

**AZİNFOS METİL'İN MOLEKÜLER MODELLEME
YÖNTEMİYLE PARÇALANMASI**

Selim ÖZGÜR

Yüksek Lisans Tezi

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

2017

T.C.

**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AZİNFOS METİL'İN MOLEKÜLER MODELLEME YÖNTEMİYLE
PARÇALANMASI**

Selim ÖZGÜR

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

TEKİRDAĞ-2017

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN danışmanlığında, Selim ÖZGÜR tarafından hazırlanan “Azinfos Metil’in Moleküler Modelleme Yöntemiyle Parçalanması” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Murat ATEŞ

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Taliha SİDİM

İmza:

Üye: Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AZİNFOS METİL'İN MOLEKÜLER MODELLEME YÖNTEMİYLE PARÇALANMASI

Selim ÖZGÜR

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

Azinfos metil (O,O-dimetil-S-[(4-okso-1,2,3-benzo-triazin-3(4H)-il)metil]fosforoditioat) geniş spektrumlu bir organofosfat insektisitidir. Kendi sınıfındaki diğer pestisitler gibi böcek öldürücü özelliğe sahip olmasının asetilkolinesteraz inhibitörü olmasına borçludur. Azinfos metil sıklıkla aktif Guthion, Gusathion (GUS), Gusathion-M, Crysthyron, Cotnion, Cotnion-metil, Metiltrizotion, Carfene, Bay9027, Bay17147 ve R-1852 gibi organofosforlu pestisitler olarak kullanılır. Yapılan çalışmada Azinfos metil molekülü ile OH radikali arasındaki gerçekleşebilecek olan tepkime yolları teorik olarak incelenmiştir. Molekülün optimize geometrileri Gauss-View 5 programı ile çizilmiş ve Gaussian 09 programı kullanılarak en düşük enerjideki halleri belirlenmiştir. Moleküllerin bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanarak geometrik yapı analizi yapılmıştır. Buradaki temel amaç sulu ortam ve gaz ortamındaki Azinfos metil ve OH radikali arasındaki reaksiyondaki en muhtemel ürünü belirlemektir. Azinfos metil molekülü OH radikali ile gerçekleştirdiği tepkimeler sonucunda oluşan ürünler belirlenip geometrik optimizasyonları yarı ampirik AM1, Ab initio Hartree Fock HF/6-31G ve Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi (DFT) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Çözme modeli olarak COSMO kullanılmıştır. Kullanılan bu yöntem sayesinde molekülün yüzey alanındaki polarizasyonlar ile çözücü arasındaki reaksiyonun gerçekleştiği alan belirlenir. Suyun dielektrik özelliği sayesinde reaksiyon ortamı stabilize hale getirilir.

Anahtar Kelimeler: Azinfos Metil, Guthion, Ach, AchE, Gaussian09, DFT

2017, 51 sayfa

ABSTRACT

Msc. Thesis

DEGRADATION of AZINPHOS-METHYL BY MOLECULAR MODELING

Selim ÖZGÜR

Namık Kemal University

Graduate School of Natural And Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Yelda Yalçın GÜRKAN

Azinphos methyl (O, O-dimethyl-S - [(4-oxo-1,2,3-benzo-triazin-3 (4H) -yl) methyl] phosphorodithioate) is a broad spectrum organophosphate insecticide. Like other pesticides in its class, it is borne to be an acetylcholinesterase inhibitor because of its pesticidal properties. Azinfos is often used as organophosphate pesticides such as Guthion, Gusathion (GUS), Gusathion-M, Crysthyron, Cotnion, Cotnion-methyl, Metiltrizone, Carfene, Bay9027, Bay17147 and R-1852. In the present work, the possible reactions between the azinphos methyl molecule and the OH radical have been theoretically investigated. The molecular optimized geometries were drawn with the Gauss-View 5 program and the lowest energy states were determined using the Gaussian 09 program. Geometric structure analysis was performed by calculating bond lengths and bond angles of the molecules. The main purpose here is to identify the most likely reaction product between the aqueous medium and the azinphos methyl and OH radical in the gas medium. Azinfos methylmolecules were identified by OH radical reaction and their geometrical optimizations were performed by semi-empirical AM1, Ab initio Hartree Fock HF / 6-31G and Functional Density Theory (DFT) methods. COSMO was used as the dissolution model. By this method, the area of the reaction between the polarizations of the molecule surface and the solvent is determined. The reaction medium is stabilized by the water dielectric property.

Keywords: Azinfos Methyl, Guthion, Ach, AchE, Gaussian09, DFT

2017, 51 pages

ÖNSÖZ

Yapmış olduğum bu çalışmada ve yüksek lisans eğitimim süresince desteğini ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım ve değerli hocam Sayın Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN' a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca verdikleri bilgilerden dolayı Sayın Prof. Dr. Temine ŞABUDAK, ve Sayın Prof. Dr. Murat ATEŞ hocalarıma, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca sürekli yanımda olan, başarılarımda büyük pay sahibi olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2017

Selim ÖZGÜR

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E	: Molekülün Toplam Enerjisi
ET	: Sistemin Toplam Enerjisi
Ee	: Molekülün Elektronik Enerjisi
Eo	: Molekülün Temel Haldeki En Düşük Enerji Seviyesi
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
Z	: Çekirdek Atom Numarası
r	: Çekirdekler Arası Uzaklık
g	: Gaussian Fonksiyonlar
H	: Hamiltonyen
Φ	: Yaklaşık Dalga Fonksiyonu
χ	: Atomik Orbital Dalga Fonksiyonu
P	: Elektron Yoğunluğu
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
GAUSSIAN 09W	: Gaussian 09W paket programı
HF	: Hartree-Fock metodu
B3LYP	: Kolerasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
PM3	: Yarı deneysel moleküler orbital yöntemi
MM	: Moleküler Mekanik Yöntem
MO	: Moleküler Orbital Yöntemi
GUS	: Gusathion
AChE	: Asetilkolinesteraz
DM	: Dimetil Fosfat
DMTP	: Dimetil Tiyofosfat
DMDTP	: Dimetil Ditiyofosfat
AP	: Dimetil Alkilfosfat
DYO-AChE	: Eritrosit Asetilkolinesteraz
RBC-AChE	: Kırmızı Kan Hücresi
MSS	: Merkezi Sinir Sistemi
PNS	: Periferik Sinir Sistemi
ChE	: Beyin kolinesterazı

CPF	: Klorprifos
AZM	: Azinfos Metil
GMWP25	: Gusathion MWP25
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
LCAO	: Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu

İçindekiler Tablosu

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
SİMGELER DİZİNİ veya SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	iv
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİL DİZİNİ	ix
ÇİZELGE DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
1.1.Genel Tanımlama	1
1.2 Tarihçe ve Kullanım Alanları.....	1
1.3 Mevcut Yapıları.....	1
1.4 Absorbe Etme (Emilim)	2
1.5 Toksikite Mekanizması (Zehirlilik)	2
1.6 Etkinliği ve Yan Etkileri.....	2
1.7 Tedavi.....	3
1.8 Belirtileri.....	3
1.9 Çevresel Bozulma.....	4
1.10 Hayvanlar Üzerindeki Etkileri.....	4
1.11 Azinfos Metil İle İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	5
1.11.1 Azinfos Metil ve Klorprifos, Tek Başına veya İkili Bir Karışımda, Tatlı su Glastropodu Planorbarius Korneusta Oksidatif Stres ve Lipit Peroksidasyo.....	5
1.11.2 Tarım İşçilerinin Azinfos Metile Maruz Kalması ile İlgili Çalışma.....	5
1.11.3 Sulu Çözeltilerinden Azinfos Metil ve Klorprifozların Ultrason ile Parçalanması.....	6
1.11.4 Elektron-Fenton Yöntemi ile Sudan İnsektisit Azinfos Metil'in tamamen Çıkarılması.....	6
2. MOLEKÜLER MODELLEME	8
2.1 Giriş.....	8
2.2 Moleküler Mekanik Yöntemleri.....	9
2.2.1 Giriş.....	9
2.2.2 Moleküler mekanik kuvvet alanı.....	11
2.3 Elektronik Yapı Yöntemleri.....	11
2.3.1 Giriş.....	11

2.3.2 Yarı ampirik yöntemler.....	13
2.3.3 Ab initio moleküler orbital yöntemleri.....	14
2.4 Shrödinger Denklemi.....	15
2.5 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	16
2.6 Varyasyon Teoremi.....	17
2.7 Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu(LCAO).....	18
3. MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI.....	20
3.1 Gaussian09.....	20
3.1.1 Gaussian View 5.0.8.....	20
3.2 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi.....	21
3.3 Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)	22
3.3.1 Lee -Yang-Parr korelasyon fonksiyonu.....	23
3.3.2 B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi.....	24
3.3.3 Temel setler ve 6-31-G(d) temel seti.....	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
4.1 Kuramsal Çalışmalar.....	27
4.2 Kuramsal Yöntemler.....	27
4.2.1 Moleküler Mekanik Hesaplamaları.....	27
4.2.2 Moleküler Orbital Hesaplamaları.....	27
5. HESAPLAMALAR VE SONUÇ.....	29
5.1 Azinfos Metil'in Optimum Geometrik Yapısı.....	29
5.2 Titreşim Frekansları.....	41
5.3 Mulliken Atomik	42
6. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	51

ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 5.1. :Azinfos Metil molekülünün bileşenleri.....	30
Şekil 5.2 :Azin1'in hesaplanan IR değerleri.....	42

ÇİZELGE DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 5.1. : Azin1 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	33
Çizelge 5.2.: F2 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	34
Çizelge 5.3. : F3 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	34
Çizelge 5.4. : F4 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	35
Çizelge 5.5. : F5 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	35
Çizelge 5.6. : F6 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	36
Çizelge 5.7. : F7 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	36
Çizelge 5.8. : F8 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	37
Çizelge 5.9. : F9 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	38
Çizelge 5.10. : F10 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	38
Çizelge 5.11. : F11 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	39
Çizelge 5.12. : F12 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	39
Çizelge 5.13. : F13 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	40
Çizelge 5.14.: F14 Molekülünün Optimum Geometrik Parametreleri.....	40
Çizelge 5.15. : Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerji Sonuçlar.....	41
Çizelge 5.16. : Azinfos Metil'in Titreşim Frekansları.....	42
Çizelge 5.17. : Azin1 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	43
Çizelge 5.18. : F2 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	44
Çizelge 5.19. : F3 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	44
Çizelge 5.20. : F4 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	45
Çizelge 5.21. : F5 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	45
Çizelge 5.22. : F6 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	46
Çizelge 5.23. : F7 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	46
Çizelge 5.24. : F8 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	46
Çizelge 5.25. : F9 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	47
Çizelge 5.26. : F10 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	47
Çizelge 5.27. : F11 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	48
Çizelge 5.28. : F12 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	48

Çizelge 5.29. : F13 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	49
Çizelge 5.30. : F14 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri.....	49

1.GİRİŞ

1.1. Genel Tanımlama

Azinfos metil (O,O-dimetil-S-[(4-okso-1,2,3-benzo-triazin-3(4H)-il)metil]fosforoditioat) geniş spektrumlu akarasit ve mollus asit organofosfat insektisitidir (ABD EPA 1986). Bayer Corp Science, Gowan Co ve Makhteshim firmaları tarafından üretilmektedir. Kendi sınıfındaki diğer pestisitler gibi böcek öldürücü özelliğe sahip olmasını asetilkolinesteraz inhibitörü olmasına borçludur. (Aynı mekanizma V serisi sinir ajanı olan kimyasal silahların toksit etkilerinden sorumludur). Azinfos metil maddesi ABD de son derece katı kurallar çerçevesinde kullanılmaktadır. ABD de son derece tehlikeli madde olarak sınıflandırılmıştır. (http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/azmrcdre_98.pdf)

1.2. Tarihçe ve Kullanım Alanları

Azinfos metil 2. Dünya savaşı sırasında geliştirilmiş olan nörotoksit bir sinir gazıdır. İnsektisit ilk defa 1959 yılında ABD de tescil edilmiş ve organofosfatların aktif bileşim maddesi olarak kullanılmıştır. Satışı, yerleşik alanlarda kullanılmak üzere tanımlanmamıştır. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) pestisit aplikatörler ve sucul ekosistemler için endişe gerekçe göstererek yeniden tescil reddi kabul edilmiştir. Ayrıca Azinfos metilin çiğcilerin sağlık sorunlarıyla doğrudan bağlantılı olduğunu öne sürmüştür. Azinfos metile ABD de 12 yıllık bir kademeli azaltma uygulanmış ve 30 Eylül 2013 de kullanımı tamamen yasaklanmıştır. Azinfos metil 2006 yılında Avrupa Birliğinde, 2013 yılından itibaren Türkiyede kullanımı yasaklanmıştır. Yeni Zellanda Çevresel Risk Yönetimi Başkanlığı 2009 yılından itibaren Azinfos metil in 5 yıllık aşamalı olarak azaltılmasını kararlaştırmıştır. Fakat Avusturalya ve Yeni Zellanda da Azinfos metil 2014 yılında da kısmen kullanılmaya devam edilmiştir. (http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/azmrcdre_98.pdf)

