

**PYRACLOSTROBİN, PİNOXADEN, GAMMA-CYHALOTHRİN PESTİSİTLERİN  
DFT YÖNTEMİ İLE YER ALTI SULARINDAN UZAKLAŞTIRILMASI**

**HİDAYET GÜREL YORULMAZ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Yüksek Lisans Tezi**

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

**2023**

T.C.  
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



PYRACLOSTROBİN, PİNOXADEN, GAMMA-CYHALOTHRİN PESTİSİTLERİN  
DFT YÖNTEMİ İLE YER ALTI SULARINDAN UZAKLAŞTIRILMASI

HİDAYET GÜREL YORULMAZ

ORCID: 0000-0001-7216-3317

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Danışman: Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

OCAK-2023

Her hakkı saklıdır.

## ÖZET

### PYRACLOSTROBİN, PİNOXADEN, GAMMA-CYHALOTHRİN PESTİSİTLERİN DFT YÖNTEMİ İLE YER ALTISULARINDAN UZAKLAŞTIRILMASI

Hidayet GÜREL YORULMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

Günümüzde Dünya nüfusu artışı sebebiyle yiyecek sıkıntısı oluşmaktadır. Bu sebeple tarımda ürün kaybına neden olmaması için bitki zararlılarını uzaklaştırmada pestisitler kullanılmaktadır. Özellikle tarımda yüksek verim elde edebilmek için oluşturulan sentetik pestisitler gün geçtikçe artmaktadır. Kullanılan pestisitler toprağa, oradan yeraltı sularına karışmaktadır. Bu çalışmada fungusit çeşidinden Pyraclostrobin, herbisit çeşidinden Pinoxaden, insektisit çeşidinden Gamma-cyhalothrin pestisitlerinin yeraltı sularında parçalanarak uzaklaştırılma yolları teorik olarak incelenmiştir. Gauss View 5.0 ile optimize geometrileri çizilmiş olup, daha sonra Gaussian 09W programı ile Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi (DFT) ve Hartree-Fock yöntemleri kullanılarak geometrik optimizasyonu yapılmıştır. 6-31G(d) temel setinde ab-initio yöntemler içerisinde Hartree-Fock (HF) metodu ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ile B3LYP teori düzeyinde seçilen üç molekülün ve bu moleküllerin olası parçalanma ürünlerinin geometrik yapısı (bağ açıları ve bağ uzunlukları) hesaplanmıştır. Böylece bu üç pestisit molekülünün sularda olası parçalanma mekanizmaları belirlenmiştir. Bu sonuçlar deneysel çalışmalara yol gösterecektir.

**Anahtar Kelimeler:** Pestisit, Fungusit, Herbisit, İnsektisit, Gaussian 09W, DFT

## ABSTRACT

### REMOVAL OF PYRACLOSTROBIN, PINOXADEN, GAMMA-CYHALOTHRIN PESTICIDES FROM GROUNDWATER BY DFT METHOD

Hidayet GÜREL YORULMAZ

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

Today, there is a shortage of food due to the increase in the world population. For this reason, pesticides are used to remove plant pests in order not to cause product loss in agriculture. Especially in agriculture, synthetic pesticides created to achieve high efficiency are increasing day by day. The pesticides used get into the soil and then into the groundwater. In this study, the ways of decomposition of pesticides Pyraclostrobin from the fungicide variety, Pinoxaden from the herbicide variety, and Gamma-cyhalothrin from the insecticide variety in groundwater were investigated theoretically. Optimized geometries were drawn with Gauss View 5.0, and then geometric optimization was carried out using the Gaussian 09W program using Functional Density Theory (DFT) and Hartree-Fock methods. The geometrical structure (bond angles and bond lengths) of all three molecules and their possible degradation products were calculated at the level of B3LYP theory within the Hartree-Fock (HF) method and density function theory (DFT) in the basic set of 6-31G(d). Thus, the possible degradation mechanisms of these three pesticide molecules in water were determined. These results will guide experimental studies.

**Keywords:** Pesticid, Fungicide, Herbicide, İnsecticide, Gaussian 09W, DFT

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER DİZİNİ .....	ix
KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
TEŞEKKÜR.....	xi
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı .....	1
1.2 Literatür Özeti .....	3
1.2.1 Pestisit Kullanımının Tarihçesi .....	3
1.2.2 Pestisitlerin Sınıflandırılması .....	3
1.2.3 Pestisit Formülasyonları .....	5
1.2.4 Pestisitlerin Çevre Üzerine Etkileri .....	5
1.2.4.1 Hava Yolu ile Yayılım .....	5
1.2.4.2 Su Yolu İle Yayılım.....	6
1.2.4.3 Toprak Aracılığıyla Yayılımı .....	6
1.2.4.4 Yiyecek Aracılığı İle Yayılım .....	7
1.2.5 Pestisit Kalıntısının Oluşumu .....	7

1.2.6 Hedef Olmayan Organizmalar Üzerine Etkisi .....	7
1.2.7 Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkileri.....	8
1.2.8 Pestisitlerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkilerini Azaltmak İçin Alınması Gereken Önlemler .....	8
1.2.9 Pestisitlere Karşı Dayanıklılık.....	9
1.2.10 Pestisit Kullanımı.....	9
1.2.10.1 Dünya'da Pestisit Kullanımı .....	9
1.2.10.2 Türkiye'de Pestisit Kullanımı.....	10
<b>2.MOLEKÜLER MODELLEME .....</b>	<b>12</b>
2.1 Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopisi.....	12
2.1.1 Moleküler Mekanik Yöntemler .....	12
2.1.2 Elektronik Yapı Yöntemleri .....	13
2.1.2.1 Schrödinger Denklemi .....	13
2.1.2.2 Born- Oppenheimer Yaklaşımı .....	14
2.1.2.3 Atomik Orbital Lineer Kombinasyonu (LCAO) .....	15
2.1.2.4 Varyasyon Yöntemi .....	16
2.1.2.5 Merkezi Alan Yaklaşımı .....	17
2.1.2.6 Slater Determinantı.....	17
2.1.2.7 Hartree – Fock Alan Teorisi .....	18
2.1.2.8 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	20
2.1.2.9 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi .....	21
2.1.3 Yarı Deneysel Yöntemler .....	22

2.1.4 Ab-İnito Yöntemleri.....	22
2.1.4.1 <i>Baz Fonksiyonları</i> .....	23
2.1.4.1.1 <i>Slater Tipli Orbitaller</i> .....	23
2.1.4.1.2 <i>Gaussian Tipi Atomik Orbitaller (GTO)</i> .....	24
2.1.4.1.3 <i>Temel Setler</i> .....	24
<b>3.GAUSSİAN 09W</b> .....	25
3.1 Kuramsal Hesaplama Yöntemleri .....	26
<b>4.HESAPLAMALAR</b> .....	26
4.1 Pyraclostrobin.....	26
4.1.1 Olası Tepkime Yollarının Belirlenmesi.....	27
4.2 Gamma-Cyhalothrin .....	33
4.2.1 Olası Tepkime Yollarının Belirlenmesi.....	35
4.3 Pinoxaden .....	42
4.3.1 Olası Tepkime Yollarının Belirlenmesi.....	43
<b>5.SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	47
<b>KAYNAKLAR</b> .....	49
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Çalışılan moleküllerin iki boyutlu şekilleri, molekül isimleri ve molekül formülleri.....	1
Çizelge 1.2 Türkiye pestisit kullanımının pestisit gruplarına göre kullanım miktarı ve dağılımı (TÜİK, 2022).....	11
Çizelge 4.1 Pyraclostrobin optimum geometrik parametreleri.....	27
Çizelge 4.2 Pyraclostrobin Mulliken yükleri .....	28
Çizelge 4.3 Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	29
Çizelge 4.4 Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	29
Çizelge 4.5. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri .....	29
Çizelge 4.6 Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri .....	30
Çizelge 4.7 Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	30
Çizelge 4.8 Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri.....	30
Çizelge 4.9 Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri .....	31
Çizelge 4.10 Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri .....	32
Çizelge 4.11 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	32
Çizelge 4.12 Gamma-Cyhalothrin optimum geometrik parametreleri .....	34
Çizelge 4.13 Gamma-Cyhalothrin Mulliken yükleri .....	35
Çizelge 4.14 Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	37
Çizelge 4.15 Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	38
Çizelge 4.16 Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri .....	38
Çizelge 4.17 Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri .....	38



Çizelge 4.18 Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	38
Çizelge 4.19 Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	39
Çizelge 4.20 Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri .....	39
Çizelge 4.21 Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri .....	40
Çizelge 4.22 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	41
Çizelge 4.23 Pinoxaden optimum geometrik parametreleri .....	43
Çizelge 4.24 Pinoxaden Mulliken yükleri .....	44
Çizelge 4.25 Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	45
Çizelge 4.26 Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	45
Çizelge 4.27 Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	45
Çizelge 4.28 Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	46
Çizelge 4.29 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	46

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Dünyada kullanılan pestisitlerin gruplara göre dağılım yüzdesi (Polat, Özüüçli, Çetin ve Aydın 2020). .....	10
Şekil 1.2 Türkiye’de yıllara göre kullanılan toplam pestisit miktarı (TÜİK, 2021).....	11
Şekil 2.1 Polarize p ve d kabukları (Çınar, 2007).....	24
Şekil 2.2 Temel setlerin tanımlanması .....	25
Şekil 4.1 Pyraclostrobin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı .....	26
Şekil 4.2 Pyraclostrobin olası tepkime yolları.....	28
Şekil 4.3 Gamma-Cyhalothrin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı .....	34
Şekil 4.4 Gamma-Cyhalothrin olası tepkime yolları .....	37
Şekil 4.5 Pinoxaden molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı ..	43
Şekil 4.6 Pinoxaden olası tepkime yolları.....	44

## SİMGELER DİZİNİ

$\chi$	Atomik Orbital Dalga Fonksiyonu
$\Phi$	Yaklaşık Dalga Fonksiyonu
$E$	Molekülün Toplam Enerjisi
$E_e$	Molekülün Elektronik Enerjisi
$E_c$	Molekülün Çekirdek Enerjisi
$E_0$	Molekülün Temel Haldeki En Düşük Enerji Seviyesi
$E_T$	Sistemin Toplam Enerjisi
$G$	Gaussian Fonksiyonlar
$R$	Çekirdekler Arası Uzaklık
$Z$	Çekirdek Atom Numarası
$H$	Hamiltonyen
$P$	Elektron Yoğunluğu
$\Psi$	Dalga Fonksiyonu
$\psi^*$	Dalga Fonksiyonunun eşlenik kompleksi
$\nabla^2$	Laplace Operatörü,
$V$	Potansiyel Enerji Operatörü
$\hbar$	$h$ Planck sabitinin $2\pi$ 'ye bölümü ( $\hbar = h / 2\pi$ )
$C_{1,2,3...}$	Dalga Fonksiyonunun katsayıları
$E_0$	Molekülün temel halindeki en düşük enerjisi
$\sigma_{nlm}$	Perdeleme Sabiti
$n^*$	Etkin Kuantum Sayısı
$E^T$	Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji
$E^V$	İtme-çekme etkileşimini ifade eden potansiyel enerji terimi
$E^J$	Elektron- elektron itme enerjisi
$E^{XC}$	Exchange corelasyon terimi
$N$	Normalizasyon Sabiti
$\zeta$	Atomik orbital tipi sabiti

## KISALTMALAR DİZİNİ

B3LYP	Kolerasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
GAUSSIAN 09W	Gaussian 09W paket programı
HF	Hartree-Fock metodu
MM	Moleküler Mekanik Yöntem
MO	Moleküler Orbital Yöntemi
STO	Slater Tipi Orbitaller
GTO	Gaussian Tipi Orbitaller
DDT	Diklorodifenil trikloroetan
LCAO	Atomik Orbital Lineer Kombinasyonu
WHO	Dünya Sağlık Teşkilatı
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
LD 50	%50 Öldürücü Doz
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit

## TEŞEKKÜR

Tez sürecimde her ihtiyacım olduğu zaman desteğini esirgemeyen, bana cesaret veren, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, güzel kalpli değerli hocam Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN 'a teşekkür ederim. İlgisini ve desteğini her zaman üzerimde hissettiğim, özellikle ikinci üniversite okumamda ve yüksek lisans eğitimimi almamda beni oldukça cesaretlendiren canım eğim Mert YORULMAZ'a teşekkür ederim. Beni ben yapan, her zaman yapmak istediklerim için beni cesaretlendiren, okumamda çok fazla emeği olan canım babam Adnan GÜREL 'e, canım annem Berrin GÜREL 'e, kardeşlerim Kübra GÜREL TAŞKIN 'a ve Büřra GÜREL ALAZ 'a teşekkür ederim. Hayatımda onun varlığıyla kendimi bir daha bulduğum, o küçücük yüreğiyle bana bu Dünya'daki en eşsiz sevgiyi öğreten canım oğlum Alp Kaan YORULMAZ'a teşekkür ederim. Çalışma sürecimde ve öncesinde beni yüreklendiren, yardımını esirgemeyen canım kuzenim Canan ŞAHİN' e teşekkür ederim.

Hidayet GÜREL YORULMAZ

Kimya Öğretmeni

## 1. GİRİŞ

Günümüzde sanayileşmenin ve teknolojinin gelişmesi ile birlikte çevre kirliliği artmaktadır. Bu sebeple su kaynaklarının azalmasına sebep olmaktadır. Tarımsal amaçlı kullanılan pestisitlerde bu kirleticilerdendir. Modern tarımın vazgeçilmezi olan pestisitler birçok alanda kullanılmaktadırlar.

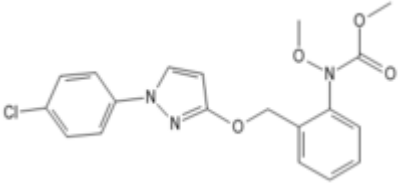
Pestisitler, çeşitli tarım ürünlerinin üretimi, taşınması ve depolanması sırasında ürün kaybına neden olabilecek zararlıların yok edilmesi, uzaklaştırılması, zararlarının azaltılması amacıyla kullanılan madde veya bileşiklerdir (Matsumara, 1985).

