



**SULU TiO₂ SÜSPANSİYONLARI VARLIĞINDA İLERİ
OKSİDASYON TEKNİKLERİ İLE ORGANOFOSFORLU
VE KARBAMATLI PESTİSİTLERİN TEORİK ve
DENEYSEL FOTODEGREDASYONU**

Bahar EREN

Doktora Tezi

**Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN
2021**

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**SULU TiO₂ SÜSPANSİYONLARI VARLIĞINDA İLERİ OKSİDASYON
TEKNİKLERİ İLE ORGANOFOSFORLU VE KARBAMATLI
PESTİSİTLERİN TEORİK VE DENEYSEL FOTODEGREDASYONU**

Bahar EREN

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

TEKİRDAĞ-2021

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

Doktora Tezi

SULU TiO₂ SÜSPANSİYONLARI VARLIĞINDA İLERİ OKSİDASYON TEKNİKLERİ İLE ORGANOFOSFORLU VE KARBAMATLI PESTİSİTLERİN TEORİK VE DENEYSEL FOTODEGREDASYONU

Bahar EREN

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

Organofosforlu (OP) ve Karbamatlı (CB) pestisitlerin OH radikali ile yaptıkları reaksiyonların kinetiğini incelemek ve mekanizmayı belirlemek amacıyla, organofosforlu pestisitler olarak Fosmet, Azametifos, Kumafos ve Temefos ve karbamatlı pestisitler olarak Metiokarb, Karbofuran ve Pirimikarb bileşikleri ile çalışılmıştır. Araştırmada teorik olarak öncelikle bileşiklerin başlangıç geometrileri tespit edilmiştir. Olası tüm reaksiyon yollarını saptayabilmek için, reaktanların geometrik optimizasyonları, kuantum mekaniksel Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) nin DFT/B3LYP/6-31G(d) temel setinde yapılmıştır. Pestisitlerin OH radikali ile reaksiyonları hem su temizlenmesi hem de atmosfer kimyası açısından önemli olduğundan, hesaplamalar hem gaz fazında hem de çözücü etkisi modellenerek su fazında gerçekleştirilmiştir. Her bir molekül için, hesaplanan enerji değerlerinden yararlanılarak parçalanma reaksiyonları tahmin edilmiştir. Deneysel aşamada sulu TiO₂ süspansiyonlarında, kirlenici olarak seçilen pestisitlerin ışık etkisi ile degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Optimum fotokatalizör miktarı çalışılan pestisitler için belirlenmiş ve tüm deneylerde TiO₂ konsantrasyonu miktarı saptanmıştır. Degradasyon hızları belirlendikten sonra başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Pestisitlerin OH radikali ile yapmış olduğu reaksiyonlar atmosferdeki yok olma reaksiyonları arasında en baskın olanıdır. Reaksiyonlarda meydana gelen radikal ara ürünlerin belirlenememesi eksikliği nedeniyle sonuca, teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılarak varılmıştır. Araştırma sonunda bileşiklerin OH radikali ile atmosferde ve sulara yaptıkları reaksiyonların mekanizması aydınlatılmış, reaksiyon ürünleri de belirtilmiştir.

Anahtar kelimeler: Organofosforlu Pestisitler, Karbamatlı Pestisitler, DFT, Fotodegradasyon, TiO₂

2021, 101 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL PHOTODEGRADATION OF ORGANOPHOSPHORUS AND CARBAMATE PESTICIDES WITH ADVANCED OXIDATION TECHNIQUES IN THE PRECENCE OF AQUEOUS TiO₂ SUSPENSIONS

Bahar EREN

Tekirdağ Namık Kemal University

Institute of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

In this study, in order to analyse the Organophorous (OP), and Carbamate (CB) pesticides and to determine the kinetics of their reactions with OH radical (.OH), analyses were conducted with Phosmet, Azamethiphos, Coumaphos and Temephos as organophosphorous pesticides, along with Methiocarb, Carbofuran and Pirimicarb compounds as carbamate pesticides. The initial geometry of reactants were primarily determined theoretically. In order to determine all the probable reaction paths, geometric optimizations of reactants were carried out using quantum mechanical Density Functional Theory DFT/B3LYP/6-31G(d) basic set. Since the reaction of the pesticides with OH radicals is essential in terms of both water purification and the chemistry of the atmosphere, calculations were done in gaseous phase as well as in aqueous phase via modelling the solvent impact. The decomposition reaction was estimated with the help of the calculated energy values for each molecule. In the experimental step of aqueous suspensions of TiO₂, degradation reactions of the chosen pesticides under UV light were analysed. The optimum photocatalyst amount for the studied pesticides were determined, and TiO₂ concentration amount in all experiments was identified. After the determination of degradation speed, the impact of the initial concentration was analysed. The reaction of pesticides with the OH radical, are the most dominant ones among all dissipation reactions in the atmosphere. Due to the intermediate products occurring in the reactions not being able to be determined, the conclusion was drawn through the comparison of theoretical and experimental results. As a result of the research, the reaction mechanisms of OH radical in the atmosphere and in waters were clarified, and the reaction products were determined.

Keywords: Organophosphorous Pesticides, Carbamate Pesticides, DFT, Photodegradation, TiO₂

2021, 101 pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ	vi
ŞEKİL DİZİNİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TEŞEKKÜR	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Pestisitler.....	3
2.2. Organofosforlu Pestisitler.....	3
2.3. Karbamatlar	4
2.4. Pestisitlerin Fotolizi ve OH Radikali ile Etkileşimi	5
2.5. Organik Kirleticileri Sudan Arıtma, Fotokatalizörler.....	6
2.6. Çalışılan Moleküllerin Kimyasal Sınıflandırılmaları, Kullanım Alanları, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.6.1. (OP1) Phosmet ($C_{11}H_{12}NO_4PS_2$).....	9
2.6.2. (OP2) Azamethiphos ($C_9H_{10}ClN_2O_5PS$)	10
2.6.3. (OP3) Coumaphos ($C_{14}H_{16}ClO_5PS$).....	11
2.6.4. (OP4) Temephos ($C_{16}H_{20}O_6P_2S_3$).....	11
2.6.5. (CB1) Methiocarb ($C_{11}H_{15}NO_2S$).....	12
2.6.6. (CB2) Carbofuran ($C_{12}H_{15}NO_3$)	13
2.6.7. (CB3) Pirimicarb ($C_{11}H_{18}N_4O_2$)	14
3. HESAPSAL YÖNTEM	16
3.1. Elektronik Yapı Yöntemleri.....	16
3.2. Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)	18
3.3. Gaussian 09	19
3.4. Gauss View 5.0.8	19
3.5. Çözücü Etkisi Modeli.....	20
4. DENEYSSEL YÖNTEM.....	21
4.1. Heterojen Fotokatalitik Degradasyon	21
4.2. Fotokatalitik Sistem	21

4.3. Yarı İletken Fotokatalizörler.....	22
4.4. Katıların Elektronik Yapıları	23
4.5. Katıların Sınıflandırılması.....	25
4.5.1. İletkenler	26
4.5.2. Yalıtkanlar.....	26
4.5.3. Yarı İletkenler	26
4.5.3.1. Sıvı Fazdaki Yarı İletkenler	28
4.6. Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması	28
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	30
5.1. Hesapsal Sonuçlar.....	30
5.1.1. OP1.....	30
5.1.2. OP2.....	30
5.1.3. OP3.....	31
5.1.4. OP4.....	31
5.1.5. CB1	32
5.1.6. CB2	32
5.1.7. CB3	33
5.2. Çalışılan Moleküllerin Gaz ve Su Fazındaki Enerji Değerleri, Mulliken Yükleri, Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılımları	34
5.3. Temel Düzeydeki Parçalanma Yolları	38
5.3.1. OP1.....	38
5.3.2. OP2.....	41
5.3.3. OP3.....	44
5.3.4. OP4.....	47
5.3.5. CB1	50
5.3.6. CB2	53
5.3.7. CB3	56
5.4. Deneysel Sonuçlar	59
5.4.1. Giriş.....	59
5.4.2. Titanyum Dioksit	59
5.4.3. Çalışılan Moleküller.....	59
5.4.4. Foto Reaktör.....	60
5.4.5. Deneysel	61
5.4.6. Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi	61

5.4.7. Işık ve Fotokatalizör Etkisi	62
5.4.8. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi.....	69
6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	78
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ	90



ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 1.1. Çalışılan moleküllerin iki boyutlu şekilleri, İngilizce, (Türkçe) molekül isimleri (kullanılacak kısaltmalar) ve molekül formülleri	1
Çizelge 2.1. Çalışılan moleküllerin kimyasal sınıflandırması, kullanım alanları, fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	15
Çizelge 4.1. Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması.....	29
Çizelge 5.1. Organofosfatların gaz ve su fazına ait enerji değerleri ve gaz fazındaki mulliken yükleri.....	34
Çizelge 5.2. Karbamatların gaz ve su fazına ait enerji değerleri ve gaz fazındaki mulliken yükleri.....	35
Çizelge 5.3. Organofosfatlarda bulunan atomlara ait bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	36
Çizelge 5.4. Karbamatlarda bulunan atomlara ait bağ uzunlukları ve bağ açıları	37
Çizelge 5.5. OP1 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri.....	39
Çizelge 5.6. OP2 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri.....	42
Çizelge 5.7. OP3 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri.....	45
Çizelge 5.8. OP4 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri.....	48
Çizelge 5.9. CB1 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri.....	51
Çizelge 5.10. CB2 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri.....	54
Çizelge 5.11. CB3 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri.....	57
Çizelge 5.12. Kullanılan TiO ₂ in Özellikleri	59
Çizelge 5.13. Organofosforlu Pestisitlerin Özellikleri.....	60
Çizelge 5.14. Karbamatlı Pestisitlerin Özellikleri.....	60
Çizelge 5.15. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	70

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. OP1 molekülünün kimyasal sentezi	9
Şekil 2.2. OP2 molekülünün kimyasal sentezi	10
Şekil 2.3. OP3 molekülünün kimyasal sentezi	11
Şekil 2.4. OP4 molekülünün kimyasal sentezi	12
Şekil 2.5. CB1 molekülünün kimyasal sentezi	12
Şekil 2.6. CB2 molekülünün kimyasal sentezi	13
Şekil 2.7. CB3 molekülünün kimyasal sentezi	14
Şekil 4.1. Bir küresel yarı iletken parçacığı.....	22
Şekil 4.2. Bir kristalin karakteristik enerji bandları	25
Şekil 4.3. Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması	25
Şekil 5.1. OP1 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı.....	30
Şekil 5.2. OP2 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı.....	30
Şekil 5.3. OP3 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı.....	31
Şekil 5.4. OP4 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı.....	31
Şekil 5.5. CB1 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı	32
Şekil 5.6. CB2 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı	32
Şekil 5.7. CB3 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı	33
Şekil 5.8. OP1 molekülünün degradasyon mekanizması	40
Şekil 5.9. OP2 molekülünün degradasyon mekanizması	43
Şekil 5.10. OP3 molekülünün degradasyon mekanizması	46
Şekil 5.11. OP4 molekülünün degradasyon mekanizması	49
Şekil 5.12. CB1 molekülünün degradasyon mekanizması	52
Şekil 5.13. CB2 molekülünün degradasyon mekanizması	55
Şekil 5.14. CB3 molekülünün degradasyon mekanizması	58
Şekil 5.15. Foto Reaktör Sistemi.....	60
Şekil 5.16. Optimum fotokatalitik degradasyonu.....	62
Şekil 5.17. OP1'in fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi.....	63
Şekil 5.18. OP2'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi.....	64
Şekil 5.19. OP3'ün fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi.....	65
Şekil 5.20. OP4'ün fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi.....	66
Şekil 5.21. CB1'in fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi.....	67

Şekil 5.22. CB2'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi.....	68
Şekil 5.23. CB3'ün fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi.....	69
Şekil 5.24. OP1'in başlangıç konsantrasyonunun foto katalitik degradasyon hızına etkisi.....	71
Şekil 5.25. OP2'nin başlangıç konsantrasyonunun foto katalitik degradasyon hızına etkisi....	72
Şekil 5.26. OP3'ün başlangıç konsantrasyonunun foto katalitik degradasyon hızına etkisi.....	73
Şekil 5.27. OP4'ün başlangıç konsantrasyonunun foto katalitik degradasyon hızına etkisi.....	74
Şekil 5.28. CB1'in başlangıç konsantrasyonunun foto katalitik degradasyon hızına etkisi.....	75
Şekil 5.29. CB2'nin başlangıç konsantrasyonunun foto katalitik degradasyon hızına etkisi....	76
Şekil 5.30. CB3'ün başlangıç konsantrasyonunun foto katalitik degradasyon hızına etkisi.....	77



SİMGELER ve KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
A ⁰	: Angstrom (10 ⁻¹⁰ m)
B3LYP	: (Becke(B) 3 Lee-Yang-Parr (LYP))
C	: Karbon
CB	: Karbamatlı pestisit
CB1	: Methiocarb (Metiokarb)
CB2	: Carbofuran (Karbofuran)
CB3	: Pirimicarb (Primikarb)
Cl	: Klor
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
EPA	: Environmental Protection Agency (Çevreyi Koruma Ajansı)
H	: Hidrojen
H ₃ PO ₄	: Fosfor asidi
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
N	: Azot
NO ₃	: Nitrat
O	: Oksijen
O ₃	: Ozon
OCH ₃	: Methoxy (Metoksi)
OC ₂ H ₅	: Ethoxy (Etoksi)
OH	: Hidroksil
.OH	: Hidroksil radikali
OP	: Organofosforlu pestisit
OP1	: Phosmet (Fosmet- Ditiyofosfat)
OP2	: Azamethiphos (Azametifos)
OP3	: Coumaphos (Kumafos)

OP4	: Temephos (Temefos)
P	: Fosfor
P-O-R	: Ester
P-S-R	: Thioester (Tiyoeester)
S	: Kükürt
TiO ₂	: Titanyum dioksit
UV	: Ultraviyole
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)



TEŞEKKÜR

Lisans döneminde yanına gidip, sizinle çalışmak istiyorum dediğim günden beri üzerimde büyük emeği olan, bilgisine ve tecrübesine inandığım, bana olan inancı ve güveni ile beni her konuda destekleyen; lisans, yüksek lisans, doktora döneminde birlikte çalıştığımız için kendimi şanslı saydığım, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN'a

Lisans döneminin ilk yıllarından itibaren, doktora ders aşamasının son dönemine kadar kendilerinden çok sayıda ders aldığım, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Temine ŞABUDAK ve Prof. Dr. Murat ATEŞ'e

En kötü anımda bile beni rahatlamayı başaran ve her defasında yalnız olmadığımı bana hatırlatan, İngilizceyi bana öğreten, İngilizce makalelerimi titizlikle kontrol eden, önce arkadaşım, dostum, sevgili Öğr. Gör. Narin FİDAN'a

Güzel ailem; babam Dr. Mahmut ÇAĞLIYURT'a, annem Sabiha Filiz AYGÜZEN'e, kardeşim Turgay Cemal ÇAĞLIYURT'a, evlatlarım Enerji Müh. Cengizhan EREN'e ve Oğuzhan EREN'e, ömür boyu okuma azmime saygı gösterdikleri ve bazen onlara ayıracağım zamanı, öğrenerek, okuyarak geçirmeme izin verdikleri için çok teşekkür ederim.

29 Haziran, 2021

Öğr. Gör. Bahar EREN

1. GİRİŞ

Bu araştırmanın amacı, Organofosforlu (OP) ve Karbamatlı (CB) pestisitlerin (.OH) hidroksil radikali ile yaptıkları reaksiyonların kinetiğini incelemek ve mekanizmayı belirlemektir. Bu amaçla organofosforlu pestisitler olarak çalışılan moleküller sırayla: (Phosmet) Fosmet, (Azamethiphos) Azametifos, (Coumaphos) Kumafos, (Temefos) Temefos; karbamatlı pestisitler olarak çalışılan moleküller sırayla: (Methiocarb) Metiokarb, (Carbofuran) Karbofuran, (Pirimicarb) Primikarb bileşikleridir. Çizelge 1.1’de iki boyutlu görüntüleri, molekül formülleri ve isimleri verilen moleküller üzerinde daha önce teorik ve deneysel olarak bu yöntemlerle çalışma yapılmamıştır.

Çizelge 1.1. Çalışılan moleküllerin iki boyutlu şekilleri, İngilizce, (Türkçe) molekül isimleri (kullanılacak kısaltmalar) ve molekül formülleri

Moleküllerin iki boyutlu şekilleri	Molekül isimleri	Molekül Formülleri	Moleküllerin iki boyutlu şekilleri	Molekül isimleri	Molekül Formülleri
	(OP1) Phosmet (Fosmet)	$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$		(CB1) Methiocarb (Metiokarb)	$C_{11}H_{15}NO_2S$
	(OP2) Azamethiphos (Azametifos)	$C_9H_{10}ClN_2O_3PS$		(CB2) Carbofuran (Karbofuran)	$C_{12}H_{15}NO_3$
	(OP3) Coumaphos (Kumafos)	$C_{14}H_{16}ClO_5PS$		(CB3) Pirimicarb (Primikarb)	$C_{11}H_{18}N_4O_2$
	(OP4) Temefos (Temefos)	$C_{16}H_{20}O_6P_2S_3$			

Araştırmanın teorik aşamasında, reaksiyonlarda öncelikle reaktanların başlangıç geometrileri tespit edilecek, geometrik optimizasyonları, kuantum mekaniksel Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT- Density Functional Theory) nin DFT/B3LYP/6-31G(d) (Becke(B) 3 Lee-Yang-Parr (LYP)) yöntemi temel setinde yapılacaktır. Her bir molekül için, hesaplanan enerji değerlerinden yararlanılarak parçalanma reaksiyon mekanizmaları aydınlatılacaktır. Pestisitlerin .OH ile reaksiyonları hem su temizlenmesi hem de atmosfer kimyası açısından önemli olduğundan, tüm hesaplamalar hem gaz fazında hem de çözücü etkisi modellenerek su fazında gerçekleştirilecektir.

Araştırmanın deneysel aşamasında sulu TiO₂ (Titanyum dioksit) suspansiyonlarında, kirletici olarak seçilen pestisitlerin ışık etkisi ile degradasyon reaksiyonları incelenecektir. Optimum fotokatalizör miktarı, çalışılan pestisitler için belirlenecek ve tüm denemelerde TiO₂ konsantrasyonu miktarı saptanacaktır. Degradasyon hızları belirlendikten sonra başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenecektir.

Pestisitlerin atmosferik davranışlarını anlayabilmek için, bunların atmosferik reaksiyonlarını bilmek önemlidir. Bu maddelerin .OH ile yapmış olduğu reaksiyonlar atmosferdeki yok olma reaksiyonları arasında en baskın olanıdır. Reaksiyonlarda meydana gelen radikal ara ürünlerin belirlenememesi eksikliği nedeniyle deneysel olarak mekanizma günümüze dek tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu nedenle yapılacak olan kuantum mekaniksel hesaplamalar reaksiyon mekanizmasını açıklamak için en uygun yöntem olarak öngörülmektedir. Çalışılacak pestisitlerin deneysel olarak degradasyon hızları belirlenerek kendi aralarında en hızlı degrade olan pestisit bulunacaktır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Pestisitler

Pestisitler, evcil hayvanlar için veteriner ilaçları, böceklerle savaşmak için evlerde ve tarımda böcek ilacı olarak kullanılırken, depolanmış yiyeceklerin korunmasında, orman zararlılarına karşı, ayrıca mikroorganizmaların öldürülmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşırı uçucu ve suda çözünür olmaları nedeniyle önemli bir tehlike kaynağıdır. Pestisitler uçucu organik maddeler olarak bilinir. Kontrolsüz ve kapsamlı pestisit kullanımının bir sonucu olarak, pestisitlerin kendileri veya dönüştürülmüş ürünleri toprak, hava, su ve yiyeceklerde birikir. Dünya popülasyonundaki artıştan dolayı pestisitlere olan artan ihtiyaç ve bu maddelerin oldukça toksik özelliklere sahip olması, doğadaki miktarlarının izlenmesini gerektirmektedir. Pestisitler akut ve kronik zehirlenmelere, kansere, alerjik reaksiyonlara, sinir sisteminde hasara, öğrenme güçlüğü ve hafıza kaybına, ayrıca enzim dengesindeki bozukluklara, hücre içi DNA (Deoksiribo nükleik asit) moleküllerinde hasar ve mutasyona neden olur (Dolapsakis, Vlachonikolis, Varveris ve Tsatsakis, 2001; Sarabia, Maurer ve Bustos Obregon, 2009; Wagner, 1989).

2.2. Organofosforlu Pestisitler

Organofosfor bileşikleri pestisitler olarak yaygın şekilde kullanılır ve bu maddeler atmosfere ulaşarak atmosferik radikallerle reaksiyona girer. Bu bileşikler fotolize uğrayarak .OH ile reaksiyona girer ve bu reaksiyon, dağılma reaksiyonları arasında en baskın olanıdır. OP'lerin doğada kalıcılığı, hızlı bozulmaları nedeniyle kısadır. Bu pestisitler hızla parçalanır, bu nedenle uzun vadeli hasarlara neden olmaz; Bununla birlikte, bu bileşikler oldukça zehirlidir. Hedefi olmayan böcekleri öldürmenin yanı sıra, bu böcek ilaçları hem insana hem de doğaya zarar verir. Ayrıca, sabit bir yapıya sahip olmadıkları için sık aralıklarla uygulanırlar. Bu nedenle aşırı maliyetli olarak kabul edilirler (Atkinson, Aschmann, Goodman ve Winer, 1988; Goodman, Aschmann, Atkinson ve Winer, 1988a,b, Atkinson ve Arey, 2003; Aschmann, Tuazon ve Atkinson, 2005a,b; Aschmann ve Atkinson, 2006; Aschmann, Tuazon, Long ve Atkinson, 2010).

Bu pestisitlerin geniş kapsamdaki toksisitesi, memelilerin sinir sistemi üzerinde etkilidir. Genellikle oda sıcaklığında sıvı haldedirler ve gaz halinde cilt, solunum sistemi ve gözün korneası üzerinde etkilidirler. OP'lere maruz kalmak felce ve hatta ölüme neden olabilir. Maruz kalmanın bir sonucu olarak ortaya çıkan semptomların çeşitliliği, iletim

şekline ve böcek ilacının özel karakteristiğine bağlıdır. Bu böcek ilaçları ayrıca davranışsal veya psikolojik değişikliklere neden olur. Bunlar, uykusuzluk, yorgunluk, gerginlik, depresyon, hafıza kaybıdır. Bu pestisitlerin suda ve yağda çözünürlüğü, uygun büyüklükleri ve elektrik yüklerine bağlıdır. Ayrıca moleküler geometrileri ve kararlı bir ayrılma grubuna sahip olmaları, bu pestisitlerin hedeflerine bozulmadan ulaşmalarını sağlar (Toy ve Walsh, 1987; Rahimi ve Abdollahi, 2007; Sanderson, Fauser, Thomsen ve Sorensen, 2007; Cacciatore, Nemirovsky, Verrengia Guerrero ve Cochón, 2015).

2.3. Karbamatlar

Karbamatlar yani karbamatlı pestisitler dünyada yaygın olarak tüketilen pestisitlerin ana sınıflarından biri olarak kullanılmaktadır (Zhang, Liu, Zhang, Qin ve Deng, 2012). Bu pestisitler biyolojik aktivitesinin çeşitliliği ile bilinir ve böcek öldürücüler, mantar öldürücüler, nematositler, mitisitler ve yumuşakça öldürücüler olarak kullanılır (Bogialli, Curini, Corcia, Laganà, Nazzari ve Tonci, 2004). CB'ler, çevreye ve özellikle insana toksikolojik etkileri ile asetilkolinesteraz inhibitörleri olarak nörolojik etkileri ile tanınmaktadır (Nogueira, Sandra ve Sandra, 2003). CB'lerin kullanımındaki ana problem, yıllarca çevrede kalmalarıdır. Sudaki yüksek çözünürlükleri nedeniyle, artıkları topraktan toprağa veya yüzey suyuna sızarak sulu ortamlarda dolaşabilirler. Ayrıca, tarımdaki geniş uygulamaları çevresel matrislerdeki kalıntılarını yükseltir (Sturini, Fasani, Prandi, Casaschi ve Albini, 1996; Wu vd. , 2010).

OP ve CB'ler, böcek ilacı ile mücadele etmek ve tarımsal ürünlerin hasadı için dünya genelinde yıllardır yaygın olarak kullanılan iki böcek ilacı sınıfıdır. OP ve CB'lerin güçlü nörotoksisiteye sahip olduğu düşünülmektedir. Böcek öldürücü etki, sinir sistemindeki asetilkolinesterazı engelleme kabiliyetlerine bağlıdır. Bu enzim, nörotransmitlerin hidrolizini asetik asit ve kolin için katalizleyerek asetilkolinin aktivitesini durdurur. Çok sayıda çalışma, hafif ve düşük dozlarda bile OP ve CB'ye kronik maruz kalmanın, konvansiyonlara, kontrolsüz harekete, mutajenik ve teratojenik etkilere, astıma, neden olabilecek sinapslarda asetilkolin biriktirerek ciddi sağlık sorunlarına, sakatlıklara, felç ve nihayetinde ölüme yol açabileceğini öne sürmektedir (Mohapatra, Kar ve Giri, 2015; Miao, Wu, Ma, He ve Yang, 2016; Rui, Wu, Ma ve Xu, 2017; Luo, Li, Zhang, Qiu ve Deng, 2017; Yaseen, Pu ve Sun, 2019).

2.4. Pestisitlerin Fotolizi ve OH Radikali ile Etkileşimi

Pestisitler atmosfere kadar ulaşır, atmosferik radikallerle reaksiyon verirler. 290 nm'den daha büyük dalga boylarında fotolize uğrayarak OH, NO₃ (Nitrat) radikalleri, O₃ (Ozon) ve Cl (Klor) atomları ile reaksiyona girerler (Dolapsakis, Vlachonikolis, Varveris ve Tsatsakis, 2001). Bu radikaller arasında en önemli olanı .OH'dir. Organik bileşiklerin .OH ile yapmış olduğu reaksiyon atmosferdeki yok olma reaksiyonları arasında en baskın olanıdır (Goodman, Aschmann, Atkinson ve Winer, 1988a,b; Wagner 1989; Aschmann, Tuazon ve Atkinson, 2005a,b; Aschmann ve Atkinson, 2006; Aschmann, Tuazon, Long ve Atkinson, 2010; Sanderson, Fauser, Thomsen ve Sorensen, 2007). Organik fosforlu bileşiklerin OH ve NO₃ radikalleri ve Cl atomu ile gaz fazı reaksiyonları farklı sıcaklıklarda deneysel olarak çalışılmıştır (Toy vd. 1987; Atkinson vd. 1988; 2003; Aschmann, Tuazon ve Atkinson, 2005a,b; Aschmann ve Atkinson, 2006; Rahimi ve Abdollahi, 2007; Sanderson, Fauser, Thomsen ve Sorensen, 2007, Cacciatore, Nemirovsky, Verrengia Guerrero ve Cochón, 2015).

OP'lerin uçucu ve suda çözünür olmaları ayrıca çevre açısından önemli bir su ve hava kirletici grubu oluşturmalarından dolayı, bu çalışmada yapılan tüm modelleme hesaplamaları DFT/B3LYP/6-31G(d) temel setinde hem gaz fazında hem de sulu ortamda yapılacaktır (Gaussian 09, 2009).

Çalışılacak moleküller organik bileşiklerdir. Son zamanlarda yapılan çalışmalara göre organik kirleticilerin suda çok düşük konsantrasyonlarda bulunduğu bilinmektedir. Bu nedenle, içme suyunun organik kirleticilerden arındırılması çok önemlidir. Yeryüzündeki güneş ışığı; göl, nehir vb. su sistemlerinin doğal olarak arındırılmasına yardımcı olur. Büyük organik moleküller güneş ışınları yoluyla daha küçük moleküllere parçalanır (Matthews, Ollis ve Al Ekabi, 1993; Verschueren 1996; Eren ve Yalçın Gürkan, 2017). Organik bileşikler fotolize maruz kalarak .OH ile reaksiyona girerler ve bu reaksiyon atmosferdeki parçalanma reaksiyonları arasında en baskın reaksiyondur. Çeşitli hızlarda hidroksil süpürücüler olan biyomoleküller, hidroksilasyon kabiliyetlerinden dolayı .OH için spesifik detektörlerdir. Herhangi bir .OH'nin aromatik bir bileşiğe saldırması, hidroksile edilmiş bir ürünün oluşmasına yol açar ve bu yeni oluşan ürünler, işlemin başlangıcındaki orijinal ürünlerden çok daha zararlı olabilir. Bu nedenle bu ürünlerin izlenmesi çok önemlidir. .OH, herhangi bir organik molekül ile reaksiyonunda bir elektrofil (elektronlara tutunan reaktif) gibi hareket eder ve bu nedenle doymamış bağlara kolayca bağlanır, oysa O radikali bir nükleofildir (kimyasal bağ oluşturmak için elektrofile bir elektron çifti bağışlayan) ve bu bağlarla

etkileşime giremez. Eğer aromatik bir moleküle bağlanmış bir alifatik yan zincir varsa, O radikali, bağlanmak için alifatik zincirdeki H atomunu tercih eder (Anbar ve Neta 1967, Buxton, Greenstock ve Helman, 1988; Halliwell, Grootveld ve Gutteridge, 1998).

2.5. Organik Kirleticileri Sudan Arıtma, Fotokatalizörler

Organik kirleticilerin insan sağlığına zararlı etkisi, sanayi ve tarımın gelişmesiyle birlikte giderek daha ciddi bir hal almaktadır (Gioia vd. , 2012; Vorkamp, Bester ve Rigét, 2012). Bu kirleticiler, stabil kimyasal yapıları nedeniyle biyolojik bozulmaya ve fotolitik bozulmaya karşı dirençlidir. Bu direnç birçok araştırmacı için ciddi bir problem haline gelmiştir (Mueller vd. , 2006). Bunun için alternatif ve etkili arıtma işlemlerine ihtiyaç vardır. Son yıllarda su arıtma teknolojileri için yenilikçi teknolojilerin geliştirilmesine ve ileri oksidasyon süreçleri gibi organik kalıntıların giderilmesine tanık olunmuştur. Temel olarak, UV-radyasyona maruz kaldığında reaktif .OH'i üretebilen yarı iletkenler kullanılan fotokatalitik işlemler ayrıntılı olarak incelenmiştir (Losito, Amorisco ve Palmisano, 2008, Oturan ve Aaron, 2014, Wu, Chen, Huang, Lin, Yen ve Lu, 2016).

Fotokatalitik oksidasyon, organik kirleticilerin mineralizasyonundaki etkinliklerinden dolayı kirleticilerin uzaklaştırılmasında ileri teknolojilerden biridir. İdeal bir durumda, bu işlem karbondioksit, su ve inorganik mineral iyonları üretir (Wang, Zhao, Gao, Zhao ve Zhang, 2012). Fotokatalizörler arasında, TiO_2 en yaygın şekilde kullanılır, çünkü kolayca temin edilebilir, ucuzdur, toksik değildir ve göreceli olarak yüksek bir kimyasal stabiliteye sahiptir (Chen ve Mao, 2007). En çok uygulanan fotokatalizörlerden biri olan TiO_2 , pestisitlerin parçalanması için başarıyla uygulanmıştır (Sturini, Fasani, Prandi, Casaschi ve Albini, 1996, Lai, Chen, Wu ve Lu, 2012; Yalçın Gürkan, Kasapbaşı, Çınar, 2013). Bununla birlikte, geniş bant aralıklı bir yarı iletken (3,2 eV) olarak, TiO_2 sadece güneş ışığının UV bölgesini (% 3-5) emebilir. Bu nedenle, güneş ışığı destekli TiO_2 fotokatalitik işlem performansı açısından çok düşük bir verime sahiptir (Bian, Zhu, Wang, Cao, Qian, 2008 ve Li vd., 2010). TiO_2 'in görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesi, özellikle büyük ölçekte yüksek enerji gerektiren organik moleküllerin uzaklaştırılmasında düşük verimlidir (Wang vd., 2010; Zhang, Zhang, Ji, Tian ve Du, 2015).

2.6. Çalışılan Moleküllerin Kimyasal Sınıflandırılmaları, Kullanım Alanları, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.

İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra zararlılara karşı kullanılmaya başlayan organik fosforlardan ilki TEPP olarak anılan tetraethyl pyrophosphate'dır. Parathion'da ilk organik fosforlu insektisitlerdendir. Dünyada pestisit tüketiminin yaklaşık % 45'ini bu grup bileşikler oluşturur. Sentezlenmelerinin kolay oluşu, organik fosforlu bileşiklerin çeşitlenmesine neden olmuştur. Grup içerisindeki etken maddelerin buharlaşma, suda çözünme, kalıcılık, sıcakkanlılara zehirlilikleri gibi fizikokimyasal özellikleri dikkate değer farklılık gösterir. Bu nedenle de hemen hemen her zararlıya uygun özellikte organik fosforlu bir etken madde bulunabilir. OP'ler deri, sindirim ve solunum yoluyla etkili olur. OP'lerin etki mekanizması ve kalıcılığı genellikle fosfor atomuna bağlanan kimyasal yapının özelliğine bağlıdır. Bu grup hidroliz ve oksidasyon gibi kimyasal reaksiyonlardan büyük ölçüde etkilenir.