1.3. Mevcut Yapıları

Azinfos metil sıklıkla aktif Guthion, Gusathion(GUS), Gusathion M, Crysthyron, Cotnion, Cotnion-metil, Metiltrizotion, Carfene, Bay9027, Bay17147 ve R-1852 gibi organofosforlu pestisitler olarak kullanılır. Azinfos metil için genelde Guthion takma isminin kullanılmasının sebebi budur. Yapılan çalışmalar sonucunda saf haldeki Azinfos metil in Guthiondan daha az toksit olduğu anlaşılmıştır. Bu zehirliliğin artışını karışım içindeki bileşiklerin birbiri arasındaki etkileşimle açıklayabiliriz. (http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/azmrcdre_98.pdf)

1.4. Absorbe Etme (Emilim)

Azinfos metil solunum, sindirim ve deri teması yoluyla vucuda girebilir. Azinfos metil yiyecek artıkları ve içme sularında az miktardada olsa bulunmaktadır. Bu yüzden nüfusun büyük çoğunluğu azda olsa azinfos metile maruz kalmıştır. Vücuda alındıktan sonra sindirim sistemide emilir. Azinfos metil cilde temas ettiğinde dermal hücreler aracılığıyla vücuda girebilir. Tarım işçilerinde yüksek dozlarda maruz kalmalar deri yoluyla emilimle olmaktadır. (http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/azmrcdre_98.pdf)

1.5. Toksikite Mekanizması (Zehirlilik)

Azinfos metil vücuda emildikten sonra diğer organofosfat insektisitler gibi nörotoksit etkilere neden olabilir. Azinfos metil bir asetilkolinesteraz engelleyicisi (Ache) olarak işlev yapabilir yüksek konsantrelerde azinfos metil zehirli olabilir çünkü asetilkolinesteraz yavaşlatıcı olarak fonksiyon gösterir. Fakat zehirliliği çoğunlukla sitokrom p450 yüzündendir. Normal durumlarda asetilkolin hızlı ve etkili bir şekilde nörotransmitter asetilkolin vericiliği düşürür ve biyolojik etkisini sınırlandırır . AchE nin engellenmesi sonuçları hızlı yığılma sonucu bağımsız ach nin kolinerjik sinirlerde aşırı uyarılmalara yol açar. (http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/azmrcdre_98.pdf)

1.6. Etkinliği ve Yan Etkileri

Kolinerjik sinirler, merkezi sinirler, endokrin, kas ve solunum sistemi gibi immünolojik normal foksasyonlarında önemli rol oynar. Tüm kolinerjik lifler içeriklerinde yüksek konsantrasyonlarda Ach ve AchE içerdiğinden AchE inhibisyonu işlevini bozabilir. Bu yüzden Azinfos metile maruz kalındığında AchE nin etkilerini engeller buda önemli sistemlerdeki bozulmalara neden olur. Otonom sinir sisteminde, Asetilkolin birikimi parasempatik sistemde muskarinik reseptörlerin aşırı uyarılmasına neden olur. Bu ekzokrin bezlerinde (artmış tükürük salgısı, terleme, gözyaşı) solunum sisteminde (aşırı bronş salgıları, göğüs darlığı ve hırıltılı solunum), gastrointestinal sistemde (bulantı, kusma, ishal) gözlerde (miyozis, bulanık görme) ve kardiyovasküler sistemde (kan basıncında düşme) gibi etkileri görülebilir. Parasempatik veya sempatik sinir sistemindeki nikotinik reseptörlerin aşırı uyarılmasına, aynı zamanda solgunluk, taşikardi ve artan kan basıncı gibi kalp damar sistemi üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Somatik sinir sisteminde, asetilkolin birikimi kas seyirmesi, felç, kramp ve sert sese neden olabilir. Merkezi sinir sisteminde sinirlerin aşırı uyarılması spesifik beyin, uyku hali, zihinsel karışıklık ve laterji ile sonuçlanabilir. Merkezi sinir sistemi üzerindeki etkileri daha şiddetlidir. Bunlar siyanoz ve solunum merkezinin

depresyonu ayrıca refleksleri olmayan koma halidir. Enzim AchE'nin inhibisyonunun bunun gibi daha birçok farklı etkileri vardır. (http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/azmrcdre_98.pdf)

1.7. Tedavi

Azinfos metilin toksifikasyonunda iki farklı mekanizma vardır. İlk olasılık hastayı Azinfos metile maruz kalmadan tedavi etmektir. İkinci olasılık hasta zehirlendikten sonra tedavi etmektir. AChE antagonistler ön işlem için kullanılabilir. Organofosfor AChE inhibitörleri Azinfos metil enziminin katalitik alanına zamansal olarak bağlanabilir. Bu şekilde Azinfos metile maruz kalmayla oluşan ölümler azaltılabilir. Azinfos metil bu sayede bağlanma bölgesinde enzim fosforile edemez ve enzim daha kısa yoldan önlenir. Maruz kalıdıktan sonra tedavi için başka bir yolda muskarinik reseptör aktivasyonunu bloke etmektir. Antikonvülzonlar nöbetleri kontrol etmek için kullanılır ve oksimler inhibe AChE sokmak için kullanılır. Oksimler AChE'in kendisine bağlanarak aktif alanına bağlı olan fosforil grubunu çıkarır. Azinfos metil in en etkili zehirleyici birkaç oksimi vardır ve bunlar K-27 ve fizostigmindir. Bazı hastalar bu iki tedavide birlikte kullanıldığı antropin (AChE rekabetçi bir antagonist) yani yeniden aktive olan oksimler ile tedavi edilebilir. Atropine karşı dirençli olan hastalar daha kısa bir iyileşme süresi elde etmek için anisodamine, kolinerjik ve alfa-1-adrenerjik antagonistinin düşük dozları ile tedavi edilebilir. Atropin ile farklı alkaloidler birarada sinerjistik bir etki yaratabilir ve toksit etki yapabilir bu yüzden highantropine konsantrasyonları kullanmak daha güvenlidir. Diğer bir yolda membran biyoreaktör teknolojisi kullanmaktır. Bu teknolojinin kullanılması durumunda başka bir kimyasal bileşimlerin eklenmesi gerekir. Genel olarak ön muamele sonrası tedavi çok daha verimlidir. (http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/azmrcdre_98.pdf)

1.8. Belirtileri

Azinfos metile maruz kalınması durumunda en yaygın biyobelirteç AchE inhibisyonudur. Azinfos metilin düşük maruz kalma seviyeleri için AChE kurbağa ve zebra balığında daha duyarlı bir biyobelirteçtir. Azinfos metil CYP450 ve glutatyon yardımıyla toksit olmayan dimetilat alkilfosfatlara (AP) metabolize edilebilir. Bu AP'ler şunlardır; dimetilfosfat(DM), dimetiltiyofosfat (DMTP), dimetilditiyofosfat(DMDTP). Bu üç metabolitler idrarla atılır ve Azinfos metil maruziyeti ölçmemizi sağlayan önemli bir göstergedir. Ancak bu metabolitler Azinfos metile özgü değildir çünkü diğer organofosfat pestisitlerde üç alkilfosfatlar ile metabolize olabilir. Kandaki eritrosit asetilkolinesteraz miktarı (DYO-AChE) da Azinfos metil için geçerli bir biyobelirteç olarak kullanılabilir.

RBC-AChE sinir sinaps AChE aktivitesi en iyi göstergedir. Çünkü MSS ve PNS içindeki AChE düzeyi hemen hemen birbirine benzerlik gösterir. Bir depresyon durumunda diğer dokulardaki RBC-AChE ve AChE enzimleri hızlı bir depresyon durumuyla ilişkilidir. Bu her iki enzimde Azinfos metil ile inhibe edilebilmesinden kaynaklanmaktadır. (http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/azmrcdre_98.pdf)

1.9. Çevresel Bozulma

Azinfos metil asidik, nötr yada hafif alkali su içerisinde eritildiğinde çok kararlı bir yapıdadır. Ancak Ph 11 üzerindeki ortamda hızla antranilik asit, benzamid ve diğer kimyasallara hidrolize edilir. Azinfos metil daha hızlı bir bozunma göstermesi için doğal su ortamındaki mikroorganizmalar ve güneş ışığı kullanılabilir. Bu sayede yarılanma ömrü birkaç aydan birkaç güne kısaltılabilir. Normal koşullar altında biyolojik parçalanma ve buharlaşarak kaybolmanın ana yolları vardır. Buharlaşan Azinfos metil fazla miktarda UV ışığına maruz kalır ve fotoayrıışmaya uğrar. Biyoaktiviteye ve UV ışığına maruz kalmazsa, 1 yılda yarılanma ömrüne ulaşır. (http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/azmrcdre_98.pdf)

1.10. Hayvanlar Üzerindeki Etkileri

Hayvanlar üzerindeki olası etkileri; endokrin sisteminin bozulması, üreme ve immün fonksiyon bozukluğu ve kanserdir. Yapılmış olan çok sayıda hayvan deneyinde ortaya koyulmuştur ki olağanüstü bir olgu olan organiklorlular için tekrar tekrar maruz kalma sonucunda kolinesteraz aktiviteleri normal olmasa bile, AChE inhibitörlerinin toksik etkilere karşı daha az duyarlıdır. Buda memelilerin daha az duyarlı olmasına neden olmaktadır. Bu olgu sinaps içindeki angonistlerin (Ach) fazlalığı sebebiyle kolinerjik reseptörlerin yük atma düzenlemesine yol açar. Sonuç olarak sinaps içindeki Ach konsantrasyonu azaldıkça reseptörlerde azalmaya neden olacak buda tepki vermede azalmaya neden olacaktır. Balıkların beyinlerinde yapılan AChE çalışmaları göstermiştir ki organofosfatlara karşı amfibi beyinliler daha yatkındır. Bu enzimlerin fosforilasyon hızının Azinfos metil ile gösterdiği benzerlikle açıklanabilir. Azinfos metil için kurbağa beynindeki AChE daha düşük bir benzerliğe sahiptir. Bunun sebebi balık beynindeki AChE fosforilasyonu daha yavaştır. Amfibi hayvanlar üzerindeki etkileri; 'boylarında azalma, omurgalarında eğrilik, hücrelerin anormal renkte olması, kusurlu bağırsak ve solungaçlar, boyutlarının küçülmesi ve büyüme bozukluğu' olarak görülmektedir. Özellikle deniz kestanesi familyasından olan paracentrous lividus canlısında yüksek konsantrasyonlarda Azinfos metile maruz kaldığında hücre iskeleti yapısı değişir. Düşük Azinfos metil konsantrasyonunda lavranın iskeletinde birikme değişir. Azinfos

metil farelerde kilo kaybına neden olur. Beyin kolinesterazı(ChE) engeller ve farenin yiyecek tüketimi azalır. Farelerin beyinlerinde ChE oranı %45-%50 azalma olduğunda ölümle sonuçlanır. Solucan ve yılanlarda Azinfos metil, AChE aktivitesini azaltır. (http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/azmrcdre_98.pdf)

1.11. Yapılan Bazı Azinfos Metil Çalışmaları

1.11.1 Azinfos-metil ve Klorpirifos, Tek Başına veya İkili Bir Karışımda, Tatlısu Gastropodu *Planorbarius Korneusta* Oksidatif Stres ve Lipid Peroksidasyonu Oluşumu

Azinfos-metil (AZM) ve klorpirifos (CPF), dünyanın pek çok yerinde zararlı böcek öldürücü kontrolü için kullanılan geniş spektrumlu organofosfat böcek ilaçları olup hedef olmayan tatlı su gastropodu *Planorbarius korneus*unda kolinesteraz aktivitesini inhibe ettiği gösterilmiştir. Bu çalışma, AZM ve CPF'nin *P. korneusta* oksidatif strese neden olup olmadığı ve pestisitlerin yalnız haldeyken yaptıkları etkiden birlikte daha fazla etki ederek artan oksidatif strese neden olup olmadığını belirlemek için yapılmıştır. Bu amaçla, böcek öldürücülerine akut olarak maruz bırakılan salyangoz yumuşak dokularında enzimatik olmayan ve enzimatik parametreler tekli kimyasal ve ikili karışimli çalışmalarla ölçülmüştür. Sonuç olarak, bu çalışmada gösterilen veriler, AZM, CPF ve her iki organofosfatın bir karışımının *P. corneus* dokularında oksidatif stres ve oksidatif hasara neden olduğunu kanıtlamaktadır (Luis C. Cacciatore, Sergio I. Nemirovsky, Noemi R. Verrengia Guerrero, Adriana C. Cochón 2015).

