

**AMİNOTOLUEN MOLEKÜLÜNÜN  
HESAPSAL YÖNTEMLERLE REAKSİYON  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Bahar EREN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN  
GÜRKAN  
2014**

**T.C.**  
**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AMİNOTOLUEN MOLEKÜLÜNÜN HESAPSAL YÖNTEMLERLE  
REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Bahar EREN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

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

**TEKİRDAĞ-2014**

**Her hakkı saklıdır**

Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN danışmanlığında, Bahar EREN tarafından hazırlanan “Aminotoluen Molekülünün Hesapsal Yöntemlerle Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Doç. Dr. Murat ATEŞ

*İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

*İmza :*

Üye : Doç. Dr. Elife Zerrin BAĞCI

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### AMİNOTOLUEN MOLEKÜLÜNÜN HESAPSAL YÖNTEMLERLE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

**Bahar EREN**

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

Bu çalışmada aminotoluen(o-toluidin) molekülünün OH radikali ile olası reaksiyon yolları teorik olarak incelenmiştir. Optimize geometrileri Gauss View 5 ile çizilmiştir. Daha sonra, Gaussian 09 programı ile geometrik optimizasyon yapılarak en düşük enerjili halleri bulunmuştur. Geometrik yapı analizi yapılmış ve bağ uzunlukları ile bağ açıları hesaplanmıştır. Bu çalışmadaki amaç, gaz fazı ve sulu ortam içinde aminotoluen ve OH radikali etkileşiminin ürün dağılımı için en muhtemel yolu belirlemektir. Kuantum mekanik yöntemler reaksiyon hızı üzerinden birincil, hidroksillenmiş ara ürün ve bunun ardından da su çözücü etkisini açıklamak için kullanılmıştır. Aminotoluen degradasyon reaksiyonunda oluşan ara ürünlerin belirlenebilmesi amacı ile, reaktan ve geçiş konumu komplekslerinin geometrik optimizasyonları yarı-ampirik AM1 ve PM3, ab initio Hartree-Fock HF/3-21G, HF/6-31G\* ve Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi (DFT) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak, olası tüm reaksiyon yollarının hız sabitleri (TS) Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile hesaplanmıştır. Reaksiyon geçiş durumları belirlenmesinde C-O bağları referans alınmıştır. Tüm geçiş durumu komplekslerinin olası reaksiyon yolları için aktivasyon enerjileri hesaplanıp gaz fazı ve sulu ortam için termodinamik açıdan en kararlı oldukları durumlar belirlenmiştir. Çözücü suyun etkisi, çözme modeli olarak COSMO kullanılmıştır. COSMO yöntemi, toplam elektrostatik potansiyel yüzeyini belirler. Boşluk yüzeyi üzerinde dağıtılmış belirgin polarizasyonlar vasıtasıyla, çözücü, reaksiyon alanını belirlemektedir. Bu nedenle, bu çalışmada tercih edilen bir yöntemdir. Su gibi bir dielektrik ortamın varlığı bu mekanizma için enerjiyi azaltan stabilize edici bir etkiye sahiptir.

**Anahtar Kelimeler:** Aminotoluen, DFT, COSMO, TS, hidroksil radikali, kuantum mekaniksel yöntemler.

2014 , 97 sayfa

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### THE ANALYSIS OF REACTION KINETICS OF AMINOTOLUENE MOLECUL THROUGH CALCULATIONAL METHODS

**Bahar EREN**

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

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

In this study, the most probable reaction paths of aminotoluene (o-toluidine) molecule with OH radical have been analyzed. The optimized geometry was calculated via Gauss View 5. Subsequently, the lowest energy status was found out through geometric optimization via Gaussian 09 programme. The geometrical structure analysis and bond lengths were also calculated.

This study aims to determine the most probable path for the product distribution of aminotoluene and OH radical interaction in gas phase and aqueous media. Quantum mechanical methods were used to indicate the impact of reaction rate over primary intermediate, hydroxylated intermediate, and finally the impact of water solvent. With the aim to determine the intermediates occurring at the reaction of aminotoluene degradation, geometric optimization of the reactant and transition status complexes were realized through semi-empirical AM1 and PM3, ab initio Hartree-Fock HF/3-21G, HF/6-31G\* and Density Functional Theory (DFT) methods. Based on the Quantum Mechanical calculation, all probable rate constants of reaction paths were calculated by using Transition State Theory (TS). For the determination of the transition state of the reaction, C-O bonds were taken as reference. Activation energy for probable reaction paths of all transition status complexes was calculated, and their most stable state from the thermodynamic perspective for the gas phase and aqueous media.

The impact of water solvent was investigated by using COSMO as the solvation model. The COSMO method describes the solvent reaction field by means of apparent polarization charges distributed on the cavity surface, which are determined by imposing that the total electrostatic potential cancels out at the surface. This condition can describe the solvation in polar liquids. Hence, it is the method of choice in this study. The presence of a dielectric media such as water has the effect of a stabilizer reducing the energy for this mechanism.

**Keywords:** Aminotoluene, DFT, COSMO, TS, hydroxyl radical, quantum mechanical methods

**2014 , 97 pages**

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGE DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÖZSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1. TOLUİDİN.....	6
1.1.1. o-Toluidin.....	7
1.2. TOLUİDİNE REAKSİYONLARI.....	9
1.2.1. o-Toluidine Makro Moleküllerin Eklenmesi.....	9
1.2.2. o-Toluidinin Kanserojen Etkisi.....	10
1.2.3. Gaz Fazında Fotokatalitik Bozunma ve Detoksifikasyon ile o-toluidinin Parçalanma Mekanizması.....	11
1.2.4. o-toluidine içeren suların kurşun dioksit ile elektrokimyasal bozunması.....	12
1.2.5. POT ve POTco Eldesi.....	13
1.3. HİDROKSİL RADİKALİ.....	14
1.3.1. Hidroksil Radikal Üretimi.....	15
1.3.2. Hidroksil Radikal Dedeksiyonu.....	16
<b>2. MOLEKÜLER MODELLEME</b> .....	<b>22</b>
2.1 GİRİŞ.....	22
2.2 MOLEKÜL MODELLEME YÖNTEMLERİ.....	23
2.3 MOLEKÜLER MEKANİK YÖNTEMLER.....	25
2.4 MOLEKÜLER MEKANİK KUVVET ALANI.....	27
2.5 ELETRONİK YAPI YÖNTEMLERİ.....	28
2.5.1 Schrödinger denklemi.....	29
2.5.2 Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	30
2.5.3 Varyasyon teoremi.....	32
2.5.4 Atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonları (LCAO).....	33
2.5.5 Hartree-Fock alan teorisi, HF-SCF yöntemi.....	34
2.5.6 Hartree-Fock eşitlikleri.....	35

2.5.7 Toplam elektronik enerji.....	36
2.5.8 Kısıtlanmış ve kısıtlanmamış Hartree Fock.....	37
2.6 YARI-AMPİRİK YÖNTEMLER.....	38
2.6.1 Austin modeli 1 (AM1).....	43
2.6.2 Parametrik yöntem numara 3 (PM3).....	44
2.7 AB İNİTİO YÖNTEMLER.....	44
2.8 FONKSİYONEL YOĞUNLUK YÖNTEMLERİ (DFT).....	45
2.9. GAUSSIAN 09W.....	46
2.10. GAUSS VIEW 5.....	47
<b>3. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>48</b>
3.1 KURAMSAL ÇALIŞMALAR.....	49
3.1.1. Moleküler Orbital Hesapları.....	49
3.1.2 Geçiş Konumu Teorisi.....	49
3.1.3. Çözücü etkisi modeli.....	53
3.2. REAKTANLAR.....	54
3.3. GEÇİŞ KOMPLEKSLERİ.....	54
3.4. KİNETİK HESAPLAMALAR.....	54
<b>4. HESAPLAMALAR .....</b>	<b>56</b>
4.1. OH RADİKALİ.....	56
4.2. AT MOLEKÜLÜ.....	56
4.2.1. ATo, ATm, ATp, ATnm (AT molekülüne TS ile metil grubu yönünden orto, meta, para ve amino grubu yönünden orto yaklaşımı).....	57
4.3. OAT (3 hidroksi 2 metil anilin) MOLEKÜLÜ.....	59
4.3.1. OATm, OATp, OATnm ( OAT molekülüne TS ile metil grubu yönünden meta, para ve amino grubu yönünden orto yaklaşımı).....	60
4.4. MAT(4 hidroksi 2 metil anilin) MOLEKÜLÜ .....	62
4.4.1. MATo, MATp, MATnm (MAT molekülüne TS ile metil grubu yönünden orta, para ve amino grubu yönünden orto yaklaşımı).....	63
4.5. PAT( 5 hidroksi 2 metil anilin ) MOLEKÜLÜ.....	65
4.5.1. PATm, PATnm (PAT molekülüne TS ile metil grubu yönünden meta ve amino grubu yönünden orto yaklaşımı).....	66
4.6. NMAT(2 hidroksi 6 metil anilin) MOLEKÜLÜ .....	68
4.6.1. NMATo, NMATm, (NMAT molekülüne TS ile metil grubu yönünden orto ve meta yaklaşımı).....	69

4.7. OMAT (3,4 dihidroksi 2 metil anilin ) MOLEKÜLÜ .....	71
4.7.1. OMAT <sub>nm</sub> (OMAT molekülüne TS ile amino grubu yönünden orto yaklaşımı).....	72
4.8. PNMAT(2, 3 dihidroksi 6 metil anilin) MOLEKÜLÜ.....	73
4.8.1. PNMAT <sub>o</sub> , PNMAT <sub>m</sub> (PNMAT molekülüne TS ile metil grubu yönünden orto ve meta yaklaşımı).....	74
4.9. COHAT ((2-aminofenil)metanol) MOLEKÜLÜ.....	76
4.10. NOHAT(N-hidroksi-2 metil anilin) MOLEKÜLÜ.....	77
<b>5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....</b>	<b>82</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>84</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>89</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>97</b>



## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1.1.1. o-toluidin.....	7
Şekil 1.2.1. o-toluidine için önerilen metabolik yol (Oğul ve ark.1980, Riedel ve ark. 2006)..	9
Şekil 1.2.2. o-toluidine kanser etkisi(Caroline ve ark. 2012).....	10
Şekil 1.2.3. Gaz Fazında Fotokatalitik Bozunma ve Detoksifikasyon ile o-toluidinin Parçalanma Mekanizması .....	11
Şekil 1.2.4. o-toluidine içeren suların kurşun dioksit ile elektrokimyasal bozunması(Hmani ve ark. 2009).....	12
Şekil 1.2.5. POT ve POTco eldesi (Jian Ju ve ark. 2012).....	13
Şekil 1.3.2.1. Salisilatın hidroksillenme ürünleri.....	20
Şekil 1.3.2.2 Fenil alaninin hidroksillenme ürünleri.....	20
Şekil 4.1.1. OH radikalının optimize geometrisi.....	56
Şekil 4.1.2. OH radikalının IR spektrumu .....	56
Şekil 4.2.1. AT molekülünün optimize geometrisi .....	56
Şekil 4.2.2. AT molekülünün IR spektrumu .....	56
Şekil 4.2.1.a. ATo molekülünün optimize geometrisi .....	57
Şekil 4.2.1.b. ATm molekülünün optimize geometrisi .....	57
Şekil 4.2.1.c. ATp molekülünün optimize geometrisi .....	57
Şekil 4.2.1.d. ATnm molekülünün optimize geometrisi .....	57
Şekil 4.3.1. OAT molekülünün optimize geometrisi .....	59
Şekil 4.3.2. OAT molekülünün IR spektrumu .....	59
Şekil 4.3.1.a. OATm molekülünün optimize geometrisi .....	60
Şekil 4.3.1.b. OATp molekülünün optimize geometrisi .....	60
Şekil 4.3.1.c. OATnm molekülünün optimize geometrisi .....	60
Şekil 4.4.1. MAT molekülünün optimize geometrisi .....	62
Şekil 4.4.2. MAT molekülünün IR spektrumu .....	62
Şekil 4.4.1.a. MATo molekülünün optimize geometrisi .....	63
Şekil 4.4.1.b. MATp molekülünün optimize geometrisi .....	63
Şekil 4.4.1.c. MATnm molekülünün optimize geometrisi .....	63
Şekil 4.5.1. PAT molekülünün optimize geometrisi .....	65
Şekil 4.5.2. PAT molekülünün IR spektrumu .....	65
Şekil 4.5.1.a. PATm molekülünün optimize geometrisi .....	66
Şekil 4.5.1.b. PATnm molekülünün optimize geometrisi .....	66

Şekil 4.6.1. NMAT molekülünün optimize geometrisi .....	68
Şekil 4.6.2. NMAT-IR molekülünün IR spektrumu .....	68
Şekil 4.6.1.a. NMATo molekülünün optimize geometrisi .....	69
Şekil 4.6.1.b. NMATm molekülünün optimize geometrisi.....	69
Şekil 4.7.1. OMAT molekülünün molekülünün optimize geometrisi.....	71
Şekil 4.7.1. OMAT molekülünün molekülünün IR spektrumu.....	71
Şekil 4.7.1.a. OMATnm molekülünün optimize geometrisi.....	72
Şekil 4.7.1.2. OMATnm molekülünün molekülünün IR spektrumu .....	72
Şekil 4.8.1. PNMAT molekülünün optimize geometrisi.....	73
Şekil 4.8.2. PNMAT molekülünün IR spektrumu.....	73
Şekil 4.8.1.a. PNMATo molekülünün optimize geometrisi .....	74
Şekil 4.8.1.b. PNMATm molekülünün optimize geometrisi.....	74
Şekil 4.9.1. COHAT molekülünün optimize geometrisi.....	76
Şekil 4.9.2. COHAT molekülünün IR spektrumu.....	76
Şekil 4.10.1. NOHAT molekülünün optimize geometrisi.....	77
Şekil 4.10.2. NOHAT molekülünün IR .....	77
Şekil 4.2.1.2. ATo-IR.....	90
Şekil 4.2.2.2. ATm-IR.....	90
Şekil 4.2.3.2. ATp-IR.....	90
Şekil 4.2.4.2. ATnm-IR.....	91
Şekil 4.3.1.2. OATm-IR.....	91
Şekil 4.3.2.2. OATp-IR.....	91
Şekil 4.3.3.2. OATnm-IR.....	92
Şekil 4.4.1.2. MATo-IR.....	92
Şekil 4.4.2.2. MATp-IR.....	92
Şekil 4.4.3.2. MATnm-IR.....	93
Şekil 4.5.1.2.PATo-IR.....	93
Şekil4.5.2.2.PATm-IR.....	93
Şekil4.5.3.2. PATnm-IR.....	94
Şekil 4.6.1.2. NMATo-IR.....	94
Şekil 4.6.2.2. NMATm-IR.....	94
Şekil 4.8.1.2. PNMATo-IR.....	95
Şekil 4. 8.2.2. PNMATm-IR.....	95

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 1.1: Toluidin izomerleri(Alba-Simionesco ve ark. 1999, Pratesi ve ark. 2003).....	6
Çizelge 2.1: Molekül modelleme tekniklerinin özeti.....	24
Çizelge 2.2: Yarı-deneysel yöntemlerde kullanılan parametreler.....	40
Çizelge 2.3: Ağır atomların bağ uzunluğu ve bağ açılarındaki RMS hataları.....	43
Çizelge 4.2.1: ATo, ATm, ATp, ATnm'ya ait k ve Enerji Değerleri.....	58
Çizelge 4.3.1: OATm, OATp, OATnm'ya ait k ve Enerji Değerleri.....	61
Çizelge 4.4.1: MATo, MATp, MATnm'ya ait k ve Enerji Değerleri.....	64
Çizelge 4.5.1: PATm, PATnm'ya ait k ve Enerji Değerleri.....	67
Çizelge 4.6.1: NMATo, NMATm,'ya ait k ve Enerji değerleri.....	70
Çizelge 4.7.1: OMATnm'ya ait k ve Enerji değerleri.....	72
Çizelge 4.8.1: PNMATo ve PNMATm'ya ait k ve Enerji değerleri.....	75
Çizelge 4.a: Mullikan Yükleri.....	78
Çizelge 4.b: DFT yöntemine ait k ve Enerji Değerleri.....	80
Çizelge 4.c: DFT için entalpi, entropi, gibbs srb.enerji ve k değerleri.....	81
Çizelge 4.d: Çalışılan Moleküller.....	88

## ÖNSÖZ

Organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Bu nedenle su kaynaklarından içme suyu elde etmek için organik kirleticilerin kesinlikle uzaklaştırılması gerekmektedir. Biyolojik sistemlerin tanıdığı en reaktif tür olan hidroksil radikali, su dahil ortamda rastladığı her biyomolekülle tepkimeye girer. Potansiyel olarak her biyomolekül farklı hızlarda hidroksil radikal süpürücüdür. Aromatik bileşikler iyi dedektörlerdir, çünkü hidroksil radikali ile kararlı türevlerine hidroksillenirler. Buna ek olarak halkaya saldırının pozisyonu, halkada önceden var olan substitüentlerin elektron çekme veya itme özelliklerine bağlıdır.