Pestisitlerin kullanım alanları oldukça geniştir. Tarımsal üretimde, balık yetiştiriciliğinde, park bahçe gibi süsleme yapılan yerlerde, endüstride, gıdaların saklanması, hayvancılıkta, tarımsal alanlarda ve başka alanlarda böcek kontrolünde ve daha birçok alanda kullanılır (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Tarımda daha yüksek verim elde etmek içinde sentetik pestisitler geliştirilmiştir ve bu pestisitlerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

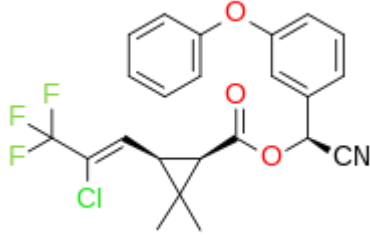
### 1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, daha önce çalışılmamış Pyraclostrobin, Gamma Cyhalothrin ve Pinoxaden pestisitlerinin yeraltı sularında hidroksil radikali ile yaptıkları tepkimelerin kinetiğini incelemek ve olası parçalanma ürünlerini belirlemektir. Çalışılan bu moleküllerin çizelge 1.1’de iki boyutlu görüntüleri, molekül formülleri ve isimleri verilmiştir.

Çizelge 1.1 Çalışılan moleküllerin iki boyutlu şekilleri, molekül isimleri ve molekül formülleri

Moleküllerin iki boyutlu şekilleri	Molekül İsimleri	Molekül Formülleri
	Metil <i>N</i> - [2-[[1-(4-klorofenil)pirazol-3-il]oksimetil]fenil] - <i>N</i> – metoksikarbamat	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	PYRACLOSTROBİN	

Çizelge 1.1 Çalışılan moleküllerin iki boyutlu şekilleri, molekül isimleri ve molekül formülleri (devamı)



(R)-a-siyano-3-fenoksibenzil  $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$

(1S)-cis-3-[(Z)-2-kloro-3,3,3-trifloropropenil]-2,2-

dimetilsiklopropankarboksilat

ve (S)-a-siyano-3-

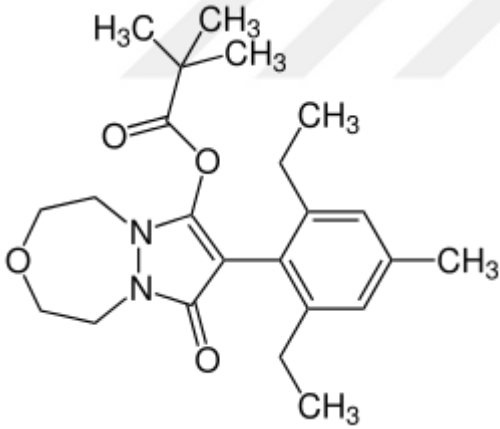
fenoksibenzil (1R)-cis-3-

[(Z)-2-kloro-3,3,3-

trifloropropenil]-2,2-

dimetilsiklopropankarboksilat

GAMMA-CYHALOTHRİN



8-(2,6-Diethyl-*p*-tolyl)-

$C_{23}H_{32}N_2O_4$

1,2,4,5-tetrahydro-7-oxo-7H-

pyrazolo[1,2-

*d*][1,4,5]oxadiazepin-9-yl-

2,2-dimethylpropionat

PİNOXADEN

Çalışmada öncelikle moleküllerin başlangıç geometrileri tespit edilerek, geometrik optimizasyonları Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)'nin DFT/B3LYP/6-31G(d) (Becke(B) 3 Lee-Yang-Parr (LYP)) yöntemi temel setinde yapılmıştır. Her bir molekül için, hesaplanan enerji değerlerinden yararlanılarak olası parçalanma tepkimeleri oluşturulmuştur. Tüm hesaplamalar hem gaz fazında hem de çözücü etkisi modellenerek su fazında gerçekleştirilmiştir.

## 1.2. Literatür Özeti

### 1.2.1. Pestisit Kullanımının Tarihçesi

Pestisitler hakkında ilk bulgular eski Mısır ve Yunan kaynaklarında yer almaktadır. Pestisit olarak kullanılan ilk kimyasal maddeler arsenik ve kükürttür, bunun ardından botanik kökenli maddelerden nikotin kullanılmaya başlanmıştır. 19.yy'da pire otu olarak da bilinen pyrethrum ve rotenon kullanılmıştır. Bakır, arsenik bileşiklerinin kullanımı 1860'lı yıllarda da devam etmiştir. Ardından kurşun ve civa metal bileşikleri de kullanılmaya başlanmıştır. II. Dünya savaşına kadar kimyasal olarak sınırlı birkaç madde kullanılmıştır. Bunlar genelde civa ve bakır tuzları, kükürt mantarlara karşı kullanılmıştır. Böceklere karşı ise daha çok zehirlerden (siyanür, arsenik gibi) yararlanılmıştır. 1940'lı yıllarda insektisit (böceklere karşı) sınıfından olan pestisitler kullanılmaya başlanmıştır. 1939 yılında, diklorodifenil trikloroetan'ın yani DDT'nin pestisit özellikleri belirlendi. 1942 yılında kullanılmaya başlanan DDT'nin kullanımı hızla yaygınlaşmıştır. 1940 yılında benzen heksaklorür İngiltere'de ve Fransa'da insektisit grubu (böceklere karşı) bir pestisit türü olarak kabul görmüştür. 1990'lı yıllardan itibaren ise pestisit kullanımında yasaklamalara veya kullanımda kısıtlamalara başlanılmıştır (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

### 1.2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler birçok farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. Bunlar; Görünüşlerine göre, fiziksel yapılarına göre, formülasyon şekillerine göre, etkiledikleri zararlı grubuna göre, kullanım tekniğine göre, toksik özelliklerine göre, zararlının biyolojik dönemine göre, etken madde grubuna göre, ilacın fiziksel haline göre... En yaygın kullanılan gruplandırmaları zararlı grubuna göre sınıflandırmadır (MEB Çevre Sağlığı, 2012).

#### **Etkiledikleri zararlılar grubuna göre sınıflandırma;**

- Böcekleri öldürenler (İnsektisit)
- Fungusları (mantarları) öldürenler (Fungusit)
- Yabancı otları öldürenler (Herbisit)
- Örümcekleri öldürenler (Akarisit)
- Bakterileri öldürenler (Bakterisit)



### **Bileşimindeki etken madde grubuna göre sınıflandırma;**

Klorlandırılmış hidrokarbonlar: Klorlandırılmış hidrokarbonlar yapılarında, karbon, hidrojen ve klor atomları bulundurlar. Bunlara; DDT, aldrin, parathion, dieldrin, diazinon, heptachlor, endosulfan, lindane örnek verilebilir (Çetinkaya Açar, 2015). Bu sınıfın üyeleri zehir etkisi oluşturabilir veya solunum organlarına etki edebilir. Çevresel sorunlar nedeniyle bu grup üyelerinin kullanımı tercih edilmemelidir. Ülkemizde kullanılmaya devam eden bu grupta bulunan endosulfan, sinir sistemi üzerinde oldukça fazla etki gösterebilir (MEB, 2012).

Organik fosforlu pestisitler: Organik kökenli olduğu için yapısında karbon, hidrojen genellikle oksijen,azot,fosfor bulundurlar. Bunlara; Chlorpyrifos, coumaphos, diazinon, dichlorvos, malathion, trichlorfon, parathion, mevinphos örnek verilebilir (Çetinkaya Açar, 2015). Dünyada pestisit tüketiminin büyük bir kısmını bu grup bileşikler oluşturur. Organik fosforlu bileşiklerin kolay sentezlenmelerinden kaynaklı çeşitleri fazladır. Grupta etkili maddelerin buharlaşma, suda çözünürlük, canlılara toksik özellikleri gibi fiziko-kimyasal özellikleri oldukça farklılık gösterir. Bu da hedef canlıya uygun özellikte etkili madde bulunmasını kolaylaştırır (MEB, 2012).

Karbamatlı insektisitler: Karbamik asit esterleridirler. Bunlara; Aldicarb, carbaryl, carbofuran, methiocarb, methomyl, oxamyl, pirimicarb örnek verilebilir (Çetinkaya Açar, 2015). Kimyasal olarak N,N-dimethyl carbamate olarak isimlendirilirler. Bu gruptaki bileşikler temas ile etkili olacağı gibi sistematik olarak da etkili olurlar. İnsan üzerindeki zehirleme etkileri organik fosforlarla aynıdır fakat enzimlerin normale dönmesi kısa sürede gerçekleşir (MEB, 2012).

Pyrethroid (Piretroit) insektisitler: Pyrethrum cinsine ait belirli türlerin çiçeklerinin öğütülmesi ile elde edilen pirethrins içerir. Bunlara; Alpha-cypermethrin, cyfluthrin, bifenthrin, lambda-cyhalothrin, deltamethrin, permethrin, fenvalerate piretroitlere örnek verilebilir (Çetinkaya Açar, 2015). Piretroitlerin geniş spektrumlu olması, memelilere karşı toksik etkilerinin az olması ve doğal olarak kolayca ayrışmaları kullanılması için avantaj teşkil ediyor. Fakat dezavantajları olarak da üretim maliyetinin yüksek olması, üretiminin zorlukları olarak söylenebilir. Piretroitler düşük sıcaklıklarda daha çok etkinliklerini gösterirler. Sentetik piretroitler kalıntı etkisinin fazla olması ve ışığa dayanıklılığından dolayı tarımda tercih edilen pestisitlerdendir. Toksik etkileri düşüktür (MEB, 2012).

### 1.2.3. Pestisit Formülasyonları

Pestisitler ilaç olarak kullanıma uygun olması için bir etken madde ile birkaç yardımcı madde karıştırılarak özel karışımlar elde edilir. Bu karışımlar genellikle seyreltilerek kullanılır. Bu özel karışımları elde ederek daha güvenilir, daha az zararlı, daha ekonomik kullanım sağlanır. Bir kimyasal ilaç hazırlanırken,

1. Ana bileşen olan etkin madde yani öldürücü olan pestisit dediğimiz kimyasal madde,
2. Etkin maddeyi taşımak için kullanılan dolgu maddesi (başka bir madde ile tepkimeye girmemesi gerekir),
3. Pestisit dayanaklılığını ve etkisini arttıracak aynı zamanda ilacın olumsuz etkilerini azaltan maddeler eklenir.

Bir formülasyonun Dünya Sağlık Örgütü standartlarına uygun üretilmesi gerekmektedir. Bu yüzden üretim yapılırken WHO metodlarına uygun olarak analizler yapılır (Çetinkaya Açar 2015).

Kullanılacak bir pestisit halk sağlığı açısından belirli özelliklere sahip olmalıdır. Bunlar;

- Sadece hedef canlıya özgü olarak toksik olmalıdır.
- İnsana ve çevreye zararlı olmamalıdır.
- Uygulanabilirliği kolay olmalı ve ucuz olmalıdır.
- Toksik olmayan maddelere parçalanmalıdır.
- Yanma ve patlama riski taşımamalıdır.
- Aşındırıcı etkisi olmamalıdır.

### 1.2.4. Pestisitlerin Çevre Üzerine Etkileri

#### 1.2.4.1. Hava Yolu ile Yayılım

Pestisitler havaya püskürtme işlemlerinde veya sis yoluyla karışabilir. Parçacıkların büyüklüğüne, hava şartlarına bağlı olarak pestisitler başka bölgelere yayılabilir. Bu yüzden

hava yolu ile ilaçlama yapılacaksa hava şartlarına dikkat edilmeli, iyi değerlendirilmelidir. Hava yolu ile sürüklenerek oldukça uzaklara gidebilirler. Pestisitler havadaki diğer maddelerle etkileşerek canlıların daha çok etkilenmesine neden olabilirler. (Güler ve Çobanoğlu 1997). Pestisitlerin havada sürüklenmesini önlemek için; uçucu olmayan pestisitlerin seçilmesi (pestisitlerin buharlaşma eğilimlerini birçok durumda daha iyi gösteren unsur Henry Yasası Sabitidir, (Jury ve diğ. 1983) , dolgu maddeleri seçilirken sürüklenmeyi kontrol eden bir madde kullanılması, damla çapının büyütülmesi, basıncın düşürülmesi (buhar basıncı saf pestisitlerin buharlaşma eğilimini tespit etmek için olanak sağlar (Haque ve Freed, 1974), meme seçimi yapılırken büyüklüğüne dikkat edilmesi ve yerleştirilirken hava akımına doğru olması gerekir ve uygun hava şartlarında ilaçlama yapılması gerekir (Altıkat, Turan, Ekmekyapar Torun ve Bingül, 2013).

#### 1.2.4.2. *Su Yolu İle Yayılımı*

Pestisitler topraktan sızarak ya da topraktan akıntılarla toprağın yapısına, bitki örtüsüne, eğimine, bağlı olarak yer altı sularına ya da yüzey sularına ulaşabilir. Yer altı sularına ulaşan pestisitler ışığın, sıcaklığın ve oksijenin az olmasından dolayı daha az oranda parçalanırlar (Yücel, 2007; Altıkat vd., 2009).

Pestisitlerin kullanılması mutlaka incelenmesi gereken bir olaydır, özellikle su kütlelerinin oranı düzenli olarak incelenmesi gerekir. Eğer incelemeler belirli aralıklarda yapılmazsa pestisitlerin zararları artabilir. Gereğinden fazla kullanılan gübre, yağmur suyu ile yer altı suyu kaynaklarına ulaşır. Tarım alanlarında pestisitlerin sulandırılırken ve kaba doldurulurken ya da pestisit kaplarının temizliği su kaynaklarının yanında yapılmaması gerekir Ayrıca pestisit kapları doğaya bırakılmamalıdır (Güler ve Çobanoğlu 1997). Kirletilmiş yer altı sularının arıtılması oldukça zor ve pahalı bir durum teşkil eder. Bu yüzden en iyi koruma yer altı sularını hiç kirletmemektir.

#### 1.2.4.3. *Toprak Aracılığıyla Yayılımı*

Bitki üzerine atılan ilacın büyük bir kısmı toprağa düşer. Atılan ilahtaki pestisit kalıcılığı çok ise önemli derecede risk oluşturur. Toprağa karışan pestisitler ışık etkisiyle fotokimyasal, topraktaki mikroorganizmalar ve organizmalar etkisiyle biyolojik bozunmaya uğramaktadır. Topraktaki pestisitler yüzeyde tutulabilir, yüzeyden ayrılabilir veya yapısında bulunan organik maddeler ile kimyasal bozunmaya uğrayabilirler. Bu değişimler toprağın türüne, topraktaki katı maddelerin ve organik maddelerin miktarına, asitlik derecesine,

bulunan mikroorganizma ve organizma türlerine bağlıdır. Pestisitlerin hedef dışına çıkmaması için tüm bu etkilerin ve değişimlerin bilinmesi gerekir (Altınbaş vd., 2004; Altıkat vd., 2009). Toprak aynı zamanda hem su hem de hava ile temasta olduğu için toprak kirliliği aynı zamanda hava ve su kirliliğine dönüşebilir (Güler ve Çobanoğlu 1997).