1.11.2 Tarım İşçilerinin Azinfos Metile Maruz Kalması ile İlgili Çalışma

Tarım işçilerinden oluşan bir tarımsal topluluk, tarımsal böcek ilacına maruz kalınmasıyla oluşan değişiklikler araştırılmıştır. İnsektisit azinfos-metilin tespit edilen kan konsantrasyonu ile yanak oral mikrobiyomunun taksonomik kompozisyonu arasında mevsimsel olarak kalıcı bir ilişki bulunmuştur. Bu çalışmada, organik fosfat pestisitine maruz kalmanın bazı kişilerde tüm taksonların yok olmasıyla birlikte ağız içi yanak mikrobiyotik bileşimin büyük ölçekli önemli değişiklikleriyle ilişkili olduğunu insan deneklerinde gösteriyoruz. Bu birliğin ilkbahar / yazdan kışa kadar devam etmesi, ortak mikrobiyota yönelik uzun süreli etkilerin oluştuğunu da göstermektedir. Bu tarım toplumu bireylerinin böcek ilacıyla ilişkili mikrobiyolojik bozulmaların önemli sağlıkla ilgili sonuçları şu anda anlaşılmamıştır. Gelecekteki araştırmalar, pestisit maruziyeti ve mikrobik değişme arasındaki bu ilişkiden etkilenebilecek ortak ve kronik hastalıklar için tıbbi ve dış kayıtlarını

endekslemelidir (Stanaway, IB; Wallace, JC; Shojaie, A; Griffith, WC; Hong, SW; Wilder, CS; Green, FH; Tsai, J; Knight, M; Workman, T; Vigoren, EM; McLean, JS; Thompson, B; Faustman, EM 2017).

1.11.3 Sulu Çözeltilerden Azinfos-metil ve Klorpirifozların Ultrason ile Parçalanması

Azinfos-metil ve klorpirifoslar, insanlar üzerindeki zararlı etkileri de dahil olmak üzere çevreye ciddi tehdit oluşturan organofosforlu böcek zehiri maddeleridir ve bu nedenle çevreden uzaklaştırılması şarttır. Dolayısıyla, bu çalışmada, yukarıda sözü edilen tehlikeli bileşiklerin çıkarılması için ultrason tekniği uygulanmıştır. Bunun için, azinfos-metil ve klorpirifozların ultrasonda bozunumundaki pH, başlangıçtaki pestisit konsantrasyonu, frekans, elektrik gücü ve tedavi süresi gibi etkili parametrelerin etkisi iyi araştırıldı ve aydınlatıldı. Elde edilen sonuçlar, azinfos-metil ve klorpirifozların ultrason tekniği ile etkili ve hızlı bir şekilde bozunduğunu gösterdi. Pestisitlerin yıkım sürecini ultrason ile tanımlamak için iki çoklu regresyon temelli denklemler türetilmiştir. Bu çalışmanın sonucu, polinom denklemlerinin, mevcut işlemin çeşitli çalışma koşulları için davranışını tatminkar bir biçimde tarif ettiğini gösterdi (Shilpi Agarwal, Inderjeet Tyagi, Vinod Kumar Gupta, Mohammad Hadi Dehghani, Amin Bagheri, Kaan Yetilmezsoy, Abdeltif Amrane, Behzad Heibati, Susana Rodriguez-Couto 2016).

1.11.4 Elektro-Fenton Yöntemi ile Sudan İnsektisit Azinfos-Metil'in Tamamen Çıkarılması

Organofosforlu insektisit azinfos-metil (AZM) sudan uzaklaştırılması, elektrokatalitik olarak hidroksil radikalleri üreten elektro-Fenton yöntemi ile araştırılmıştır. Bu radikaller ile AZM arasındaki reaksiyon, AZM'nin karbondioksit ve inorganik iyonların oksidasyonuna yol açtı ve sudan tamamen ayrıldığını gösterdi. Kısa zincirli karboksilik asitler ve son ürünler olarak inorganik iyonlar gibi aromatik türevleri içerir. Bu ara ürünlerin tanımlanması ve miktar tayini, HPLC, GC-MS ve iyon kromatografi analizleri ile derinlemesine araştırılmıştır. Tanımlanan ara maddelere dayanılarak, genel bir oksidasyon mekanizması önerildi. İşlemin mineralizasyon kabiliyeti ayrıca, sulu AZM çözeltileri ve ticari formülasyonu Gusathion M WP 25 (GMWP25) kullanılarak test edildi (Ali Özcan Yücel Şahin Mehmet A. Oturan 2013).

2. MOLEKÜLER MODELLEME

- Bir molekülün yapısında ihtiva ettiği atomlarının bağ açılarının, atomik pozisyonlarının, bağ uzunluklarının, kartezyen kordinatlarının;
- Atom yarıçapları ve dihedral açılarıyla ilişkili olarak moleküler yüzeylerinin;
- Bağ düzlemleri, atomik mesafeleri, atom çeşitlerinden kaynaklanan enerjilerinin matematiksel olarak ifade edilmesine Moleküler Modelleme denir.

Moleküler modelleme moleküllerin davranışlarını taklit etmek için kullanılan teorik ve hesaplamalı tüm yöntemleri kapsamaktadır. Kuantum kimyası ve bilgisayar teknolojilerindeki gelişmelere bağlı olarak moleküler modelleme alanında hızlı bir gelişme görülmüştür. Moleküler modelleme alanında teorik hesaplamaları 1927 yılında Fritz London ve Walter Heitler yapmıştır (Tekpetek 2014).

Bu yöntemler kimyasal hesaplamalarda, ilaç tasarımlarında, işlemsel biyolojide ve malzeme bilimi alanında kullanılmaktadır. Yapılacak olan deneysel çalışmadan önce deneysel çalışmanın sonuçları hakkında bilgi edinilmesini sağlamaktadır (Bahat 2000).

2.1 Giriş

Hesaplamalı moleküler modeller, elektron ve çekirdeklerin konumlarını ve tepkilerini hesaplayan matematik denklemlerinin sonucudur. Matematiksel modeller klasik mekanik ve kuantum mekanik yaklaşımlara ayrılmıştır. Klasik mekanik moleküller, toplar ve yaylar olarak kabul edilen atomların ve bağların bir kümesi olarak bakar. Atomların yarıçapı ve yay sertliği gibi bilgiler, atomların 'en iyi' konumunu bulmak için kullanılır. Bir molekülün kararlı geometrisini bulmak için hızlı ve doğru bir yöntemdir. Kuantum mekanik yöntemler, Schrödinger denklemini iki yoldan çözer: yarı ampirik ve ab initio (başlangıçtan itibaren). Yarı ampirik yöntemler Schrödinger denkleminin çözümünü basitleştirmek için deneysel verileri kullanır, bu nedenle daha hızlı çözülebilir. Huckel, Extended Huckel, INDO / S ve MNDO da dahil olmak üzere bu basitleştirme için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Her birinin çok sayıda bileşik için deneysel ölçümlere dayanan bir parametre seti vardır. Buna karşılık, ab initio yöntemleri yalnızca standart matematiksel yaklaşımları kullanır. Bu yöntemler teorik olarak, hesaplama açısından büyük, ultra yüksek hızlı bilgisayarlara ihtiyaç duyarlar.

Moleküler Modelleme, bilgisayar modelleri yardımıyla moleküllerin ve moleküler sistemlerin incelenmesidir. Bir molekül için en yaygın model, uzayda bir konuma ve

muhtemelen diğ er özelliklere sahip bir nokta kü tlesi olarak düşün ülen bir atom kü mesinden oluş ur. Bir moleküler sistemdeki tüm atomlar birbirleriyle etkileş ime girer; Bu etkileş imler, atomların pozisyonlarının ve özelliklerinin bir fonksiyonu olan etkileş im enerjisi tarafından tanımlanır. Etkileş im moleküler modellemedeki merkezi niceliktir ve uygun bir fonksiyonun oluşturulması en büyük problemlerden biridir. Sistemdeki tüm atomların tüm elektronları için, atomlararası uzaklıkların çok basit fonksiyonlarından Schrödinger denkleminin (kuantum mekaniğ inin temel denklemi) ç özü lmesine kadar değ iş en, etkileş im enerjisinin hesaplanması için birçok yöntemi vardır.

Bu moleküllerin yapımı ve manipülasyonu, Biyoloji (işlev, dizilim, genetik ve modifikasyonlar için), Kimya (bileş en parçalarının yapısı ve bunları bir arada tutan şeyin bilgisi için), Fizik (Enerji, Kuvvetler, İstatistik, Termodinamik, Mekanik kavramları için) ve Bilgisayar Bilimi (modelleri temsil etmek, manipüle etmek, görselleştirmek ve düzenlemek için) kullanılır .

Moleküler modellemeyi titiz bir şekilde kullanmak için, bir sistemin 3 boyutlu yapısının enerjisiyle olan ilişkisini anlamak gerekir. Çeşitli matematiksel modeller yapısı enerji ile ilişkilendirir. Moleküler modellemenin temel amacı yapılacak olan deneysel çalışmadan önce çalış ma sonucunda elde edilecek sonuçlar hakkında önceden bilgi sahibi olmamızı sağ lar.

Bu yöntemler ş u şekilde sıralanabilir;

- Moleküler mekanik yöntemler (MM)
- Elektronik yapıya dayalı yöntemler
 1. Ab initio yöntemler
 2. Fonksiyonel yoğunluk moleküler orbital yöntemi
 3. Yarı ampirik yöntemler

2.2 Moleküler Mekanik Yöntemler

2.2.1 Giriş

Moleküler mekanik moleküler sistemleri modellemek için klasik mekanik kullanır (Popelier 2000). Moleküler mekanikteki tüm sistemlerin potansiyel enerjisi, kuvvet alanları kullanılarak hesaplanır. Moleküler mekanik, büyük biyolojik sistemlere veya binlerce ila

milyonlarca atom içeren materyal gruplarına kadar boyut ve karmaşıklık derecesinde değişen moleküler sistemleri üzerinde çalışmak için kullanılabilir (Stewart 1990).

Moleküler Mekanik, klasik fizik kullanılarak türetilen potansiyel fonksiyonları kullanarak atomların belirli bir düzeni için potansiyel enerji yüzeyini hesaplayan hesaplamalı bir yöntemdir. Bu denklemler bir kuvvet alanı olarak bilinir.

Moleküler Mekanik çeşitli varsayımlara dayanır:

- Bir çekirdeğin etrafındaki elektronları, çekirdeğin kendisini mükemmel bir küre olarak ele alır.
- Moleküller arasındaki bağlar yay olarak kabul edilir.
- Potansiyel fonksiyonlar, kuvvet sabitleri ve denge değerleri gibi deneysel parametrelere dayanır.
- Potansiyel enerji fonksiyonu, bağ germe, açılı bükülmesi, burulma enerjileri ve yapışmayan etkileşimler için bireysel fonksiyonların toplamıdır.
- Moleküler mekanik tarafından üretilen potansiyel fonksiyonlar mutlak anlam taşımazlar fakat sadece bir molekülün farklı konfigürasyonlarını karşılaştırmak için kullanılırlar.

Elementlerin özelliklerini yapısında ihtiva ettiği atom tipleri belirler. Atom tipi bağlı olduğu diğer atomlara, hibritleşmeye ve elektrik yüküne göre değişiklik gösterir. Kuvvet sabitlerini tanımlamak için atom tipleri ve denklemlerini deneysel değerlere benzetmede parametre setleri kullanılır. Moleküler sistemlerde, moleküler mekanik hesaplamalar yapılırken elektronlar hesaba katılmaz. Bu sebeple sadece çekirdeklerin etkileşimleri üzerinden hesaplamalar yapılır. Kullanılan parametreler sayesinde elektronik etkileşimler kuvvet alanına dahil edilmemiştir. Moleküler mekanik yöntemleri hesapsal olarak en ucuz yöntem haline bu özelliği getirmiştir. Bu özelliği sayesinde yapısında binlerce atom ihtiva eden çok büyük sistemler için bile çok kolay uygulanabilmektedir. Kullanılan bu yöntemde ihmal edilen etkileşimler bazı kısıtlamalar meydana getirmiştir.

- Kullanılan bu yöntemlerde her molekül için doğru sonuç elde edebileceğimiz belirli bir kuvvet alanı yoktur.

- Moleküler mekanik yöntemlerde elektronik etkileşimleri hesaba katılmadığı için elektronik etkilerin önemli olduğu kimyasal olaylara uygulanamamaktadır.
- Bağların oluşumu ve bağların kırılmaları olaylarını açıklayamamaktadır.
- Moleküler mekanik hesaplamalar ile elektronik yapıya dayalı moleküler özellikler bulunamaz (Foresman ve Frish 1996).

Moleküler mekanik hesaplamalarda molekülün ihtiva ettiği atomların birbirlerine kuvvet uyguladığı bir atom topluluğu olarak ele alır. Bu kuvvetler nedeniyle molekülün yapısındaki her değişim basit bir fonksiyon ile tanımlanır. Moleküldeki bağ bükülmesi, dihedral açı, bağ gerilmesi gibi olaylarda farklı farklı fonksiyonlar kullanılır. Sonuç olarak bu fonksiyonların tamamı bir molekül için belirli bir kuvvet alanını tanımlar.