Organik kirleticileri sulardan uzaklaştırmak için hidroksil radikalleri kullanılır. Bu çalışmada OH radikalının aromatik halkaya katılacağı en olası reaksiyon yolları belirlenmiştir. Hidroksi radikali, aromatik bileşiklerin zararlı etkilerini yok ederek, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ya kadar parçalamaktadır. Bu çalışmadaki amacımız sudaki organik bileşiklerin parçalanmasını teorik olarak gerçekleştirilmiştir.

Tüm çalışmam boyunca bana içten ve yakın ilgisini esirgemeyen, sahip olduğu bilgi, görüş ve tecrübesi ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında emeği geçen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN' a teşekkür ederim.

Çalıştığım moleküllerin isimlendirilmesinde ve moleküllerin IR spektrumlarının yorumlanmasında yardımcı olan hocam Sayın Doç. Dr. Teymine ŞABUDAK' a teşekkür ederim.

Mayıs, 2014

Bahar EREN

## 1.GİRİŞ

Hava kirliliği, atmosferdeki bir veya daha fazla kirleticinin insan, bitki ve hayvan yaşamına; ticari veya kişisel eşyalara ve çevre kalitesine zarar veren miktar ve sürelerde bulunması olarak tarif edilebilir. Bu kirleticiler, gaz ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , HC, CO,  $\text{CO}_2$ ) ve toz (duman, metalik duman, uçucu kül, mist, aerosoller) halindeki kirleticiler, bunun dışında ozon ( $\text{O}_3$ ), PAN (peroksi asetil nitrat) ve PBN (peroksibenzol nitrat) gibi fotokimyasal oksidantlardır.

Hava kirletici kaynaklar, doğal kaynaklar (volkanik patlamalar, orman yangınları, toz fırtınaları, okyanuslar, denizler ve bitkiler) ve insan faaliyetleri sonucunda meydana gelen ulaştırma (uçaklar, motorlu taşıtlar, demiryolları ve gemiler), endüstri (termik santraller, endüstriyel prosesler ve katı atık yakma tesisleri) ve ısınma (katı, sıvı, gaz yakıt sobaları ve kalorifer kazanları) olmak üzere iki sınıfta ele alınmaktadır (Müezzinoğlu 1987).

Su ve hava kirleticilerin önemli bir kısmını aromatik kirleticiler oluşturur. Bu kirleticiler esas olarak yanma işlemlerinden, araç emisyon ve sınai kaynaklardan, hem de biyolojik işlemlerde olduğu gibi antropojenik kaynaklardan çevreye yayılırlar (Finlayson-Pitts, ve Pitts Jr. 2000). Yeni hesaplamalar kentsel alanlarda fotokimyasal olarak üretilen ozonun % 40 a varan aromatiklerin emisyonlarının isnat edilebilir olduğunu göstermiştir (Bohn 2001). Ayrıca, aromatik hidrokarbonların degradasyon reaksiyonları, uçucu olmayan organik bileşenleri ikincil organik aerosolların oluşumuna katkıda bulunur (Finlayson-Pitts, ve Pitts Jr. 2000). Bahsedilen atmosferik reaksiyonlar da polisiklik aromatik hidrokarbonların, partikül madde ve kurum oluşumuna da katkısı vardır (Seta ve ark. 2006). Bu nedenle, aromatik bileşiklerin oksidatif parçalanma mekanizmaları mevcut sıcak bir araştırma konusudur (Hatipoglu ve ark. 2010).

Organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar (Verschueren 1983). Bu nedenle; su kaynaklarından içme suyu elde etmek için organik kirleticilerin kesinlikle uzaklaştırılması gerekmektedir. Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar (Matthews 1993).

Birçok doğal hem de sentetik heterosiklik bileşiklerin (kalıcı organik kirleticiler POP) çeşitli biyolojik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir.

Ülkemiz dahil 125 ülke 22-23 Mayıs 2001 tarihinde insan ve çevre sağlığının korunması için belirlenen kimyasalların azaltılması ve yok edilmesi için Stockholm-İsveç'te anlaşmaya varmışlardır. "Bir düzine bela" adı verilen söz konusu 12 kimyasalın 9 adedi pestisit aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, mireks ve toksafen, 2 adedi endüstriyel kimyasal poliklorbifenil (PCB) ve heksaklorbenzen HCB olup, bunlardan sonuncusu aynı zamanda pestisit olup diğer ikisi bir amaçla üretilmeyen dioksin ve furanlardır. Bu 12 kimyasal:

- İnsan sağlığı ve çevre için toksiktir,
- Çevrede bozulmadan kalır,
- Kara ve su ortamlarında biyolojik birikim yapar, ve
- Uzak mesafelere, sınırlar ötesine atmosferle ve yer altı suları ile taşınabilmekte ve birikebilmektedir.

Doğada, bu kimyasallar bitki ve hayvanların gelişim ve büyümelerini etkilemekte, üremelerini azaltmakta, anormallikler ile kansere neden olup, bağışıklık sistemlerini etkilemekte, genç bireylerin sağlıklarını etkileyebildiği ve hatta ölümlerine neden olabildiği belirtilmektedir (Acara ve ark. 2004).

1930 yılından itibaren PCB 'ler trafolarında soğutucu olarak ve dielektrik özelliği ile de kapasitörlerde kullanılmıştır. PCB'li ekipmanlarda ısı nakleden endüstride hidrolik sıvı ve soğutucu olarak devre açıp kapayan özel düğmelerde, voltaj regülatör ve motorlarında da kullanılmıştır. Çok önemli POP olan dioksin ve furanlar demir ve demir türü olmayan metal üretiminden, diğer mineral işlenmesinden ve atık yakan enerji üreten tesislerden, orman yangınlarından atmosfere verilmektedir. (Acara ve ark. 2004)

Pestisitler uzun bir zamandır Türkiye'de kullanılmamasına rağmen, kalıntıları gıda hububat mamullerinde, yağlı et ve süt ürünlerinde tespit edilebilmekte balıklar ve su kuşlarında elde edilen pestisit değerleri düşük olup zaman zaman aldrin değeri dieldrin 'e göre yüksek çıkmakta, yengeç, sazan, kefal ve su kuşlarında HCB için yüksek değerlere rastlanmaktadır. DDT palamut balığında yüksek bulunmuştur . (Acara ve ark. 2004)

Ulusal Kimyasal Profilinden "kimyasallar" ifadesi pestisit, kimyasal gübre ve diğer tarım kimyasalları için kullanılmıştır. Diğer kimyasallar sanayi uygulamalarında, petrol ürünlerinde, veya piyasaya kullanım için verilen kimyasallardır. Artan verilere göre, kimyasalların insan ve çevre sağlığına üretimlerinden ithalat ve atıklarına kadar olan döngülerinde, değişik durumlarında etkiledikleri ve bu kanıtlar tarım sektöründe pestisitlerin iyi ve kötü kullanımlarında görülmekte, ülke gelişmesinde sanayi ve tüketici kimyasallarındaki artışlar

insan ve çevre sağlığını da etkileyebileceğini göstermektedir. Türkiye’de son 25 yılda yaklaşık 50 kimyasalın üretimi veya ithalatı, bu kimyasalların çevre ve insan sağlığına toksik ve kanserojen etkileri nedenleriyle durdurulmuştur. (Acara ve ark. 2004)

Hidroksil radikalının organik moleküllerle reaksiyonunda hidroksil radikali elektrofil olarak davranırken oksit radikali nükleofildir. Bu nedenle hidroksil radikali doymamış bağlara eklenirken oksit radikali eklenememektedir. Radikalin her iki formu da C-H bağından hidrojen çıkarabilir, pH’ın yüksek olduğu durumlarda ortamda hidroksil radikalının yanı sıra oksit radikali de reaktiftir ve bu durum farklı ürünlerin oluşmasına neden olabilir. Örneğin; aromatik molekül alifatik yan zincire sahipse oksit radikali hidrojen çıkarmasıyla saldırırken hidroksil radikali aromatik halkaya katılmayı tercih eder (Buxton ve ark. 1988).

Biyolojik sistemlerin tanıdığı en reaktif tür olan hidroksil radikali, su dahil ortamda rastladığı her biyomolekülle tepkimeye girer. Potansiyel olarak her biyomolekül farklı hızlarda hidroksil radikal süpürücüdür. (Anbar ve Neta 1965). Aromatik bileşikler iyi dedektörlerdir, çünkü hidroksil radikali ile kararlı türevlerine hidroksillenirler. Buna ek olarak halkaya saldırının pozisyonu, halkada önceden var olan substitüentlerin elektron çekme veya itme özelliklerine bağlıdır (Kaur ve Halliwell 1994). Hidroksil radikallerinin herhangi bir aromatik bileşiğe saldırması hidroksillenmiş ürün oluşumu ile sonuçlanır (Halliwell 1978).

Aminotoluen herbisit sentezinde bir ara madde, 90'dan fazla boya ve pigmentlerin üretiminde, aynı zamanda kauçuk, kimyasallar ve pestisitler üretiminde ve epoksi reçine sistemleri için bir sertleştirme maddesi olarak kullanılırken klinik laboratuarlarda glukoz analizi ve doku boyanması için reaktif bir madde olarak da kullanılır. (IARC 2010).

Canlı organizmaların zararlı etkileri, sulara kötü bir koku vermeleri, dayanıklı oluşları ve çözünürlükleri nedeni ile, aminotoluen ve türevleri önemli bir su kirletici grubunu oluşturmaktadır. Bu maddeleri sulardan uzaklaştırmak için kullanılmakta olan pek çok yöntem bulunmakla birlikte, her yöntemin kendine göre bir sakıncası vardır.

Günümüzde aromatik kirleticilerin oksidatif parçalanma mekanizmaları ve parçalanma sırasında oluşan ara ürünlerin takip edilmesi amaçlı deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Hızla gelişen bilgisayar teknolojisi kimyacıların birçok çalışma alanına girmiş ve özellikle deneysel sonuçların teorik hesaplamalarla desteklenmesi kaçınılmaz hale gelmiştir. Kimyasal amaçlara yönelik bugünün yaygın olarak kullanılan yöntemleri olan paket programlarda daha pratik hesaplamalar yapılabilmektedir

Hesaplamalarda sadece valans elektronları dikkate alınır ve temel fonksiyonlar Slater tipi orbitallerle tanımlanır. Bu metotlar çok büyük moleküllere uygulanır, genellikle büyük

sistemlerde *ab initio* veya DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) optimizasyonları için başlangıç yapıyı oluşturmada kullanılır. Bir molekülün, moleküler orbitalleri, atomik yükleri ve titreşim modları gibi kalitatif bilgilerini elde etmekte ve ayrıca konformasyon ve süstitüent etkilerinde enerjinin öngörülmesinde kullanılabilir (Frisch ve ark. 2000).

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

*Ab initio* terimi latin kökenlidir ve "Başlangıçtan Beri" demektir. Schrödinger denkleminin yazılarak çözülmesine dayanır. Bu hesaplamalar, deneysel parametre içermeyen doğrudan teorik prensiplerden türetilmiştir (Hinchliffe 1997). Bu hesaplamalar birçok sistem için yüksek kalitede sayısal sonuçlar sağlar (Foresman ve Frisch 1996, Atkins ve Friedman 1997). Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel kümeleri oluşturulur. Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Böyle temel setlere split valance double zeta temel setler (3-21G ve 6-31G gibi) denir. Kullanılan her bir model ve temel set çifti Schrödinger eşitliğine farklı bir yaklaşımı temsil eder (Foresman ve Frisch 1996).

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

Bilgisayar ortamında paket programlarla kimya hesaplamaları kimyacılar reaksiyonları ve bileşikleri deneysel olarak inceleme yerine kimyasal olayları bilgisayarlarla çalışma imkanı sunmuştur. Bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve hatta geçiş hallerini modellemekte kullanılır. Bu yolla denel olarak gözlem yoluyla elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve reaksiyonlara ait bir bilgi elde edilmiş olmaktadır. Bu nedenle bilgisayarla kimya hesaplamaları hem bağımsız bir araştırma alanı hem de deneysel çalışmalara çok önemli katkıları olan bir yöntem olmaktadır.

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





Bu çalışmada aminotoluen(o-toluidin) molekülünün OH radikali ile olası reaksiyon yolları teorik olarak incelenmiştir. Optimize geometrileri Gauss View 5 ile çizilmiştir. Daha sonra, Gaussian 09 programı ile geometrik optimizasyon yapılarak en düşük enerjili halleri bulunmuştur. Geometrik yapı analizi yapılmış ve bağ uzunlukları ile bağ açıları hesaplanmıştır.

Bu çalışmadaki amaç, gaz fazı ve sulu ortam içinde aminotoluen(o-toluidin) ve OH radikali etkileşiminin ürün dağılımı için en muhtemel yolu belirlemektir. Kuantum mekanik yöntemler reaksiyon hızı üzerinden birincil, hidroksillenmiş ara ürün ve bunun ardından da su çözücü etkisini açıklamak için kullanılmıştır.

Aminotoluen degradasyon reaksiyonunda oluşan ara ürünlerin belirlenebilmesi amacı ile, reaktan ve geçiş konumu komplekslerinin geometrik optimizasyonları yarı-empirik AM1 ve PM3, ab initio Hartree-Fock HF/3-21G, HF/6-31G\* ve Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi (DFT) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak, olası tüm reaksiyon yollarının hız sabitleri (TS)Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile hesaplanmıştır.

Bu çalışmada, geçiş konumu komplekslerinin bulunması amacıyla reaktanlardan yararlanılmıştır. Reaktanların optimum geometrik parametreleri kullanılarak reaksiyon yolunun cinsine göre uygun bir başlangıç geometri tahmini yapılmıştır. OH katılması ile gerçekleşen reaksiyonlar için geçiş konumu kompleksleri modellenirken reaksiyon koordinatı olarak C-O bağı seçilmiş, hesaplamalar sırasında bu bağın uzunluğu 1,850-2,500 Å arasında değiştirilmiştir. Reaksiyon yolu olarak oluşmakta olan OH bağ uzunluğu seçilmiş, yaklaşan OH radikalinin moleküle göre yerini belirleyebilmek için de bu gruba ait olan dihedral açılar hesaplamalar sırasında değiştirilmiştir. Tüm geçiş durumu komplekslerinin olası reaksiyon yolları için aktivasyon enerjileri hesaplanıp gaz fazı ve sulu ortam için termodinamik açıdan en kararlı oldukları durumlar belirlenmiştir.

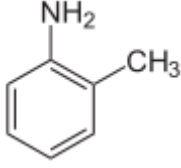
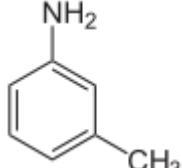
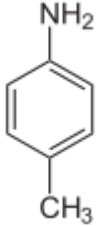
## 1.1. TOLUIDİN (metilanilin, aminotoluen, aminometylobenzen)

Tehditler:  Toksik(T)  İçin tehlikeli bir ortamda (N)

Molekül Formülü:  $C_7H_9N$

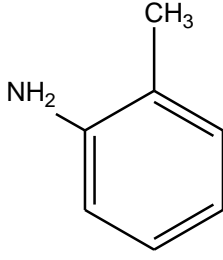
Molar Kütle: 107,17 g / mol

Çizelge 1.1: Toluidin izomerleri (Alba-Simionescu ve ark. 1999, Pratesi ve ark. 2003).

Toluidin izomerleri	o-toluidin	m-toluidin	p-toluidin
	o-metilanilin 2-metilanilin	m-metilanilin 3-metilanilin	p-metilanilin 4-metilanilin
Sistemik adı	2-amino-1-metil- benzen	3-amino-1-metil- benzen	4-amino-1-metil- benzen
Yapısal Formül			
Erime Noktası	-23° C	-30° C	43° C
Kaynama Noktası	199-200 ° C	203-204 ° C	200 ° C
Yoğunluk	1,00 g / cm <sup>3</sup>	0,98g / cm <sup>3</sup>	1,05 g / cm <sup>3</sup>

Toluidinin kimyasal özellikleri, aniline oldukça benzerdir ve diğer aromatik aminler ile ortak özelliklere sahiptir. Bu nedenle aromatik halkaya bağlanmış amino grubundan dolayı zayıf bazıktır. Toluidinlerin hiçbiri saf suda çözünmez , fakat sulu çözelti, organik aminler için , her zaman amonyum tuzlarının oluşumuna sebep olup, asidik ise, çözünür olacaktır. Oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında, orto-ve meta- toluidinler viskoz sıvılardır, fakat para- toluidinde moleküller daha simetriktir ve daha kolay bir kristal yapıya uyar. p-toluidin p-nitrotoluen indirgenmesiyle elde edilebilir. p-toluidin TROGER kaidesini oluşturmak üzere formaldehit ile reaksiyona girer (Alba-Simionescu ve ark. 1999, Pratesi ve ark. 2003).

### 1.1.1. o-Toluidin (2-Methylbenzenamine, 2 aminotoluen, 2 amino 1 metil benzen)



Şekil 1.1.1. o-toluidin

Çözünürlük: Suda az miktarda; alkol, eter ve seyreltik asitlerde ise çözünür.

