışmada incelenen yüzeysel sularda incelenmesi gereken pestisitlerden 2,3,4,5,6-Pentaklorotoluen, Benzil benzoat, Demeton, Dioktil fitalat, Izopropilbenzen, İsoodrin, Ksilen (o), N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilenedianilin, Permetrin moleküllerinin, daha önce açıklanmış olan moleküler mekanik MM Yöntemi ile konformasyon analizi yapılmış ve en dayanıklı konformeri belirlenmiştir. Moleküler modelleme ve moleküler mekanik hesaplamaları için Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır (Frisch vd., 2009).

5.2.2. Moleküler Orbital Hesaplamaları

Moleküler mekanik yöntemi sonucu bulunmuş olan en dayanıklı konformerin moleküler orbital hesaplamaları DFT/B3YLP/6-31G* yöntemleri ile yapılmıştır. Tüm moleküler orbital hesaplamalarında Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır.

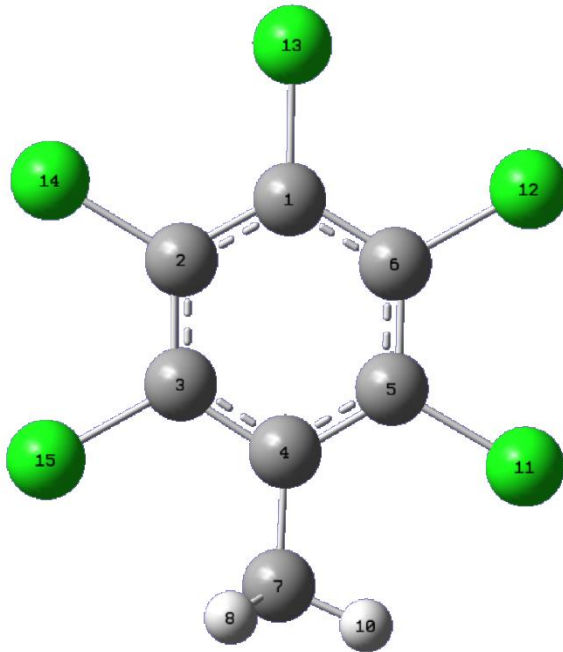
6. HESAPLAMALAR

6.1. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen

6.1.1. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen Optimum Geometrik Yapısı

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.1’de gösterilmiştir.

MM hesaplamaları sonucu elde edilen 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen’in gaz fazında toplam enerjisi -1612344,514 kcal/mol, entalpisi -1612336,365 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1612369,534 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla -1612338,889 kcal/mol, -1612338,296 kcal/mol, -1612371,556 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen’in geometrik yapısı şekil 6.1’ de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.1. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen'in optimum geometrik parametreleri

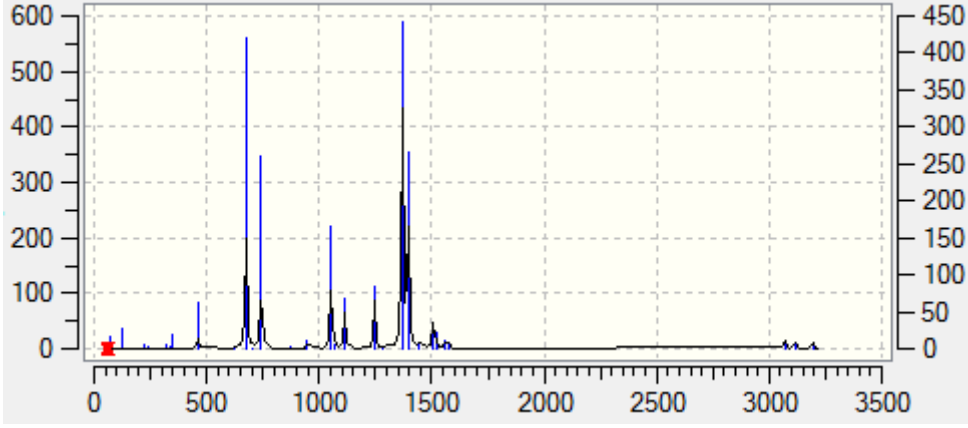
DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
12Cl-6C	1,76000	12Cl-6C-1C	120,00800
13Cl-1C	1,76000	13 Cl-1C-2C	119,99722
14 Cl-2C	1,76000	14Cl-2C-3C	120,01055
15 Cl-3C	1,76000	15Cl-3C-4C	119,99304

6.1.2. Titreşim Frekansları

2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.2' de gösterilmiş olup çizelge 6.2' de piklerin referans değerleri ve hesaplanan değerleri listelenmiştir.

Çizelge 6.2. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen titreşim frekansları

DFT		HESAPLANAN DEĞER
IR (cm⁻¹) (Referans Değer)	BAĞ	IR (cm⁻¹)
3155,52	C-H (aromatik)	3100
1545,34	C=C (aromatik)	1500
800	C-Cl	~700
1204,54	C-C	1200



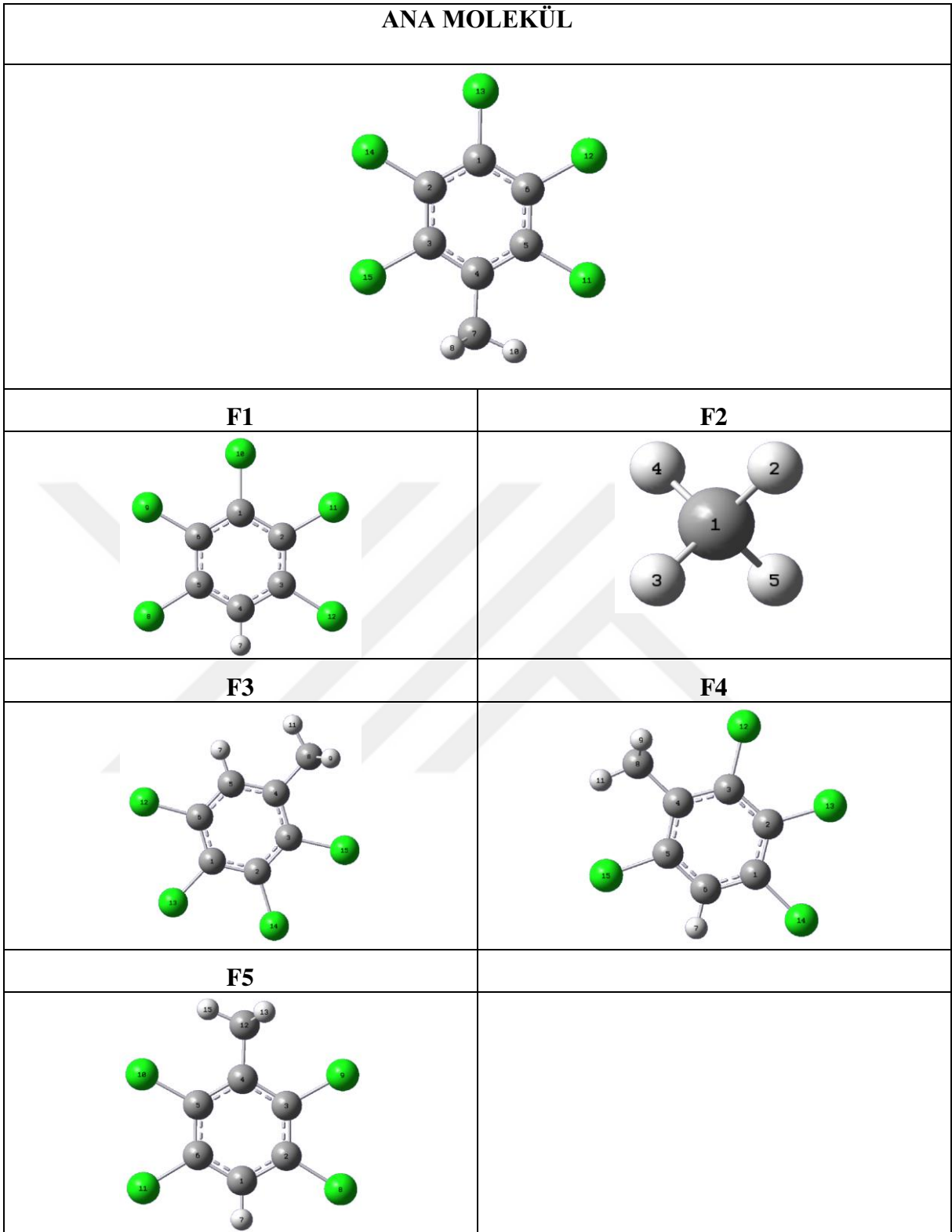
Şekil 6.2. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen' in hesaplanan IR değerleri

6.1.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen' in olası reaksiyon yolları, C-Cl bağ kırılması ve benzen halkası kopması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.3' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu Cl'nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen'in Mulliken yükleri Çizelge 6.3' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.3. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen'in Mulliken yükleri

1 C	-0.070712	6 C	-0.085138	11 Cl	0.045429
2 C	-0.085138	7 C	-0.517245	12 Cl	0.058523
3 C	-0.110905	8 H	0.191051	13 Cl	0.063182
4 C	0.140611	9 H	0.188649	14 Cl	0.058523
5 C	-0.110905	10 H	0.188649	15 Cl	0.045429



Şekil 6.3. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen'in olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.3' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezleri aromatik halkaya bağlı klor atomlarıdır. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.2' de gösterilmiştir. 2,3,4,5,6 Pentaklorotoluen için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.4-6.7 da gösterilmiştir.

Çizelge 6.4. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C -0,068194	7 H 0,196648
2 C -0,080603	8 Cl 0,044427
3 C -0,058817	9 Cl 0,063188
4 C -0,134791	10 Cl 0,069846
5 C -0,058691	11 Cl 0,063140
6 C -0,080618	12 Cl 0,044465

Çizelge 6.5. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C -0,628140
2 H 0,157035
3 H 0,157035
4 H 0,157035
5 H 0,157035

Çizelge 6.6. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C -0,078651	8 C -0,517738
2 C -0,079562	9 H 0,186850
3 C -0,119960	10 H 0,189932
4 C 0,151147	11 H 0,168444
5 C -0,167076	12 Cl 0,027848
6 C -0,068947	13 Cl 0,051505
7 H 0,169596	14 Cl 0,053282
	15 Cl 0,033329

Çizelge 6.7. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1 C -0,055300	6 C -0,147554
2 C -0,092575	7 H 0,186072
3 C -0,106778	8 C -0,518519
4 C 0,134154	9 H 0,187907
5 C -0,096727	10 H 0,186234
11 H 0,185699	
12 Cl 0,040988	
13 Cl 0,047713	
14 Cl 0,033064	
15 Cl 0,015621	

Çizelge 6.8 Fragman 5 (F5) Mulliken Yükleri

1 C -0,133198	8 Cl 0,028630
2 C -0,070137	9 Cl 0,034648
3 C -0,118628	10 Cl 0,034507
4 C 0,146728	11 Cl 0,028680
5 C -0,118749	12 C -0,517019
6 C -0,070045	13 H 0,189506
7 H 0,189912	14 H 0,187584
	15 H 0,187580

6.1.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri

Optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.9-6.13 de gösterilmiştir.

Çizelge 6.9. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
10 Cl-1C	1,73503	8 Cl-5C-4C	118,09419
11 Cl-2C	1,73463	12 Cl-3C-2C	121,33868
12 Cl-3C	1,74197	11 Cl-2C-1C	120,52019
8 Cl-5C	1,74197	10 Cl-1C-6C	119,73136
9 Cl-6C	1,73462	9 Cl-6C-5C	120,40097

Çizelge 6.10. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
1C-4H	1,09351	4H-1C-3H	109,47122
1C-3H	1,09351	3H-1C-5H	35,26439
1C-5H	1,09351	2H-1C-5H	109,47122
1C-2H	1,09351	2H-1C-4H	109,47122

Çizelge 6.11. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
15 Cl-3C	1,74848	12 Cl-6C-1C	121,20139
14 Cl-2C	1,73780	13 Cl-1C-2C	120,59430
13 Cl-1C	1,73696	14 Cl-2C-3C	120,29555
12 Cl-6C	1,74552	15 Cl-3C-4C	118,71450

Çizelge 6.12. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

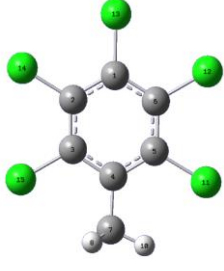
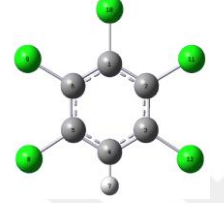
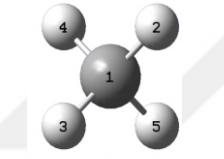
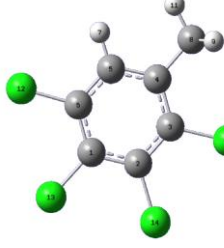
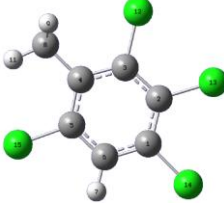

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
15 Cl-5C	1,75889	15 Cl-5C-6C	116,52426
14 Cl-1C	1,74451	14 Cl-1C-2C	121,39459
13 Cl-2C	1,73614	13 Cl-2C-3C	121,06559
12 Cl-3C	1,74919	12 Cl-3C-4C	118,12712

Çizelge 6.13. Fragman 5 (F5) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (A°)		DFT Bağ Açıları (°)	
10 Cl-5C	1,74994	9 Cl-3C-2C	119,71755
11 Cl-6C	1,74512	8 Cl-2C-1C	118,18198
8 Cl-2C	1,74427	11 Cl-6C-5C	121,76481
9 Cl-3C	1,74786	10 Cl-5C-4C	118,12712



Çizelge 6.14. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	ΔE Enerji (kcal/mol)	ΔH Entalpi (kcal/mol)	ΔG Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
2,3,4,5,6 pentaklorotoluen		Gaz	-1612336,958	-1612336,365	-1612369,534
		<i>Su</i>	-1612338,889	-1612338,296	-1612371,556
F1		Gaz	-1587684,513	-1587683,921	-1587714,764
		<i>Su</i>	-1587686,412	-1587685,820	-1587716,718
F2		Gaz	-25395,484	-5394,892	-25408,153
		<i>Su</i>	-25395,708	-25395,115	-25408,377
F3		Gaz	-1323938,213	-1323937,620	-1323968,591
		<i>Su</i>	-1323940,550	-1323939,957	-1323970,956
F4		Gaz	-1323939,252	-1323938,660	-1323969,831
		<i>Su</i>	-1321041,305	-1321040,713	-1321071,048
F5		<i>Gaz</i>	-1323939,213	-1323938,620	-1323969,906
		<i>Su</i>	-1323941,132	-1323940,539	-1323971,874

İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.

Çizelge 6.14' daki verilere bakılarak 2,3,4,5,6 pentaklorotoluen'in olası parçalanma yollarından fragman 1 (F1), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif Cl atomlarının bağlı olduğu benzen halkasından metil molekülünün kopmasıyla oluşur.

Bu çalışmada, 2,3,4,5,6 pentaklorotoluen ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır.

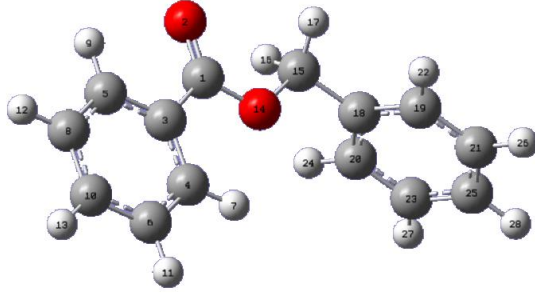
Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, 2,3,4,5,6 pentaklorotoluen, F5' e kadar indirildi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

6.2. Benzil Benzoat:

6.2.1. Benzil Benzoat Optimum Geometrik Yapısı

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Benzil Benzoat molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.4'te gösterilmiştir.

MM hesaplamaları sonucu elde edilen Benzil Benzoat en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Benzil Benzoat'ın gaz fazında toplam enerjisi -433573,210 kcal/mol, entalpisi -433572,617 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -433606,845 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -433577,433 kcal/mol, -433576,840 kcal/mol ve -433612,461kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Benzil benzoat geometrik yapısı şekil 6.4'te, geometrik parametreleri ise çizelge 6.15' de gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Benzil benzoat molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.15. Benzil Benzoat'ın optimum geometrik parametreleri

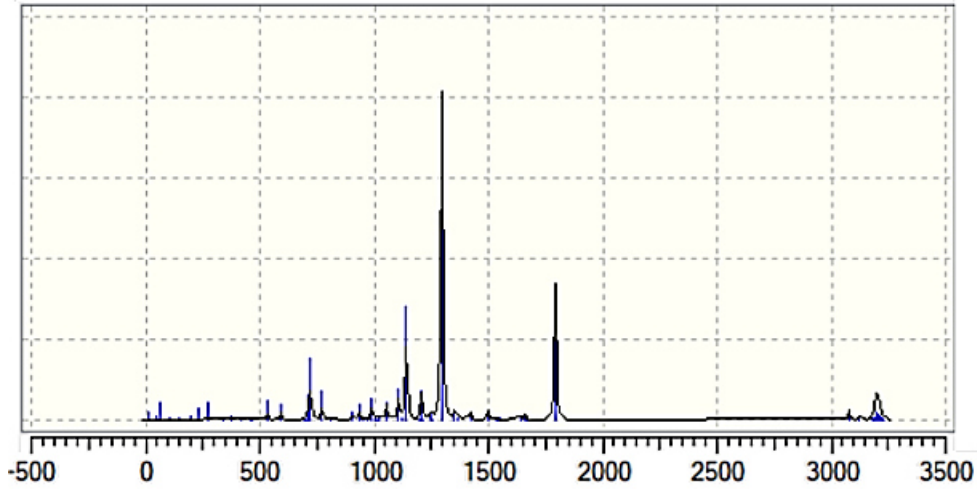
DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
14O-15C	1,43	1C-14O-15C	122,22492
14O-3C	1,43		
3C-2O	1,22732		

6.2.2. Titreşim Frekansları

Benzil Benzoat molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.5' te gösterilmiş ve çizelge 6.16' da listelenmiştir.