2.2.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı

Moleküler modellemede kuvvet alanının tanımı yapılırken, hem molekül içi hemde moleküller arası kuvvetlerde dört bileşenli bir model ile açıklanır. Hesaplama sonucu enerjide sapmalar bağ açılarının ve bağ uzunluklarının denge halinde bulunduğu durumdan sapmaları sonucu oluşur. Bağların dönmesi sonucu enerjideki değişimi gösteren bir fonksiyon vardır. Kuvvet alanı sistem içerisinde birbiri ile bağlantısı olmayan parçaların aralarındaki etkileşimi gösteren terimleri barındırır. Ancak temelde her zaman için dört bileşeni içermek zorundadır. Bu tür gösterimlerin en büyük avantajı sistem içerisindeki bağ açıları, bağ uzunlukları, bağlardaki dönmelerden dolayı farklı değerler kazanan iç koordinatları gösterebilmesidir. Bunun sonucundada kuvvet alanı parametrelerindeki değişimlerin sonuçları nasıl etkilediğini gösterir (Eren 2014).

2.3 Elektronik Yapı Yöntemleri

2.3.1 Giriş

Atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemede elektronik yapı yöntemleri kullanılmaktadır. Elektronik yapı yöntemleri kullanılırken kuantum mekaniğinin temel ilkelerinden yararlanarak incelenen molekülün özelliklerine Schrödinger denklemi kullanılarak ulaşılır. Moleküler orbitaller atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak

tanımlandıkları için birçok seküler determinantlar oluştururlar. Bu determinantlardan integraller meydana gelir ve seküler determinantlar çözüldüğünde dalga fonksiyonları elde edilir (Atkins 1998).

Küçük sistemlerin bile hesaplamalarının yapılabilmesi ve sonuçlarının elde edilebilmesi oldukça güçtür. Bu yüzden elektronik yapı yöntemleride çözüme ulaşabilmek için bazı fizikokimyasal ve matematiksel yöntemlerden yararlanır. Kullanılan tüm bu yöntemlerde elektronik enerji ve elektronik dalga fonksiyonu hesaplamaları yapılır. Hesaplamalar sonucu elde edilen değerlere dayalı olarak molekülün bütün kimyasal ve fiziksel özellikleri bulunur.

Yapılacak olan hesaplamalar aşağıdaki gibi sıralanır;

- Sistemin Hamilton operatörü yazılır.
- Dalga fonksiyonuna uygun olan matematiksel fonksiyon seçilir ve seçilen fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.
- Parametredeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (2.1)$$

Bu eşitlik için minimum değerleri hesaplanır.

Denklem 2.1 deki eşitlikte;

Ψ^* : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksi

Ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

H : Hamilton Operatörü (Levine 1983).

Elektronik yapı hesaplamaları üç ana yöntem mevcuttur.

Fonksiyonel yoğunluk yöntemi

Ab initio yöntemler

Yarı ampirik yöntemler

Molekül sayısının fazla olduğu durumlarda moleküllerin yapılarının belirlenebilmesi için yarı ampirik yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan yöntemlerde, Hamilton operatörü

bazı yaklaşımlara göre sadeleştirilerek kullanılmaktadır. Bunun yanında denel olarak elde edilen bazı parametrelerde ihtiyaç duyulmaktadır. Kullanılan tüm bu yöntemlerin temel amacı elektronik enerji ve elektronik dalga fonksiyonunun hesaplanmasıdır. Yapılan bu hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler ile molekülün kimyasal ve fiziksel özellikleri elde edilir. Örnek verecek olursak molekülün en düşük enerjideki hali temel haldir. Temel haldeki molekülün tüm bağ uzunlukları ve bağ açılarının konumları hesaplanabilmektedir.

2.3.2 Yarı Ampirik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemlerde olduğu gibi yarı ampirik yöntemlerde de denel olarak elde edilmiş belirli parametreler kullanılmaktadır. Diğer yöntemler gibi yarı ampirik yöntemlerinde temeli kuantum matematiksel yöntemlere dayanmaktadır. Ab initio yöntemler ile yarı ampirik yöntemler arasındaki temel fark yarı ampirik yöntemlerin büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Yapılan bu yaklaşımlar nedeniyle, çok büyük sayıdaki terimlerin hesaplamaları yapılamaz. Bu tür yaklaşımlarda kullanılmakta olan parametreler denel veriler olduğu için kullanılan yöntem kimyasal yönden doğru ve güvenilir sonuçlar vermektedir. Yarı ampirik yöntemlerde integrallerin çözümlerini yaparken iyonlaşma enerjileri veya spektroskopik değerler gibi fiziksel özelliklerden yararlanılır. Bazı integralleri sıfıra eşitlemek için belirli kurallar kullanılarak hesaplama yapılır. Yarı ampirik yöntemleri diğer yöntemlerden ayıran temel özellik büyük yapıli moleküllere uygulanabilir olmasıdır. Günümüzde gelişen teknoloji sayesinde Ab initio yöntemlerin belirli alanlarda kullanımı mümkün olsada çok sayıda atom içeren biyolojik ve polimer moleküllerin hesaplamalarında bu yöntemler kullanılamamaktadır. Bu yüzden yarı ampirik yöntemlerin bu alanda kullanımı zorunludur. Daha öncede belirttiğimiz gibi kimyasal açıdan doğru sonuçlar elde edebilmek için yarı ampirik yöntemler bazı yaklaşımlar ve denel verilere ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemlerde, Hartree-Fock SCF yöntemini temel alarak işlemler yapılır. Yapılan yaklaşımlar sayesinde Fock matrisi daha kolay hesaplanmıştır. Bu yöntemlerin güvenilir olmasının yolu kullanılan parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Yarı ampirik yöntemlerin kullanım alanın çok olmasına karşın denel olarak yeterli bilginin olmaması yüzünden kullanıldığı uygulamalarda sıkıntılar gözlemlenmektedir. Bunun yanında kullanılan parametrelerin uygun hale getirilmesi ve birden çok parametre için aynı işlemlerin uygulanması oldukça fazla zaman almaktadır. Ayrıca bir parametre üzerinde yapılan değişiklikler diğer parametrelerinde değerlerinde değişmelere neden olmaktadır. Yarı ampirik yöntemler başlangıçta konjuge π sistemli moleküller için kullanımı amaçlanmıştır. Yarı ampirik yöntemler temelde kuantum mekaniksel yöntemlerin esaslarına dayanmaktadır. Bu yöntemler yapılan hesaplamaları daha

basit hale getirebilmek için, denel olarak bulunmuş verilerden elde edilen parametreleri kullanırlar. Sahip olunan parametreler sayesinde kimyasal sistem için Schrödinger eşitliği çözülür. Yaklaşık olarak hesaplanan fonksiyonların etkileşim integralleri için kullanılmasıyla hesaplama süresi Ab initio yöntemlerden çok daha kısa sürede sonuç almamızı sağlar. Bu yöntemler çok küçük sistemlerin yanında büyük kimyasal sistemler içinde rahatlıkla kullanılabilir (Foresman vd. 1996).

Yarı ampirik yöntemlerde yapılan hesaplamalarda belirli paket programlar kullanılmaktadır. Bunlar; GAUSSIAN, CHEM, HYPER, AMPAC, MOPAC dır. 1965 yılında pople ve arkadaşları tarafından CNDO yöntemi geliştirilmiştir. Daha sonra Dewas ve arkadaşları 1985 yılında MNDO yönteminden Austin Model 1 olarak bilinen AM1 yöntemini geliştirmişlerdir. Elde edilen bu yeni yöntemlerdeki temel amaç moleküldeki itme kuvvetlerini bertaraf etmektir. Bunuda MNDO yönteminde bulunan çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında bazı değişiklikler yaparak sağlamıştır. MNDO nun üçüncü parametrisasyonu PM3 şeklinde ifade edilen program en son çıkarılan yöntemdir. Bu yöntemlerin en önemli özelliği aynı anda birden çok element için parametreleri optimize hale getirebilmesidir. Yapılan çalışmalar sonucu MOPAC ve AMPAC moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran paket programlar geliştirilmiştir. Yarı deneysel ve Ab initio moleküler orbital yöntemleri arasındaki fark Yarı deneysel yöntemlerde, Hartree Fock matriksini oluşturan iki elektron integrallerinin neredeyse tamamı ihmal edilmektedir. Bu yöntemler çok büyük yapıdaki moleküller için yapılacak hesaplamalarda pratik olarak kullanılabilir. Bu sayede büyük sistemli yapılar için DFT (Yogunluk Fonksiyoneli Teorisi) ve Ab initio optimizasyonları için başlangıç yapısını oluşturmak için kullanılmaktadır. Molekül hakkında birçok bilgi edinmemizi sağlar bunlara örnek verecek olursak; titreşim metodları, atomik yükleri, moleküler orbitalleri gibi kalitatif bilgilerdir. Bunun yanında enerjinin konformasyonel durumu ve süstitüent için etkilerini gösterebilir. X-Ray yapılarına uyumlu geometriler elde edilmesinde ve kristal yapının incelenmesinde kullanılabilir (Tekpetek 2014).

2.3.3 Ab İnitio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio yöntemlerinin temeli kuantum kimyası yöntemlerine dayanmaktadır. Ab initio terimi ilk defa Robert Parr, David Craig ve arkadaşları tarafından benzenin uyarılmış halleri üzerinde yarı anlık bir çalışmada kullanılmıştır.

Ab initio yöntemler molekülün yapısı ve yapıya bağlı tüm özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Ayrıca yöntem sayesinde moleküllerin kararlı yapıları, geçiş halleri ve

tepkime mekanizmaları hakkında bilgi edinebiliriz. Kullanılan bu yöntem diğer yöntemler (Yarı-denel, MM) gibi denel parametrelere ihtiyaç duymaz. Parametreleri kullanmaması sebebiyle diğer yöntemlere göre hesaplamalar çok daha uzun sürmektedir. Bu yöntem Schrödinger dalga denkleminin çözülmesi sayesinde sonuçlar elde edilir fakat denklemler, tek elektronlu (H atomu) atomlar için çözüm kolay olmasına karşın çok elektronlu sistemlerde çözümü oldukça zordur. Bu sebeple çok elektronlu sistemlerin çözümü için Density Functional Theory (DFT) ve Hartree Fock Self Consistent Field (HF-SCF) gibi bazı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) için enerji, elektron yoğunluğu ρ 'ya göre hesaplanır. Yarı-denel ve Ab-initio moleküler orbital yöntemlerinde orbitallerin Hidrojen (H) orbitalleri gibi kabul edilerek hesaplama yapılır. Gaussian ve Slater tipi orbitalleri dalga fonksiyonlarında kullanırlar. Hartree Fock metodunda enerji molekül dalga fonksiyonu Ψ ile gösterilir. Hartree Fock metodunda etkileşim enerjisini ihmal eder ve hesaplama katmaz (Tekpetek 2014) .

2.4 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniği, molekülleri çekirdek ve elektronları arasındaki etkileşim açısından açıklar. Çekirdeklerin minimum enerjide düzenlenmesi açısından moleküllerin geometrisini belirtir. Yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalarda, moleküllerin konumları dalga fonksiyonları ile ifade edilir. Dalga fonksiyonları temelde zaman ve sistemin koordinatlarına bağlıdır. Kimyasal hesaplamalarda kullanacağımız denklem zamandan bağımsız olan schrödinger denklemdir. Bunun sebebidir yapacağımız hesaplamaların zamandan bağımsız olmasıdır (Foresman ve Frish 1996). Tüm kuantum mekanik yöntemler sonuçta schrödinger denklemini takip eder. Sadece Hidrojen atomu (üç boyutlu tek parçacık) özel bir durum olarak tam çözülebilir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Burada köşeli parantez içindeki (Z) çekirdek yükünü (r) elektronların çekirdeğe uzaklıklarını buda kinetik ve potansiyel enerjilerini gösterir. E, atomik birimlerdeki elektronik enerjiyi, Ψ elektronik kordinatlarının fonksiyonunu r, elektronların hareketlerini mümkün olduğunca açıklamaya çalışan bir dalga fonksiyonudur. Hidrojen atomu için dalga fonksiyonları s,p,d... atomik orbitalleri vardır. Kare içindeki dalga fonksiyonu zaman içinde küçük hacimde elektronun bulunma olasılığını verir. Bu toplam elektron yoğunluğu olarak

adlandırılır. X-ışını kırınım değeri ile ölçülür ve elektron yoğunluğuna karşılık gelir. Çoklu elektron ve multinükleer sistemlerde Schrödinger denklemini genelleştirmek basittir.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

Burada, ψ çok elektronlu dalga fonksiyonunu, H Hamilton operatörü atomik birimleri ile verilir (Hanna 1981). Burada Hamilton operatörü sistemdeki toplam enerji operatörüdür. E sabit bir değerdir ve Hamilton operatörünün özdeğerliğidir. Hamilton operatörünün özfonksiyonu dalga fonksiyonudur. Hamilton operatörü molekülde yer alan yüklü tanecikler arasındaki etkileşimleri içermektedir. Bu sebeple hesaplamalarda Hamilton operatörünün tam değeri kullanılamaz. Çekirdeklere ait olan kinetik enerji ve manyetik etkileşimin olmadığı varsayılır. Bu nedenle molekülün elektronik enerjisi E Hamilton operatörüne karşılık gelir.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{electrons}} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^{\text{electrons}} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j}^{\text{electrons}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B}^{\text{nuclei}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.4)$$

Z çekirdek yükünü, M_A , bir elektronun kütesinin çekirdeğin kütesine oranını R_{AB} , A ve B çekirdekleri arasındaki mesafeyi r_{ij} , i ve j elektronları arasındaki mesafeyi r_{iA} , i elektronu ve A çekirdeği arasındaki mesafeyi gösterir. Çok elektronlu Schrödinger denklemi, helyum atomu veya hidrojen gibi basit iki elektronlu sistem için bile tam çözülemez. Yaklaşımlar pratik yöntemler sağlamak için yapılması gerekmektedir.