Açıklama: Açık sarı renkli bir sıvı iken hava ve ışığa maruz kaldığında kırmızımsı kahverengiye dönüşen sentetik bir kimyasaldır. (O'Neil 2006)

Büyük hacimli herbisit sentezinde, bir ara madde olarak kullanılan orto-toluidine, metolaklor ve asetoklor üretiminde, 90'dan fazla boya ve pigmentlerin (aside boya maddeleri, azo boyaları pigment, triarilmetan boyalar, sülfür boyalar ve indigo bileşikleri) üretiminde, aynı zamanda kauçuk, kimyasallar ve pestisitler üretiminde ve epoksi reçine sistemleri için bir sertleştirme maddesi olarak kullanılır.

o-Toluidin klinik laboratuvarlarda glukoz analizi ve doku boyanması için reaktif bir madde olarak da kullanılır. (IARC, 2010; NTP, 2004). o-Toluidin, buzlu asetik asit içinde biyolojik malzeme glukoz belirlemek için kullanılır (Kurt 1962)

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC - The International Agency for Research on Cancer), Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) bağlı bir kuruluştur. IARC'nin görevi insanlarda görülen kanserin nedenlerini ve kanserojen mekanizmaların işleyişini tespit etmek, bu amaçla yapılan çalışmalarını desteklemek ve organize etmek, kanserin kontrol altına alınması için bilimsel stratejiler geliştirmektir. Kuruluş laboratuvar çalışmalarında ve elde edilen bulguların basın-yayın, toplantı, kurs vs. yollarla dağıtılmasında etkin rol alır. orto-Toluidin, 1977, 1981, 1987, 2000 ve 2008 yılında bir önceki IARC Çalışma Grupları tarafından kanser yapıcı madde olabileceğine dikkat çekilmiştir. (IARC 1978, 1982, 1987, 2000, 2010).

Orto-toluidinin mesleki ortamlarda solunarak veya deri teması ile önemli karsinojenik ve genotoksik etki potansiyeli vardır.

o - toluidin, anilin ve nitrobenzene maruz kalan kauçuk kimya fabrikasındaki işçiler arasında mesane kanserinde önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Diğer eşzamanlı kimyasal

maddelere rağmen o - toluidin büyük olasılıkla mesane kanseri riskinden sorumlu olup, mesleki limitlerin yeniden incelenmesi önerilmiştir. (Kevin ve ark. 2014)

Düzenleyici Toksikoloji ve Farmakoloji orijinal araştırma makalesinde içme suyunda izin verilen toplam o-toluidin konsantrasyonun, 20 ug / L olarak ayarlanması gerekliliği incelenmiştir (Caroline ve ark. 2012).

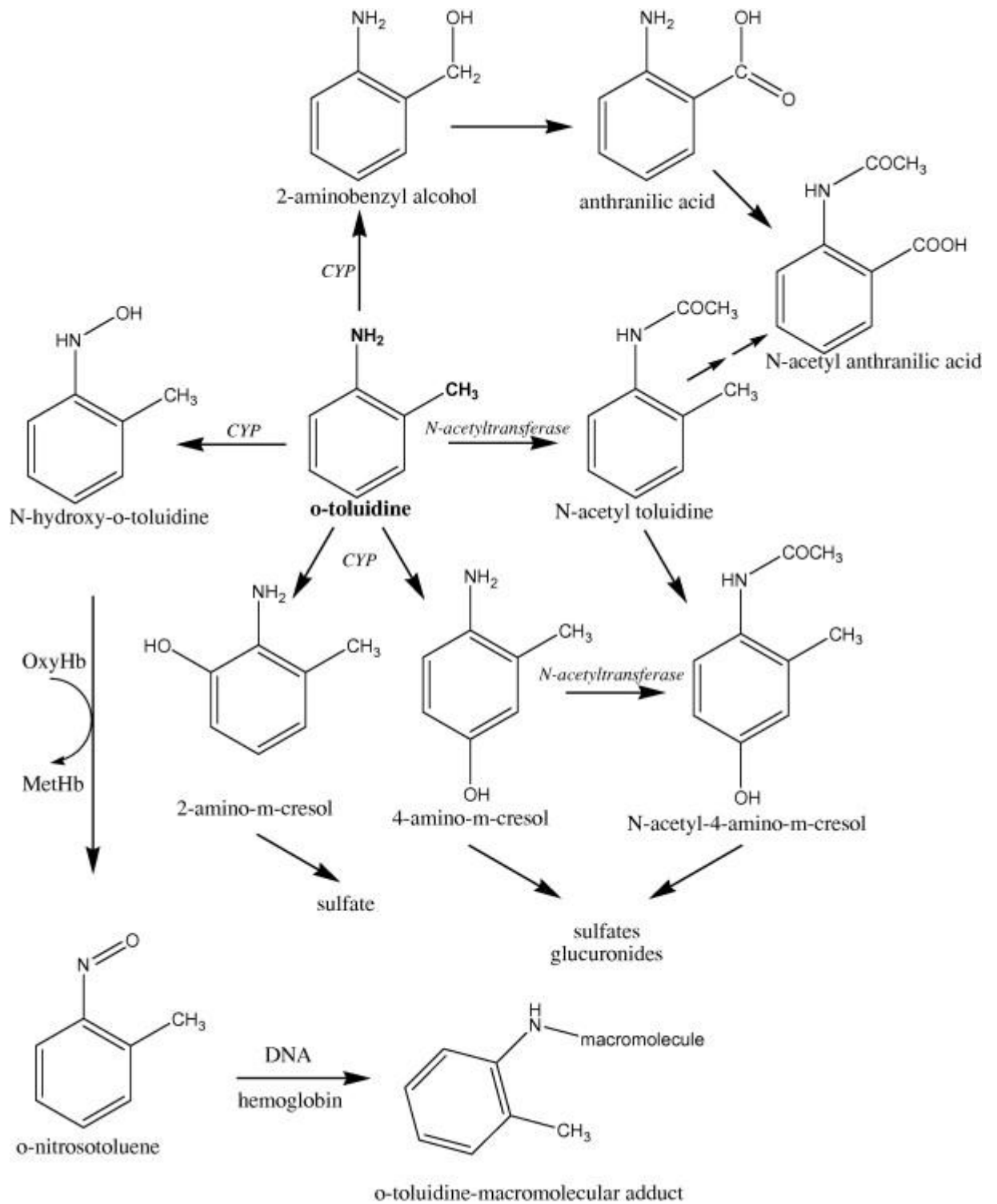
o- Toluidin hayvanlarda ve insanlarda alımı oral, dermal ve inhalasyon tarafından emilir. Sıçanlardaki çalışmalarda oral alımı yüksektir ve doku dağılımı yaygın olduğunu gösterir. İnsanlarda, sıçanlarda N hemoglobin ve DNA'ya kovalent olarak bağlanan bir reaktif ile o-toluidine maruz kalan ve kalmayanların idrar konsantrasyonları karşılaştırılarak gösterilmiştir. N -asetillenmiş o-toluidin metabolitleri esas olarak, insan ve sıçanlardan idrar yoluyla atılır (Teass ve ark. 1993 ve Brown ve ark. 1995 ).

o- Toluidin'e maruz kalan işçilerde kronik etkiler: anemi, iştahsızlık, kilo kaybı, cilt lezyonları, merkezi sinir sistemi depresyonu, siyanoz, methemoglobinemi ve mesane kanseri ( ABD EPA, 2000b , IARC, 2010 ve HSDB, 2011 ). Solunmasını takiben insanlarda akut etkisi methemoglobinemi merkezi sinir sistemi depresyonu klinik belirtileri görülür (OECD 2006, ChemIDplus 2011 ).

ARC Çalışma Grubu, bazı aromatik aminlerin o-toluidin de dahil olmak üzere, kanserojen etkilerinin yeniden değerlendirilmesini, çalışmalarda sigara ile izah edilemeyecek mesane kanserinde büyük ölçüde artan riskler gösterdiğini kaydetmiştir ( Baan ve ark. 2008 ).

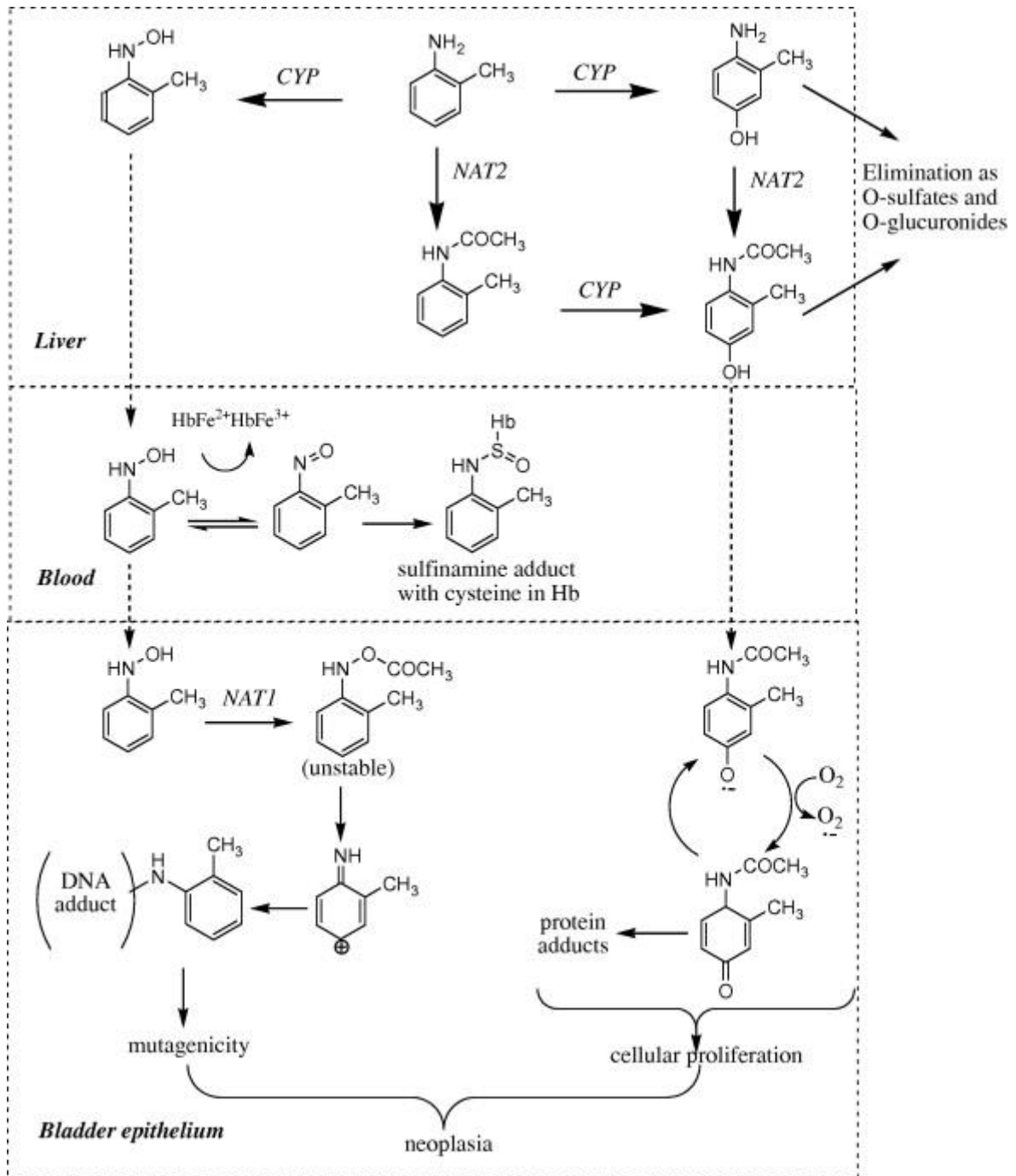
## 1.2. TOLUIDİN REAKSİYONLARI

### 1.2.1. o-Toluidin Makro Moleküllerin Eklenmesi(Caroline ve ark. 2012).



Şekil 1.2.1. o-toluidin için önerilen metabolik yol (Oğul ve ark.1980, Riedel ve ark. 2006)

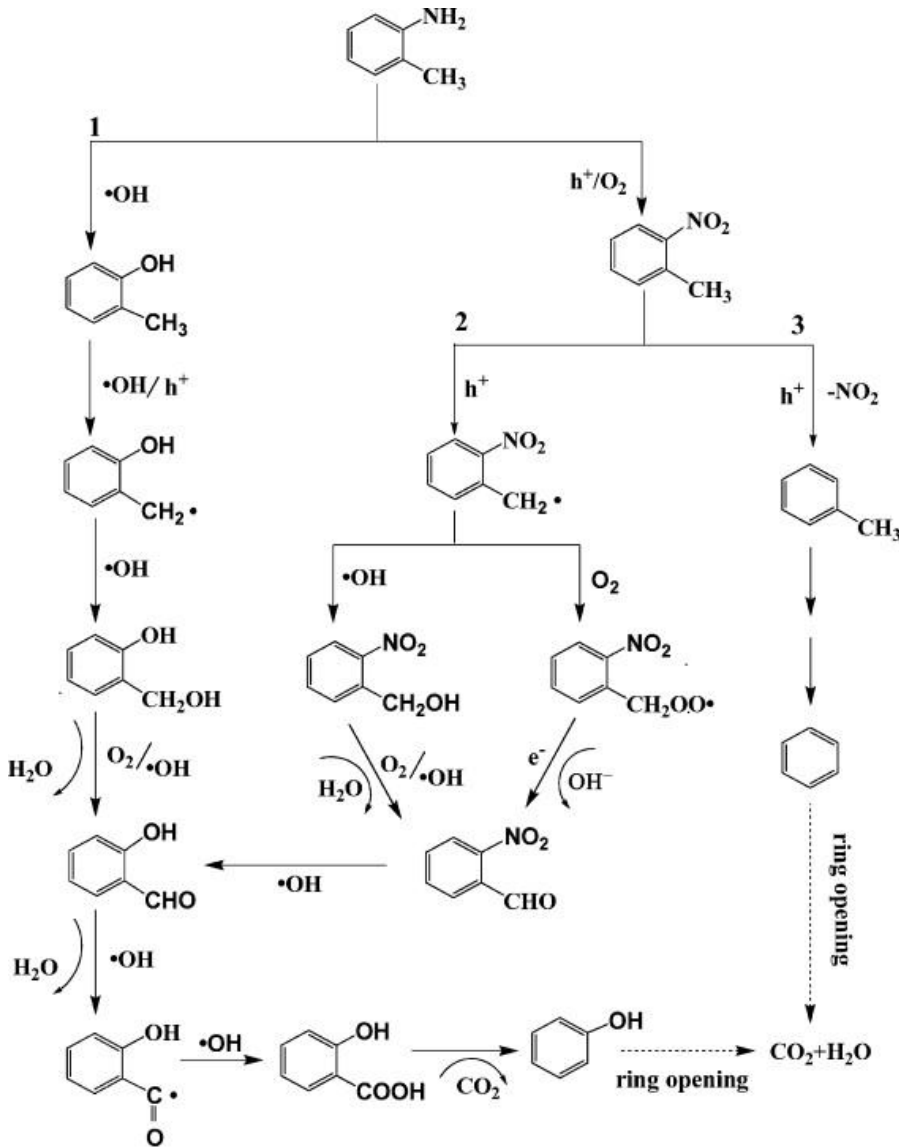
### 1.2.2. o-Toluidinin Kanserojen Etkisi



Şekil 1.2.2. o-toluidin kanser etkisi (Caroline ve ark. 2012).