OP'ler kimyasal yapı olarak fosfor asidinin (H_3PO_4) esterleridir. Fosfor (P) atomuna çoğunlukla iki ester grubu olarak methoxy (OCH_3 - metoksi) veya ethoxy (OC_2H_5 -etoksi) bağlanmaktadır. Üçüncü ester grubu aliphatic (alifatik), homocyclic (homosiklik) ya da heterocyclic (heterosiklik) yapılar olabilmekte ve fosfor atomuna ester (P-O-R) ya da thioester (P-S-R) bağıyla bağlanmaktadır. Bu zayıf bağ, fosfor atomunun elektrofilik özelliğini arttırmakta ve elektron çekici özelliği kazandırmaktadır. Organik fosforuları, P atomuna kükürt (S), oksijen (O), azot (N) ve karbon (C) atomlarının bağlanma şekline göre altı alt grup altında incelemek mümkündür.

Fosfor atomuna dört O atomu bağlanmış ise "Phosphate (fosfat)", eğer üç O ve bir S atomu bağlanırsa "Phosphorothioate (fosforotiyoat) veya Thiophosphates (tiyofosfat) ", eğer iki O ve iki S atomu bağlanırsa "Phosphorodithioate (fosforoditiyoat) veya Dithiophosphates (ditiyofosfat)", P=O yerine P=S varsa "Phosphonate (fosfonat) veya Thiophosphates (tiyofosfat)" adını almaktadır. Bu farklı alt gruplar içinde yer alan aktif maddelerin buharlaşma, suda çözünme, bitki dokularına nüfuz ve dokulardaki hareketleri, sıcakkanlılara zehirlilikleri gibi fizikokimyasal özellikleri oldukça değişim göstermektedir. Bu değişimin esas olarak P=O veya P=S yapısından ve üçüncü ester grubu olan organik yapılardan kaynaklandığı bildirilmektedir. Örneğin P=O yapısındakiler P=S yapısında olanlara göre daha kolay hidrolize olurlar ve kalıcılıkları bu nedenle daha düşüktür. Ancak P=O yapısındakilerin suda çözünürlüğü daha yüksektir.

Organik fosforlu bileşikler, klorlandırılmış hidrokarbonların yarattığı sorunlar nedeniyle kullanımlarının kısıtlanması ve/veya yasaklanmasından sonra kimyasal mücadelede en çok kullanılan insektisitler olmuşlardır. Bu grup insektisitlere zararlılardaki dayanıklılık sorunları, insan ve çevre sağlığı açısından daha düşük toksisiteye sahip insektisitlerin tercih edilmesi gibi nedenlerle kullanım miktarları azalsa da günümüzde halen yaygın kullanılan insektisitlerdir. Bu grupta yer alan 39 aktif madde yani acephate, azinphos-methyl, chlorfenvinplios, chlorpyrifos-ethyl, chlorpyrifosmethyl, diazinon, dichlorvos, diniethoate, dioxathion, EPN, ethion, ethoate-methyl, fenitrothion, fenthion, formothion, isophenfos, malathion, mephosfolan, methamidophos, methidathion, mevinplios, monocrotophos, omethoate, oxydemeton-methyl, parathion-methyl, phenthoate, pliorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, pirimiphos-methyl, propenophos, prothiophos, prothoate, pyridaphenthion, quinalphos, thiometon, triazophos ve trichlophon ülkemizde ruhsatlıdır. Bu aktif maddelerden trichlorfon ve dichlorvos'un (DDVP) kalıcılığı ve etkisi kısa sürelidir. Azyphosethyl, diazinon, fenthion, parathion-methyl, chlorpyrifos, malathion ve phosalonun etkisi orta uzundur. Mevinphos, phosphamidon ve monocrotophosun etkisi kısa olmasına karşın sistemik özellikleri söz konusudur. Dimethoate, oxydemeton-methyl ve phorate ise hem etki süreleri uzun hem de sistemik özellik gösteren aktif maddelerdir.

Karbamatlı bileşikler, karbamin asit esterleri olan bu grup insektisitler organik fosforlu insektisitlere göre daha küçük bir sınıf oluşturur. İlk kez 1947 yılında geliştirilen karbamatlı bileşiklerden carbaryl 1957 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Amin (NH₂) kökündeki bir hidrojen atomunun yerini (COO) kökünün almasıyla oluşmuşlardır. CB'ler, yüksek polarite, suda çözünebilme ve termal olarak stabil olmama özelliklerine sahiptirler. Akut toksik etkilerinden dolayı canlı organizmalar için zehirlidirler (Alvarez vd., 2017). Kontakt ve mide zehiri olarak etkilidirler. Bazıları sistemiktir. Memelilere toksisiteyi genelde çok yüksek olmayan, yağ dokularında birikmeyen ve nispeten kısa zamanda zehirliliklerini kaybeden bileşiklerdir. Ülkemizde bu gruba dâhil ruhsatlı aktif maddeler benfuracarb, carbaryl, carbofuran, carbosulfan, ethiofencarb, furathiocarb, methiocarb, methomyl, pirimicarb, propoxur, thiodicarb ve triazamate'dir (Orman Genel Müdürlüğü, 2016).

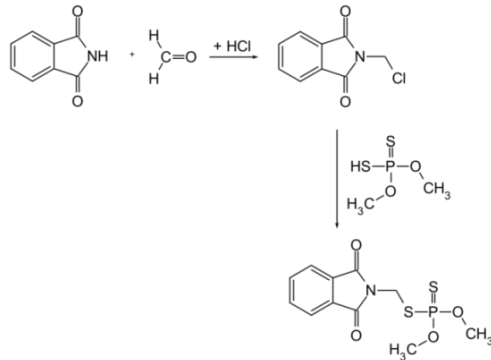
CB'ler, oksidasyon, biyotransformasyon, hidroliz, biyolojik büyütme, fotoliz, biyolojik ayrışma yanında canlı organizmalarda metabolik reaksiyonlar gibi farklı yollarla pek çok ürüne dönüşebilmektedir (Cai, Wang, Ma, Zhu, Cai ve Yang, 2015). Topraktaki mikrobiyal popülasyonlar, CB'leri metabolize edebilme özelliğine sahip olmanın yanında kendilerini CB'lerin pek çok metabolitine karşı uyumlu hale getirebilmektedir. Bu pestisitler

ve onların metabolitleri mikroflorayı ve toprak verimliliğini etkileyebilmektedirler. CB'ler sucul ortamlarda uzun süre kalıcı olmamalarına ve sucul durumlarda çok stabil olmalarına rağmen, bu toksik bileşiklerin uygulanması hedef olmayan organizmalarda büyük bir azalmaya yol açabilir (Gupta vd., 2016).

2.6.1. (OP1) Phosmet/ Fosmet (C₁₁H₁₂NO₄PS₂)

OP1, bitkilerde ve hayvanlarda kullanılan organofosfat insektisittir. Çoğunlukla elma ağaçlarında, yavru güvesinin kontrolü için kullanılır, ancak aynı zamanda yaprak bitlerinin, emicilerin, akarların ve meyve sineklerinin kontrolü için çok çeşitli meyve bitkilerinde, süs bitkilerinde ve üzümde (Drugbank Online, t.y., Phosmet Extoxnet online, 1996, EPA, 2006) veteriner amaçlı ise domuz yemi kontrolünde (NCBI Online, t.y. , EPA 2006) kullanılır. Bir böcek ilacı ve akarisit olarak kullanılan OP1 rahatsız edici kokusu olan kirli beyaz kristalimsi bir katıdır (O'Neil, 2001). Erime Noktası 72-72,7 °C'dir ve kaynama noktasının altında ayrışır (Tomlin, 2004-05). Sudaki çözünürlüğü 20 °C de 24.4 mgxL⁻¹ iken (Wauchope vd.,1991), 25 °C'deki çözünürlüğü suda 25 mgxL⁻¹; asetonda 650 gxL⁻¹; benzende 600 gxL⁻¹; kerosende 5 gxL⁻¹; metanolde 50 gxL⁻¹; toluen ve metil izobütil ketonda 300 gxL⁻¹; ksilende 250 gxL⁻¹'dir (Tomlin, 2004). Normal depolama koşullarında kararlıyken (Clayton ve Clayton, 1981), asidik koşullarda nispeten kararlıdır ve 100 °C'nin üzerinde hızla ayrışır (Hartley ve Kidd, 1987). Isıtıldığında azot oksit, fosfor oksit ve kükürt oksit gibi çok zehirli dumanlar çıkarır (Lewis, 1996b). Metaller için aşırı aşındırıcı etkisi vardır (Hartley ve Kidd, 1987).

Çizelge 1.1'de gösterilen OP1, N-klorometilftalimid ve dimetildithiofosforik asitten sentezlenen bir ditiyofosfat kısmı ve iki metil grubundan oluşan modifiye edilmiş bir ftalimide sahip bir organofosfat bileşiğidir (Good, Khurana, Mayer, Cintra ve Albuquerque, 1993).

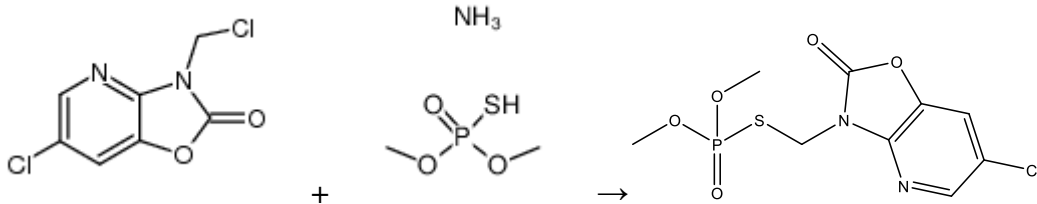


Şekil 2.1. OP1 molekülünün kimyasal sentezi

OP1, Şekil 2.1’de gösterildiği gibi N-klorometilftalimidin dimetildithiofosforik asit ile reaksiyona sokulmasıyla üretilir. İlki, sırasıyla, ftalimidin formaldehit ve hidrojen klorür ile reaksiyona sokulmasıyla hazırlanabilir. Fosmet ayrıca ftalimid’in formaldehit ile yoğunlaştırılması ve ürünün sodyum dimetilfosforoditioat ile reaksiyona giren klorüre dönüştürülmesi yoluyla da elde edilebilir (Müller, Streibert ve Farooq, 2009). Pestisit bileşiği olan OP1, nörotoksik etkileri açısından kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır (Silva, Cortez, Cunha-Bastos ve Louro, 2004). OP1’in (ve diğer organofosfat / klor insektisitlerinin) plasenta üzerindeki etkisi üzerine yapılan araştırmalar, OP’in plasentaya girip fetüse taşındığının bulunduğunu göstermektedir (Waliszewski, Aguirre, Infanzón ve Siliceo, 2000).

2.6.2. (OP2) Azamethiphos/ Azametifos (C₉H₁₀ClN₂O₅PS)

OP2, organik bir tiyofosfat, bir organotiyofosfat insektisit, bir organoklorin insektisit ve bir organoklorin akarisit, Aynı zamanda asetilkolinesteraz inhibitörü ve agrokimyasaldır. Balık yetiştiriciliğinde veya veteriner hekimlikte sinek ve hamamböceği kontrolü için sprey olarak kullanılan bir OP’dir. Bu bileşik, memelilerde orta derecede akut oral toksisiteye ve kuşlarda yüksek akut oral toksisiteye sahiptir. Ayrıca, çeşitli in vitro analizlerde Veteriner Tıbbi Ürünler Komitesi tarafından mutajenik özellikleri bildirmiştir (Committee for Veterinary Medicinal Products, 1999). OP2 kullanım için, AB (Avrupa Birliği) onayına sahip değildir. Suda çok fazla çözünür, uçucu olması ve yer altı sularına sızması beklenmez. Çevresel kalıcılığı hakkında pek bir şey bilinmemektedir. Memeliler için orta derecede toksiktir ve biyolojik olarak birikmesi beklenmemektedir. Bir mutajen, nörotoksikan olarak kuşlar ve su omurgasızları için oldukça toksiktir, balıklar için ise orta derecede toksiktir. Erime noktası 89 °C’dir ve kaynamaya başlamadan önce bozunan renksiz ya da gri kristal sentetik bir katıdır (Lewis, Tzilivakis, Warner ve Green, 2016). Şekil 2.2’de OP’nin kimyasal sentezi verilmiştir.



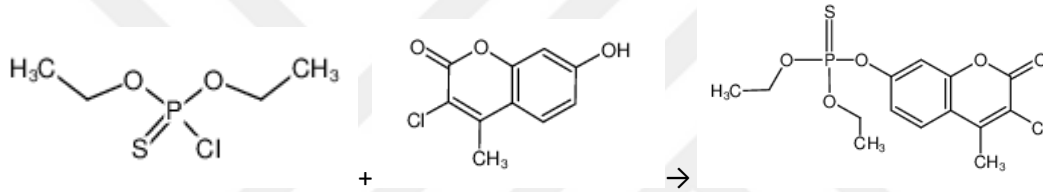
Kaynak: Molbase Online.

Şekil 2.2. OP2 molekülünün kimyasal sentezi

2.6.3. (OP3) Coumaphos/ Kumafos (C₁₄H₁₆ClO₅PS)

OP3'ün hafif kükürt benzeri bir kokusu vardır. Sığır, koyun, keçi, at, domuz ve kümes hayvanlarında sinekleri kontrol altına almak için toz, daldırma veya sprey olarak uygulanır. Sinek larvalarını öldürmek için ve haşarat önleyici bir veteriner ilacı olarak yeme eklenir, ayrıca akarlar karşı korunmak için arı kovanlarında da kullanılabilir. (O'Neil, 2013; Verschueren, 2001; Hazardous Substances Data Bank (HSDB) Online, t.y.)

Erime noktası 95,2 °C'dir (Haynes, 2013-2014). 20 °C'de sudaki çözünürlüğü 1,5 mgxL⁻¹ dir ve organik solventlerde limitli çözünür (MacBean, 2008-2010). Aseton, kloroform, mısır yağı içinde ise çözünür (O'Neil, 2013). Şekil 2.3'te diethyl chlorothiophosphate (dietil kloroposfat) ve chlorferron (klorferron) tepkimesi sonucu kumafos'un kimyasal sentezi verilmiştir.

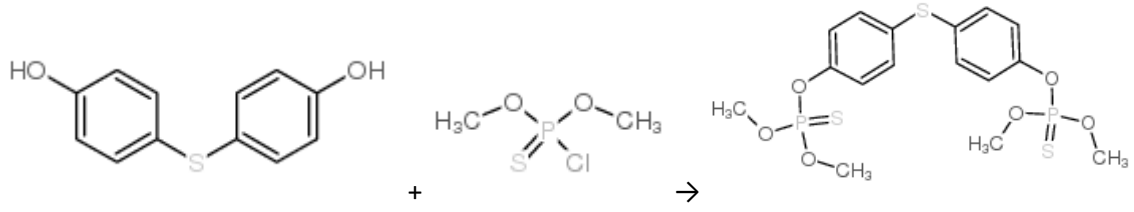


Kaynak: Molbase Online

Şekil 2.3. OP3 molekülünün kimyasal sentezi

2.6.4. (OP4) Temephos/ Temefos (C₁₆H₂₀O₆P₂S₃)

OP4, sistemik olmayan bir organofosforlu insektisitir ve esas olarak, evsel su kapları ve içme suyunu depolamak için kullanılanlar da dahil olmak üzere sivrisinekleri kontrol etmek için bir larvisit olarak kullanılır (WHO, 1990b, BASF Online, t.y.). OP4, beyaz, kristal katı (Tomlin, 2004-05) veya 30 °C üzerinde sıvıdır (NIOSH, 2005). Erime noktası 30,0-30,5 °C'dir (Tomlin, 2004-05). 760 mm Hg basınçta, 120-125 °C'de bozunur (NIOSH, 2005). 25 °C'de sudaki çözünürlüğü 0,27 mgxL⁻¹'dir (Shiu, Ma, Mackay, Seiber ve Wauchope, 1990). Suda 10 °C'de 9,0x10⁻⁶ gxL⁻¹; 20 °C'de 2,7x10⁻⁴ gxL⁻¹; 30 °C'de 7,0x10⁻⁴ gxL⁻¹ çözünür (Samuel, Yalkowsky ve Yan, 2003). Asetonitril, karbon tetraklorür, eter ve toluen içinde çözünür. Dietil eter, aromatik ve klorlu hidrokarbonlar gibi yaygın organik çözücülerde de çözünür (O'Neil, 2006). Hegzandaki çözünürlüğü 9,6 gxL⁻¹'dir (Tomlin, 2004-05). 4,4'-Thiodiphenol (tiyodifenol) ve Dimethyl chlorothionophosphate (dimetil klorothionofosfat) 'ın tepkimesi sonucu oluşan temefosun kimyasal reaksiyonu Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



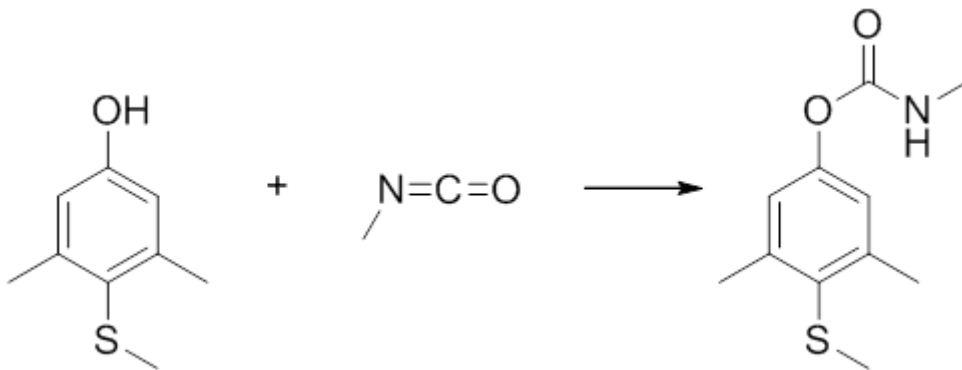
Kaynak: Molbase Online.

Şekil 2.4. OP4 molekülünün kimyasal sentezi

2.6.5. (CB1) Methiocarb/ Metiokarb (C₁₁H₁₅NO₂S)

CB1, hafif kokulu beyaz kristal bir tozdur (Tomlin, 1997; Gerhartz, 1990). Kuşlar, akarisitler ve yumuşakça öldürücüler için bir böcek öldürücü ve hareketsizleştirici madde olarak kullanılır (Bailey, Smith, 1979; EPA, 2013). Tarımda böcek ilacı ve herbisit olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Organoklorinler yerine tercih edilir, çünkü organoklorinler mahsullerde uzun süre kalıcıdır. CB1, akarlar üzerinde temasa, mide etkisine ve yumuşakçalar üzerinde nörotoksik etkilere sahiptir. CB1 ile tedavi edilen tohumlar da kuşları etkiler. (Ozden, Catalgol, Gezginci-Oktayoglu, Arda-Pirincci, Bolkent ve Alpertunga, 2009).

Erieme noktası 119 °C'dir. Kaynama noktası oldukça yüksektir. Sudaki çözünürlüğü 20°C'de 27 mgxL⁻¹'dir. Organik solventlerde çözünür: dikloro metanda 53 gxL⁻¹, izopropanolde 33 gxL⁻¹, hegzanda 1,3 gxL⁻¹'dir. (PPDB, t.y.). Şekil 2.5'te CB1'in kimyasal sentezi gösterilmektedir. CB1, Bayer tarafından 4-metiltio-3,5-ksilenol ve metil izosiyanattan sentezlenir. Ksilenol, bu reaksiyonda izosiyanatta kısmen pozitif yüklü karbona saldıran nükleofil olarak hareket etmektedir. (Thomas, 1996).

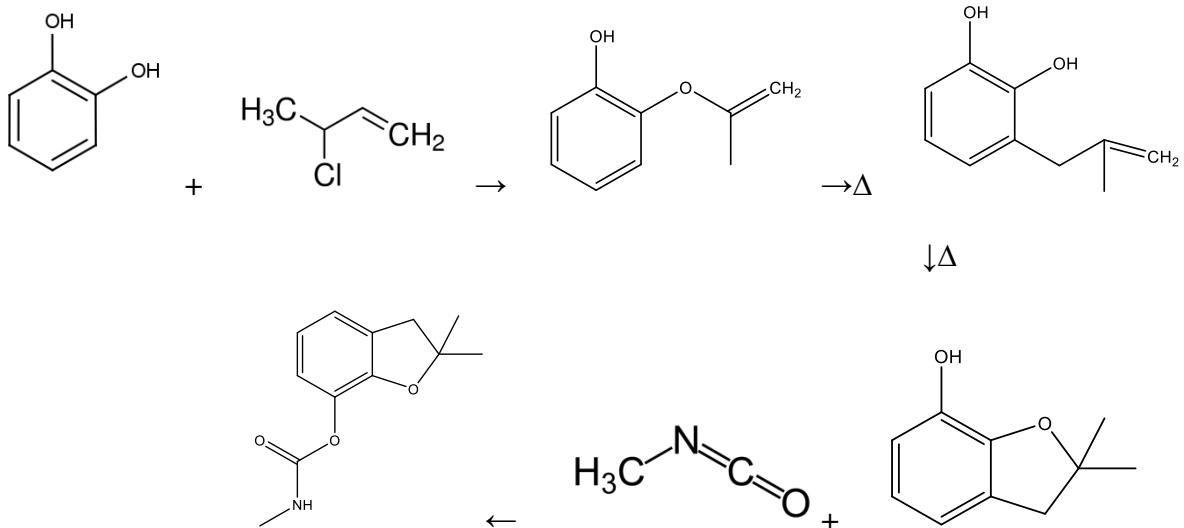


Şekil 2.5. CB1 molekülünün kimyasal sentezi

2.6.6. (CB2) Carbofuran/ Karbofuran (C₁₂H₁₅NO₃)

CB2, sebzelerde, meyvelerde ve yetiştiriciliği yapılan orman bitkilerinde böceklerin, nematodların ve akarların kontrolünde yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu bir CB'dir (Chapalamadugu ve Chaudhry, 1992). Zararlı organizma kontrolünde etkin olmasına karşın CB2 akut toksik özelliğe sahip olup, pek çok ülkede vahşi yaşamda ölümlere yol açtığı bildirilmiştir (Gupta, 1994; Otieno, Lalah, Virani, Jondiko ve Schramm, 2010).

CB2 kokusuz beyaz kristal bir katıdır. Bu beyaz ya da grimsi kristalimsi katı, sıvı bir taşıyıcıda çözülebilir. Erime noktası 153,2 °C'dir (Sunshine, 1969). Suda, alkali koşullar altında kimyasal hidrolizle bozunmaya maruz kalır. Fotodegradasyon ve suda yaşayan mikroplar da bozulmaya katkıda bulunabilir. 25 °C'de suda hidroliz yarı ömürleri 690, 8.2 ve 1.0 haftadır, pH değerleri 6.0, 7.0 ve 8.0'dır. CB2 suda buharlaşmaz. Su sistemlerinde biyolojik olarak birikmez. 25 °C'de sudaki çözünürlüğü 351 mgxL⁻¹'dir. Alkali ortamlarda kararsız, asitli ve nötr ortamlarda ise kararlıdır. Cilt ile teması cilt ve gözleri yakabilir. Isıya veya aleve maruz kaldığında toksik azot oksitleri yayabilir. Solunduğunda, cilt ile temasında veya yutulduğunda toksiktir (Occupational Health Services, 1991; U.S. Department of Agriculture, Soil Conservation Service, 1990). CB2, catechol (kateşol), 3-kloro -2-metilpropen ve metil izosiyanatın çok aşamalı bir reaksiyonundan üretilir (Unger Thomas, 1996). Şekil 2.6'da CB2 molekülünün sentezi gösterilmektedir.

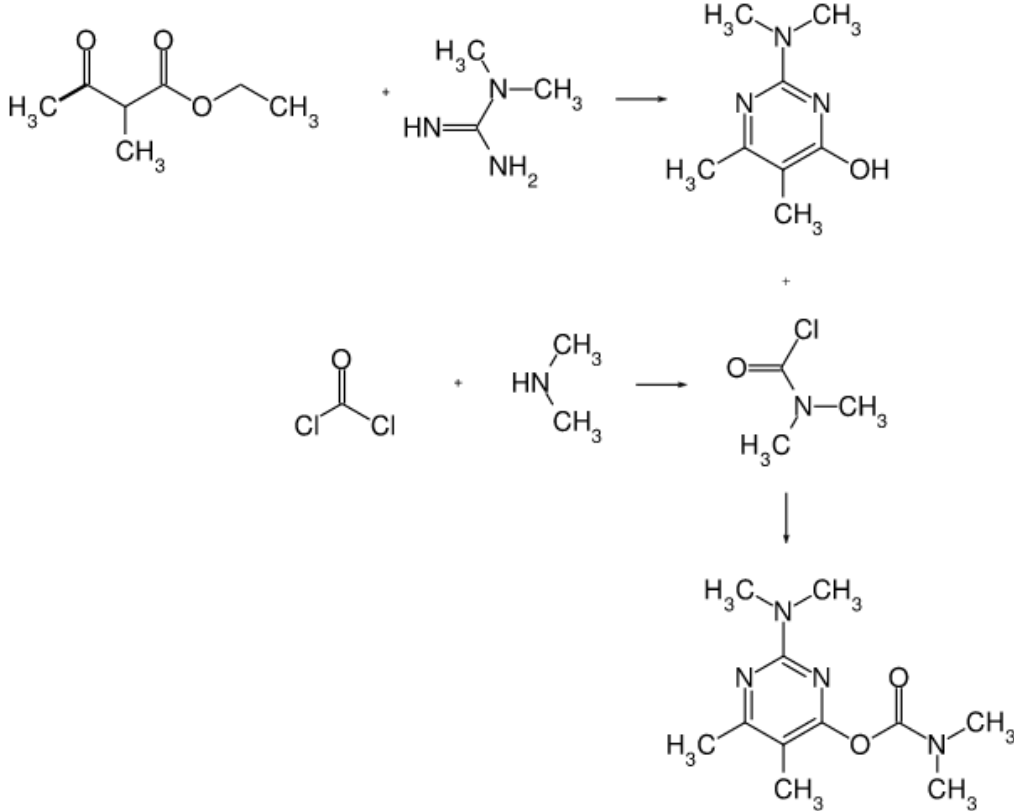


Şekil 2.6. CB2 molekülünün kimyasal sentezi

2.6.7. (CB3) Pirimicarb/ Primikarb (C₁₁H₁₈N₄O₂)

CB3, asetilkolinesteraz aktivitesini inhibe ederek sebze, tahıl ve bahçe bitkilerindeki yaprak bitlerini kontrol etmek için kullanılan seçici bir CB'dir. Ancak onları yiyen uğur böceği gibi yararlı avcıları etkilemez (PPDB Online, t.y.; WHO, 2004). Sebzelerde ve meyvelerde yaprak bitlerine karşı kullanılan seçici böcek öldürücülerin bir sınıfı olan CB3, güçlü toksisitesinden dolayı insan sağlığına tehdit oluşturabilir (Machemer ve Pickel, 1994). Bu pestisit ayrıca kanserojen bir ajan ve mutajen olduğundan şüphelenilmektedir (Li, Hammock ve Seiber, 1991).

Erime noktası 90,5 °C olan renksiz bir katıdır (Tomlin, 1997). Çözünürlüğü 25 °C de suda 2,700 mgxL⁻¹ (Yalkowsky ve Dannenfelser, 1992); asetonda 4 gxL⁻¹; etanolde 5 gxL⁻¹; ksilende 2.9 gxL⁻¹; kloroformda 3.3 gxL⁻¹'dir (Tomlin, 1997). CB3, normal depolama koşullarında en az 2 yıl kararlıdır (Hayes, Jr. Ve Laws, 1991). Güçlü asit ve alkalilerle kaynatılarak hidrolize edilir. UV ışığında pH = 5,7 ve 9 da kararsızdır. En yaygın nötral böcek öldürücüler, mantar öldürücüler ve akarisitler ile uyumludur (Tomlin, 1994). Isıtıldığında, ayrışmaya başlar ve azot oksit toksik dumanı yayar (Lewis, 1996a). Şekil 2.7'de CB3 molekülünün sentezi gösterilmektedir (Unger Thomas, 1996).



Şekil 2.7. CB3 molekülünün kimyasal sentezi

Çizelge 2.1. Çalışılan moleküllerin kimyasal sınıflandırması, kullanım alanları, fiziksel ve kimyasal özellikleri

Moleküller	Kimyasal Sınıf	Kullanım	Erime Nok. (°C)	Kaynama Nok. (°C)	Çöz.(25°C) suda (mgxL ⁻¹)	Fiziksel özellik
OP1	.organofosfat insektisit .akarisit	.elma ağaçları .meyve ve süs bitkileri .üzüm .domuz yemi kont.	72-72,7	≥100 hızla ayrışır	25	.rahatsız edici koku .kirli beyaz .kristalimsi katı
OP2	.organotiyofosfat ins. .organoklorin insektisit ve akarisit .agro kimyasal	.balık yetiştir. .veteriner hek. .sinek ve hamam böceği kont.	89	.kaynamadan önce bozunur	1100 (20 °C)	Renksizden griye kristal sentetik katı
OP3	.organo tiyofosfor .insektisit .nematosit	.sığır, koyun, keçi, at, domuz ve kümes hayvanlarında sinek kont. .sinek larvaları .haşarat	95,2	.uçucu olmayan	1.5 (20 °C)	.hafif kükürtlü bir koku .kahverengi kristal
OP4	.organofosfor İnektisit .larvasit	.sivrisinek larvası	30-30,5	120-125 bozunur	0.27	.beyaz kristal katı .30 °C nin üzerinde sıvı
CB1	.karbamat insektisit .herbisit .akarisit	.kuşlar .akarisitler .yumuşak çalar	119	.çok yüksek	27 (20 °C)	.hafif kokulu .beyaz kristal toz
CB2	.karbamat insectisit .akarisit .nematosit	.sebze, meyve ve orman bitkilerinde böcek, nematod ve akar kont.	153,2	.alkali ort kararsız .asitli ve nötr ort. kararlı	351	.kokusuz beyaz .kristal katı .sıvı bir taşıyıcıda çözünebilir
CB3	.karbamat İnektisit	.böcek, akar ve mantar öldürücü .sebze, tahıl ve bahçe bitki yaprak biti kont.	90,5	.güçlü asit ve alkalilerle kaynat. hidrolize edilir	2,700	.renksiz katı

3. HESAPSAL YÖNTEMLER

Teorik çalışmalarda, çalışılacak sistemin bir modelinin oluşturulması söz konusudur. Model kelimesinin, bilimde özel bir anlamı vardır. Doğrudan bir bilgisayarın başına oturmak ve çizimler yapmak anlamına gelmez. Çalışılan kimyasal olayı doğru olarak temsil edebilen matematiksel denklemler kümesine sahip olma anlamına gelmektedir. Bilimde modeller, her şeyden önce sadeleştirme amacıyla kullanılır. Burada sadeleştirme, analizi önemli olduğuna inanılan olaya sınırlama anlamında kullanılmaktadır (Hinchliffe, 1996; Eren, 2014). Deneysel ölçümlerden farklı olarak, kuantum kimyasal hesaplamalarda istatistiksel hata yoktur, ancak hesaplamaları kolaylaştırmak için gereken varsayımlardan kaynaklanan doğal hata vardır. Pek çok durum için hatanın büyüklüğü değil de, yönü bilinir (Hinchliffe,1999; Eren, 2014).

Hesapsal kimya, tüm kimyasal yapılara ve tepkimelere moleküler düzeyde bakar ve moleküler yapının en dayanıklı olduğu geometrik parametreleri kullanarak, tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bulmayı amaçlar. Hesapsal kimya ile tüm kimyasal yapılar (temel düzeyde ya da geçiş konumları) ve reaksiyonlar moleküler düzeyde incelenebilmekte, moleküler özelliklerin tümü hesaplanabilmektedir. Moleküllerin özelliklerini hesaplamada Moleküler Mekanik veya Elektronik Yapı Yöntemleri (Kuantum Mekanik) kullanılmaktadır (Eren, 2014). Moleküler mekanik ve elektronik yapı yöntemlerinin her ikisi de benzer hesaplamalar yapar: belirli bir moleküler yapının enerjisini hesaplamak, geometrik optimizasyon yapmak (en düşük enerjili moleküler yapıyı yani denge durumu geometrisini bulmak), vb. Geometri optimizasyonları temelde enerjinin gradyentine yani enerjinin konuma göre birinci türevine dayanır (Bahat, 2000; Eren, 2014). Moleküler mekanik yöntemler, doğada belirlenebilen fizik yasaları ölçüsünde, kuantum mekaniğini kullanmaksızın, klasik fizik kanunlarına dayanarak moleküler özellik hakkında öngöründe bulunur (Popelier, 2000; Eren, 2014). Moleküler mekanik yöntemler, oldukça hızlı yöntemler olup, enzimler gibi çok büyük moleküler sistemleri dahi kolaylıkla hesaplayabilirler. Fakat genellikle normal haldeki sistemlere ilişkin parametreleri kullanırlar ve sonuç olarak bağ oluşumu-bağ kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri bulamazlar (Stewart, 1990; Eren, 2014). Bu eksiklikten dolayı bu yöntem bu çalışmada tercih edilmemiştir.