2.5 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bir molekülün yapısı açıklanırken kuantum mekaniği yasalarından yararlanır. Toplamda molekülü oluşturan tüm atomların enerjileri tek tek hesaplanır ve molekülün enerjisi bulunur. Yapılan hesaplamalar sonucunda atomların enerjileri toplamı molekül enerjisinden düşükse molekül dayanıklıdır. Atom enerjileri toplamı ile molekül enerjileri arasındaki fark molekülün bağlarının kuvvetini gösterir. Ancak kuantum mekaniği prensiplerini kullanarak bu tür hesaplamalar yapmak oldukça güçtür. Bu sebeple moleküler eşitlikler yazılırken 'Born-Oppenheimer Yaklaşımı' dan yararlanır. Ab initio ve kuantum mekaniksel yarı ampirik yöntemlerde temelde Born-Oppenheimer yaklaşımına

dayanmaktadır. Yapılan hesaplamaların basitleştirilebilmesi için Born-Oppenheimer yaklaşımı oldukça önemlidir. Kütle açısından karşılaştırıldıklarında çekirdeklere oranla elektronlar oldukça hafiftir. Buda elektronların daha hızlı hareket etmeleri anlamına gelmektedir. Bu durumda Born-Oppenheimer yaklaşımının temel dayanak noktasıdır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre; hesaplamalar molekül içerisindeki çekirdekleri sabit olarak düşünüldüğünde ve bu sabit noktalara göre etki alanında kalan elektronlar için çözülmesi gerektirir. Moleküler orbital dalga fonksiyonu elektronik ve nükleer dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edilebilir (Lowe 1993).

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (2.5)$$

Ψ_N : Çekirdek hareketlerini ifade eden nükleer dalga fonksiyonunu gösterir.

Ψ_e : Elektron hareketlerini ifade eden elektronik dalga fonksiyonunu gösterir.

Çekirdekler elektronlara göre daha ağırdır ve hareketleri elektronlarınkine göre daha yavaştır. Bu nedenle Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdeklerin hareketleri ihmal edilebilir (Roothan 1951). Molekülün dalga fonksiyonu için Ψ_e kullanılır.

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre moleküldeki enerji şu şekilde ifade edilir;

$$E = \int \Psi^* H \Psi \cdot d\tau \quad (2.6)$$

Eşitlikteki ifadeler;

Ψ : Molekülün ihtiva ettiği tüm elektronların hareketini gösteren dalga fonksiyonudur.

H : Çekirdeğin etki ettiği alan içerisindeki elektronların enerjileri toplamıdır.

Bu hesaplamalar çekirdeğin konumunu değiştirerek tekrarlanır ve moleküldeki potansiyel enerji düzeyi bulunur. Born-Oppenheimer yaklaşımı stabil haldeki moleküller için daha kullanışlı ve güvenilirdir. Uyarılmış haldeki moleküller için yapılan hesaplamaların güvenilirliği daha azdır.

2.6 Varyasyon Teoremi

Varyasyonel yöntemin temel fikri ‘değişken parametreler’ olarak adlandırılan bazı ayarlanabilir parametrelerden oluşan sorunun ‘deneme’ dalga fonksiyonunu tahmin etmektir. Bu parametreler, deneme dalga fonksiyonunu enerjisi minimize edilinceye kadar ayarlanır. Ortaya çıkan deneme dalga fonksiyonu ve buna karşılık gelen enerji, tam dalga fonksiyonu enerjisine yönelik varyasyonel yöntem yaklaşımlarıdır.

Varyasyon yöntemi; Schrödinger denklemini çözmeden, sistemin temel durum enerjisine bir yaklaşım elde etmemizi sağlar. Varyasyon teoreminin temeli moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine aynı değerlere yaklaşık fonksiyonun kullanılmasıdır.

Varyasyon yöntemi aşağıdaki teoriye dayanmaktadır;

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau \succ E_0 \quad (2.7)$$

Φ terimi elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu ifade eder.

E_0 terimi molekül temel haldeyken olabileceği en düşük enerji seviyesini ifade eder. Varyasyon yöntemi, atomların ve moleküllerin özfonksiyonlarını (dalga fonksiyonları) ve özdeğerlerini (enerjilerini) çözmek için hidrojen benzeri orbitallerin kombinasyonlarını kullanan tüm yöntemlerin temelini oluşturmaktadır. İntegrallerdeki minimum değeri molekülün enerjisinden biraz yüksek olsada gerçek değere çok yakındır. Varyasyon teoremi sayesinde molekülün enerjisi ve moleküler orbital dalga fonksiyonu hesaplanır. Varyasyon teoreminde molekülün tamamı bir bütün olarak ele alınır ve hesaplamalar bu şekilde yapılır. Atomik orbitaller sayesinde moleküler enerji seviyeleri ve moleküler orbitaller hesaplanır (Hanna 1981).

2.7 Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

Kuantum fiziğine göre, bir elektronun kesin konumu ve momentumu doğru olarak belirlenemez. (Heisenberg’in Belirsizlik ilkesi). Bu yüzden atomun veya kimyasal bileşimin yapısını anlamak için dalga mekaniği kullanılır. Dalga mekaniğine göre, atomik orbitaller dalga fonksiyonlarıyla ifade edilebilir. Dalga fonksiyonlarının genliği atomik orbitalleri temsil eder. Bu atomik yörünge kavramı Schrödinger’in dalga denkleminin çözümünden gelir. Bununla birlikte, denklem birden fazla elektrona sahip sistemler için çözülemez; Bu nedenle,

atomik orbitallerin doğrusal bileşimi olarak adlandırılan yaklaşık bir yöntem kullanılır. Yöntem moleküler yörünge yapmak için dalga fonksiyonlarının üst üste bindirilmesiyle çalışır. Atomik yörüngedeki bir atomda bir elektron veya bir çift elektronun dalga benzeri davranışını tanımlayan matematiksel bir işlemdir. Bu fonksiyon, bir atomun çekirdeği çevresinde herhangi bir spesifik bölgede herhangi bir elektron bulma ihtimalini hesaplamak için kullanılabilir. Buna göre molekül içerisinde birbirlerine uzak konumlarda bulunan çekirdekler atomik orbitallerinde kovalent bağları oluşturan elektronlar olduğu varsayılır. Bu yüzden LCAO molekülün toplam dalga fonksiyonu, yapısında bulunan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak ifade edilir (Levine 1988).

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + \dots + C_n\chi_n \quad (2.8)$$

Eşitlikte kullanılan terimlerden; ψ moleküler dalga fonksiyonunu, $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n$ atomik orbital dalga fonksiyonlarını, $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ dalga fonksiyonunun katsayılarını ifade eder.

3. MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI

3.1 Gaussian 09W

Yapmış olduğumuz çalışmalarda Gaussian 09W programı kullanılmıştır. Gauss 09 programı Gauss serili programların son sürüm olan ürünüdür. Kullanmış olduğumuz program elektronik yapı modellemede state-of-the-art özelliklerini kullanmamızı sağlamaktadır. Gaussian 09W programı oldukça kapsamlı bir programdır. Program içerisinde Ab initio, yarı denel ve moleküler mekanik yöntemleri kullanabilmekteyiz. Kullanmış olduğumuz Ab initio, yarı denel ve moleküler mekanik yöntemler içerisinde çok sayıda temel set ve teorik yöntem bulunmaktadır.

Gaussian 09W paket programı ile yapılabilecek hesaplamalar;

- Atom ve moleküllerin ideal geometrik optimizasyonları yapılabilir.
- Atomların enerjilerine bağlı olan titreşim frekansları hesaplanabilir.
- Atom ve moleküllerin sahip oldukları enerjiler hesaplanabilir.
- Atom ve moleküllerin kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir.

Atom ve moleküllerin hesaplanan IR ve Raman spektrumlarından çıkan sonuçlardan; elektron ilgileri, iyonlaşma enerjileri, NMR, manyetik duyarlılık, titreşimsel şiddetleri, atom yükleri, molekül orbitalleri, tepkime enerjileri ve termokimyasal özellikleri gibi atom ve moleküllere ait birçok spesifik özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca program sayesinde molekül dalga fonksiyonunun kararlılığı incelenebilir. Gaussian 09W programı potansiyel enerji düzeylerinde dolaşarak geçiş halleri ve tepkimenin hangi yollardan ilerleyeceğini gösterir. Bu hesaplamalar moleküllerin kristal, çözelti ve gaz halinde yapılabilir (Frish M. J. ve Diğerleri 2009).

3.1.1 Gauss View 5.0.8

Gauss view 5.0.8 programı hesaplamalarını yapacağımız molekül ve atomların bilgisayar ortamına aktarabileceğimiz ve giriş dosyalarını hazırlayabileceğimiz programdır. Program sayesinde hesaplamalarını yapacağımız molekülleri görselleştirebilir. Moleküllerin ideal şekilde konumlanmalarını sağlayabiliriz. Ayrıca molekülleri optimize edebilmek için gerekli döndürme ve konumlandırmaları yapmamıza olanak sağlamaktadır. Moleküller hakkında oluşan sonuçları belli grafiksel yöntemlerle bize sunmaktadır.

Program sayesinde elde ettiğimiz sonuçlar;

- Titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları
- VCD spektrumları
- NMR spektrumları
- Raman spektrumları
- Atomik yükler
- Elektrostatik potansiyel yüzeyler
- Moleküler orbitaller
- Optimize edilmiş moleküler yapılar (Foresman B. J. ve diğerler 1996).

3.2 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi

Hartree-Fock yönteminin kökeni 1926 'da Schrödinger denkleminin keşfinden kısa süre sonra gerçekleşmiştir. 1927'de D.R. Hartree, atomlar ve iyonlar için yaklaşık dalga fonksiyonlarını ve enerjilerini hesaplamak için kendinden tutarlı alan yöntemi olarak adlandırdığı bir yöntem tanıttı.

Hartree-Fock metodu ile moleküllerin kararlı yapılarını, geçiş yapılarını ve titreşim frekanslarını bulmada kullanılmaktadır. Molekül içerisindeki bir elektronun, çekirdeklerin ve diğer elektronların kendi üzerine yaptığı etkilerden meydana gelen enerji kadar enerjili olması ve hareket alanının küresel bir alan olmasıdır. Temelde Hartree-Fock teorisi bu yaklaşımı savunmaktadır. Bu nedenle Schrödinger denklemi ortalama potansiyel enerji ve elektron değerleri için çözülür. Elektron-elektron itmeleri ile meydana gelen enerji yüzünden moleküler orbital hesaplamaları zorlaşmaktadır. Meydana gelen bu enerji E_{ij} (elektron-elektron arası uzaklık) ye bağlıdır. Hartree-Fock teorisi temelinde molekül içerisindeki bir elektronun çekirdekler ve diğer elektronların etkileri sonucu meydana gelen ortalama enerji kadar enerjili olduğu ve küresel bir alan içerisinde hareket etmesidir. Kabul edilen bu yaklaşımlar ile Schrödinger denklemi sadece ortalama potansiyel enerji ve elektron için çözülür. Küre içerisindeki toplam elektrik yükü hesaplanırken elektron ve çekirdek arasındaki uzaklık dikkate alınır. Elektron ve çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe elektrik yükündede değişim olacağı kabul edilir. Bu kabule göre diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiği kabul edilir. Bir elektron için çözülen Schrödinger denklemi molekülün ihtiva ettiği diğer tüm elektronlar içinde çözülür. Hesaplaması yapılan elektron sayesinde diğer elektronlar içinde dalga fonksiyonları bulunur. Bulunan bu fonksiyonlar sayesinde moleküllerdeki ortalama potansiyel enerji hesaplanır. Hesaplama işlemi başlangıç aşamasındaki dalga fonksiyonu ile sonuç aşamasındaki dalga fonksiyonu birbirine eşitlenene kadar devam ettirilir. Hartree-Fock

teorisinin en önemli eksikliği moleküler sistemlerde karşıt spinli elektronların arasındaki korelasyonları tam olarak tanımlayamayıdır. Burada elektron korelasyonu; elektronlar arasındaki etkileşimlerden doğan enerjilerdir. Elektron korelasyonu antisimetri sebebiyle Hartree-Fock dalga fonksiyonunu tam olarak hesaba katmaz. SCF (self consistend field) metodu için hesaplama yaptığımız elektronun diğer elektronların ortalama bir potansiyelde hareket ettiği kabul edilir ve elektronun anlık olarak bulunduğu konumda diğer elektronlardan etkilenmeyeceği kabul edilir. Hartree-Fock teorisine göre yapılan enerji hesaplamaları kesin doğru enerji değildir. Yapılan Hartree-Fock enerji hesabı ile deneysel enerji hesabı arasındaki fark korelasyon enerjisi olarak bilinir. İhmal edilen korelasyon enerjisi yüzünden bu yöntem bazı eksiklikler içerir. N elektrona sahip bir sistemde elektronların ortalama enerji seviyeleri Hartree-Fock metoduyla hesaplanır.