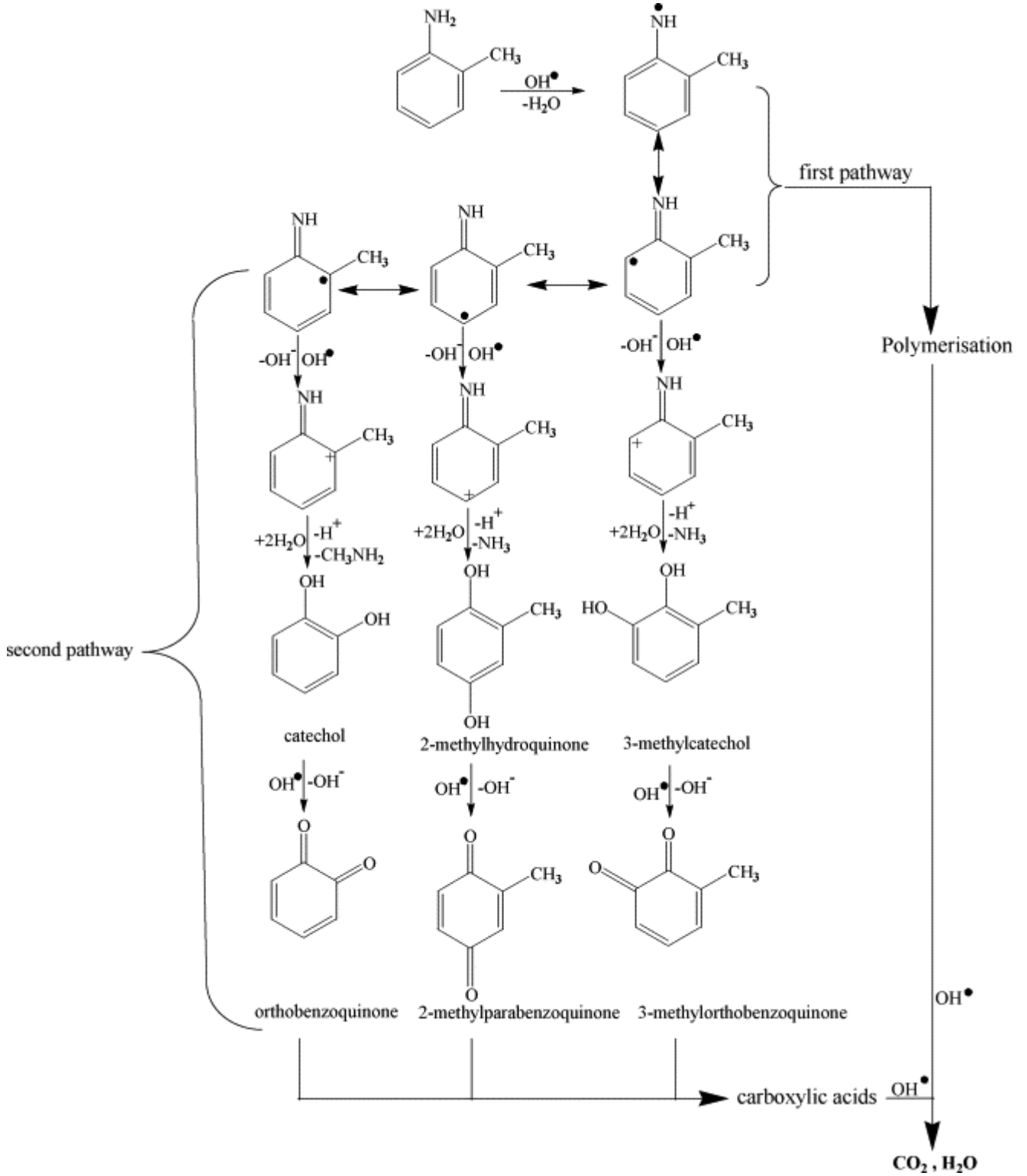
### 1.2.3. Gaz Fazında Fotokatalitik Bozunma ve Detoksifikasyon ile o-toluidinin Parçalanma Mekanizması

Gaz fazında fotokatalitik bozunma ve detoksifikasyon ile o-toluidinin parçalanma mekanizması ve aragaz (Tolüen ve fenol 2-hidroksibenzaldehit 2-nitrobenzaldehit, 2-hydroxybenzenemethanol, 2-metilfenol, 2-hidroksibenzoik asit) bir 30-dakika fotokatalitik bozulduktan sonra hafif bir artış, 240 dakika fotokatalitik bozulduktan sonra bir mutajenik etkinlik göstermemiştir. Bu çalışma, çevresel atık yönetim alanında aromatik aminleri detoksifiye etmek için fotokatalitik teknolojisi uygulamasında büyük önem taşımaktadır ( Taicheng An ve ark. 2010).



Şekil 1.2.3. Gaz Fazında Fotokatalitik Bozunma ve Detoksifikasyon ile o-toluidinin Parçalanma Mekanizması

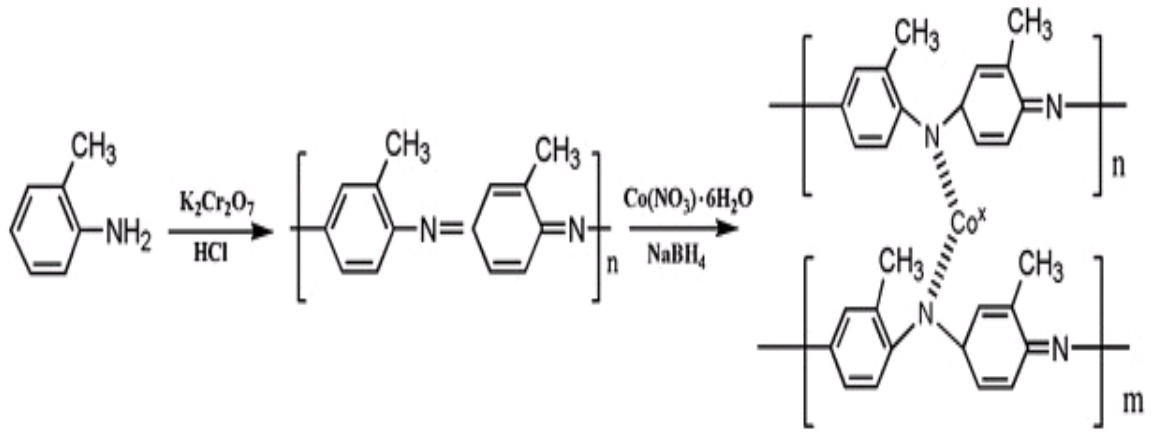
1.2.4. o-toluidin içeren suların kurşun dioksit ile elektrokimyasal bozunması (Hmani ve ark. 2009)



Şekil 1.2.4. o-toluidin içeren suların kurşun dioksit ile elektrokimyasal bozunması (Hmani ve ark. 2009)



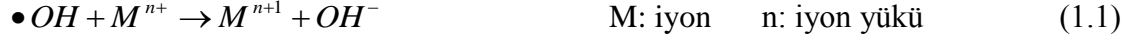
### 1.2.5. POT ve POTco Eldesi



Şekil 1.2.5. POT ve POTco eldesi (Jian Ju ve ark. 2012)

### 1.3. HİDROKSİL RADİKALİ

Hidroksil radikali asidik çözeltilerde 2.7 V, nötr çözeltilerde ise 1.8 V standart indirgeme potansiyeline sahip güçlü bir oksidandır. Hidroksil radikalının iyonlar ile reaksiyonu genellikle basit elektron transferi şeklinde gösterilir.



Güçlü alkali çözeltilerde hidroksil radikali hızlı bir şekilde konjuge bazı olan oksit radikal iyonuna dönüşmektedir.

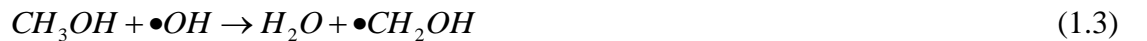


Hidroksil radikalının bu reaksiyonu için hız sabiti  $k = 1.2 \times 10^{10} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , geri reaksiyon hız sabiti ise  $k = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  olarak verilmiştir. Hidroksil radikaline ait pKa değeri 11.9'dur. Oksit radikal iyonu bazı inorganik anyonlarla hidroksil radikalinden daha yavaş reaksiyona girmektedir.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  gibi anyonlarla reaksiyon hızı ölçülemeyecek derecede yavaş olmasına rağmen bu iyonların hidroksil radikali tarafından oksidasyonu hızlıdır.

Hidroksil radikalının organik moleküllerle reaksiyonunda hidroksil radikali elektrofil olarak davranırken oksit radikali nükleofildir. Bu nedenle hidroksil radikali doymamış bağlara eklenirken oksit radikali eklenememektedir. Radikalın her iki formu da C-H bağından hidrojen çıkarabilir, pH'ın yüksek olduğu durumlarda ortamda hidroksil radikalının yanı sıra oksit radikali de reaktiftir ve bu durum farklı ürünlerin oluşmasına neden olabilir. Örneğin; aromatik molekül alifatik yan zincire sahipse oksit radikali hidrojen çıkarmasıyla saldırırken hidroksil radikali aromatik halkaya katılmayı tercih eder (Buxton ve ark 1988).

Biyolojik sistemlerin tanıdığı en reaktif tür olan hidroksil radikali, su dahil ortamda rastladığı her biyomolekülle tepkimeye girer. Potansiyel olarak her biyomolekül farklı hızlarda hidroksil radikal süpürücüdür. Hidroksil radikali canlı hücrelerde bulunan her tip molekül ile yüksek hız sabitleriyle ( $10^8$ - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) reaksiyona girebilmektedir. Şekerler, aminoasitler, fosfolipitler, DNA bazları ve organik asitler gibi (Anbar ve Neta 1965). Hidroksil radikalının üç temel reaksiyonu vardır. Bu reaksiyonlar;

- Hidrojen çıkarma reaksiyonu (örneğin, metanol ile reaksiyonu)



- Katılma reaksiyonu (örneğin, pürin ve pirimidin gibi aromatik yapılara eklenebilmesi)

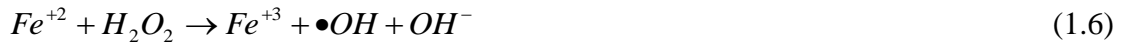
• Elektron transfer reaksiyonları (örneğin, klorür iyonu ile reaksiyonu) şeklinde sıralanır (Apak ve ark. 2005).



Hidroksil radikalının reaktivitesi çok yüksek olduğundan canlı sistemlerde üretildiğinde hemen etrafındaki biyolojik moleküllerle reaksiyona girerek çeşitli reaktivitede ikincil radikaller üretebilir. Örneğin; hidroksil radikalının karbonat iyonuyla reaksiyonu sonucunda güçlü indirgeme aracı olan karbonat radikali ( $CO_3^{\cdot-}$ ) oluşur (Halliwell ve Gutteridge 1984).

### 1.3.1. Hidroksil Radikal Üretimi

Hidroksil radikali bazı geçiş metal iyonlarının indirgenmiş formunun hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesiyle üretilebilir (Buxton ve ark 1988). Örneğin;



Büyük olasılıkla bu reaksiyonlardan biyolojik olarak en uygunu hidrojen peroksitin demir tuzlarına bağlı ayrışmasıdır. Bu reaksiyon “Fenton reaksiyonu” olarak adlandırılır. Hidrojen peroksit ile demir(II) tuzu karışımının hidroksil radikal oluşturduğu ilk defa 1894 yılında Fenton (Fenton 1984) tarafından gözlenmiştir. Aslında Fenton kimyası yukarıda belirtilen reaksiyondan çok daha karmaşıktır. Özellikle hidroksil radikal oluşumunu katalizlemeleri nedeniyle, canlılarda geçiş metal iyonları radikal hasarlarından birinci derecede sorumludurlar ve organizmada bu etkiye sahip olamadıkları formda ( proteine bağlı) tutulmalıdırlar (Halliwell ve ark 1988).

Fotokimyasal olarak oluşturulmuş Fe(II) ile hidrojen peroksit arasında meydana gelen reaksiyondan hidroksil radikali üretilebilir ve bu reaksiyon “Foto-Fenton” reaksiyonu olarak adlandırılır. Hidrojen peroksitin direkt fotoliziyle de hidroksil radikali üretilebilmektedir, fakat hidrojen peroksitin ışık absorpsiyonu zayıf olduğu için bu şekilde hidroksil radikal üretimi daha yavaş meydana gelmektedir (Zepp ve ark. 1992).



Ayrıca Fe(III)'ün askorbik asit (Halliwell ve ark. 1987) ve süperoksit anyon radikali (Gutteridge ve ark. 1987) gibi indirgenlerle Fe(II)'ye indirgenerek hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucunda da hidroksil radikali üretilmektedir.

Hidroksil radikalleri tetraklorohidrokinon (TCHQ) ile hidrojen peroksit arasındaki reaksiyondan da üretilebilir. Bu reaksiyon metal iyonuna bağımlı değildir ve "Organik Fenton" reaksiyonu olarak adlandırılır. TCHQ'nun otooksidasyonu ile tetraklorosemikinon(TCSQ·) radikali oluşur. Bu radikal klasik Fenton reaksiyonundaki demir iyonunun yerine geçer ve hidrojen peroksitle birlikte hidroksil radikali üretilir (Zhu ve ark. 2000).



Hidroksil radikal üretimi için Fenton reaksiyonu dışında başka yöntemler de vardır. Hidrojen peroksitin süperoksit radikali ile reaksiyonu (Halliwell 1978);



suyun yüksek enerjili iyonizan radyasyona maruz kalarak fotolizi (Buxton ve ark. 1988);



hidrojen peroksitin UV ışığına maruz kalması nedeniyle, hidrojen peroksitteki O-O bağının homolitik ayrılması (Stenier ve Babbs 1990)



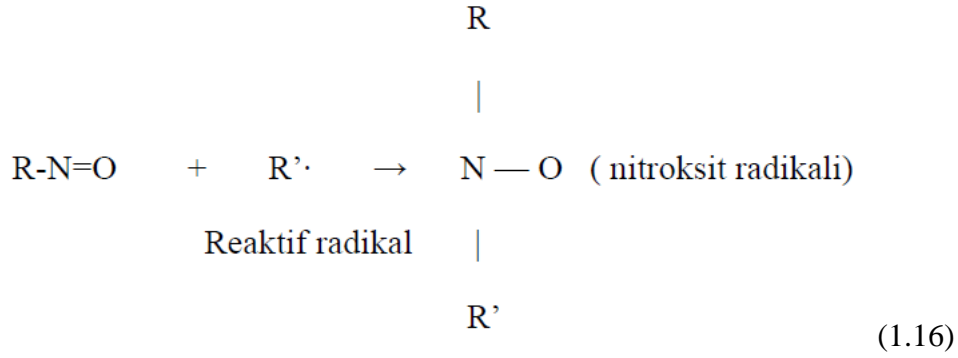
hipokloroz asitin süperoksit radikali ile reaksiyonu sonucunda hidroksil radikali üretilebilir (Candeias ve ark. 1993).



### 1.3.2. Hidroksil Radikal Dedeksiyonu

Herhangi bir serbest radikalın dedeksiyonu için en spesifik teknik elektron spin rezonanstır (ESR). Bu yöntem ilkesel olarak basittir çünkü eşleşmemiş elektronların varlığını dedekte edebilir. Radikal, ESR spektrumundan tanımlanır. ESR'nin duyarlılığı; biyolojik dokularda, vücut sıvılarında, gıdalarda veya içeceklerde bulunan askorbat ve vitamin E gibi antioksidanlardan türeyen radikalleri dedekte edebilmek için yeterlidir. Bununla birlikte ESR duyarlılığı hidroksil, peroksil ( $RO_2\bullet$ ) veya alkoksil ( $RO\bullet$ ) radikalleri gibi oldukça reaktif radikallerin direkt dedeksiyonu için yeterli değildir. Örneğin hidroksil radikali gıdalarda veya canlı ortamda öncelikle yakınında bulunan moleküllerle reaksiyona girer. Hidroksil radikali

gibi reaktif radikalleri dedekte edebilmek için spin tuzakları kullanılır. Radikalin tuzak ile reaksiyonu sonucunda daha uzun ömürlü radikalik türler meydana gelmektedir. Radikallerin (R-NO) nitrozo bileşikleriyle reaksiyonu sonucunda genellikle uzun ömürlü olan nitroksit radikalleri oluşur.

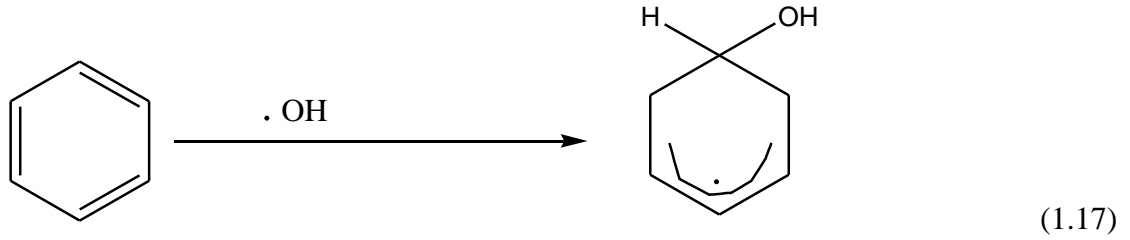


Nitroksit radikali çeşitli spin tuzaklarından oluşabilir. Bunun için sıklıkla kullanılanlardan biri 5,5-dimetilpirolin-N-oksit (DMPO) dir. Fakat burada üzerinde durulması gereken nokta DMPO'nun gıdalarda ve canlı ortamda bulunan birkaç indirgeme aracı ile indirgenebilmesi ve ESR'de okunmayan türler (uzun ESR sinyali vermeyen türler) oluşturmasıdır. Bu durum radikalin süpürüldüğü gibi yanlış yorumlara neden olabilir. Örneğin; askorbat DMPO'nun indirgenmesinde etkilidir (Candenas ve Packer 2002).