Çizelge 6.16. Benzil bezoat molekülünün titreşim frekansları

DFT IR (cm ⁻¹) Değer)	(Referans BAĞ	HESAPLANAN DEĞER IR (cm ⁻¹)
3155,52	C-H (aromatik)	3100
1888,35	C=O (asit)	1700
1545,34	C=C (aromatik)	1500
1218,00	C-O (asit)	1250
1204,54	C-C	1200



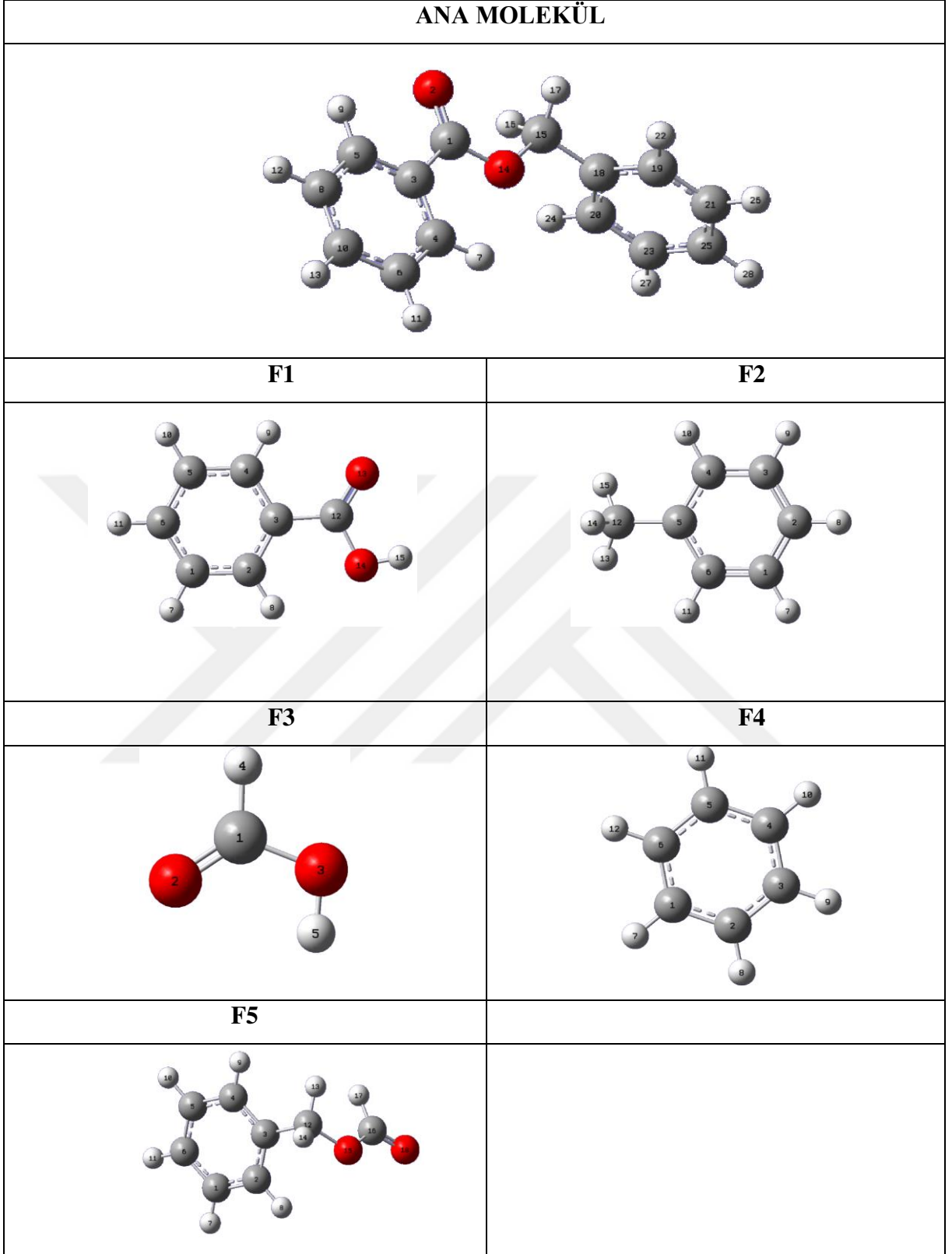
Şekil 6.5. Benzil benzoat'ın hesaplanan IR değerleri

6.2.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Benzil benzoat'ın olası reaksiyon yolları, C-C, C-O ve aromatik halka bağlarının kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.17' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu O' nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Benzil benzoat'ın Mulliken yükleri çizelge 6.17' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.17. Benzil benzoat'ın Mulliken yükleri

1 C	0,599646	10 C	-0,116954	19 C	-0,167128
2 O	-0,495734	11 H	0,136152	20 C	-0,167117
3 C	0,048045	12 H	0,137244	21 C	-0,129929
4 C	-0,159733	13 H	0,136130	22 H	0,133597
5 C	-0,151231	14 O	-0,476466	23 C	-0,129930
6 C	-0,137532	15 C	-0,126853	24 H	0,133599
7 H	0,160805	16 H	0,165318	25 C	-0,125980
8 C	-0,138939	17 H	0,165316	26 H	0,133822
9 H	0,162449	18 C	0,144383	27 H	0,133822



Şekil 6.6. Benzil benzoat'ın olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.18' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezleri O13 ve O14' tür. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle

benzil benzoat molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Benzil benzoat için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.6' da gösterilmiştir. Benzil benzoat için belirlenen parçalanma ürünlerinin Mulliken yükleri; Çizelge 6.18-6.22'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.18. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C -0,134412	9 H 0,163693
2 C -0,162579	10 H 0,140954
3 C 0,069534	11 H 0,139495
4 C -0,158931	12 C 0,537567
5 C -0,137272	13 O -0,482638
6 C -0,116965	14 O -0,578958
7 H 0,139426	15 H 0,415292
8 H 0,165794	

Çizelge 6.19. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C -0,191887	9 H 0,198456
2 C -0,209677	10 H 0,194007
3 C -0,191814	11 H 0,193994
4 C -0,226537	12 C -0,506563
5 C 0,042742	13 H 0,173427
6 C -0,225997	14 H 0,180302
7 H 0,198459	15 H 0,173305
8 H 0,197784	

Çizelge 6.20. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C 0,366356
2 O -0,404321
3 O -0,519135
4 H 0,147746
5 H 0,409352

Çizelge 6.21. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1 C -0,128481	7 H 0,128527
2 C -0,128550	8 H 0,128512
3 C -0,128551	9 H 0,128540
4 C -0,128477	10 H 0,128527
5 C -0,128550	11 H 0,128511
6 C -0,128550	12 H 0,128541

Çizelge 6.22. Fragman 5 (F5) Mulliken Yükleri

1 C -0,128763	10 H 0,135633
2 C -0,166173	11 H 0,135799
3 C 0,126588	12 C -0,139681
4 C -0,179856	13 H 0,154524
5 C -0,127469	14 H 0,183751
6 C -0,126052	15 O -0,400789
7 H 0,138493	16 C 0,403913
8 H 0,153688	17 H 0,109275
9 H 0,127054	18 O -0,399934

6.2.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri

Optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.23-6.27'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.23. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
13O-12C	1,23027	12C-14O-15H	110,60792
14O-15H	0,97116	13O-12C-14O	117,63202
14O-12C	1,35699		

Çizelge 6.24. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
12C-5C	1,51156	15H-12C-13H	107,94352
12C-15H	1,08436	15H-12C-5C	111,33473
6C-1C	1,38528	5C-4C-3C	120,96529
6C-11H	1,07664	12C-5C-6C	120,83266
		11H-12C-14H	107,52446

Çizelge 6.25. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
2O-1C	1,20473	2O-1C-4H	125,45276
3O-5H	0,97738	4H-1C-3H	109,35567
3O-1C	1,34725	1C-3O-5H	106,60869
		2O-1C-3O	125,19157

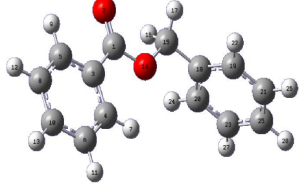
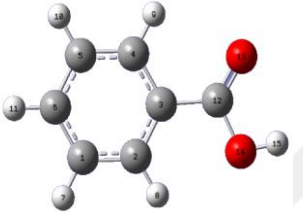
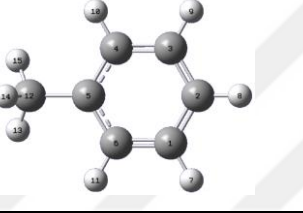
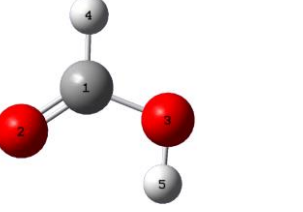
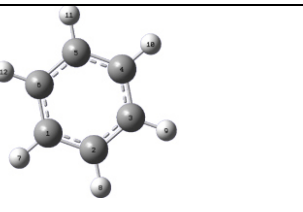
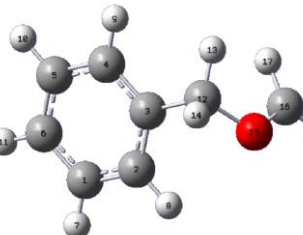
Çizelge 6.26. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
10 H-4C	1,08669	10H-4C-5C	120,00930
4C-3C	1,39660	3C-4C-5C	119,99717

Çizelge 6.27. Fragman 5 (F5) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
18O-16C	1,19975	12C-15O-16C	116,72847
15O-16C	1,35207	17H-16C-18O	124,21164
15O-12C	1,44246		

Çizelge 6.28. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler	Faz	ΔE Enerji (kcal/mol)	ΔH Entalpi (kcal/mol)	ΔG Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Benzil benzoat 	Gaz	-433573,210	-433572,617	-433606,845
	<i>Su</i>	-433577,433	-433576,840	-433612,461
F1 	Gaz	-263992,485	-263991,892	-264017,011
	<i>Su</i>	-263997,061	-263996,468	-264021,664
F2 	Gaz	-169174,769	-169174,176	-1691983,90
	<i>Su</i>	-170327,810	-170327,218	-70350,841
F3 	Gaz	-119049,983	-119049,391	-119067,075
	<i>Su</i>	-119054,193	-119053,601	-119071,294
F4 	Gaz	-145672,132	-145671,540	-145692,120
	<i>Su</i>	-145673,820	-145673,227	-145693,803
F5 	Gaz	-288626,528	-288625,935	-288654,281
	<i>Su</i>	-288632,525	-288631,932	-288660,627

İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.

Çizelge 6.28' deki verilere bakılarak Benzil benzoat molekülünün olası parçalanma yollarından fragman 1 (F1), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif O atomunun bağlı olduğu C'nun halkadan bağ kopmasıyla oluşur.

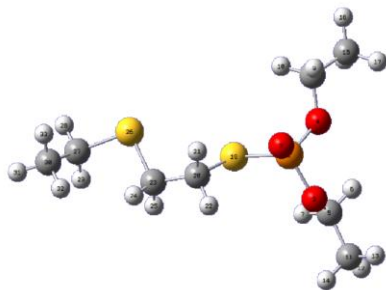
Bu çalışmada, Benzil benzoat ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, Benzil benzoat F5' e kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

6.3. Demeton

6.3.1. Demeton Geometrik Yapısı

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Demeton molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.7' de gösterilmiştir.

MM hesaplamaları sonucu elde edilen Demeton'un en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Demeton'un gaz fazında toplam enerjisi -1053887,648 kcal/mol, entalpisi -1053887,056 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1053933,845 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -1053897,525 kcal/mol, -1053896,932 kcal/mol, -1053943,972 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Demeton'un geometrik yapısı şekil 6.7' de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.29' da gösterilmiştir.



Şekil 6.7. Demeton molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.29. Demeton'un optimum geometrik parametreleri

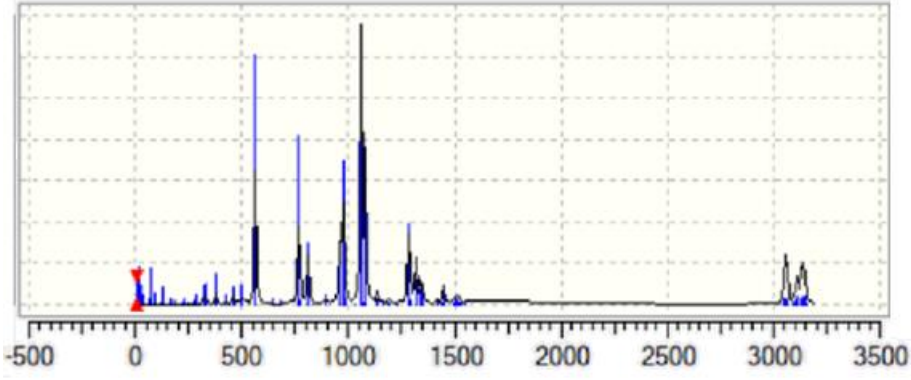
DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
26S-23C	1,83980	27C-26S-23C	99,99185
19S-20C	1,85785	20C-19S-1P	98,08497
19S-1P	2,11478	2O-1P-4O	117,86752
1P-2O	1,48060	3O-1P-4O	101,00592
1P-4O	1,61568	2O-1P-3O	112,72439
1P-3O	1,60744	1P-3O-5C	122,86610
3O-5C	1,44850	1P-4O-8C	119,41604
8C-4O	1,45384	19S-1P-4O	101,99261

6.3.2. Titreşim Frekansları

Demeton molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.8' de gösterilmiş ve çizelge 6.30' da listelenmiştir.

Çizelge 6.30. Demeton'un titreşim frekansları

DFT IR (cm⁻¹) (Referans Değer)	BAĞ	HESAPLANAN DEĞER IR (cm⁻¹)
1300	P=O	1300
1218,00	C-O	1200
1204,54	C-C	1100



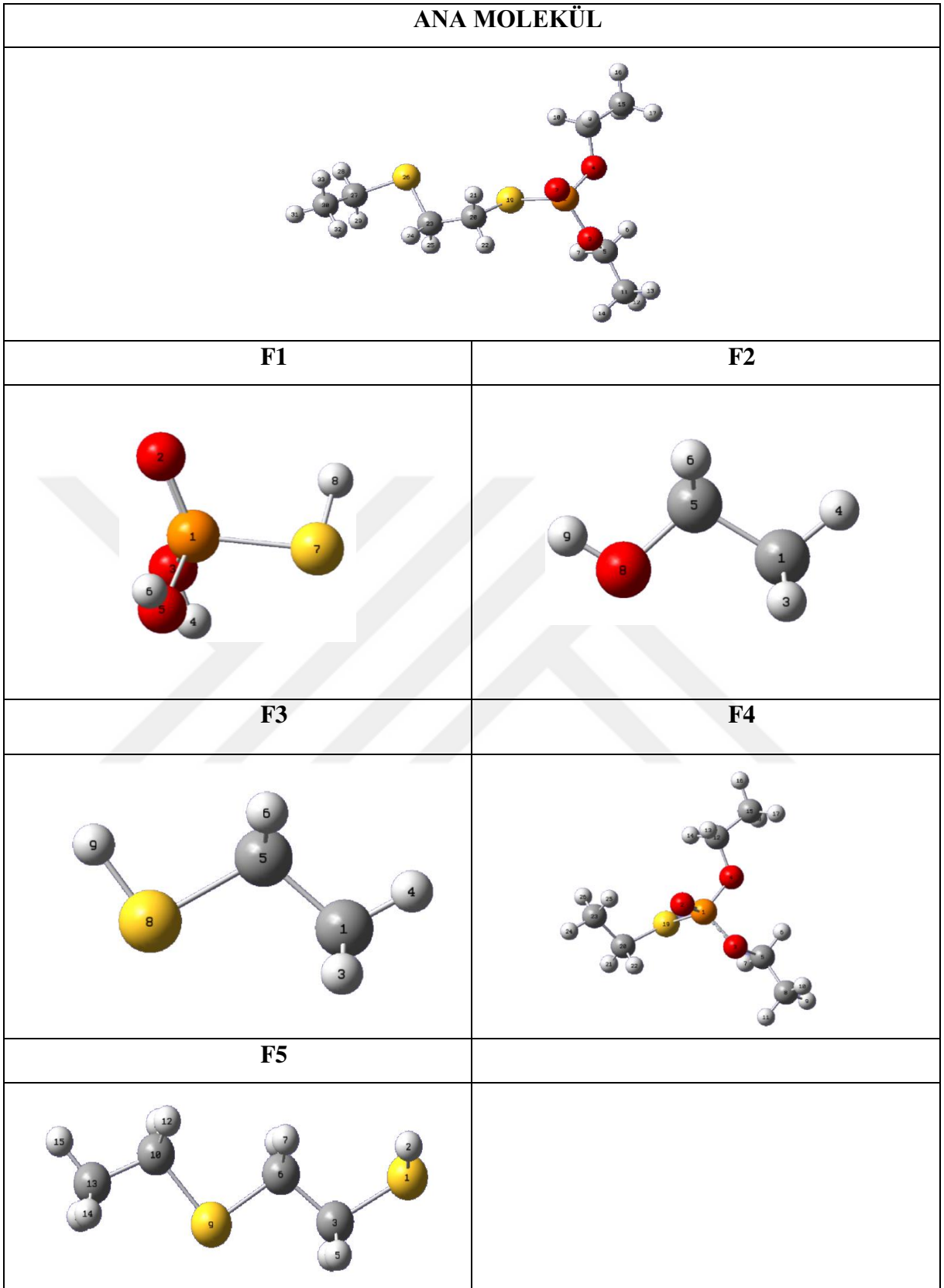
Şekil 6.8. Demeton'un hesaplanan IR değerleri

6.3.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Demeton'un olası reaksiyon yolları, C-S ve P-O bağ kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.31' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu O ve P'nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Demeton'un Mulliken yükleri çizelge 6.31' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.31. Demeton'un Mulliken yükleri

1 P 1,119925	18 H 0,157755
2 O -0,487073	19 S -0,128873
3 O -0,539321	20 C -0,418169
4 O -0,554202	21 H 0,213918
5 C -0,076403	22 H 0,204453
6 H 0,163424	23 C -0,435752
7 H 0,173896	24 H 0,189719
8 C -0,091898	25 H 0,193545
9 H 0,163985	26 S 0,103331
10 H 0,197127	27 C -0,423591
11 C -0,460263	28 H 0,190796
12 H 0,150609	29 H 0,174481
13 H 0,168096	30 C -0,453486
14 H 0,161419	31 H 0,153449
15 C -0,460102	32 H 0,151894
16 H 0,155548	33 H 0,174051
17 H 0,167711	



Şekil 6.9. Demeton'un olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.31' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezi P1 ve S26' dır. Demeton için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.9'da gösterilmiştir. Demeton için belirlenen parçalanma ürünlerinin Mulliken yükleri; Çizelge 6.32-6.36' da gösterilmiştir.

Çizelge 6.32. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 P	1,064571
2 O	-0,470680
3 O	-0,58820
4 H	0,432711
5 O	-0,674838
6 H	0,435546
7 S	-0,292023
8 H	0,163532

Çizelge 6.33. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C	-0,450059
2 H	0,161332
3 H	0,161307
4 H	0,144348
5 C	-0,028556
6 H	0,123906
7 H	0,123932
8 O	-0,626028
9 H	0,389819

Çizelge 6.34. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C -0,457537
2 H 0,172796
3 H 0,172757
4 H 0,161756
5 C -0,394340
6 H 0,178910
7 H 0,178905
8 S -0,109525
9 H 0,096279

Çizelge 6.35. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1 P 1,065343	14 H 0,162632
2 O -0,550551	15 C -0,457220
3 O -0,503841	16 H 0,153774
4 O -0,550075	17 H 0,166384
5 C -0,045960	18 H 0,162772
6 H 0,164460	19 S -0,119178
7 H 0,162803	20 C -0,415761
8 C -0,455218	21 H 0,179519
9 H 0,149875	22 H 0,202935
10 H 0,168486	23 C -0,443698
11 H 0,165775	24 H 0,149062
12 C -0,041531	25 H 0,200927
13 H 0,175327	26 H 0,152959

Çizelge 6.36. Fragman 5 (F5) Mulliken Yükleri

1 S -0,072987	9 S 0,078427
2 H 0,094425	10 C -0,393282
3 C -0,427674	11 H 0,168774
4 H 0,197532	12 H 0,166791
5 H 0,194822	13 C -0,454750
6 C -0,388299	14 H 0,165507
7 H 0,166630	15 H 0,154660
8 H 0,183324	16 H 0,166097

6.3.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri

Optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.37-6.41' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.37. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
2O-1P	1,47461	2O-1P-5O	117,66253
5O-1P	1,62317	5O-1P-3O	101,36713
3O-1P	1,61126	2O-1P-7S	115,77118
1P-7S	2,12054	5O-1P-7S	99,97271
		3O-1P-7S	106,75162

Çizelge 6.38. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
8O-9H	0,96925	9H-8O-5C	107,83163
8O-5C	1,42513		

Çizelge 6.39. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (A°)		DFT Bağ Açıları (°)	
8S-9H	1,35102	9H-8S-5C	97,00616
8S-5C	1,84843		

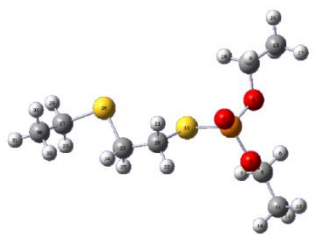
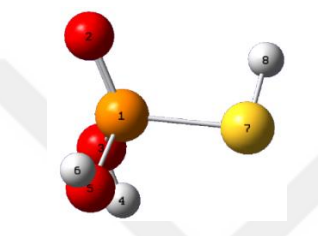
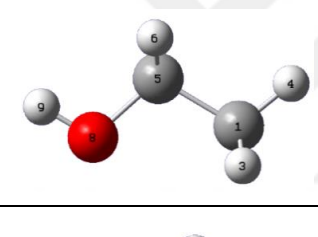
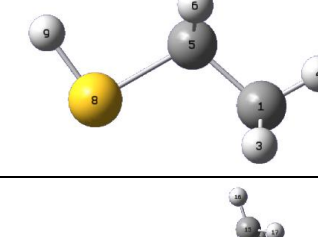
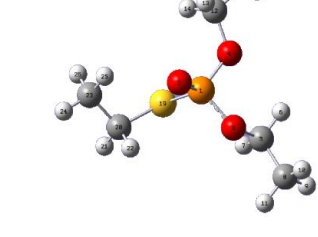
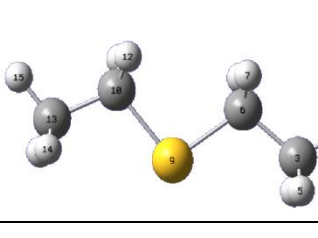
Çizelge 6.40. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (A°)		DFT Bağ Açıları (°)	
20 C-19S	1,85948	20C-19S-1P	100,29906
19S-1P	2,11572	2O-1P-4O	117,62437
2O-1P	1,48137	2O-1P-3O	112,56020
4O-1P	1,61693	19S-1P-2O	114,22014
3O-1P	1,60647	4O-1P-3O	101,00828
3O-5C	1,44856	19 S-1P-3O	108,04484
12C-4O	1,45263	19S-1P-4O	101,99736

Çizelge 6.41. Fragman 5 (F5) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (A°)		DFT Bağ Açıları (°)	
10C-9S	1,83930	9S-10C-13C	31,26041
5C-9S	1,84208	5C-9S-10C	99,48134
1S-2H	1,35140	2H-1S-3C	96,78253
1S-3C	1,84281	1S-3C-5C	113,18412

Çizelge 6.42. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	ΔE Enerji (kcal/mol)	ΔH Entalpi (kcal/mol)	ΔG Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Demeton		Gaz	-1053887,648	-1053887,056	-1053933,845
		<i>Su</i>	-1053897,525	-1053896,932	-1053943,972
F1		Gaz	-606820,745	-606820,153	-606844,561
		<i>Su</i>	-606830,410	-606829,817	-606853,893
F2		Gaz	-97232,029	-97231,437	-97250,612
		<i>Su</i>	-97235,139	-97234,546	-972537,576
F3		Gaz	-299907,151	-299906,558	-299926,956
		<i>Su</i>	-299909,648	-299909,056	-299929,512
F4		Gaz	-754725,733	-754725,141	-754763,088
		<i>Su</i>	-754725,111	-754724,519	-754762,634
F5		Gaz	-599071,678	-599071,085	-599099,515
		<i>Su</i>	-599075,779	-599075,187	-599103,911

İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.