N tane elektronlu ortam için Hamiltonianin genel formülü;

$$H = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \dots \dots + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right) \quad (3.1)$$

Çekirdekler : A, B, C, ...

Elektronlar : 1, 2, 3, ... olarak ifade edilirler.

Burada hesaplanan enerjiye üç tip katkı yapan enerji türü vardır.

Bunlar;

- Çekirdek alanında hareket eden elektronların potansiyel enerjileri
- Elektronların birbirleri arasındaki itme enerjileri
- Değiş-Tokuş etkileşimleridir (Tekpetek 2014).

3.3 Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi; belirli atomlar, moleküller ve yoğunlaştırılmış fazlardaki çok cisimli sistemlerin elektronik yapısını araştırmak için fizik, kimya ve malzeme bilimindeki hesaplamalarda kullanılan kuantum mekaniksel modelleme yöntemidir. Bu teori kullanılarak çok elektronlu sistemlerde konumsal bağımlı elektron yoğunluğu sayesinde işlevleri hakkında bilgi edinilebilir. Elektron yoğunluk fonksiyonellerinin kullanılması nedeniyle adı yoğunluk fonksiyoneli teorisidir.

Fonksiyonel yoğunluk yöntemlerinde elektron yoğunluğu kullanılır. DFT yönteminin en önemli farkı korelasyon faktörlerini hesaplamalara dahil etmesidir. Bu nedenle diğer yöntemlerde olmayan hesaplamalar ortaya çıkmaktadır. Bölgesel yoğunluk yaklaşımı ve

yoğunluk fonksiyonel yöntemi birleştirilerek korelasyonun etkisi hesaplanır ve Hartree-Fock enerjisine eklenir. Molekül hakkında bilgi edinebilmek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

H : Molekülün etkileşimlerini ifade eden operatör

Ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

E : Kararlı durumlarda molekülün enerjisi

Molekülde kuantum mekaniksel elektronik enerji kapalı formda şu şekilde ifade edilir;

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.3)$$

Burada E^T kinetik enerji terimidir (elektronun hareketinden kaynaklanır). E^V çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşimleri içeren potansiyel enerji terimidir. E^J elektron-elektron iticilik terimi ve E^{XC} elektron korelasyon terimidir. Çekirdek-çekirdek iticilikleri dışındaki tüm terimler elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. $E^T + E^V + E^J$ terimleri, elektron dağılımının klasik enerjisini temsil ederken, E^{XC} elektron spinini hesaplayan hem kuantum mekanik değişim enerjisini hemde tek elektronların uyumlu hareketlerinden dolayı dinamik korelasyon enerjisini temsil eder. Kuramsal DFT yöntemleri, bir değiştirme fonksiyoneli bir korelasyon fonksiyonuyla eşleştirerek E^{XC} 'i hesaplar ve bu kombinasyonun seçimiyle belirlenir.

Hartree-Fock metodunda enerji moleküler dalga fonksiyonu ψ bağlıdır ve korelasyon etkileşimlerinden kaynaklanan enerjileri dikkate almaz. Fakat yoğunluk fonksiyoneli modeli (DFT)'de moleküler sistemlerin enerjisi elektron yoğunluğuna bağlıdır.

3.3.1 Lee -Yang-Parr Korelasyon Fonsiyonu

Korelasyon enerjisini tanımlamada Lee-Yang-Parr yeni bir yöntem öne sürdü. Miehllich ve arkadaşlarınca bu ifadeler daha sade hale getirdiler. LYP korelasyonunun Miehllich tarafından sadeleştirilmiş şekli;

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - ab \int w \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[\begin{array}{l} 2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \\ - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \\ - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \end{array} \right] \right\} \quad (3.4)$$

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

LYP korelasyon enerji He atomunun sonuçları üzerinden 4 adet parametre içerir.

a: 0,04918 b:0,132 c: 0,2533 d:0,349

3.3.2 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Enerji ifadelerinde Hartree-Fock metodu ve DFT (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)'nin eksik yönleri olması nedeniyle karma bir teorem ortaya çıkmıştır. Hartree-Fock metodunda korelasyon enerjisi ve değiş tokuş enerjilerinin hesaplayamaması kinetik enerji için uygun ifade bulamaması nedeniyle, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde korelasyon ve değiş tokuş enerjileri için iyi sonuçlar vermesi nedeniyle toplam elektronik enerji ifadesi kullanmak için HF ve DFT enerjilerinin karma olarak kullanıldığı B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi oluşturulmuştur. B3LYP modeli ile iyonizasyon enerjileri, bağ uzunlukları, toplam enerji gibi değerler daha doğru hesaplanmaktadır. Diğer metodlardan elde edilen enerji ifadeleri B3LYP modeli ile daha doğru hesaplanabilmektedir.

Becke korelasyon ve değiş tokuş enerjileri XC için şu karma yöntemi bulmuştur;

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.5)$$

- B3LYP ve BLYP Becke'nin sunduğu karma modeldir.
- c'ler sabit değerleri ifade eder.
- LYP'nin üç parametrelili karma modeli olan B3LYP en doğru sonucu veren karma modellerden biridir.

B3LYP için korelasyon enerjisi ve deęiřtokuř enerjisini;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (3.6)$$

İfade etmektedir.

- C_0 : 0,2
- C_1 : 0,7
- C_2 : 0,8

Deneysel deęerlerde elde edilmiş olan sabitlerdir.

B3LYP modeli için molekülün toplam elektronik enerjisi;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir.

Bu modelde eksik olan nokta korelasyon ve değiştokuş enerjileri için tam bir ifade olmamasıdır. Bu nedenle DFT modelinde yapılan çalışmalar halen devam etmektedir.

3.3.3 Temel Setler ve 6-31-G(d) Temel Seti

Orbitallerin matematiksel açıdan tanımlarına temel setler denir. Moleküler orbitalleri oluşturan atomların benzer olması nedeniyle farklı cins moleküllerdeki aynı cins atomların benzer özellikler göstermeleri sebebiyle moleküler orbitaller atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak ifade edilebilirler.

Ψ_i ve ϕ_μ atomik orbitalleri arasındaki bağıntı;

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (3.8)$$

- C_{μ} moleküler orbital katsayılarını ifade eder
- φ_{μ} atomik orbitallerini temel fonksiyonlar olarak tanımlayabiliriz.

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.9)$$

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar olarak ifade edilir.

- a fonksiyonun genişliğini belirten bir sabittir
- c diğer değişkenler olan n , l , a ve m 'ye bağlı bir sabittir.
- Bağlantıdaki g 'nin anlamı Gaussian tipi kullanılan dolu (core) orbitallerin sayısını ifade eder.
- 31 sayısı valans elektronları ifade eder. (d) ise d orbitallerinin işleme alındığını gösterir.

4. KURAMSAL ÇALIŞMALAR

4.1. Moleküler orbital hesapları

Yapmış olduğumuz çalışmada Azinfos-metil ve OH radikali arasında gerçekleşen tüm reaksiyonların moleküler orbital hesapları, fonksiyonel yoğunluk teorisi (DFT), kuantum mekaniksel yarı-ampirik AM1, Ab initio Hartree Fock HF/6-31G(d) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Molekülün optimize geometrileri Gauss-Wiev5 programı ile çizilmiş ve Gaussian09 programı kullanılarak en düşük enerjideki halleri belirlenmiştir.

4.2. Çözücü etkisi modeli

Su molekülleri bulunduğu ortamda organik bileşiklerdeki bozunma enerjileri üzerinde etkiye sahiptir. Bunun yanında molekülde Hidrojen bağları bulunuyorsa molekülün geometrik yapısını rahatlatır (Andzelm 1995, Barone 1998).

Yapmış olduğumuz çalışmada, Azinfos-metil ve OH radikali arasındaki reaksiyonda kinetikleri ve enerji değerleri (ön-reaktif, ürün radikalleri, geçiş durumu kompleksleri, reaksiyona giren maddeler) optimize edilmiş durumları COSMO kullanılarak yapılmıştır (Barone 1998).

COSMO, bir molekülün bir solvent ile elektrostatik etkileşimini belirlemek için bir hesaplama yöntemi olan "CONductor-like Screening MOdel" için kullanılan kısaltmadır. COSMO'da, çözücü bir permütasyon ϵ 'li bir süreklilik olarak ele alınır ve bu nedenle modellerin "süreklilik çözümü" grubuna aittir. Tüm bu modellerde olduğu gibi COSMO, bir moleküler boşluğun dışında çözünen molekülleri çevreleyen bir dielektrik süreklilik ile çözücüye yaklaşır. Çoğu durumda, yarıçapı Van der Waals yarıçapından yaklaşık% 20 daha büyük atom merkezli kürelerin birleşimi olarak yapılır. Gerçek hesaplama için boşluk yüzeyi kesitler, örneğin altıgen, beşgen veya üçgenlerle yaklaştırılır. Diğer süreklilik çözüldürme modellerinden farklı olarak, COSMO, çözünen maddenin polaritesinden kaynaklanan sürekli maddenin polarizasyon yüklerini ölçekli iletken bir yaklaşımdan türetir. Çözücü ideal bir iletken olsaydı, boşluk yüzeyindeki elektrik potansiyelinin ortadan kalkması gerekir. Yaptığımız çalışmada COSMO yöntemini tercih edilmesinin sebebi bu tür özellikler göstermesidir (http://www.wikiwand.com/en/COSMO_Solvation_Model).

4.3. Reaktanlar

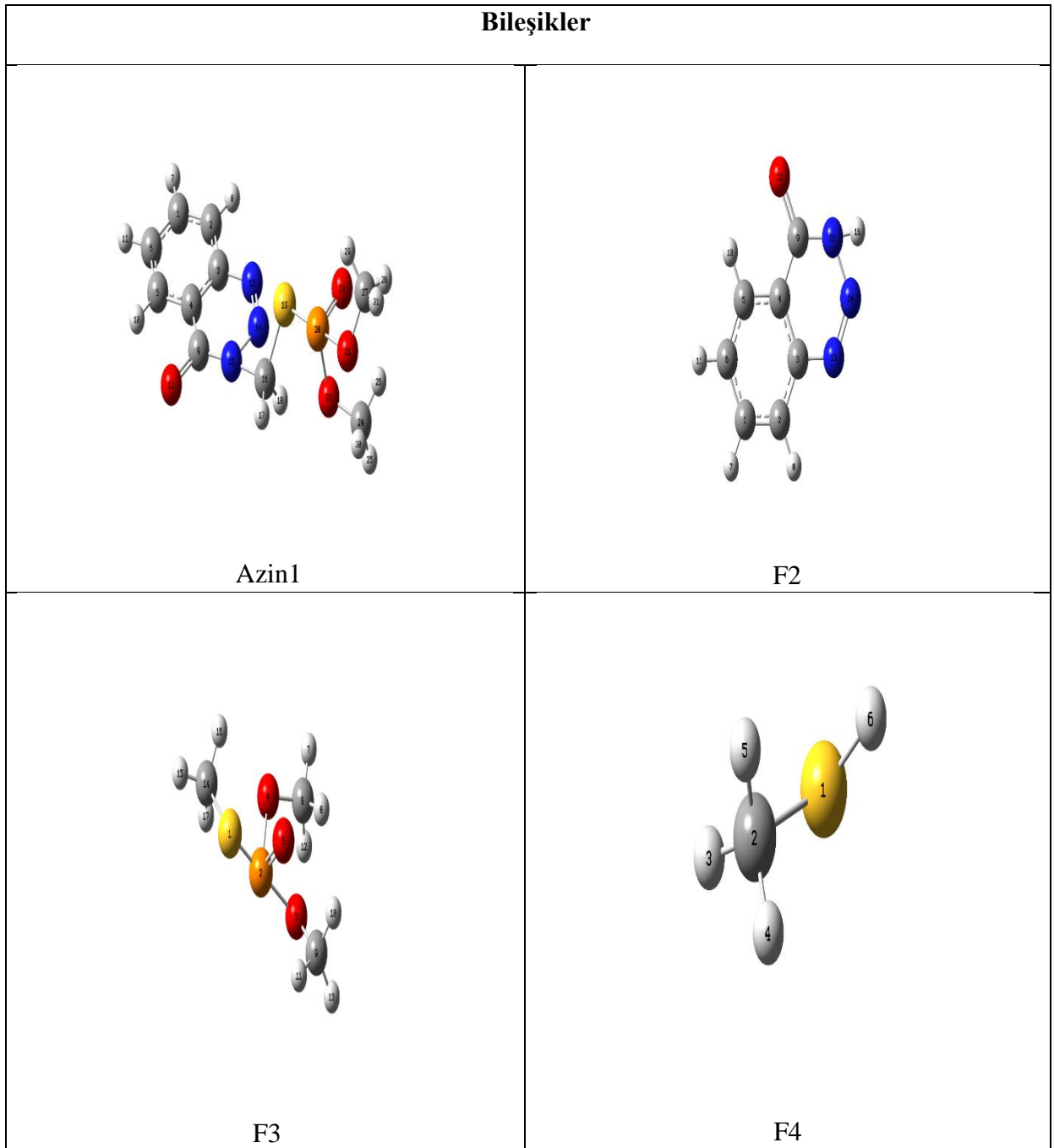
Yapılan hesaplamalarda reaktan konumunda olan Azinfos metil ve OH radikalinin Ab initio Hartree-fock HF/6-31G(d) ile DFT, yarı ampirik AM1 yöntemleri sayesinde moleküler hesaplamaları yapılmış ve geometrik olarak optimize edilmişlerdir. Optimize edilen moleküllerin elektronik özellikleri belirlenmiştir.