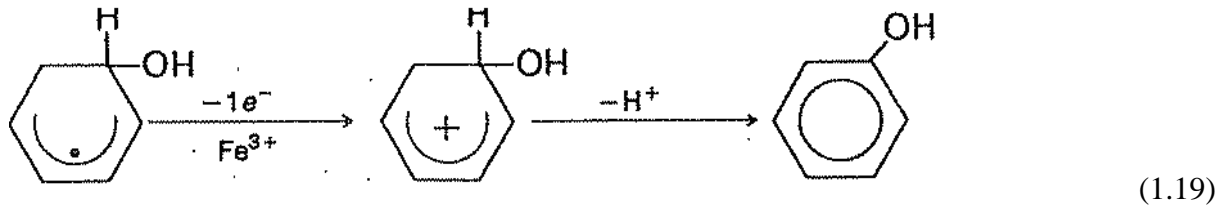
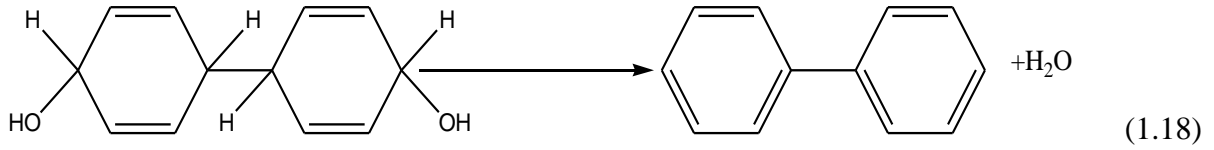
Spin tuzakları canlı ortamda oluşan hidroksil radikallerini tutmada yeteri kadar başarılı değildir. Buna rağmen hidroksil radikallerinin biyomoleküle saldırması sonucu oluşan peroksil radikal veya karbon merkezli radikallerden bir kısmını tutabilirler. Spin tuzaklarındaki potansiyel problem, üretilen hidroksil radikalının ne kadarının spin tuzağı ile reaksiyon sonucu elektron spin rezonans (ESR) sinyali verdiği ve ne kadarının diğer yollardan reaksiyona girerek ESR'de okunmayan türler verdiği konusunda karar verme zorluğudur. Bu problemin çözümü için hidroksil radikali ile spin tuzağının reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile analizi yapılabilir. Aslında ESR/HPLC bileşim sistemleri aromatik hidroksillenme yöntemine benzemektedir (Halliwell ve ark. 1988).

Hidroksil radikallerinin dedeksiyonunda bir başka yararlı yöntem de aromatik bileşiklerin kullanılmasıdır. Canlı ortamda hidroksil radikal üretiminin önemli olduğu ileri sürüldüğünden beri bu ortamda kullanılacak yöntemlere önem verilmiştir. Aromatik hidroksilasyon canlı ortamda kullanılacak bir yöntemdir. Aromatik bileşikler iyi

dedektörlerdir, çünkü hidroksil radikali ile kararlı türevlerine hidroksillenirler. Buna ek olarak halkaya saldırının pozisyonu, halkada önceden var olan substitüentlerin elektron çekme veya itme özelliklerine bağlıdır (Kaur ve Halliwell 1994). Benzen ve benzen türevlerinin metal iyonu-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karışımıyla oksidasyonu 80 yılı aşkın bir süredir bilinmektedir. Bu reaksiyonlar çok karmaşıktır. Hidroksil radikalının aromatik halka yapısına eklenmesiyle hidrokloroheksadienil radikali oluşmaktadır.



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



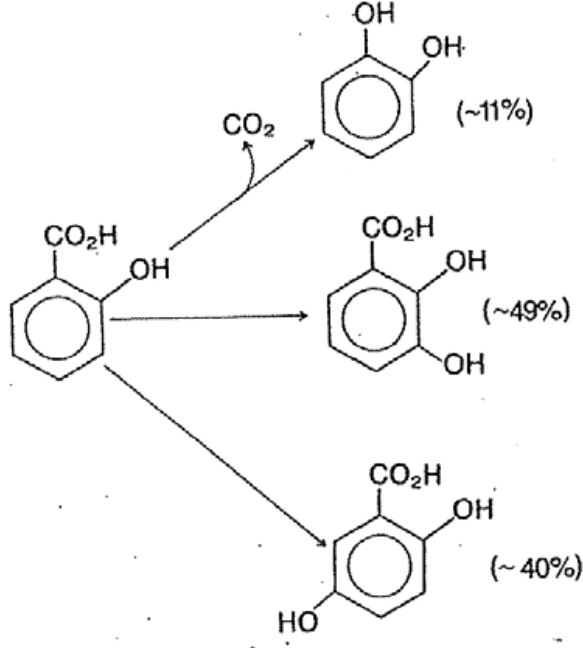
Eğer hidroksil radikali tarafından substite benzene saldırı olursa reaksiyonlar daha da karmaşık hale gelir. Örneğin, aromatik asitlerin hidroksil radikalleri ile reaksiyonlarında Cu<sup>2+</sup> veya Fe<sup>3+</sup> gibi oksitleyici metallerin yokluğunda ve düşük pH değerlerinde dekarboksilasyon reaksiyonları tercih edilirken, metal iyonlarının varlığında hidroksillenme reaksiyonları tercih edilir. Bu sebepten dolayı fizyolojik şartlar altında (pH= 7.4; metal iyonu ve oksijen mevcut) hidroksilasyon olayı baskın olarak gözlenmektedir (Halliwell 1988). Biyokimyasal sistemlerde üretilen hidroksil radikalının büyük bir kısmı demir veya bakır iyonlarının hidrojen peroksit ile reaksiyonundan ileri gelir. Hidroksil radikallerinin herhangi bir aromatik bileşiğe saldırması hidroksillenmiş ürün oluşumu ile sonuçlanır. Halliwell (Halliwell 1978) süperoksit anyon radikali ve hidrojen peroksit sisteminde hidroksil radikal üretimini denemek

için aromatik hidroksilasyonu kullanmıştır. Hidroksillenmiş ürünlerin kantitatif değerlendirmeleri kolorimetrik yöntem ile yapılabilir. Kolorimetrik yöntemde o-dihidrik fenoller ölçülür. 4-hidroksi sinamik asit (p-kumarik asit), 2-hidroksi benzoik asit( salisilik asit) ve 4-hidroksi benzoik asit uygun substratlar olarak bulunmuştur.

Hidroksillenmiş aromatik bileşikler floresans özellikleriyle de ölçülebilir. Barker ve Gebicki (Baker ve Gebicki 1984) 2-, 3- ve 4-hidroksi benzoatların floresans özelliklerini kullanarak benzoat içeren sulu çözeltilerde radyoliz sonucunda hidroksil radikal oluşumunu ölçmüştür ve Gutteridge (Gutteridge 1987) benzer bir yöntem kullanarak fizyolojik şartlar altında demir(II) ve hidrojen peroksitten hidroksil radikal oluşumunu izlemiştir. Benzoat probu kullanıldığında 3-hidroksi benzoat ve 4- hidroksi benzoat esas reaksiyon ürünleridir.

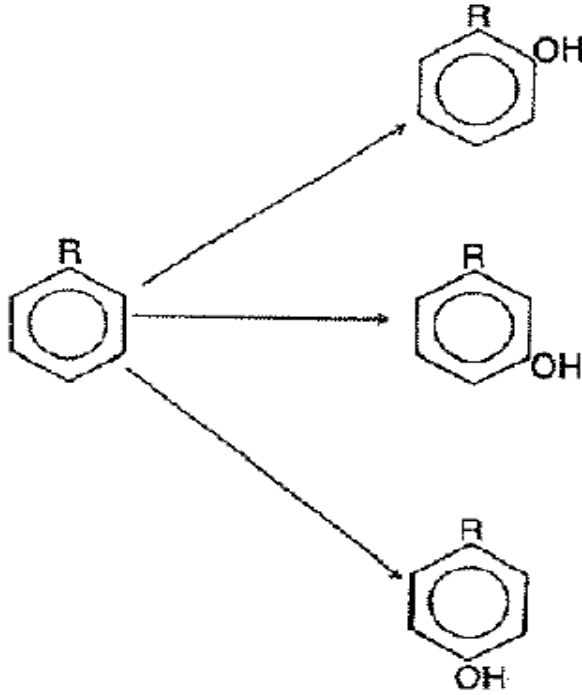
Bununla birlikte basit kolorimetrik ve florimetrik denemelerdeki temel problem sadece tek hidroksillenme ürününün ölçülmesidir. Barker ve Gebicki (Baker ve Gebicki 1984) floresans özellik gösteren her üç benzoatı da ölçmüştür, fakat aromatik halkaya hidroksil radikal saldırısı sonucunda ortaya çıkabilecek diğer ürünler ölçülmemiştir. Oluşan tüm reaksiyon ürünlerinin değerlendirilebilmesi için en uygun yöntem kromatografik yöntemlerdir. Gaz-sıvı kromatografisi (GLC) kullanılabilir. Bununla birlikte fenollerin uçucu ürünlere dönüştürülmesi gerekmektedir. Türevleştirme işlemleri sırasında uçucu fenollerin kaybolma ihtimali vardır. GLC kütle spektrometresi ile kullanıldığında ürünlerin kolayca tanımlanması gibi bir avantaja sahiptir. Fakat genellikle laboratuvar kullanımı için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi tercih edilmektedir. Örneğin; fizyolojik pH'da Fenton sistemiyle üretilen hidroksil radikallerinin fenole saldırmasıyla kateşol (1,2-dihidroksibenzen) ve hidrokinon (1,4-dihidroksibenzen), az miktarda da resorsinol (1,3-dihidroksibenzen) oluşmaktadır. Bu ürünler hem GLC ile hem de HPLC ile belirlenebilir.

Biyolojik sistemlerdeki hidroksil radikal oluşumunun ölçülmesinde aromatik bileşikler kullanılmaktadır. Bunun için en uygun olanlardan biri salisilatır (Halliwell ve ark. 1988). Salisilat fizyolojik pH'da demir(II) ve hidrojen peroksitten üretilen hidroksil radikali ile reaksiyona girdiğinde esas olarak üç ürün oluşmaktadır. 2,3-dihidroksi benzoat, 2,5-dihidroksi benzoat ve az miktarda dekarboksilasyon nedeniyle kateşol oluşmaktadır. Bu ürünler dışında 2,4-dihidroksi benzoatın da hidroksillenme ürünleri içerisinde yer alabilir (Grootweld ve Halliwell 1986).



Şekil 1.3.2.1. Salisilatın hidroksillenme ürünleri

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



Şekil 1.3.2.2 Fenil alaninin hidroksillenme ürünleri



Hidroksil radikal dedeksiyonu için reaksiyon karışımının içerdiği aromatik bileşiklerin sadece milimolar derişiminde olmasına ihtiyaç duyulurken spin tuzaklarında daha yüksek derişimlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı HPLC'den yararlanılan aromatik hidroksilasyon, canlı ortamda hidroksil radikal üretiminin ölçülmesinde daha duyarlı ve doğrudur. Dihidroksillenmiş aromatik ürünler fizyolojik pH'da yavaşça otookside olur. Bu durum inkübasyondan sonra reaksiyon karışımının asitlendirilmesiyle önlenabilir (Halliwell ve ark. 1988). (Gülşen A. 2013)

## 2. MOLEKÜLER MODELLEME

Bir molekülün veya moleküler sistemin incelenmesinde iki tane temel yöntem vardır.

1) Deneysel Yöntemler

2) Teorik Yöntemler

a) Analitik

b) Moleküler modelleme

Bir moleküler yapıyı incelemek için X-ışını kırınımı, IR spektroskopisi, NMR,... gibi deneysel yöntemler kullanılabilir. Bunun yanında teorik yöntemler de kullanılabilir. Analitik yöntem, bir problem için Schrödinger denkleminin matematiksel çözümünü elde etmeye çalışır. Moleküler modellemenin ise fizikte, kimyada, biyolojide, ilaç sanayisinde, malzeme biliminde...vb. geniş bir uygulama alanı vardır. Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareket ederek bilgisayar yardımıyla hesaplanmasıdır. Öncelikle incelenecek bir problemin yani molekülün olması gerekir. Amaç molekülün fiziksel özelliklerini hesaplamaktır. Molekülün fiziksel özelliklerini hesaplarken fizik yasalarına dayanan matematiksel olarak ifade edilmiş bir yöntem kullanmak gereklidir. Bu yöntemler analitik olarak moleküle doğrudan uygulanamazlar ya da uygulanmaları çok zor ve zaman alıcıdır. Bu yüzden problemi çözecek yöntemler bilgisayar programında kodlanmış olarak kullanılır. Bir molekülün fiziksel özellikleri, geometrisini oluşturan yapısal büyüklükler (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı), enerjisi, dipol moment, iyonizasyon potansiyeli, elektrostatik potansiyel gibi büyüklükler olabilir. Tüm bu özellikleri hesaplamak için bilinmesi gereken şey sistemin enerjisinin analitik ifadesidir. Bir molekülün toplam enerjisini yaklaşık olarak şu şekilde ifade edebiliriz. Molekülün toplam enerjisi ( $E_T$ ) şunlardan oluşur;

- i. moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji ( $E_e$ ),
- ii. moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi ( $E_t$ ),
- iii. molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisi ( $E_d$ ) (Bahat 2000).

### 2.1 GİRİŞ

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 bir matematiksel denklemler kümesine sahip olma anlamına gelmektedir. Bilimde modeller, her şeyden önce sadeleştirme amacıyla kullanılırlar. Burada sadeleştirme, analizi önemli

olduğuna inanılan olaya sınırlama anlamında kullanılmaktadır (Hinchliffe 1996). 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).

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.

## 2.2 MOLEKÜL MODELLEME YÖNTEMLERİ

Moleküler modellemede molekölün enerji ifadesini elde etmekte kullanılan başlıca iki yöntem vardır.

- 1) Moleküler mekanik yöntemler
- 2) Elektronik yapı yöntemleri

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).

Elektronik yapı yöntemleri klasik fizik yasalarından ziyade kuantum mekanik yasalarını kullanır. Bu yöntemler değişik yaklaşık matematiksel yöntemlerle karakterize edilir. Elektronik yapı yöntemleri iki ana grupta toplanır: Yarı deneysel yöntemler ve *ab-initio* yöntemler (Bahat 2000).

Yarı deneysel yöntemler ilgilenilen moleköl için çok sayıda deneysel veri kullanır. AM1, PM3, MINDO, MINDO/d yöntemleri bu çalışmada kullandığımız yarı deneysel yöntemlerdir. *Ab-initio* yöntemler ise moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerin aksine ilgilenilen moleköl için temel fiziksel sabitler (ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi,...vb) hariç deneysel veri kullanmaz (Bahat 2000).

Çizelge 2.1: Molekül modelleme tekniklerinin özeti

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları	Kullanım yerleri
<p><b>Ab initio</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Kuantum fiziğini kullanır.</li> <li>- Matematiksel açıdan ayrıntılıdır: denel parametreler yoktur.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Geniş çaplı sistemler için kullanışlıdır.</li> <li>- Deneysel verilere dayalı değildir.</li> <li>- Geçiş hallerini ve uyarılmış halleri hesaplar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hesaplama süresi uzun ve hesaplama açısından pahalıdır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Küçük sistemler</li> <li>- Elektronik geçişler</li> <li>- Deneysel verileri olmayan sistemler</li> <li>- Yüksek doğruluk gerektiren sistemler</li> </ul>
<p><b>Yarı deneysel</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Kuantum fiziğini kullanır.</li> <li>- Deneysel parametreleri kullanır.</li> <li>- Yaygın olarak yaklaşımlar kullanır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hesaplama açısından <i>ab initio</i> yöntemlerine kıyasla daha kısa süre gerektirir.</li> <li>- Geçiş hallerini ve uyarılmış halleri hesaplar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Parametreler için <i>ab initio</i> ya da deneysel verilere ihtiyaç duyarlar.</li> <li>- <i>Ab initio</i> yöntemlerine kıyasla daha az doğrudur.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Orta büyüklükteki sistemler</li> <li>- Elektronik geçişler</li> </ul>
<p><b>Moleküler Mekanik</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Klasik fiziği kullanır.</li> <li>- Denel parametreleri içeren kuvvet alanlarına dayalıdır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hesaplama açısından “zahmetsiz”dir: sınırlı bilgisayar kaynaklarıyla bile hızlı ve ucuzdur.</li> <li>- Enzimler gibi büyük moleküller için kullanılabilir.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elektronik özellikleri hesaplamazlar.</li> <li>- Parametreler için <i>ab initio</i> ya da deneysel verilere ihtiyaç duyarlar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Büyük sistemler</li> <li>- Bağ kırılması içermeyen sistemler ya da süreçler</li> </ul>

## 2.3 MOLEKÜLER MEKANİK YÖNTEMLER

Moleküler mekanik yöntemleri, doğada belirlenebilen fizik yasaları ölçüsünde, kuantum mekaniğini kullanmaksızın, klasik fizik kanunlarına dayanarak moleküler özellik hakkında öngörülebilir bulunur (Popelier 2000)

Moleküler mekanik yöntemleri 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).