3.1. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri, moleküler mekanikte kullanılan klasik fizik yasalarından ziyade kuantum mekanik yasalarını kullanır. Bu yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri

Schrödinger denklemini çözerek elde eder. Temelde elektronik yapı çözerek dalga fonksiyonlarını belirler (Kılıç, 2004; Bahat, 2000). Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir (Yalçın, 2005).

Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

Önce sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur. Daha sonra; dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur. Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için;

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

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır. Bu eşitlikte;

H : Hamilton Operatörü

ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

ψ^* : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksidir (Levine 1983).

Elektronik Yapı Hesaplamaları, günümüzde kullanıldığı hali ile üç ana bölüme ayrılabilir.

1. Yarı ampirik (deneysel) yöntemler
2. Ab initio yöntemler
3. Fonksiyonel yoğunluk yöntemi

Yarı deneysel yöntemler ilgilenilen molekül için çok sayıda deneysel veri kullanır. Ab-initio yöntemler ise moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerin aksine ilgilenilen molekül için temel fiziksel sabitler (elektronların ışık hızı, elektron ve çekirdeklerin kütleleri ve Planck sabiti) hariç deneysel veri kullanmaz (Bahat 2000; Stewart, 1990). Daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için yarı ampirik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Her iki

yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin dayanıklı bir molekülün en düşük enerjisi bu molekülün temel konumundaki yapısına karşılık gelir ve bu şekilde moleküldeki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmış olur. Ayrıca bir reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin geometrik yapıları ve enerjileri de aynı yöntemlerle bulunabilir (Yalçın, 2005).

Yarı-ampirik yöntemler, moleküler mekanik yöntemleri gibi deneysel olarak belirlenmiş parametreleri kullanırlar. Yarı-ampirik yöntemlerle ab initio yöntemler arasındaki esas fark, yarı-ampirik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Bu yaklaşımlar sonucu, çok büyük sayıdaki terim hesaplanmaz. Yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin deneysel bilgiye dayanarak kullanılıyor olması yöntemin kimyasal açıdan kullanılabilir ve güvenilir olmasını sağlar. Yarı-ampirik yöntemlerde integrallerin çoğu, spektroskopik veriler veya iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden faydalanarak ve belli integralleri sıfıra eşitlemek için bir dizi kural kullanılarak hesaplanır. Hesaplama yöntemlerinin çok sayıda elektron içeren büyük moleküllere uygulanması imkansızdır. Bilgisayar teknolojisinin gelişimi, ab initio hesaplamaların yapılabilmesini sağlamış olsa da polimer ve biyolojik moleküller gibi düzinelerce atom içeren büyük moleküller için bu yöntemler hala kullanılamamaktadır. Bu nedenle yarı-ampirik yöntemlerin geliştirilmesi zorunlu olmuştur (Eren, 2014).

3.2. Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)

DFT teorisi kuantum mekaniğinde Slater'in çalışmalarına göre geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem elektron yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modellemektedir. Bu yöntemler gelişimleri, 1964 yılında yayınlanan Hohenberg-Kohn Teoreminden kaynaklanmıştır. Hohenberg-Kohn Yöntemi temel haldeki enerji ve yoğunluğu tam olarak gösterebilecek tek bir fonksiyonelin olduğunu hesaplar. Fakat fonksiyonelin şekli hakkında tam bir bilgi vermez. Kohn-Sham'in çalışmalarını takiben DFT yöntemlerinde kullanılan yaklaşık fonksiyoneller, enerjiyi bir takım değişik terimlere ayırırlar. DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilen bir yöntemdir. DFT yöntemleri çok elektronlu dalga fonksiyonu $\psi (r_1, r_2, \dots)$, yerine elektron yoğunluğunu $\rho (r)$ kullanır. Hohenberg, Kohn ve Sham'in geliştirdiği DFT yöntemi, üniform bir elektron gazının

“değişim” ve “korelasyon” enerjilerinin yoğunluğu ile hesaplanabileceği temeline dayanır (Foresman ve Frish, 1996).

DFT tek elektronlu fonksiyonları düşünür. DFT sadece toplam elektronik enerji ve elektron yoğunluğu dağılımını hesaplamayı amaçlar. DFT’de temel prensip, molekülün toplam elektronik enerjisinin, toplam elektronik yoğunluğu ile bağlantılı oluşudur. Bu fikir 1964 yılında Hohenberg ve Kohn’un, bir sistemin temel hal ve enerjisini elektron yoğunluğu ile göstermeleri ile ortaya çıkmıştır.

Khon-Sham formülüne göre temel halin elektronik enerjisi;

$$E=E_T+E_V+E_J+E_{XC} \quad (3.2.)$$

Bu eşitlikte E_T , kinetik enerji terimidir. E_V , elektron-elektron etkileşimi ve çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerjiyi tanımlar. E_J , elektron-elektron itme terimidir. E_{XC} ise değişim-korelasyon terimidir. DFT teorisi kuantum mekaniğinde Slater’in çalışmalarına göre geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem elektron yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modellemektedir (Eren, 2014).

3.3. Gaussian 09

Çalışılan yedi molekülün olası tüm reaksiyon yollarını saptayabilmek için, geometrik optimizasyonlar, elektronik yapı yöntemlerinden Kuantum Mekaniksel Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT- Density Functional Theory)’nin DFT/B3LYP/6-31G(d) temel setinde yapılmıştır. Tüm moleküler orbital hesaplamalarda Gauss View 5.0.8 moleküler gösterim programı ve Gaussian 09 programı kullanılmıştır. Gaussian 09 programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir (Gaussian 09, 2009).

3.4. Gauss View 5.0.8

Gauss View 5.0.8 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve çıktıları görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzdür. Molekülleri görsel hale getirir onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar. Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlar. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememizi sağlar. Bu sonuçlar, optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik

potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir (Gaussian 09, 2009).

3.5. Çözücü Etkisi Modeli (COSMO)

Sulu ortam olarak, su molekülleri, tüm organik bileşiklerin bozunma reaksiyonlarının enerjilerini etkiler. Ayrıca su (H_2O), çözünenle ilgili geometride rahatlamaya neden olur. COSMO, toplam elektrostatik potansiyel yüzeyini belirler. Boşluk yüzeyi üzerinde dağıtılmış belirgin polarizasyonlar vasıtasıyla, çözücü, reaksiyon alanını belirlemektedir (Eren, 2014). Su gibi bir dielektrik ortamın varlığı bu mekanizma için enerjiyi azaltan stabilize edici bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, bu çalışmada tercih edilen bir yöntemdir.

Çözünen molekül, reaksiyon alanında enerji ve çözünenin özelliklerini değiştiren bir polarize süreklilik ile çevrelenmiş bir boşluğa yerleştirilir (Hush, Schamberger ve Bacskay, 2005). Boşluğun geometrisi çözünen şekline göre belirlenir. Bu çözünen dalga fonksiyonunun ve çözücü polarizasyonunun arasındaki kendiliğinden tutarlı yinelemeli işlemleri gerçekleştirmek mümkündür. COSMO bir yöntem olup, toplam elektrostatik potansiyel yüzeyini de iptal eder ki boşluk yüzeyi üzerinde dağıtılmış belirgin polarizasyonlar vasıtasıyla, çözücü reaksiyon alanını tarif etmektedir.

Çalışılan yedi molekülün .OH ile reaksiyonları hem su temizlenmesi hem de atmosfer kimyası açısından önemli olduğundan, tüm hesaplamalar hem gaz fazında hem de çözücü etkisi modellenerek su fazında gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, çözeltilerdeki geometri esnemesi H_2O tarafından indüklenir (Eren ve Gürkan, 2017). Bu nedenle, bu çalışmada H_2O 'nun, yedi pestisit molekülü + $\cdot OH$ reaksiyonu enerjisi üzerindeki çözücü etkisini açıklamak için; DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile hesaplamalar yapılmıştır. Bu paket programa ait COSMO (conductor-like screening solvation model) çözücü modelindeki CPCM ile çözücü ortam su seçilerek, su fazı da modellenmiştir (Gaussian 09, 2009).

4. DENEYSEL YÖNTEM

4.1. Heterojen Fotokatalitik Degradasyon

Heterojen Fotokatalitik Degradasyon yöntemi, düşük enerjili ultraviyole (UV) ışığının ve yarı iletkenlerin, suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla bir arada kullanılması ilkesine dayanır. Heterojen Fotokatalitik Degradasyon, güneş ışınlarının doğal olarak, büyük organik molekülleri daha küçük ve basit moleküllere parçalama reaksiyonlarına dayanılarak geliştirilmiş ve kullanılacak yarı iletken olarak TiO_2 en uygun fotokatalizör olarak saptanmıştır (Ollis, 1985; Matthews, Ollis ve Al-Ekabi, 1993).

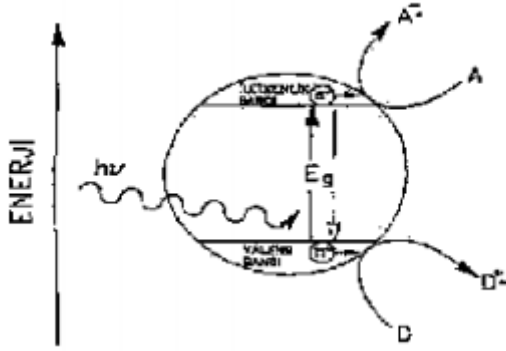
Günümüze dek incelenmiş bulunan fotokatalitik degradasyon reaksiyonları değişik fotoreaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaktörlerin bazılarında fotokatalizör olarak kullanılan TiO_2 ince bir film şeklinde kullanılarak hareketsiz faz haline getirilmiştir (Al-Ekabi ve Serpone, 1988; Matthews, 1987). Bazılarında ise, sisteme partikül halinde ilave edilerek suspansiyonlarda çalışılmıştır (Das, Munerr ve Gopidas, 1992; Matthews ve Mcevoy, 1992; Wei ve Wan, 1992). Sonuçta fazlar arası alan daha büyük olduğundan süspansiyonlarda yapılan denemelerden daha iyi sonuçlar alınmıştır. Son yıllarda; fotokatalitik degradasyona ilişkin yapılmış olan çalışmalar yöntemin sulardan eser miktardaki organik maddelerin uzaklaştırılması için uygulanabilir bir yöntem olduğunu göstermektedir (Çınar, San, Hatipoğlu ve Koçtürk, 2001; 2002).

Pek çok değişik organik madde ile çalışılmasına karşın, fotokatalitik degradasyon araştırmaları büyük ölçüde aromatik maddelerin degradasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu maddeleri sulardan uzaklaştırmak için kullanılmakta olan pek çok yöntem bulunmakla birlikte her yöntemin kendine göre bir zorluğu bulunmaktadır. Kimyasal oksidasyon oldukça pahalı bir yöntemdir ve aynı zamanda sulara başka zehirli kirleticilerin ilave edilmesine neden olur. Ozonlama ise çok büyük enerji gerektiren bir yöntemdir. Biyodegradasyon ancak çok az miktarda kirleticinin bulunduğu küçük hacimli sulara uygulanabilmektedir. Bu nedenle heterojen fotokataliz yarı iletkenlerin çok ucuz ve aromatik maddeleri parçalayacak kapasitede oluşları nedeni ile kullanılmakta olan diğer yöntemlerden daha üstündür (Yalçın, 2005).

4.2. Fotokatalitik Sistem

Fotokatalitik bir sistem; sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken partiküllerden ve bu suspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Şekil 4.1'de küresel bir

yarı iletken parçacık gösterilmiştir. Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandı (VB)'na ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandı (CB)'na sahiptir. Kullanılan ışığın $h\nu$ enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, E_g 'den daha büyük olduğunda partikül içinde elektron/boşluk, e^-_{CB}/h^+_{VB} , çiftleri oluşur.



Şekil 4.1. Bir küresel yarı iletken parçacığı

Uygun redoks çiftlerinin olduğu durumlarda bu yük taşıyıcılar redüksiyonları;



veya oksidasyonları;



gerçekleştirilebilir.

Organik bileşiklerin oksitlenmeleri, genellikle suspansiyonda yarı iletken partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar sonucunda oluşan .OH'leri ile açıklanabilmektedir. Bu radikaller, çok reaktif ve seçici olmayan oksitleyici maddelerdir. Bu nedenle organik bileşiklerin tamamını oksitleyerek basit ve zararsız moleküllere dönüştürürler. Degradasyon reaksiyonları için sistemde oksijenin de bulunması gereklidir (Stafford, Gray ve Kamat, 1997).

4.3. Yarı İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken olarak genellikle metal oksit fotokatalizörler kullanılır. Metal oksit yarı iletkenler, diğer yarı iletkenlere kıyasla daha pozitif valens bandı potansiyellerine sahiptir.

Yarı iletken metal oksitler, h^+_{VB} 'nin tamamıyla pozitif oksidasyon potansiyeline sahiptir ve bütün kimyasal maddeleri oksitleyici özellikleri vardır. Suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucunda $\cdot OH$ 'leri meydana gelir.



Bu reaksiyonlar da yarı iletken suspansiyonlarda aydınlatıldıkları zaman enerji gerçekleştirebilmektedir ve ara ürün olarak $\cdot OH$ 'nin meydana geldiği gözlenmiştir. Ancak bu radikalin çok kısa ömürlü oluşu ve radikalin reaktifliğinin çok yüksek olması nedeniyle metal oksit yarı iletkenin suspansiyonlarında $\cdot OH$ 'nin meydana gelişi ile ilgili deneysel bulgu bulunmamaktadır.

Fotokatalitik Degradasyon Yöntemi için en uygun fotokatalizör TiO_2 'dir. TiO_2 'in uygun olmasının değişik nedenleri vardır. Bunlardan en önemlisi; TiO_2 'in zehirsiz oluşu ve suda çözünmeyişidir (Lu, Linsebigler ve Yates, 1995). TiO_2 'li ortamlarda çok kuvvetli oksitleyici tanecikler oluşur. Oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek için pahalı kimyasal maddelerin kullanımına gerek yoktur. Güneş ışığının UV bileşeni bu reaksiyonları başlatabilir ve hava oksijeni oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için yeterlidir. Yöntemin olumsuz yanı, suda çözünmeyen bir fotokatalizörün kullanılmasıdır. İşlem sonunda yarı iletkeni sudan ayırmak ve her işlem de sisteme yeniden göndermek gerekir (Yalçın, 2005).

4.4. Katıların Elektronik Yapıları

Kuantum mekaniği prensiplerine göre bir atomda elektronların bulunabileceği belirli enerji düzeyleri vardır. Bir kristali oluşturmak üzere aynı cins pek çok sayıda atom biraraya geldiğinde ise, elektronik açıdan birbirlerine etki ederek katı maddenin elektronik enerji düzeylerinin atomdakinden farklı olmasına neden olurlar. Katıların bu farklı elektronik yapısını aydınlatmak üzere üç teori geliştirilmiştir:

1. Serbest Elektron Gazı Teorisi

2. Fermi-Dirac Dağılımı

3. Band Teorisi

Drude ve Lorentz, metallerdeki yüksek kohezyon enerjisi ve yüksek termal iletkenliği ilk teori ile açıklamışlardır. Metaldeki valens elektronları aynen ideal gazlarda olduğu gibi metal kristalinin sabit noktalarında bulunan pozitif iyonlar etrafında serbestçe hareket edebilirler. Böyle bir metal, bir elektrik alan içine konulduğunda elektronlar, elektrik yükünü

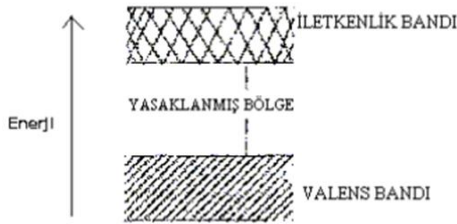
serbestçe taşıyarak bir elektrik akımının oluşumuna neden olurlar (Laidler, Meiser, 1982). Bu teori ile metallerin iletkenliğini açıklayabilmişlerdir. Ancak; ısı kapasitelerini ve manyetik özelliklerini açıklayamamışlardır. Teori aynı zamanda, iletkenlik açısından farklılık gösteren kristallerin elektronik özelliklerini açıklamak bakımından da yetersiz kalmıştır. Bir metaldeki elektronlar gaz molekülleri gibi serbestçe hareket ediyor olsalardı, metal ısıtıldığında elektronların kinetik enerjisinin artması gerekirdi. Bu çelişkili yan, istatistiksel termodinamik prensipleri ile açıklanmıştır (Moore, 1983). Serbest Elektron Gazı Teorisi'nde, elektronlar arası etkileşim, elektronun spin hareketi ve Pauli Prensibi henüz bilinmediği için teoride yer almamıştı ve metalde bulunan tüm elektronların en düşük enerji seviyesinde yer aldığı kabul edilmişti. Gerçekte ise, elektronların spin hareketleri vardır. Spin kuantum sayıları $+1/2$ veya $-1/2$ değerlerini alabilir.

Pauli Prensibine göre, 0 K sıcaklıkta dahi dolu olan enerji düzeylerinin geniş bir dağılımı olması gerekir. Gerçekten, metal kristalinde maksimum enerji düzeyine erişilinceye kadar enerjisi daha düşük olan düzeyler, ikişer elektron ile doludur. Fermi-Dirac Dağılımı'nda bu maksimum enerji düzeyine Fermi Enerjisi denir ve E_F ile sembollenir. Fermi enerjisinin Boltzmann sabitine oranı, E_F/k ise Fermi Temperaturüdür.

Band Teorisi, katıların elektronik yapısını ve iletkenliklerini en iyi şekilde açıklayan teoridir. Bu teoriye göre, bir katı kristalin elektronik yapısı, atomdaki enerji düzeylerinden farklı olarak Enerji Bantları'ndan oluşmuştur (Alberty ve Silbey, 1992; Levine, 1988). Buna göre; bir katı kristal, çok büyük bir molekül olarak düşünülebilir. Bu büyük molekülün, moleküler orbital dalga fonksiyonları, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının doğrusal bir kombinasyonu olarak kabul edilir.

İki atom birbirlerine yaklaştıkça öncelikle birbirlerini çekerler. Aralarında belirli bir denge uzaklığı olduğunda sistemin enerjisi bir minimuma erişir. Sonuçta; meydana gelen molekülde her atom elektronik olarak diğerinden etkilendiği için, atomların enerji düzeyleri izole hallerinden farklı olur. Pauli Prensibine göre her enerji düzeyi en fazla iki elektron bulundurabileceği için meydana gelen moleküldeki elektronlar, oluşan bu iki enerji düzeyini tamamen doldurur. Moleküldeki bu iki enerji düzeyinin ortalama enerjisi izole atomundaki enerji düzeyinin enerjisinden biraz daha düşüktür. Ortalama enerjideki bu azalmaya "Kohezyon Enerjisi" denir. Bu enerji, aynı zamanda sistemin Van der Waals Etkileşim Enerjisidir. Bir katıyı oluşturmak üzere üç atom yan yana gelecek olursa, sonuçta oluşacak sistemde enerjisi birbirine çok yakın olan üç yeni enerji düzeyi oluşur. N atomlu bir sistemde

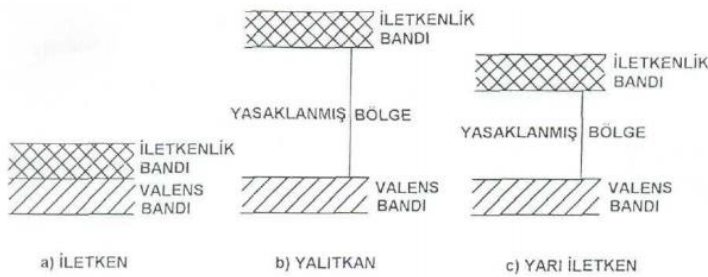
ise, atomdaki 1s enerji düzeyi birbirine çok yakın olarak dizilmiş olan N tane yeni enerji düzeyine ayrılır. Bu yeni enerji düzeyleri topluluğuna "Enerji Bandı" adı verilir. Katıdaki enerji bandları arasındaki yasaklanmış bölgenin genişliği, katıyı oluşturan atomlardaki elektronik enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına bağlıdır. Bu enerji farkı, ne kadar büyük olursa katıdaki enerji bandının genişliği de o kadar büyük olur. Bazı durumlarda özellikle yüksek enerjili bandlar birbirleri ile kısmen veya tamamen çakışırlar ve böylece yasaklanmış bölge ortadan kalkar. Bir katı kristalin makroskobik özelliklerine büyük etkisi olan yüksek enerjili karakteristik bandlar ve yasaklanmış bölgeler Şekil 4.2’de gösterilmiştir (Alberty, Silbey, 1992). Elektronlar ile tamamen dolu olan band "Valens Bandı" olarak isimlendirilir. Bu banddaki elektronlar serbestçe hareket edemezler, çünkü bunlar katı kristaldeki kimyasal bağları oluşturmuşlardır. Boş olan veya kısmen dolu olan en düşük enerjili banda ise "İletkenlik Bandı" denir. Bu banddaki elektronlar, katı içinde sürekli olarak serbestçe hareket edebilirler (Yalçın, 2005).



Şekil 4.2. Bir kristalin karakteristik enerji bandları (Alberty ve Silbey, 1992)

4.5. Katıların Sınıflandırılması

Elektronik yapılarına göre; katılar üç ayrı gruba ayrılırlar. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenler arasındaki farklılıklar, karakteristik enerji bandları yani, valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları ile açıklanabilir (Yalçın, 2005).



Şekil 4.3. Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması

4.5.1. İletkenler

İletkenlerde, valens bandı elektron tarafından tamamiyle doldurulmuştur. Mutlak sıfır noktasında iletkenlik bandı ise tamamen boştur. Şekil 4.3.a'da görüldüğü gibi iletkenlerde bu iki band arasında bir enerji boşluğu yer almaz. Mutlak sıfır noktasından daha yüksek sıcaklıklarda, valens bandındaki elektronlar termal enerji kazanarak iletkenlik bandının alt seviyelerindeki boş olan enerji düzeylerine geçerler. Bu elektronlar iletkenlik bandında serbestçe hareket ederek katıya, elektriksel iletkenlik özelliği kazandırırılar (Yalçın, 2005).

4.5.2. Yalıtkanlar

Bir yalıtkanın elektronik yapısı Şekil 4.3.b'de gösterilmiştir. Yalıtkan olan bu madde de valens bandı elektronlar ile doludur. İletkenlik bandı boş olmakla birlikte iki band arasındaki enerji farkı çok büyüktür. Bu nedenle; valens bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçmeye yetecek kadar enerji kazanamazlar. Sonuç olarak yalıtkanlar, yük taşıyıcılar olmadığından iletkenlik özelliği göstermezler (Yalçın, 2005).

4.5.3. Yarı İletkenler

Elektronik yapısı Şekil 4.3'de gösterilmiş yarı iletkenler, iletkenlikleri fiziksel koşullardaki küçük değişimlerle, büyük değişimler gösteren, ancak normal koşullardaki elektriksel iletkenlikleri zayıf olan kovalent katılardır. Yarı iletkenler 0 K'de valens bandları tamamen dolu, iletkenlik bandları tamamen boş olan kovalent katılardır. Bir miktar ısı enerjisi sayesinde, elektronların valens bandından iletkenlik bandına geçmesi olasıdır. Eğer bu enerji kT mertebesinde olursa bazı elektronların üst düzeye geçme olasılıkları vardır. Sıcaklık arttıkça; iletkenlik elektronlarının sayısı artar. Bu da iletkenliğin artmasına ve direncin azalmasına neden olur. Normal metallerde ise sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Normal olarak iletken bir madde sıcaklık azaldıkça elektrik iletkenliği artar. Çünkü kristal örgüdeki atomların termik titreşimleri azalır ve iletkenlik elektronlarının hareketi engellenmez. Görüldüğü gibi yarı iletkenlerin iletkenlere benzeyen bir enerji bandı yapıları vardır. Valens bandı doludur, iletkenlik bandı boştur (Alberty ve Silbey, 1992). Yarı iletkenler genel olarak: Öz Yarı İletkenler ve Safsızlık Yarı İletkenleri olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Öz yarı iletkenlerde, valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasaklanmış bölge oldukça dar bir enerji aralığına sahiptir. Valens bandında bulunan elektronlar termal enerji kazanarak, kolaylıkla iletkenlik bandına geçerler ve maddenin iletken olmasına neden olurlar. Bu elektronlar, terkettikleri valens bandında boşluklar (h^+) bırakırlar. Sonuç olarak, yarı

iletkende yük taşıyıcı elektron/boşluk (h^+/e^-) çiftleri oluşmuş olur. İki yük taşıyıcının da maddenin iletkenliğine katkısı vardır. Sıcaklık arttıkça yarı iletkenin, elektriksel iletkenliği daha fazla sayıda elektronun iletkenlik bandına geçmesi nedeniyle artar. İletkenlerde ise bunun tam tersi olarak, sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik azalır. Yüksek sıcaklıklarda pozitif iyonların termal titreşimlerinin artması nedeniyle, elektronlar normal hareketinden büyük bir sapma gösterirler. Yarı iletkenler, foto iletkenlik özelliği de gösterirler. Bir yarı iletkene ışık gönderildiğinde; gönderilen ışığın dalga boyu valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkına eşit veya büyük olduğu zaman; termal uyarılmada olduğu gibi elektronlar valens bandından iletkenlik bandına geçerler.

Safsızlık Yarı İletkenlerin valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkı öz yarı iletkenlerden biraz daha büyüktür. Bu maddelere, az miktarda başka maddeler ilave edilerek, yasaklanmış bölgede yeni enerji düzeyleri meydana getirilebilir. Safsızlık yarı iletkenlerinde yük taşıyıcılar, elektronlar veya boşluklardır. Yük taşıyıcının cinsine bağlı olarak safsızlık yarı iletkenleri de n-Tipi ve p-Tipi Yarı İletkenler olarak iki ayrı gruba ayrılırlar.

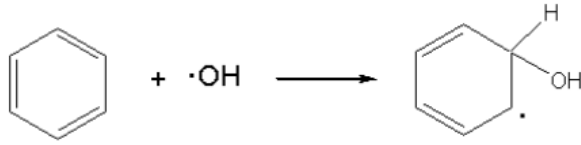
n-tipi yarı iletkenlerde, yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlardır. Bunu gerçekleştirmek için yarı iletkene, valens bandında, yarı iletkenin valens bandında bulunan elektronlardan daha fazla sayıda elektron içeren, farklı bir madde ilave edilir. Bu şekilde ilave ile katının elektronik yapısında, iletkenlik bandının biraz altında, yeni bir safsızlık düzeyi (verici safsızlık) meydana gelir. Elektronlar normal sıcaklıklarda serbestçe hareket edebilecekleri iletkenlik bandına geçebilirler. Sıcaklık arttıkça daha fazla sayıda elektron iletkenlik bandına çıkar ve katının iletkenliği de artar. Çok daha fazla sayıda madde ilave edilecek olursa; safsızlık düzeyi bir band haline gelir ve iletkenlik bandı ile çakışır. Bu durumda madde metalik karakter gösterir. Yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlar olduğu için bunlara n-tipi yarı iletkenler denir.

Yarı iletkene periyodik tablonun üçüncü grup elementleri ilave edilirse; p-tipi bir yarı iletken meydana gelir. Atomunun bir elektronu eksik olduğu için "alıcı safsızlık" olarak isimlendirilir. Kristalin valens bandında bir boşluk oluşur. Bu boşluk kristal içinde birbiri ardısıra elektronlar ile dolar ve her seferinde yeni bir boşluk oluşturur. Sonuçta valens bandındaki elektronlar termal olarak uyarıldıklarında bu safsızlık düzeyine çıkabilirler. Bandda bulunan boşluklar pozitif elektrik yüküne sahiptir ve bunlar elektrik yükünü bir noktadan diğerine taşıyabilir. Yük taşıyıcılar, pozitif yüklü boşluklar olduğu için, bu tip yarı iletkenlere p-tipi yarı iletkenler denir (Yalçın, 2005).

4.5.3.1. Sıvı Fazdaki Yarı İletkenler

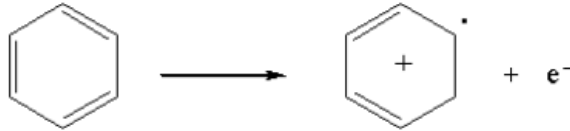
Bir yarı iletken, redoks çifti içeren sıvı haldeki bir elektrolitik çözeltiye daldırıldığında; iki fazın elektron ilgilerinin farklı olması nedeniyle, yarı iletkenin enerji bandlarında bir değişim gerçekleşir. Bu değişim, yarı iletken içinde meydana gelen elektron/boşluk çiftlerinin yarı iletken yüzeyinde kimyasal değişimleri meydana getirebilmeleri için gerekli olan ayrımlarına neden olur (Yalçın, 2005).

Sulu TiO₂ suspansiyonlarında, aromatik maddelerin degradasyonuna ilişkin literatürde önerilen iki mekanizma bulunmaktadır. Bunlardan birinde aromatik halka doğrudan partikül yüzeyinde oluşmuş olan hidroksil radikalleri ile reaksiyona girer (Matthews ve Mcevoy, 1992; Das, Munerr ve Gopidas, 1992; Wei ve Wan, 1992).



(4.4.)

Diğerinde ise önce TiO₂e bir elektron transferi gerçekleşir daha sonra oluşan radikale su etki ederek bir proton dışarılanır (Draper ve Fox, 1990; Lu, Linsebigler ve Yates, 1995; Cermenati, Pichat, Guillard ve Albini, 1997).



(4.5.)

İki mekanizmada da sonuçta hidroksisikloheksadienil tipli bir radikal oluşur. Bu radikalın daha sonra birbirini takibeden hidroksillenme reaksiyonları ile aromatik madde tümü ile degrade olur.

4.6. Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

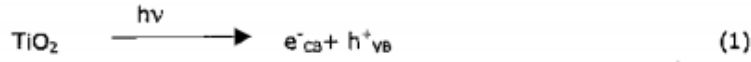
Fotokatalitik degradasyon işlemlerinde, gerek yarı iletken yüzeyinde ve gerekse çözeltide meydana gelen kimyasal reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. Bu reaksiyonlar üç gruba ayrılabilir. Birinci grup, aktif taneciklerin oluştuğu reaksiyonlardan meydana gelir. İkinci grup organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları, üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını

içermektedir (Sclafani, Palmisano ve Davi, 1991; Al-Sayyed, D'Oliveria ve Pichat 1991; Kormann, Bahnemann ve Hoffmann, 1991).