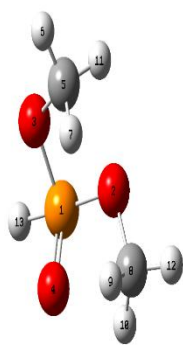
Her reaktant için en düşük enerjili yani en dayanıklı oldukları konformasyon halleri tespit edilmiştir. Konformasyon olarak en dayanıklı halde olan organik moleküllerin çiziminde Gaussview5 programı kullanılmıştır.

5. HESAPLAMALAR VE SONUÇ

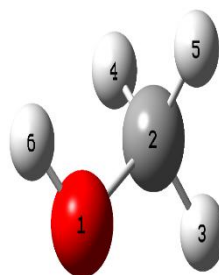
5.1. Bileşiklerin Optimum Geometrik Yapısı

Yapmış olduğumuz moleküler mekanik hesaplamalar sonucu moleküllerin en dayanıklı oldukları konformasyonel yapıları 6-31G(d), B3LYP, DFT yöntemleri ile optimize edilmiştir. Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemi ile optimum geometrik yapıları belirlenmiştir. Yapılar şekil 5.1. de gösterilmiştir.

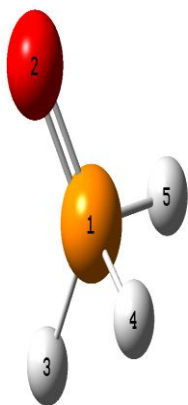




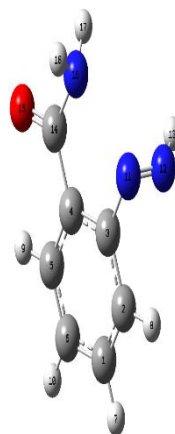
F5



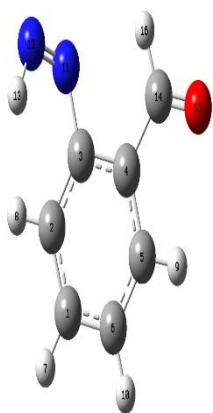
F6



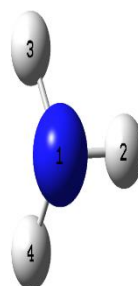
F7



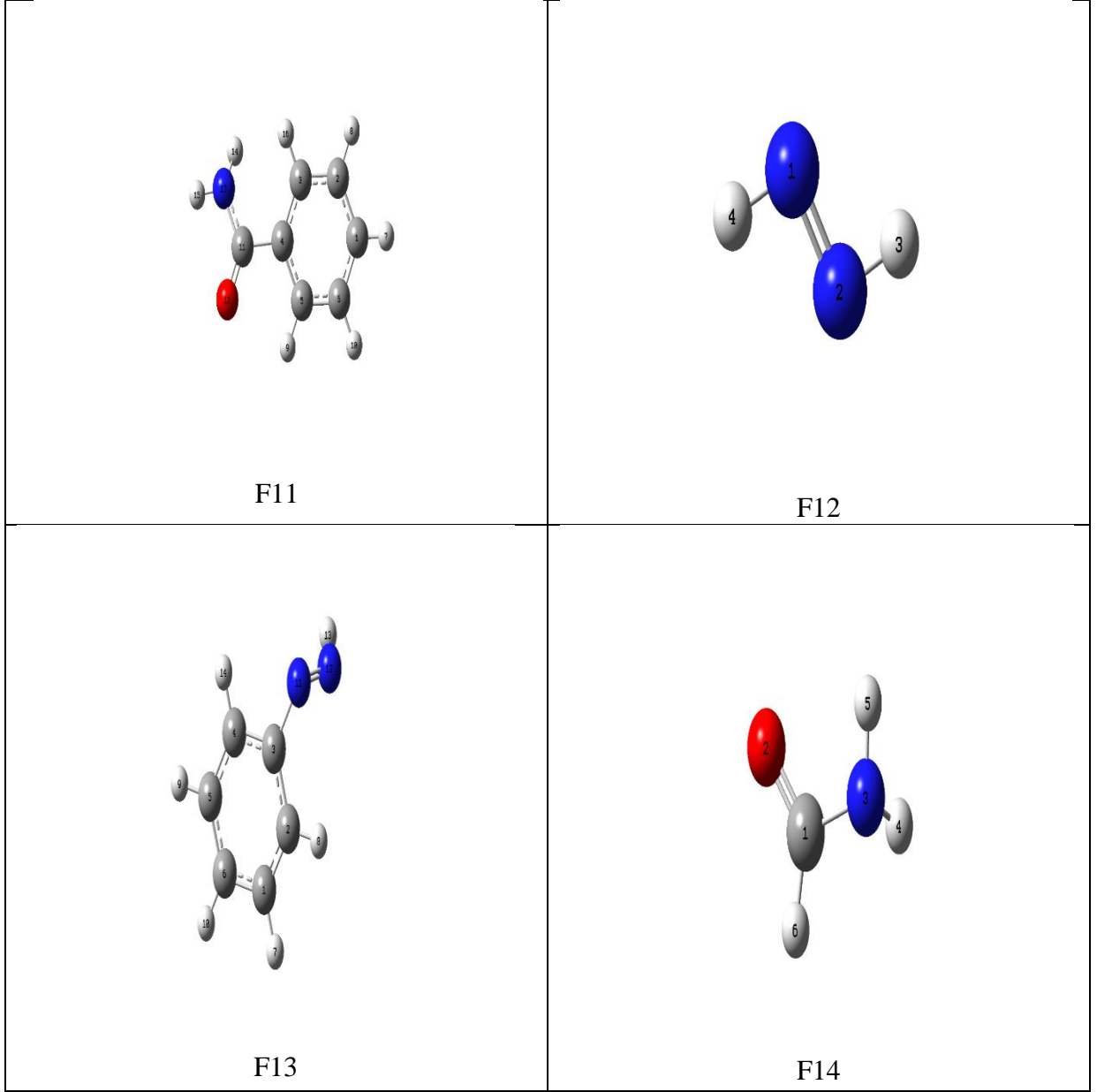
F8



F9



F10



Şekil 5.1. Azinfos Metil molekülünün bileşenleri

Optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.1-5.14 de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Azin1 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
P20-O23	1,43
P20-O22	1,71
P20-O21	1,71
S15-P20	1,89
S15-C16	1,78
N15-C16	1,47
O12-C9	1,43
N13-N14	1,37

Bağ Açıları (°)	DFT
P20-O21-C27	109,5
P20-O22-C24	109,5
O21-P20-O23	90
O22-P20-O23	90
O21-P20-S19	180
P20-S19-C16	109,5
S19-C16-N15	109,5
N15-C9-O12	120,9
N13-N14-N15	120,3

Çizelge 5.2. F2 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
O12-C9	1,22
C9-N15	1,40
N14-N15	1,36
N13-N14	1,27
N15-H16	1,01

Bağ Açıları (°)	DFT
O12-C9-N15	121,37
C9-N15-H16	117,49
C9-N15-N14	129,01
N15-N14-N13	118,94

Çizelge 5.3. F3 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
S1-C4	1,84
S1-P2	2,09
P2-O5	1,48
P2-O4	1,61
P2-O3	1,63
O4-C6	1,44
O3-C9	1,44

Bağ Açıları (°)	DFT
C9-O3-P2	118,36
O3-P2-O5	114,76
O3-P2-S1	107,65
O3-P2-O4	99,58
O5-P2-O4	118,61
S1-P2-O5	112,36
S1-P2-O4	102,33
P2-S1-C14	101,31
P2-O4-C6	118,77

Çizelge 5.4. F4 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å°)	DFT
C2-S1	1,84
S1-H6	1,35
Bağ Açıları (°)	DFT
H6-S1-C2	96,92

Çizelge 5.5. F5 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å°)	DFT
H13-P1	1,40
O2-P1	1,62
O4-P1	1,48
O3-P1	1,61
O2-C8	1,44
O3-C5	1,44

Bağ Açıları (°)	DFT
H13-P1-O4	116,07
O4-P1-O3	118,84
O3-P1-O2	101,36
H13-P1-O2	105,25
H13-P1-O3	97,91
O2-P1-O4	114,91
C8-O2-P1	119,89
C5-O3-P1	119,34

Çizelge 5.6. F6 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
C2-O1	1,42
H6-O1	0,97
Bağ Açıları (°)	DFT
C2-O1-H6	107,67

Çizelge 5.7. F7 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
H5-P1	1,42
H3-P1	1,42
H4-P1	1,42
O2-P1	1,49

Bağ Açıları (°)	DFT
O2-P1-H5	117,62
O2-P1-H3	117,66
O2-P1-H4	117,66
H3-P1-H4	100,18
H3-P1-H5	100,20
H5-P1-H4	100,20

Çizelge 5.8. F8 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
N12-H13	1,05
N12-N11	1,25
N11-C3	1,43
O15-C14	1,23
N16-C14	1,36
N16-H17	1,01
H16-H18	1,01

Bağ Açıları (°)	DFT
H13-N12-N11	111,14
N12-N11-C3	120,88
C4-C14-O15	119,75
O15-C14-N16	122,53
C14-N16-H17	117,13
C14-N16-H18	121,58
H17-N16-H18	121,28

Çizelge 5.9. F9 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
O15-C14	1,22
C3-N11	1,43
N11-N12	1,25
N12-H13	1,05

Bağ Açıları (°)	DFT
C4-C14-O15	122,86
H16-C14-O15	121,40
C3-N11-N12	120
N11-N12-H13	111,38

Çizelge 5.10. F10 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
H3-N1	1,02
H4-N1	1,02
H2-N1	1,02

Bağ Açıları (°)	DFT
H3-N1-H2	105,76
H3-N1-H4	105,71
H4-N1-H2	105,76

Çizelge 5.11. F11 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
N13-H14	1
N13-H15	1,01
N13-C11	1,38
C11-O38	1,22

Bağ Açıları (°)	DFT
H14-N13-C11	119,98
H15-N13-C11	114,84
H14-N13-H15	116,13
N13-C11-O12	121,62
O12-C11-C4	122,10
N13-C11-C4	116,27

Çizelge 5.12. F12 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
H4-N11	1,04
N1-N2	1,25
N2-H3	1,04

Bağ Açıları (°)	DFT
H4-N1-N2	106,1
N1-N2-H3	106,1

Çizelge 5.13. F13 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
H13-N12	1,05
N12-N11	1,25
N11-C3	1,43

Bağ Açıları (°)	DFT
H13-N12-N11	111,48
N12-N11-C3	120,23
C2-C3-N11	123,31

Çizelge 5.14. F14 molekülünün optimum geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	DFT
H4-N3	1
H5-N3	1,01
N3-C1	1,36
O2-C1	1,22

Bağ Açıları (°)	DFT
H4-N3-H5	119
H5-N3-C1	119,18
H4-N3-C1	121,81
N3-C1-O2	125

Çizelge 5.15. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerji Sonuçları

Bileşikler	Enerji (kcal/mol)	Entalpi (kcal/mol)	Termal Serbest Enerji (kcal/mol)
Azin1 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-999471,75 (-999481,79)	-999471,16 (-999481,20)	-999514,45 (-999525,25)
F2 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-319450,27 (-319456,64)	-319449,67 (-319456,05)	-319475,39 (-319481,76)
F3 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-680764,43 (-680771,14)	-680763,83 (-680770,55)	-680795,47 (-680802,44)
F4 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-275255,78 (-275258,27)	-275255,19 (-275257,68)	-275273,23 (-275275,75)
F5 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-406235,68 (-406241,65)	-406235,09 (-406241,05)	-406261,91 (-406267,84)
F6 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-72577,47 (-72580,67)	-72576,87 (-72580,08)	-72593,79 (-72597,01)
F7 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-262501,73 (-262508,52)	-262501,14 (-262507,92)	-262518,45 (-262525,25)
F8 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-320185,65 (-320192,99)	-320185,06 (-320192,39)	-320213,35 (-320220,79)
F9 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-285443,77 (-285449,97)	-285443,18 (-285449,38)	-285469,86 (-285476,09)
F10 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-35460,88 (-35464,74)	-35460,29 (-35464,15)	-35473,99 (-35477,85)
F11 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-251515,34 (-251522,09)	-251514,75 (-251521,50)	-251540,22 (-251547,14)
F12 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-69406,40 (-69409,10)	-69405,81 (-69408,51)	-69421,35 (-69424,05)
F13 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-214341,25 (-214345,97)	-214340,66 (-214345,37)	-214364,30 (-214369,07)
F14 gaz fazı (<i>su fazı</i>)	-106575,87 (-106582,37)	-106575,27 (-106581,78)	-106594,24 (-106600,22)