Moleküler mekanik enerji tahminleri mutlak değer olarak anlamsız olmaya meyillidir ve genelde sadece karşılaştırmalı çalışmalar için yararlıdır. Bu noksanlıklarına rağmen, moleküler mekanik kuantum ve kontinuum mekaniği arasında köprü kurar ve enerjik materyallerdeki 'mezoskopik' etkileri çalışmak için yaygın olarak kullanılır. Uygulamaları arasında şunlar vardır: klasik potansiyel enerji yüzeylerinde reaksiyon ve dissosiasyonun modellenmesi (Chambers and Thompson 1995), dengedeki kristal özellikler üzerine çalışmalar (Dzyabchenko vd. 1996, Filippini and Gavezzotti 1994), kristaller ile kusurlar arasındaki vurma etkileşimlerinin dinamik incelemeleri (Phillips ve ark. 1993) ve moleküler kristallerdeki patlamaların simülasyonu (Soulard 1996). Tipik moleküler mekanik yöntemlerinin temel varsayımları aşağıdaki gibidir:

- Her atom (yani elektronlar ve çekirdek) karakteristik bir kütleyle sahip bir tanecik olarak temsil edilir.
- Bir kimyasal bağ, iki karşılıklı atom arasındaki etkileşimin potansiyel enerjisiyle belirlenen karakteristik bir kuvvet sabiti ile bir "yay" olarak temsil edilir. Potansiyel enerji fonksiyonları molekül içi bağ gerilimini, bükülümünü ve burkulmayı ya da elektrostatik etkileşimler veya van der Waals kuvvetleri gibi moleküller arası olayları açıklayabilir.
- Potansiyel enerji fonksiyonları deneylerden ya da diğer hesaplamalardan elde edilerek ampirik olarak türetilen parametrelere dayanmaktadır.

Günümüzde pek çok değişik moleküler mekanik yöntemi vardır. Her yöntem tanımladığı kuvvet alanı ile karakterize edilir. Bir kuvvet alanı aşağıdaki özellikleri ile tanımlanır:

Günümüzde pek çok değişik moleküler mekanik yöntemi vardır. Her yöntem tanımladığı kuvvet alanı ile karakterize edilir. Bir kuvvet alanı aşağıdaki özellikleri ile tanımlanır:

i) Bir molekülün potansiyel enerjisinin atomlarının pozisyonlarına göre nasıl değiştiğini gösteren bir seri denklem,

ii) Bir elementin tüm özelliklerini belirleyen bir seri atom tipi

Atom tipleri çevresine de bağlı olarak bir elementin pek çok değişik özelliği ve davranışını belirler. Örneğin bir karbonil grubundaki karbon atomu, üç hidrojene bağlı olan metil grubundaki karbon atomundan farklı olarak düşünülür. Atom tipi hibridleşmeye, elektrik yüküne ve bağlı olduğu diğer atomlara göre değişir. Denklemleri ve atom tiplerini deneysel değerlere benzetmek için kullanılan parametre setleri kuvvet sabitlerini tanımlar.

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküler sistemdeki elektronlarla hiç ilgilenmez. Bunun yerine çekirdekler arası etkileşimlere dayalı hesaplamaları gerçekleştirirler. Elektronik etkiler kullanılan parametreler yardımıyla kuvvet alanlarına katılmışlardır. Bu yaklaşım moleküler mekanik yöntemlerini hesapsal olarak kullanılmakta olan en ucuz yöntem haline getirir. Bu nedenle binlerce atom içeren çok büyük sistemler için dahi rahatlıkla kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerin de bazı kısıtlamaları mevcuttur. Bunlar arasında en önemli olanları aşağıda sıralanmıştır:

i) Her kuvvet alanı parametrelerine bağlı olarak sadece kısıtlı sayıda molekül grubu için doğru sonuçlar verebilmektedir. Her molekül için doğru sonuç verebilecek belirli bir kuvvet alanı yoktur.

ii) Elektronların hesaba katılmaması moleküler mekanik yöntemlerinin elektronik etkilerin üstün olduğu kimyasal olayları açıklayamadığını gösterir. Bu yöntemler bağ oluşumlarını ve bağ kırılmalarını asla açıklayamazlar. Elektronik yapıdan kaynaklanan moleküler özellikler moleküler mekanik hesaplamalarıyla bulunamazlar (Foresman ve Frish 1996).

Moleküler mekanikteki bakış açısı, bir molekülü aralarında elastik restore edici kuvvetlerin bulunduğu bir atomlar topluluğu olarak düşünmektir. Bu kuvvetler moleküldeki her yapısal özelliğin değişimi ile ilgili olan basit fonksiyonlarla tanımlanır. Genelde her bağ gerilmesi, bağ bükülmesi, dihedral açı ve bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler için ayrı fonksiyonlar kullanılır. Bu fonksiyonların tümü belirli bir molekül için kuvvet alanını tanımlar.

## 2.4 MOLEKÜLER MEKANİK KUVVET ALANI

Moleküler modellemede kullanılan pek çok kuvvet alanı, molekül içi ve moleküller arası kuvvetlerin dört bileşenli bir modeliyle açıklanır. Enerjideki hatalar bağ uzunluklarının ve bağ açılarının denge değerlerinden sapmaları sonucu oluşur. Bağların dönmesi ile enerjinin nasıl değiştiğini gösteren bir fonksiyon vardır. Ayrıca kuvvet alanı sistemin birbiri ile bağlı olmayan parçaları arasındaki etkileşimleri içeren terimleri de barındırır. Daha ileri kuvvet alanları bazı ek terimler de içerebilir. Fakat her zaman için bu dört bileşeni içermek durumundadır. Bu gösterimin en etkileyici özelliği bağ uzunlukları, bağ açıları ve bağlardaki dönmelerden dolayı değişen iç koordinatları rahatlıkla gösterebilmesidir. Bu da kuvvet alanı parametrelerindeki değişimlerin, sonuçları nasıl etkilediğini gösterir.

Mevcut moleküler mekanik modelleri, kimyasal kuvvetleri tanımlamak için kullanılan potansiyel enerji fonksiyonları setiyle karakterize edilir. Bu kuvvet alanları şunlara dayanır:

- Atomik yer değiştirmeler (yani bağ uzunlukları)
- Atom türleri yani spesifik bir kimyasal içeriğe sahip (örneğin, bir metil karbonuna karşı bir karbonil karbonu) bir elementin karakteristikleri
- Denel verilere dayanan atom türleri ve bağ karakteristiklerine ait bir ya da daha çok parametre seti

Yaygın kullanımda olan MM kuvvet alanı örnekleri şunlardır:

- Enerji Islahıyla Yardımcı Model Kurma (AMBER): Esasen proteinler ve nükleotitler gibi biyomoleküllerin çalışılması için tasarlanmıştır.
- Harvard Moleküler Mekaniğinde Kimya (CHARMM): Esasen biyolojik ve farmosötik çalışmalar için tasarlanmıştır ancak miçeller ve kendiliğinden birleşen makromoleküllere de uygulanmaktadır.
- MMX (MM2, MM3 vb.) : Polar olmayan küçük moleküllerin yapısal ve termodinamik çalışmaları için optimize edilmiştir. Çeşitli MMX sürümleri temel olarak parametrizasyonlarında farklılık gösterirler.
- Sıvılardaki Simülasyonlar için Optimize Edilmiş Potansiyeller (OPLS): Sıvı çözeltilerdeki biyomoleküllerin fiziksel özelliklerini oluşturmak amacıyla optimize edilmiştir.

## 2.5 ELEKTRONİK YAPI YÖNTEMLERİ

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

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

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.

Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

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

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

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır. Bu eşitlikte;

H : Hamilton Operatörü

$\psi$  : Moleküler dalga fonksiyonu

$\psi^*$  : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksidir (Levine 1983).



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

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

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.

### 2.5.1 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, sistemlerin konumları dalga fonksiyonu ile gösterilir. Dalga fonksiyonu; sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı olan bir fonksiyondur. Potansiyel enerji zamana göre değişmediğinden dalga fonksiyonu koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bunun sonucunda Schrödinger denklemi iki ayrı parçaya ayrılmış olur (Çınar 1988). Kimyasal hesaplamalarda odak nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır ve bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir (Foresman ve Frish 1996).

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

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

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi;  $\psi$ , dalga fonksiyonunu göstermektedir (Hanna,1981). Hamilton operatörü sistemin toplam enerji operatörüdür. E, sabit bir değer olup Hamilton operatörünün özdeğeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamilton operatörünün öz fonksiyonudur. Moleküler sistemin Hamilton operatörü,

elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri, molekülde yer alan tüm yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Bu nedenle, moleküler orbital hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamilton operatörünün tamamı kullanılmaz. İleride açıklanacak olan bazı yaklaşımların kullanımı ile çekirdeklere ait olan kinetik enerji operatörleri ihmal edilir ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilir. Sonuçta, molekülün elektronik enerjisi E'ye karşılık gelen Hamilton operatörü;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left( Z_{\mu} / r_{\mu i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1 / r_{ij} \quad (2.3)$$

şeklini alır (Lowe, 1993). Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için,  $\mu$  ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (2.13)'deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasında itme enerjisi;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\gamma=\mu+1}^N (Z_{\mu} Z_{\gamma} / r_{\mu\gamma}) \quad (2.4)$$

dir. Bu eşitlikte;

$V_{nn}$  : Çekirdek - çekirdek itme enerjisini,

$Z$  : Çekirdeklerin atom numarasını,

$r$  : Çekirdekler arası uzaklığı

göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı N'dir.  $\mu, \gamma$  altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

### 2.5.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Hidrojen atomu için Schrödinger eşitliği tam olarak çözülebilir fakat bunun dışındaki atom ve moleküler sistemler için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü yoktur. Kuantum mekaniğinde moleküler sistemlerin Schrödinger eşitliği çözümü için Born- Oppenheimer yaklaşımı kullanılır (Levine 1991). Bu yaklaşıma göre elektronik ve nükleer hareketler

birbirinden ayrılmıştır. Bu şekilde ayrı ayrı değerlendirme, iki hareket üzerinde bağımsız bir çalışma olanağı sağlayacağından çözümü kolaylaştırır. Bu yaklaşımın temelinde, elektronun kütlesi çekirdek kütlesinden çok küçük olması sebebi ile çekirdek hareketi elektron hareketi yanında ihmal edilir ve toplam dalga fonksiyonu elektronik dalga fonksiyonu olarak verilir (Roothan 1951).

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekülün yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Fakat en basit molekül için bile kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” kullanılır.

Kuantum mekaniksel yarı - ampirik yöntemler ve *ab initio* yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşır. Elektronlar ve çekirdekler arasındaki kütle farkı göz önünde bulundurulduğunda, elektronlar çekirdeklere oranla çok daha hafiftir. Elektronların çekirdeklere göre çok büyük bir hızla hareket etmeleri Born-Oppenheimer yaklaşımının dayanak noktasını oluşturur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir (Lowe 1993).

Moleküler orbital dalga fonksiyonu nükleer ve elektronik dalga fonksiyonunun çarpımı olarak;

$$\psi = \psi_N \cdot \psi_e \quad (2.5)$$

yazılabilir. Burada  $\psi_N$ , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve  $\psi_e$ , elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdekler elektronlardan daha ağırdır ve bu nedenle hareketleri çok yavaştır. Çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilebilir. Ve molekülün dalga fonksiyonu olarak  $\psi_e$  kullanılabilir. Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi;

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

ile gösterilir. Bu eşitlikte;  $\psi$ , moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu;  $H$ , çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür.

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

Born-Oppenheimer yaklaşımı birçok sistem için doğru sonuçlar vermektedir ve bir yaklaşım olmasından ötürü küçük hatalar getirmekte ama bu hatalar kabul edilebilir sınırlar içinde kalmaktan öteye gitmemektedir (Leach 2001).

### 2.3.3 Varyasyon Teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \text{ 'dir.} \quad (2.7)$$

Burada,

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

$E_0$ : Molekülün temel halindeki mümkün olan en düşük enerjisidir.

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

## 2.5.4 Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonları (LCAO)

LCAO "Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu" yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılabilecek uygun bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Buna göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde iseler kovalent bağları oluşturan elektronların atomik orbitalerde buldukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir (Levine 1988).

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

Bu eşitlikte;

$\Psi$  : Moleküler dalga fonksiyonu

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

$C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$  : Dalga fonksiyonunun katsayıları

Bu eşitlikte gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için  $C_1, C_2, \dots, C_n$ , katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün temel haldeki enerjisi minimum değerindedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonunun katsayıları enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenir. Bunun için de önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger denklemi (2.2) eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı  $\Psi$  ile çarpılır,  $-\infty, +\infty$  arasında integral alınır ve enerji,  $E$  çözülür ise;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (2.9)$$

olduğu bulunur. Moleküler orbital dalga fonksiyonu  $\Psi$ 'nin (2.8) eşitliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu denklemleri sağlayan  $E$  değeri, katsayı determinantı sıfıra eşitlenerek bulunur.

Eşitlik (2.9) ile gösterilen determinanta molekülün "Seküler determinantı" denir.

Burada

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (2.10)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (2.11)$$

dir.  $\chi_i$  ve  $\chi_j$  atomik orbital dalga fonksiyonlarını göstermektedir.

$$\begin{vmatrix}
H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots\dots & H_{1n} - ES_{1n} \\
H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots\dots & H_{2n} - ES_{2n} \\
H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & \dots\dots & H_{3n} - ES_{3n} \\
. & . & . & . \\
. & . & . & . \\
. & . & . & . \\
H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots\dots & H_{nn} - ES_{nn}
\end{vmatrix} = 0$$

Determinantın açılımı bir polinom verir. Polinomun kökleri ise bir seri E, enerji değeridir. En düşük değerler molekülün temel haline ait olan orbital enerjileridir. Bu değerlerin doğruluğu seçilen fonksiyona ve H'in yazılışına bağlıdır.

**2.5.5 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi**

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerin ve ab initio yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins ve Friedman, 1997).

Molekül yapı içindeki atomların enerjilerini ve elektronik dağılımlarının tanımlanabilmesi için Schrödinger eşitliğinin çözümü gerekmektedir. Schrödinger eşitliğinin bir çözümü Hartree tarafından geliştirilmiş ve öz uyumlu alan teorisi olarak isimlendirilmiştir. Fock ve Slater, elektron değiş-tokuş etkisini göz önüne alarak, bu metodu geliştirmişlerdir. Geliştirilen bu yaklaşımda her bir elektronun, diğer elektronların sebep olduğu ortalama küresel potansiyel içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Buna göre Schrödinger denklemi her bir elektron ve ortalama potansiyel için çözülür. Bu yaklaşımda, diğer tüm elektronların ortalama potansiyellerin hesaplanabilmesi için dalga fonksiyonlarının bilindiği kabul edilir. Daha sonra ilgili elektron için Schrödinger denklemi çözülür ve buradan elde edilecek dalga fonksiyonu ile diğer elektronlardan herhangi birinin gördüğü potansiyel hesaplanır. Bu işlem, atomdaki tüm elektronlar için tekrar edilir. İşlemin her aşamasında sistemin enerjisi tekrar tekrar elde edilir ve enerji minimum olacak şekilde hareket edilir. Bu yaklaşım ilk kez Hartree

ve Fock tarafından ele alındığından ötürü HF teorisi ya da Öz Uyumlu Alan (SCF) teorisi olarak bilinir (Leach 2001).

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektron-elektron uzaklığı olan  $r_{ij}$ 'ye bağlıdır. Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin, ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım, diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

### 2.5.6 Hartree-Fock Eşitlikleri

Moleküler orbital dalga fonksiyonu,  $\Phi$ , için genellikle atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu başlangıç şekil olarak seçilir. Atomik orbitaller  $\chi$  ile gösterilirse moleküler orbital için seçilen dalga fonksiyonu,

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.13)$$

şeklini alır. Bu tür eşitliklere "Hartree-Fock Eşitlikleri" denir. Burada F, "Fock operatörü" dür (Lowe, 1993). Fock operatörü F'i veren eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$F(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\mu} (Z_{\mu} / r_{\mu 1}) + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (2.14)$$

Eşitlikte kullanılan  $J_j$  ve  $K_j$  sembolleri Hamilton operatöründeki  $1/r_{ij}$  terimi ile ilgili olan operatörlerdir.  $J_j$ , yük bulutları arasındaki itmeye ait olan enerji terimleri içerdiğinden Coulomb operatörü olarak bilinir.  $J_j$ 'nin tam karşılığını veren eşitlik,

$$J_j = \int \Phi^*(2) (1/r_{12}) \Phi_j(2) d\tau(2) \quad (2.15)$$

şeklindedir.  $K_j$  değişim integrallerini meydana getirdiğinden değişim operatörleri olarak bilinir. Etkilediği bir  $\Phi_j(1)$  dalga fonksiyonuna bağlı olarak,

$$K_j \Phi_j(1) = \int \Phi_j^*(2) (1/r_{12}) \Phi_i(2) d\tau(2) \Phi_j(1) \quad (2.16)$$

şeklinde yazılabilir. (3.13) eşitliğinden de görüldüğü gibi  $\Phi$  moleküler orbitalleri Fock operatörünün öz fonksiyonlarıdır ve gerçekte Fock operatörü Hamilton operatöründen başka bir şey değildir. Ancak Fock operatörü,  $F$ , ile Hamilton operatörü,  $H$ , arasında çok önemli bir farklılık bulunmaktadır. Fock operatörünün kendisi  $\Phi$  moleküler orbitalinin bir fonksiyonudur. "F" in yazılabilmesi için  $J_j$  ve  $K_j$  operatörlerinin bilinmesi gerekir. Fakat bu iki operatörde  $F$ 'in özdeğeri olan  $\Phi$  moleküler orbitalini içermektedir. Sonuç olarak  $F$ 'i bulabilmek için  $\Phi$ 'ye,  $\Phi$  için de  $F$ 'e gerek vardır. Bu problemi çözebilmek için bir iterasyon yapılır. Önce,  $\Phi$  moleküler orbitallerinin bir başlangıç şekli tahmin edilir. Daha sonra bu moleküler orbitaller kullanılarak Fock operatörü yazılır. Fock operatörünün kullanımı ile yeni,  $\Phi'$ , moleküler orbitalleri bulunur ve sonra sırasıyla yeni moleküler orbitallerin kullanılması ile, yeni bir Fock operatörü yazılır. Bu işlem iterasyonun iki aşamasında da elde edilen,  $\Phi$  moleküler orbitalleri aynı kalıncaya kadar devam eder. Bu durumda çözümlere "kendince yeterli" denir ve bu nedenle yöntem de kendince yeterli olan (SCF) yöntemi olarak adlandırılır.