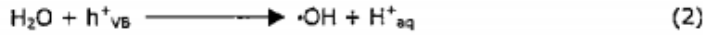
Çizelge 4.1. Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

I. Aktif Taneciklerin Üretimi;

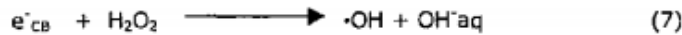
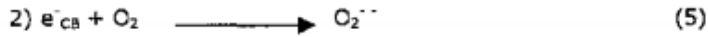
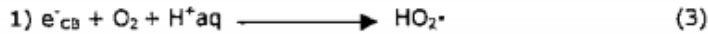
a) Elektron/ Boşluk Çifti oluşumu



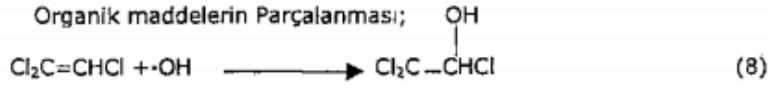
b) Boşluklar Yardımıyla Oksitlenme Reaksiyonları



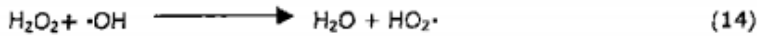
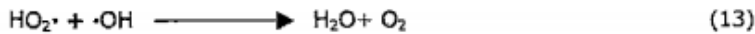
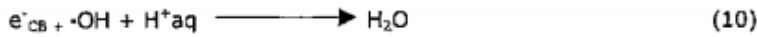
c) Elektron Yardımıyla Redüklenme Reaksiyonları



II. Organik maddelerin Parçalanması;



III. Radikal Reaksiyonları



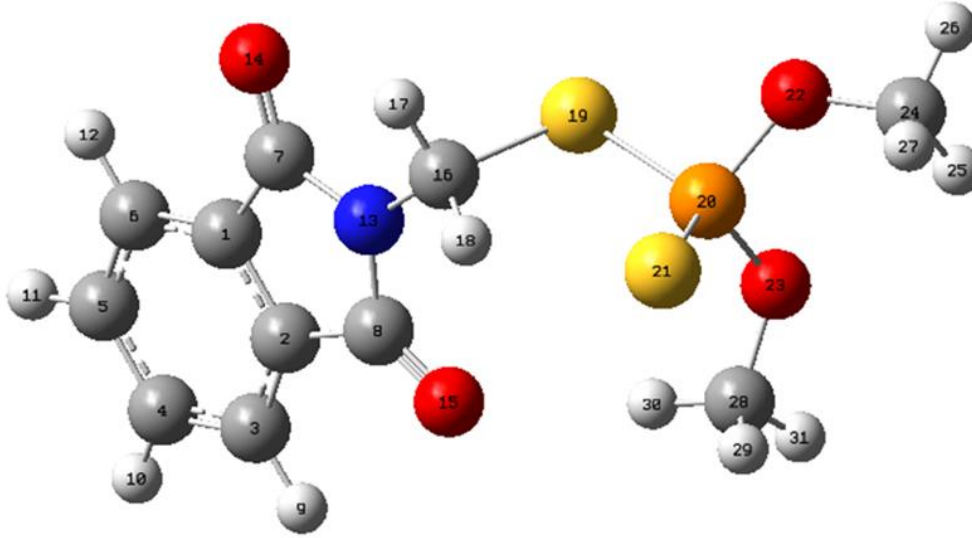
Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi birinci aşamada gerçekleşen reaksiyonlar yarı iletken yüzeyinde ışık etkisi ile meydana gelmiş olan elektron ve boşlukları aktif taneciklere dönüştürme reaksiyonlarını içermektedir. Birincil aşaması; yarı iletken partikülü yüzeyinde e-/h+ çiftleri oluşturmak üzere bir foton absorpsiyonudur. İletkenlik bandındaki elektronlar, H⁺, O₂ veya H₂O₂ ile reaksiyona girer (Kormann, Bahnemann ve Hoffmann, 1988). İkinci grupta yer alan reaksiyonlar organik bileşiğin esas olarak CO₂ ve H₂O'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. Organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek bir aktif hidroksil radikali oluşturur.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Hesapsal Sonuçlar

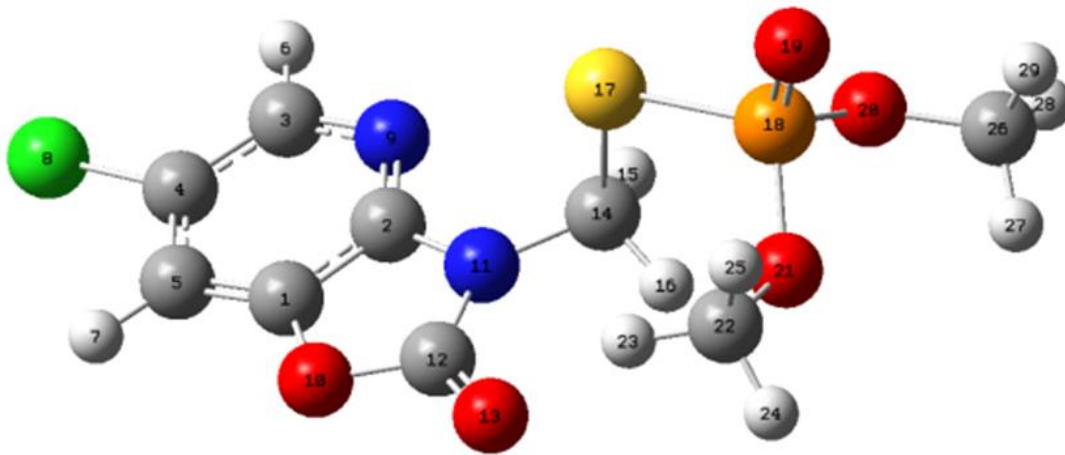
Bu bölümde, sırası ile OP1, OP2, OP3, OP4, CB1, CB2 ve CB3 moleküllerinin, DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapıları Şekil 5.1-5.7'de gösterilmektedir.

5.1.1. OP1



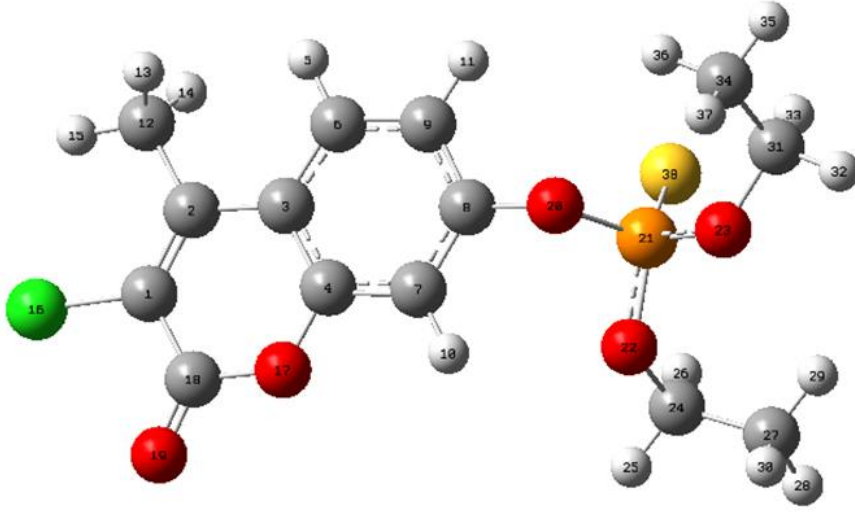
Şekil 5.1. OP1 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı

5.1.2. OP2



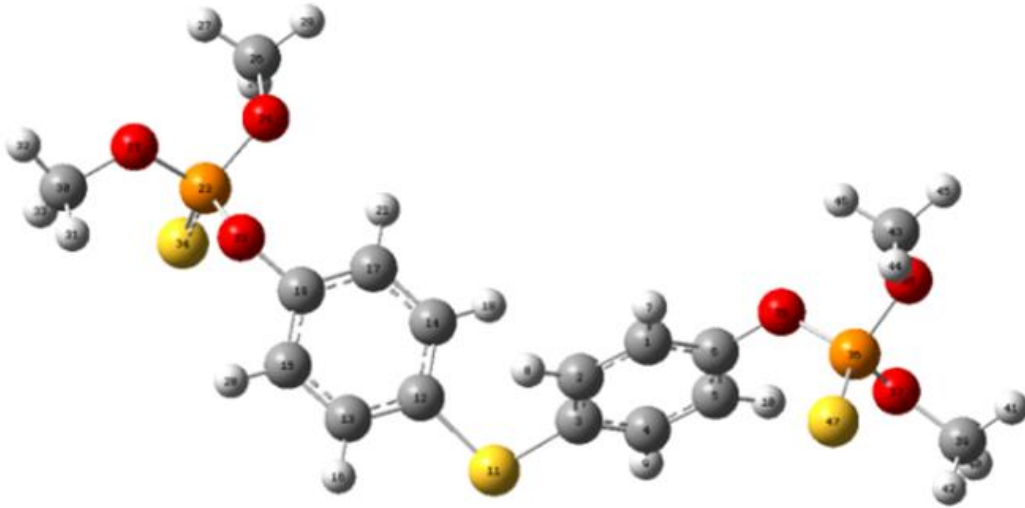
Şekil 5.2. OP2 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı

5.1.3. OP3



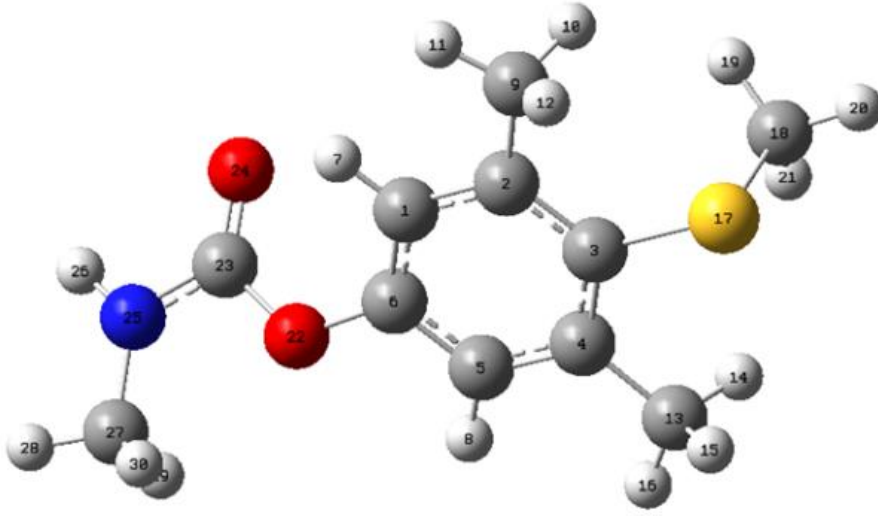
Şekil 5.3. OP3 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı

5.1.4. OP4



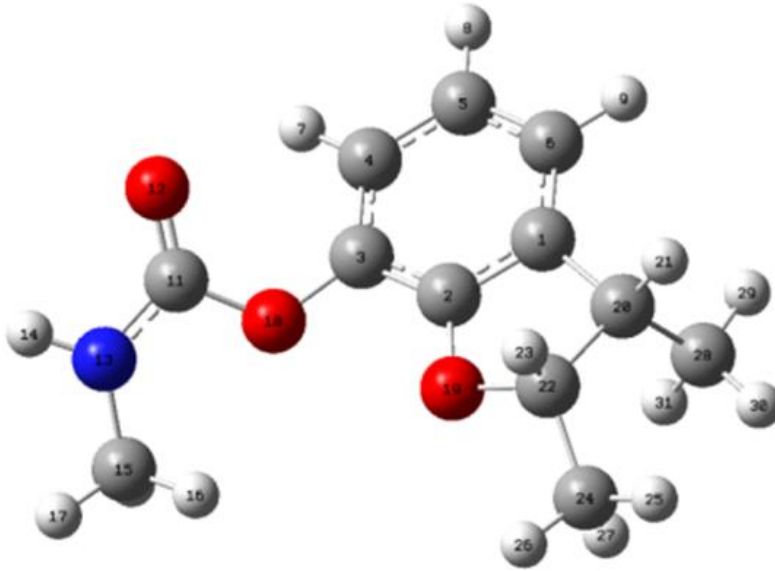
Şekil 5.4. OP4 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı

5.1.5. CB1



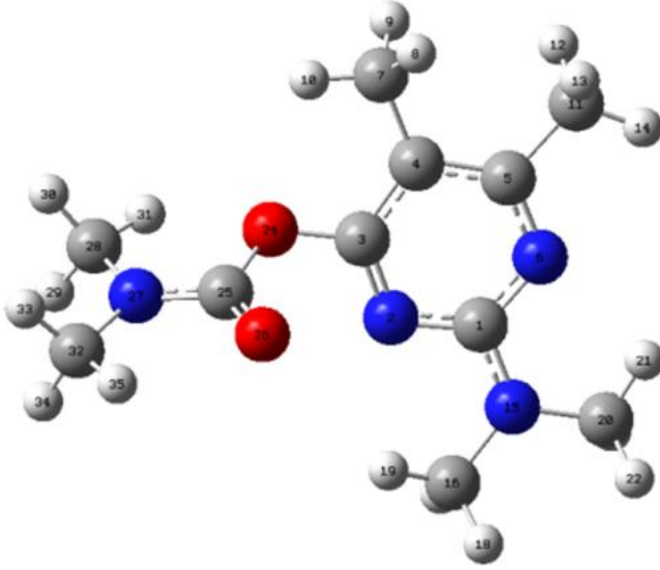
Şekil 5.5. CB1 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı

5.1.6. CB2



Şekil 5.6. CB2 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı

5.1.7. CB3



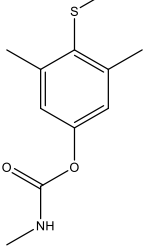
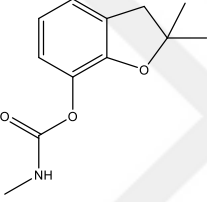
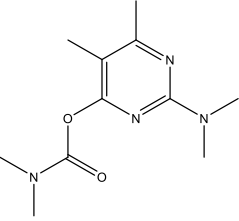
Şekil 5.7. CB3 molekülünün DFT yöntemi ile optimize edilmiş geometrik yapısı

5.2. Çalışılan Moleküllerin Gaz ve Su Fazlarındaki Enerji Değerleri, Mulliken Yükleri, Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılı

Çizelge 5.1. Organofosfatların gaz ve su fazına ait enerji değerleri ve gaz fazındaki mulliken yükleri

ORGONOFOSFATLAR	Gaz Fazı (kcal/mol)	Su Fazı (kcal/mol)	Mulliken Yükleri
(OP1)	$\Delta E = -1.204.575,890$ $\Delta H = -1.204.575,297$ $\Delta G = -1.204.619,979$	-1.204.584,568 -1.204.583,976 -1.204.630,073	C ₃ -0,009525 C ₆ -0,006066 N ₁₃ -0,511680 O ₁₄ -0,466116 O ₁₅ -0,476781 S ₁₉ 0,001346 P ₂₀ 0,752968 S ₂₁ -0,357536 O ₂₂ -0,497179 O ₂₃ -0,504260
(OP2)	-1.276.474,519 -1.276.473,927 -1.276.518,746	-1.276.484,148 -1.276.483,556 -1.276.529,022	C ₄ -0,107735 Cl ₈ 0,007169 N ₉ -0,500297 O ₁₀ -0,517552 N ₁₁ -0,528995 O ₁₃ -0,474396 S ₁₇ -0,035208 P ₁₈ 1,048438 O ₁₉ -0,531325 O ₂₀ -0,523563 O ₂₁ -0,536421
(OP3)	-1.329.539,807 -1.329.539,214 -1.329.589,227	-1.329.549,935 -1.329.549,343 -1.329.599,736	C ₁ -0,270188 C ₆ -0,069346 C ₇ -0,019890 Cl ₁₆ 0,029138 O ₁₇ -0,513584 O ₁₉ -0,440467 O ₂₀ -0,585889 P ₂₁ 0,984021 O ₂₂ -0,507216 O ₂₃ -0,496142 S ₃₈ -0,400369
(OP4)	-1.851.213,200 -1.851.212,608 -1.851.276,348	-1.851.225,391 -1.851.224,798 -1.851.288,619	C ₃ -0,090286 C ₄ -0,010696 S ₁₁ 0,138162 C ₁₂ -0,085679 O ₂₂ -0,574560 P ₂₃ 0,963722 O ₂₄ -0,498226 O ₂₅ -0,489537 S ₃₄ -0,384215 O ₃₅ -0,576731 P ₃₆ 0,965656 O ₃₇ -0,495995 O ₃₈ -0,486883 S ₄₇ -0,394349

Çizelge 5.2. Karbamatların gaz ve su fazına ait enerji değerleri ve gaz fazındaki mulliken yükleri

KARBAMATLAR	Gaz Fazı (kcal/mol)	Su Fazı (kcal/mol)	Mulliken Yükleri
(CB1) 	$\Delta E = -647.184,466$ $\Delta H = -647.183,873$ $\Delta G = -647.224,456$	-647.190,007 -1031,362761 -647.230,327	C ₁ -0,039797 C ₃ -0,219924 C ₅ -0,094037 C ₉ -0,024171 C ₁₃ -0,027369 S ₁₇ 0,083516 C ₁₈ -0,038453 O₂₂ -0,548572 O₂₄ -0,502508 N₂₅ -0,264827
(CB2) 	-468.420,172 -468.419,580 -468.457,636	-468.428,602 -468.428,009 -468.466,117	C ₅ -0,024162 C ₆ -0,073927 O₁₀ -0,544171 O₁₂ -0,505821 N ₁₃ -0,271206 O₁₉ -0,547388 C ₂₀ -0,041030
(CB3) 	-501.498,960 -501.498,368 -501.543,128	-501.505,839 -501.505,246 -501.549,600	N₂ -0,535937 N₆ -0,554374 C ₇ -0,049043 C ₁₁ -0,022083 N₁₅ -0,458202 O₂₄ -0,556967 O₂₆ -0,498924 N₂₇ -0,429503

Çizelge 5.3. Organofosfatlarda bulunan atomlara ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

	Bağ Uzunluğu	(Å)	Bağ Açısı	(°)
OP1	O ₂₂ -C ₂₄	1,44291	C ₂₄ O ₂₂ P ₂₀	119,67251
	O ₂₃ -C ₂₉	1,44322	O ₂₂ P ₂₀ S ₁₉	95,84725
	P ₂₀ -O ₂₃	1,62316	O ₂₃ P ₂₀ S ₂₁	115,24231
	P ₂₀ -S ₁₉	2,12454	S ₁₉ P ₂₀ S ₂₁	117,55240
	C ₁₆ -S ₁₉	1,86489	O ₂₃ P ₂₀ S ₁₉	107,49501
	C ₁₆ -N ₁₃	1,43704	P ₂₀ S ₁₉ C ₁₆	102,77144
			P ₂₀ C ₁₆ N ₁₃	112,40431
OP2	O ₂₀ -C ₂₆	1,44569	C ₂₅ O ₂₀ P ₁₈	118,59736
	O ₂₀ -P ₁₈	1,61186	O ₂₀ P ₁₈ O ₂₁	99,44751
	O ₂₁ -P ₁₈	1,61665	P ₁₈ O ₂₁ C ₂₂	119,67896
	S ₁₇ -P ₁₈	2,10137	S ₁₇ P ₁₈ O ₂₁	107,77915
	S ₁₇ -C ₁₄	1,86825	C ₁₄ S ₁₇ P ₁₈	100,93849
	N ₁₁ -C ₁₄	1,43993	N ₁₁ C ₁₄ S ₁₇	111,14930
	OP3	Cl₁₆-C₁	1,74557	O ₂₂ C ₂₄ C ₂₇
C ₁₂ -C ₂		1,50422	O ₂₃ C ₃₁ C ₃₄	111,64910
O ₂₀ -C ₈		1,38960	O ₂₂ P ₂₁ S ₃₈	117,86055
O₂₀-P₂₁		1,63745	O ₂₃ P ₂₁ S ₃₈	117,57544
S₃₈-P₂₁		1,93952	O ₂₀ P ₂₁ O ₂₂	99,98248
O₂₃-P₂₁		1,60469	O ₂₀ P ₂₁ O ₂₃	99,81860
O₂₂-P₂₁		1,60503	C ₈ O ₂₀ P ₂₁	122,55848
O ₂₂ -C ₂₄		1,45472	O ₂₀ P ₂₁ S ₃₈	116,43632
C ₂₄ -C ₂₇		1,51907		
O ₂₃ -C ₃₁		1,45341		
C ₃₁ -C ₃₄		1,51927		
OP4	O ₃₇ -C ₃₉	1,44123	C ₄₃ O ₃₈ P ₃₆	120,76411
	O ₃₈ -C ₄₃	1,43965	C ₃₉ O ₃₇ P ₃₆	120,56106
	O ₃₈ -P ₃₆	1,61018	C ₆ O ₃₅ P ₃₆	123,21190
	O ₃₇ -P ₃₆	1,60977	O ₃₅ P ₃₆ S ₄₇	117,32956
	S₄₇-P₃₆	1,93700	S ₄₇ P ₃₆ O ₃₈	117,40393
	O ₃₅ -P ₃₆	1,62704	C ₃₀ O ₂₅ P ₂₃	120,79832
	O ₆ -O ₃₅	1,39693	C ₂₆ O ₂₄ P ₂₃	120,28954
	S ₁₁ -C ₃	1,79378	O ₂₄ P ₂₃ O ₂₂	100,46100
	S ₁₁ -C ₁₂	1,79393	S ₃₄ P ₂₃ O ₂₂	117,52168
	O ₂₅ -C ₃₀	1,43951	P ₂₃ O ₂₂ C ₁₉	124,60188
	O ₂₄ -C ₂₅	1,44147	C ₁₂ S ₁₁ C ₃	103,30950
	O ₂₄ -P ₂₃	1,61068		
	O ₂₅ -P ₂₃	1,61038		
	S₃₄-P₂₃	1,93616		
	O ₂₂ -P ₂₃	1,62655		
	O ₂₂ -C ₁₉	1,39522		

Çizelge 5.4. Karbamatlarda bulunan atomlara ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

	Bağ Uzunluğu	(Å)	Bağ Açısı	(°)
CB1	N ₂₅ -C ₂₇	1,45499	C ₂₇ N ₂₅ C ₂₃	126,20337
	N ₂₅ -C ₂₃	1,36217	N ₂₅ C ₂₃ O ₂₂	109,57643
	O ₂₂ -C ₂₃	1,37696	C ₂₃ O ₂₂ C ₆	120,62380
	O ₂₂ -C ₆	1,39141	C ₁₈ S ₁₇ C ₃	101,01669
	S₁₇-C₁₈	1,83693	S ₁₇ C ₃ C ₄	119,64032
	S₁₇-C₃	1,80236	C₃C₄C₁₃	122,31470
	C ₄ -C ₁₃	1,51156	C ₅ C ₄ C ₁₃	118,94762
CB2	N₁₃-C₁₅	1,45464	C₁₅N₁₃C₁₁	126,26617
	N ₁₃ -C ₁₁	1,36116	N ₁₃ C ₁₁ O ₁₀	109,50848
	O ₁₀ -C ₁₁	1,37639	C ₁₁ O ₁₀ C ₃	119,94145
	O ₁₀ -C ₃	1,38867	C ₁ C ₂₀ C ₂₈	111,71001
	C₂₂-C₂₄	1,51697	O ₁₉ C ₂₂ C ₂₄	108,41780
	C₂₀-C₂₈	1,53876	C ₂₀ C ₂₂ C ₂₄	118,30637
	O₁₉-C₂₂	1,46116	C ₂₂ C ₂₀ C ₂₈	115,53466
CB3	N₂₇-C₂₈	1,45428	C ₂₀ N ₁₅ C ₁	121,76976
	N₂₇-C₃₂	1,45430	C ₁ N ₁₅ C ₁₆	121,43061
	N ₂₇ -C ₂₅	1,36415	C ₂₀ N ₁₅ C ₁₆	116,28654
	O ₂₆ -C ₂₅	1,21252	C ₂₅ N ₂₇ C ₂₈	124,91824
	O ₂₄ -C ₂₅	1,38970	C ₃₂ N ₂₇ C ₂₈	116,57136
	O ₂₄ -C ₃	1,38378	C ₃₂ N ₂₇ C ₂₈	116,57136
	N₁₅-C₂₀	1,45156	N ₂₇ C ₂₅ O ₂₄	110,73159
	N₁₅-C₁₆	1,45190	O₂₄C₂₅O₂₆	123,22908
	N ₁₅ -C ₁	1,37002	N₂₇C₂₅O₂₆	125,97465
	C₅-C₁₁	1,50775	C ₂₅ O ₂₄ C ₃	117,96189
C₄-C₇	1,50604			

5.3. Temel Düzeydeki Parçalanma Yolları

Bu bölümde, çalışılan tüm moleküller için temel düzeydeki parçalanma yolları gösterilmiştir. Her bir fragman için ΔE , ΔH , ΔG enerji değerleri; molekül içindeki atomlara ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve Mulliken Yükleri incelenmiş ve parçalanma mekanizması belirlenmiştir.

5.3.1. OP1

OP1 molekülünün, Çizelge 5.1'deki Mulliken Yükleri incelendiğinde elektronegatif atomlar N₁₃, O₂₃, O₂₂, O₁₅, O₁₄, S₂₁ sırasıyla -0,511680; -0,504260; -0,497179; -0,476781; -0,466116; -0,357536 değerlerini almıştır. Bu atomlardan O₁₄ ve O₁₅, Şekil 5.1'de görüldüğü gibi C₇ ve C₈ atomları ile çift bağ yapmaktadır. Kararlı olduklarından bu bağların kopması beklenmez.

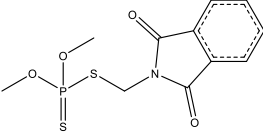
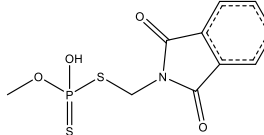
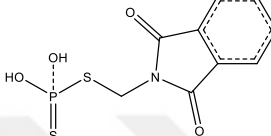
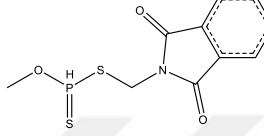
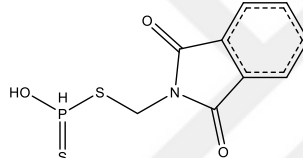
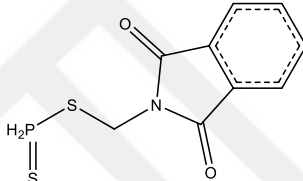
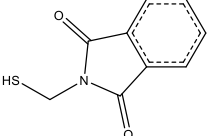
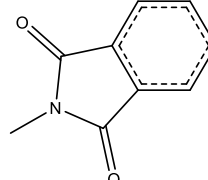
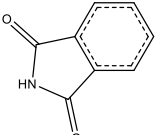
O₂₃, O₂₂ atomları ikinci ve üçüncü sıradaki elektronegatif atomlardır. Çizelge 5.3'de O₂₂-C₂₄ ve O₂₃-C₂₈'in bağ uzunlukları sırasıyla 1,44291 Å⁰; 1,44322 Å⁰; P₂₀O₂₂C₂₄'ün bağ açısı 119,67251⁰'dir ve P₂₀O₂₃C₂₈'in bağ açısı 121,09768⁰'lik bağ açısı ile üçüncü en geniş bağ açısıdır. C₂₄ ve C₂₈ atomlarının bulunduğu metil gruplarının kopması beklenmektedir. Ayrıca metil grupları parçalanma yollarının ilk aşaması için dikkat çekmektedir.

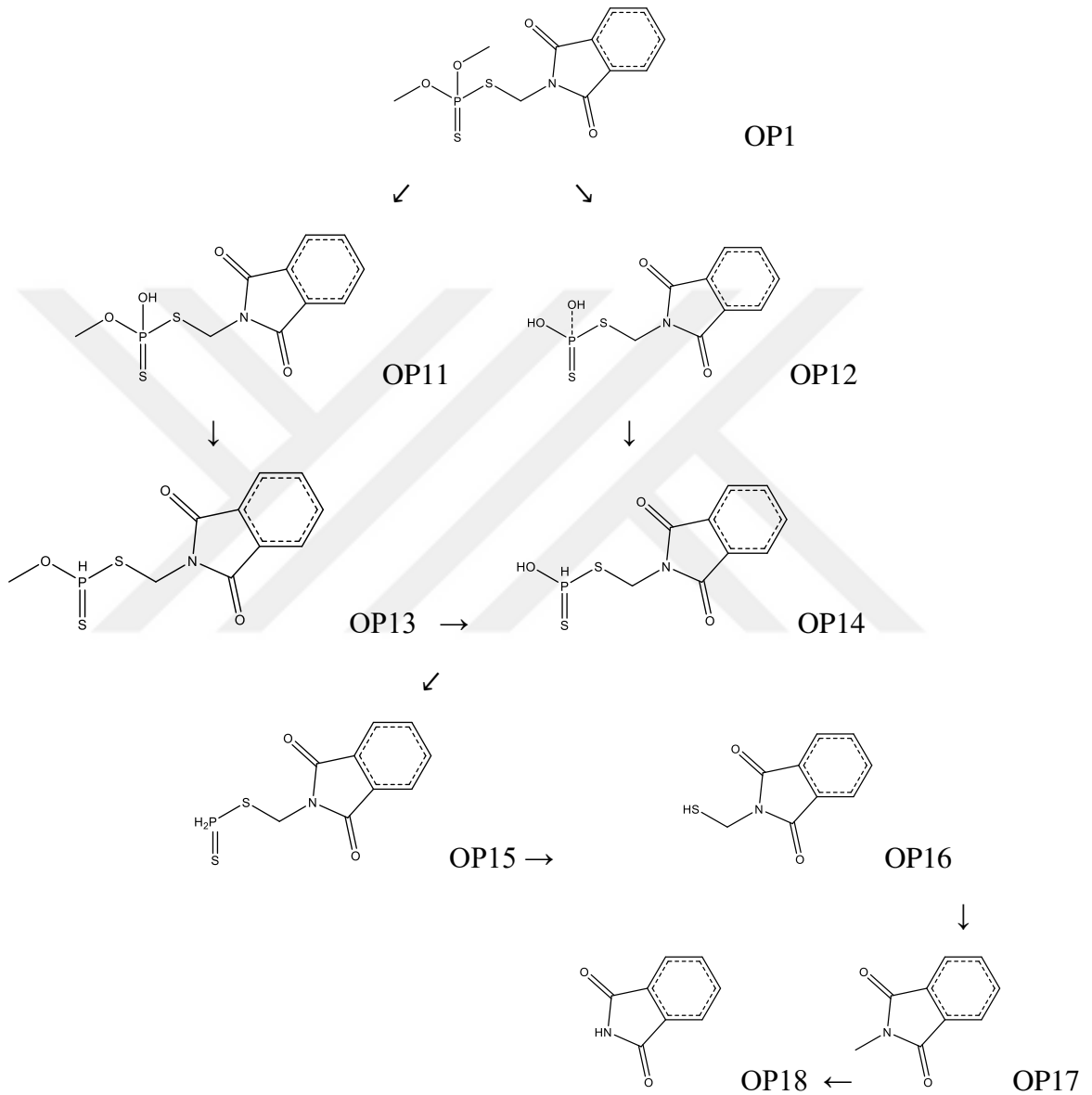
N₁₃, en elektronegatif atomdur. Bu atomun çevrelediği alana bakıldığında: Çizelge 5.3'de N₁₃-C₁₆, 1,43704 Å⁰ bağ uzunluğu nedeniyle, N atomu en elektronegatif atom olmasına rağmen, bu bağ uzunluğundan daha uzun bağlar olması dolayısıyla burada bir bağ kırılması olacaksa diğer bağlardan sonra olacağı öngörülmektedir. Çizelge 5.3'de C₈N₁₃C₁₆ ve C₇N₁₃C₁₆ bağ açıları sırasıyla 124,83102⁰, 123,05086⁰ ile en geniş bağ açılarına sahip olmaları bile durumu değiştirmeyecektir.

Çizelge 5.3'de P₂₉, S₁₉, S₂₁ atomlarının yapmış oldukları bağların uzunlukları en uzun üç bağıdır. Çizelge 5.1'de S₂₁ elektronegativitesi en düşük atomdur. Bir bağ kopması olacaksa bile üçüncü adımlarda olması öngörülmektedir.

Çizelge 5.5'te fragmanlar için gaz fazında enerji değerleri incelenmiştir. En düşük enerji düzeyli yani en istemli fragmandan başlayarak Şekil 5.8'deki OP1 için degradasyon yolu, hem yukarıdaki öngörülere dayanılarak, hem de her fragmanın Çizelge 5.5 enerji değerleri incelenerek belirlenmiştir.

Çizelge 5.5. OP1 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri

Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)	Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)
 <p>OP1</p>	$\Delta E = -1.204.575,890$ $\Delta H = -1.204.575,297$ $\Delta G = -1.204.619,979$	 <p>OP11</p>	$-1.179.928,733$ $-1.179.928,141$ $-1.179.971,732$
 <p>OP12</p>	$-1.155.290,148$ $-1.155.289,556$ $-1.155.328,230$	 <p>OP13</p>	$-1.132.713,373$ $-1.132.712,780$ $-1.132.753,264$
 <p>OP14</p>	$-1.108.069,620$ $-1.108.069,028$ $-1.108.106,729$	 <p>OP15</p>	$-1.060.850,034$ $-1.060.849,441$ $-1.060.886,944$
 <p>OP16</p>	$-596.407,784$ $-596.407,191$ $-596.438,267$	 <p>OP17</p>	$-346.545,368$ $-346.544,775$ $-346.572,369$
 <p>OP18</p>	$-321.892,733$ $-321.892,140$ $-321.918,274$		



Şekil 5.8. OP1 molekülünün degradasyon mekanizması

5.3.2. OP2

OP2 molekülünün, Çizelge 5.1'deki Mulliken Yükleri incelendiğinde elektronegatif atomlar O₂₁, O₁₉, N₁₁, O₂₀, O₁₀, N₉, O₁₃, S₁₇ sırasıyla -0,536421; -0,531325; -0,528995; -0,523563; -0,517552; -0,500297; -0,474396; -0,035208 değerlerini almıştır. Bu atomlardan O₁₉ ve O₁₃ Şekil 5.2'de görüldüğü gibi P₁₈ ve C₁₂ atomları ile çift bağ yapmaktadır. Kararlı olduklarından bu bağların kopması beklenmez.

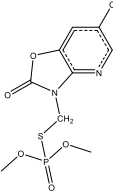
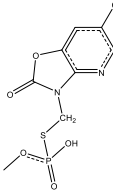
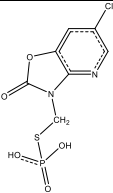
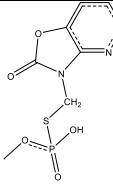
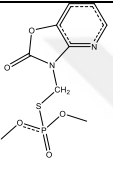
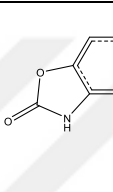
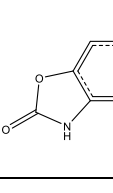
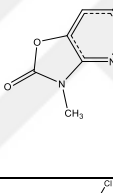
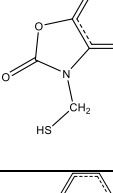
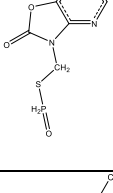
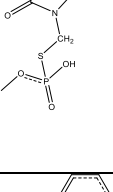
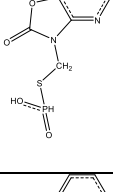
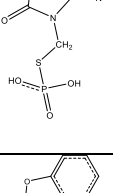
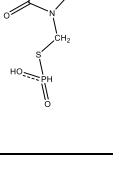
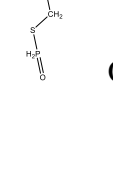
O₂₀, O₂₁ atomları dördüncü ve birinci sıradaki elektronegatif atomlardır. Çizelge 5.3'de O₂₀-C₂₆ ve O₂₁-C₂₂ bağ uzunlukları sırasıyla 1,44823 A⁰; 1,44569 A⁰'dur. Yine aynı çizelgede P₁₈O₂₀C₂₆'nın bağ açısı 118,59736⁰ ve P₁₈O₂₁C₂₂'nin bağ açısı da 119,67896⁰ ile altıncı ve üçüncü geniş bağ açılarıdır. Bu bilgiler doğrultusunda C₂₆ ve C₂₂ atomlarının bulunduğu metil gruplarının kopması beklenmektedir. Metil gruplarının parçalanma yollarının ilk aşaması mı olduğu fragmanların enerji değerlerine bakılarak karar verilecektir.