Çizelge 6.42' deki verilere bakılarak Demeton'un olası parçalanma yollarından fragman 4 (F4), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, S atomundan bağ kopmasıyla oluşur.

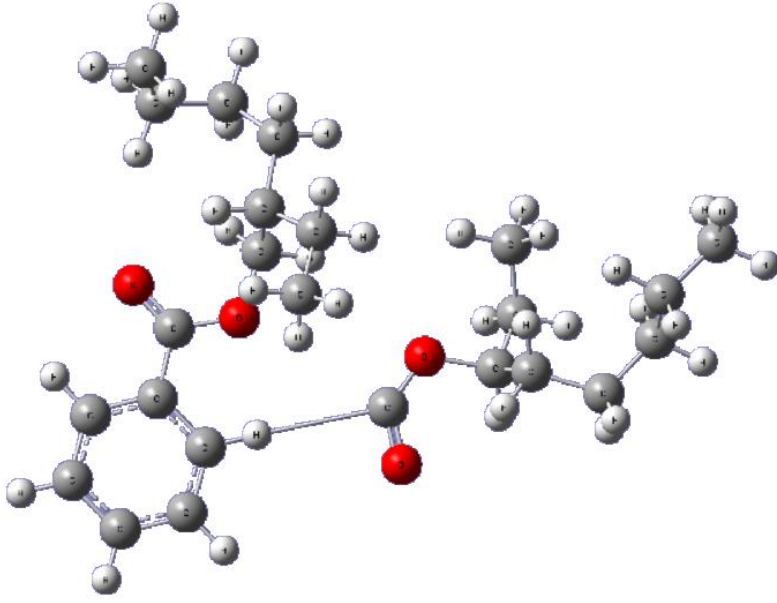
Bu çalışmada, Demeton ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, Demeton F5' e kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

6.4. Dioktilftalat

6.4.1. Dioktil ftalat Optimum Geometrik Yapısı

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre dioktil ftalat molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.10'da gösterilmiştir.

MM hesaplamaları sonucu elde edilen dioktil ftalat en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Dioktil ftalat'ın gaz fazında toplam enerjisi - 801362,885 kcal/mol, entalpisi - 801362,292 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi - 801428,941 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -801369,723 kcal/mol, -801369,131 kcal/mol ve -801435,335 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen dioktilftalat geometrik yapısı şekil 6.10'da, geometrik parametreleri ise çizelge 6.43' te gösterilmiştir.



Şekil 6.10. Dioktilfthalat molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.43. Dioktilfталat'ın optimum geometrik parametreleri

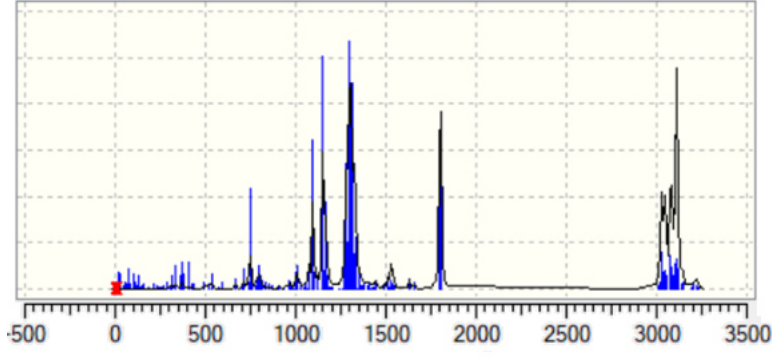
DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
11C-12O	1,21816	12O-11C-13O	123,66516
11C-13O	1,35200	11C-13O-14C	117,00974
41O-40C	1,19882	41O-40C-42O	131,21766
40C-42O	1,31445	40C-42O-43C	117,71887
42O-43C	1,49997	3C-11C-13O	112,27951
13O-14C	1,44701		

6.4.2. Titreşim Frekansları

Dioktilfталat molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.11' de gösterilmiş ve çizelge 6.44' te listelenmiştir.

Çizelge 6.44. Dioktilfталat molekülünün titreşim frekansları

DFT IR (cm-1)	BAĞ	HESAPLANAN DEĞER
3155,52	C-H (aromatik)	3100
1800	C=O	1800
1545,34	C=C (aromatik)	1500
1218,00	C-O	1300
3000	C-C (alifatik)	~3000



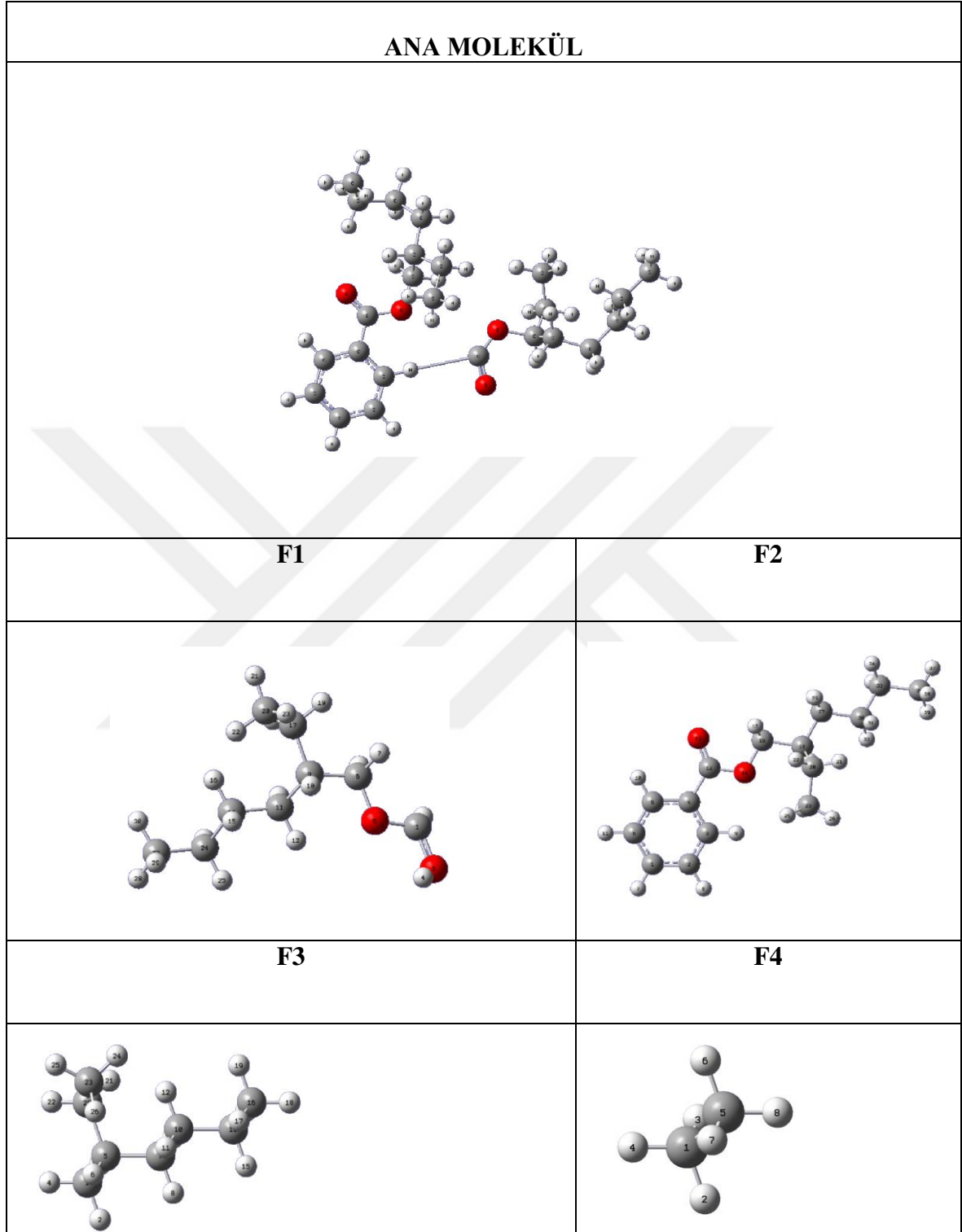
Şekil 6.11 Dioktilfталat'ın hesaplanan IR değerleri

6.4.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Dioktilfталat'ın olası reaksiyon yolları, C-C, C-O ve aromatik halka bağlarının kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.45' teki verilere göre parçalanma reaksiyonu O' nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Dioktilfталat'ın Mulliken yükleri çizelge 6.45' te gösterilmiştir.

Çizelge 6.45. Dioktilfitalat'ın Mulliken yükleri

1 C -0,122828	29 H 0,127736	57 H 0,149820
2 C -0,181784	30 H 0,137643	58 H 0,112776
3 C 0,025452	31 C -0,256905	59 C -0,414033
4 C 0,069780	32 H 0,128587	60 H 0,174819
5 C -0,182027	33 H 0,129715	61 H 0,103114
6 C -0,125796	34 C -0,444217	62 H 0,104977
7 H 0,147129	35 H 0,143024	62 H 0,104977
8 H 0,173133	36 H 0,140498	63 C -0,231183
9 H 0,170902	37 H 0,142287	64 H 0,124451
10 H 0,148971	38 C -0,066895	65 H 0,156903
11 C 0,585604	39 H 0,151257	66 C -0,477662
12 O -0,516866	40 C -0,288212	67 H 0,204853
13 O -0,405230	41 H 0,133674	68 H 0,174402
14 C 0,530789	42 H 0,120600	69 H 0,134635
15 O -0,423805	43 C -0,265610	
16 O -0,471981	44 H 0,133607	
17 C -0,071882	45 H 0,137944	
18 H 0,156982	46 C -0,251622	
19 H 0,145524	47 H 0,128861	
20 C -0,040355	48 H 0,128240	
21 H 0,157984	49 C -0,257053	
22 H 0,146744	50 H 0,132788	
23 C -0,097145	51 H 0,133212	
24 H 0,146603	52 C -0,444013	
25 C -0,279692	53 H 0,142228	
26 H 0,127399	54 H 0,139690	
27 H 0,129715	55 H 0,142025	
28 C -0,250617	56 C -0,309665	



Şekil 6.12. Dioktil ftalat'ın olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.52' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezleri O13 ve O16' dır. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle dioktil ftalat molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. dioktil

ftalat için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.12' de gösterilmiştir. dioktil ftalat için belirlenen parçalanma ürünlerinin Mulliken yükleri; Çizelge 6.546-6.49'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.46 Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C 0.193710	21 H 0.133710
2 H 0.140183	22 H 0.171936
3 O -0.533347	23 H 0.170340
4 H 0.402862	24 C -0.259936
5 O -0.466625	25 H 0.128662
6 C -0.041898	26 H 0.128059
7 H 0.142519	27 C -0.445999
8 H 0.136324	28 H 0.142928
9 C -0.099081	29 H 0.142235
10 H 0.140321	30 H 0.141512
11 C -0.300294	
12 H 0.141913	
13 H 0.148726	
14 C -0.276114	
15 H 0.153029	
16 H 0.132839	
17 C -0.268731	
18 H 0.146382	
19 H 0.138625	
20 C -0.484791	

Çizelge 6.47. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C -0,116510	21 H 0,143370
2 C -0,138165	22 H 0,138749
3 C -0,167801	23 C -0,450303
4 C 0,047691	24 H 0,151116
5 C -0,155480	25 H 0,153520
6 C -0,139348	26 H 0,138364
7 H 0,137493	27 C -0,269017
8 H 0,137944	28 H 0,134362
9 H 0,171418	29 H 0,136708
10 H 0,160565	30 C -0,262288
11 H 0,139094	31 H 0,142581
12 C 0,588233	32 H 0,135313
13 O -0,499242	33 C -0,63646
14 O -0,476624	34 H 0,137276
15 C -0,024483	35 H 0,136279
16 H 0,155531	36 C -0,445725
17 H 0,154768	37 H 0,143182
18 C -0,129047	38 H 0,144025
19 H 0,132734	39 H 0,144167
20 C -0,266804	

Çizelge 6.48. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C -0,446500	14 H 0,130902
2 H 0,137935	15 H 0,131085
3 H 0,140586	16 C -0,444059
4 H 0,138222	17 H 0,142618
5 C -0,088650	18 H 0,140690
6 H 0,121320	19 H 0,141792
7 C -0,248502	20 C -0,258542
8 H 0,126493	21 H 0,134610
9 H 0,127586	22 H 0,135078
10 C -0,255971	23 C -0,462650
11 H 0,128509	24 H 0,156610
12 H 0,136884	25 H 0,137655
13 C -0,258405	26 H 0,154704

Çizelge 6.49. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1 C -0,441603	5 C -0,441603
2 H 0,147201	6 H 0,147201
3 H 0,147201	7 H 0,147201
4 H 0,147201	8 H 0,147201

6.4.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri

Optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.50-6.53'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.50. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açıları (°)	
13O-12C	1,21620	13O-12C-14O	123,19652
14O-15C	1,44595	12C-14O-15C	115,99632
		13O-12C-3C	124,26422

Çizelge 6.51. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (A°)		DFT Bağ Açıları (°)	
15C-14O	1,44592	15C-14O-12C	115,74104
14O-12C	1,35292	14O-12C-13C	123,14167
12C-13O	1,21623	14O-12C-4C	112,55898
		13O-12C-4C	124,29925

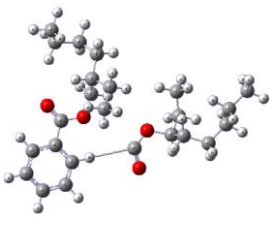
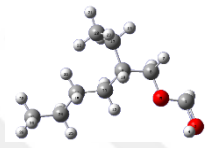

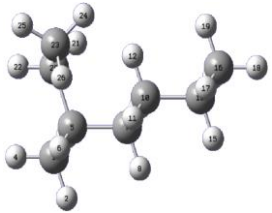
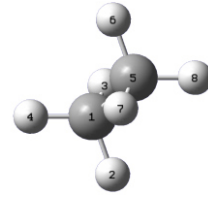
Çizelge 6.52. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (A°)		DFT Bağ Açıları (°)	
23C-20C	1,53471	23C-20C-22H	107,77737
5C-20C	1,55143	23C-20C-5C	115,10851
23C-25H	1,09655	16C-13C-10C	113,24661

Çizelge 6.53. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (A°)		DFT Bağ Açıları (°)	
1C-2H	0,9626	1C-2H-8H	95,95223

Çizelge 6.54. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	ΔE Enerji (kcal/mol)	ΔH Entalpi (kcal/mol)	ΔG Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Dioktil ftalat		Gaz	-801362,885	-801362,292	-801428,941
		<i>Su</i>	-801369,723	-801369,131	-801435,335
F1		Gaz	-316574,1652	-316573,5728	-316610,4679
		<i>Su</i>	-316580,1762	-316574,1821	-316612,1558
F2		Gaz	-461196,077	-461195,485	-461239,214
		<i>Su</i>	-461200,128460	-461199,536092	-461242,922064
F3		Gaz	-197947,304	-197946,712	-197977,122
		<i>Su</i>	-197947,842689	-197947,250321	-197977,670075
F4		Gaz	-50044,922	-50044,330	-50060,539
		<i>Su</i>	-50044,922065	-50044,329697	-50060,538882

İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.

Çizelge 6.54' teki verilere bakılarak dioktil ftalat molekülünün olası parçalanma yollarından fragman 1 (F1), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif O atomunun bağlı olduğu C'nun halkadan bağ kopmasıyla oluşur.

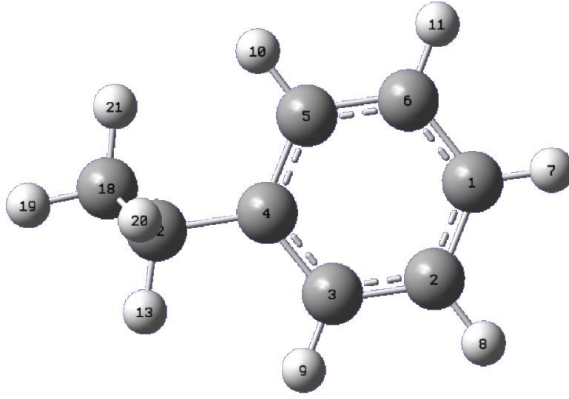
Bu çalışmada, dioktil ftalat ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, dioktil ftalat F4' e kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

6.5. İzopropilbenzen

6.5.1. İzopropilbenzen Optimum Geometrik Yapısı

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre İzopropilbenzen molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.13' te gösterilmiştir.

MM hesaplamaları sonucu elde edilen İzopropilbenzen'in en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu İzopropilbenzen'in gaz fazında toplam enerjisi - 219627,514 kcal/mol, entalpisi -219626,921 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -219654,026 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -74696,213 kcal/mol, -74695,620 kcal/mol, -74715,155 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen İzopropilbenzen'in geometrik yapısı şekil 6.13' te, geometrik parametreleri ise çizelge 6.55' te gösterilmiştir.



Şekil 6.13. İzopropilbenzen molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.55. İzopropilbenzen'in optimum geometrik parametreleri

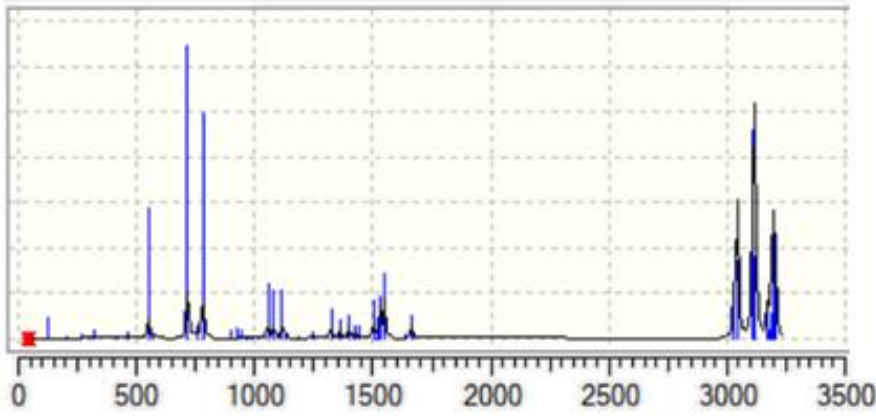
DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açıları (°)	
16H-14C	1,09664	16H-14C-15H	108,18903
12C-13H	1,09867	14C-12C-13H	107,36340
12C-18C	1,54052	3C-4C-12C	120,61489
12C-4C	1,52352	5C-4C-12C	121,40352
4C-5C	1,40329	21H-18C-20H	107,70869
5C-10H	1,08748	9H-3C-4C	119,23231
1C-2C	1,39468	21H-18C-12C	111,29726
1C-7H	1,08680		

6.5.2. Titreşim Frekansları

İzopropilbenzen molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.14' te gösterilmiş ve çizelge 6.56' da listelenmiştir.