### 2.5.7 Toplam Elektronik Enerji

Hartree-Fock eşitliğinde yer alan  $\epsilon_i$

$$\epsilon_i = \int \Phi_i^* F \Phi_i d\tau \quad (2.17)$$

integrali ile hesaplanır. Bu integralin sonucunda;

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.18)$$

elde edilir.  $H_{ii}$ ,  $\Phi_i$ 'deki elektronun ortalama kinetik enerjisi ve çekirdek-elektron etkileşim enerjisinin toplamını göstermektedir. Bu eşitlikteki  $J_{ij}$  ve  $K_{ij}$  terimleri aşağıdaki eşitliklerle tanımlanırlar;



$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i J_i \Phi_i d\tau \quad (2.19)$$

$$K_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i K_i \Phi_i d\tau \quad (2.20)$$

Yukarıdaki eşitlikte  $J_{ij}$  Coulomb ve  $K_{ij}$  değişim integralleri tüm elektronik etkileşim enerjisini içermektedir. Sembollerdeki  $j$  indisi, tüm moleküler orbitalleri kapsamaktadır. Eşitlikteki toplam  $j = i$  olduğu durum için de geçerlidir. Bu da;  $\Phi_i$ 'deki elektronla,  $\Phi_i$ 'de bulunan diğer elektronun etkileşimine karşı gelir. Aynı orbitalde yer alan elektronların, spinlerinin zıt yönde olması gerektiğinden bu etkileşim için değişim enerjisi yoktur. Sonuç olarak;  $\epsilon_i$ ,  $\Phi_i$ 'de bulunan bir elektronun kinetik enerjisini ve ayrıca moleküldeki çekirdekler ve diğer elektronlar arasındaki itme enerjilerinin tamamını içerir. Bu değere "orbital enerjisi" veya "tek elektron enerjisi" denir (Atkins ve Friedman 1997).

Molekülün toplam elektronik enerjisinin, tek elektron enerjilerinin toplamı olduğu düşünülebilir. Ancak SCF yönteminde durum farklıdır. İki elektronlu bir sistemi örnek olarak alalım. Birinci elektronun enerjisi, kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve ikinci elektron ile aralarında olan itme enerjisinin toplamından oluşur. Aynı şekilde, 2. elektronun enerjisi de kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve 1. elektron ile aralarında olan itme enerjisinin toplamından oluşmaktadır. Bahsedilen bu iki enerji toplanacak olursa elektronların kinetik enerjileri ve çekirdeğin çekme enerjisi tam olarak hesaba katılmış olur. Fakat elektronlar arası etkileşimler gerçek değerlerinin iki katı kadar toplama katılmış olur. Bu nedenle, tek elektron enerjilerinin toplamı alınır, toplam enerjiden daha büyük olan bir enerji elde edilir. Bu fazlalığın, aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi, toplamdan çıkarılması gereklidir.

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n \left[ 2\epsilon_i - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (2.21)$$

### 2.5.8 Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree Fock

Kapalı-kabuklu sistemlerdeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken her çift elektrondan  $\alpha$  spinli olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı ve  $\beta$  spinli elektronların da spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplamaya "kısıtlanmış Hartree-Fock", RHF hesapları denir. Tamamen dolmamış orbitalleri

olan sistemlerde ise kullanılabilir olan yöntem "kısıtlanmamış Hartree-Fock" (UHF) hesaplamalarıdır. Bu durumda spin-orbital bileşenlerinin aynı olduğu kısıtlaması ortadan kaldırılır (Lowe, 1993). Özellikle radikaller ile hesap yapılırken UHF yönteminin kullanılması gerekli olmaktadır.

## 2.6 YARI-AMPİRİK YÖNTEMLER

Deneysel ve yarı-deneysel metotlar birbirlerinden hamiltonyen işlemcisi ile ayrılırlar. Deneysel metotlar, tek elektron terimi içeren hamiltonyenler kullanırlar. İki elektronun birbirinin itme terimi, Green fonksiyonları veya Legendre polinomları kullanılarak, bir elektron terimine indirgenerek belirlenir. Buna karşın yarı deneysel metotlar bir veya iki elektronlu sistemlerin her ikisi içinde doğru hamiltonyen terimlerini kullanırlar. Aslında her iki durumda da elde edilen hamiltonyenler deneysel değerlere dair bir yaklaşıklıkta ibarettir (Leach 2001).

Yarı-ampirik yöntemler, moleküler mekanik yöntemleri gibi deneysel olarak belirlenmiş parametreleri kullanırlar. Ab initio yöntemleri gibi esas olarak kuantum mekaniksel yöntemlerdir. 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.

Daha önce açıklanmış olan 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.

Yarı-ampirik yöntemler bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan parametrelere ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF yöntemi esasına dayanırlar. Yaklaşımlar yapılarak Fock matrisinin hesaplanması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği her şeyden önce parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Yarı-

ampirik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan popüler yöntemler olmakla birlikte, yeterli deneysel bilginin olmaması, uygulamalarında sorunlar çıkarmaktadır. Ayrıca parametrelerin optimize edilmesi çok fazla zaman almakta, birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorluklar çıkarmaktadır. Çünkü parametrelerin bir bölümü birbirine bağlıdır. Bir parametre optimize edilirken yapılan değişiklik, diğer parametrelerinde değişmesine neden olur. Kuantum mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ilk olarak konjuge  $\pi$  sistemli moleküller için geliştirilmiştir.

Bütün yarı-ampirik yöntemler molekülün elektron dizilişine dayanan moleküler orbital yaklaşımını kullanırlar. Genel olarak elektron dizilişi, iç elektronlar ve dış elektronlar olmak üzere ikiye ayrılır. Elektronik dalga fonksiyonunda sadece dış elektronlar yer alır. İç elektronların ise sadece dıştaki elektronları etkilediği kabul edilir. Bunları basite indirgemek için sistematik yaklaşımların yapılması gerekmiştir. Bu integrallerin değeri çok küçük olduğundan integralleri hesaplayıp hangisinin büyük, hangisinin küçük olduğunu görmeden ihmal etmek hesaplama sonuçlarında büyük hatalara neden olur. Bu nedenle Pople ve arkadaşları tarafından bazı sistematik yaklaşımlar geliştirilmiştir (Rogers 1990).

MOPAC, AMPAC, GAUSSIAN, HYPERCHEM, Q-CHEM vs... paket programları altında MNDO, AM1, PM3, PM5, MNDO-d gibi farklı yarı-deneysel metotlara ulaşmak mümkündür.

Bu metotların tümünün temelinde SCF (öz uyumlu alan) teorisi vardır ve elektrostatik itme, değiş-tokuş terimini de içererek hesaplanacak olan tüm integral değerleri bir yaklaşıklıkla gider. Dahası, her bir atomdaki bir adet s ve üç adet p orbitalleri için sınırlandırılmış baz setleri kullanılır (MNDO-d bu ifadenin dışındadır çünkü, s-p baz setlerinin yanı sıra beş adet d orbitali içerir) ve seküler eşitlikteki örtme integralleri ihmal edilir.

H, sistemin hamiltonyeni, S örtme matrisi ve E özdeğer olmak üzere;

$$\det|H - ES| = 0 \quad (2.22)$$

esitliğini çözmek yerine,

$$\det|H - S| = 0 \quad (2.23)$$

determinantı çözülür.

Bu yaklaşımın sistem üzerindeki kuantum mekaniksel hesaplamaları kolaylaştırdığı bilinmektedir. Böylelikle karmaşık sistemler üzerine çalışma olanağı sağlarlar. Hesaplama yöntemleri sadece birer modeldir. Sistemlerde hesaplama ve herhangi bir kısaltma kolaylığı

sağlaması açısından bir kısaltma yapılmadığı sürece, hiçbir avantajı olduğu söylenemez. Bu nedenden ötürü yarı-deneysel yöntemler sadece iyi uyumlu çözüm metotları olarak kabul edilirler. Tüm yarı-deneysel yöntemler bir takım parametreler içerirler. MNDO/3 ve PM5 atomik ve di-atomik parametreler içerirken, MNDO, AM1, PM3 ve MNDO-d sadece tek atom parametresi içerirler. Bu parametrelerin hepsi tüm metotlar için optimize değildir. Aşağıdaki tabloda verilen metotlar için optimize edilebilen parametreler ‘\*’ ile belirtilmiştir. ‘+’ parametre değerinin deneysel olarak elde edildiğini göstermektedir. Herhangi bir sembol kullanılmadığında, o parametrenin ilgili metotta kullanılmadığını gösterir (Leach 2001).

Çizelge 2.2: Yarı-deneysel yöntemlerde kullanılan parametreler

Parametre	Tanım	MINDO/3	MNDO	AM1	PM3	PM5
$U_{ss}$ ve $U_{pp}$	$s$ ve $p$ atomik orbitallerinin tek elektron tek merkez integralleri.	+	*	*	*	*
$b_s$ ve $b_p$	$s$ ve $p$ atomik orbitallerinin tek elektron iki merkezli rezonans integraller terimleri		*	*	*	*
$I_s$	İki merkezli rezonans integral terimleri için $s$ atomik orbitallerinin iyonizasyon potansiyeli.	+				
$I_p$	İki merkezli rezonans integral terimleri için $p$ atomik orbitallerinin iyonizasyon potansiyeli.	+				
$\beta_{AB}$	Diatomik iki merkez tek elektron rezonans integral çarpanı.	*				
$\xi_s$	$s$ -tipi Slater atomik orbital üsteli	*	*	*	*	*
$\xi_p$	$p$ -tipi Slater atomik orbital üsteli	*	*	*	*	*
$\alpha_A$	A atomu core-core itme terimi		*	*	*	*
$\alpha_{AB}$	A ve B atomları core-core itme terimleri	*				*

Çizelge 2.2		Yarı- deneysel yöntemlerde kullanılan parametreler (devam)				
G <sub>ss</sub>	<i>s-s</i> atomik orbital tek merkez iki elektron itme integrali	+	+	*	*	*
G <sub>sp</sub>	<i>s-p</i> atomik orbital tek merkez iki elektron itme integrali	+	+	*	*	*
G <sub>pp</sub>	<i>p-p</i> atomik orbital tek merkez iki elektron itme integrali	+	+	*	*	*
G <sub>2p</sub>	<i>p-p'</i> atomik orbital tek merkez iki elektron itme integrali	+	+	*	*	*
H <sub>sp</sub>	<i>s-p</i> atomik orbital tek merkez iki elektron degis-tokus integrali	+	+	*	*	*
K <sub>nA</sub> ya da a <sub>nA</sub>	A atomunun n. Gaussian'ı için Gaussian çarpanı.			*	*	*
L <sub>nA</sub> ya da b <sub>nA</sub>	A atomunun Gaussian üstel çarpanı			*	*	*
M <sub>nA</sub> ya da c <sub>nA</sub>	A atomunun n. Gaussian'ı için yarıçap merkezi			*	*	*

Ab-initio hesapları ile niceleyici sonuçlar elde edebilmek mümkündür. Ancak büyük moleküller için ab-initio metotları çok fazla bilgisayar olanakları gerektirmektedir (Backe 1993). Bu nedenle hem daha çabuk hem de güvenilir hesapların yapılabilmesi için yarı deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Bunlarda *ab-initio* metodu gibi kuantum mekaniği prensiplerini kullanır ancak Schrödinger denklemini çözerken çok fazla miktarda yaklaşımlar yapar. Hesaplanması güç olan integrallerin bazılarını ihmal eder bazılarını da yaklaşımlar uygulayarak hesaplar. İçteki kor orbitallerine ait integrallerin yerine parametreler kullanır. Bu parametreleri belirlemek için atomik spektral, iyonlaşma enerjileri vb. gibi birçok deneysel veri kullanır. İşlemlerinde hem teorik hem deneysel verilerden yararlandığı için ismine “yarı deneysel” denir (Leach 2001).

Yarı deneysel yöntemlerin temelinde PMO (Pertürbasyon Moleküler Orbital) teorisi ve Hückel teorisi vardır. Hückel metodu yalnızca konjuge, düzlemsel  $\pi$ -sistemlerinde kullanılır. Bu teori daha sonraları düzlemsel olmayan moleküllerde de uygulanabilecek şekilde geliştirilmiştir (Extended Hückel). Daha sonraları Pariser-Parr-Pople (PPP) metodu ile

SCF teorisi kullanılarak birçok yarı-deneysel yöntem ortaya çıkmıştır (Leach 2001). CNDO, INDO, ve NDDO bunların en basında gelir.

CNDO “Complete Neglect of Differential Overlap”

INDO “Intermediate Neglect of Differential Overlap”

NDDO “Neglect of Diatomic Differential Overlap”

Bu metotlar J. A. Pople ve grubu tarafından geliştirildi. Amaçları, molekül geometrisi ve oluşma ısılarından ziyade elektronik özellikleri doğru hesaplayabilmektir. CNDO, elektron etkileşimi ile ilgili integralleri hesaplarken atomik orbitallerin küresel simetriye sahip olduğunu varsayar. NDDO bunu geliştirerek atomik orbitallerin yönlerini de hesaba katar. Bu metotlar moleküler geometrileri oldukça doğru hesaplayabilirler ama bağlanma enerjilerini hesaplamada zayıftırlar.

Bağlanma enerjilerini de yeterince hassas hesaplayabilen bir yöntem geliştirmek isteyen Dewar ve grubu 1969’da MINDO “Modified INDO” metodunu buldular. Hesaplanan oluşma ısını deneysel verilere uyduracak şekilde parametreler kullandılar. Oluşma ısılarının hesaplamaları yeterince iyileştirildi ancak molekül geometrileri yeterince hassas hesaplanamıyordu. Daha sonra aynı grup MNDO “Modified Neglect of Diatomic Overlap” metodunu geliştirdi. Bu metot NDDO’nun devamı niteliğinde olup metalleri de parametrize etti. Ancak MNDO moleküller arası hidrojen bağlarını hesaplamada başarısız oldu. 1985 yılında bu eksikliği gidermek için Dewar ve grubu MNDO nun geliştirilmiş bir sürümü olan AM1 “Austin Model 1” metodunu yayınladılar. 1989 da J.J.P. Stewart MNDO’yu tekrar parametrize etti. PM3, MNDO ve AM1 deki hataları büyük ölçüde azalttı. Oluşma ısıları, molekül geometrileri, dipol moment ve moleküller arası hidrojen bağlarını hassaslığını kaybetmeden hesaplayabilmektedir. Birçok çeşit molekül üzerinde bu yöntemler denenmiştir. Tablolarda özellikle en çok kullanılan üç yöntem MNDO, AM1, PM3 sonuçlarının ortalama hataları gösterilmektedir. Bu tablolara benzer daha birçok veri sayesinde bu yöntemlerin zayıf ve kuvvetli yönleri tespit edilebilmektedir. Amaca uygun bir yöntem seçilerek hesaplamalar yapıldığı takdirde kimyasal önemi ve anlamı olan sonuçlar alınabilir. Ancak yarı deneysel hesapların sonuçları *ab-initio* hesapları kadar hassas değildir. Bu yüzden niceleyici değil niteleyici değerlendirmeler yapmak daha doğrudur (Leach 2001) . Birçok deneysel ve yüksek seviyeli *ab-initio* sonuçları yarı deneysel hesapların sonuçları ile karşılaştırıldığında su genelleştirmeler yapılabilir.

1) En son geliştirilen üç model de (MNDO, AM1, PM3) genellikle normal durumdaki denge geometrilerin tespiti için uygundur. Molekülde ağır atomlar bulunduğu, bağ

uzunluklarını ve açılarını üçü de benzer hatalarla hesaplarlar. Bu modellerin hiçbiri en düşük seviyeli *ab-initio* hesabı kadar bile hassas değildir.

Çizelge 2.3: Ağır atomların bağ uzunluğu ve bağ açılarındaki RMS hataları

Ağır atomların bağ uzunluğu ve bağ açılarındaki RMS hataları		
Model	Bağ Uzunluğu	Bağ Açısı
Yarı-deneysel AM1	0.0048	3.3
Yarı-deneysel PM3	0.037	3.9
HF / 3-21G	0.028	1.7
HF / 6-31G*	0.028	1.4
MP2 / 6-31G*	0.018	1.5
SVWN / 6-31G*	0.018	1.6

2) Yapı tespit edilmesinde PM3 genellikle üç yarı deneysel model arasında en iyisidir. Özellikle periyodik cetvelin 2. sırasındaki ve daha ağır elementler için AM1 ve MNDO dan daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

3) Yarı deneysel yöntemlerin hepsi, normal temel durum ve yüksüz moleküllerle kıyaslandığında iyon ve serbest radikal halindeki molekülleri hesaplamada daha az başarılıdır. Ayrıca MNDO ve AM1 hidrojen bağı içeren sistemlerin tarifinde yeterince iyi değildirler. PM3 daha başarılıdır.