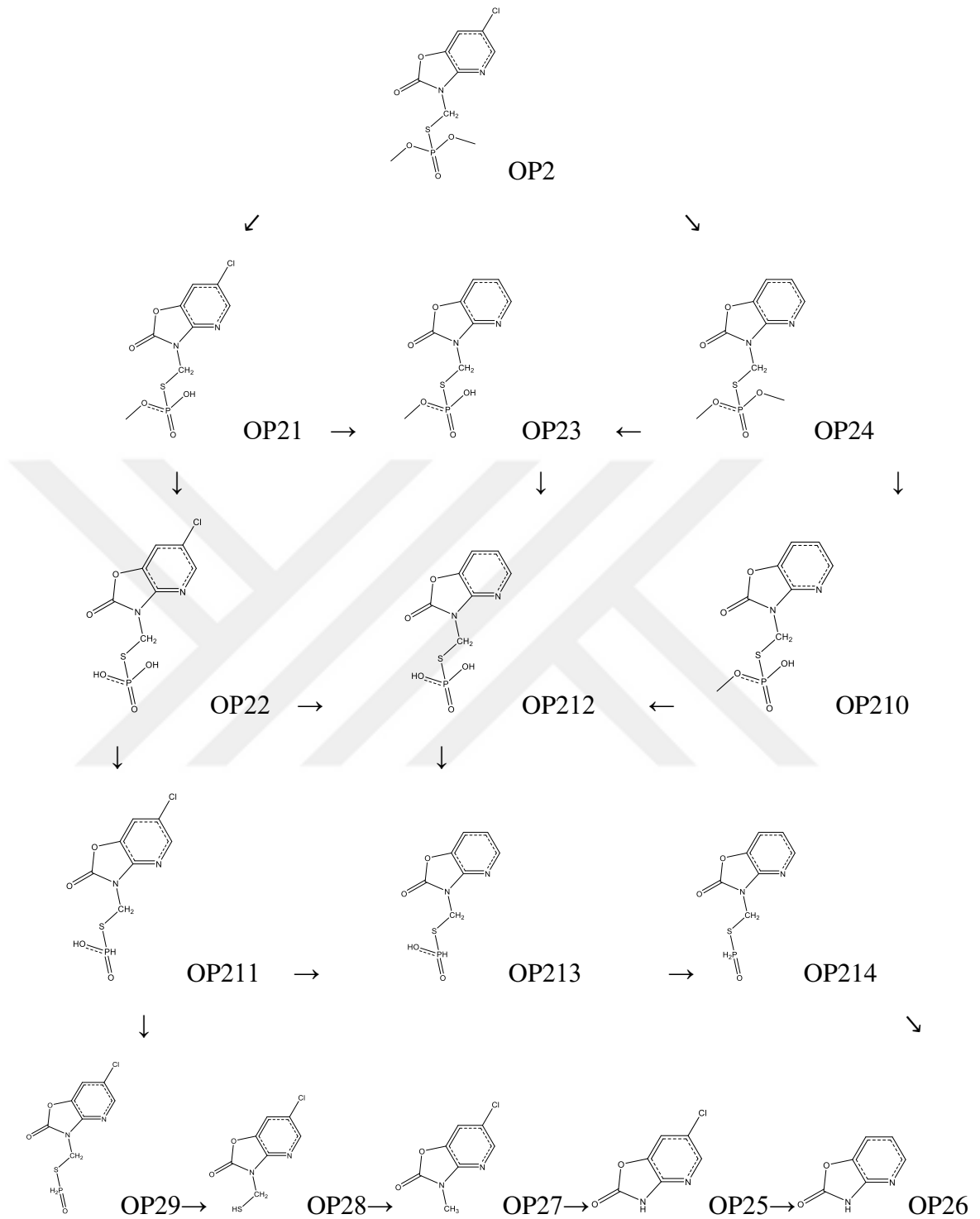
N₁₁, üçüncü sıradaki elektronegatif atomdur. Bu atomun çevrelediği alana bakıldığında: Çizelge 5.3'de N₁₁-C₁₄ 1,43993 A⁰ bağ uzunluğuna sahiptir bu bağ uzunluğundan daha uzun bağlar olması dolayısıyla burada bir bağ kırılması olacaksa diğer bağlardan sonra olacağı öngörülmektedir. Etil grubunun, metil gruplarından daha sonra ayrılacağı öngörülmektedir. Moleküldeki en geniş bağ açısı Çizelge 5.3'de C₂N₁₁C₁₄'e ait 126,85475⁰'lik açıdır. C₁₂N₁₁C₁₄'e ait 123,73444⁰ açı da ikinci en geniş bağ açısidir. Bunlar da etil grubunun ayrılacağına habercisidir.

Çizelge 5.3'deki S₁₇-P₁₈ ve S₁₇-C₁₄ bağ uzunlukları sırasıyla 2,10137 A⁰; 1,86825 A⁰ ile moleküldeki en uzun bağ uzunluklarıdır. S'ün yapmış olduğu bağ kırıldığında molekülden fosfat ayrılacaktır. S₁₇'nin en düşük elektronegatif atom olması bunun parçalanma adımlarının sonlarına doğru gerçekleşeceğinin habercisidir. Çizelge 5.3'de Cl atomunun yapmış olduğu iki bağ açısı C₁₈C₄C₅ ve C₁₈C₄C₃ sırasıyla 119,29234⁰; 119,36917⁰ beşinci ve dördüncü geniş bağ açılarıdır. Yine aynı çizelgede C₁₈-C₄'ün bağ açısı 1,75094 A⁰'dur. Molekülün, Cl atomunun kopmuş şekilde olan fragmanı da incelenmelidir.

Çizelge 5.6'da, fragmanlar için gaz fazında enerji değerleri incelenmiştir. En düşük enerji düzeyli yani en istemli fragmandan başlayarak Şekil 5.9'daki, OP2 için degradasyon yolu hem yukarıdaki öngörülere dayanılarak, hem de her fragmanın Çizelge 5.6 enerji değerleri incelenerek belirlenmiştir.

Çizelge 5.6. OP2 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri

Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)	Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)
 OP2	$\Delta E = -1.276.474,519$ $\Delta H = -1.276.473,927$ $\Delta G = -1.276.518,746$	 OP21	-1.251.829,351 -1.251.828,758 -1.251828,758
 OP22	-1.252.288,284 -1.252.287,691 -1.252.325,969	 OP23	-963.425,967 -963.425,374 -963.464,772
 OP24	-988.081,157 -988.080,564 -988.123,768	 OP25	-596.452,829 -596.452,236 -596.478,917
 OP26	-308.049,323 -308.048,730 -308.073,243	 OP27	-621.105,140 -621.104,548 -621.134,006
 OP28	-870.967,493 -870.966,900 -870.998,630	 OP29	-1.132.742,293 -1.132.741,700 -1.132.777,662
 OP210	-963.441,125 -963.440,532 -963.477,748	 OP211	-1.204.609,012 -1.204.608,420 -1.204.648,722
 OP212	-938.785,100 -938.784,508 -938.820,472	 OP213	-891.565,651 -891.565,058 -891.599,512
 OP214	-844.339,253 -844.338,661 -844.372,455		



Şekil 5.9. OP2 molekülünün degradasyon mekanizması

5.3.3. OP3

OP3 molekülünün, Çizelge 5.1'deki Mulliken Yükleri incelendiğinde elektronegatif atomlar O₂₀, O₁₇, O₂₂, O₂₃, O₁₉, S₃₈ sırasıyla: -0,585889; -0,513584; -0,507216; -0,496142; -0,440467; -0,400369 değerlerini almıştır. Bu atomlardan O₁₉ Şekil 5.3'de görüldüğü gibi C₁₈ ile çift bağ yapmaktadır. Bu bağ kararlı olduğundan kopması beklenmez. O₁₇'de kapalı halka içinde olduğundan aynı durum söz konusudur.

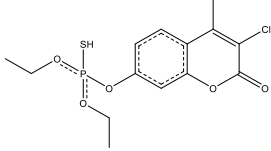
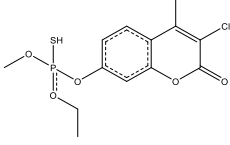
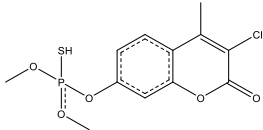
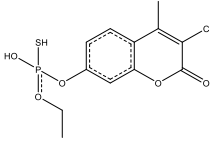
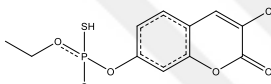
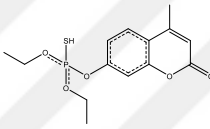
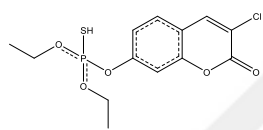
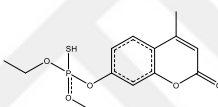
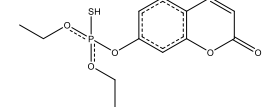
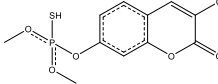
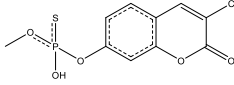
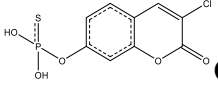
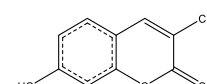
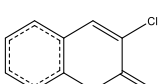
O₂₂, O₂₃ atomları üçüncü ve dördüncü sıradaki elektronegatif atomlardır. Çizelge 5.3'de O₂₂-C₂₄ ve O₂₃-C₃₁ bağ uzunlukları sırasıyla 1,45472 Å⁰; 1,45341 Å⁰'dur. Yine aynı çizelgede P₂₁O₂₂C₂₄ ve P₂₁O₂₃C₃₁ 122,99886⁰; 123,29292⁰ ile moleküldeki en geniş iki bağ açılarıdır. Bu bilgiler doğrultusunda C₂₄ ve C₃₁ atomlarının bulunduğu etil gruplarının kopması beklenmektedir. Etil (ya da ilk önce metil) gruplarının parçalanma yollarının ilk aşaması olduğu Çizelge 5.7'deki fragmanların enerji değerlerine bakılarak da anlaşılabilir.

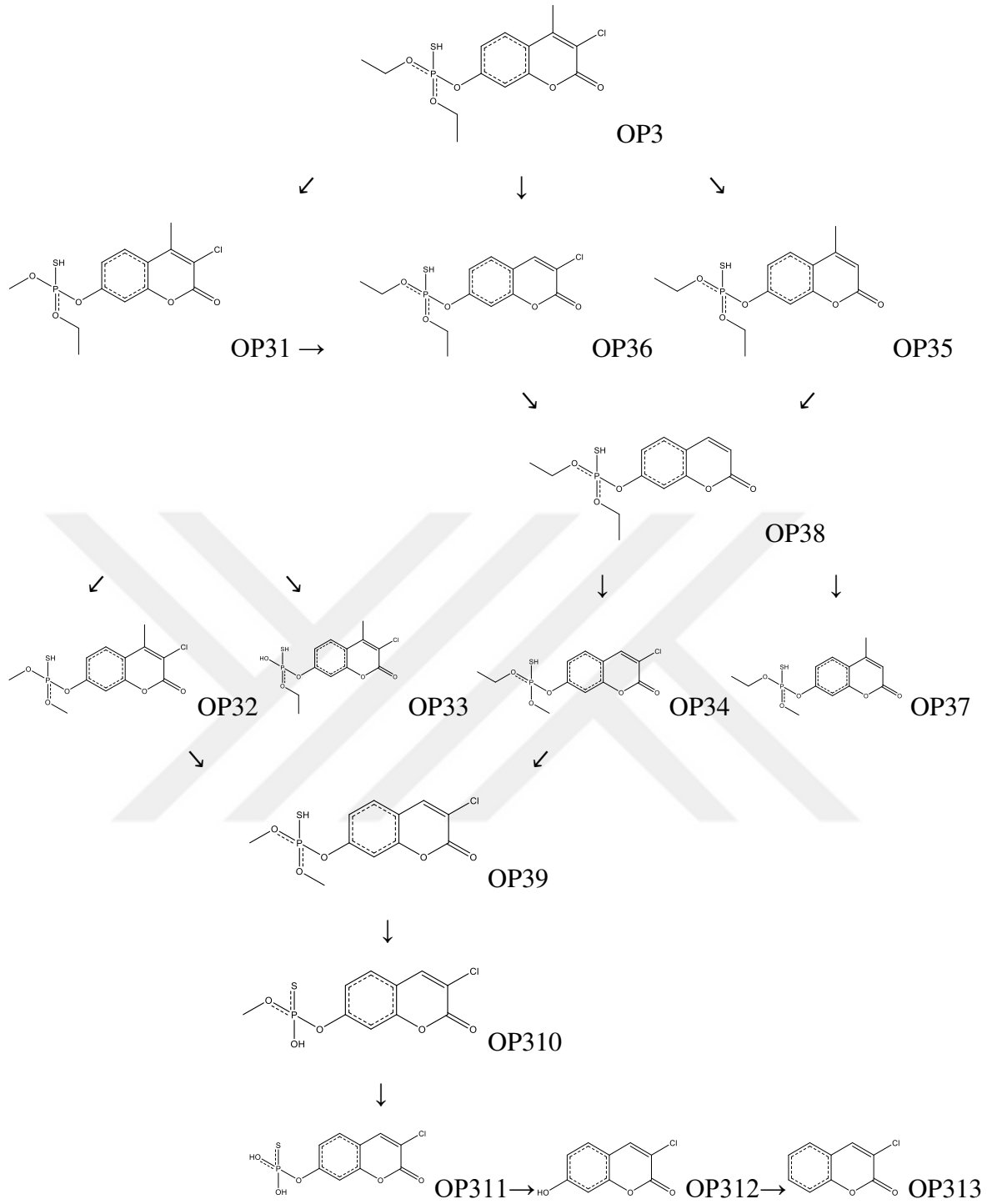
O₂₃-P₂₁; O₂₂-P₂₁'e ait Çizelge 5.3'deki bağ uzunlukları 1,60469 Å⁰; 1,60503 Å⁰'dur. Yine aynı çizelgede P₂₁O₂₂C₂₄ ve P₂₁O₂₃C₃₁ 122,99886; 123,29292⁰ ile moleküldeki en geniş iki bağ açılarıdır. Bu iki veri birleşerek bize metil ve etil gruplarının ayrılmasından sonra ikinci evrede ya da ikinci bir parçalanma yolu olarak molekülden OH ayrılması olabileceğinin habercisidir.

Cl₁₆-C₁ bağı Çizelge 5.3'de 1,74557 Å⁰'luk değerle molekülde ikinci sıradaki en uzun bağıdır. Cl atomunun ayrılması ile oluşacak fragmanın enerji değeri Çizelge 5.7'de incelendiğinde bu fragmanda degradasyonda yerini almıştır.

Çizelge 5.7'deki fragmanlar için gaz fazındaki enerji değerleri incelenmiştir. En düşük enerji düzeyli yani en istemli fragmandan başlayarak Şekil 5.10'daki OP3 için degradasyon yolu hem yukarıdaki öngörülere dayanılarak hem de her fragmanın Çizelge 5.7'deki enerji değerleri incelenerek belirlenmiştir.

Çizelge 5.7. OP3 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri

Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)	Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)
	$\Delta E = -1.329.539,807$ $\Delta H = -1.329.539,214$ $\Delta G = -1.329.589,227$		-1.304885,400 -1.304884,808 -1.304.933,008
OP3		OP31	
	-1.280.118,360 -1.280.230,069 -1.280.276,369		-1.280.239,707 -1.280.239,115 -1.280.284,604
OP32		OP33	
	-1.280.231,280 -1.280.230,688 -1.280.276,632		-1.041.138,508 -1.041.137,915 -1.041.185,763
OP34		OP35	
	-1.304.885,648 -1.304.885,056 -1.304933.369		-1.016.484,104 -1.016.483,511 -1.016.529,431
OP36		OP37	
	-1.016.483,333 -1.016.482,740 -1.016.529,052		-1.255.576,546 -1.255.575,954 -1.255.620,102
OP38		OP39	
	-1.230.930,996 -1.230.930,404 -1.230.971,800		-1.206.285,055 -1.206.284,463 -1.206.323,472
OP310		OP311	
	-672.054,408 -672.053,815 -672.085,640		-624.858,313 -624.857,721 -624.887,961
OP312		OP313	



Şekil 5.10. OP3 molekülünün degradasyon mekanizması

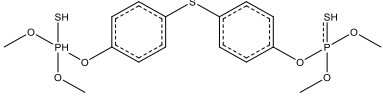
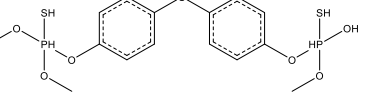
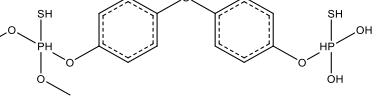
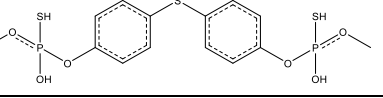
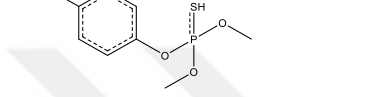
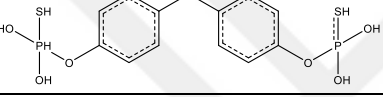

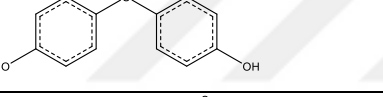
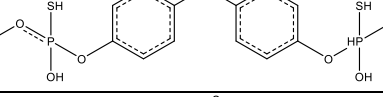
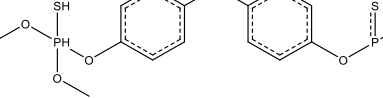
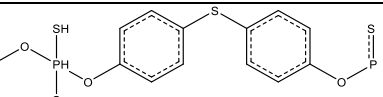
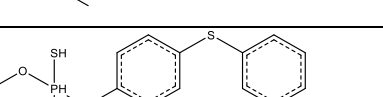
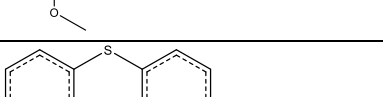
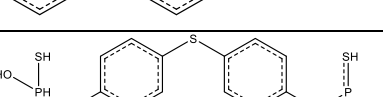
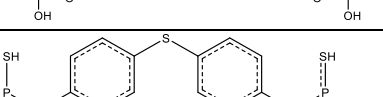
5.3.4. OP4

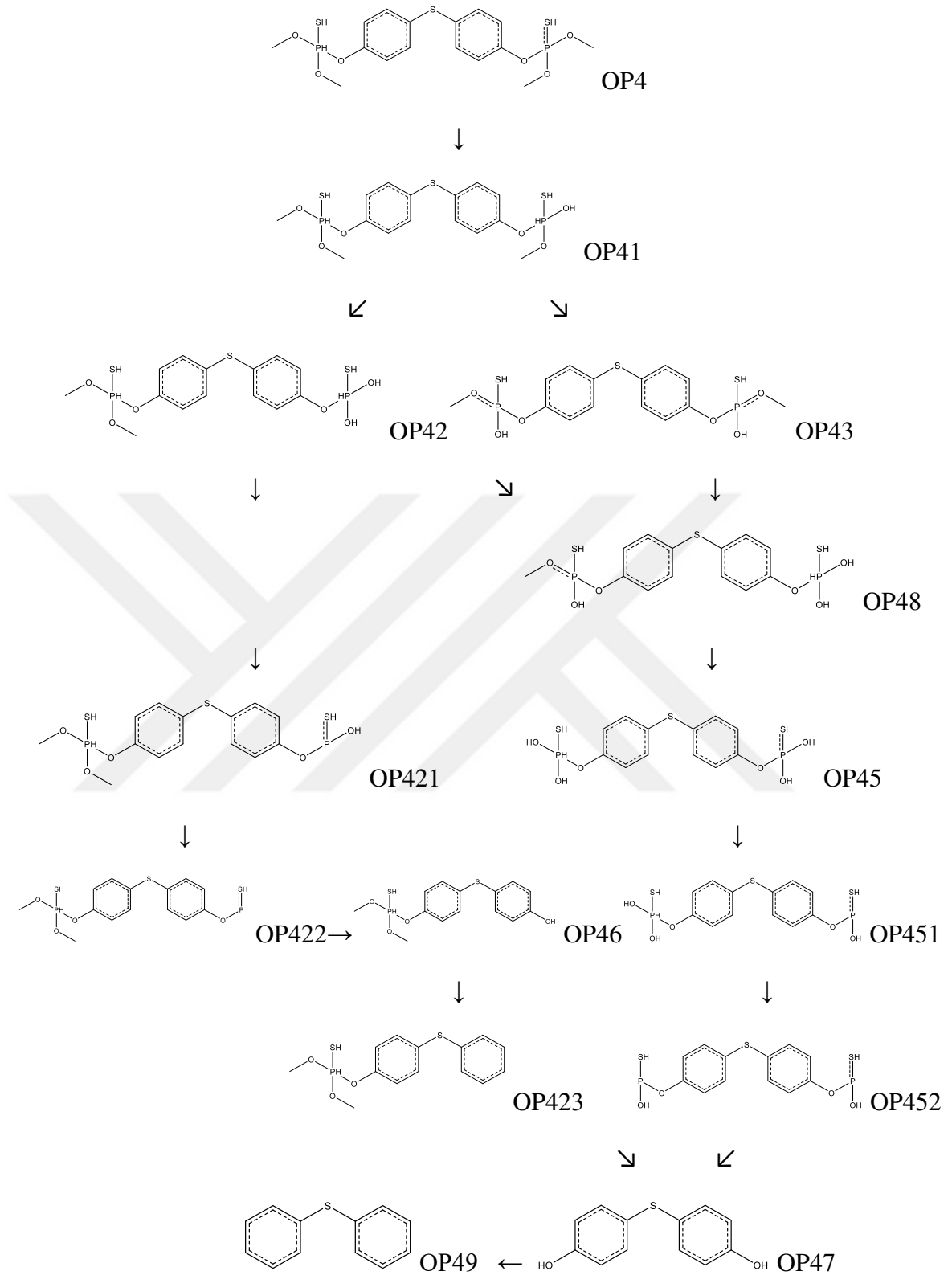
OP4 molekülünün, Çizelge 5.1'deki Mulliken Yükleri incelendiğinde elektronegatif atomlar: O₃₅, O₂₂, O₂₄, O₃₇, O₂₅, O₃₈, S₄₇, S₃₄ sırasıyla -0,576731; -0,574560; -0,498226; -0,495995; -0,489537; -0,486883; -0,394349; -0,384215 değerlerini almıştır. Şekil 5.4'te görüldüğü gibi molekül simetrik bir yapıdadır. Elektronegatif atomlardan O₂₄, O₂₅ ile O₃₇, O₃₈ atomları molekülün iki ucunda metil bağlı atomlardır. O₂₄ O₂₅ üçüncü ve beşinci sıradaki elektronegatif atomlardır. Çizelge 5.3'de O₂₄-C₂₆ ve O₂₅-C₃₀ bağ uzunlukları sırasıyla 1,44147 Å; 1,43951 Å'dur. Yine aynı çizelgede P₂₃O₂₄C₂₆ ve P₂₃O₂₅C₃₀ bağ açıları sırasıyla 120,28954°; 120,79832° ile moleküldeki üçüncü ve beşinci geniş iki bağ açılarıdır. Elektronegatif oksijenlere uçtan bağlı metil gruplarının bir ya da iki uçtan birden koparılarak oluşan fragmanların Çizelge 5.8'de enerji değerlerine bakılması ve degradasyon adımlarına bu sonuçlara göre karar verilmesi gerekmektedir.

O₃₅, O₂₂ Çizelge 5.1'deki Mulliken Yüklerinden ilk iki sıradaki atomlardır. P₂₃O₂₂C₁₉ ve C₆O₃₅P₃₆ bağ açıları 124,60188°; 123,21190° ile moleküldeki en geniş iki bağ açılarıdır. O₃₅, O₂₂'nin bulunduğu bağların kopması ile oluşacak fragmanlar da degradasyonda yerini alacaktır.

Çizelge 5.8'deki fragmanlar için gaz fazındaki enerji değerleri incelenmiştir. En düşük enerji düzeyli yani en istemli fragmandan başlayarak Şekil 5.11'deki OP4 için degradasyon yolu hem yukarıdaki öngörülere dayanılarak hem de her fragmanın Çizelge 5.8 enerji değerleri incelenerek belirlenmiştir.

Çizelge 5.8. OP4 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri

Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)
	$\Delta E = -1.851.213,200$ $\Delta H = -1.851.212,608$ $\Delta G = -1.851.276,348$
	-1.826.567,746 -1.826.567,153 -1.826.627,826
	-1.801.922,162 -1.801.921,570 -1.801.980,884
	-1.801.922,622 -1.801.922,029 -1.801.980,023
	-1.050.909,013 -1.050.908,421 -1.050.948,843
	-1.752.631,045 -1.752.630,453 -1.752.684,711
	-1.243.036,585 -1.243.035,993 -1.243.084,858
	-634.859,235 -634.858,642 -634.894,182
	-1.777.276,851 -1.777.276,258 -1.777.332,407
	-1.754.705,068 -1.754.704,476 -1.754.761,596
	-1.707.485,222 -1.707.484,629 -1.707.539,171
	-1.195.840,766 -1.195.840,173 -1.195.888,033
	-540.468,308 -540.467,716 -540.499,397
	1.705.413,934 -1.705.413,342 -1.705.465,073
	-1.658.196,793 -1.658.196,200 -1.658.246,328



Şekil 5.11. OP4 molekülünün degradasyon mekanizması

5.3.5. CB1

CB1 molekülünün, Çizelge 5.2'deki Mulliken Yükleri incelendiğinde elektronegatif atomlar O₂₂, O₂₄ ve N₂₅ sırasıyla -0,548572; -0,502508 ve -0,264827 değerlerini almıştır. Bu atomlardan O₂₂, en elektronegatif atomdur. Bu atomun çevrelediği alana bakıldığında: Çizelge 5.4'te C₂₃O₂₂C₆ bağ açısı 120,62380⁰ ve O₂₂-C₂₃ bağının uzunluğu 1,37696 Å⁰, O₂₂-C₆ bağının uzunluğu da 1,39141 Å⁰'dur. Bu bağ açısından daha geniş açılar ve bağ uzunluklarından daha uzun bağlar olduğundan dolayı burada bir bağ kırılması olacaksa diğer bağlardan sonra olacağı öngörülmektedir.

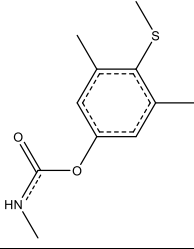
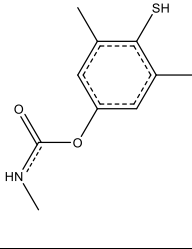
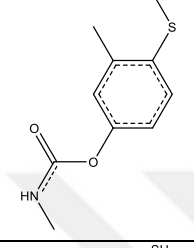
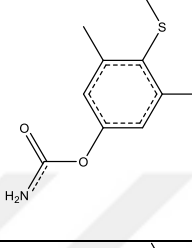
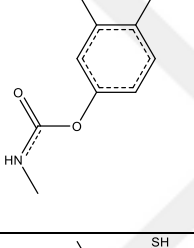
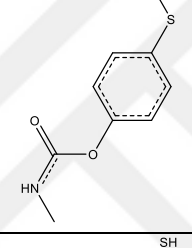
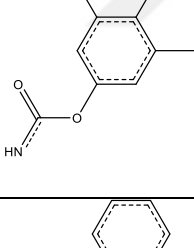
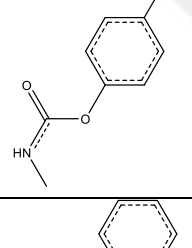
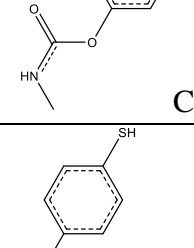
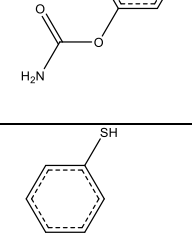
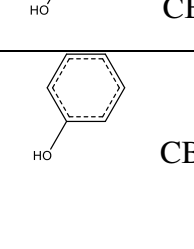
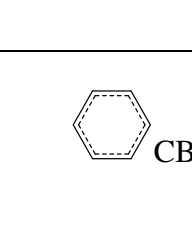


Şekil 5.5'te görüldüğü gibi: O₂₄, C₂₃ ile çift bağ yaptığından kararludur ve ikinci elektronegatif atom olmasına rağmen bu bağın kırılması beklenmez.

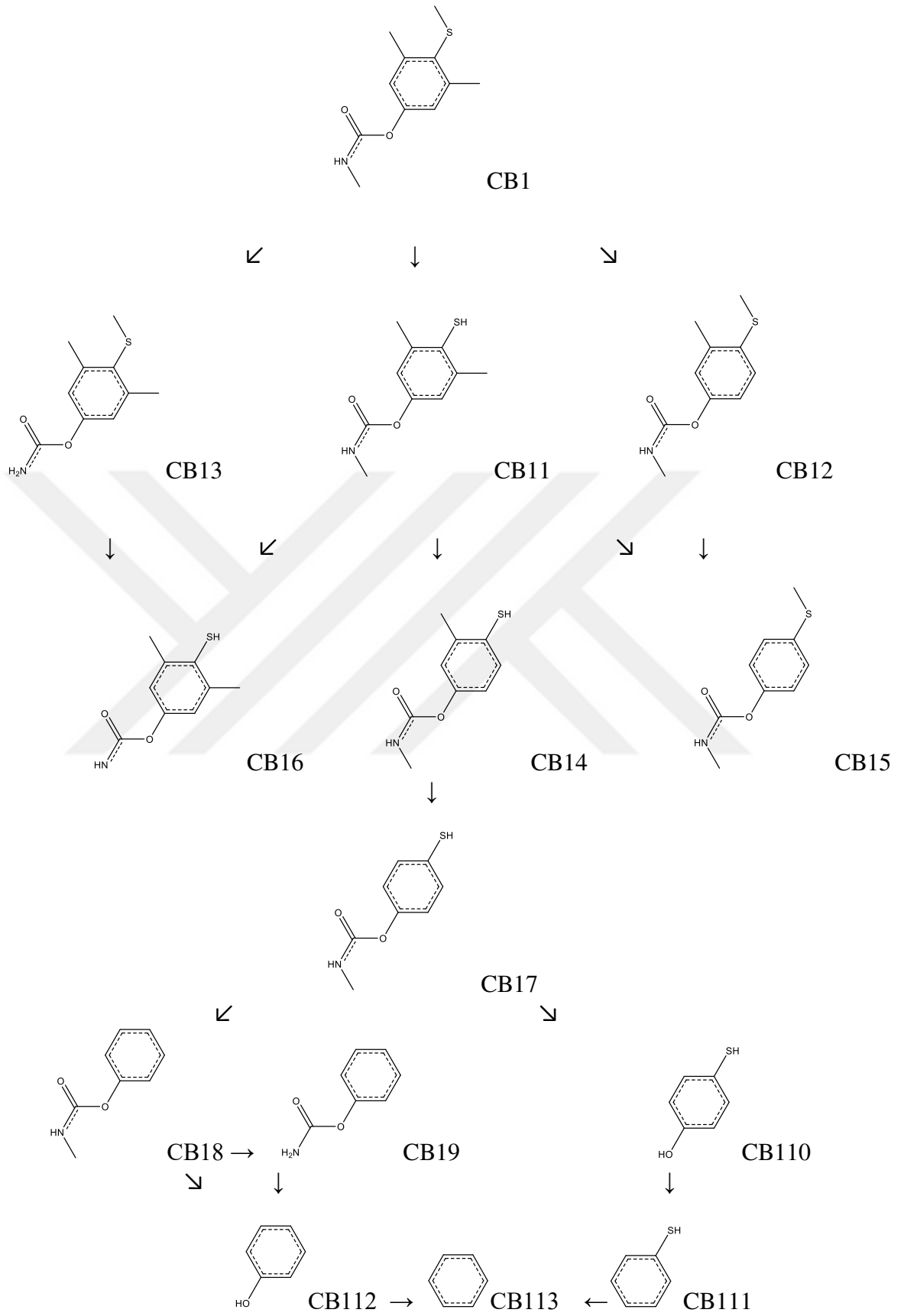
N₂₅ üçüncü elektronegatif atom olmasına rağmen Çizelge 5.4'te C₂₇N₂₅C₂₃ bağ açısı 126,20337⁰ ile molekülün optimize edilmiş halinde en geniş bağ açısıdır. Aynı çizelgede N₂₅-C₂₇ bağ uzunluğu 1,45499 Å⁰'dur. S₁₇ ve C₄ atomlarının yapmış olduğu bağ uzunluklarından sonra gelir. Bağ açısının genişliği, bu bağ uzunlukları ile yarışır düzeydedir.