Çizelge 6.56. İzopropilbenzen'in titreşim frekansları

DFT IR (cm ⁻¹) (Referans Değer)	BAĞ	HESAPLANAN DEĞER IR (cm ⁻¹)
3155,52	C-H (aromatik)	3100
1545,34	C=C (aromatik)	1500



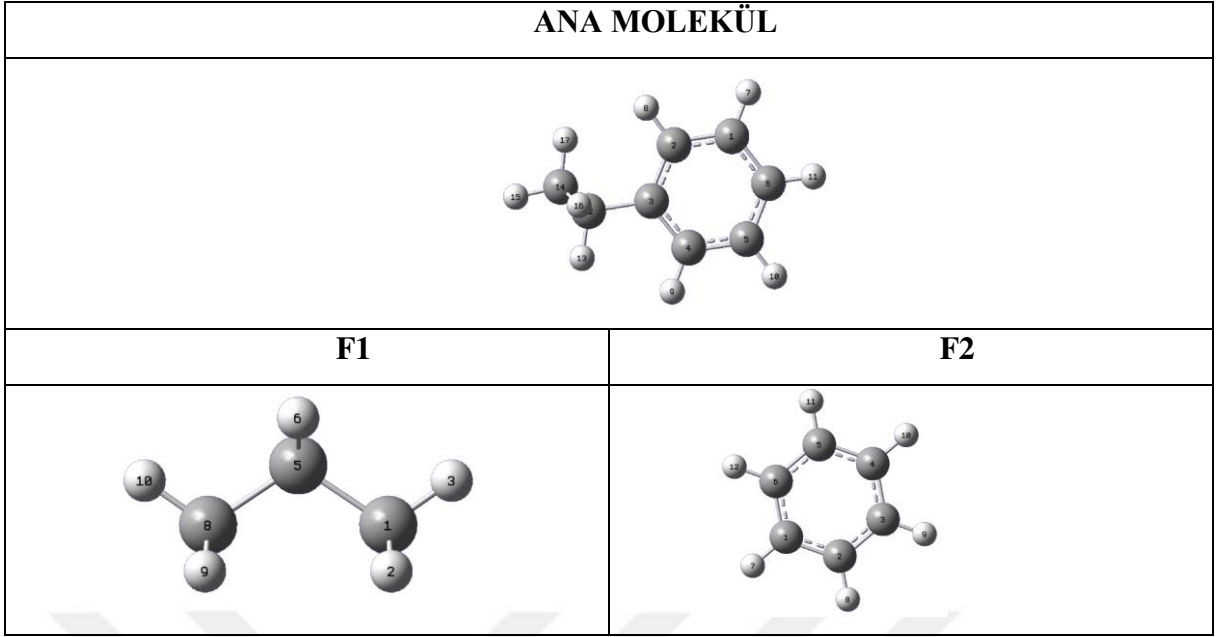
Şekil 6.14 İzopropilbenzen'in hesaplanan IR değerleri

6.5.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

İzopropilbenzen'in olası reaksiyon yolları, aromatik halkadan düz zincirin kopması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezi, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen İzopropilbenzen'in Mulliken yükleri çizelge 6.57' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.57. İzopropilbenzen'in Mulliken yükleri

1 C -0,004068	6 C -0,013343
2 C -0,013086	12 C -0,006573
3 C -0,051530	14 C -0,008117
4 C 0,55191	18 C -0,007129
5 C -0,051345	



Şekil 6.15. İzopropilbenzen'in olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.57' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezi C3'tür. İzopropilbenzen için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.15' te gösterilmiştir. İzopropilbenzen için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.58-6.59'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.58. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C	-0,434699
2 H	0,140569
3 H	0,141047
4 H	0,140569
5 C	-0,241054
6 H	0,133042
7 H	0,133042
8 C	-0,434699
9 H	0,140569
10 H	0,141047
11 H	0,140569

Çizelge 6.59. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C -0,128481	7 H 0,128527
2 C -0,128550	8 H 0,128512
3 C -0,128551	9 H 0,128540
4 C -0,128477	10 H 0,128527
5 C -0,128550	11 H 0,128511
6 C -0,128550	12 H 0,128541

6.5.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri

Optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.60-6.61'de gösterilmiştir.

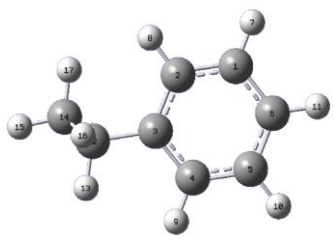
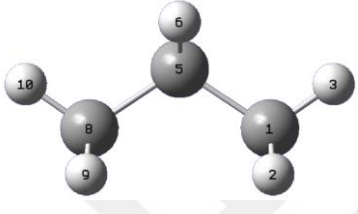
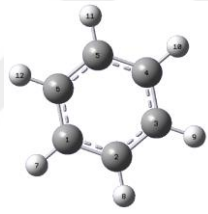
Çizelge 6.60. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
10H-8C	1,09632	10H-8C-11H	107,70578
8C-5C	1,53217	8C-5C-1C	112,93744
2H-1C	1,09728	5C-1C-3H	111,58356

Çizelge 6.61. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
10 H-4C	1.08669	10H-4C-5C	120.00930
4C-3C	1.39660	3C-4C-5C	119.99717

Çizelge 6.62. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler	Faz	ΔE Enerji (kcal/mol)	ΔH Entalpi (kcal/mol)	ΔG Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
İzopropilbenzen 	Gaz	-219627,514	-219626,921	-219654,026
	<i>Su</i>	<i>-74696,213</i>	<i>-74695,620</i>	<i>-74715,155</i>
F1 	Gaz	-74695,918	-74695,326	-74714,852
	<i>Su</i>	<i>-74696,213</i>	<i>-74695,620</i>	<i>-74715,155</i>
F2 	Gaz	-145672,132	-145671,540	-145692,120
	<i>Su</i>	<i>-145673,820</i>	<i>-145673,227</i>	<i>-145693,803</i>

İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.

Çizelge 6.62' deki verilere bakılarak İzopropilbenzen'in olası parçalanma yollarından fragman 2 (F2), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, aromatik halkadan düz karbon zincirinin kopması ile oluşur.

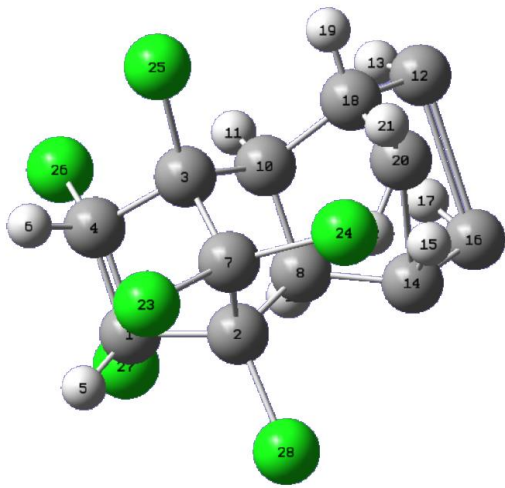
Bu çalışmada, İzopropilbenzen ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, İzopropilbenzen F2' ye kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

6.6. İso drin

6.6.1. İso drin Optimum Geometrik Yapısı

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre isodrin molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.16’da gösterilmiştir.

MM hesaplamaları sonucu elde edilen isodrin en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu isodrin’in gaz fazında toplam enerjisi -2023146,109279 kcal/mol, entalpisi -2023145,516910 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -2023183,463635 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla -2023150,572123 kcal/mol, -2023149,979754 kcal/mol, 2023187,950324 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen isodrin’in geometrik yapısı şekil 6.16’ da, geometrik parametreleri ise çizelge 6.63’ te gösterilmiştir.



Şekil 6.16. İso drin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.63. İso-drin'in optimum geometrik parametreleri

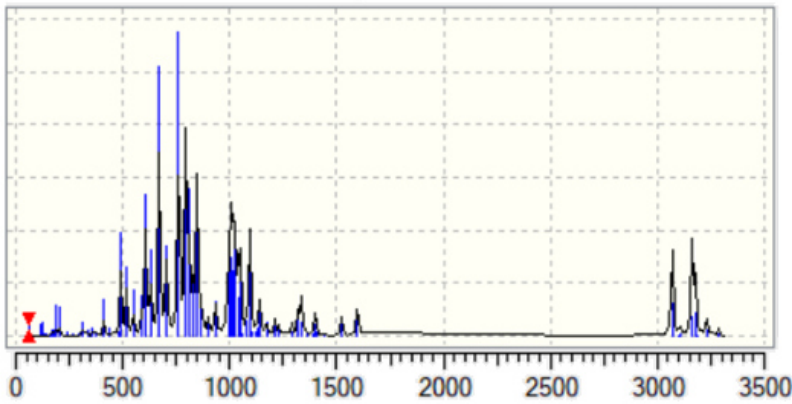
DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
24Cl-7C	1,78413	23Cl-7C-24Cl	104,59920
23Cl-7C	1,82015	2C-7C-3C	93,86328
28Cl-2C	1,78231	1C-2C-28Cl	112,86828
25Cl-3C	1,78981	27:Cl-1C-4C	116,99223
27Cl-1C	1,79480	26Cl-4C-3C	114,80459
26Cl-4C	1,79458	25Cl-3C-4C	112,06042
		4C-3C-10C	107,95976
		25C-3C-7C	115,13280

6.6.2. Titreşim Frekansları

İso-drin molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.17' de gösterilmiş ve çizelge 6.64'te listelenmiştir.

Çizelge 6.64. İso-drin titreşim frekansları

DFT IR (cm ⁻¹) (Referans Değer)	BAG	HESAPLANAN DEĞER IR (cm ⁻¹)
1260	C=C	1200
800	C-Cl	800



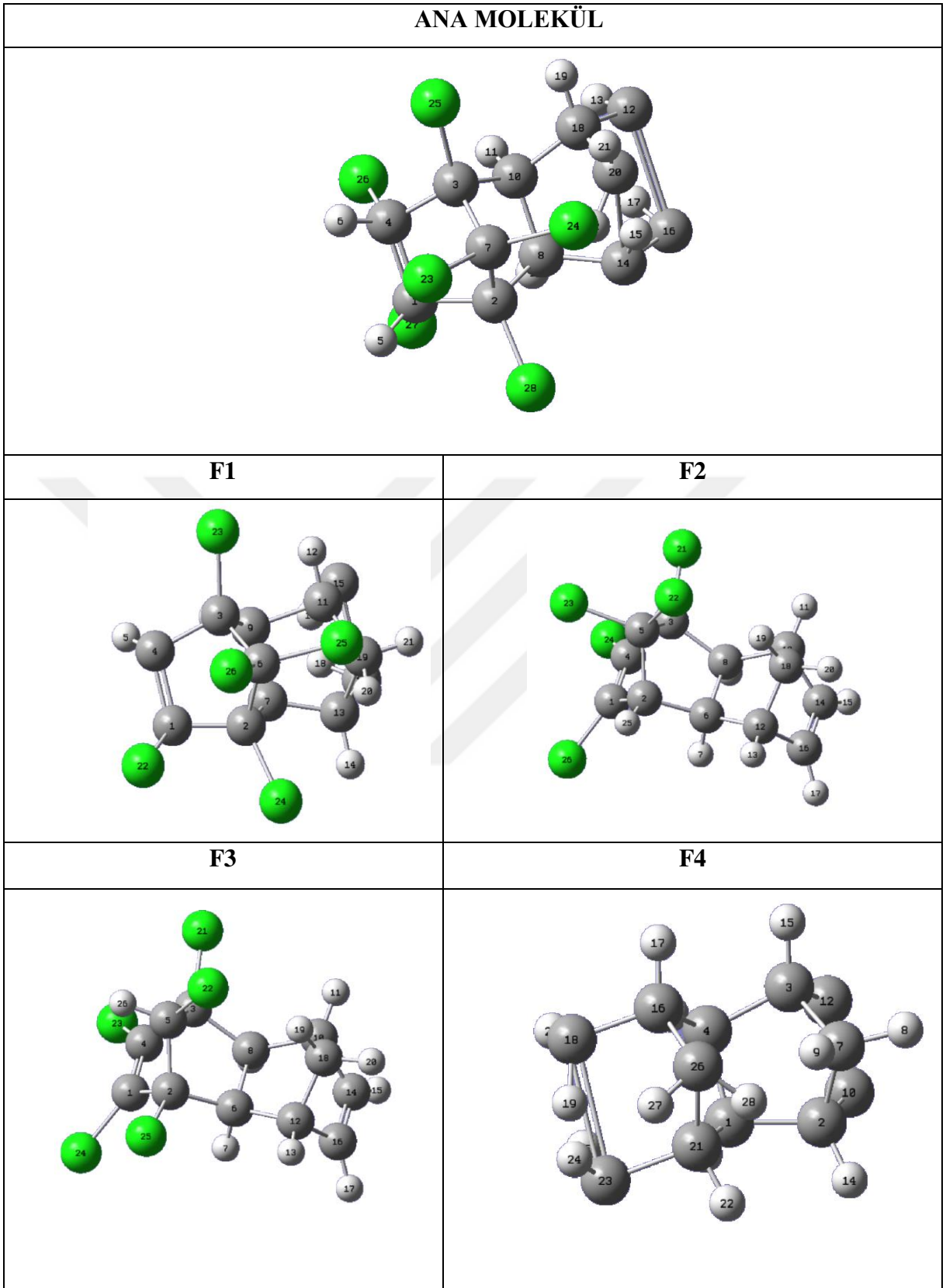
Şekil 6.17. İso-drin hesaplanan IR değerleri

6.6.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

İsodrin'in olası reaksiyon yolları, C-Cl bağ kırılması ve benzen halkası kopması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.65' teki verilere göre parçalanma reaksiyonu Cl'nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle İsodrin molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen İsodrin'in Mulliken yükleri çizelge 6.65' te gösterilmiştir.

Çizelge 6.65. İsodrin'in Mulliken yükleri

1 C -0,116101	14 H 0,214970
2 C -0,164782	15 C -0,220034
3 C -0,089843	16 H 0,173870
4 C -0,160684	17 C -0,287172
5 H 0,141465	18 H 0,128541
6 C -0,329080	19 C -0,507638
7 C -0,099524	20 H 0,306824
8 H 0,186263	21 H 0,322950
9 C -0,135660	22 Cl -0,013775
10 H 0,188330	23 Cl 0,006667
11 C -0,262464	24 Cl 0,012467
12 H 0,222574	25 Cl 0,483323
13 C -0,132816	26 Cl 0,131328



Şekil 6.18. İso-drin'in olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.65' teki değerlere göre, molekülün olası reaksiyon yolları, Cl'un elektronegatifliğine bağlı olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezi, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir İso drin için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.18'de gösterilmiştir. İso drin için belirlenen parçalanma ürünlerinin Mulliken yükleri; Çizelge 6.66-6.69' da gösterilmiştir.

Çizelge 6.66. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C -0,116101	14 H 0,214970
2 C -0,164782	15 C -0,220034
3 C -0,089843	16 H 0,173870
4 C -0,160684	17 C -0,287172
5 H 0,141465	18 H 0,128541
6 C -0,329080	19 C -0,507638
7 C -0,099524	20 H 0,306824
8 H 0,186263	21 H 0,322950
9 C -0,135660	22 Cl -0,013775
10 H 0,188330	23 Cl 0,006667
11 C -0,262464	24 Cl 0,012467
12 H 0,222574	25 Cl 0,483323
13 C -0,132816	26 Cl 0,131328

Çizelge 6.67. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C -0,065379	13 C -0,195189
2 C -0,097647	14 H 0,179533
3 C -0,100351	15 C -0,190793
4 C -0,046534	16 H 0,202263
5 C -0,313118	17 C -0,134358
6 C -0,149276	18 H 0,148990
7 H 0,182249	19 Cl 0,432493
8 C -0,167483	20 Cl 0,056902
9 H 0,178762	21 Cl 0,033544
10 H 0,180226	22 Cl 0,044708
11 C -0,05593	23 Cl 0,029726
12 H 0,175077	24 C -0,178754

Çizelge 6.68. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C -0,156717	16 H 0,175007
2 C -0,067360	17 H 0,209877
3 C -0,194278	18 C -0,201457
4 C -0,204000	19 C -0,311252
5 H 0,167788	20 C -0,192777
6 H 0,194416	21 C -0,261378
7 C -0,373868	22 H 0,044432
8 H 0,162051	23 C -0,295191
9 H 0,186609	24 H 0,195035
10 C -0,265934	25 Cl 0,96994
11 H 0,147163	26 Cl -0,053519
12 H 0,149216	27 Cl -0,019267
13 C -0,300662	28 Cl -0,108111
14 H 0,147837	29 Cl 0,478004
15 H 0,151342	

Çizelge 6.69. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1 C -0,134308	15 H 0,123138
2 C -0,122138	16 C -0,092527
3 C -0,106410	17 H 0,165814
4 C -0,132317	18 C -0,301183
5 H 0,144769	19 H 0,091435
6 H 0,121572	20 H 0,149613
7 C -0,344462	21 C -0,317337
8 H 0,137653	22 H 0,202745
9 H 0,214115	23 C -0,363092
10 C -0,151217	24 H 0,196536
11 H 0,132530	25 H 0,181290
12 C -0,147162	26 C -0,281751
13 H 0,134103	27 H 0,158239
14 H 0,124323	28 H 0,216030

6.6.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri

Optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.70-6.73' te gösterilmiştir.

Çizelge 6.70. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
23Cl-3C	1,76000	23Cl-3C-6C	116,24611
4C=1C	1,54073	26Cl-6C-25Cl	109,83188
1C-2C	1,54171	6C-2C-24Cl	116,25182
22Cl-1C	1,76000	22Cl-1C=4C	37,11055
2C-24Cl	1,76000	23Cl-3C-4C	114,59888

Çizelge 6.71. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
21Cl-3C	1,78497	26Cl-4C=1C	129,04110
24Cl-4C	1,76000	24Cl-4C-3C	124,13563
22Cl-5C	1,78542	23Cl-5C-22Cl	103,03590
23Cl-5C	1,82493	26Cl-1C-2C	123,69545
26Cl-1C	1,76000		

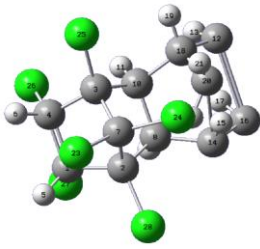
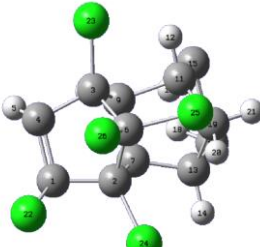
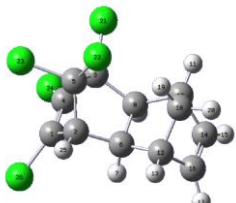
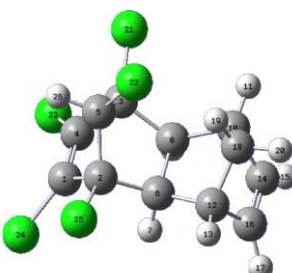
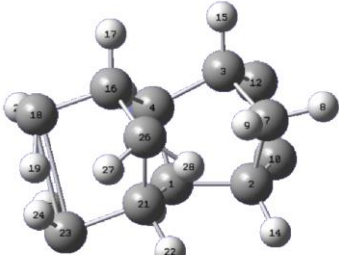
Çizelge 6.72 Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
25Cl-19C	1,76000	25Cl-19C-21C	20,78790
27Cl-21C	1,76000	19C=21C-26Cl	156,07999
		27Cl-20C-21C	109,47125
		28Cl-18C-4C	99,83658
		18C-23C-29Cl	55,18697
		24H-23C-29Cl	109,47122

Çizelge 6.73. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
21C-23C	1,65583	2C-10C=12C	103,76615
18C-23C	2,37439	1C-2C-10C	107,19248
		20H-18C-19H	109,47122
		16C-26C-28H	118,22111

Çizelge 6.74. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	ΔE Enerji (kcal/mol)	ΔH Entalpi (kcal/mol)	ΔG Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
İsodrin		Gaz	-2023146,109279	-2023145,516910	-2023183,463635
		<i>Su</i>	<i>-2023150,572123</i>	<i>-2023149,979754</i>	<i>-2023187,950324</i>
F1		Gaz	-1734032,072953	-1734031,480584	-1734067,416142
		<i>Su</i>	<i>-2023150,572123</i>	<i>-2023149,979754</i>	<i>-2023187,950324</i>
F2		Gaz	-1733232,986677	-1733232,393681	-1733268,388852
		<i>Su</i>	<i>-1733240,262016</i>	<i>-1733239,669020</i>	<i>-1733275,682389</i>
F3		Gaz	-1735146,112898	-1735145,520530	-1735184,798201
		<i>Su</i>	<i>1735150,541229</i>	<i>-1735149,948861</i>	<i>-1735189,360191</i>
F4		Gaz	-292793,698274	-292793,105278	-292819,457518
		<i>Su</i>	<i>292794,562354</i>	<i>292793,969985</i>	<i>292820,336658</i>

İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.