#### 1.2.4.4. Yiyecek Aracılığı İle Yayılım

Gıdada kullanılan pestisitler genellikle sadece bitkiyi etkileyecek düzeyde az kullanıldığı için genelde insana zarar vermeyecek miktardadır. Fakat fazla kullanım veya yanlış seyreltme oranları çok büyük riskler oluşturabilir. Pestisit uygulamasından sonra beklenmesi gereken sürenin beklenmeden ürünün toplanması ve kullanıma sürülmesi diğer önemli bir risk durumudur (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

#### 1.2.5. Pestisit Kalıntısının Oluşumu

Pestisitlerin uygulandıkları yerlerde kalıntı oluşturması parçalanma süreleri ve parçalanma koşullarının uygun olduğu durumda kararlılıkları ile ilgilidir. Bazı pestisitler uygulandıktan kısa bir süre sonra uygun koşullar ile parçalanma ürünlerine dönüşürler. Bazı kararlı pestisitlerin ise parçalanması oldukça uzun sürebilir. Bu bileşiklere en iyi örnekler DDT ve türevleridir (Roberts and Huston, 1999). Bu parçalanmalar sonucu oluşan ürünler daha toksik olabilirler. Bu yüzden kalıntı analizlerinde sadece pestisit maddesi değil onun parçalanma ürünleri de analiz edilmesi gerekir. İncelenmediği durumlarda gıda güvenliği açısından önemli sorunlarla karşılaşma olasılığı yüksektir (Delen, Tiryaki, Tükseven ve Temur, 2015). Ürünlerdeki kalıntı seviyelerinin azalmasında yıkama, soyma, haşlama, pişirme, pastörizasyon ve sterilizasyon gibi işlemler etkilidir (Randhawa, Anium, Ahmed and Randhawa, 2007).

#### 1.2.6. Hedef Olmayan Organizmalar Üzerine Etkisi

Uygulanan pestisitler sadece istenilen organizmaları değil bunun yanında diğer canlıları da etkiler. Hedef olmayan organizmalarda ölümler ya da üreme potansiyellerinin azalması, bu organizmalarda dayanıklılık oluşması sonucu insanlara hastalık taşıyan böcek ve parazitlerin kontrolden çıkması, ekosistemin yapısının ve türlerinin sayılarının değişmesi gibi uzun dönemli etkiler (MEB, 2012).

### 1.2.7. Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkileri

Pestisitlere maruz kalındığında insan sağlığı açısından olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Pestisitlerin üretimi ve kullanımı esnasında iş kazaları bunun en önemli sebebidir (Tok, 1997). Pestisitlerin zararları haricinde parçalanma ürünleri de insanlara toksik olarak etki edebilir. Bu toksik maddeler insan vücudunda sinir hücrelerine etki ederek hasar verir ve tehlike oluşturur (Zeren ve Yasarbas, 1989).

İnsan vücuduna giren pestisitler akut ve kronik olarak etki eder. Mesleki zehirlenmeler genelde akut zehirlenme olarak görülür. Akut zehirlenmeler yani kısa süreli zehirlenmeler genelde üretim aşamasında, taşıma ve yükleme yapılırken, seyreltme ve uygulama sırasında solunum yoluyla maruz kalma durumunda oluşur. Organik fosforlu ve karbamatlı pestisitler genelde akut zehirlenmelere sebep olurlar (Binici, 2008). Pestisitlerin akut etkileri genelde deride lokal tahriş ve kuruluk oluşturur, eğer emilim gerçekleşirse ölüme kadar gidebilir (Gül, 2007). Bazen de akut olarak kalp ve damar sorunlarına, solunum hastalıklarına da etki edebilirler. Özellikle astım hastaları ve alerjik olanlar bu durumlardan daha çok etkilenir.

Kronik etkileri ise uzun süren etkileridir ve daha ciddi olumsuz sonuçlar oluşturabilir. Kanser, doğumsal anomaliler, sinir sistemine kalıcı hasarlar sonucu oluşan hastalıklar, üreme üzerindeki etkileri kronik etkilere örnek verilebilir. Organik klorlu pestisitler çoğunlukla kronik zehirlenmelere sebep olurlar. Kullanılan pestisit ilaçlarının kalıntı oluşturmaları kronik etkileri değiştirir. Bir kişinin günlük alabileceği ilaç miktarı ile gıdalarda ilaç kalıntı miktarlarının limiti önemlidir. Bazı kuruluşların bunlarla ilgili limit gösteren listeleri vardır. Bu etkilerin yanı sıra bazen de insanlar üzerinde DNA yapısında değişimlere ve doğuştan gelen bozukluklara da sebep olduğu saptanmıştır (Dr. Yücel).

### 1.2.8. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkilerini Azaltmak İçin Alınması Gereken Önlemler

- İlaçlamalar yeterli aralıklarda yapılmalı ve üreticiler bu aralık ile ilgili bilgilendirilmelidir.
- Gıdaların işleme sürecinde pestisit kalıntılarını azaltıcı uygulamalar yapılmalıdır.
- Her bir pestisit için LD 50 dozu bilinmeli, açıkça yazılmalıdır.
- İnsan ve çevresi için daha az toksik olan pestisitler tercih edilmelidir.

- Kalıcı organik kirliliğe neden olan klorlandırılmış hidrokarbonlar (DDT, Dieldrin, Endrin, Heptaklor) yasaklanmalıdır.
- Pestisit uygulayanlar eğitilmeli, uygulama sırasında özel ekipman ve elbise maske vb. kullanılmalıdır.
- Preparat hazırlanırken ve uygulama sırasında yeme-içme yapılmamalıdır.
- Aşırı kullanımından ve gereksiz tekrarlı uygulamalardan kaçınılmalıdır.
- Havadan ilaçlama yapılacağı zaman hava koşullarına dikkat edilmelidir
- İlaçlamada kullanılan alet ekipman yok edilmelidir. (MEB Çevre Sağlığı, 2012)

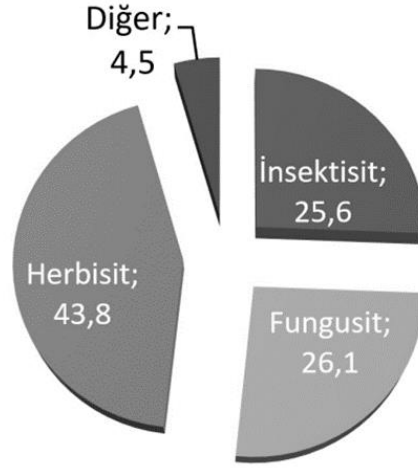
### **1.2.9. Pestisitlere Karşı Dayanıklılık**

Böcekler zamanla pestisitlere karşı daha fazla dayanıklı hale gelmektedir. Pestisitlere karşı fizyolojik ve davranışsal olarak iki türlü dayanıklılık gösterirler. Fizyolojik dirençte hedefte olan canlı kimyasala karşı bağışıklık kazanmaktadır. Dış iskeleti pestisite daha az geçirgen hale gelirken, kolayca arınabilmekte (detoksifiye) yani bünyesinden atabilmekte veya vücudunda zararsız olarak depolayabilmektedir. Davranışsal direnç ise, canlının koruyucu bazı davranış özellikleri kazanmasıdır. Örneğin; bir sineğin yediği ürünün zehirli yiyecek türünden vazgeçmesi gibi. Böcekler önce daha az tür pestisite dayanıklılık kazanırken direnç geliştirerek bu pestisit tür sayısı zamanla artmaktadır. Eğer pestisit kullanımı yönünde bir izleme yapılmazsa artan direncin fark edilmesi geç olabilir ve tonlarca pestisit boşuna kullanılmış olur. Bu da fazla pestisit kullanımından dolayı hem dayanıklılığın artışına hem de kalıntı atışına neden olur. Doğrudan ve dolaylı olarak çevreye ve insana olumsuz sonuçlar oluşturur.

### **1.2.10. Pestisit Kullanımı**

#### *1.2.10.1. Dünya'da Pestisit Kullanımı*

Dünya genelinde zararlılara karşı kullanılan pestisitlerin gruplarına göre dağılım yüzdesi (Şekil 1.1.)'de verilmiştir.

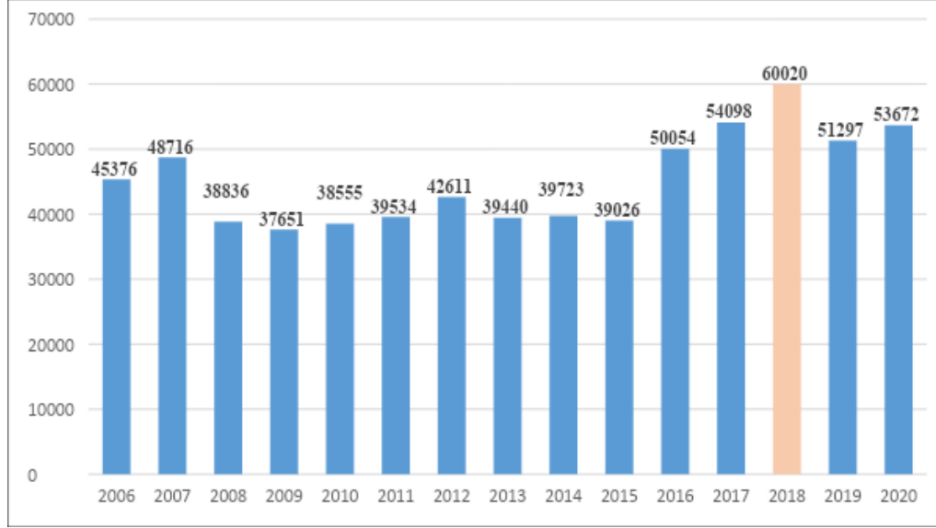


Şekil 1.1 Dünyada kullanılan pestisitlerin gruplara göre dağılım yüzdesi (Polat, Özüüçli, Çetin ve Aydın 2020).

Dünya’da pestisit kullanımı iki döneme ayrılmıştır. 1990-2007 ve 2007-2015 yılları arasında pestisit kullanım farklılıkları vardır. İlk dönem kullanımda bir artış göze çarparken 2007 yılından sonra bir kısım maddelerin kısıtlanması sebebiyle kullanımında belirgin bir azalma görülmektedir. Pestisiti en çok kullanan ülkeler sıralamasında 2010-2014 yılları arasında ilk sırada Japonya yer almaktadır (Zhang 2018).

#### 1.2.10.2. Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Türkiye’de toplam tarım ilacı kullanım miktarı, 2019 yılında 51.297 iken 2020 yılında %4,6 artarak 53.672 ton olmuştur. Tarım ilaçlarının kullanımına grup olarak bakarsak eğer ülkemizde de Dünya genelindeki gibi fungusitler ilk sıradadır ( Tarım ve Orman Bakanlığı 2021).



Şekil 1.2 Türkiye’de yıllara göre kullanılan toplam pestisit miktarı (TÜİK, 2021)

2016 yılından sonra hesaplama metodunda değişiklik yapılması nedeniyle kullanım miktarı yüksek görünmektedir.

2020 yılında kullanılan toplam pestisitinin %38,4’ünü fungusitler oluşturarak en çok kullanılan grup olarak görülmektedir, daha sonra herbisitler ( %24,7) ve insektisitler (%23,0) takip etmektedir (Çizelge 1.2).

Çizelge 1.2 Türkiye pestisit kullanımının pestisit gruplarına göre kullanım miktarı ve dağılımı (TÜİK, 2022)

Pestisit Grupları	Kullanım Miktarı (kg-lt)	(%)
Fungisit	20.600.000	38,4
Herbisit	13.250.000	24,7
İnsektisit	12.347.000	23,0
Akarisit	2.200.000	4,1
Rodentisit + Mollussisit	280.000	0,5
Diğerleri	4.995.000	9,3
<b>Toplam</b>	<b>53.672.000</b>	<b>100,0</b>



## 2. MOLEKÜLER MODELLEME

### 2.1. Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopisi

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi yöntemleri; Moleküler Mekanik ve Elektronik Yapı yöntemleri olarak iki grupta ele alınır. Bu iki yöntemde hesaplamaları benzerdir.

- Molekülün düşük enerjili halini hesaplayarak en kararlı halini belirler,
- Molekülün en kararlı halinin geometrik yapısını oluşturur, yani denge halinin geometrisidir. Bunu da enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevi ile bulunur.
- Moleküldeki atomların hareketi ile oluşan titreşim frekansları hesaplanır. Bu frekanslar enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden elde edilir (Tuğrul, 2018).

#### 2.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemlerde molekülün yapısı ve enerjisi hesaplanır. Moleküldeki atomların etkileşimleri klasik mekanik yasaları ile hesaplanır. Hesaplamalarda elektron etkileşimleri doğrudan hesaba katılmaz, daha sonra bu elektronik etkiler dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak yer alır. Bu yöntemde iyonlar arasındaki etkileşimler hesaba katılır. Bu da yapılan hesaplamaları oldukça hızlandırır, yöntem için önemli bir avantajdır. Dezavantajı olarak elektronlar hesaba katılmadığı için elektron etkileşimlerinin önemli olduğu olayları açıklaması zorlaşır. Bağ oluşumu ve kırılmasını açıklayamaz (Foresman ve Frish 1996).

Moleküler mekanik yöntemi kuvvet alanı yöntemi olarak da bilinir. Bu kuvvet alanları her molekül için doğru sonuç vermez, bu yüzden parametrelere bağlı olarak sınırlı moleküllerde doğru sonuçlara ulaşılır. Moleküler mekanik modelleri kimyasal kuvvet alanlarını belirlemek için potansiyel enerji fonksiyonlarını kullanırlar. Bu kuvvet alanlarının dayandığı veriler; Bağ uzunlukları, atomun karakteristik özellikleri, atom türleri, bağ karakteristiklerine ait parametrelerdir (Eren, 2014).

## 2.1.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri klasik mekanik yasaları yerine kuantum mekaniği yasalarını kullanarak çalışır. Bu yöntemlerde Schrödinger denklemi ile molekülün enerjisi hesaplanır.

Bu yöntemde hesaplamaların iyi yapılabilmesi ve sonuçların iyi çıkması için matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar birlikte kullanılır. Bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerjisi hesaplanır. Bu hesaplamalar sonucu molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmuş olur.

Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

- i) Sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur.
- ii) Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.
- iii) Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için minimum değer hesaplanır.

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

(2.1)

H: Hamilton Operatörü

$\psi$  : Moleküler dalga fonksiyonu

$\psi^*$ : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksi (Levine, 1983; Eren, 2014).

### 2.1.2.1. Schrödinger Denklemi

Klasik yöntemlerin yetersiz kaldığı durumlarda kuantum mekaniği ve Schrödinger denklemi kullanılır. Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

$$H\psi = E\psi \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte;

H, Hamilton operatörü;

E, sistemin toplam enerjisi;

$\psi$ , dalga fonksiyonudur (Hanna,1981).

Hamiltonien operatörü;

$$H = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (2.3)$$

$\nabla^2$  Laplace operatörü,

V potansiyel enerji operatörü ve

$\hbar$ , h Planck sabitinin  $2\pi$  'ye bölümü ( $\hbar = h / 2\pi$ ) olarak tanımlanır.

Buna göre Schrödinger denklemi;

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r,t) + V\Psi(r,t) \quad (2.4)$$

Schrödinger denkleminin çözümü yalnız tek elektronlu atomlar için mümkündür. Bu yüzden çok elektronlu atomların çözümleri için Schrödinger denklemine bazı yaklaşımlar yapılmalıdır. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ve Hartree-Fock (HF) gibi yöntemler bu çok parçacıklı atomların Schrödinger denklemlerini tek elektronlu denklemine dönüştürmek için geliştirilmişlerdir. Bu yöntemlerde her elektron için, çekirdeğin çekim alanı ve diğer elektronların itme etkileri hesaba alınır. Elektronların bu potansiyelde hareket eden parçacıklar olarak tanımlanır (Çınar, 2007).

#### 2.1.2.2. *Born- Oppenheimer Yaklaşımı*

Kuantum mekaniğinde moleküler sistemlerin Schrödinger eşitliği çözümü için bir başka yaklaşımda Born- Oppenheimer yaklaşımıdır (Levine 1991).

Bu yaklaşımda elektronik ve çekirdek hareketleri birbirinden ayrılmıştır. Bu iki hareket ayrı ayrı değerlendirileceği için çözüm kolaylaşır. Çekirdeğin kütlesi elektrona göre daha büyük olduğu için elektron hareketleri yanında çekirdek hareketi ihmal edilir. Bu yüzden Dalga fonksiyonunun toplamı elektron dalga fonksiyona eşit kabul edilir (Roothan 1951).

Elektronik yapı yöntemlerinden yarı deneysel ve ab-inito yöntemlerinde hesaplamaların kolaylaşması için bu yaklaşım kullanılır. Çekirdekler elektronlara göre yaklaşık bin kat ağırdır. Born-Oppenheimer yaklaşımı buna dayanarak Schrödinger denklemini moleküldeki tüm tanecikler için çözmektense sadece belirli etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterli olacaktır (Lowe 1993).

Bu yaklaşıma göre moleküler sistem için Hamiltonnien aşağıdaki gibi yazılır.

$$\hat{H} = T_{elek}(r) + T_{çek}(\vec{R}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{çek}(\vec{R}) \quad (2.5)$$

Molekülün toplam enerjisi;

$$E = E_e + E_ç \quad (2.6)$$

Molekülün çekirdek enerjisi

$$E_ç = E_{tit} + E_{dönü} \quad (2.7)$$

Şeklinde yazılabilir. Toplam enerjinin son hali;

$$E_{top} = E_{tit} + E_{dönü} + E_{elek} \quad (2.8)$$

Şeklinde ifade edilebilir (Çınar, 2007).

### 2.1.2.3. Atomik Orbital Lineer Kombinasyonu (LCAO)

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile çekirdeğin hareketi ihmal edilerek değişken sayısında azalma olmuştur fakat enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında yeterli olmadığı için ikinci bir yaklaşıma ihtiyaç duyulmuştur. İkinci bir yaklaşım olarak da atomik orbital lineer kombinasyonu (LCAO) yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yaklaşımda atomların doğrusal kombinasyonları dikkate alınır. Moleküldeki çekirdekler birbirinden uzaklaştıkça ortaklaşa kullanılan elektronlar atomik orbitallerde bulunma olasılığı artar. Bu duruma göre atomların dalga fonksiyonlarının toplamı molekülün dalga fonksiyonuna eşit olur. (Lveine, 1983)

LCAO yönteminde kullanılan eşitlik;

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + \dots + C_n\chi_n \quad (2.9)$$

$\psi$  : 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 katsayıları

Bu eşitlikte bulunan dalga fonksiyonunun gerçek dalga fonksiyonuna yakın olması gerekir. Bu yüzden  $C_1, C_2, \dots, C_n$ , dalga fonksiyonu katsayılarını enerjiyi en düşük yapacak şekilde belirlenmelidir. Bir molekülün temel haldeki enerjisi en düşük enerjili halidir ve en kararlı halidir.

Schrödinger denklemi (2.2) eşitliğinin her iki tarafı  $\psi$  ile çarpılırsa,  $-\infty, +\infty$  arasında integral alınır ve enerji,  $E$  çözülür ise;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (2.10)$$

Şeklinde olur.  $\psi$ 'nin (2.9) eşitliği (2.10) eşitliğinde yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, Enerji değeri katsayı determinantı sıfıra eşitlenerek bulunur (Eren, 2014).

#### 2.1.2.4. Varyasyon Yöntemi

Molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan bir yaklaşık fonksiyon kullanılır.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \text{ 'dır.} \quad (2.13)$$

$\Phi$ : Elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu,

$E_0$ : Molekülün temel halindeki en düşük enerjisidir.

Bu eşitlik "Varyasyon Teoremi" olarak bilinir. Bu teorem ile molekülün dalga fonksiyonu ve enerjisi kolayca hesaplanır. (2.13) eşitliğinin sonucu molekülün gerçek enerjisinden biraz yüksek çıkar fakat yine de oldukça yakın bir değerdir. Bu teoremde molekülün orbital dalga fonksiyonu ve enerjisi hesaplanırken molekül bir bütün olarak düşünülür (Hanna 1981).

### 2.1.2.5. Merkezi Alan Yaklaşımı

Her bir elektronu diğer elektronlar iterken çekirdek tarafından çekilir. Elektron, çekirdeğin çekim kuvvetini net olarak hissedemez çünkü çekirdekte diğer elektronların perdeleme etkisi oluşur. Elektronun hissettiği çekirdek yüküne “etkin çekirdek yükü” denir.

Etkin çekirdek yükü;

$$Z^* = Z - \sigma_{nlm} \quad (2.14)$$

Z gerçek çekirdek yüküdür (atom numarası da diyebiliriz)

$\sigma_{nlm}$  perdeleme sabitidir.

Perdeleme sabitine bağlı üstel ifade;

$$\xi_{nlm} = \frac{Z^*}{n^*} = \frac{Z - \sigma_{nlm}}{n^*} \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir.  $n^*$  etkin kuantum sayısıdır (Etlik, 2011).

### 2.1.2.6. Slater Determinantı

N-elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu;

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Şeklinde verilir. Bu determinant Slater determinantı olarak bilinir. Slater determinantının temel özellikleri:

- 1) Satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını gösterir.
- 2) Sütunlar bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir.
- 3) Eğer iki satır yer değiştirirse determinantın işareti değişir. Bu dalga fonksiyonunun anti simetrikliğine karşılık gelir.
- 4) Özdeş sütunda iki tane olması determinantın değerini sıfır yapar. Bu Pauli dışlama ilkesine karşılık gelir (Etlik, 2011).

### 2.1.2.7. Hartree – Fock Alan Teorisi

Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından oluşturulmuş daha sonrasında V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins ve Friedman, 1997).

Hartree-Fock hesaplamalarında ilgili elektron için Schrödinger denklemi çözülürken molekülün dalga fonksiyonlarının bilindiği kabul edilir. Varyasyon yöntemi kullanılarak en uygun frekanslar ve özdeğerler bulunur. Hartree-Fock SCF yöntemi “Öz Uyumlu Alan Teorisi” olarak da söylenir. Bu yöntemde merkezi alan yaklaşımı kullanılır. Merkezi alan yaklaşımı “2.1.2.5” de anlatılmıştır. Hartree-Fock Alan teorisi ilk önce çok elektronlu atomlar için oluşturulmuştur fakat daha sonra moleküllerde de kullanılmıştır. Schrödinger denklemi yalnız bir elektron için çözülür ve ortalama potansiyel bulunur. Daha sonra bu uygulama tüm elektronlar için tekrarlanır (Çınar, 2007).

Birinci hesaplamadan sonra geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilmiş olunur. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve sonrasında ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları başlangıçtaki dalga fonksiyonları ile aynı oluncaya kadar bu hesaplamalara devam edilir (Eren, 2014).

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j<k} 4\pi\epsilon_0 r_{jk} \quad (2.17)$$

İlk terim N elektronlu sistemin CORE hamiltonyenidir. CORE Hamiltonien’i elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşur.

İkinci terim j ve k elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşme enerjisidir.

$R_{jk}$  ; j ve k elektron çifti arasındaki uzaklıktır.

$$H_{\Psi} = E_{\Psi} \quad (2.18)$$

çözümünü gerçekleştirebilmek için çok elektrondan tek elektron denklemine dönüştürmeliyiz. Tek elektron dalga fonksiyonu;

$$\Psi_{Q_k}(R_j) = \Psi_{n_k, l_k, m_k}(r_j) \cdot \Phi_{\uparrow}(j)$$

(2.19)

Şeklindedir.

$\psi$  yörünge hareketini

$\Phi$  spinini

$\psi_{Qk}(R_j)$  hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbitalidir.

Yük yoğunluk dağılımı;

$$\rho(r_j) = e|\Psi_Q(R_j)|^2 \quad (2.20)$$

$r$  konumundaki bir yük ile bu yük dağılımı arasında bir etkileşme enerjisi meydana gelir. Bu etkileşme Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (2.21)$$

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2|\Psi_Q(R_j)|^2}{|r-r_j|} \quad (2.22)$$

Hartree ve Hartree-Fock yönteminin amacı çok elektrondan tek elektron problemine dönüştürmektir. Tek bir elektron düşündüğümüzde, bu elektron hem çekirdek alanından aynı zamanda diğer elektronların alanından etkilenerek hareketini sürdürecektir. İlgili bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplamak için hem çekirdeğin hem de diğer tüm elektronların etkileşme enerjilerinin bulunduğu bir Schrödinger eşitliği kullanmalıyız.

$k$  indisli  $R_k$  konumundaki elektron için Schrödinger denklemi;

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right| \Psi_k^{(1)}(R_k) = E \Psi_k^{(1)}(R_k) \quad (2.23)$$

$V_k^{(0)}$  diğer bütün elektronları içerecek şekildeki Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2|\Psi_Q(R_j)|^2}{|r-r_j|}$$



(2.24)

$\Psi_{Q_i}$  için  $\psi_{Q_i}^{(0)}$  dalga fonksiyonunun yerine konulmasıyla  $V_k^{(0)}$  potansiyeli elde edilir.  $^{(0)}$  üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonudur.  $V_k^{(0)}$  potansiyeli Schrödinger denkleminde yerine konulduğunda 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu,  $\psi^{(1)}$ , elde edilir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu  $\psi^{(2)}$  elde edilir. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark ihmal edilecek kadar küçük olursa işlem biter (Haken and Wolf 2000).

$$\Psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \psi^{(2)} \rightarrow \dots \psi^{(i)} \rightarrow \psi \quad (2.25)$$

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodu anlık elektron etkileşimleri hesaba katmaz bu da bu yöntemin en büyük dezavantajıdır. Bu yüzden elektron etkileşimlerinin önemli ve üstün olduğu durumlarda Hartree-Fock SCF yöntemi yetersiz kalabilir. Bu yetersizlik Ab-initio yöntemlerinde “elektron korelasyon etkisi” ni Hartree-Fock SCF yöntemlerine katarak halledilir (Çınar, 2007).

Hartree-Fock yönteminin karmaşıklığını basite indirmek amacıyla Atomik Orbital Linear Kombinasyonu (LCAO) metodundan faydalanılarak problem daha da basitleştirilir (Etlik, 2011).

#### 2.1.2.8. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi yaklaşımı, elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanır (Çınar, 2007).

Hohenberg, Kohn ve Sham’ın geliştirdiği DFT yöntemi, bir elektronun “değişim” ve “korelasyon” enerjilerinin yoğunluğu ile hesaplanmasına dayanır (Foresman ve Frish 1996).

Buna göre temel hal elektron enerjisi;

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.26)$$

$E^T$  : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji

$E^V$ : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek - elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi

$E^J$  : Elektron- elektron itme enerjisi

$E^{XC}$ : Exchange corelasyon terimi, geriye kalan elektron- elektron etkileşimlerini içerir.

DFT yöntemi Hartree-fock yöntemine göre deneysel sonuçlarla daha tutarlıdır. DFT ile HF yöntemi birbirinden çok farklı olsa da bazı benzerlikleri vardır. Her ikisinde de;

- i) Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektron orbitallerinden meydana gelir.
- ii) Elektron yoğunluğu ve dalga fonksiyonu SCF yaklaşımı ile bulunur.

HF teorisinde çok elektronlu bir dalga fonksiyonu gösterilirken, DFT tek elektronlu dalga fonksiyonları gösterir (Eren, 2014).

#### 2.1.2.9. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Dalga mekaniğine göre hesap yapan HF teorisi kinetik enerji için iyi bir sonuç verirken, değişim enerjisi için iyi sonuç vermez. Yani bu yöntemle korelasyon enerjileri hesaplanmaz. Değişim ve korelasyon enerjilerinden iyi sonuçlar almak için DFT yöntemi kullanılmalıdır. Bu yüzden iki yöntem birlikte kullanılmalıdır ki iki yöntemden elde edilen enerji ifadeleri ile toplam elektronik enerji ifadelerinde daha iyi sonuçlara ulaşılsın. Bu iki yöntem kullanılarak karma bir yöntem elde edilmiştir (Çınar, 2007).