S₁₇ atomu Çizelge 5.2'de 0,083516'lık pozitif Mulliken değeri almasına karşılık, S₁₇-C₁₈ bağı Çizelge 5.4'te 1,83693 Å⁰'luk en uzun bağ uzunluğu değeri ile molekülde kopmaya hazır beklemektedir.

Çizelge 5.4'te C₃C₄C₁₃ bağ açısı 122,31470⁰'lik moleküldeki en uzun bağ açısı ile molekülden bir metil grubunun hemen ayrılacağı habercisidir. C₉, C₁₃, C₁₈, C₂₇ atomlarının bulunduğu metil grupları parçalanma yollarının ilk aşaması için dikkat çekmektedir. Kopuşlar ilk buradan başlayacak öngörüsü yapılarak Çizelge 5.9'daki fragmanlar için gaz fazındaki enerji değerleri incelenmiştir. İlk aşamada metil grupları tek tek koparılmış ve CB11, CB12, CB13 fragmanları elde edilmiş, sonra ikili kopuşlar incelenmiş ve CB14, CB15, CB16 fragmanları parçalanma reaksiyonunda yerini almıştır. Çizelge 5.9'daki en düşük enerji düzeyli yani en istemli fragmandan başlayarak Şekil 5.12 deki CB1 için degradasyon yolu hem yukarıdaki öngörülere dayanılarak hem de her fragmanın Çizelge 5.9 enerji değerleri incelenerek belirlenmiştir.

Çizelge 5.9. CB1 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri

Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)	Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)
	$\Delta E = -646.961,779$ $\Delta H = -647.183,873$ $\Delta G = -647.224,456$		-622.534,677 -622.534,084 -622.571,718
	-622.531,874 -622.531,282 -622.569,784		-622,532,928 -622.532,335 -622.570,695
	-597.881,471 -597.880,879 -597.916,436		-587.878,743 -597.878,151 -597.914,624
	-597.883,246 -597.882,653 -597.917,775		-573.227,718 -573.227,125 -573.261,071
	-323.363,666 -323.363,074 -323.393,491		-298.712,157 -298.711,564 -298.739,598
	-442.728,940 -442.728,348 -442.752,493		-395.536,578 -395.535,985 -395.558,810
	-192.864,522 -192,863,930 -192.885,827		-145.672,144 -145.671,552 -145.692,129



Şekil 5.12. CB1 molekülünün degradasyon mekanizması

5.3.6. CB2

CB2 molekülünün, Çizelge 5.2’de Mulliken Yükleri incelendiğinde elektronegatif atomlar O₁₀, O₁₂, N₁₃, O₁₉ sırasıyla -0,544171; -0,505821; -0,271206; -0,547388 değerlerini almıştır. Bu atomlardan O₁₉, en elektronegatif atomdur. Bu atomun kapalı halkada bulunması, en elektronegatif atom olmasına rağmen, halkanın kararlılığından dolayı herhangi bir bağ kırılması beklenmemektedir.

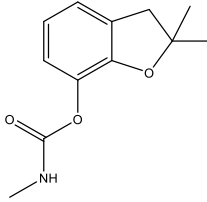
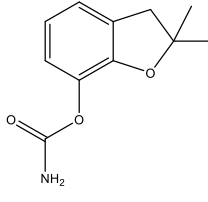
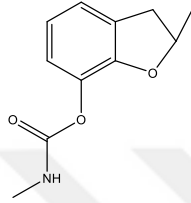
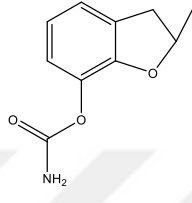
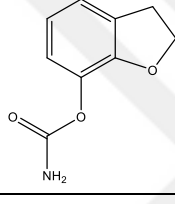
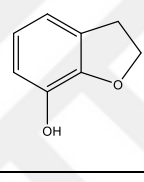
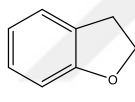
O₁₉ ise ikinci sıradaki elektronegatif atomdur. Çizelge 5.4’te C₁₁O₁₀C₃ bağ açısı 119,94145 ve O₁₀-C₁₁ ve O₁₀-C₃ bağlarının uzunlukları aynı çizelgeden 1.37639 Å ve 1.38867 Å’dir. Bu bağ açısından daha geniş açılar ve bağ uzunluklarından daha uzun bağlar olduğundan dolayı burada bir bağ kırılması olacaksa diğer bağlardan sonra olacağı öngörülmektedir.

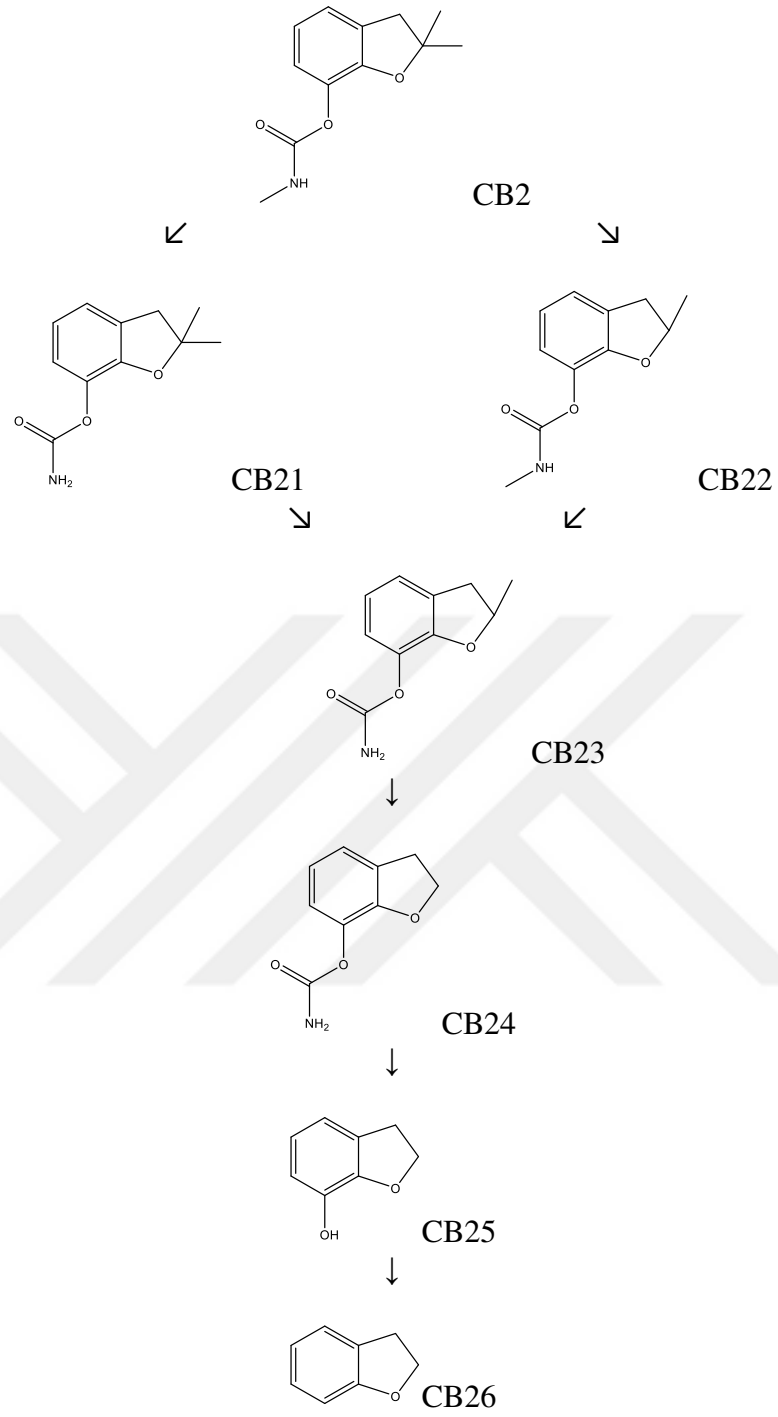
N₁₃ üçüncü sıradaki elektronegatif atom olmasına rağmen Çizelge 5.4’de 126,26617⁰’lik C₁₅N₁₃C₁₁’e ait en geniş bağ açısı ve N₁₃-C₁₅ ve N₁₃-C₁₁’e ait 1.45464 Å ve 1.36116 Å’luk bağ açıları molekülden metil kopması olacağını haber vermektedir.

Molekülden ilk metil kopması C₂₂ veya C₂₀ atomlarından olacaktır. Zira Çizelge 5.4’te de görülebileceği gibi C₂₀-C₂₈ ve C₂₂-C₂₄ bağ uzunlukları sırasıyla 1,53876 Å⁰; 1,51697 Å⁰’luk değerleriyle moleküldeki en uzun iki bağıdır. Çizelge 5.10’a bakıldığında C₂₂ veya C₂₀ atomuna bağlı metillerin, N₁₃’e bağlı metilden daha önce kopacağı enerji değerinden görülmektedir.

Çizelge 5.10’daki fragmanlar için gaz fazında enerji değerleri incelenmiştir. En düşük enerji düzeyi yani en istemli fragmandan başlayarak Şekil 5.13’de CB2 için degradasyon yolu hem yukarıdaki öngörülere dayanılarak hem de her fragmanın Çizelge 5.10’daki enerji değerleri incelenerek belirlenmiştir.

Çizelge 5.10. CB2 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri

Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)	Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)
 CB2	$\Delta E = -468.420,172$ $\Delta H = -468.419,580$ $\Delta G = -468.457,636$	 CB21	$-443.769,090$ $-443.768,498$ $-443.803,804$
 CB22	$-443.766,239$ $-443.765,647$ $-443.802,036$	 CB23	$-419.114,956$ $-419.114,363$ $-419.147,993$
 CB24	$-394.462,904$ $-394.462,312$ $-394.494,120$	 CB25	$-288.617,636$ $-288.617,670$ $-288.642,136$
 CB26	$-241.425,820$ $-241.425,227$ $-241.448,596$		



Şekil 5.13. CB2 molekülünün degradasyon mekanizması

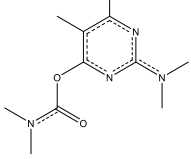
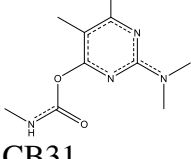
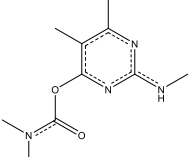
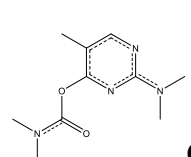
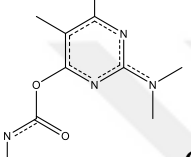
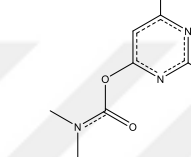
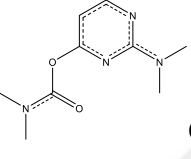
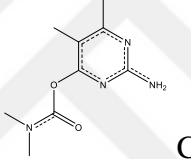
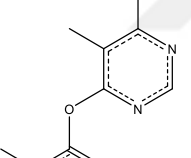
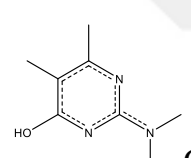
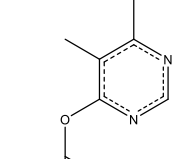
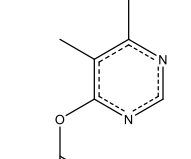
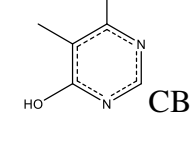
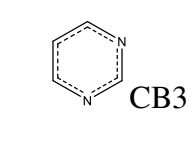
5.3.7. CB3

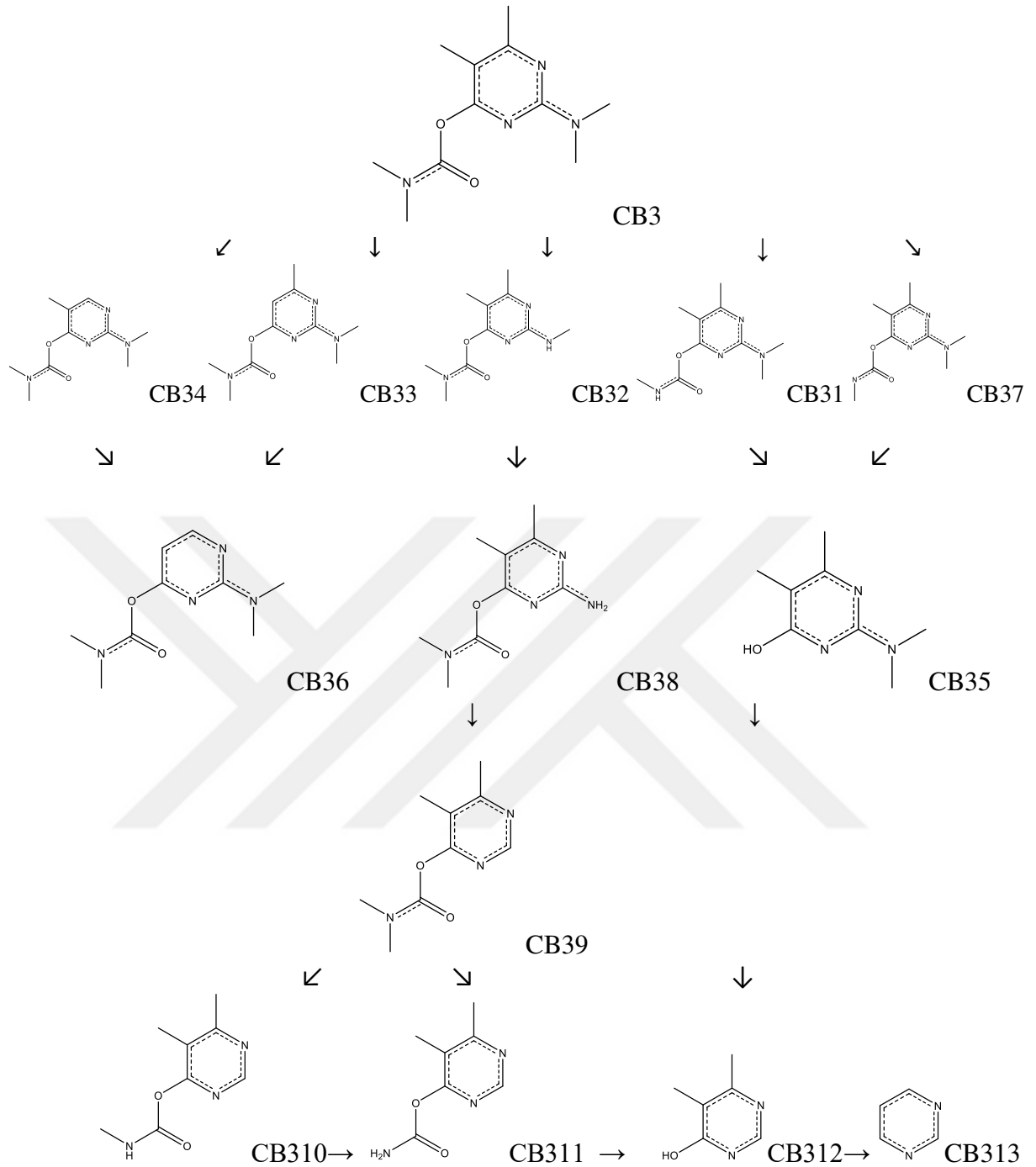
CB3 molekülünün, Çizelge 5.2'deki Mulliken Yükleri incelendiğinde elektronegatif atomlar O₂₄, N₆, N₂, O₂₆, N₁₅, N₂₇ sırasıyla: -0,556967; -0,554374; -0,535937; -0,498924; -0,458202; -0,429503 değerlerini almıştır. Bu atomlardan O₂₆ Şekil 5.7'de görüldüğü gibi C₂₅ atomu ile çift bağ yapmaktadır. Kararlı olduğundan bu bağın kopması beklenmez.

O₂₄ atomu moleküldeki en elektronegatif atomdur. Çizelge 5.4'de O₂₄-C₂₅ ve O₂₄-C₃ bağ uzunlukları sırasıyla 1,38970 Å⁰; 1,38378 Å⁰'dur ve aynı çizelgeye göre C₂₅O₂₄C₃ bağının açısı 117,96189⁰ ile üçüncü sıradaki geniş bağ açısıdır. O₂₄ atomu, en elektronegatif atom olmasına rağmen çevresindeki bağ uzunluklarından, molekülde daha uzun bağlar olması nedeniyle burada bir bağ kırılması olacaksa diğer bağlardan sonra olacağı öngörülmektedir.

Çizelge 5.4'de C₅-C₁₁ ve C₄-C₇ bağ uzunlukları sırasıyla 1,50775 Å⁰; 1,50604 Å⁰ ile en uzun iki bağıdır. Bunları aynı çizelge incelendiğinde: N₂₇-C₃₂, N₂₇-C₂₈, N₁₅-C₂₀, N₁₅-C₁₆ bağları takip etmektedir. Bu uzun bağlar C₇, C₁₁, C₁₆, C₂₀, C₂₈ ve C₃₂ atomlarına ait metil gruplarının kopacağına habercisidir. Hangisinin önce kopacağı Çizelge 5.11'de gösterilen enerji değerlerine göre belirlenecektir. Enerji değerleri, N₁₅ ve N₂₇ elektronegatif atomlarının etkisi, bağ uzunlukları ve bağ açıları incelendiğinde Şekil 5.14'deki degradasyon yolu tahmin edilmiştir. CB3 için öngörülen degradasyon yolu hem yukarıdaki bilgilere dayanılarak hem de her fragmanın Çizelge 5.11 enerji değerleri incelenerek belirlenmiştir.

Çizelge 5.11. CB3 molekülünün fragmanlarının gaz fazındaki enerji değerleri

Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)	Fragmanlar	Gaz Fazı (kcal/mol)
 CB3	$\Delta E = -501.498,960$ $\Delta H = -501.498,368$ $\Delta G = -501.543,128$	 CB31	-476.849,737 -476.849,145 -476.891,558
 CB32	-476.851,211 -476.850,618 -476.892,847	 CB34	-476.836,756 -476.836,164 -476.877,675
 CB37	-476.851,211 -476.850,618 -476.892,842	 CB33	-476.846,201 -476.845,608 -476.888,095
 CB36	-452.189,581 -452.188,988 -452.228,523	 CB38	-452.202,855 -452.202,263 -452.241,368
 CB39	-417.469,381 -417.468,789 -417.506,179	 CB35	-346.360,378 -346.359,785 -346.393,973
 CB310	-392.820,116 -392.819,523 -392.855,204	 CB311	-368.174,342 -368.173,750 -368.206,206
 CB312	-262.331,250 -262.330,658 -262.357,466	 CB313	-165.814,401 -165.813,808 -165.834,192



Şekil 5.14. CB3 molekülünün degradasyon mekanizması

5.4. DENEYSEL SONUÇLAR

5.4.1. Giriş

Bu çalışmanın deneysel aşamasında, sulu TiO₂ suspansiyonlarında, organik kirletici olarak seçilen yedi molekülün ışık etkisi ile degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Tüm deneyler, aynı fotoreaktörde ve aynı koşullarda yapılmıştır. Optimum fotokatalizör miktarı çalışılan pestisit için belirlenmiş ve tüm deneylerde TiO₂ konsantrasyonu 0,2 g/100 mL olarak alınmıştır. Organik kirleticilerin suda eser miktarda buldukları göz önüne alınarak aromatik bileşiklerin hepsi için başlangıç konsantrasyonları 1,0x10⁻⁴ molxL⁻¹ olacak şekilde suspansiyona ilave edilmiştir. Degradasyon hızları belirlendikten sonra başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

5.4.2. Titanyum Dioksit

Kullanılan TiO₂'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Kullanılan TiO₂ in özellikleri

CAS	13463-67-7
Marka	Sigma-Aldrich
Adı	Titanium (IV) oxide, titania, Titanium dioxide
Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Molekül Ağırlığı (gxmol ⁻¹)	79,87
Yoğunluk (25 °C) (gxmL ⁻¹)	4,26
Çözünürlük (25°C)	Çözünmez
Zehirli Bozunma Ürünleri	-
Zehirli Reaksiyonları	-

5.4.3. Çalışılan Moleküller

OP'ler olarak çalışılan: OP1, OP2, OP3 ve OP4; CB'ler olarak çalışılan: CB1, CB2 ve CB3 bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 5.13 ve Çizelge 5.14'de gösterilmiştir.

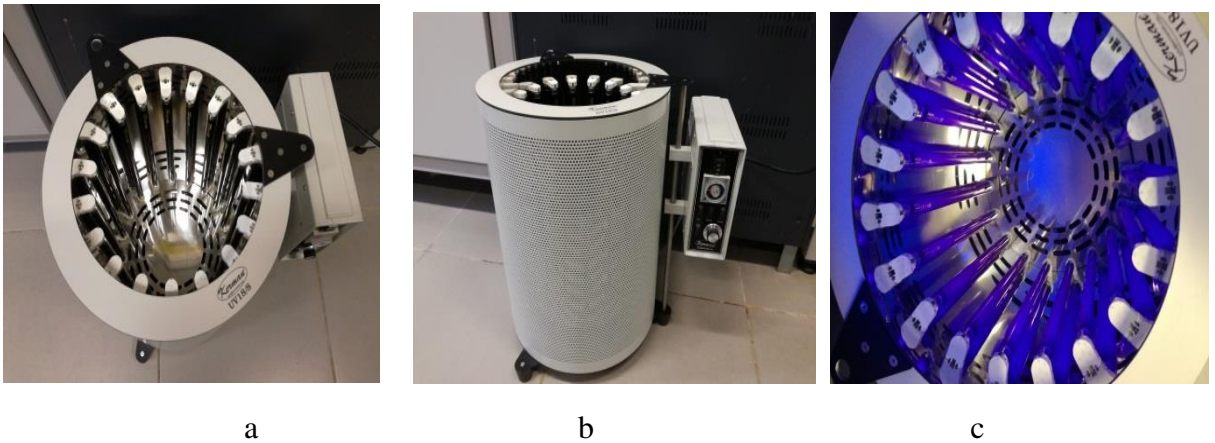
Çizelge 5.13. Organofosforlu Pestisitlerin Özellikleri

	OP1	OP2	OP3	OP4
Sınıflandırma	Pestenal	Pestenal	Pestenal	Pestenal
Marka	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Ürün No	36195	45331	45403	31526
CAS No	732-11-6	35575-96-3	56-72-4	3383-96-8
Mol. Ağırlığı (g_xmol⁻¹)	317,32	324,68	362,77	466,47
Erime Noktası (°C)	73	89	94	-
Şekil	Kristal	Kristal	Pudra	Sıvı
Rengi	Beyaz	Kirli beyaz	Kirli Beyaz	Renksiz
Safılık (%)	99,8	98,0	98,9	95,0

Çizelge 5.14. Karbamatlı Pestisitlerin Özellikleri

	CB1	CB2	CB3
Sınıflandırma	Pestenal	Pestenal	Pestenal
Marka	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Ürün No	36152	32056	45627
CAS No	2032-65-7	1563-66-2	23103-98-2
Mol. Ağırlığı (g_xmol⁻¹)	225,31	221,25	238.29
Erime Noktası (°C)	116-122	147-152	90
Şekil	Kristal	Pudra	Kristal
Rengi	Beyaz	Kirli Beyaz	Kirli beyaz
Safılık (%)	98,0	99,7	98,0

5.4.4. Foto Reaktör



Sekil 5.15. Fotoreaktör sistemi

Deneyleerde Şekil 5.15.a'da üstten, Şekil 5.15.b'de yandan görüntüsü verilmiş silindir şeklinde Keriman UV18/8 marka özel fotoreaktör kullanılmıştır. Şekil 5.15.c'de görüldüğü gibi silindirin iç kısmında ışık kaynağı olarak; eşit aralıklarla 18 adet 8W'lık UV floresan lamba bulunmaktadır. Tüm deneyleerde reaksiyon kabı olarak kullanılan beher karıştırılarak, suspansiyondaki TiO₂ partiküllerinin homojen dağılımı sağlanmışır.

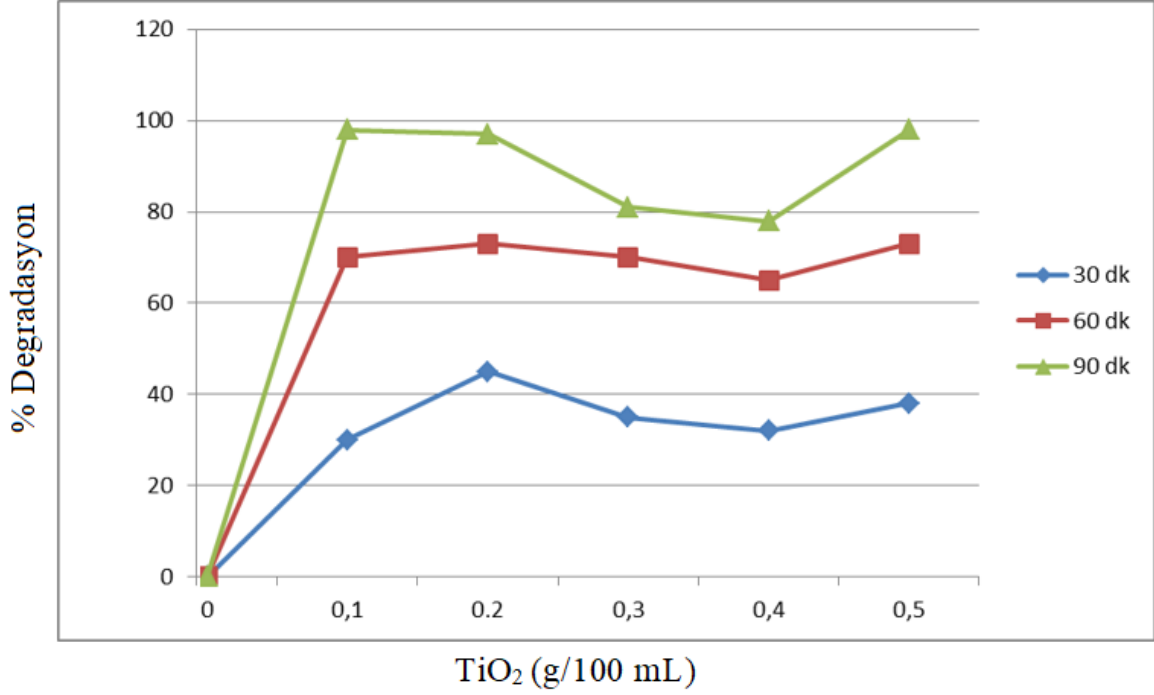
5.4.5. Deneyleer

Deneyleerde, kullanılan her pestisite ait $1,0 \times 10^{-2}$ molxL⁻¹'lik stok çözeltiler hazırlanmışır. Reaksiyon çözeltilisini hazırlamak için, belirlenen miktarda TiO₂ tartılarak reaksiyon kabına konulmuş, üzerine saf su ilave edilerek suspansiyon hazırlanmışır. İyi bir suspansiyon elde etmek için reaksiyon kabı ultrasonik bir banyoda 15 dakika karıştırılmışır. Bu suspansiyonun üzerine stok çözeltili ilave edilerek suspansiyondaki organik kirletici konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ molxL⁻¹ olacak şekilde ayarlanmış ve suspansiyon hacmi 600 mL'ye tamamlanmışır. Hazırlanan suspansiyonlardan, bir pipet yardımıyla 10 mL'lik örnekler alınmış ve kalan suspansiyon aydınlatılmak üzere fotoreaktöre yerleştirilmişır. Alınan örnekler, normal süzme işlemleri yeterli olmadığından 0,2 µm süzgeç kağıdı ile vakumda süzülerek TiO₂ partiküllerinin ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmışır. Süzüntüler deney tüplerine alınmış ve örneklerin $\lambda_{max} = 318$ nm değerlerinde, UV-visible spektrofotometre (Perkin Elmer) ile absorbansları okunmuş, kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyonları bulunmuşır.

5.4.6. Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi

Fotokatalizör konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla tüm maddelerin doğal pH'sında, başlangıç konsantrasyonları $1,0 \times 10^{-4}$ molxL⁻¹ olan suspansiyonlarda TiO₂ konsantrasyonu (0,1- 0,5) g/100 mL olarak değiştirilmişır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.16'da sunulmaktadır: y ekseninde sırasıyla 30, 60 ve 90 dk'lık zamanlara ait % degradasyon; x ekseninde ise (0,1- 0,5) g/100 mL'lik TiO₂ değerleri yer almaktadır.

TiO₂ konsantrasyonu arttıkça, fotokatalitik degradasyon hızı TiO₂ in belirli bir limit konsantrasyonuna kadar artmakta, daha sonra ise yavaş bir azalma görülmektedir. Maksimum degradasyon TiO₂ konsantrasyonunun 0,2 g/100 mL olduğunda elde edilmiş ve bu konsantrasyon tüm denemelerde optimum fotokatalizör konsantrasyonu olarak kabul edilmişır.



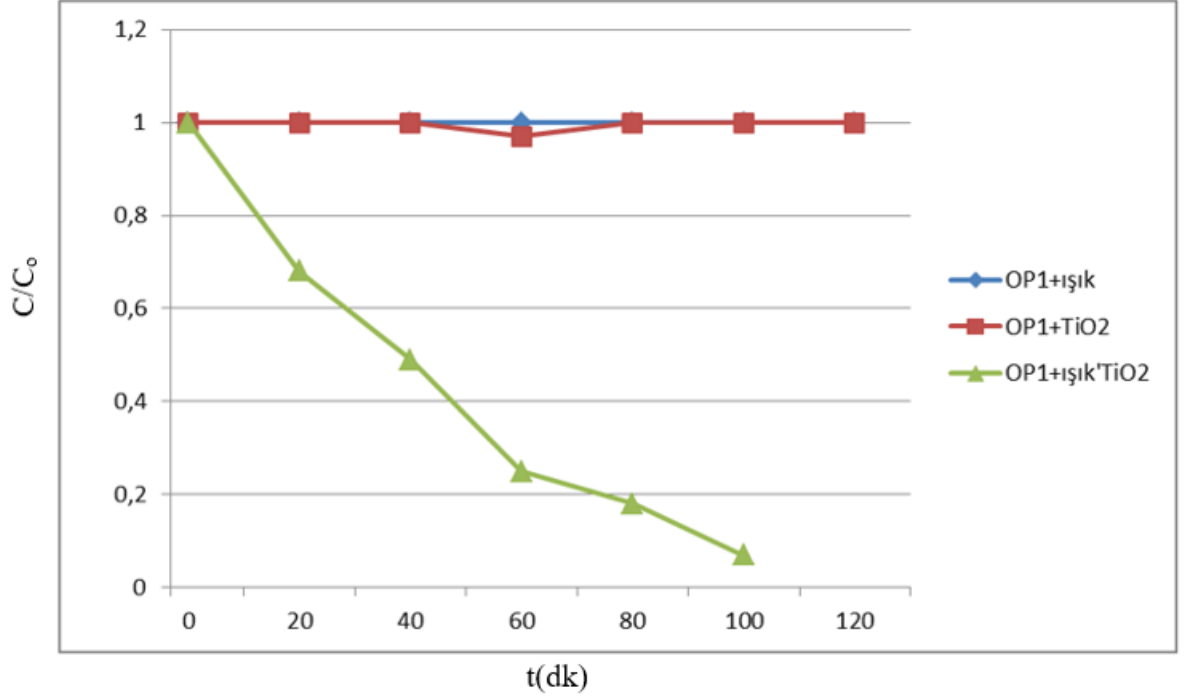
Şekil 5.16. Optimum fotokatalitik degradasyonu

Şekil 5.16'daki 0,2 g/100 mL optimum değerinden sonra, degradasyon reaksiyonlarının hızlarına etki eden başka faktörlerin devreye girdiği görülmektedir. Sistemdeki TiO₂ konsantrasyonu arttıkça partiküller arası mesafeler azalır. Partiküller bir araya gelerek kümeleri oluştururlar. Bu da fazlar arası yüzeyin küçülmesine neden olur. Organik maddeler, .OH'leri tarafından TiO₂ yüzeyinde oksitlendiklerinden fazlar arası yüzeyin küçülmesi, bu maddelerin oksidasyonunu, diğer bir deyişle daha küçük maddelere parçalanma olasılığını azaltır. Ayrıca TiO₂ partikülleri, sistemin ışık absorbe etmesini engeller, hatta ışığın saçılmasına da neden olurlar.