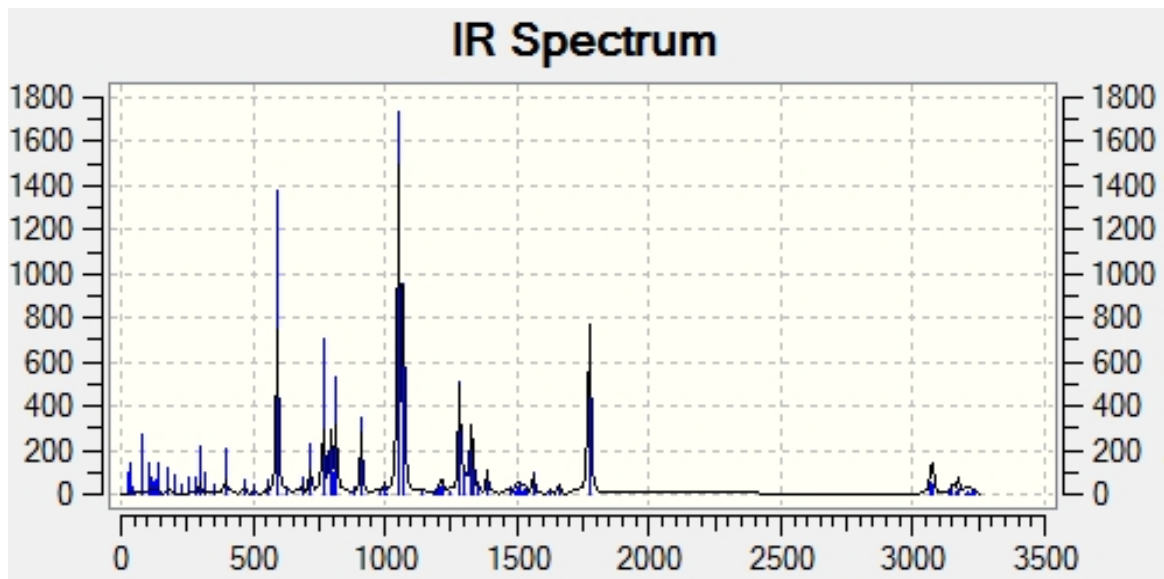
Çizelge 5.15. de görüldüğü gibi en düşük enerjiye sahip olan, en kararlı yapı Azin 1 yapısıdır.

5.2 Titreşim Frekansları

Azinfos-metil molekülünün en kararlı halde olduğu yapı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmıştır. Teorik sonuçlara göre elde edilen IR değerleri şekil 5.2 de gösterilmiş ve çizelge 5.16 da gösterilmiştir.

Çizelge 5.16. Azinfos Metil'in titreşim frekansları

DFT- IR (cm^{-1})	BAĞ
3050-3150	=CH- grubu
1750-1800	C=O gerilmesi
1250-1350	Aromatik Aminler
1050-1100	H ₂ C-O
900-950	P-O Gerilmesi
750-800	Orto-Disübsutiye Benzen
600	C-S gerilmesi



Şekil 5.2. Azin1'in Hesaplanan IR Değerleri

5.3 Mulliken Atomik Yükleri

Molekülün reaksiyon merkezleri Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Bunun için en uygun yöntemler olan B3LYP/6-31G(d), DFT ile yapılan hesaplamaların sonuçları çizelge 5.17-5.30 da gösterilmiştir.

Çizelge 5.17. Azin1 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1 C -0.128374	16 C -0.309054
2 C -0.134558	17 H 0.241319
3 C 0.258409	18 H 0.225063
4 C 0.063739	19 S -0.034909
5 C -0.173660	20 P 1.048474
6 C -0.127394	21 O -0.534917
7 H 0.152897	22 O -0.523930
8 H 0.165482	23 O -0.534115
9 C 0.629572	24 C -0.222803
10 H 0.174241	25 H 0.175111
11 H 0.152551	26 H 0.184849
12 O -0.515072	27 C -0.241989
13 N -0.358769	28 H 0.180881
14 N -0.002861	29 H 0.203952
15 N -0.356029	30 H 0.173534
	31 H 0.168358

Çizelge 5.18. F2 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1 C -0.128925
2 C -0.128925
3 C -0.128925
4 C -0.128925
5 C -0.128925
6 C -0.128925
7 C -0.128925
8 C -0.128925
9 C -0.128925
10 H 0.175353
11 H 0.150448
12 O -0.502186
13 N -0.363869
14 N 0.006170
15 N -0.498444
16 H 0.361615

Çizelge 5.19. F3 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1	S	-0.056357
2	P	1.051654
3	O	-0.536373
4	O	-0.521853
5	O	-0.540186
6	C	-0.221173
7	H	0.174252
8	H	0.183667
9	C	-0.225217
10	H	0.187641
11	H	0.168696
12	H	0.172979
13	H	0.169068
14	C	-0.604243
15	H	0.192254
16	H	0.207349
17	H	0.197840

Çizelge 5.20. F4 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1	S	-0.109610
2	C	-0.577315
3	H	0.201503
4	H	0.191716
5	H	0.188796
6	H	0.104910

Çizelge 5.21. F5 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1	P	1.023549
2	O	-0.525546
3	O	-0.500373
4	O	-0.558645
5	C	-0.222170
6	H	0.175231
7	H	0.181268
8	C	-0.222361
9	H	0.187989
10	H	0.158894
11	H	0.171034
12	H	0.169452
13	H	-0.038322

Çizelge 5.22. F6 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1	O	-0.623944
2	C	-0.203493
3	H	0.164701
4	H	0.134884
5	H	0.137352
6	H	0.390499

Çizelge 5.23. F7 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1	P	0.344670
2	O	-0.570782
3	H	0.099545
4	H	0.099545
5	H	0.027022

Çizelge 5.24. F8 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1	C	-0.133205
2	C	-0.158865
3	C	0.204402
4	C	0.062417
5	C	-0.179227
6	C	-0.117415
7	H	0.147450
8	H	0.150225
9	H	0.183603
10	H	0.148209
11	N	-0.282993
12	N	-0.287867
13	H	0.274333
14	C	0.567630
15	O	-0.515916
16	N	-0.777610
17	H	0.339289
18	H	0.375539

Çizelge 5.25. F9 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1	C	-0.131056
2	C	-0.154054
3	C	0.190635
4	C	0.069726
5	C	-0.174951
6	C	-0.116403
7	H	0.151944
8	H	0.154330
9	H	0.175706
10	H	0.150787
11	N	-0.244618
12	N	-0.287965
13	H	0.268019
14	C	0.199448
15	O	-0.401528
16	H	0.149982

Çizelge 5.26. F10 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1 N	-0.908100
2 H	0.302700
3 H	0.302700
4 H	0.302700

Çizelge 5.27. F11 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1 C	-0.121243
2 C	-0.132546
3 C	-0.184183
4 C	0.078942
5 C	-0.158566
6 C	-0.134332
7 H	0.136157
8 H	0.134769
9 H	0.165312
10 H	0.137902
11 C	0.526131
12 O	-0.500306
13 N	-0.751568
14 H	0.331158
15 H	0.339863
16 H	0.132510

Çizelge 5.28. F12 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1 N	-0.325828
2 N	-0.325828
3 H	0.325828
4 H	0.325828

Çizelge 5.29. F13 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1 C	-0.139690
2 C	-0.152654
3 C	0.226535
4 C	-0.131433
5 C	-0.137000
6 C	-0.118096
7 H	0.142264
8 H	0.145515
9 H	0.143063
10 H	0.140783
11 N	-0.240573
12 N	-0.296108
13 H	0.262257
14 H	0.155136

Çizelge 5.30. F14 Molekülünün Mulliken Atomik Yükleri

1 C	0.306791
2 O	-0.416314
3 N	-0.703696
4 H	0.326073
5 H	0.333193
6 H	0.153954

Sonuç olarak, parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Azinfos Metil molekülünü parçalamak için OH radikalleri kullanılmaktadır. Fragmanlarımızda da görüldüğü gibi zararlı olan Azinfos Metil, F14'e kadar parçalanmıştır ve çevreye zararsız hale gelmiştir.

Amacımız olan, Azinfos Metil'in zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamaktı. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Ali Özcan Yücel Şahin Mehmet A. Oturan (2013). Complete Removal Of The İnsecticide Azinphos-Methyl From Water By The Electro-Fenton Method – A Kinetic And Mechanistic Study
- Atkins P.W,1998. Physical Chemistry, Sixth Edition, Oxford University Pres.
- Atkins P.W Ve Friedman R.S, 1997. Molecular Quantum Mechanics, 3rd Ed., Oxford Univertsity Pres Inc., New York.
- Andzelm J., C. Kölmel, A. Klamt, Incorporation Of Solvent Effects İnto Densityfunctional Calculations Of Molecular-Energies And Geometries, J. Chem. Phys. 103 (1995) 9312– 9320.
- Barone V., M. Cossi, Quantum Calculation Of Molecular Energies And Energy Gradients İn Solution By A Conductor Solvent Model, J. Phys. Chem. A 102–11 (1998) 1995–2001.
- Bahat M (2000). “Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G* Tabanlı SQM Metodu İle Hesabı Ve Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi İle İncelenmesi ”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 44- 51.
- Carolyn M. Lewis, MS, DABT Tıbbi Toksikoloji Ve İşçi Sağlığı Ve Güvenliği Şubeleri Pestisid Yönetmeliği Bölümü Kaliforniya Çevre Koruma Ajansı1998 [Http://Www.Cdpr.Ca.Gov/Docs/Risk/Rcd/Azmrcdre_98.Pdf](http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/azmrcdre_98.pdf) (Erişim Tarihi : 07.06.2017)
- EPA. Air Quality Criteria For Lead (Final Report, 1986). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/8-83/028AF (NTIS PB87142386), 1986.
- Eren B.,(2012). Sıvı Kristalin DFT Yöntemi İle Elektronik Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi, NKÜ.Fen-Edebiyat Fak. Kimya ABD.Lisans Tezi
- Foresman J.B Ve Frish E, (1996). Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, Gaussian Inc.,USA.
- Frisch, M.J. G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K.Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W.

Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, (2010).

Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, And D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford Ct, 2009.

Hanna MW (1981). Quantum Mechanics In Chemistry, 3rd Ed., Benjamin/Cummings Pub. Co., Massachusetts.

Klamt; G., Schuurmann (1993). Q-Chem. "11.2 Chemical Solvent Models". Q-Chem 4.3 User's Manual. Q-Chem. Inc "COSMO: A New Approach To Dielectric Screening In Solvents With Explicit Expressions For The Screening Energy And Its Gradient". *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2.* **2** (5): 799–805. Doi:10.1039/P29930000799. Retrieved 25 October 2015. [Http://Www.Wikiwand.Com/En/COSMO_Solvation_Model](http://Www.Wikiwand.Com/En/COSMO_Solvation_Model)

Levine I.N, (1983). Quantum Chemistry, Allyn And Bacon Inc., Boston.

Levine I. N, (1991). Quantum Chemistry I, Allyn And Bacon, Boston, MA.

Lowe J.P, (1993). Quantum Chemistry, 2nd Ed., Academic Press, USA.

Luis C. Cacciatore, Sergio I. Nemirovsky, Noemi R. Verrengia Guerrero, Adriana C. Cochón 2015

Popelier P,(2000). "Atom In Molecules", Pearson Education, USA.

Roothaan C. C. J, (1951). New Developments In Molecular Orbital Theory; 23: 69.

Stanaway, IB; Wallace, JC; Shojaie, A; Griffith, WC; Hong, SW; Wilder, CS; Green, FH; Tsai, J; Knight, M; Workman, T; Vigoren, EM; Mclean, JS; Thompson, B; Faustman, EM 2017

Stewart J.J.P, (1990). "MOPAC6.00 Release Notes", USA.

Shilpi Agarwal, Inderjeet Tyagi, Vinod Kumar Gupta, Mohammad Hadi Dehghani, Amin Bagheri, Kaan Yetilmesoy, Abdeltif Amrane, Behzad Heibati, Susana Rodriguez-Couto 2016.

Tekpetek T (2014). Amoksisilin Molekölünün Moleküler Modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi,
Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Bandırma/Balıkesirde'de doğdu. 2009 yılında Bandırma Anadolu Lisesinden mezun oldu. 2013 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya bölümünden mezun oldu. 2015 yılında Bursa Polis Meslek Eğitim Merkezinden mezun oldu. Halen Tekirdağ İl Emniyet Müdürlüğünde Görev Yapmaktadır.