B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon teorisi, üç parametrelili en doğru sonuçları verir ve deneylerle uyumludur. Becke, Lee, Yang ve Parr tarafından geliştirilen değişim ve korelasyon enerjisi için karma bir yöntemdir.

$$E_{B3LYP}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.27)$$

Denklemdaki C katsayıları deneyler ile belirlenen sabitlerdir. Bu modelde değişim ve korelasyon enerjisi aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$E_{B3LYP}^{xc} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X + E_{LDA}^X) + c_1(E_{B88}^X + E_{VWN3^c}) + c_2(E_{LYP}^c + E_{VWN3^c}) \quad (2.28)$$

Burada,  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir, değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8 dir. Becke'nin yaptığı çalışmalara göre (Becke 1993) öne çıkan karma modeller BLYP ve B3LYP olarak bilinir:

$$E_{B3LYP} = E_v + E_j + E_{B3LYP}^{xc} \quad (2.29)$$

Bu yöntemde Schrödinger denklemi, elektron yoğunluğu değişimini tanımlayan fonksiyonlar kullanılarak çözülür. Bu sonuçlardan çok elektronlu sistemlerin temel özellikleri saptanır (Tuğrul, 2018).

### **2.1.3. Yarı Deneysel Yöntemler**

Hesaplamaları kolaylaştırmak adına hem deneysel ölçümlerin verileri ile hem teorik hesapların kullanıldığı yöntemlere yarı deneysel yöntemler denir. Yarı deneysel yöntemler özellikle çok atomlu büyük sistemler için daha yaygın kullanılır. Schrödinger denklemine yaklaşık çözümler elde edilmeye çalışılır (Tuğrul, 2018).

Ab-initio yöntem hesaplamalarında niceleyici sonuçlar elde edilebilir. Fakat büyük moleküller için bu yöntemde bilgisayar olanaklarının gelişmiş olması gerekir. (Backe 1993). Yarı deneysel yöntemlerde bu işlem daha güvenilir ve daha hızlı yapılabilir. Yarı deneysel yöntemler de kuantum mekanik yasalarını kullanır. Schrödinger denklemi çözerken yaklaşımlarda kullanılan parametreler ile deneysel sonuçlar birlikte kullanılır. Bu da bu yöntemi daha güvenilir yapar (Leach 2001).

### **2.1.4. Ab-İnitio Yöntemleri**

Ab-initio yöntemlerinde teorik hesaplamalar kullanılır. Kullanılan yaklaşımlar sonucu molekül yapısı ve buna bağlı olarak parametreler ile ilgili sonuçlar elde edilir (Tuğrul, 2018). Ab initio yöntemleri, hesaplanan molekül için ışık hızı Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler kullanılır (Jensen 1999, Bahat 2000).

Ab-initio hesaplamaları yapılırken çeşitli yaklaşımlar kullanılır. Schrödinger denklemini çözmek için varyasyon yaklaşımı kullanılır (Çınar, 2007). Ab-initio hesaplamalarında genelde Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (SCF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) yaklaşımlar kullanılır (Young, 2001). Ab-initio hesapları küçük moleküllerde genelde iyi sonuçlar verir. Fakat molekül büyüdükçe başka yöntemlere ihtiyaç duyulur (Tuğrul, 2018).

Ab-initio hesaplamalarının avantajı, birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar çıkarır. Bozulmuş ya da uyarılmış halleri hesaplar. Kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları; Bilgisayar hafızasında çok fazla yer kaplar ve pahalı bir yöntemdir.

Ab-initio yöntemlerinde Hartree-fock Öz Uyumlu Alan (SCF) yaklaşımı en çok kullanılan yaklaşımdır. Kullanılan ikinci bir yaklaşım da dalga fonksiyonu, atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan veya baz fonksiyonların lineer kombinasyonundan oluşturulmuş olmasıdır. En çok kullanılan atomik orbitaller; Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gaussian Tipi Orbitaller (GTO)'dir (Çınar, 2007).

#### 2.1.4.1. Baz Fonksiyonları

Atom orbitallerinin sistemi iyi temsil etmesi gerekir bu yüzden orbitallerin seçilmesi hesaplamalar için çok önemlidir. Sistemin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi gerekir aynı zamanda hesaplama yapılırken daha az sayıda fonksiyon kullanılması ve kısa süreli olması da önemli faktörlerdir. Yapılan hesaplamaların doğruluğu seçilen orbitallere bağlıdır (Seçkin Görgün, 2015).

Slater tipli orbital ve Gaussian tipli orbitaller baz fonksiyonlarında en çok kullanılan orbitallerdir (Rico, Ema, López, Ramírez ve Ishida, 2008).

##### 2.1.4.1.1. Slater Tipli Orbitaller

Slater tipi orbitaller genelde iki atomlu moleküllerde kullanılır. Küresel simetriye sahip orbitalleri ifade eder. Yani Hidrojen atomu ve diğer tek elektronlu iyon atomlar için Schrödinger eşitliğinin çözümüyle elde edilen fonksiyonlar kullanarak bu orbitaller oluşturulmuştur.

$$\Psi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.30)$$

N normalizasyon sabiti,

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  hidrojene benzer yapıdaki tek elektronlu bir atomik sistem için küresel harmoniği,

$\zeta$  terimi, verilen atomik orbital tipi (s,p,d,f...) için bir sabiti,

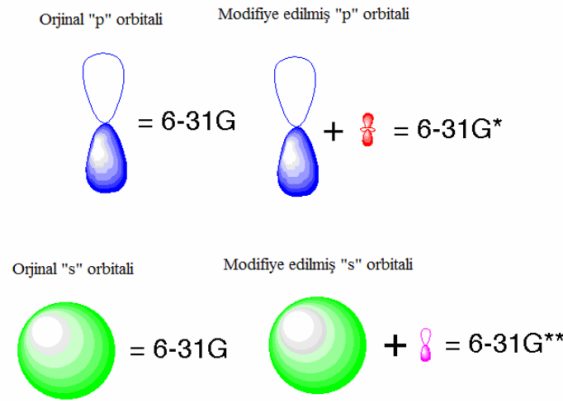
n, l, m terimleri kuantum sayılarıdır.

Bu atomik orbital hidrojen atomunun orbitaline benzer bir yapıdadır (Çınar, 2007).

#### 2.1.4.1.2. Gaussian Tipi Atomik Orbitaller (GTO)

Gaussian tipi orbitaller aksel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. “Ab-initio” yöntem hesaplarında bu atomik fonksiyonlar kullanılır.

Molekülün çekirdek etrafındaki polarize elektron yoğunluğunun bozulması atomların s,p,d,f gibi orbitallerinden daha esnek olan orbitaller oluşturulması bu bozulmayı engeller. Bunun için polarizasyon fonksiyonları eklenmelidir. Bunlara örnek olarak 6-31G(d,p) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları, karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar. Kullanılan fonksiyonlar ne kadar çok olursa hesaplamalar o kadar hassaslaşır. Temel set göstergesinin sonuna bir yıldız işaretinin (\*) eklenmesi p orbitalinin, iki yıldız (\*\*) işaretinin eklenmesi f orbitalinin katıldığını ifade eder. Polarize orbitallerin gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir (Çınar, 2007).



Şekil 2.1 Polarize p ve d kabukları (Çınar, 2007).

#### 2.1.4.1.3. Temel Setler

Temel setleri ikiye ayırılır;

1. Minimal Temel Setler: Orbitallerin en temel durumlarını gösterir.
2. Genişletilmiş Temel Setler: Orbitalleri detaylı olarak gösterir.

Her bir temel setin ne gibi durumları gösterdiğini anlamak önemlidir. Şekil 2.2’de gösterim için, anlamları belirtilmiştir.



Şekil 2.2 Temel setlerin tanımlanması

Bu tez çalışmasında kullandığımız 6-31G(d) temel setinde ise altı tane iç kabuk orbitallerini tanımlayan gaussian fonksiyonları, üç tane birinci STO sonda yer alan gaussian fonksiyonu sayısı yani iç valans orbitalleri, bir tane ikinci STO içindeki gaussian fonksiyonlarının sayısı yani dış valans orbitali bulundurur. Ayrıca 3-21G, 4-31G, 6-21G ve 6-31G temel setleri en çok tercih edilen valans temel setlerine örnek verilebilir (Tuğrul, 2008).

### 3. Gaussian 09W

Son zamanlarda bilgisayar aracılığı ile yapılan teorik hesaplamalar ile moleküller hakkında birçok özellik tespit etmektedir. Bazı durumlarda bu teorik hesaplama yöntemleri deneysel verilere göre daha güvenilir ve hassas olmaktadır. Bu çalışmada Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Bu program ile atom ve moleküllerin minimum enerjileri, buna bağlı olan frekansları hesaplanır, geometrik yapıları optimize edilir. Gaussian 09W programı oldukça geniş içerikli bir programdır. Çok sayıda yaklaşım ve temel setleri içerir. Moleküler mekanik yöntemleri için oldukça kullanışlı bir programdır. Moleküller aynı zamanda gaz fazı, çözelti hali ve kristalize yapısı halinde hesaplanabilir (Eren, 2014).

#### Gauss View 5.0.9

Gauss View 5.0.9 'de giriş (input) dosyaları hazırlanır ve molekül yapılarını görsel hale getirir. Bu görsellerde molekülleri istediğimiz taraftan döndürme yaparak incelememize olanak sağlar. Aynı zamanda molekülde bağ uzunluğu, atomlar arası açı değişiklikleri gibi istediğimiz değişiklikleri yapabiliriz. Daha sonra hesaplanan sonuçları grafiksel olarak inceleyebiliriz ( Eren 2014).

### 3.1. Kuramsal Hesaplama Yöntemleri

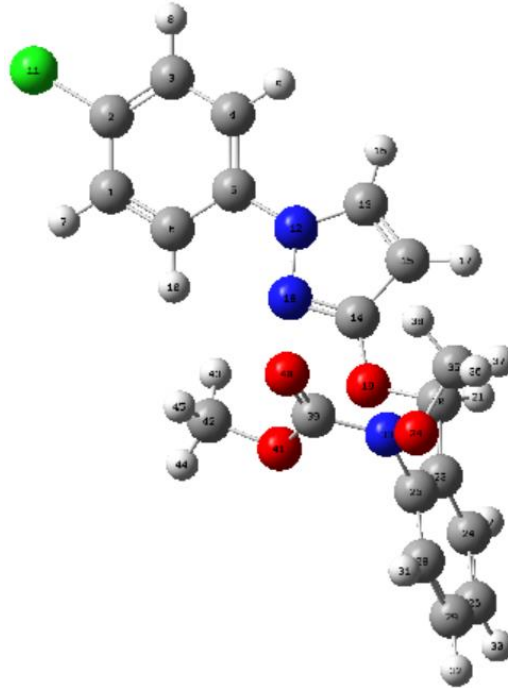
Bu çalışmada incelenmiş olan Pyraclostrobin, Gamma-Cyhalothrin ve Pinoxaden moleküllerin optimize geometrik yapıları GaussView 5.0.9 ile çizilmiştir. Hesaplamaları Gaussian 09W programından HF 6-31G d, Fonksiyonel yoğunluk teorisi (DFT), B3LYP Karma yoğunluk fonksiyon teorisi ile yapılmıştır.

## 4. HESAPLAMALAR

### 4.1. Pyraclostrobin

Moleküler mekanik hesaplamaları sonucu elde edilen Pyraclostrobin' in en kararlı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir.

DFT hesaplamaları sonucu Pyraclostrobin 'in gaz fazında toplam enerjisi -1041505,427 kcal/mol, entalpisi -1041504,8 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1041558,326 kcal/mol dür. Su fazındaki toplam enerjisi -1041517,036 kcal/mol, entalpisi -1041516,471 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1041570,123 kcal/mol dür. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Pyraclostrobin geometrik yapısı Şekil 4.1' de, geometrik parametreleri ise Çizelge 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Pyraclostrobin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.1 Pyraclostrobin optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açıları (°)	
2C-11Cl	1,76	3C-2C-11Cl	119,6
5C-12N	1,41	1C-2C-11Cl	119,7
12N-18N	1,37	5C-12N-18N	119,8
12N-13C	1,36	12N-18N-14C	104,5
14C-19O	1,34	14C-19O-20C	115,9
19O-20C	1,44	39C-33N-34O	111,8
25C-33N	1,43	33N-34O-35C	110,1
33N-34O	1,41	39C-41O-42C	116,1
34O-35C	1,43		
39C-40O	1,21		
39C-41O	1,34		
41O-42C	1,44		

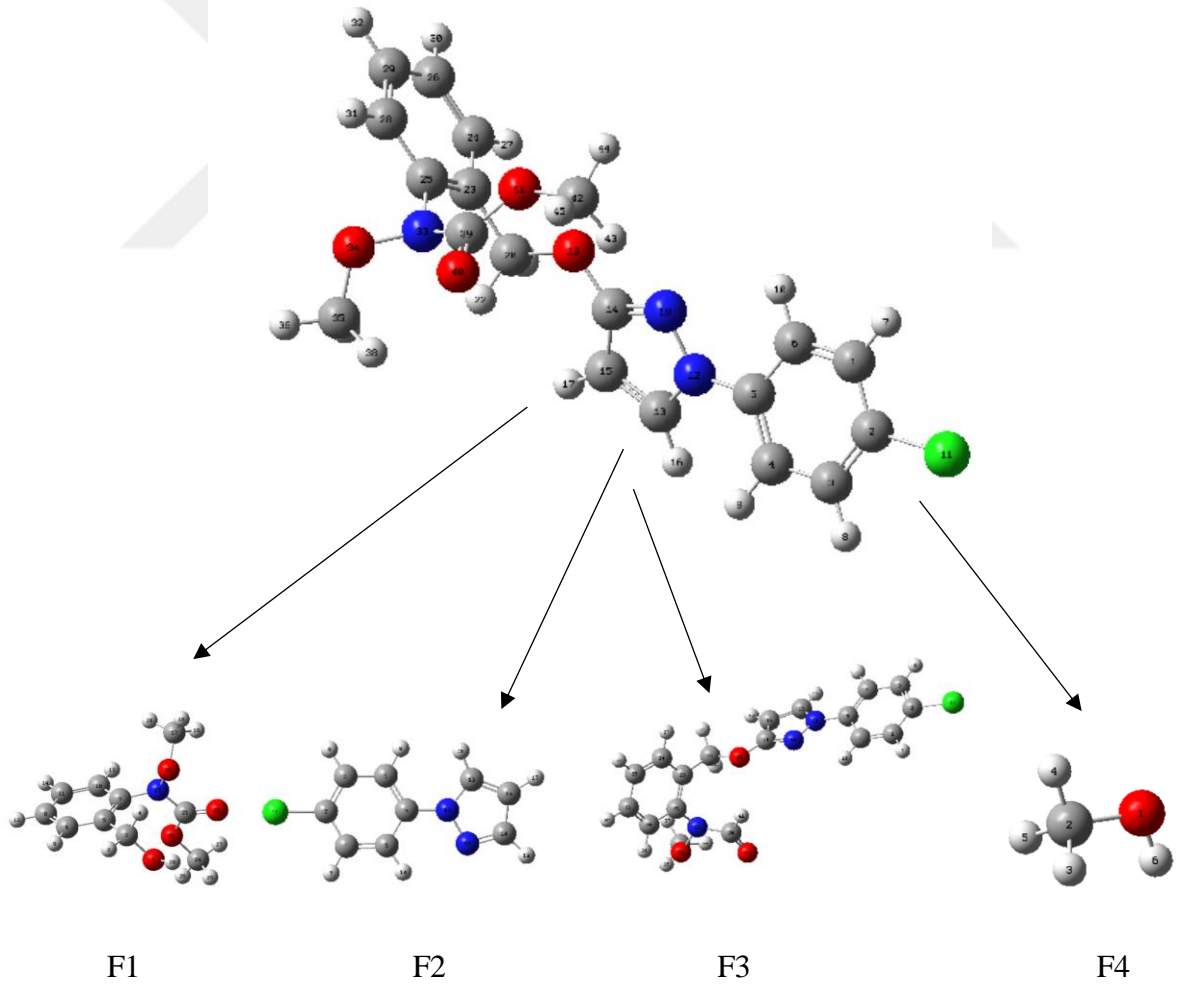
#### 4.1.1. Olası Tepkime Yollarının Belirlenmesi

Pyraclostrobin'in olası tepkime yolları, C-O bağ kırılması olarak tespit edilmiştir. Molekülün Mulliken yük dağılımları incelenerek tepkime merkezleri belirlenmiştir. Çizelge 4.2' deki verilere göre parçalanma tepkimesi O' nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Pyraclostrobin'in olası tepkime yolları Şekil 4.2' de, Mulliken yükleri Çizelge 4.2' de gösterilmiştir.