Çizelge 6.74'deki verilere bakılarak isodrin'in olası parçalanma yollarından fragman 3 (F3), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif Cl atomlarının bağlı olduğu halkalı yapıdan kopmasıyla oluşur.

Bu çalışmada, isodrin ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır.

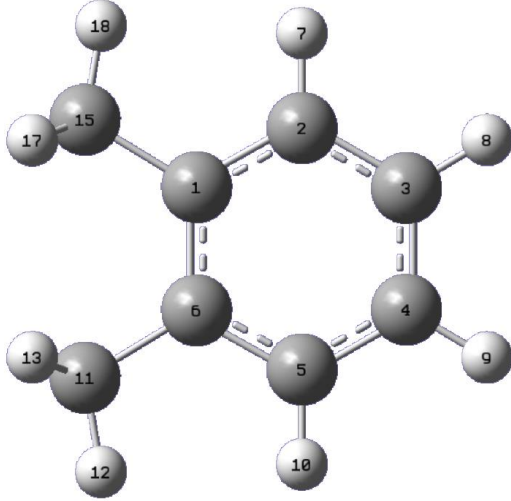
Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, isodrin F4' e kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

6.7. *o*-Ksilen

6.7.1. *o*-Ksilen Optimum Geometrik Yapısı

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre *o*-Ksilen molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.19'da gösterilmiştir.

MM hesaplamaları sonucu elde edilen *o*-Ksilen en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu *o*-Ksilen'in gaz fazında toplam enerjisi -194979,618 kcal/mol, entalpisi -194979,025 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -195004,050 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; - 194981,392 kcal/mol, - 194980,800 kcal/mol, - 195005,850 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen *o*-Ksilen geometrik yapısı şekil 6.19' da, geometrik parametreleri ise çizelge 6.75' te gösterilmiştir.



Şekil 6.19. *o*-Ksilen molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.75. *o*-Ksilen'in optimum geometrik parametreleri

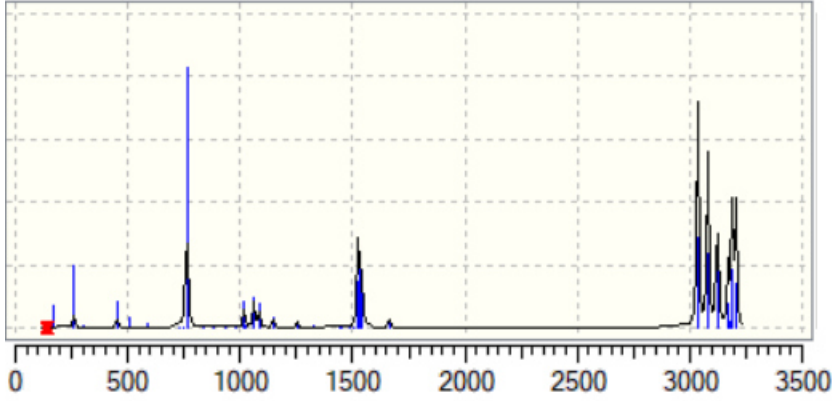
DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açıları (°)	
1C-15C	1,51099	15C-1C-2C	120,18339
6C-5C	1,40045	6C-5C-4C	121,51593
15C-18H	1,09416	18H-15C-18H	107,79100
5C-10H	1,08791	10H-5C-4C	119,55520

6.7.2. Titreşim Frekansları

o-Ksilen molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.20' de gösterilmiş ve çizelge 6.76' da listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.

Çizelge 6.76. *o*-Ksilen'in titreşim frekansları

DFT IR (cm-1) (Referans Değer)	BAĞ	HESAPLANAN DEĞER (cm-1)
3155,52	C-H (aromatik)	3155
1545,34	C=C (aromatik)	1545



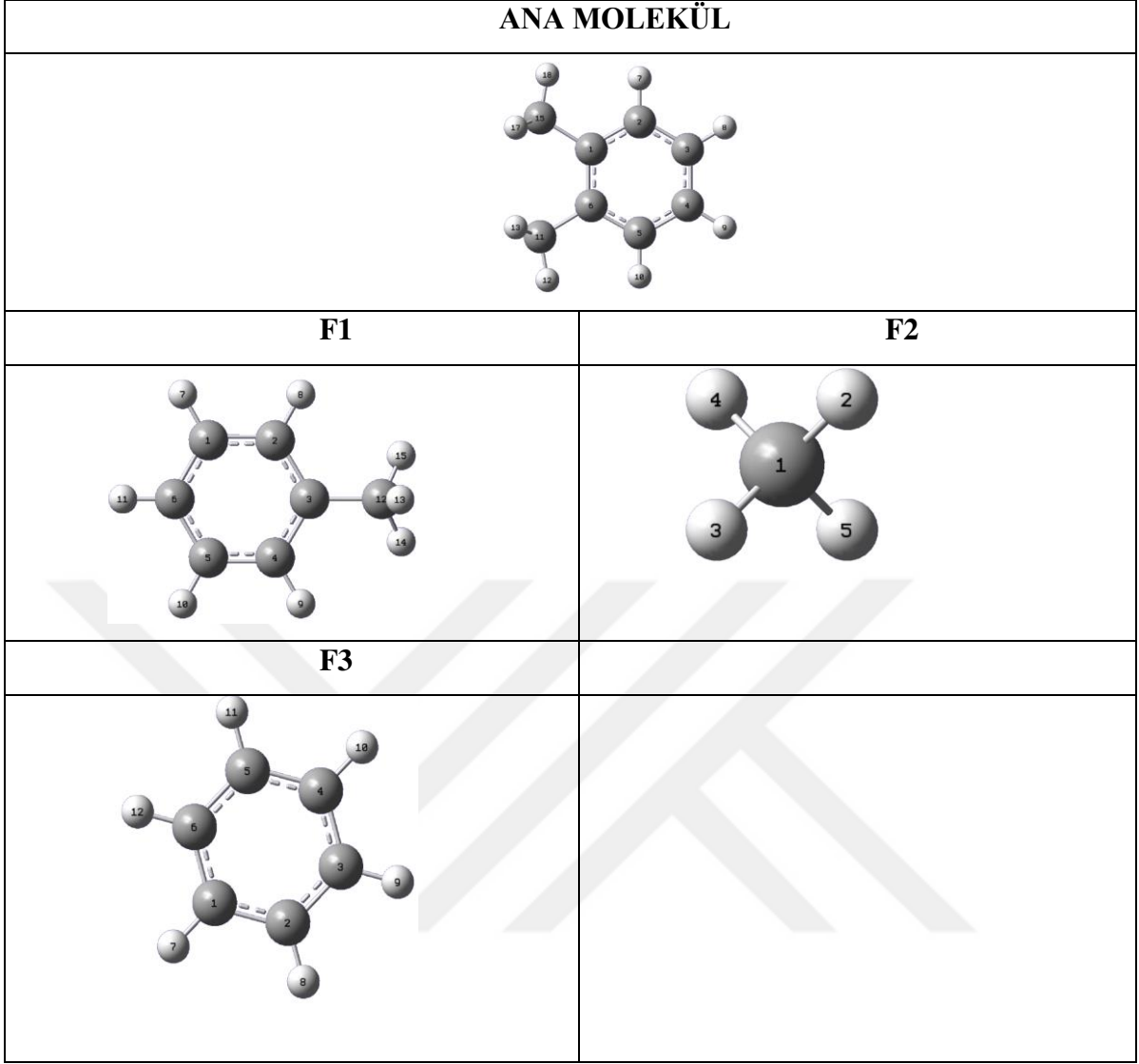
Şekil 6.20. *o*-Ksilen'in hesaplanan IR değerleri

6.7.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

o-Ksilen'in olası reaksiyon yolları, aromatik halkadan düz C zincirinin kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen *o*-Ksilen'in Mulliken yükleri çizelge 6.77' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.77. *o*-Ksilen'in Mulliken yükleri

1 C -0,183032	10 H 0,122672
2 C 0,109707	11 C -0,519207
3 C 0,109618	12 H 0,162526
4 C -0,183026	13 H 0,155239
5 C -0,130576	14 H 0,162515
6 C -0,130566	15 C -0,519217
7 H 0,120216	16 H 0,162481
8 H 0,120219	17 H 0,162532
9 H 0,122663	18 H 0,155235



Şekil 6.21. *o*-Ksilen'in olası reaksiyon yolları

o-Ksilen için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.21'de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle, *o*-Ksilen molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. *o*-Ksilen için belirlenen parçalanma ürünlerinin Mulliken yükleri; Çizelge 6.78-6.80' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.78. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C -0,129956	9 H 0,121512
2 C -0,174140	10 H 0,126350
3 C 0,151288	11 H 0,125166
4 C -0,173831	12 C -0,518516
5 C -0,130046	13 H 0,169017
6 C -0,131376	14 H 0,158484
7 H 0,126346	15 H 0,58209
8 H 0,121492	

Çizelge 6.79. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C -0,628140
2 H 0,157035
3 H 0,157035
4 H 0,157035
5 H 0,157035

Çizelge 6.80. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C -0,128481	7 H 0,128527
2 C -0,128550	8 H 0,128512
3 C -0,128551	9 H 0,128540
4 C -0,128477	10 H 0,128527
5 C -0,128550	11 H 0,128511
6 C -0,128550	12 H 0,128541

6.7.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri

Optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.81-6.83' te gösterilmiştir.

Çizelge 6.81. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (A°)		DFT Bağ Açıları (°)	
3C-12C	1,51178	3C-12C-15H	111,51403
2C-8H	1,08805	1C-2C-8H	119,64553
12C-14H	1,09551	12C-14H-15H	36,01345

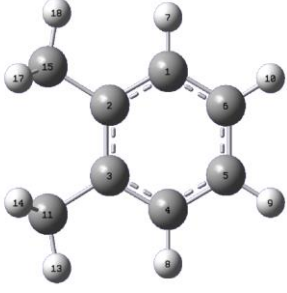
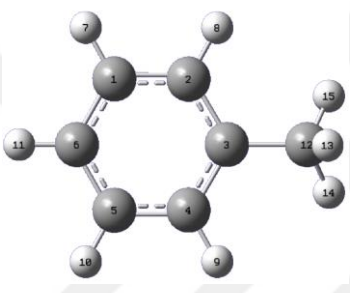
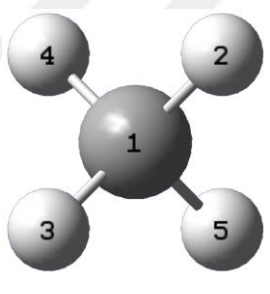
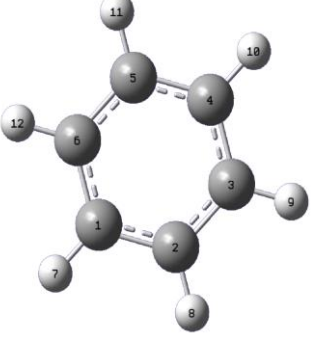
Çizelge 6.82. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (A°)		DFT Bağ Açıları (°)	
1C-4H	1,09351	4H-1C-3H	109,47122
1C-3H	1,09351	3H-1C-5H	35,26439
1C-5H	1,09351	2H-1C-5H	109,47122
1C-2H	1,09351	2H-1C-4H	109,47122

Çizelge 6.83. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (A°)		DFT Bağ Açıları (°)	
10 H-4C	1,08669	10H-4C-5C	120,00930
4C-3C	1,39660	3C-4C-5C	119,99717

Çizelge 6.84. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	ΔE Enerji (kcal/mol)	ΔH Entalpi (kcal/mol)	ΔG Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
o-Ksilen		Gaz	-194979,618	-194979,025	-195004,050
		Su	-194981,392	-194980,800	-195005,850
F1		Gaz	-170326,101	-170325,509	-170349,153
		Su	-170327,810	-170327,218	-170350,841
F2		Gaz	-25395,484	-25394,892	-25408,153
		Su	-25395,708	-25395,115	-25408,377
F3		Gaz	-145672,132	-145671,540	-145692,120
		Su	-145673,820	-145673,227	-145693,803

İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.

Çizelge 6.84' teki verilere bakılarak *o*-ksilen'in olası parçalanma yollarından fragman 1 (F1), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, aromatik halkaya bağlı metil molekülünün bağlı olduğu halkadan kopmasıyla oluşur.

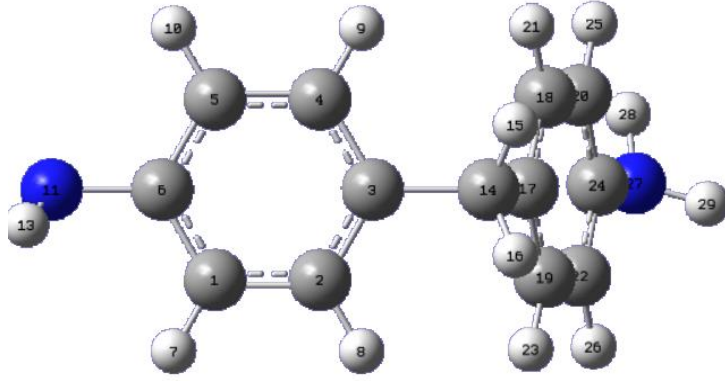
Bu çalışmada, *o*-ksilen ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, *o*-ksilen, F3' e kadar indirildi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

6.8. N,N,N',N'-Tetrametil-4,4'-Metilendianlin

6.8.1. N,N,N',N'-Tetrametil-4,4'-Metilendianlin Geometrik Yapısı

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.22' de gösterilmiştir.

MM hesaplamaları sonucu elde edilen N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'un en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'un gaz fazında toplam enerjisi -384703,127375 kcal/mol, entalpisi -384702,535007 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -384737,530556 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -384711,338958 kcal/mol, -384710,745962 kcal/mol, -384745,841285 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in geometrik yapısı şekil 6.22' de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.85' de gösterilmiştir.



Şekil 6.22. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.85. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in optimum geometrik parametreleri

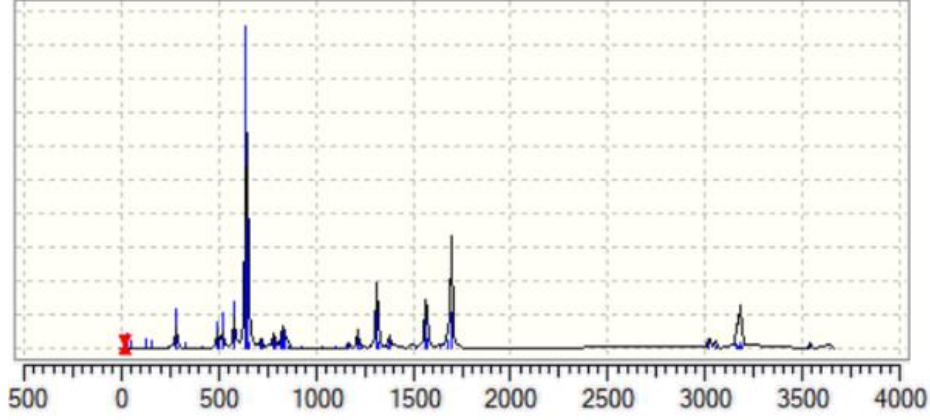
DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıkları (°)	
11N-6C	1,47000	11N-6C-5C	119,99197
27N-24C	1,47000	27N-24C-20C	119,98114
3C-14C	1,54000	3C-14C-17C	109,47120

6.8.2. Titreşim Frekansları

N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.23' te gösterilmiş ve çizelge 6.86' da listelenmiştir.

Çizelge 6.86. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in titreşim frekansları

DFT IR (cm-1)	BAĞ	HESAPLANAN DEĞER (cm-1)
3155,52	C-H (aromatik)	3200
1545,34	C=C (aromatik)	1500-1600
1250-1300	C-N gerilmesi	1300



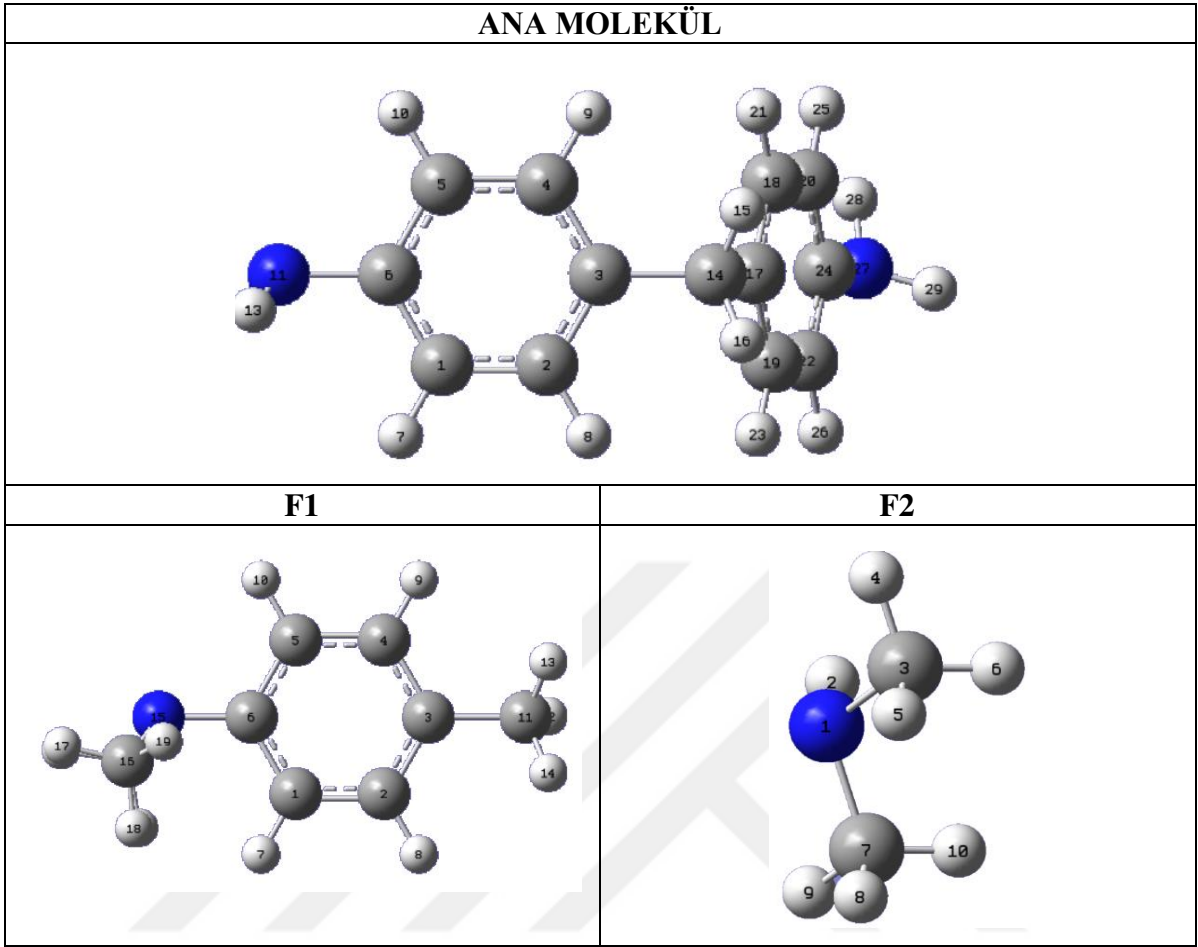
Şekil 6.23. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in saptanan IR değerleri

6.8.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in olası reaksiyon yolları, aromatik yapının azot atomundan ayrılması ve benzen halkası kopması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.87' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu N'in elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin molekülüne saldırıya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in Mulliken yükleri çizelge 6.87' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.87. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in Mulliken yükleri

1 C	-0.154514	16 H	0.152919
2 C	-0.186798	17 C	0.178606
3 C	0.185329	18 C	-0.184532
4 C	-0.188420	19 C	-0.185533
5 C	-0.132285	20 C	-0.167805
6 C	0.199918	21 H	0.122189
7 H	0.118970	22 C	-0.151169
8 H	0.121017	23 H	0.122663
9 H	0.122315	24 C	0.236894
10 H	0.135816	25 H	0.117992
11 N	-0.782402	26 H	0.130524
12 H	0.313166	27 N	-0.776500
13 H	0.312050	28 H	0.310176
14 C	-0.442084	9 H	0.317801
15 H	0.153696		



Şekil 6.24. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin'in olası reaksiyon yolları

N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.24' te gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin için belirlenen parçalanma ürünlerinin Mulliken yükleri; Çizelge 6.88-6.89 da gösterilmiştir.