5.4.7. Işık ve Fotokatalizör Etkisi

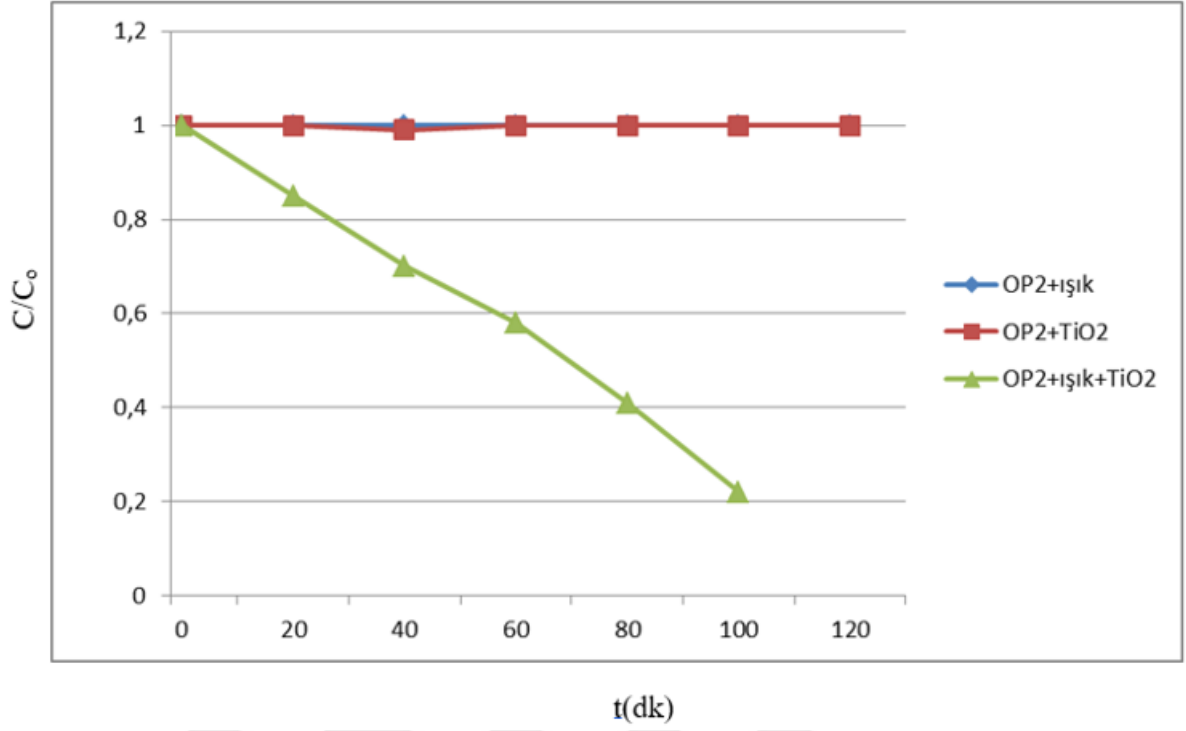
Heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerinde organik maddelerin degradasyonlarının gerçekleşmesi için ışık-yarı iletken-O₂ üçlüsünün sistemde bir arada bulunması gerekir. Işığın tek başına maddelerin degradasyonuna etkisini ve her maddenin TiO₂ partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonunu görebilmek amacıyla ön denemeler yapılmıştır. Bu denemeler her madde için ayrı ayrı üç koşulda tekrarlanmıştır; sadece ışık varlığında, sadece TiO₂ varlığında ve TiO₂+ışık varlığında. Denemelerin sonuçları her bir madde için, sırası ile Şekil 5.17-23'de gösterilmiştir. Şekiller, C/C₀'ın zamana(t) karşı değişimini

göstermektedir. C_0 maddenin başlangıç konsantrasyonu, C ise t zamanındaki konsantrasyonudur. Şekillerde görüldüğü gibi çalışılan maddeler tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. Çalışılan maddelerin TiO_2 beraberinde karanlıkta bekletilmeleri durumunda ise adsorpsiyon nedeniyle %1-3 kadar bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir.



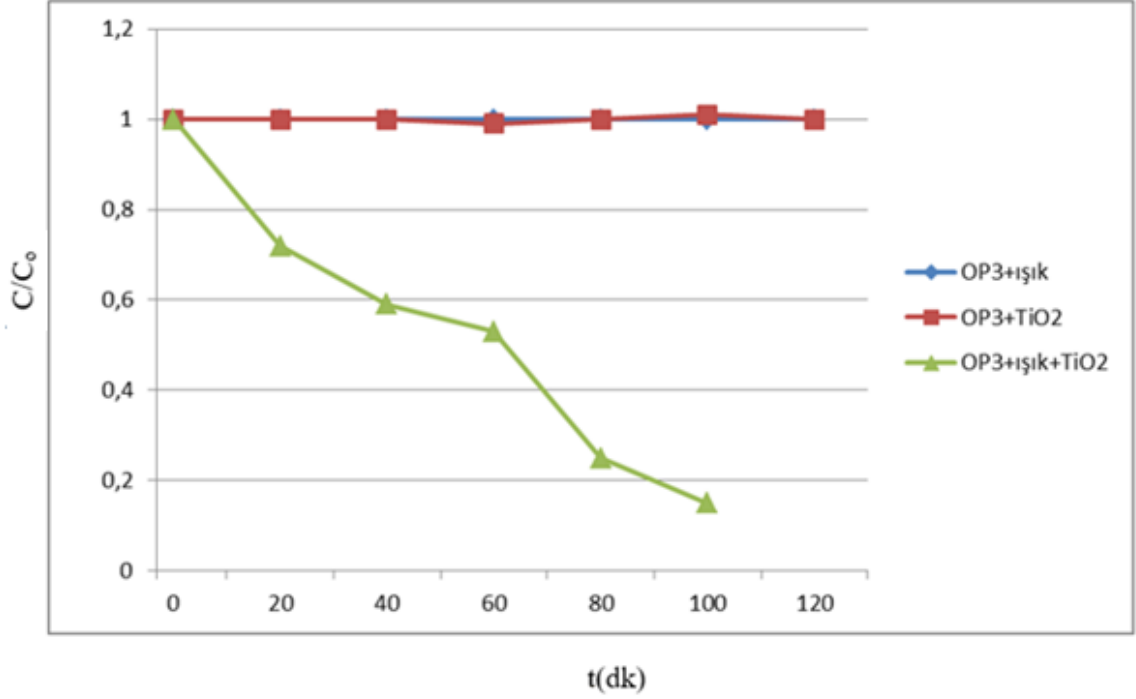
Şekil 5.17. OP1'in fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi

Şekil 5.17'de görüldüğü gibi, C/C_0 'ın zamana karşı değişimini incelendiğinde OP1 tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO_2 beraberinde karanlıkta bekletilmesi durumunda ise adsorpsiyon nedeniyle küçük bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO_2 ortamda aynı anda bulunduğu, OP2'nin tümünün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 100 dakika sonunda konsantrasyon değişimi için %93'tür.



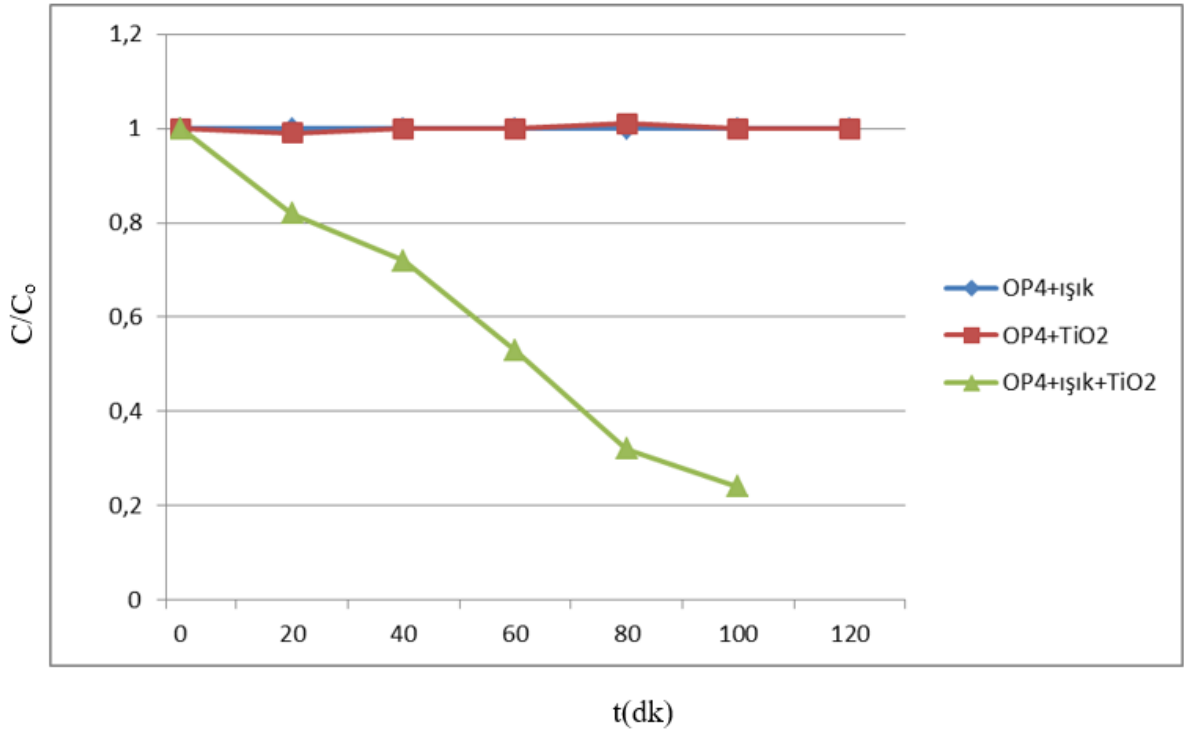
Şekil 5.18. OP2'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO₂ etkisi

Şekil 5.18'de görüldüğü gibi, C/C_0 'ın zamana karşı değişimini incelendiğinde OP2 tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO₂ beraberinde karanlıkta bekletilmesi durumunda ise adsorpsiyon nedeniyle küçük bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO₂ ortamda aynı anda bulunduğu anda, OP2'nin büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 100 dakika sonunda konsantrasyon değişimi için %78'dir.



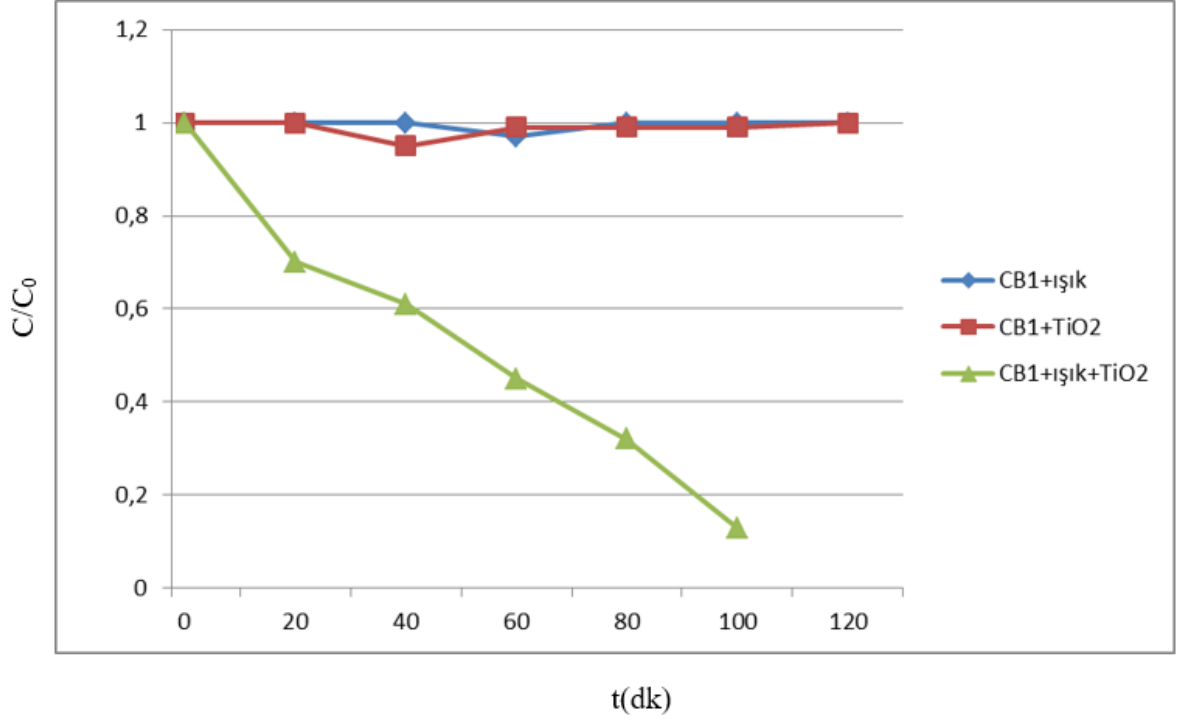
Şekil 5.19. OP3'ün fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO₂ etkisi

Şekil 5.19'da görüldüğü gibi, C/C_0 'ın zamana karşı değişimini incelendiğinde OP3 tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO₂ beraberinde karanlıkta bekletilmesi durumunda ise adsorpsiyon nedeniyle küçük bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO₂ ortamda aynı anda bulunduğu anda, OP3'ün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 100 dakika sonunda konsantrasyon değişimi için %85'dir.



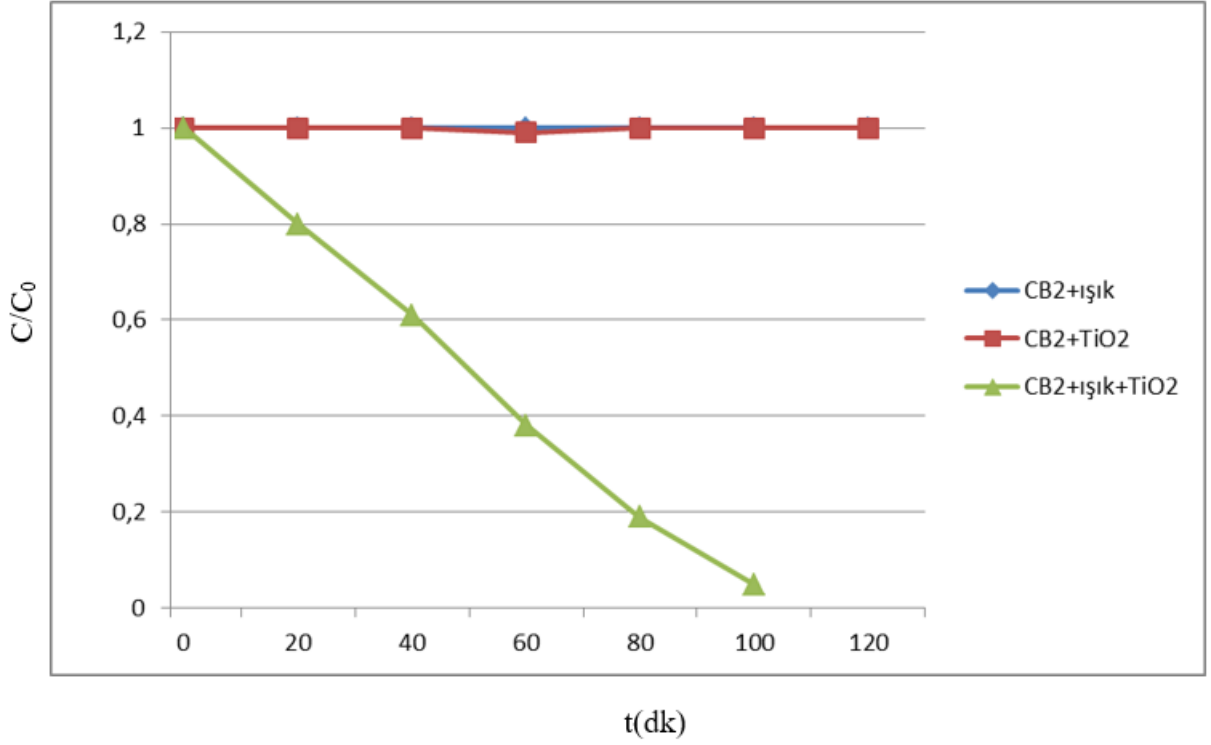
Şekil 5.20. OP4'ün fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO₂ etkisi

Şekil 5.20'de görüldüğü gibi, C/C_0 'ın zamana karşı değişimini incelendiğinde OP4 tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO₂ beraberinde karanlıkta bekletilmesi durumunda ise adsorpsiyon nedeniyle küçük bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO₂ ortamda aynı anda bulunduğu anda, OP4'ün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 100 dakika sonunda konsantrasyon değişimi için %76'dır.



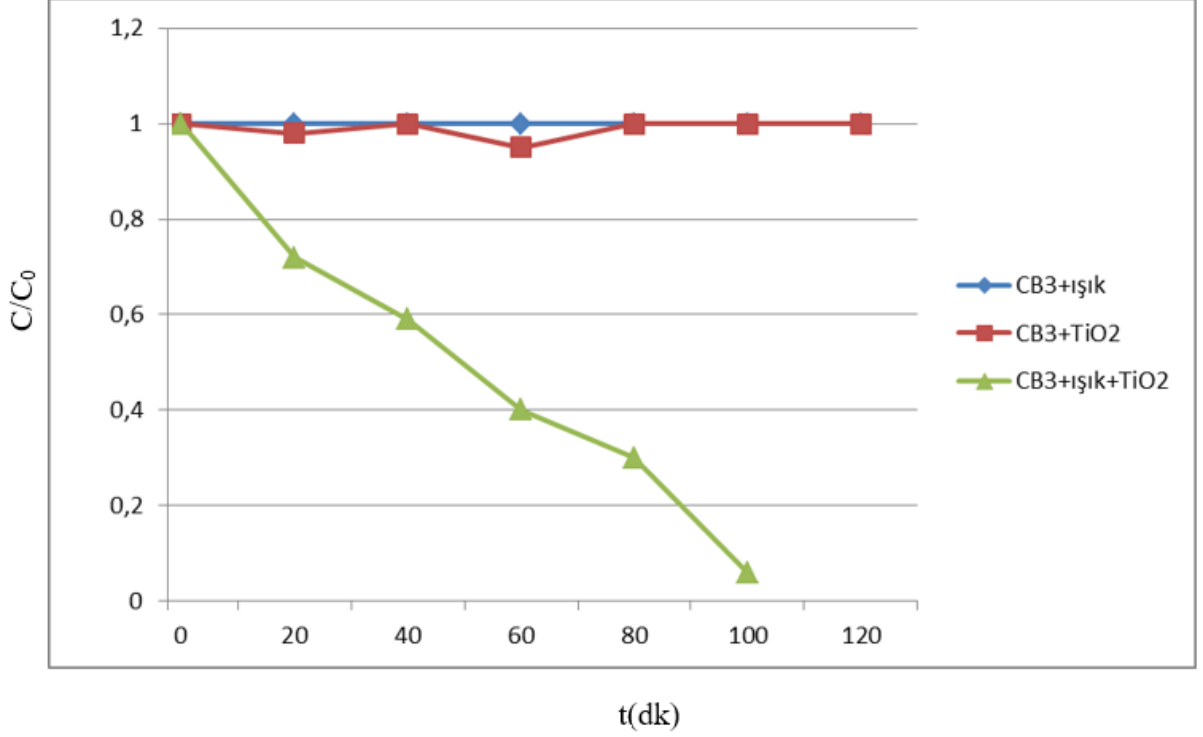
Şekil 5.21.CB1'in fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO₂ etkisi

Şekil 5.21'de görüldüğü gibi, C/C_0 'ın zamana karşı değişimini incelendiğinde CB1 tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO₂ beraberinde karanlıkta bekletilmesi durumunda ise adsorpsiyon nedeniyle küçük bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO₂ ortamda aynı anda bulunduğu, CB1'in büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 100 dakika sonunda konsantrasyon değişimi için %87'dir.



Şekil 5.22. CB2'nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO₂ etkisi

Şekil 5.22'de görüldüğü gibi, C/C_0 'ın zamana karşı değişimini incelendiğinde CB2 tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO₂ beraberinde karanlıkta bekletilmesi durumunda ise adsorpsiyon nedeniyle küçük bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO₂ ortamda aynı anda bulunduğunda, CB2'nin tümünün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 100 dakika sonunda konsantrasyon değişimi için %95'tir.



Şekil 5.23. CB'ün fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO₂ etkisi

Şekil 5.23'de görüldüğü gibi, C/C_0 'ın zamana karşı değişimini incelendiğinde CB3 tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO₂ beraberinde karanlıkta bekletilmesi durumunda ise adsorpsiyon nedeniyle küçük bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO₂ ortamda aynı anda bulunduğu anda, CB3'ün tümünün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 100 dakika sonunda konsantrasyon değişimi için %94'tür.

5.4.8. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

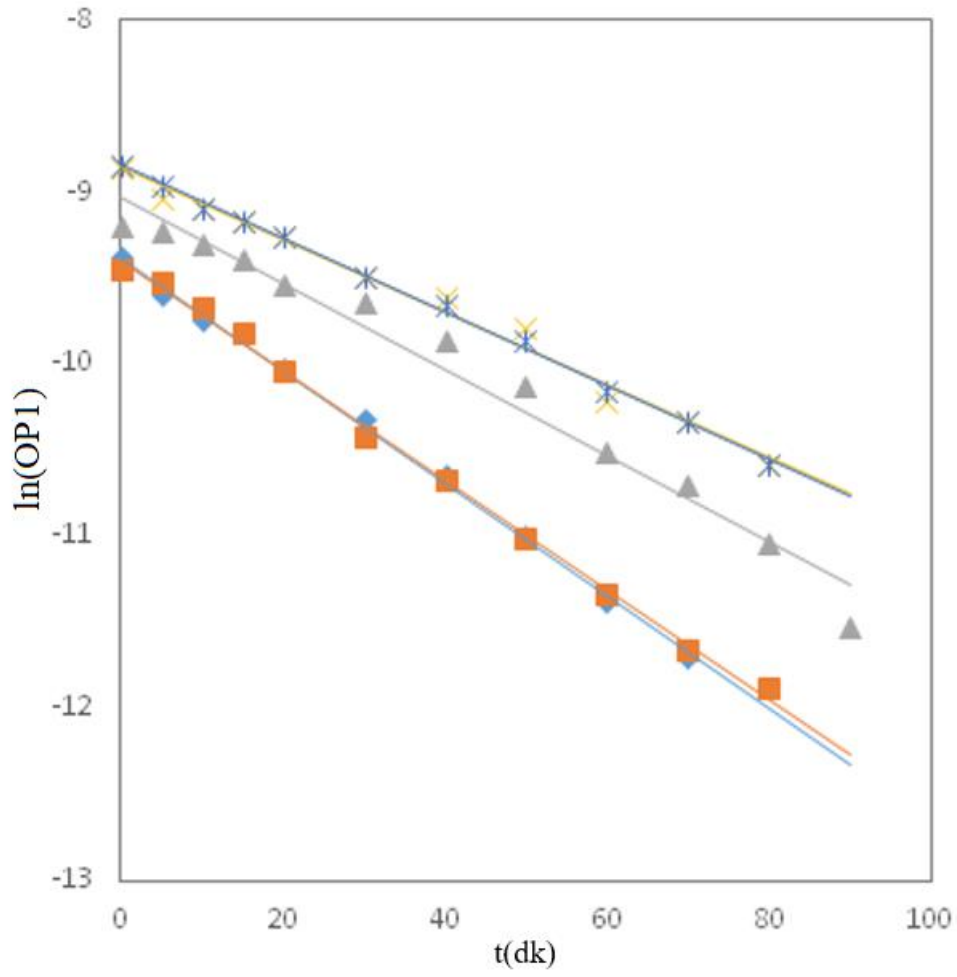
Tüm maddeler için başlangıç konsantrasyonu $(6,0-14,0) \cdot 10^{-5}$ mol/L arasında değiştirilerek başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına bir etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. k hız sabitleri ve r regresyon değerleri Çizelge 5.15'te gösterilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabiti azalmaktadır. Ancak düşük konsantrasyonlarda, bu azalma giderek düşmektedir.

Çizelge 5.15. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

	6.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}	10.0×10^{-5}	12.0×10^{-5}	14.0×10^{-5}
OP1					
$k / 10^{-18} \text{ min}^{-1}$	2,45±0,002	2,13±0,003	1,76±0,001	1,58±0,004	0,99±0,005
r	0,9885	0,9748	0,9526	0,996	0,9874
OP2					
$k / 10^{-14} \text{ min}^{-1}$	2,28±0,002	3,78±0,004	5,36±0,003	4,45±0,001	3,99±0,002
r	0,9822	0,9623	0,9934	0,9725	0,9855
OP3					
$k / 10^{-11} \text{ min}^{-1}$	5,16±0,005	6,23±0,002	8,69±0,001	7,21±0,006	6,77±0,005
r	0,9771	0,9911	0,9847	0,9689	0,9632
OP4					
$k / 10^{-9} \text{ min}^{-1}$	6,98±0,003	7,66±0,004	9,55±0,006	8,46±0,007	7,01±0,001
r	0,9863	0,9754	0,9962	0,9977	0,9947
CB1					
$k / 10^{-7} \text{ min}^{-1}$	5,87±0,001	8,65±0,004	10,35±0,002	9,11±0,005	7,24±0,007
r	0,9998	0,9885	0,9874	0,9966	0,9921
CB2					
$k / 10^{-8} \text{ min}^{-1}$	6,46±0,001	7,21±0,005	8,23±0,002	6,15±0,002	5,87±0,001
r	0,9711	0,97626	0,9811	0,9962	0,9744
CB3					
$k / 10^{-12} \text{ min}^{-1}$	4,27±0,007	5,36±0,001	6,79±0,004	6,02±0,001	5,49±0,003
r	0,9624	0,9832	0,9974	0,9724	0,9855

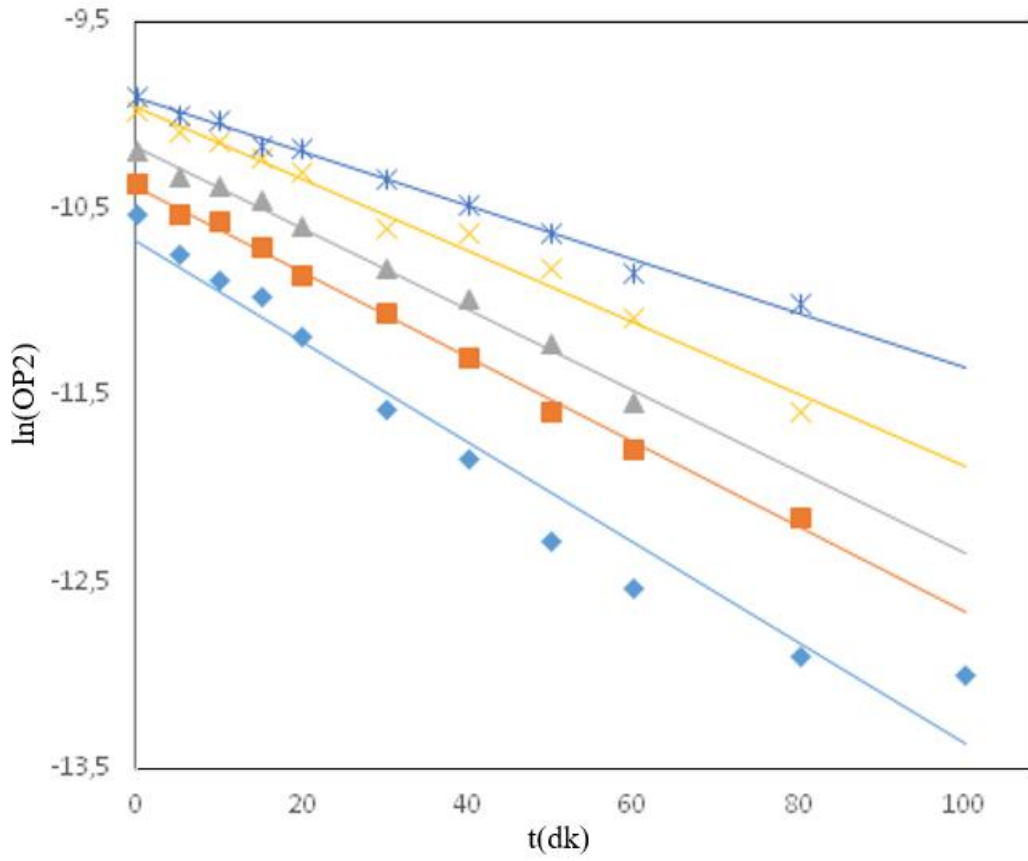
Deneme sonuçları her bir madde için sırası ile Şekil 5.24-30'da gösterilmiştir. Şekiller, değişik başlangıç konsantrasyonları için organik madde konsantrasyonlarının e tabanına göre logaritması, $\ln C$ 'nin zamana göre değişimini göstermektedir. Şekillerde görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabiti azalmaktadır. Ancak düşük konsantrasyonlarda, bu azalma giderek düşmektedir. Reaksiyon hız sabiti k 'nın başlangıç konsantrasyonuna bağlı olması nedeniyle, degradasyon reaksiyonunun görünür bir şekilde birinci mertebe reaksiyonu olduğunu söyleyebiliriz.

Sistem iki fazdan oluşmaktadır. OH radikalleri, TiO_2 yüzeyinde adsorbe olmuş olan OH^- iyonları tarafından meydana getirilir. Aynı zamanda organik madde de TiO_2 yüzeyinde adsorbe olmak istediğinden yüzeydeki katalitik boşluklara OH^- iyonlarının geçmesini zorlaştırarak OH radikallerinin oluşumunu yavaşlatır.