Çizelge 4.2 Pyraclostrobin Mulliken yükleri

1C	-0,141677	2C	-0,060694	3C	-0,143910	4C	-0,161579
5C	0,335395	6C	-0,144764	7H	0,161204	8H	0,159482
9H	0,146046	10H	0,179544	11Cl	-0,021469	12N	-0,364691
13C	0,082015	14C	0,571559	15C	-0,291800	16H	0,169449
17H	0,145918	18N	-0,385456	19O	-0,490217	20C	-0,124363
21H	0,142447	22H	0,156903	23C	0,150074	24C	-0,196327
25C	0,252372	26C	-0,116395	27H	0,135324	28C	-0,124377
29C	-0,144125	30H	0,135569	31H	0,156704	32H	0,138819
33N	-0,369797	34O	-0,362884	35C	-0,187125	36H	0,161429
37H	0,137160	38H	0,173652	39C	0,794918	40O	-0,497995
41O	-0,454858	42C	-0,234258	43H	0,194410	44H	0,161186
45H	0,177181						



Şekil 4.2 Pyraclostrobin olası tepkime yolları

Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Pyraclostrobin molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Pyraclostrobin için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 4.3-4.6' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1O	-0,606645	2C	-0,115963	3H	0,123672	4H	0,134969
5C	0,167239	6C	-0,198591	7C	0,241596	8C	-0,115031
9H	0,131532	10C	-0,123229	11C	-0,146825	12H	0,132461
13H	0,152729	14H	0,135769	15N	-0,366679	16O	-0,363501
17C	-0,186942	18H	0,160582	19H	0,139764	20H	0,170574
21C	0,802053	22O	-0,505320	23O	-0,449004	24C	-0,205778
25H	0,162282	26H	0,165647	27H	0,171334	28H	0,391305

Çizelge 4.4 Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1C	-0,141254	2C	-0,060416	3C	-0,143939	4C	-0,161268
5C	0,338831	6C	-0,145082	7H	0,161696	8H	0,159634
9H	0,146639	10H	0,180716	11Cl	-0,020943	12N	-0,374871
13C	0,080674	14C	0,059985	15C	-0,251883	16H	0,166945
17H	0,143446	18N	-0,289063	19H	0,150155		

Çizelge 4.5. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1C	-0,141885	2C	-0,060362	3C	-0,144427	4C	-0,161142
5C	0,335827	6C	-0,143815	7H	0,162441	8H	0,158756
9H	0,144185	10H	0,184987	11Cl	-0,021807	12N	-0,368602
13C	0,082725	14C	0,567422	15C	-0,292354	16H	0,169846
17H	0,145877	18N	-0,373440	19O	-0,499044	20C	-0,140785
21H	0,153500	22H	0,155965	23C	0,142884	24C	-0,186072
25C	0,231302	26C	-0,118813	27H	0,140918	28C	-0,136399
29C	-0,140081	30H	0,138630	31H	0,165191	32H	0,141695
33N	-0,277874	34O	-0,361958	35C	-0,194542	36H	0,168058
37H	0,143634	38H	0,176410	39C	0,328422	40O	-0,440190
41H	0,164917						

Çizelge 4.6 Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1O	-0,605227	2 C	-0,205078	3 H	0,129236
4H	0,161379	5 H	0,129234	6 H	0,390455

Parçalanma Ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.7-4.10' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.7 Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açıları (°)	
1O-28H	0,97	28H-1O-2C	106,86
1O-2C	1,43	24C-23O-21C	115,05
7C-15N	1,43	21C-15N-7C	123,60
15N-21C	1,40	15N-16O-17C	110,17
15N-16O	1,41	16O-17C-20H	110,63
16O-17C	1,43		
22O-21C	1,21		
23O-21C	1,34		
23O-24C	1,43		

Çizelge 4.8 Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açıları (°)	
11Cl-2C	1,76	11Cl-2C-3C	119,60
12N-5C	1,42	11Cl-2C-1C	119,68
12N-13C	1,37	5C-12N-18N	119,94
12N-18N	1,36	13C-12N-18N	111,73
		12N-18N-14C	104,80

Çizelge 4.9 Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

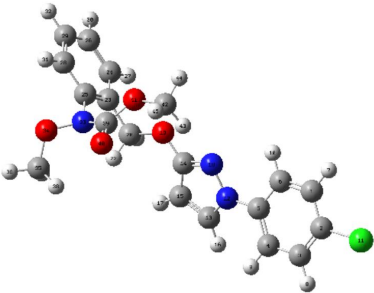
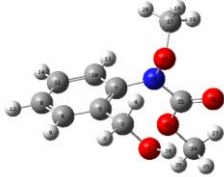
<b>DFT</b>		<b>DFT</b>	
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>		<b>Bağ Açıları (°)</b>	
11C-2C	1,76	11Cl-2C-3C	119,56
5C-12N	1,41	1C-2C-11Cl	119,71
12N-13C	1,36	13C-12N-5C	128,41
12N-18N	1,36	5C-12N-18N	119,66
18N-14C	1,32	12N-18N-14C	104,36
14C-19O	1,35	18N-14C-19O	117,67
19O-20C	1,44	14C-19O-20C	115,80
25C-33N	1,42	25C-33N-39C	124,89
33N-39C	1,39	34O-33N-39C	114,85
33N-34O	1,40	33N-39C-40O	123,86
34O-35C	1,43	33N-34O-35C	110,28
39C-40O	1,21	40O-39C-41H	124,68
		34O-35C-38H	110,51
		25C-33N-34O	114,42
		18N-12N-13C	111,91
		6C-5C-12N	119,42
		4C-5C-12N	120,68
		19O-14C-15C	129,75
		19O-20C-21H	108,94
		19O-20C-22H	109,60
		19O-20C-23C	109,16
		34O-35C-37H	111,10
		34O-35C-36H	104,73

Çizelge 4.10 Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açıları (°)	
1O-6H	0,97	2C-1O-6H	107,67
1O-2C	1,42	1O-2C-4H	106,70
		1O-2C-3H	112,70
		1O-2C-5H	112,70

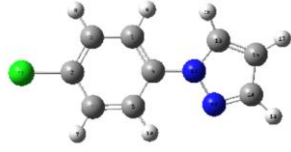
Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler	Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
<b>Pyraclostrobin</b> 	Gaz	-1041505,427	-1041504,8	-1041558,326
	Su	-1041517,036	-1041516,471	-1041570,123
<b>F1</b> 	Gaz	-467005,6892	-467005,1245	-467043,277
	Su	-467015,7921	-467015,1646	-467052,9407

Çizelge 4.11 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri (devamı)

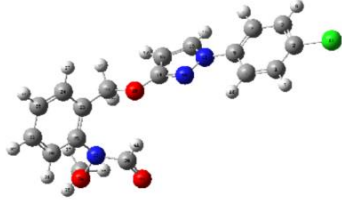
**F2**



Gaz -575235,7433 -575235,1785 575264,1694

Su -575237,3748 -575236,81 -575264,6714

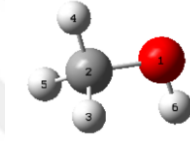
**F3**



Gaz -969651,1286 -969650,5639 -969699,9488

Su -969662,1728 -969661,5453 -969711,1813

**F4**



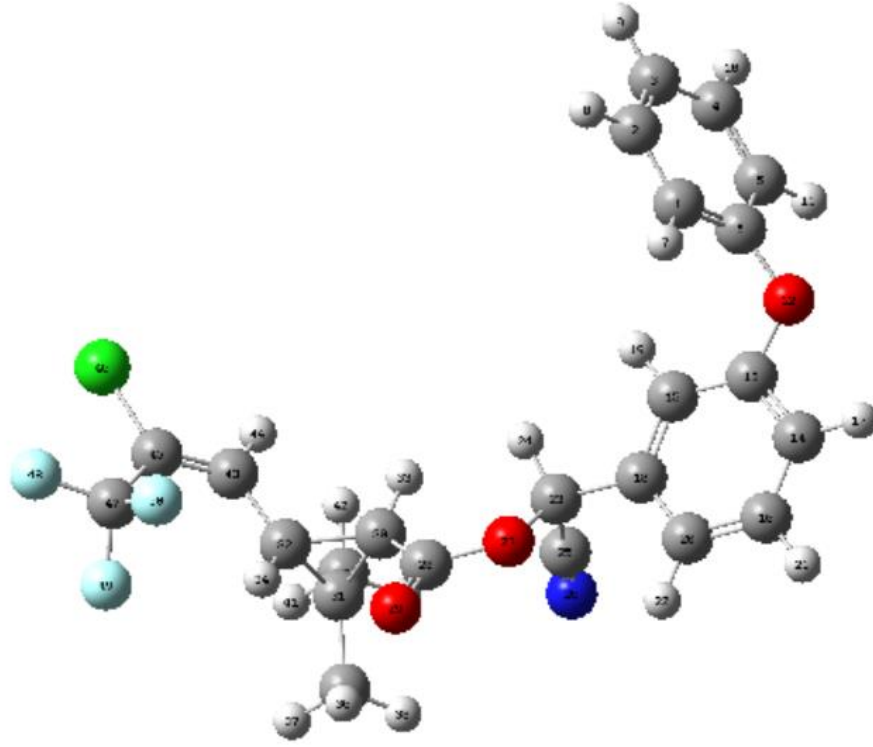
Gaz -72577,43994 -72576,81243 -72593,75517

Su -72580,64023 -72580,07547 -72597,01822

#### 4.2. Gamma-Cyhalothrin

Moleküler mekanik hesaplamaları sonucu elde edilen Gamma-Cyhalothrin' in en kararlı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir.

DFT hesaplamaları sonucu Gamma-Cyhalothrin'in gaz fazında toplam enerjisi -1209558,55 kcal/mol, entalpisi -1209557,922 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1209618,414 kcal/mol dür. Su fazındaki toplam enerjisi -1209569,155 kcal/mol, entalpisi -1209568,59 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1209630,023 kcal/mol dür. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Gamma-Cyhalothrin geometrik yapısı Şekil 4.3' de, geometrik parametreleri ise Çizelge 4.12' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Gamma-Cyhalothrin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.12 Gamma-Cyhalothrin optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açıkları (°)	
50F-47C	1,35	13C-12O-6C	120,5
49F-47C	1,35	23C-27O-28C	123,3
48F-47C	1,34	27O-28C-29O	116,9
46Cl-45C	1,75	29O-28C-30C	124,5
28C-29O	1,21	27O-23C-24H	110,7
28C-27O	1,38	27O-23C-25C	110,3
23C-27O	1,43	27O-23C-18C	107,9

Çizelge 4.12 Gamma-Cyhalothrin optimum geometrik parametreleri (devamı)

	1,61	26N-25C-23C	179,4
12O-6C	1,39	12O-13C-14C	116,3
12O-13C	1,38	12O-13C-15C	123,3
		12O-6C-5C	117,5
		12O-6C-1C	121,3
		49F-47C-48F	107,6
		49F-47C-50F	106,7
		48F-47C-50F	107,7
		45C-47C-50F	110,9
		45C-47C-48F	112,8
		45C-47C-49F	110,7
		43C-45C-46Cl	120,7

#### 4.2.1. Olası Tepkime Yollarının Belirlenmesi

Gamma-Cyhalothrin'in olası tepkime yolları, C-O bağ kırılması olarak tespit edilmiştir. Molekülün Mulliken yük dağılımları incelenerek tepkime merkezleri belirlenmiştir. Çizelge 4.13' deki verilere göre parçalanma tepkimesi O' nin elektronegatifliği nedeniyle oluşmuştur. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Gamma-Cyhalothrin'in olası tepkime yolları Şekil 4.4' de, Mulliken yükleri Çizelge 4.13' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13 Gamma-Cyhalothrin Mulliken yükleri