Çizelge 6.88. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C -0,153653	13 H 0,158394
2 C -0,189057	14 H 0,157526
3 C 0,158129	15 N -0,449081
4 C -0,186945	16 C -0,300967
5 C -0,156689	17 H 0,153120
6 C 0,231047	18 H 0,124307
7 H 0,127765	19 H 0,161907
8 H 0,121527	20 C -0,300654
9 H 0,123132	21 H 0,152269
10 H 0,132987	22 H 0,161523
11 C -0,519652	23 H 0,124794
12 H 0,168271	

Çizelge 6.89. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 N -0,540820	6 H 0,123149
2 H 0,294318	7 C -0,305816
3 C -0,305815	8 H 0,154741
4 H 0,151136	9 H 0,151170
5 H 0,154764	10 H 0,123175

6.8.3. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri

Optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.90-6.91' de gösterilmiştir.

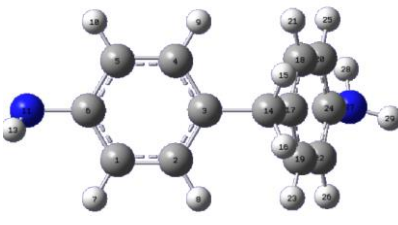
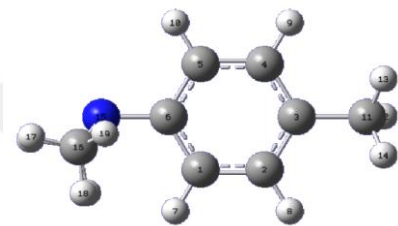
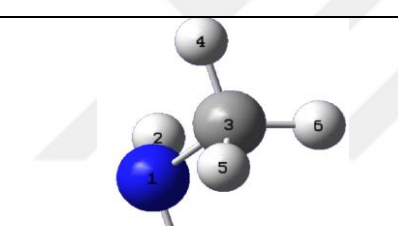
Çizelge 6.90. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
20C-15N	1,47000	20C-15N-6C	109,47120
		20C-15N-16C	109,47125

Çizelge 6.91. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
20C-15N	1,47000	2H-1N-3C	109,47125
15N-2H	1,00000	2H-1N-7C	109,47120

Çizelge 6.92 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	ΔE Enerji (kcal/mol)	ΔH Entalpi (kcal/mol)	ΔG Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin		Gaz	-384703,127375	-384702,535007	-384737,530556
		Su	-384711,338958	-384710,745962	-384745,841285
F1		Gaz	-254342,085932	-254341,492936	-254371,826721
		Su	-254344,897172	-254344,304804	-254344,304804
F2		Gaz	-84754,809309	-84754,216941	-84773,501547
		Su	-84756,885737	-84756,293368	-84775,578602

İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.

Çizelge 6.92' deki verilere bakılarak N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin in olası parçalanma yollarından fragman 1 (F1), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, bir aromatik halkanın, azot bağlı diğer bir benzen halkasından kopmasıyla oluşur.

Bu çalışmada, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianlin, F2' ye kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit

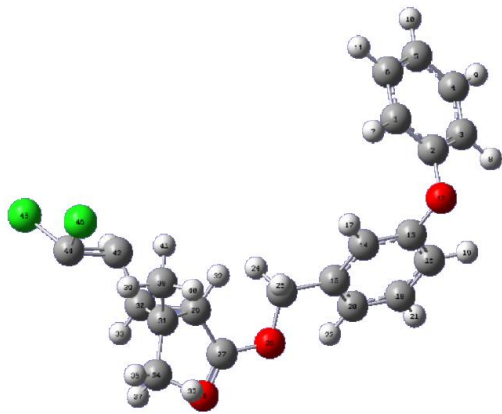
maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

6.9. Permetrin

6.9.1. Permetrin Optimum Geometrik Yapısı

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre permetrin molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.25'te gösterilmiştir.

MM hesaplamaları sonucu elde edilen permetrin en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu permetrin'in gaz fazında toplam enerjisi -1228602,295167 kcal/mol, entalpisi -1228601,702799 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1228656,486217 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -1228611,437973 kcal/mol, -1228610,845605 kcal/mol, -1228665,823551 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen permetrin geometrik yapısı şekil 6.25' te, geometrik parametreleri ise çizelge 6.93' te gösterilmiştir.



Şekil 6.25. Permetrin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.93. Permetrin'in optimum geometrik parametreleri

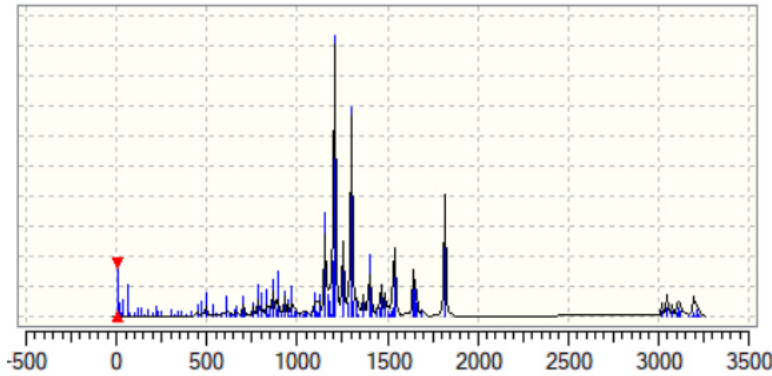
DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
45Cl-44C	1,76000	46Cl-44C-45Cl	109,47125
27C-28O	1,22732	45Cl-44C-42C	109,47120
26O-27C	1,43000	28O-27C-26	122,22492
29C-27C	1,54000	13C-12O-2C:	109,50000
2C-12O	1,43000		

6.9.2. Titreşim Frekansları

Permetrin molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.26' da gösterilmiş ve çizelge 6.94' te listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.

Çizelge 6.94. Permetrin'in titreşim frekansları

DFT IR (cm-1)	BAĞ	HESAPLANAN DEĞER (cm-1)
3155,52	C-H (aromatik)	3100
1630-1780	C=O	1600
1545,34	C=C (aromatik)	1500
1204,54	C-C	1200
1620-1680	C=C	1600



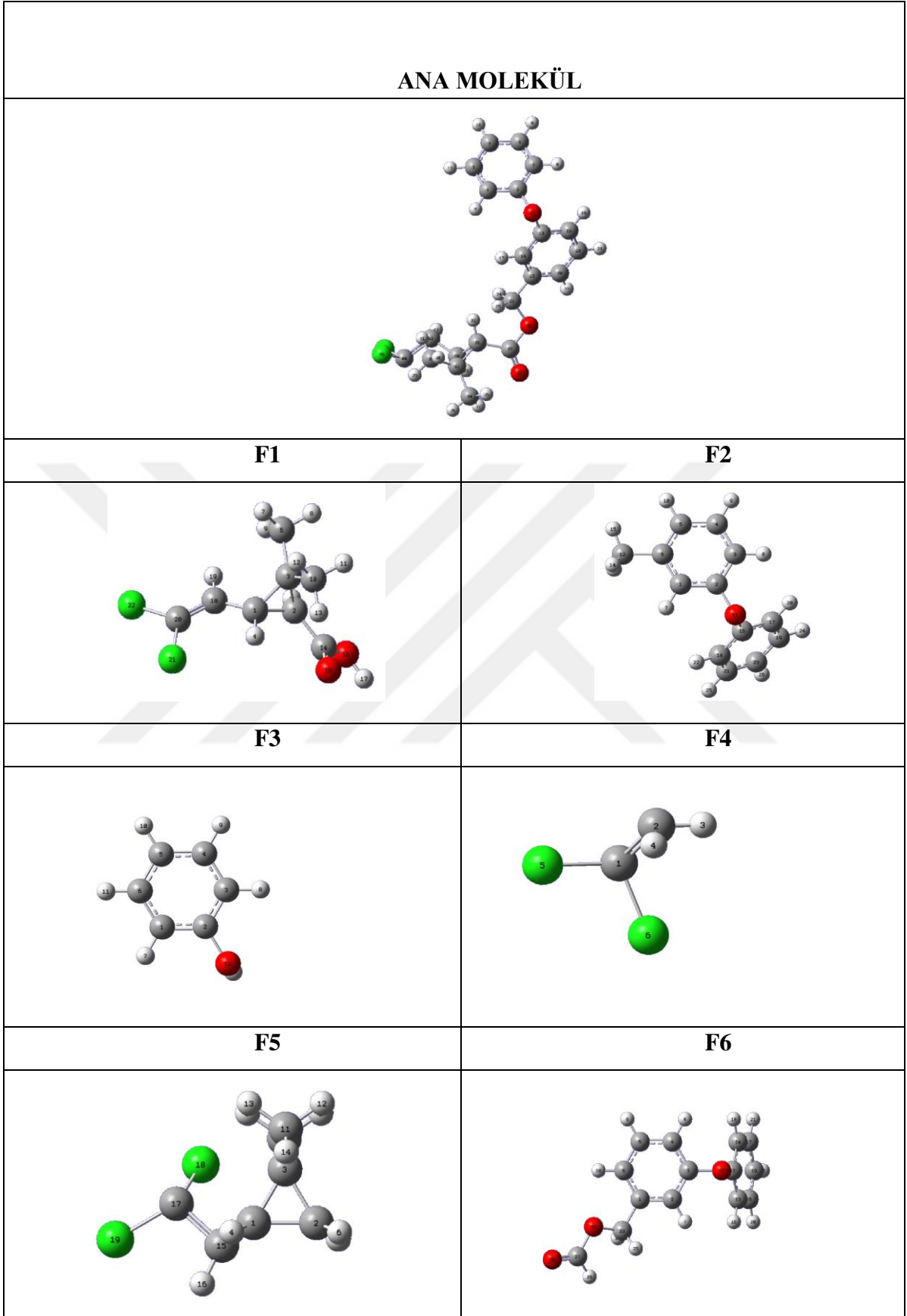
Şekil 6.26. Permetrin'in hesaplanan IR değerleri

6.9.3. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Permetrin'in olası reaksiyon yolları, aromatik halkadan düz C zincirinin kırılması, ikili aromatik halkanın kendi içinde ayrılması ve zincir yapının kendi içinde parçalanması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Permetrin'in Mulliken yükleri çizelge 6.95' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.95. Permetrin'in Mulliken yükleri

1 C -0,147938	24 H 0,180561
2 C 0,318498	25 H 0,176874
3 C -0,147031	26 O -0,483240
4 C -0,138212	27 C 0,658232
5 C -0,124746	28 O -0,467861
6 C -0,138572	29 C -0,258648
7 H 0,134608	30 C -0,151804
8 H 0,138773	31 C 0,099836
9 H 0,137306	32 H 0,161215
10 H 0,132044	33 H 0,195890
11 H 0,135924	34 C -0,455023
12 O -0,596848	35 H 0,160857
13 C 0,321798	36 H 0,147085
14 C -0,198494	37 H 0,176813
15 C -0,144325	38 C -0,479292
16 C 0,106279	39 H 0,180143
17 H 0,130164	40 H 0,148609
18 C -0,143436	41 H 0,161717
19 H 0,139380	42 C -0,143910
20 C -0,155319	43 H 0,179316
21 H 0,140910	44 C -0,161270
22 H 0,153652	45 Cl 0,025346
23 C -0,144614	46 Cl 0,038752



Şekil 6.27. Permetrinin olası reaksiyon yolları

Permetrin için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.27' de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle, Permetrin molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Permetrin en için belirlenen parçalanma ürünlerinin Mulliken yükleri; Çizelge 6.96-6.101' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.96. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C -0,133424	12 H 0,162092
2 C -0,204758	13 H 0,180913
3 C 0,080449	14 C 0,584896
4 H 0,198210	15 O -0,475249
5 H 0,173658	16 O -0,571011
6 C -0,456215	17 H 0,418584
7 H 0,170312	18 C -0,084190
8 H 0,163858	19 H 0,181140
9 H 0,144753	20 C -0,240099
10 C -0,475462	21 Cl -0,006850
11 H 0,155623	22 Cl 0,032771

Çizelge 6.97. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C -0,146815	14 C -0,197303
2 C 0,319520	15 C -0,150403
3 C -0,146535	16 C 0,146206
4 C -0,138549	17 H 0,129269
5 C -0,125077	18 C -0,139537
6 C -0,138610	19 H 0,133479
7 H 0,136529	20 C -0,170782
8 H 0,137196	21 H 0,132880
9 H 0,134748	22 H 0,122950
10 H 0,129542	23 C -0,519262
11 H 0,134408	24 H 0,171480
12 O -0,597921	25 H 0,161191
13 C 0,320403	26 H 0,160989

Çizelge 6.98. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C -0,153747	8 H 0,136711
2 C 0,306875	9 H 0,133538
3 C -0,153884	10 H 0,128932
4 C -0,136409	11 H 0,133529
5 C -0,127500	12 O -0,676384
6 C -0,136355	13 H 0,407971
7 H 0,136723	

Çizelge 6.99 Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1 C -0,178521
2 C -0,303654
3 H 0,176612
4 H 0,208577
5 Cl 0,039582
6 Cl 0,057404

Çizelge 6.100. Fragman 5 (F5) Mulliken Yükleri

1 C -0,144154	11 C -0,460051
2 C -0,334503	12 H 0,153927
3 C 0,119631	13 H 0,154641
4 H 0,165489	14 H 0,140279
5 H 0,150824	15 C -0,137187
6 H 0,144986	16 H 0,174895
7 C -0,485933	17 C -0,165520
8 H 0,171572	18 Cl 0,028113
9 H 0,139911	19 Cl 0,012978
10 H 0,170100	

Çizelge 6.101. Fragman 6 (F6) Mulliken Yükleri

1 C 0,103365	16 H 0,134978
2 C -0,200269	17 C -0,138090
3 C 0,323190	18 H 0,138760
4 C -0,144555	19 C -0,124800
5 C -0,142442	20 H 0,135945
6 C -0,156343	21 H 0,137390
7 H 0,132151	22 H 0,132125
8 H 0,140066	23 C -0,106132
9 H 0,141788	24 H 0,169880
10 H 0,154491	25 H 0,160245
11 O -0,596446	26 O -0,436472
12 C 0,318032	27 C 0,420762
13 C -0,147773	28 O -0,397714
14 C -0,146934	29 H 0,133259
15 C -0,138458	

6.9.4. Parçalanma Ürünlerinin Optimum Geometrik Parametreleri

Optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.102-8.107' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.102. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
21Cl-20C	1,74399	22Cl-20C-21Cl	114,05334
22Cl-20C	1,74843	22Cl-20=18C	121,75657
15O-14C	1,21529	22Cl-20C=18C	124,19007
16O-14C	1,35748	15O=14C-16O	122,18169
		14C-16O-17H	105,86385

Çizelge 6.103. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
3C-12O	1,43000	2C-12O-13C	109,50000
12O-13C	1,43000		

Çizelge 6.104 Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
12O-13H	0,96000	2C-12O-13H	109,50000
2C-12O	1,43000	12O-2C-1C	119,98077

Çizelge 6.105 Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
5Cl-1C	1,76000	5Cl-1C-6Cl	109,47123
1C-6Cl	1,76000		

Çizelge 6.106. Fragman 5 (F5) optimum geometrik parametreleri

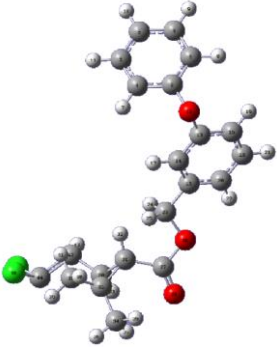
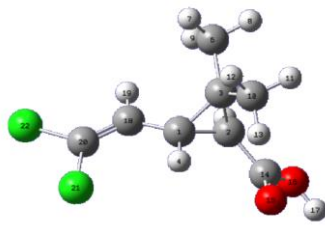
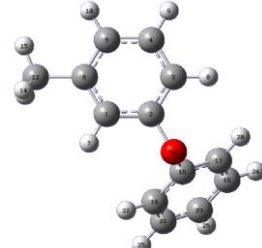
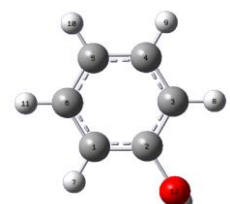
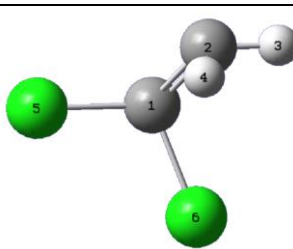
DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
19Cl-17C	1,76000	19Cl-17C-18Cl	109,47125
18Cl-17C	1,76000	19Cl-17C=15C	109,47120
		18Cl-17C=15C	109,47120

Çizelge 6.107. Fragman 6 (F6) optimum geometrik parametreleri

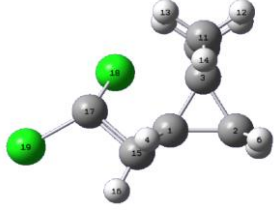
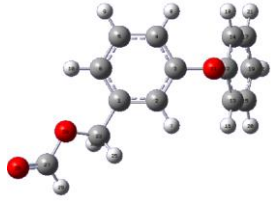
DFT Bağ Uzunlukları (A°)		DFT Bağ Açıları (°)	
28O=27C	1,22732	28O-27C-26O	122,22492
26O-23C	1,43000	27C-26O-23C	109,50000
27C-26O	1,43000	3C-11O-12C	109,50000
11O-12C	1,43000		



Çizelge 6.108 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	ΔE Enerji (kcal/mol)	ΔH Entalpi (kcal/mol)	ΔG Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Permetrin		Gaz	-1228602,295167	-1228601,702799	-1228656,486217
		Su	-1228611,437973	-1228610,845605	-1228665,823551
F1		Gaz	-866904,024237	-866903,431869	-866938,254853
		Su	-866909,112080	-866908,519712	-866943,376582
F2		Gaz	-362452,855522	-362452,263154	-362485,721934
		Su	-362455,905844	-362455,313475	-362488,644871
F3		Gaz	-192867,756356	-192867,163988	-192889,390984
		Su	-192871,885365	-192871,292997	-192893,531288
F4		Gaz	-626089,120325	-626088,527329	-626109,447225
		Su	-626447,950052	-626447,357683	-626469,533852
F5		Gaz	-748585,639162	-748585,046794	-748615,247547

Çizelge 6.108 (devam)

		<i>Su</i>	-697555,77897	-697555,186602	-697580,900038
F6		<i>Gaz</i>	-480753,040954	-480752,448585	-480753,040954
		<i>Su</i>	-480760,249150	-480759,656781	-480798,505236

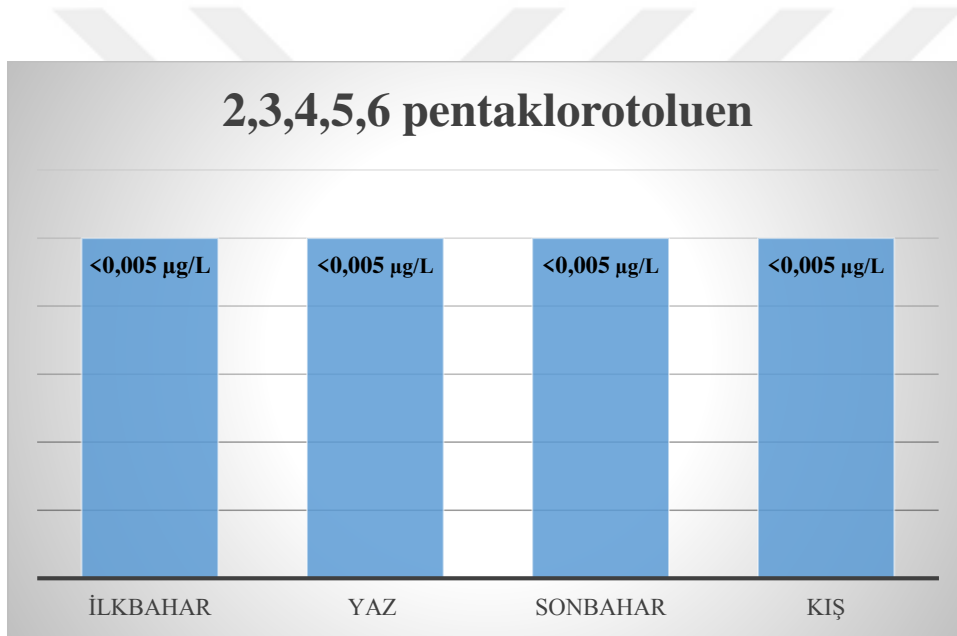
İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.