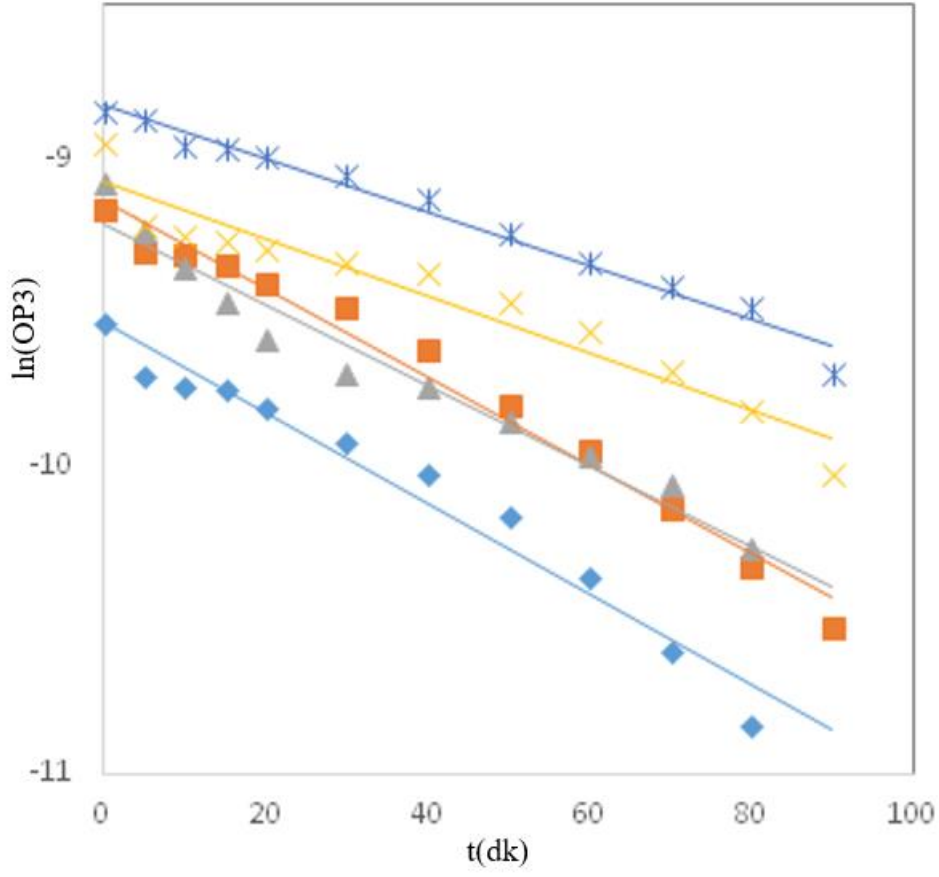
- ◆ $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- ▲ $10 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- X $12 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- ✱ $14 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Şekil 5.24. OP1'in başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi



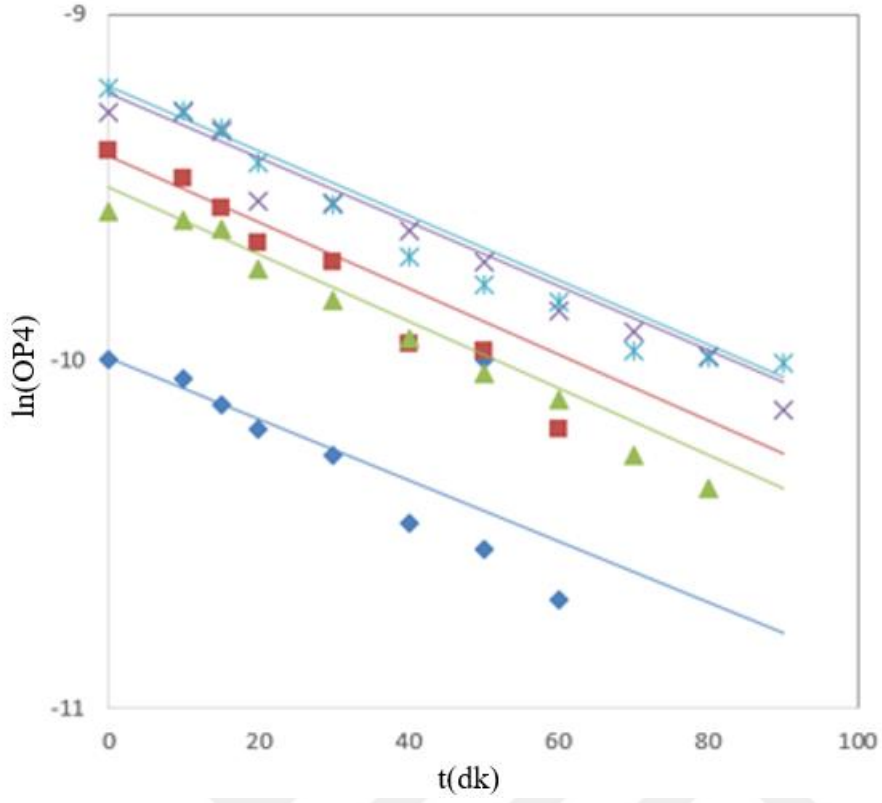
- ◆ 6x10⁻⁵ molxL⁻¹
- 8x10⁻⁵ molxL⁻¹
- ▲ 10x10⁻⁵ molxL⁻¹
- X 12x10⁻⁵ molxL⁻¹
- ✱ 14x10⁻⁵ molxL⁻¹

Şekil 5.25. OP2'nin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi



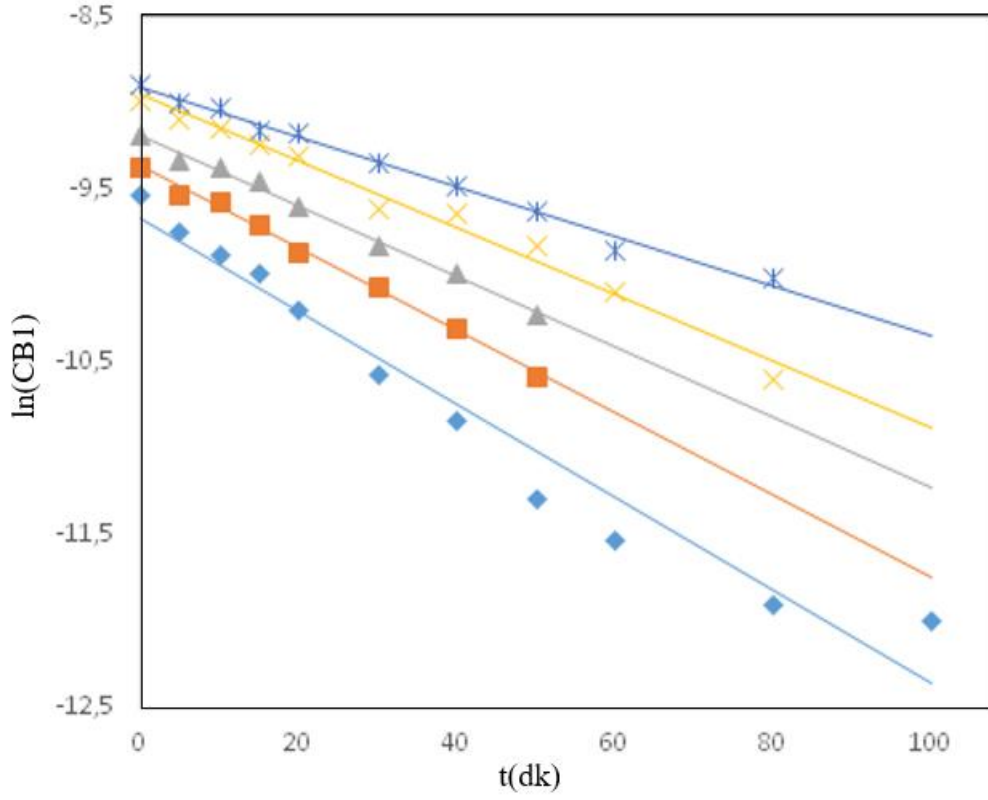
- ◆ 6x10⁻⁵ molxL⁻¹
- 8x10⁻⁵ molxL⁻¹
- ▲ 10x10⁻⁵ molxL⁻¹
- X 12x10⁻⁵ molxL⁻¹
- ✱ 14x10⁻⁵ molxL⁻¹

Şekil 5.26. OP3'ün başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi



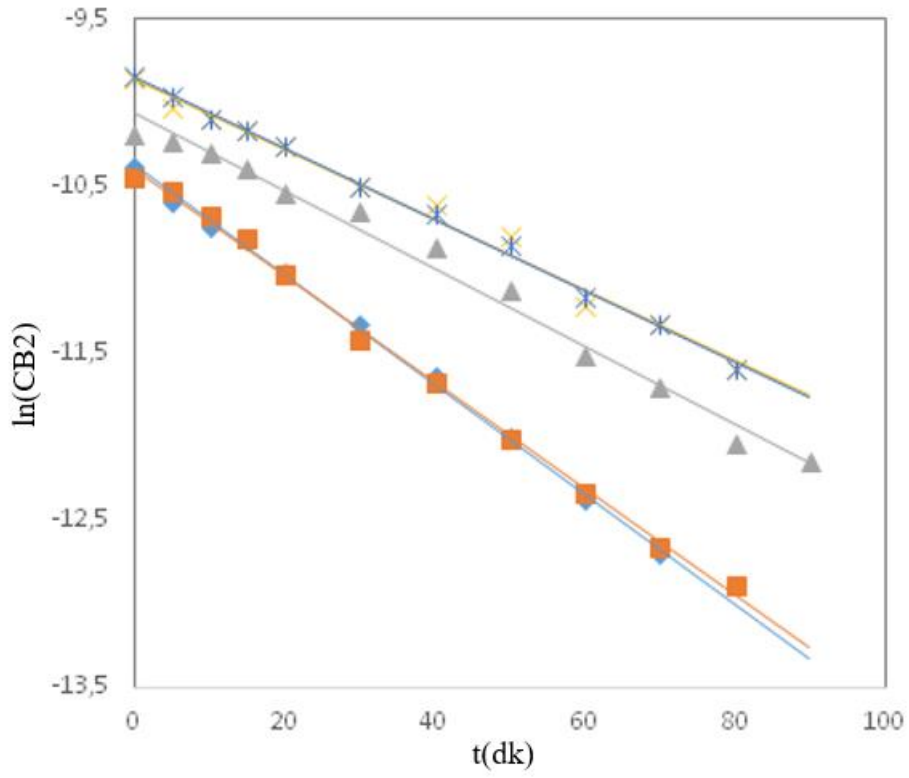
- ◆ $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- ▲ $10 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- X $12 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- ✱ $14 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Şekil 5.27. OP4'ün başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi



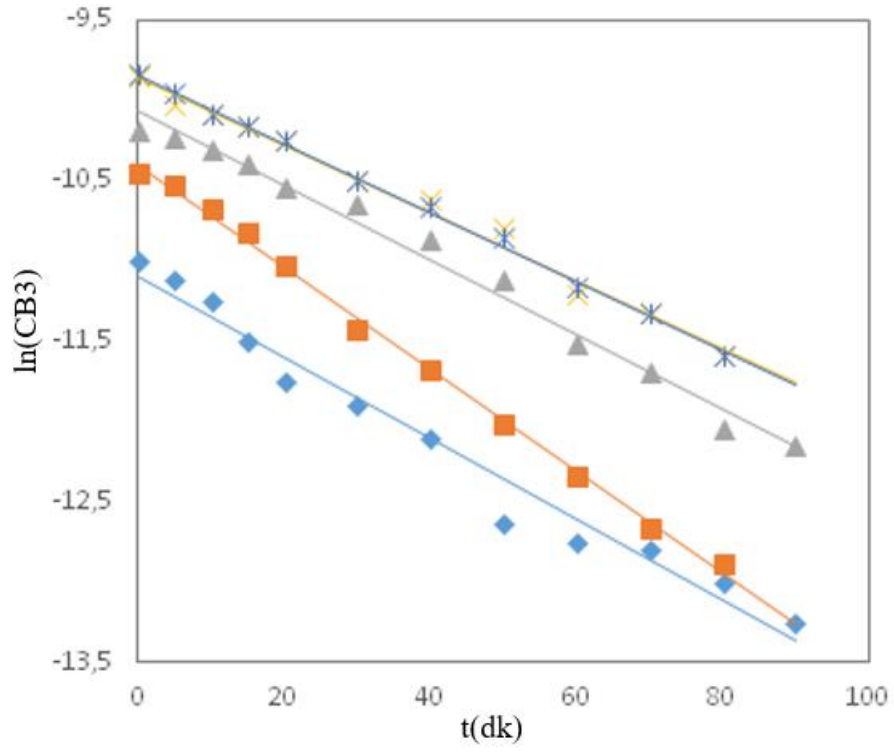
- ◆ 6x10⁻⁵ molxL⁻¹
- 8x10⁻⁵ molxL⁻¹
- ▲ 10x10⁻⁵ molxL⁻¹
- X 12x10⁻⁵ molxL⁻¹
- ✱ 14x10⁻⁵ molxL⁻¹

Şekil 5.28. CB1'in başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi



- ◆ $6 \times 10^{-5} \text{ molxL}^{-1}$
- $8 \times 10^{-5} \text{ molxL}^{-1}$
- ▲ $10 \times 10^{-5} \text{ molxL}^{-1}$
- X $12 \times 10^{-5} \text{ molxL}^{-1}$
- ✱ $14 \times 10^{-5} \text{ molxL}^{-1}$

Şekil 5.29. CB2'nin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi



- ◆ $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- ▲ $10 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- X $12 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
- ✱ $14 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Şekil 5.30. CB3'ün başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi

6. TARTIŞMA

Araştırmanın teorik aşamasında, çalışılan yedi molekül için degradasyon mekanizmaları tahmin edilmiş ve nedenleri hem enerji değerleri, hem molekül içerisindeki elektronegatif atomlar hem de molekül içerisindeki bağ uzunlukları ve açılar incelenerek açıklanmıştır. Reaksiyona en istemli bir şekilde girecek olan, en düşük enerji değerine sahip olan olmasından dolayı, organofosfatlı pestisitler içerisinde en istemli molekül OP4, karbatmatlı pestisitler içerisinde ise CB1'dir.

Araştırmanın deneysel aşamasındaki denemeler sonucunda, çalışılan maddeler tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. Çalışılan maddelerin TiO₂ beraberinde karanlıkta bekletilmeleri durumunda ise adsorpsiyon nedeniyle %1-3 oranında bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO₂ ortamda aynı anda bulunduğu anda ise maddelerin tümünün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 100 dakika sonunda konsantrasyon değişimi OP1 için %93, OP2 için %78, OP3 için %85, OP4 için %76, CB1 için %87, CB2 için %95 ve CB3 için %94 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda organofosfatlı pestisitler arasında en çok degrade olan pestisit OP1, karbatmatlı pestisitlerde ise CB2 olarak tespit edilmiştir.

Çalışılan maddelerin başlangıç konsantrasyonu arttırıldıkça reaksiyon hız sabiti azalmaktadır. Ancak düşük konsantrasyonlarda, bu azalma giderek düşmektedir. Reaksiyon hız sabiti k 'nın, başlangıç konsantrasyonuna bağlı olması nedeniyle, degradasyon reaksiyonunun görünür bir şekilde birinci mertebeden reaksiyon olduğunu söyleyebiliriz. Sistem iki fazdan oluşmaktadır. Bu iki fazdan biri ·OH radikalleri ve diğer faz ise TiO₂ yüzeyinde adsorbe olmuş olan OH⁻ iyonlarıdır. Çalışılan organik madde de TiO₂ yüzeyinde adsorbe olmak istediğinden, yüzeydeki katalitik boşluklara OH⁻ iyonlarının geçmesini zorlaştırarak, OH radikallerinin oluşumunu yavaşlatır. k hız sabiti değerlerine göre organofosfatlı pestisitler arasında en hızlı olan OP4, karbatmatlı pestisitler arasında CB3'tür. Zira bu iki molekülde, kendi gruplarındaki pestisitlerden daha yüksek k değerine sahiptir ve daha hızlı reaksiyona girmektedirler.

Şekil 5.24'te OP1 molekülüne ait 6×10^{-5} ile 8×10^{-5} ve 12×10^{-5} ile 14×10^{-5} molxL⁻¹ başlangıç konsantrasyonları için çakışmalar görülmektedir. Bunun sebebi moleküle bağlı olan fonksiyonel grupların etkisi olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.29'da CB2 molekülünde de benzer durum söz konusudur. Şekil 5.27'de OP4 molekülünde ise 12×10^{-5} ve 14×10^{-5} molxL⁻¹ başlangıç konsantrasyonlarında çakışma görülmekte olup bunun sebebinin, moleküldeki simetriden kaynaklandığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Al-Ekabi, H., Serpone, N., (1988). Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO₂ Supported on a Glass Matrix. *J. Phys. Chem.* 92, 5726-5731.
- Al-Sayyed, G., D'Oliveria, J.C., Pichat, P. (1991). "Semiconductor-Sensitized Photodegradation of 4-Chlorophenol in Water", *J. Photochem. Photobiol a: Chem.* 58, 99-114.
- Alvarez, A., Saez, J.M., Costa, J.S.D., Colin, V.L., Fuentes, M.S., Cuozzo, S.A., Benimeli, C.S., Polti, M.A., Amoroso, M.J. (2017). Actinobacteria: Current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals. *Chemosphere.* 166, 41-62.
- Anbar, M., Neta, P. (1967). *Int J Appl Radiat Iso.* 18, 493.
- Aschmann, S. M., Tuazon, E. C. ve Atkinson, R. (2005). *J. Phys. Chem. A*, 109, 11828.
- Aschmann, S. M., Tuazon, E. C., Atkinson, R. (2005). *J. Phys. Chem. A*, 109, 2282.
- Aschmann, S. M., Atkinson, R. (2006). *J. Phys. Chem. A*, 110, 13029.
- Aschmann, S. M., Tuazon, E. C., Long, W. D., Atkinson, R. (2010). *J. Phys. Chem. A*, 114, 3523.
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Goodman, M. A., Winer, A. M. (1988). *Int. J. Chem. Kinet.*, 20, 273.
- Atkinson, R., Arey, J. (2003). *Chem. Rev.*, 103, 4605.
- Azamethiphos 35575-96-3 Synthesis Route. Molbase Online.
- Bahat, M. (2000). *Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann-tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi* (Doktora Tezi), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 44- 51.
- Bailey, P.T., Smith, G. (1979). Methiocarb as a bird repellent on wine grapes. *Australian Journal of Experimental Agriculture.* 19 (97), 247. doi:10.1071/EA9790247.

- BASF Online. Erişim adresi: <https://agriculture.basf.com/global/en/business-areas/public-health/products/abate.html>.
- Bian, Z., Zhu, J., Wang, S., Cao, Y., Qian, X., Li, H. (2008). Self-assembly of active Bi₂O₃/TiO₂ visible photocatalyst with ordered mesoporous structure and highly crystallized anatase. *J. Phys. Chem. C.*, 112, 6258-6262.
- Bogialli, S., Curini, R., Corcia, A. D., Laganà, A., Nazzari, M., Tonci, M. (2004). Simple and rapid assay for analyzing residues of carbamate insecticides in bovine milk: hot water extraction followed by liquid chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1054, 351-357.
- Buxton, V. G., Greenstock, L. C., Helman, P. W. (1988). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17,513.
- Cacciatore, L. C., Nemirovsky, S. I., Verrengia Guerrero, N. R., Cochón, A. C. (2015). Azinphos-methyl and chlorpyrifos, alone or in a binary mixture, produce oxidative stress and lipid peroxidation in the freshwater gastropod *Planorbium corneus*. *Aquatic toxicology*, 167, 12-19.
- Cai, Z.Q., Wang, J., Ma, J.T., Zhu, X.L., Cai, J.Y., Yang, G.H. (2015). Anaerobic Degradation Pathway of the Novel Chiral Insecticide Paichongding and Its Impact on Bacterial Communities in Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63, 7151-7160.
- Cermanati, L., Pichat, P., Guillard, C., Albini, A. (1997). *J.Phys. Chem. B.* 101, 2650.
- Chapalamadugu, S., Chaudhry, G.R. (1992). Microbiological and Biotechnological Aspects of Metabolism of Carbamates and Organophosphates. *Critical Reviews in Biotechnology.* 12, 357-389.
- Chen, X., Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 107, 2891-2959.
- Clayton, G. D., Clayton, F. E.(1981). *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology.* (3rd ed.). New York: John Wiley Sons., 2A, 2B, 2C; 4822.

- Committee for Veterinary Medicinal Products. (1999). Azamethiphos Summary Report (2) *The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products*. EMEA/MRL/527/98-Final, London, UK. Erişim adresi: <http://www.ema.europa.eu>.
- Coumaphos. Hazardous Substances Data Bank (HSDB) Online. Erişim adresi: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/249>.
- Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G. (2001). Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO₂ suspensions. *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* 139, 225-232.
- Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G. (2002). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates. *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* 146, 189-197.
- Das, S., Munerr, M., Gopidas, K.R. (1992). *J.Photochem. Photobiol. A.* 64, 231.
- Dolapsakis, G., Vlachonikolis, I. G., Varveris, C., Tsatsakis, A. M. (2001). Mammographic findings and occupational exposure to pesticides currently in use on Crete. *European Journal of Cancer*, 37, 1531-1536.
- Draper, R.B., Fox, M.A. (1990). *Langmuir.* 6, 1396.
- Drugbank Online. Erişim adresi <http://www.drugbank.ca/drugs/DB11.448>.
- EPA (Environmental Protection Agency) (2006). *Reregistration Eligibility Decision for Phosmet*. Washington, D.C.: Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances.
- EPA. (2013). Prevention, Pesticides And Toxic Substances: R.E.D. FACTS: Methiocarb (PDF). *United States Environmental Protection Agency (EPA)*.
- Eren, B. (2014). *Aminotoluen Molekülünün Hesapsal Yöntemlerle Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Eren, B., Yalçın Gürkan, Y. (2017). Possible reaction pathways of the lincomycin molecule according to the DFT calculation method. *JSCS.*, 82(3), 277-287.

- Foresman, J.B., Frish, E. (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc.,USA.
- Gaussian 09, Revision B.04 (2009). *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh: PA.
- Gerhartz, W. (1990). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (5th ed.). Deerfield Beach, FL: VCH Publishers. 651.
- Gioia, R. , Li, J. , Schuster, J., Zhang Y, Zhang G, Li X, Spiro B, Bhatia R.S, Dachs J, Jones, K. C. (2012). Atmospheric transport, cycling and dynamics of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) from source regions to remote oceanic areas: occurrence, fate and impact of atmospheric pollutants on environmental and human health. *Environmental Science and Technology*.
- Good, J.L., Khurana, R.K., Mayer, R.F., Cintra, W.M., Albuquerque, E.X. (1993). Pathophysiological studies of neuromuscular function in subacute organophosphate poisoning induced by phosmet. *J. Neurol. Neurosurg. Psychiatry*. 56, 290-294.
- Goodman M A, Aschmann S M, Atkinson R, Winer A M (1988). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 17, 281.
- Goodman M A, Aschmann S M, Atkinson R, Winer A M (1988). *Environ. Sci.Technol.*, 22, 578.
- Gupta, M., Mathur, S., Sharma, T.K., Rana, M., Gairola, A., Navani, N.K., Pathania, R. (2016). A study on metabolic prowess of *Pseudomonas* sp RPT 52 to degrade imidacloprid, endosulfan and coragen. *Journal of Hazardous Materials*. 301, 250-258.
- Gupta, R.C. (1994). Carbofuran Toxicity. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 43, 383-418.
- Halliwel, B., Grootveld, M., Gutteridge, J. M. C. (1998). *Methods Biochem. Anal.* 33, 59.
- Hartley, D. ve Kidd, H. (1987). *The Agrochemicals Handbook*. (2nd ed). Lechworth, Herts, England: The Royal Society of Chemistry A. 325.
- Hayes, W.J., Jr., E.R., Laws, Jr. (1991). *Handbook of Pesticide Toxicology*. Volume 3. Classes of Pesticides. New York, NY: Academic Press, Inc. 1169.

- Haynes, W.M. (2013-2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (94th ed.). CRC Press LLC, Boca Raton: FL, 3-128.
- Hinchliffe, A. (1996). *Modelling Molecular Structures*. Wiley & Sons, New York. 255.
- Hinchliffe, A. (1999). *Chemical Modelling From Atoms To Liquids*. Wiley & Sons, Chichester. 395.
- Hush, N.S., Schamberger, J., Bacskay, G.B. (2005). A quantum chemical computational study of the relative stabilities of cis- and transplatinum dichloride in aqueous solution. *Coord. Chem. Rev.* 249, 299–311.
- Kılıç, M. (2004). *Siyano Grubu İçeren Sıvı Kristal Moleküllerin Elektronik Yapıları ve Mezomorfik Özelliklerinin Moleküler Mekanik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R. (1988). “Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂, ZnO and Desert Sand” *Environ. Sci. Technol.* 22, 798.
- Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R. (1991). “Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions” *Environ. Sci. Technol.* 25, 494.
- Lai, H. F., Chen, C. C., Wu, R. J., Lu, C. S. (2012). Thiobencarb degradation by TiO₂ photocatalysis: parameter and reaction pathway investigations. *J. Chin. Chem. Soc.*, 59, 87-97.
- Levine, I.N. (1988). “*Physical Chemistry*”, McGraw Hill Book Company. (3rd ed.) Singapore.
- Lewis, R.J. (1996a). *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*. (9th ed.) New York, NY: Van Nostrand Reinhold. 1-3, 1281.
- Lewis, R.J. (1996b). *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*. (9th ed.). NY: Van Nostrand Reinhold. 1-3, 2698.

- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. ve Green, A. (2016) An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242.
- Li, Q.X., Hammock, B.D. ve Seiber, J.N. (1991). Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the herbicide bentazon. *J Agric Food Chem.* 39,1537–1544.
- Li, K., Yang, X., Guo, Y., Ma, F., Li, H., Chen, L., Guo, Y. (2010). Design of mesostructured H₃PW₁₂O₄₀-titania materials with controllable structural orderings and pore geometries and their simulated sunlight photocatalytic activity towards diethyl phthalate degradation. *Appl. Catal. B: Environ.* 99, 364-375.
- Losito, I., Amorisco, A., Palmisano, F. (2008). Determination of Ochratoxin A in green coffee beans by solid-phase microextraction and liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* 1187 (1-2), 145-150.
- Lu, G., Linsebigler, A., Yates, J.T. (1995). *J. Phys. Chem.* 99, 6726.
- Luo, Q. J., Li, Y. X., Zhang, M. Q., Qiu, P., Deng, Y. H. (2017). A highly sensitive, dual-signal assay based on rhodamine B covered silver nanoparticles for carbamate pesticides *Chin. Chem. Lett.*, 28 (2),345-349.
- MacBean, C. (2008-2010). *e-Pesticide Manual*. (15th ed.). Alton, UK; British Crop Protection Council. Coumaphos (56-72-4).
- Machemer, L.H. ve Pickel, M. (1994). Carbamate insecticides. *Toxicology* 91,29–36.
- Matthews, R.W. (1987). Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem.* 91, 3328-3333.
- Matthews, R.W., Mcevoy, S.R., (1992). *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.* 64, 251.
- Matthews, R.W., Ollis, D.F., Al-Ekabi, H., (1993) “Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air:in “, *Elsevier Science Publishers.* 121-138.
- Methiocarb (Ref: OMS 93). Pesticide Properties DataBase (PPDB) Online.

- Miao, S. S., Wu, M. S., Ma, L. Y., He, X. J., Yang, H (2016). Electrochemiluminescence biosensor for determination of organophosphorous pesticides based on bimetallic Pt-Au/multi-walled carbon nanotubes modified electrode. *Talanta*, 158: 142-151.
- Mohapatra, D., Kar, A., Giri, S. K. (2015). Insect pest management in stored pulses: an overview. *Food Bioprocess Technol.*, 8 (2), 239-265.
- Mueller, K. E., Mueller Spitz, S. R., Henry, H. F., Vonderheide, A. P., Soman, R. S., Kinkle, B. K., Shann, J. R. (2006). Fate of pentabrominated diphenyl ethers in soil: abiotic sorption, plant uptake, and the impact of interspecific plant interactions. *Environmental Science & Technol.*, 40(21), 6662-6667.
- Müller, F., Streibert, H. P., Farooq, S. (2009). "Acaricides," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. doi: 10.1002/14356007.
- NCBI (The National Center for Biotechnology Information advances science and health by providing access to biomedical and genomic information) Online. Erişim adresi <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/mesh/68.010.706>.
- NIOSH. (2005). *NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards*. Department of Health & Human Services, Centers for Disease Prevention & Control. National Institute for Occupational Safety & Health. DHHS (NIOSH) Publication No. 2005-151.
- Nogueira, J. M. F., Sandra, T., Sandra, P. (2003). Considerations on ultra trace analysis of carbamates in water samples. *J. Chromatogr. A*, 996, 133-140.
- Occupational Health Services, Inc. (1991). *MSDS for carbofuran*. OHS Inc., Secaucus, NJ.
- Ollis, D.F. (1985). *Contaminant Degradation in Water*. *Environ. Sci. Technol.* 19, 480.
- O'Neil, M.J. (2001). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. (13th ed.). Whitehouse Station, NJ: Merck and Co. Inc. 1315.
- O'Neil, M.J. (2006). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co. Inc. 1570.
- O'Neil, M.J. (2013). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry. 456.

- Orman Genel Müdürlüğü. (2016). *Orman Bitkilerinde Zararlı ve Hastalıklarla Mücadelede Kullanılan İlaçlar.pdf*. 161-163.
- Otieno, P.O., Lalah, J.O., Virani, M., Jondiko, I.O., Schramm, K.W. (2010). Soil and water contamination with carbofuran residues in agricultural farmlands in Kenya following the application of the technical formulation Furadan. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*. 45, 263-263.
- Oturan, M.A., Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. *A review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 44, 2577-2641.
- Ozden, S., Catalgol, B., Gezginci-Oktayoglu, S., Arda-Pirincci, P., Bolkent, S., Alpertunga, B. (2009). Methiocarb-induced oxidative damage following subacute exposure and the protective effects of vitamin E and taurine in rats. *Food and Chemical Toxicology*. 47 (7), 1676–1684.
- Pirimicarb (Ref: OMS 1330). Pesticide Properties DataBase (PPDB) Online.
- Phosmet Extoxnet Online (1996). Erişim adresi: <http://extoxnet.orst.edu/pips/phosmet.htm>
- Popelier, P. (2000). *Atom in Molecules*. Pearson Education, USA.
- Rahimi, R., Abdollahi, M. (2007). *Pest. Biochem. Physiol*, 88, 115.
- Rui, Y., Wu, X., Ma, B., Xu, Y. (2017). Immobilization of acetylcholinesterase on functionalized SBA-15 mesoporous molecular sieve for detection of organophosphorus and carbamate pesticide. *Chin. Chem. Lett*.
- Samuel, H., Yalkowsky, He. ve Yan He. (2003). *Handbook of Aqueous Solubility Data: An Extensive Compilation of Aqueous Solubility Data for Organic Compounds Extracted from the AQUASOL database*. CRC Press LLC, Boca Raton, FL. 1052.
- Sanderson, H., Fauser, P., Thomsen, M., Sorensen, P. B. J. (2007). *Hazard Mater*, 148, 210.
- Sunshine, I. (1969). *Handbook of analytical toxicology*. Cleveland, OH: Chemical Rubber Co.

- Sarabia, L., Maurer, I., Bustos Obregon, E. (2009). Melatonin prevents damage elicited by the organophosphorous pesticide diazinon on the mouse testis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 938–942.
- Sclafani, A., Palmisano, L., Davi, E. (1991). *J.Photochem. Photobiol. A*. 56, 113.
- Shiu, W. Y., Ma, K. C., Mackay, D., Seiber, J. N., Wauchope, R. D. (1990) *Rev Environ Contam Toxicol* 116, 15-187.
- Silva, D. C., Cortez, M., Cunha-Bastos, J., Louro S.R.W. (2004). Methyl parathion interaction with human and bovine serum albumin. *Toxicol. Lett.* 147, 53-61.
- Stafford, U., Gray, K.A., Kamat, P. (1997). *J. Catal.* 167, 25.
- Stewart, J.J.P. (1990). *MOPAC6.00 Release Notes*. USA
- Sturini, M., Fasani, E., Prandi, C., Casaschi, A. ve Albini,, (1996). Titanium-dioxide photocatalysed decomposition of some thicarbamates in water. *J. Photochem, Photobiol. A: Chem.* 101,251-255.
- Thomas A. U. (1996). *Pesticide synthesis handbook*. Park Ridge, N.J.: Noyes Publications. 86. ISBN 978-0-8155-1401-5.
- Tomlin, C.D.S. (1994). *The Pesticide Manual - World Compendium*. (10th ed.). Surrey, UK: The British Crop Protection Council. 820.
- Tomlin, C.D.S. (1997). *The Pesticide Manual - World Compendium*. (11 th ed.). England: British Crop Protection Council, Surrey. 985.
- Tomlin, C.D.S. (2004-05). *Phosmet (732-11-6)*. In: *The e-Pesticide Manual*. (13th ed.). UK: British Crop Protection Council.
- Tomlin C.D.S. (2004-05). *Temephos (3383-96-8)*. In: *The e-Pesticide Manual*. (13th ed.). UK: British Crop Protection Council.
- Toy, A. D. F., Walsh, E. N. (1987). *Phosphorus Chemistry in Everyday Living*. *Amer. chem. Soc.* (2nd ed.). Washington DC.

- Unger Thomas, A. (1996). *Pesticide Synthesis Handbook*. USA: New Jersey. Noyes Publication.
- U.S. Department of Agriculture, Soil Conservation Service. (1990). *SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database: Version 2.0 (Summary)*. USDA - Soil Conservation Service, Syracuse, NY.
- Verschueren, K. (1996). *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Wiley (2nd ed.). New York.
- Verschueren, K. (2001.) *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. (4th ed) New York, NY: John Wiley & Sons. 1-2, 586.
- Vorkamp, K., Bester, K., Rigét, F. F. (2012). Species-specific time trends and enantiomer fractions of (HBCD)hexabromocyclododecane in biota from east Greenland. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 10549-10555.
- Wagner, S. L. (1989). *The acute health hazards of pesticides*. In *Chemistry, Biochemistry, and Toxicology of Pesticides*. Witt, J. M., Ed. Oregon State University Cooperative Extension Service, Corvallis, OR.
- Waliszewski, S. M.; Aguirre, A. A.; Infanzón, R. M.; Siliceo, J. (2000). Carry-over of persistent organochlorine pesticides through placenta to fetus. *Salud Publica de Mexico*. 42 (5), 384–390.
- Wang, C.Y., Zhang, H., Li F., Zhu, L.Y. (2010). Degradation and mineralization of bisphenol A by mesoporous Bi₂WO₆ under simulated solar light irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6843-6848.
- Wang, Y., Zhao, H., Gao, J., Zhao, G., Zhang, Y. (2012). Rapid mineralization of azo-dye wastewater by microwave synergistic electro-fenton oxidation process. *J. Phys. Chem. C*, 116, 7457-7463.
- Wauchope, R.D. vd. (1991). *Rev Environ Contam Toxicol*. 123, 1-35.
- Wei, Y.T., Wan, C. (1992). *J.Photochem. Photobiol. A*: 69, 241.
- WHO. (1990b). *Technical Report Series 791: Pesticide Application Equipment for Vector Control*. Geneva: World Health Organization.
- WHO. (2004). *Pesticide Residues in Food . Evaluations 2004: Part II – Toxicological*. 207, ISBN 92-4-166520-3.

- Wu, Q., Chang, Q., Wu, C., Rao, H., Zeng, X., Wang, C., Wang, Z. (2010). Ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction for the determination of carbamate pesticides in water samples by high performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1217, 1773-1778.
- Wu, Y.S., Chen, C.C., Huang, Y.C., Lin, W.Y., Yen, Y.T., Lu, C.S. (2016). Pirimicarb degradation by BiVO₄ photocatalysis: parameter and reaction pathway investigations. *Sep. Sci. Technol*, 51,2284-2296.
- Yalçın, Y. (2005). *Piridin ve Türevlerinin Sulu TiO₂ Süspansiyonlarındaki Heterojen Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Yalçın Gürkan, Y., Kasapbaşı, E., Çınar, Z. (2013). Enhanced solar photocatalytic activity of TiO₂ by selenium.(IV) ion-doping:Characterization and DFT modeling of the surface. *Chemical Engineering Journal*, 214: 34-44.
- Yalkowsky, S.H., Dannenfelser, R.M. (1992). *The Aquasol database of Aqueous Solubility*. Ver 5. Tucson, AZ: Univ AZ, College of Pharmacy.
- Yaseen, T., Pu, H. B., Sun, D. W. (2019). Fabrication of silver-coated gold nanoparticles to simultaneously detect multi-class insecticide residues in peach with SERS technique. *Talanta*, 196, 537-545.
- Zhang, J., Liu, S. S., Zhang, J., Qin, L. T., Deng, H. P. (2012). Two novel indices for quantitatively characterizing the toxicity interaction between ionic liquid and carbamate pesticides. *J. Hazard. Mater.*, 239–240, 102-109.
- Zhang, H., Zhang, P., Ji, Y., Tian, J., Du, Z. (2015). Photocatalytic degradation of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in water under visible light by P₂₅-TiO₂/tetraethyl orthosilicate film and determination via ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. *Chem. Eng. J*, 262, 1108-1115.