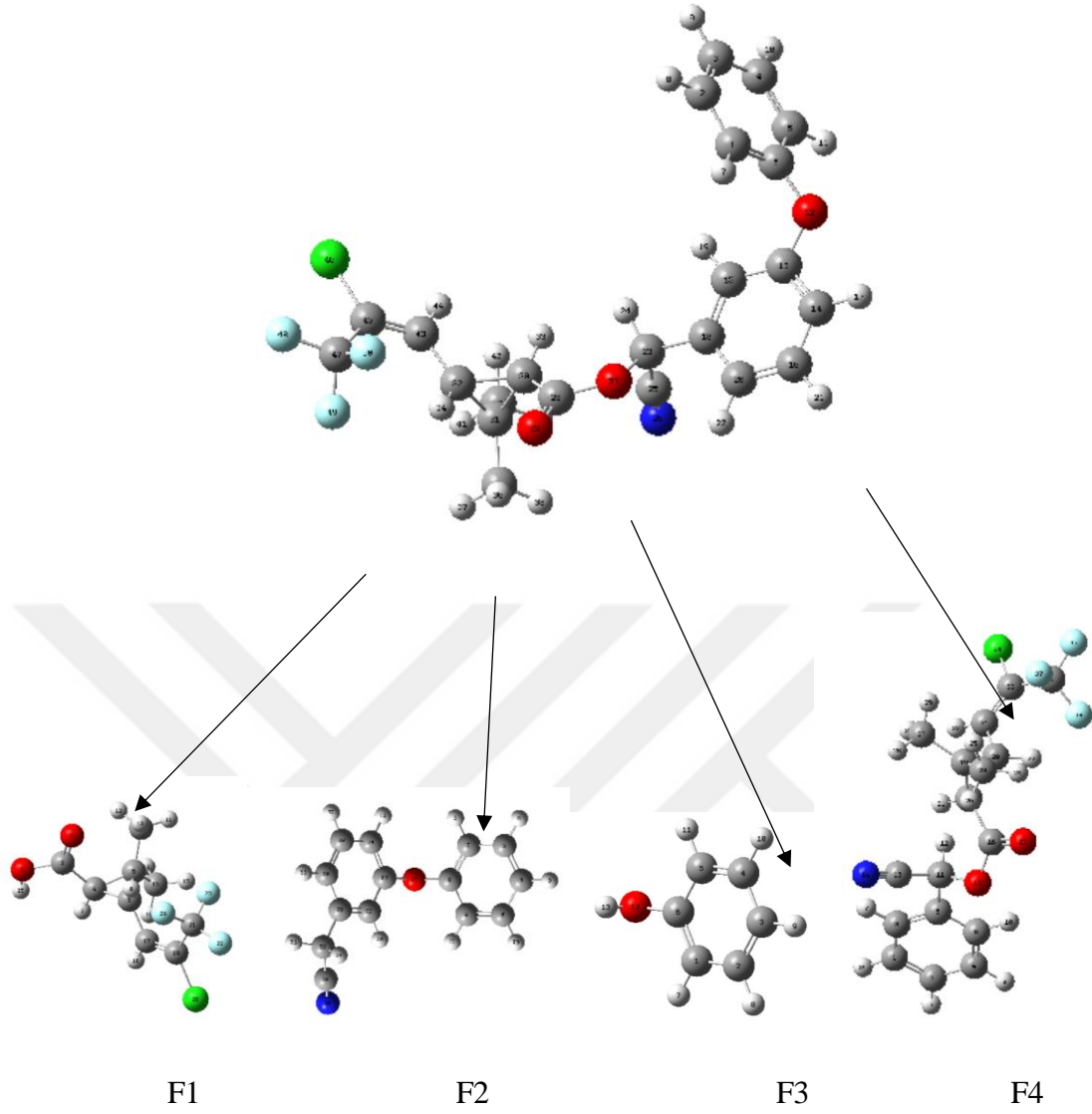
1C	-0,159149	2C	-0,139967	3C	-0,125308	4C	-0,139637
5C	-0,165825	6C	0,331724	7H	0,150356	8H	0,141075
9H	0,136289	10H	0,140409	11H	0,147570	12O	-0,575476
13C	0,358709	14C	-0,164317	15C	-0,226910	16C	-0,138706



Çizelge 4.13 Gamma-Cyhalothrin Mulliken yükleri (devamı)

17H	0,152090	18C	0,136017	19H	0,152148	20C	-0,150109
21H	0,147737	22H	0,159582	23C	-0,015463	24H	0,191267
25C	0,375689	26N	-0,470352	27O	-0,468215	28C	0,637761
29O	-0,441789	30C	-0,272039	31C	0,125736	32C	-0,167410
33H	0,154087	34H	0,198826	35C	-0,486495	36H	0,185544
37H	0,157081	38H	0,167077	39C	-0,475698	40H	0,186531
41H	0,161933	42H	0,139611	43C	-0,077879	44H	0,162388
45C	-0,213633	46Cl	0,015088	47C	0,836499	48F	-0,251362
49F	-0,263850	50F	-0,259233				





Şekil 4.4 Gamma-Cyhalothrin olası tepkime yolları

Gamma-Cyhalothrin için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 4.14-4.17' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.14 Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1O	-0,572881	2C	0,637206	3O	-0,453894	4C	-0,283176
5C	0,117426	6C	-0,160656	7H	0,136649	8H	0,199067
9C	-0,480743	10H	0,196131	11H	0,156078	12H	0,149262
13C	-0,467696	14H	0,158731	15H	0,166641	16H	0,143845
17C	-0,076986	18H	0,161378	19C	-0,214293	20Cl	0,015597
21C	0,836626	22F	-0,251121	23F	-0,264172	24F	-0,258502
25H	0,409482						

Çizelge 4.15 Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1C	-0,156523	2C	-0,137417	3C	-0,123861	4C	-0,137516
5C	-0,163275	6C	0,335309	7H	0,143795	8H	0,136550
9H	0,133646	10H	0,138565	11H	0,145753	12O	-0,576509
13C	0,353579	14C	-0,169994	15C	-0,222282	16C	-0,135242
17H	0,146004	18C	0,150938	19H	0,169866	20C	-0,180659
21H	0,138658	22H	0,126001	23C	-0,416548	24H	0,211296
25C	0,358265	26N	-0,470480	27H	0,202080		

Çizelge 4.16 Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1C	-0,194585	2C	-0,133219	3C	-0,135279	4C	-0,134248
5C	-0,158331	6C	0,350039	7H	0,116569	8H	0,130044
9H	0,125784	10H	0,130764	11H	0,138775	12O	-0,642666
13H	0,406354						

Çizelge 4.17 Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1C	-0,129489	2C	-0,119644	3C	-0,171119	4C	-0,132250
5H	0,142604	6C	0,141324	7H	0,135468	8C	-0,144785
9H	0,145907	10H	0,161468	11C	-0,015804	12H	0,189812
13C	0,372198	14N	-0,470004	15O	-0,467083	16C	0,638299
17O	-0,442063	18C	-0,271217	19C	0,125011	20C	-0,167542
21H	0,153593	22H	0,198932	23C	-0,486206	24H	0,185943
25H	0,156996	26H	0,166240	27C	-0,475516	28H	0,186281
29H	0,161923	30H	0,139869	31C	-0,077833	32H	0,162198
33C	-0,213688	34Cl	0,015393	35C	0,836712	36F	-0,251273
37F	-0,263897	38F	-0,259152	39H	0,142397		

Parçalanma Ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.18-4.21’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.18 Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å°)		Bağ Açılı (°)	
25H-1O	0,97	1O-2C-3O	119,7
2C-1O	1,36	25H-1O-2C	110,4
2C-3O	1,21	1O-2C-4C	115,5
19C-2OCl	1,75	3O-2C-4C	124,7

Çizelge 4.18 Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri (devamı)

21C-24F	1,35	17C-19C-20Cl	120,6
21C-22F	1,34	21C-19C-20Cl	115,7
21C-23F	1,35	22F-21C-23F	107,5
		22F-21C-24F	107,8
		24F-21C-23F	106,7
		23F-21C-22F	107,6

Çizelge 4.19 Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

<b>DFT</b> <b>Bağ Uzunlukları (Å°)</b>		<b>DFT</b> <b>Bağ Açıları (°)</b>	
6C-12O	1,39	13C-12O-6C	120,6
12O-13C	1,38	12O-6C-5C	117,5
25C-26N	1,16	12O-6C-1C	121,4
		12O-13C-15C	123,3
		12O-13C-14C	116
		23C-25C-26N	179,3

Çizelge 4.20 Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

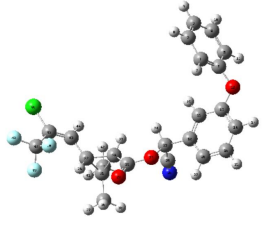

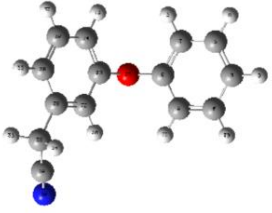
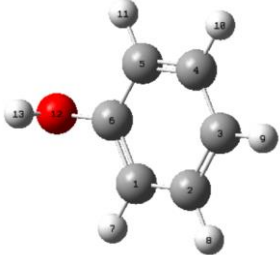
<b>DFT</b> <b>Bağ Uzunlukları (Å°)</b>		<b>DFT</b> <b>Bağ Açıları (°)</b>	
12O-13H	0,97	13H-12O-6C	108,9
12O-6C	1,37	1C-6C-12O	122,6
		5C-6C-12O	117,3

Çizelge 4.21 Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

<b>DFT</b>		<b>DFT</b>	
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>		<b>Bağ Açıları (°)</b>	
14N-13C	1,60	36F-35C-37F	107,6
11C-15O	1,44	37F-35C-38F	106,7
15O-16C	1,38	36F-35C-38F	107,7
16C-17O	1,21	34Cl-33C-35C	115,8
33C-34Cl	1,75	31C-33C-34Cl	120,6
35C-38F	1,35	17O-16C-15O	116,8
35C-37F	1,35	16C-15O-11C	123,4
35C-36F	1,34	11C-13C-14N	179,6
		15O-11C-13C	110,3
		6C-11C-15O	107,8
		15O-16C-18C	118,6
		17O-16C-18C	124,5
		37F-35C-33C	110,7
		38F-35C-33C	110,9
		36F-35C-33C	112,8

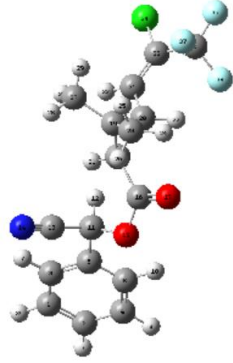
Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri Çizelge 4.22' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.22 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler	Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Gamma-Cyhalothrin 	Gaz	-1209558,55	-1209557,922	-1209618,414
	Su	-1209569,155	-1209568,59	-1209630,023
F1 	Gaz	-789978,7357	-789978,1082	-790017,1393
	Su	-789987,3326	-789986,7051	-790025,1714
F2 	Gaz	-420330,5031	-420329,9383	-420366,1456
	Su	-420337,4057	-420336,8409	-420372,8599
F3 	Gaz	-192867,777	-192867,1502	-192889,364
	Su	-192871,8565	-192871,2917	-192893,5056

Çizelge 4.22 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri (devamı)

F4



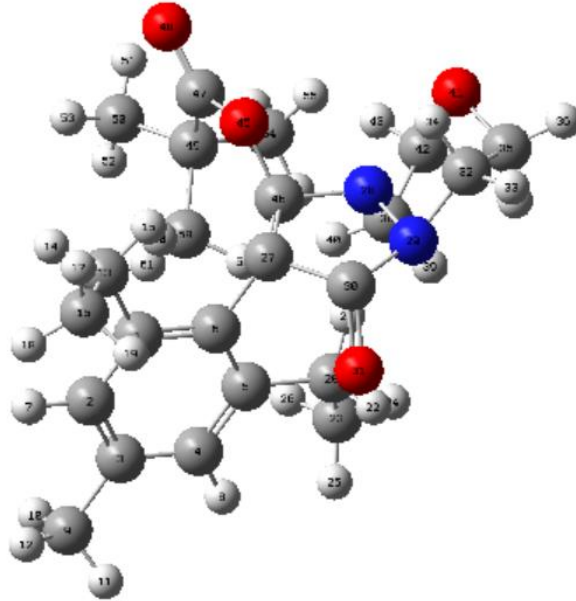
Gaz -1017432,174 -1017431,546 -1017483,818

---

Su -1017441,649 -1017441,085 -1017492,54

#### 4.1. Pinoxaden

Moleküler mekanik hesaplamaları sonucu elde edilen Pinoxaden' in en kararlı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Pinoxaden'in gaz fazında toplam enerjisi -819249,395 kcal/mol, entalpisi -821758,8663 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -819308,5064 kcal/mol dür. Su fazındaki toplam enerjisi, -819260,2509 kcal/mol, entalpisi -819259,6234 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -819319,3623 kcal/mol dür. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Pinoxaden geometrik yapısı Şekil 4.5' de, geometrik parametreleri ise Çizelge 4.23' de gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Pinoxaden molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 4.23 Pinoxaden optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
48O-47C	1,20	48O-47C-45O	122,02
45O-47C	1,40	48O-47C-49C	127,17
45O-46C	1,37	47C-45O-46C	117,70
28N-29N	1,42	45O-46C-28N	117,87
28N-46C	1,39	45O-46C-27C	128,10
28N-38C	1,47	46C-28N-29N	104,23
29N-30C	1,41	28N-29N-30C	109,83
29N-32C	1,46	29N-30C-31O	123,27
31O-30C	1,22	28N-29N-32C	118,10
41O-42C	1,42	27C-30C-31O	131,02
41O-35C	1,42	46C-28N-38C	119,68
		35C-41O-42C	117,72

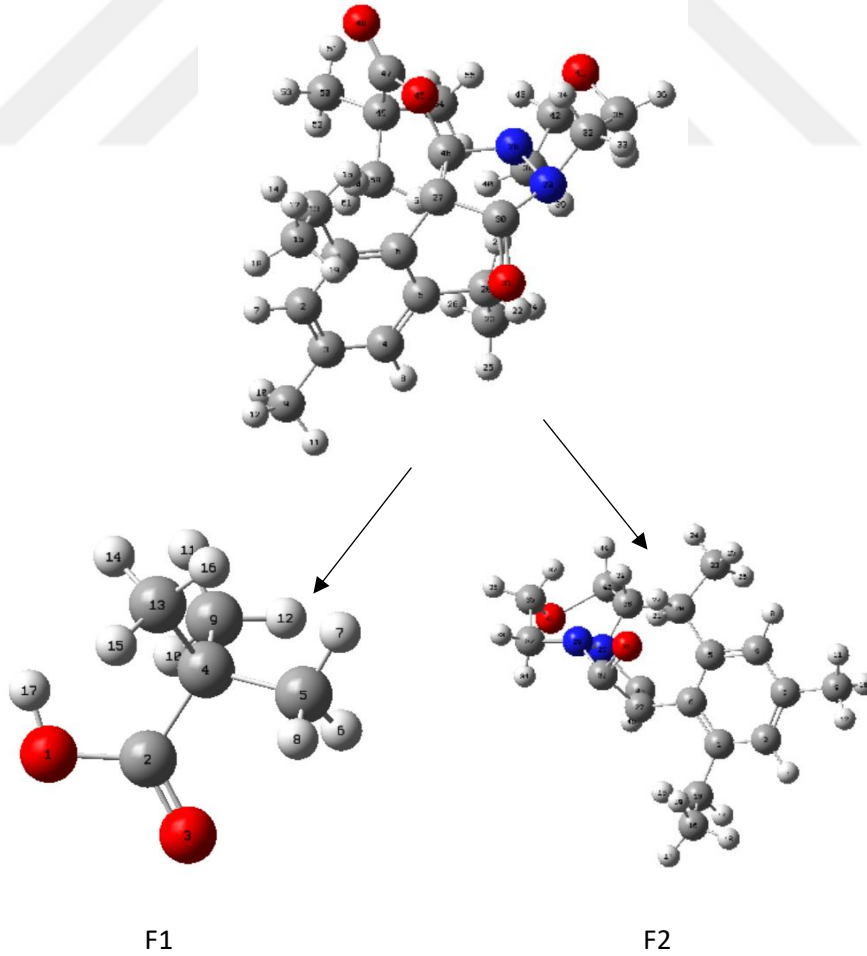
#### 4.1.1. Olası Tepkime Yollarının Belirlenmesi

Pinoxaden 'in olası tepkime yolları, C-O bağ kırılması olarak tespit edilmiştir. Molekülün Mulliken yük dağılımları incelenerek tepkime merkezleri belirlenmiştir Çizelge 4.24' deki verilere göre parçalanma tepkimesi O' nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Pinoxaden'in olası tepkime yolları Şekil 4.6' da, Mulliken yükleri Çizelge 4.24' de gösterilmiştir.