Çizelge 6.108’ daki verilere bakılarak permetrin’in olası parçalanma yollarından fragman 1 (F1), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, fenoksi benzil yapısının permetrinden ayrılması ile kopmasıyla oluşur.

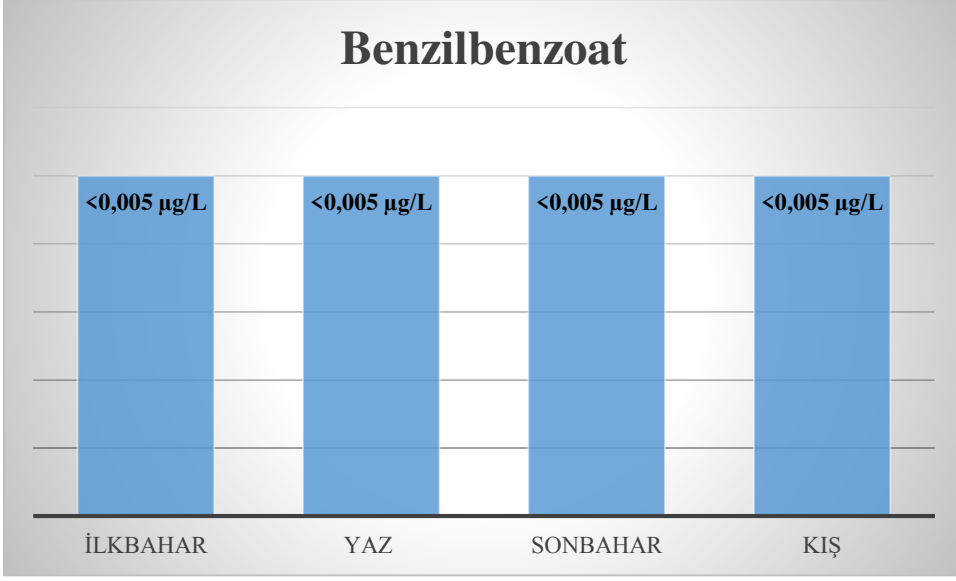
Bu çalışmada, permetrin ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, permetrin, F6’ ya kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

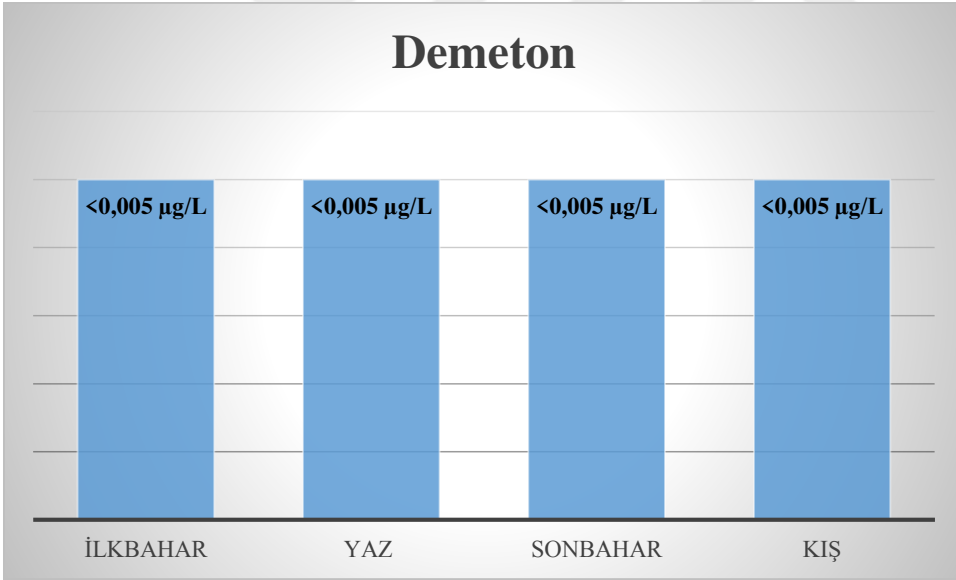
Bu tezde, Tekirdağ ili Süleymanpaşa ilçesinin büyük bir bölümüne içme ve kullanma suyunu sağlayan Naip barajında “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” kapsamında kontrol edilmesi gereken 250 parametreden 9 adet pestisit in hesapsal incelemesinin yanı sıra mevsimsel değişimleri deneysel olarak araştırılmıştır. İlkbahar, yaz, sonbahar, kış olmak üzere toplamda 4 farklı mevsimde Naip barajından alınan su numunelerinin analizleri, Çınar Çevre Laboratuvarı’nda akredite olarak gerçekleştirilmiştir. Grafiklerde de görüldüğü gibi hesapsal incelemesi gerçekleştirilen 9 adet pestisit in hepsi, 4 farklı mevsimde de herhangi bir değişim göstermemiştir.



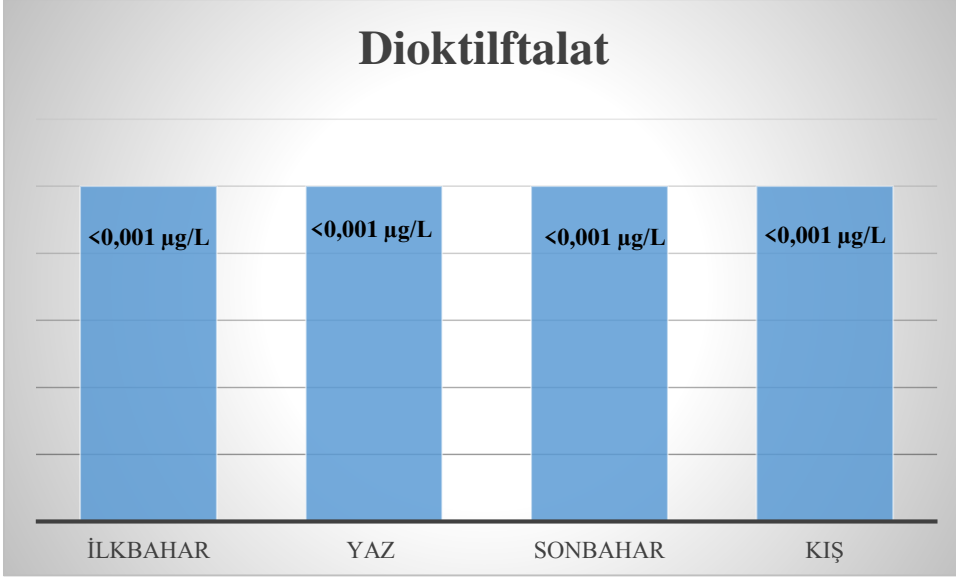
Şekil 7.28. Naip Barajındaki 2,3,4,5,6 pentaklorotoluen’in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu



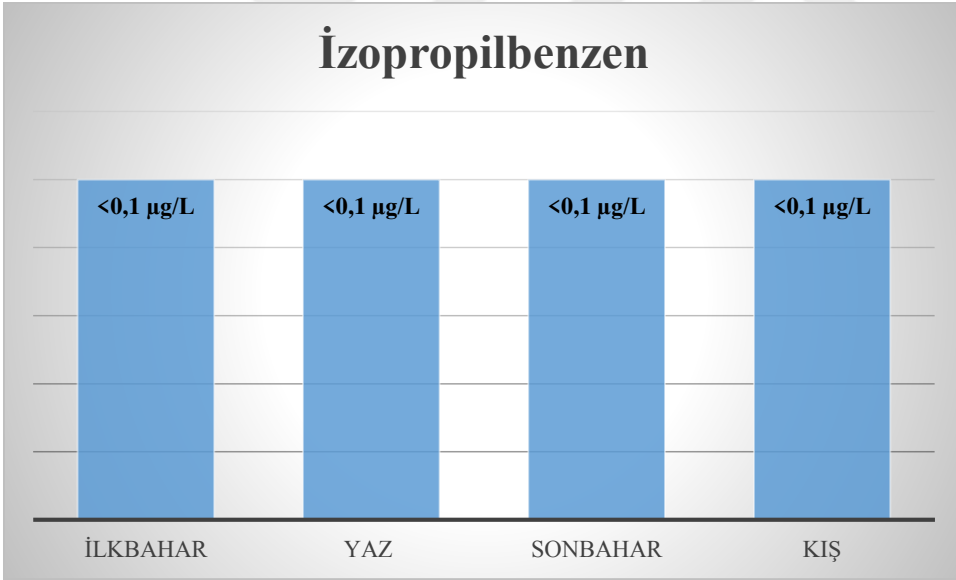
Şekil 7.29. Naip Barajındaki Benzilbenzoat'ın dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu



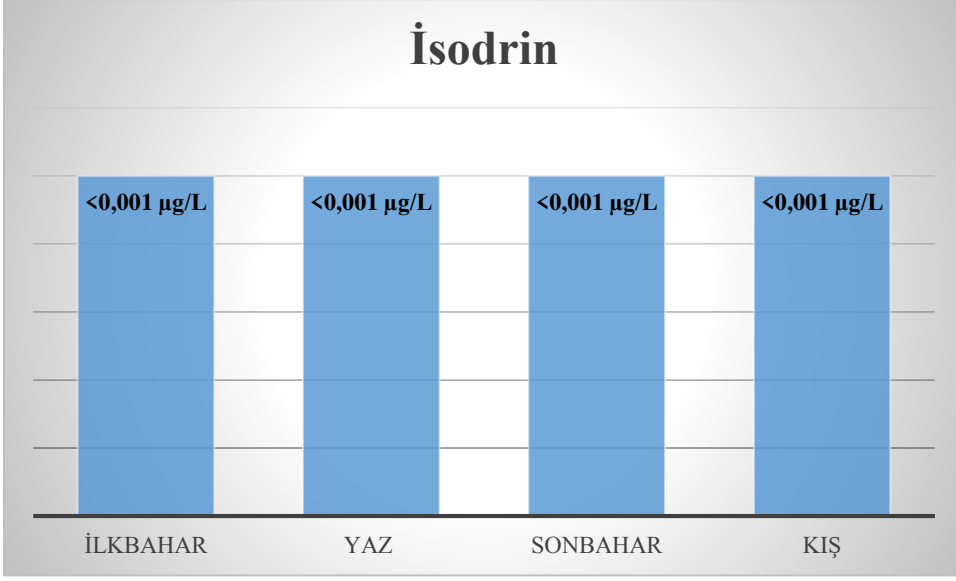
Şekil 7.30. Naip Barajındaki Demeton'un dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu



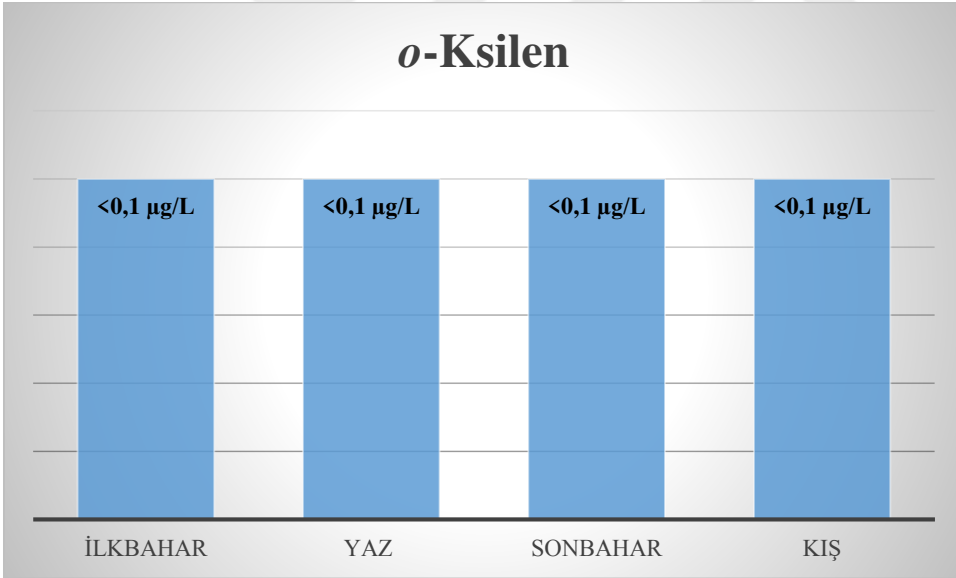
Şekil 7.31. Naip Barajındaki Dioktilftalat'ın dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu



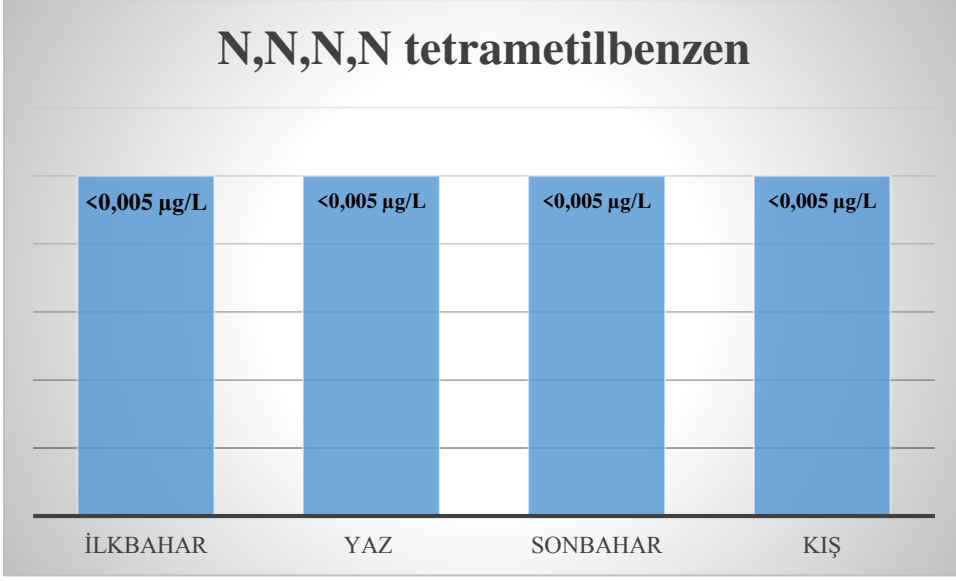
Şekil 7.32. Naip Barajındaki İzopropilbenzen 'in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu



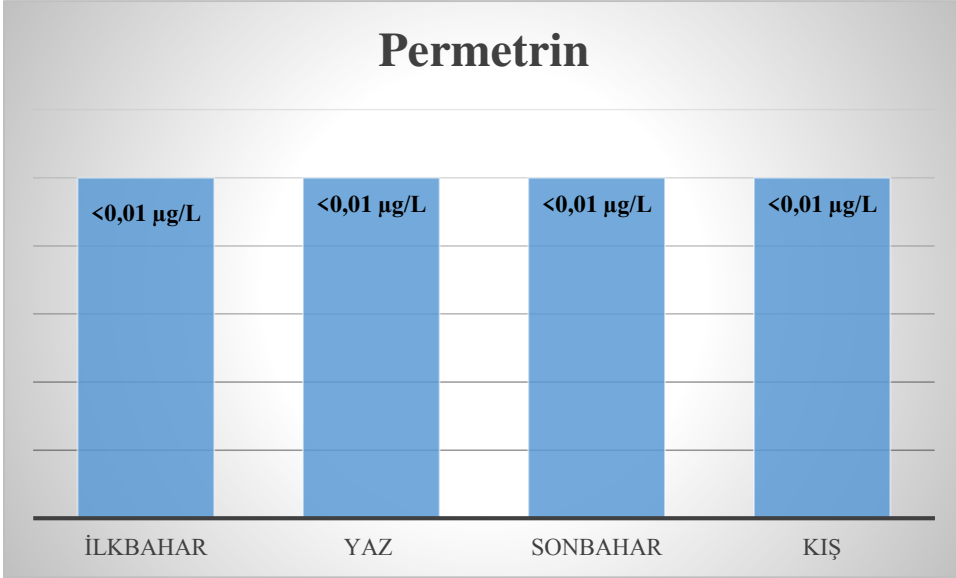
Şekil 7.33. Naip Barajındaki İsodrin' in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu



Şekil 7.34. Naip Barajındaki o-Ksilen' in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu



Şekil 7.35. Naip Barajındaki N,N,N,N tetrametilbenzen' in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu



Şekil 7.36. Naip Barajındaki Permetrin' in dört ayrı mevsimdeki konsantrasyonu

8. SONUÇ VE TARTIŞMA

Pestisitler, su kaynakları kirleticisi olarak önemli roller üstlenmektedirler. Örneğin herbisitler (ot ilaçları) doğrudan toprağa uygulanırlar ve yeraltı su kaynaklarını önemli ölçüde kirletirler (Ali ve Jain, 1998). Özellikle ülkemizde büyük şehirlerde, içme- kullanma suyu kaynağı olarak kullanılan havzalar, gerek kentsel atıklar, gerekse endüstriyel faaliyetler sebebiyle kirlenmektedir. Pek çok havzanın su kalitesi bu faaliyetler sonucu aşırı kirlenmelerin sonucu olarak düşmektedir.

Bu tezde, Tekirdağ ili Süleymanpaşa ilçesinin büyük bir bölümüne içme ve kullanma suyunu sağlayan Naip barajında “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” kapsamında kontrol edilmesi gereken 250 parametreden 9 adet pestisit in hesapsal incelemesi ve mevsimsel değişimleri araştırılmıştır. Araştırılan öncelikli çevresel pestisitler sırayla; 2,3,4,5,6-Pentaklorotoluen, Benzil benzoat, Demeton, Dioktil fitalat, İzopropilbenzen, İso-drin, o-Ksilen, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilenedianilin ve Permetrin bileşikleridir. Söz konusu pestisitlerin sınıflandırılması çizelge 8.109’da gösterilmiştir. Bu pestisitlerin OH radikali arasındaki meydana getireceği olası reaksiyon yolları belirlenmiştir. Optimize geometrileri Gauss View 5 ile çizilmiştir. Daha sonra, Gaussian 09 programı ile geometrik optimizasyon yapılarak en düşük enerjili halleri bulunmuştur. Bu sonuçlar deneysel çalışmalara yol gösterecek olup parçalanma mekanizmasını belirlemektedir. Öncelikli endokrin bozucu moleküllerin giderimin klasik biyolojik arıtma yöntemlerin yetersiz olduğu düşünüldüğünde; arıtma verimlerinin artırılması için alternatif arıtma yöntemleri uygulanmasına yön verecek yerüstü sularında bulunan öncelikli pestisitlerin bozunma reaksiyonlarının hesapsal incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8.109. Çalışılan pestisitlerin sınıflandırılması

PESTİSİT	SINIFI
2,3,4,5,6-Pentaklorotoluen	Organoklorlu bileşik (içeriğindeki etkin maddeye göre)
Benzil benzoat	Akarisit
Demeton	İnsektisit
Dioktil ftalat	Endokrin bozucu
İzopropilbenzen	Hidrokarbon
İsodrin	Siklodien grubu bileşik (içerdiği etkin madde yapısına göre)
o-Ksilen	İnsektisit
N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilenedianilin	
Permetrin	İnsektisit

Hesapsal olarak incelenen moleküllerin enerji sıralamalarına bakılacak olunursa, en düşük enerjiye sahip molekül permetrindir ve elektronegatif olan oksijen atomundan ve siklopropan halkasından kopmalar meydana getirmiştir. 2. en düşük enerjiye sahip molekül ise isodrindir. İsodrin molekülünde elektronegatif klor atomları bulunmaktadır ve olası reaksiyon mekanizması halkalı yapıdan bu klor atomlarının kopması şeklinde tahmin edilmiştir. Üçüncü en düşük enerjiye sahip molekül 2,3,4,5,6-Pentaklorotoluendir. 2,3,4,5,6-Pentaklorotoluenin olası parçalanma reaksiyonunda ise molekül yapısında bulunan elektronegatif klor atomları molekülden kopmaktadır. En düşük enerjiye göre yapılan sıralamada dördüncü olan molekül demetondur. Demeton, elektronegatif fosfor, oksijen ve kükürt atomlarına sahiptir. Olası parçalanma reaksiyonları; kükürt ve oksijen atomlarına bağlı zincirin ana molekülden ayrılması olarak yorumlanmıştır. Beşinci molekül dioktil ftalat olup bu molekülün yapısında elektronegatif oksijen atomları ve 2 adet aromatik halka mevcuttur. Bu moleküldeki parçalanma reaksiyonları ise elektronegatif oksijen atomlarına ait bağların parçalanması olarak tahmin edilmiştir. Altıncı en düşük enerjiye sahip molekül ise benzil benzoattır. Benzil benzoat, halkalı yapısının yanı sıra elektronegatif oksijen atomu ve karboksil grubuna sahiptir. Olası parçalanmalar bu elektronegatif oksijen atomuna ait bağlarda meydana gelmiştir. Yedinci en düşük enerjiye sahip molekül olan N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilenedianilin ise iki adet aromatik halka ve elektronegatif azot atomuna sahiptir. Tahmin edilen parçalanma reaksiyonu aromatik halkanın kopması ve azot atomunun aromatik halka yapısından ayrılması şeklindedir. Sekizinci en düşük enerji değerine sahip molekül izopropil benzen olup yapısında aromatik

halka ve buna bağlı zincir yapı vardır. En yüksek enerjili molekül ise *o*-ksilendir ve aromatik halkaya sahiptir.