Çizelge 4.24 Pinoxaden Mulliken yükleri

1C	0,179496	2C	-0,266311	3C	0,210526	4C	-0,276676
5C	0,182967	6C	-0,029823	7H	0,112576	8H	0,114437
9C	-0,531629	10H	0,153475	11H	0,165449	12H	0,153795
13C	-0,345113	14H	0,134506	15H	0,162327	16C	-0,456060
17H	0,133536	18H	0,136787	19H	0,189888	20C	-0,341604
21H	0,144982	22H	0,162253	23C	-0,451387	24H	0,141888
25H	0,154433	26H	0,145407	27C	-0,162705	28N	-0,312247
29N	-0,361578	30C	0,599662	31O	-0,543829	32C	-0,118375
33H	0,186070	34H	0,168653	35C	-0,062174	36H	0,159465
37H	0,136448	38C	-0,192164	39H	0,166434	40H	0,179030
41O	-0,465332	42C	-0,005412	43H	0,156532	44H	0,129420
45O	-0,555589	46C	0,554736	47C	0,641604	48O	-0,434481
49C	-0,017838	50C	-0,437150	51H	0,155502	52H	0,142332
53H	0,165471	54C	-0,454481	55H	0,162457	56H	0,155041
57H	0,150036	58C	-0,455148	59H	0,168479	60H	0,169103
61H	0,151903						



Şekil 4.6 Pinoxaden olası tepkime yolları

Pinoxaden için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 4.25-4.26’ da gösterilmiştir.

Çizelge 4.25 Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1O	-0,578265	2C	0,616955	3O	-0,445048	4C	-0,040396
5C	-0,432030	6H	0,162260	7H	0,134998	8H	0,162251
9C	-0,451182	10H	0,129477	11H	0,158599	12H	0,168240
13C	-0,451258	14H	0,129457	15H	0,168261	16H	0,158604
17H	0,409078						

Çizelge 4.26 Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1C	0,168048	2C	-0,268761	3C	0,212094	4C	-0,273112
5C	0,180120	6C	-0,016879	7H	0,110188	8H	0,115687
9C	-0,532372	10H	0,160026	11H	0,158983	12H	0,153318
13C	-0,339765	14H	0,135979	15H	0,137911	16C	-0,443463
17H	0,135997	18H	0,147865	19H	0,172084	20C	-0,346336
21H	0,136849	22H	0,182825	23C	-0,451933	24H	0,142142
25H	0,152009	26H	0,144363	27C	-0,128917	28N	-0,269117
29N	-0,356499	30C	0,597829	31O	-0,557258	32C	-0,117477
33H	0,185876	34H	0,165766	35C	-0,063455	36H	0,159793
37H	0,137105	38C	-0,180021	39H	0,167368	40H	0,164452
41O	-0,465407	42C	-0,005927	43H	0,155455	44H	0,130254
45C	0,038427	46H	0,167887				

Parçalanma Ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.27-4.28’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.27 Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açılı (°)	
1O-17H	0,97	3O-2C-4C	124,6
1O-2C	1,36	3O-2C-1O	119,2
2C-3O	1,20	2C-1O-17H	110,3
		1O-2C-4C	116,2

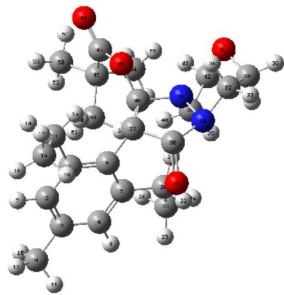
Çizelge 4.28 Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å°)		Bağ Açıları (°)	
31O-30C	1,23	31O-30C-29N	123,66
30C-29N	1,41	31O-30C-27C	130,94
29N-32C	1,46	32C-29N-28N	119,17
28N-29N	1,41	29N-28N-38C	113,86
28N-45C	1,39	29N-28N-45C	105,02
28N-38C	1,47	29N-28N-32C	119,17
41O-35C	1,42	35C-41O-42C	117,50J
41O-42C	1,42		

Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri Çizelge 4.29’da gösterilmiştir.

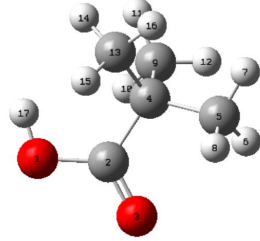
Çizelge 4.29 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler	Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Pinoxaden	Gaz	-819249,395	-819248,8303	-819308,5064
	Su	-819260,2509	-819259,6234	-819319,3623



Çizelge 4.29 Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri (devamı)

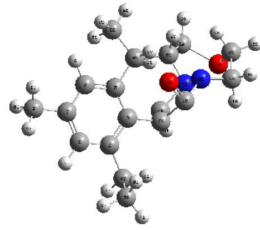
**F1**



Gaz -217656,7677 -217656,2030 -217682,4328

Su -217752,2576 -217752,1012 -217752,1987

**F2**



Gaz -602330,6406 -602330,0759 -602376,637

Su -602340,0533 -602339,4885 -602386,2379

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada üç molekül için parçalanma mekanizmaları tespit edilmiştir. Parçalanma nedenleri enerji değerleri ve molekül içerisindeki elektronegatif atomlar, bağ uzunlukları ve açılar incelenerek açıklanmıştır. Çalışmada, pestisit etken maddeleri ile su molekülü arasındaki tepkimesinde olası tepkime yolları belirlenmiştir. Parçalanma tepkimesi enerjiye gereksinim duymaktadır. Bu yüzden bu kimyasal maddeler parçalamak için sudaki OH radikallerini kullanmaktadır. Bir molekülün en kararlı yapısı en düşük enerjili halidir. Buna göre, pestisit etken maddelerini en kararlıdan en kararsıza sıraladığımızda, Gamma-Cyhalostrobin -1.209.558,55 kcal/mol, Pyraclostrobin -1.041.505,427 kcal/mol, Pinoxaden -819.249,395 kcal/mol şeklindedir. Amacımız olan pestisit etken maddelerini zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamaktı. Sonuç olarak 1.molekül olan Pyraclostrobin molekülünün parçalanma ürünü olan 4 fragmanı en kararlıdan kararsıza sıraladığımızda, F3 -969.651,129 kcal/mol, F2 -575.235,743 kcal/mol, F1 -467.005,689 kcal/mol, F4 -72.577,439 kcal/mol şeklindedir. 2.molekül olan Gamma-Cyhalothrin molekülünün parçalanma ürünü olan 4 fragmanı en kararlıdan kararsıza sıraladığımızda F4 -1.017.441,649 kcal/mol, F1 -789.978,735 kcal/mol, F2 -420.330,503 kcal/mol, F3 -192.867,777 kcal/mol şeklindedir. 3.molekül olan Pinoxaden molekülünün parçalanma ürünü olan 2 fragmanı en kararlıdan kararsıza sıraladığımızda F2 -602.330,6406 kcal/mol, F1 -217.656,767 kcal/mol şeklindedir.

Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar deneysel çalışmalara yol gösterecek olup parçalanma mekanizmasını belirlemektedir.



## KAYNAKLAR

- Altıkat, A. , Turan, T. , Ekmekyapar Torun, F. , Bingül, Z. (2013). Türkiye'de Pestisit Kullanımı ve Çevreye Olan Etkileri. Atatürk Ziraat Üniversitesi Dergisi Dergisi, 40 (2) , 87-92.
- Altınbaş, Ü., Çengel, M., Uysal, H., Okur, B., Okur, N., Kurucu, Y. ve Delibacak, S. (2004). Toprak Bilimi. Ege Üniv. Ziraat Fak. Yayınları, No:557, İzmir, 355s.
- Atkins P.W. ve Friedman R.S. (1997). Molecular Quantum Mechanics, 3rd Ed., Oxford University Press Inc., New York.
- Bahat, M. (2000). Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G\* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 20-50.
- Binici, B. (2008). Yağmur suyunda PAH ve pestisit tayini ve alıcı ortam modellemesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Çetinkaya Açar Ö. (2015). Eğitim notu pestisit analizleri, T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı, Ankara.
- Çevre Sağlığı, (2012), Pestisitler, T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, Ankara, 850CK0054.
- Çınar, M. (2007). 2, 4 ve 6-kloronikotinik asit moleküllerinin yapılarının titreşim spektroskopisi yöntemiyle deneysel ve teorik olarak incelenmesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Delen, N., Tiryaki, O., Türkseven, S., & Temur, C. (2015). Türkiye'de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları, çözüm önerileri. Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi Bildiriler Kitabı, 2, 12-16.
- Dr. Ülkü Yücel. Pestisitlerin insan ve çevre üzerine etkileri. Ankara Nükleer Araştırma ve eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü.
- Eren, B. (2014). Aminotoluen molekülünün hesapsal yöntemlerle reaksiyon kinetiğinin incelenmesi (Master's thesis, Namık Kemal Üniversitesi).

- Etlik, İ. (2011). Atomların form faktörlerinin hartree-fock-roothaan metodu ile hesaplanması (Master's thesis, Rize Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Fizik Anabilim Dalı).
- Foresman, J. B., Frisch, A. E. (1996). Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Pittsburgh: Gaussian Inc, PA, 2757-2762.
- Gül, H. (2017). Türkiye'de kullanılan zirai ilaçların sağlığa etkileri. (Tezsiz yüksek lisans, Sosyal Bilimler Enstitüsü).
- Güler Ç., Çobanoğlu Z. (1997). Pestisitler, T.C Sağlık Bakanlığı Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, Ankara,
- Haken.H and Wolf, H.C, Atom ve Kuantum Fiziği Deneyler ve Teoriye Giriş. Değişim yayınları p:345, 350.
- Hanna M.W, (1981). Quantum Mechanics in Chemistry, 3rd Ed., Benjamin/Cummings Pub. Co., Massachusetts.
- Jensen F. (1999). Introduction to Computational Chemistry, John-Wiley and Sons Inc. New York.
- Leach A.R, (2001). "Molecular Modelling Principles and Applications", 2nd Ed.,Pearson Education Limited.
- Levine I.N, (1983). Quantum Chemistry, Allyn and Bacon Inc., Boston.
- Lowe J.P, (1993). Quantum Chemistry, 2nd Ed., Academic Press, USA.
- Lveine I. N. (1983). Quantum Chemistry, Boston : Alloy and Bacon Inc.
- Matsumara, F. (1985). Toxicology of İnsecticides: Plenum Pres., New York, USA, 598.
- Polat, B., Özüiçli, M., Çetin, H., & Aydın, L. (2020). Pestisit kullanımının bal arısı sağlığına ve ürünlerine etkisi. Journal of Research in Veterinary Medicine, 39(2), 128-134.
- Randhawa, M.A., F.M. Anium, A. Ahmed and M.S. Randhawa. (2007). Field incurred chlorpyrifos and 3, 5, 6-trichloro-2-pyrinol residues in fresh and processed vegetables. Food Chemistry, 103:1016-1023

- Rico, JF, Ema, I., López, R., Ramírez, G. ve Ishida, K. (2008). 5 SMILES: Üçüncü nesil STOsoftware ile moleküler hesaplamalar için bir paket. In Hesaplamalı Kimyadaki Son Gelişmeler: Slater Orbitaller Üzerinde Moleküler İntegraller . Transworld Araştırma Ağı Kerala (Hindistan).
- Roberts, T. and D. Huston, (1999). Metabolic pathways of agrochemicals. Part Two, Insecticides and Fungicides. The Royal Society of Chemistry.
- Roothaan C. C. J, (1951). New Developments in Molecular Orbital Theory; 23: 69.
- Tepeli, E. (2015). Slater tipi orbitaller üzerinden çok merkezli çekirdeğe integrallerinin hermitiyenlik özelliklerinin incelenmesi (Master's thesis, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Tok, H.H. (1997). Çevre Kirliliği. Trakya Üniversitesi, Tekirdağ Ziraat Fakültesi.
- Tuğrul, Ö. (2018). Azo boyar maddelerin yapısal ve bazı spektroskopik özelliklerinin ab-initio yöntemi ile incelenmesi (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Yıldırım, E. (2008). Tarımsal Zararlılarla Mücadele Yöntemleri ve Kullanılan İlaçlar. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Yayınları, No:219, Erzurum, 350 s.
- Young, D. C. (2001). Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems (Electronics), New York: John Wiley and Sons, 381.
- Zhang, W. (2018). Global pesticide use: Profile, trend, cost/benefit and more. Proceedings of the International Academy of Ecology Environmental Sciences, 8(1):1.
- Zeren, O.M. ve Yasarbas, M. (1989). Tarım İlaçlarının İnsan Sağlığı üzerindeki Etkisi, II. 49 Ulusal Ergonomi Kongresi, Mpm Yayınları, 379, 268-277.