Akabinde ise Naip barajından 4 farklı mevsimde alınan su numuneleri söz konusu 9 pestisit açısından deneysel olarak incelenmiş ve sonuçlarda mevsimsel farklılık olup olmadığı saptanmıştır. Deneyler Çınar Çevre Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Moleküllerden Benzil benzoat LC-MSMS cihazı ile, geriye kalan 2,3,4,5,6-Pentaklorotoluen, Demeton, Dioktil fitalat, İzopropilbenzen, İsoodrin, *o*-Ksilen, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilenedianilin ve Permetrin moleküllerinin analizleri ise GC-MSMS ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, söz konusu parametreler sınırın altında çıkmış olup, dört mevsimde de değişiklik göstermemiştir.



KAYNAKLAR

- Aguilar, C., Borrull, F., Marce, R. M. (1997). Determination of pesticides in environmental waters by solid-phase extraction and gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography*, Vol. 771, pp. 221-231.
- Ahmed, M. T., Saad, M., M., Mabrouk, S. S. (1998). Residues of some chlorinated hydrocarbon pesticides in rain water, soil and ground water, and their influence on some soil microorganisms. *Environment International, Apricots*, Vol. 24, pp. 665-670.
- Akdoğan, A., Divrikli, Ü., Elç, L. (2021). Pestisitlerin Önemi ve Ekosisteme Etkileri. *Akademik Gıda* 10(1), 125-132.
- Akkuş, S. (2006). *İlaç endüstrisinde kullanılacak yeni bileşiklerin sentezlenmesi (Yüksek Lisans Tezi)*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Andzelm, J. ve Wimmer, E. (1992). Density functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations, and reaction energies. *The Journal of Chemical Physics*, 96(2).
- Anonim, (2006). US EPA: Technical factsheet on: Di (2-ethylhexyl) adipate. Nation Primary Drink Water Reg, 141, 13-61.
- Anonim. (2009). Poliklorlu Bifenil Ve Poliklorlu Terfenillerin Kontrolü Hakkında Yönetmelik, Çevre ve Orman Bakanlığı, Resmi Gazete, Sayı: 26739.
- Anonim. (t.y) Benzyl Benzoate Compound Summary, Open Chemistry Database http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/benzyl_benzoate#section=Pharmacology-and-Biochemistry
- Ash, M., Ash, I. (2004). Handbook of Preservatives, Synapse Information Resources, 292.
- Aslantar, E. (2013). *Bis (2-izobutirilamidofenil) amin bileşiğinin titreşim spektrumunun incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi)*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Atamanalp, M. ve Yanık, T. (2002). Pestisitlerin Cyprinidae'lere Toksik Etkileri. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 18(3-4), 555-563.
- Atamanalp, M., Yanık, T. (2001). Pestisitlerin Cyprinidae'lere Toksik Etkileri. *E.Ü.Su Ürünleri Dergisi*, Vol.18, pp.555-563.
- Atkins, P. W. (1998). *Physical chemistry* (Sixth edition ed.). Oxford University Pres.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Registry) (1997). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Service, Atlanta, GA.

- Ballschmitter, K., Zell, M. (1980). Baseline studies of the global pollution occurrence of organohalogens in Pristine European and Antarctic aquatic environments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 8, 15- 35.
- Benzil benzoat. (t.y.). *okimya* içinde. 04.04.2021 tarihinde www.okimya.com.tr adresinden erişildi.
- Biele, M., Campori, G., Colombo, R., De Giorgio, G., Frascione, P., Sali, R., Starnini, G., Milani, M. (2006). Efficacy and tolerability of anew synergized pyrethrinsthermofobic foam in comparison withbenzyl benzoate in thetreatment of scabies in convicts: TheISAC study. *JEADV* 20:717–720.
- Bohnet, M. (2003). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (6th ed.). Wiley Blackwell's Publishing.
- Burton, B.T. (1997). Volatile organic compounds. Indoor Air Pollution and Health. Marcel Dekker, New York, USA.
- Cadogan, D., (2002). Health and environmental impact of phthlates. *Plastics Additives & Compounding*, 4, 28-29.
- Cano, J.M., Marin, M.L., Sanchez, A., Hernandis, V. (2002). Determination of adipate plasticizers in poly(vinyl chloride) by microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography*, 963, 401-409.
- Cerrillo, I., Granada, A., Lopez-Espinoza, M. J., Olmos, B., Jimenez, M., Cano, A., Olea, N., Olea-Serrano, M. F. (2005). "Endosulfan and its metabolits in fertile women, placenta, cord blood, and human milk", *Environmental Research*, Aug., Vol. 98, pp. 233–239.
- Çınar, Z. (1988). *Kuantum Kimyası* (2. ed.). Beyoğlu/İstanbul:Çağlayan Kitabevi.
- Çömelekoğlu, Ü., Mazmancı, B., Arpacı, A. (2000). Pestisitlerin kronik etkisine maruz kalan tarım işçilerinde karaciğer fonksiyonlarının incelenmesi. *Turkish Journal of Biology*, 4, 461-466.
- Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, E., Güngör, Turgut, C., Burçak, A. (3-7 Ocak 2005). *Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları*. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre.
- Delen, N., Tiryaki, O., Türkseven, S., Temur, C. (t.y.). *Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı Ve Dayanıklılık Sorunları, Çözüm Önerileri*. Erişim Adresi: www.zehirsizsofralar.org
- Demeton. (t.y.). *Demeton wiki* içinde, 06.05.2021 tarihinde <https://en.wikipedia.org/wiki/Demeton> adresinden erişildi.

- Demircan, Z. (1998). *Marmara Denizi İzmarit ve Mezgit Balıklarında Organoklorlu Pestisit Artıkları İle İlgili Bir Ön İnceleme (Yüksek Lisans Tezi)* İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul
- Doğanay, E., Soytürk, O., Güngör, E., Aybuğa, K., Kılınc, S. F. (2019). Ekosistem Esaslı Su Kalitesi Yönetimi, Su Kalitesini İzleme. e-ISBN No: 978-605-82367-0-7, 145-185.
- Drouillard, K. G., Hagen, H., Haffner, G. D. (2004). Evaluation of chloroform/methanol and dichloromethane/hexane extractable lipids as surrogate measures of sample partition capacity for organochlorines in fish tissues. *Chemosphere*, 55, pp. 395–400.
- Eaton, R.W., Timmis, K. N. (1986). Characterization of a Plasmid-Specified Pathway for Catabolism of Isopropylbenzene in *Pseudomonas putida* RE204. *Journal Of Bacteriology*, 168, 122-131.
- Candidate List of substances of very high concern for Authorisation. (2021). 03.2021 tarihinde <https://echa.europa.eu/candidate-list-table> adresinden erişildi.
- Ecobichon, D.J. (1991). Toxic effects of pesticides. *Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons* 4th, New York: Pergamon. Ed. 565–580.
- Epa (Şubat, 2009). Erişim adresi: <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm>.
- Felder, J.D., Adams, W.J., Saeger, V.W. (1986). Assessment of the safety of dioctyl adipate in freshwater environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 5, 777-784.
- Filibeli, A. (1999). İçmesuyu koruma havzalarının kirlenmeye karşı korunması. *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*. 9: 5-8.
- Fleeger, J. W., Carman, K. R., Nisbet, R. M. (2003). Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems. *The Science of the Total Environment*, 317, 207–233.
- Foresman, J. B., Frish, E. (1996). *Exploring chemistry with electronic structure methods*. USA.
- Gedikli, S., 2001, *Kayseri İli İçme Sularında Organoklorlu Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi, (Yüksek Lisans Tezi)*, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Geyikçi, F. (1999). *Orta Karadeniz Bölgesindeki Yüzey ve Kaynak Sularında Pestisit Kirliliği ve İçme Suyu Kalitesinin Araştırılması (Doktora Tezi)*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Goulas, A.E., Zygoura, P., Karatapanis, A., Georgantelis, D., Kontominas, M.G. (2007). Migration of di(2-ethylhexyl) adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into sweetened sesame paste (halawa tehineh): Kinetic and penetration study. *Food and Chemical Toxicology*, 45, 585-591.

- Gök, C. (2014). *Avrupa Birliği Adayı Türkiye için Yerüstü Sularında Kimyasal İzleme ve İzleme Noktalarının Belirlenmesi (Uzmanlık Tezi)*, T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara
- Graham, B.E., Kuizenga, M.H. (1945). Toxicity studies on benzyl benzoate and related benzyl compounds. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 358-362.
- Groes, L., Pejtersen, J., Valbjorn, O. (1996). Perceptions and symptoms as a function of indoor environmental factors and building characteristics in Office buildings. *In Proceedings of the Sixth International Conference on Indoor Air Quality and Climate*. Vol 4. Nagoya, Japan.
- Güzel, B., Canlı, O., Öktem, Olgun E. (2018). Sularda bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlığa etkileri. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi C- Yaşam Bilimleri ve Biyoteknoloji*, 7(2): 277-290.
- Hanna, M. W. (1981). *Quantum mechanics in chemistry*. Massachusetts: Benjamin/Cummings Pub.
- Hinchliffe, A. (1997). *Modelling molecular structures*. New York: John Wiley&Sons.
- Hood, R.D., Ottley, M.S. (1985). Developmental effects associated with exposure to xylene: a review. *Drug and Chemical Toxicology*, 8:281-97.
- JECFA Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives,(Kasım 1996). *Toxicological evaluation of certain food additives*. International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva.
- Kamm, O., Kamm, W.F. (1941). Benzyl benzoate Organic Synthesis, Coll. 1: 104.
- Koçyiğit, H., Sinanoğlu, F. (2019). Yüzeysel sularda pestisit kalıntısının araştırılması çalışma örneği; Alanya Alara Çayı. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 5(2): 224-236.
- Korsak, Z., Sikal, J.A. (1990). Wasiela T, Swiercz R. Toxic effects of acute exposure to particular xylene isomers in animals. *Polish Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*. 3:221-2.
- Kumblad, L., Olsson, A., Koutny, V., Berg, H. (2001). Distribution of DDT residues in fish from the Songkhla Lake, Thailand. *Environmental Pollution*, 112, pp. 193–200.
- Kurt-Çömlekçi, G. ve Ulutan, S. (2010). Plastik ve Ambalaj Teknolojisi, 66- 70.
- Kurt-Çömlekçi, G. (2011). *Water Vapor Transport Properties of Plasticized PVC Films (Yüksek Lisans Tezi)*, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kuş, S.F. (2007). *Afyonkarahisar ili içme suları ile eber ve karamık gölü sularındaki organoklorlu pestisit kalıntılarının belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi)*, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

- Langman, J.M. (1994). Xylene: its toxicity, measurement of exposure levels, absorption, metabolism and clearance. *Pathology*, 26:301-9.
- Lee, S.C., Lam, S., Fai, H.K. (2001). Characterization of UOBs, ozone, and PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber. *Build. Environ.* 36:837-842.
- Leovic, K.W., Whitaker, D.A., Norheim, C., Sheldon, L.S. (1998). Evaluation of test method for measuring indoor air emission from dry-process photocopiers. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48:915-923.
- Levine, I. N. (1988). *Physical chemistry* (Third ed.). Singapore: McGraw Hill Book Company.
- Lowe, J. P. (1993). *Quantum chemistry* (2nd Ed.). USA: Academic Press.
- Manirakiza, P., Covaci, A., Nizigiyimana, L., Ntakimazi, G., Schepens, P. (2002). Persistent chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in selected fish species from Lake Tanganyika, Burundi, Africa. *Environmental Pollution*, 117, pp. 447–455.
- Marcilla, A., Garcia, S. and Garcia-Quesada, J.C. (2004). Study of the migration of PVC plasticizers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 457-463.
- Munshi, A. B., Detlef, S. B., Schneider, R., Zuberi, R. (2004). Organochlorine concentrations in various fish from different locations at Karachi Coast. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 597–601.
- Namlı, A. (t.y.). Su Kirliliği [Power Point Slide]. Erişim adresi: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/26098/mod_resource/content/1/CevreKirliligi_Bolum_5.pdf
- Nasir, K., Bilto, Y. Y., Al-Shuraiki, Y. (1998). Residues of chlorinated hydrocarbon insecticides in human milk of Jordanian women. *Environmental Pollution*, 99, 141–148.
- Norback, D., Bjornsson E., Janson C., Widstrom J., Boman G. (1995). Asthma and the indoor environment: the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces. *Occupational and Environmental Medicine*, 52(69): 388-395.
- Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Kloas, W., Jagnytsch, O., Lutz, I., Kresten, O., Wollenberger, L., Santos, E.M., Paull, G.C., Van Look, K.J.W., Tyler, R., Kusk, O. and Tyler, C.R. (2009). A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Philosophical Transactions of The Royal Society B*, 364, 2047-2062.
- Otto, D., Hundell, H., House, D., Molhave, L., Counts, W. (1992). Exposure of humans to a volatile organic mixture. I. Behavioural assessment. *Archives of Environmental Health*. 47(1):23-30.

- Ömer, F.T. (2010). Çevre sağlığı, Ankara GATA Basımevi, pp. 10-11, Ankara, Türkiye.
- Öztürk, S. (1997). *Tarım İlaçları* (Genişletilmiş 2. Baskı). Ak Basımevi, İstanbul, 553.
- Öztürk, S., Özge, N. (1978). *Bitki Koruma İlaçları Hasad Yayıncılık*, S. 10-107, İstanbul.
- Popelier, P. (2000). *Atom in Molecules*, Pearson Education. USA.
- Quingyu, M., Shaogang, C. and Xiaobai, X. (2001). Sorption phenomena of PCBs in environment. *Chinese Science Bulletin*, 46, 89-97.
- Rajendran, R. B., Imagawa, T., Tao, H., Ramesh, R. (2005). Distribution of PCBs, HCHs and DDTs, and their ecotoxicological implications in Bay of Bengal, India. *Environment International*, 31, 503–512.
- Roothaan, C. (1951). New developments in molecular orbital theory. *American Physical Society*.
- Sandmeyer, E.E. (1982). *Aromatic hydrocarbons*. S 3253-3431. Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3 rd Edition, Wiley, New York.
- Schneider, M.J. (2010). Introduction to Public Health, Jones & Bartlett Learning, Sudbury.
- Sidhu, K.S. (2003). Health benefits and potential risks related to consumption of fish or fish oil. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 38, 336–344.
- Smith, J.,S., Sutcliffe, B. (1997). The development of computational chemistry in the United Kingdom. *Reviews in Computational Chemistry*, 70, 271-316.
- Soyöz, M., Özçelik, N. (2003). Zirai mücadelede kullanılan pestisitlerin sitogenetik etkileri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 10, 6–9.
- Stewart, J. (1990). *Reviews in computational chemistry*. USA.
- Sungur, R. (2012). *Fenil borazin ve diborazin moleküllerinin yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi)*, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Şiltu, E. (2015). *Su Ortamında Bulunabilecek Tehlikeli Maddelerin Önceliklendirilmesi Açısından Türkiye'de Uygulanabilecek Metodolojinin Belirlenmesi (Uzmanlık Tezi)*. T.C. Orman Ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Şişman, T. (2007). *Poliklorlubifenil Bileşiklerinin Danio rerio'nun (Zebra balığı) Gelişimi Üzerine Etkileri (Doktora Tezi)*. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Tankiewicz, M., Fenik, J., Biziuk, M. (2010). Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples. *Trends in Analytical Chemistry* 29: 1050-1063.

- Tekpetek, T. (2019). *Akciğer Hastalıklarında Kullanılan İlaç Etken Maddelerinin Bozunma Reaksiyonlarının Hesapsal İncelenmesi (Doktora Tezi)*. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Tekirdağ.
- TEMA (2021, Mayıs). Erişim adresi www.tema.org.tr/CevreKutuphanesi/Tarim/Tar Erişim Tarihi: 04.04.2021
- Terzi, S. (2016). *Endüstride plastikleştirici olarak kullanılan dioktil adipat ve dioktil ftalat maddelerinin zebra balığı larvaları üzerine toksik etkileri (yüksek lisans tezi)*, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize, Türkiye.
- Tieyu, W., Yonglong, L., Hong, Z., Yajuan, S. (2005). Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China. *Environment International*, 31, 813 – 821.
- Tok, H.H. (1997). *Çevre Kirliliği*. T.Ü. Tekirdağ Ziraat Fakültesi, Tekirdağ
- Travis, C.C., Hester, S.T. (1991). Global chemical pollution. *Environmental Science and Technology*, 25, 814-819.
- Tueros, I., Borja, A., Larreta, J., Rodríguez, J. G., Valencia, V., Millán, E. (2009), Integrating Long-Term Water and Sediment Pollution Data, In Assessing Chemical Status Within the European Water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1389–1400
- Uluocak, H. B. (2000). *İzmir ve Aliğa Körfezinde Mevsimsel olarak Avlanan ve Bazı Ekonomik Balık Türlerinde Organik Klorlu Pestisit Kalıntılarının Araştırılması (Doktora Tezi)*, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Vural, N. (1996). Toksikoloji. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları*, 342 -363.
- Weschler, C.J. (2000). Ozone In Indoor Environments: Concentration Chemistry. *Indoor Air*, 10:269-288.
- Wolkoff, P., Clausen, P.A., Jensen, B., Nielsen, G.D., Wilkins, C.K. (1997). Are we measuring the relevant indoor pollutants?. *Indoor Air*, 7(1):92-106.
- Wurl, O., Obbard, J. P. (2005). Chlorinated pesticides and PCBs in the sea-surface microlayer and seawater samples of Singapore. *Marine Pollution Bulletin*, in pres.
- Yalvaç, M. (2005). *Göksu Deltası Sucul Ekosisteminde Endosülfan ve Methamidophos Pestisitlerinin Kalıntı Düzeylerinin Araştırılması (Doktora Tezi)* Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Yenikaya, C., Öğretir, C. ve Berber, H. (2005). A quantum chemical study on structure of 1,2-Bis(diphenylphosphinoyl)ethane and hydroquinone cocrystal. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 725(1-3), 207-214.

- Zeyrek, Y. 1996. Su Kirliliği ve Ülkemizde Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nin Uygulanışı. *Trakya'da Sanayileşme ve Çevre Sempozyumu Bildiriler Kitabı* içinde Yayın No: 183, Çorlu, M.M.O., S: 548-552.
- Zygoura, P.D., Goulas, A.E., Riganakos, K.A. and Kontominas, M.G. (2007). Migration of di-(2-ethylhexyl)adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into isooctane: Effect of gamma radiation. *Journal of Food Engineering*, 78, 870-877.