4) Her yarı deneysel metodun kendine özgü bir yanı vardır. Örneğin PM3'ün amitlerin düzlemselliğini iyi bulamadığı ve bağlı olmayan hidrojenler arasındaki zayıf çekimleri iyi gösteremediği bilinmektedir. Genelde bu bilinen problemler çok sınırlı ve özel çeşit moleküllerde ortaya çıkar ve asıl nedeni böyle moleküllerin iyi parametrize edilmemiş olmasıdır (Leach, 2001).

### 2.6.1 Austin modeli 1 (AM1)

MNDO yönteminin hidrojen bağlarını hesaplayamaması yöntemin biyolojik açıdan ilginç sistemlere uygulanmasını olanaksız kılar. Van der Waals uzaklıklarında ortaya çıkan gerçek dışı itmeleri düzeltebilecek bir parametrenin MNDO yönteminde bulunmaması nedeni ile yeni parametrelerin hesaplanarak yöntemin düzeltilmesi de uygun bir çözüm olmamıştır.

Bu nedenle yeni parametreler bulmak yerine her atoma belirli sayıda küresel Gaussian integralleri verilmiştir (Dewar ve ark.1985).

MNDO, yarı-deneysel yönteminde, atomlar arası uzaklığın van der Waals yarıçapları toplamına eşit olduğu durumlarda ölçüm hataları doğmuştur, AM1 deki strateji, Gaussian fonksiyonları kullanmak vasıtasıyla çekirdek-çekirdek teriminden gelen etkiyi modifiye etmek üzerine kuruludur. İtici ve çekici Gaussian terimlerinin her ikisi birden kullanılmış; çekici etkisi baskın kılınarak itici etkinin merkezinde olması sağlanmıştır. İtici Gaussian fonksiyonları ise çekirdekler arası uzaklığın daha küçük olduğu noktalarda konumlandırılmıştır (Leach 2001).

### **2.6.2 Parametrik yöntem numara 3 (PM3)**

PM3 yarı-deneysel yöntemi de MNDO üzerine kurulmuş bir yöntemdir. İsim olarak bu şekilde anılmasının nedeni MNDO ve AM1 den sonra üçüncü parametre edilmiş yöntem olmasından kaynaklanır. PM3 yarı deneysel yönteminin Hamiltonyeni AM1 yarı-deneysel yönteminden çok farklı değildir, tek fark J.J. Stewart tarafından kurulan otomatik parametre sürecine sahip olmasıdır. AM1 de ise parametrik değerler kimyasal bilgilere ve önseziyle dayalı olarak kurulur. Sonuç olarak her iki yöntem aynı değerlerde termodinamik ve yapısal özellikleri vermesine ve hatta aynı fonksiyonel formlara sahip olmasına karşın çok farklı parametrik değerlere sahip olabileceği bilinmektedir. PM3 ile çözülemeyen bazı problemler mevcuttur. Bunların en önemlilerinden biri amit bağı için çok düşük olan hatta varlığı anlaşılmayan dönü bariyeridir. Bu problemin üstesinden deneysel torsiyon potansiyeli kullanarak gelinebilir (Leach 2001).

### **2.7 AB INITIO YÖNTEMLER**

Ab initio yöntemlerde, seküler determinanttan çıkan tüm integrallerin çözümü denenmektedir. Ab initio yöntemler, moleküler mekanik ve yarı-ampirik yöntemlerin aksine deneysel parametrelerden hiçbir şekilde yararlanmazlar. Bunun yerine tamamen kuantum mekaniği ilkelerini kullanırlar. Ab initio kelime anlamı olarak, başlangıçtan gelen, başlangıçtan itibaren demektir. Ab initio yöntemler, yalnızca üç temel sabit kullanırlar. Bunlar ışık hızı, elektron ve çekirdeklerin kütleleri ve Planck sabitidir (Stewart 1990).



Ab initio yöntemlerle Schrödinger denklemi çözülürken, sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen temele bağlıdır. Ab initio yöntemler sayesinde binlerce integral olabildiğince verimli bir şekilde hesaplanır. Bu şekilde, LCAO'larda kullanılan moleküler orbitaller, Gauss orbitallerinin doğrusal kombinasyonları olarak ifade edilir. Gauss Tipi Orbitallerin (GTO) gerçek orbitallere üstünlükleri, iki Gauss fonksiyonunun çarpımının, katkıda bulunan iki fonksiyonun merkezinin arasında yer alan başka bir Gauss fonksiyonu olmasıdır (Atkins 1998).

## 2.8 FONKSİYONEL YOĞUNLUK YÖNTEMLERİ (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. DFT ile HF yöntemi birbirinden çok farklı olmakla birlikte bazı bakımlardan da benzerlik göstermektedir.

DFT'nin HF yöntemi ile benzerlikleri şunlardır:

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

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).

HF teorisinde çok elektronlu bir dalga fonksiyonu bir Slater determinantı ile gösterilir. Bu determinant, moleküldeki elektron sayısına eşit sayıda, tek elektronlu dalga fonksiyonu ile kurulur. DFT tek elektronlu fonksiyonları düşünür. Fakat HF teorisi, n elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplarken, 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;

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (2.24)$$

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.

## 2.9. GAUSSIAN 09W

Bu çalışmada Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır (Frisch ve ark. 2009) Gaussian 09W Moleküler mekanik, yarı-denel ve ab initio yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerji ye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir. (Eren 2012)

## 2.10. GAUSS VIEW 5

Gauss View 5 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian çıktıları görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzüdür (Foresman ve Frish 1996). Gauss view molekülleri görsel hale getirir onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar. Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.( Eren 2012)

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

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

Bu amaçla çalışmada, aminotoluen ve aminotoluen türevlerinin OH radikali ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Çalışmalara aminotoluenden başlayarak EK 1 de belirtilen, aminotoluen ile OH radikalinin reaksiyonları sonucunda oluşan moleküllerin gaz fazı reaksiyonları modellenmiştir. Literatürde mevcut bulunan deneysel bulgular OH radikallerinin doymuş hidrokarbonlar ile moleküllerden hidrojen atomu koparılması, doymamış hidrokarbonlarla ve aromatik yapıdaki maddelerle OH katılması reaksiyonlarını meydana getirdiğini göstermektedir (Atkinson 1985). Bu amaçla incelenen tüm reaksiyonlar için olası reaksiyon yolları belirlenmiş, her reaksiyon yolu için reaktan, ürün, geçiş konumu komplekslerinin kuantum mekaniksel yarı-ampirik AM1 ve PM3, ab initio Hartree-Fock HF/3-21G ve HF/6-31G\* ,yoğunluk fonksiyon teorisi(DFT) yöntemleri ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiştir. Bu çalışmadaki amaç fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının ürün dağılımlarının en kısa ve en kolay biçimde bulunmasını sağlayan bir model geliştirmektir. Elde edilen optimum geometrik parametreler kullanılarak her yapının titreşim frekansları, termodinamik ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Daha sonra kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak her reaksiyonun ayrı ayrı hız sabiti ve aktivasyon enerjisi Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile 300 K sıcaklık için hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar birbirleri ile kıyaslanarak her molekül için en olası reaksiyon yolu ve OH radikali ile yaptığı reaksiyonun ürün dağılımı belirlenmiştir.

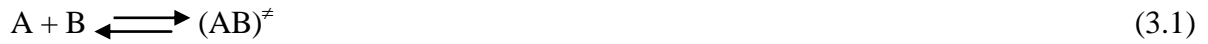
### 3.1 KURAMSAL ÇALIŞMALAR

#### 3.1.1 Moleküler orbital hesapları

Bu çalışmada incelenmiş olan tüm o-toluidin türevi + 'OH reaksiyonlarının moleküler orbital hesaplamaları, kuantum mekaniksel yarı-ampirik AM1 ve PM3, ab initio Hartree-Fock HF/3-21G ve HF/6-31G\* , Fonksiyonel Yoğunluk Teori (DFT)yöntemi ile yapılmıştır. Optimize geometrik yapılar GaussView03 ile çizilip hesaplamalar Gaussian03 paket programı ile yapılmıştır ve tüm hesaplamalar iş istasyonunda HP marka bir PC'de gerçekleştirilmiştir.

#### 3.1.2 Geçiş konumu teorisi

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



reaksiyonu için bu dengeye ait olan denge sabiti;

$$K_{\ddagger} = \frac{C^{\ddagger}}{C_A \cdot C_B} \quad (3.2)$$

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

$$\text{Hız} = \nu \cdot C^{\ddagger} \quad (3.3)$$

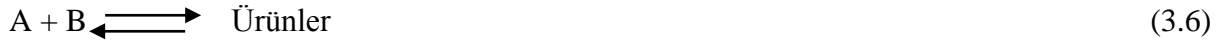
şeklinde yazılabilir. (3.2) eşitliğinden geçiş konumu kompleksinin konsantrasyonu;

$$C^{\ddagger} = K_{\ddagger} C_A C_B \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir ve (5.5) eşitliğinde yerine konur ise ürünlerin oluşum hızı;

$$Hız = \sqrt{K^\ddagger} \cdot C_A \cdot C_B \quad (3.5)$$

olarak yazılır. Diğer taraftan, reaksiyon denklemi;



olarak yazıldığında reaksiyon hızı;

$$Hız = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte, k reaksiyon hız sabitini göstermektedir. (3.5) ve (3.7) eşitliklerinin karşılaştırılması ile;

$$k = \sqrt{K^\ddagger} \quad (3.8)$$

olduğu yazılabilir. Bu eşitliğe göre reaksiyon hızının bulunabilmesi için öncelikle denge sabitinin hesaplanması gereklidir. Denge sabiti istatistik mekanik yöntemlere göre partiyon fonksiyonlarının kullanımı ile hesaplanır (Levine 1983). (3.4) eşitliğindeki  $K^\ddagger$  denge sabitini partiyon fonksiyonları cinsinden yazarsak;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \quad (3.9)$$

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

$$q' = q \cdot e^{-E_0 / RT} \quad (3.10)$$

eşitliği ile tanımlanır. Bu eşitlikte,  $E_0$  sıfır noktası enerjisini,  $q$  ise sıfır noktası enerjisine göre moleküler partiyon fonksiyonunu göstermektedir. (3.10) eşitliği, (3.8) eşitliğinde yerine konulursa denge sabiti;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.11)$$

olarak elde edilir.  $E_a$ , aktivasyon enerjisini, geçiş konumu kompleksi ile reaktanların sıfır noktası enerjileri arasındaki farkı göstermektedir. Partiyon fonksiyonları moleküler hareketlere göre çarpanlara ayrılırlar. Buna göre geçiş konumu kompleksinin partiyon fonksiyonu;

$$q^\ddagger = q_{it} \cdot q^\ddagger \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte;

$q_{it}$  : Geçiş konumu kompleksindeki özel titreşim hareketine ait olan partiyon fonksiyonunu.

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

Özel titreşim hareketinin frekansı  $\nu$  olduğuna göre,

$$q_{it} = \frac{k_B T}{h \nu} \cdot e^{-h \nu / 2 k_B T} \quad (3.13)$$

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

$$q_{it} = \frac{k_B T}{h \nu} \quad (3.14)$$

olur ve (3.12) eşitliği

$$q^\ddagger = \frac{k_B \cdot T}{h \cdot v} \cdot q^\ddagger \quad (3.15)$$

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

$$K^\ddagger = \frac{k_B \cdot T}{h \cdot v} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (3.16)$$

olduğu elde edilir. ;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (3.17)$$

olarak tanımlanırsa,

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \quad (3.18)$$

olduğu bulunur. Bu eşitlik Eyring eşitliği olarak bilinir (Alberty ve Silbey 1992). Denge sabiti  $K^\ddagger$ , reaktanların ve aktifleşmiş kompleksin partiyon fonksiyonları yardımıyla hesaplanır. (3.17) eşitliği (3.18) eşitliğinde yerine konulursa,

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (3.19)$$

olduğu görülür. (3.19) eşitliği kullanılarak hız sabiti hesaplayabilmek için öncelikle aktifleşmiş kompleksin partiyon fonksiyonunun hesaplanması gereklidir. Bu hesabın yapılabilmesi için de kompleksin geometrisinin ve eylemsizlik momentlerinin bilinmesi



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

### 3.1.3. Çözücü etkisi modeli

Sulu ortam olarak, su molekülleri, tüm organik bileşiklerin bozunma reaksiyonlarının enerjilerini etkiler. Ayrıca,  $H_2O$ , çözünen ilgili geometride rahatlamaya neden olur. Hidrojen-bağlı kompleksleri mevcut olduğu zaman ikinci etkisi daha önemli hale gelir. Bununla birlikte, daha önceki çalışmalarda elde edilen sonuçlar, geometrik değişikliklerin su içinde çözünenin enerjisi üzerinde göz ardı edilebilir bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir (Andzelm ve ark. 1995, Barone ve ark. 1998).

Bu araştırmada, aminotoluen +  $OH$  reaksiyonları enerji değerleri ve kinetikleri üzerine hesaplamaları (COSMO kullanarak, reaksiyona giren maddeler, ön-reaktif ve geçiş durumu kompleksleri ve ürün radikallerin optimize edilmiş yapılar için gerçekleştirilmiştir iletken benzeri tarama solvasyon modeli) (Barone ve ark. 1998) Gauss 09 paketinde uygulanan çözünme modeli gibi. Çözücü, dielektrik sabiti  $\epsilon = 78,39$  ile,  $25^\circ C$ 'de su oldu (Foresman ve ark.1996)

COSMO polarlaşabilen süreklilik yöntemlerinden (PCM'ler) biridir. PCMS olarak, çözünen molekülü olan reaksiyon alanında enerji ve çözünenin özelliklerini değiştiren bir polarize süreklilik ile çevrelenmiş bir boşluk, yerleştirilir (Hush ve ark. 2005). Boşluğun geometrisi çözünen şekline göre belirlenir. Bu çözünen dalga fonksiyonunun ve çözücü polarizasyon arasındaki kendiliğinden tutarlı yinelemeli işlemleri gerçekleştirmek mümkündür, böylece, reaksiyon alanında, görünen polarizasyon veya çözünen Hamiltoniyen'de yer alan reaksiyon faktörler açısından tarif edilmektedir. COSMO yöntem olup, toplam elektrostatik potansiyel yüzeyini de iptal eder ki empoze belirlenir boşluk yüzeyi üzerinde dağıtılmış belirgin polarizasyonlar vasıtasıyla, çözücü, reaksiyon alanını tarif etmektedir. Bu durum kutup sıvılarda solvasyonu tanımlayabiliriz. Bu nedenle, bu çalışmada tercih edilen bir yöntemdir.

### 3.2. REAKTANLAR

Hesaplamalarda öncelikle reaktan konumunda olan aminotoluen türevlerinin ve OH radikalinin yarı yarı-ampirik AM1 ve PM3, ab initio Hartree-Fock HF/3-21G ve HF/6-31G\* ile Yoğunluk Fonksiyon Teorisi(DFT) metodları kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometriler optimize edilmiştir. Optimum geometrik parametreler kullanılarak her reaktanın elektronik özellikleri bulunmuştur.

Organik bileşiklerin en dayanıklı konformasyonunun belirlenebilmesi amacıyla, olası konformasyonlar tek tek incelenmiş ve enerjisi en düşük olan konformasyon en dayanıklı olan konformasyon olarak belirlenmiştir. Aynı hesaplamalar ikinci reaktan olan OH radikali için de yapılmıştır.

Reaktanlara ait yapılan tüm hesaplarda kullanılan moleküllerin en dayanıklı konformasyonuna ait olan geometrik modeller Gaussview 5 programı ile çizilmiştir.

### 3.3. GEÇİŞ KONUMU KOMPLEKSLERİ

Bu çalışmada, geçiş konumu komplekslerinin bulunması amacıyla reaktanlardan yararlanılmıştır. Reaktanların optimum geometrik parametreleri kullanılarak reaksiyon yolunun cinsine göre uygun bir başlangıç geometri tahmini yapılmıştır. OH katılması ile gerçekleşen reaksiyonlar için geçiş konumu kompleksleri modellenirken reaksiyon koordinatı olarak C-O bağı seçilmiş, hesaplamalar sırasında bu bağı uzunluğu 1.850-2.500 Å arasında değiştirilmiştir. Reaksiyon yolu olarak oluşmakta olan OH bağı uzunluğu seçilmiş, yaklaşan OH radikalinin moleküle göre yerini belirleyebilmek için de bu gruba ait olan dihedral açılar hesaplamalar sırasında değiştirilmiştir.

Geometri optimizasyonundan sonra elde edilen yapının gerçekten geçiş konumuna ait olup olmadığını belirlemek için kuvvet sabiti matrisinde her yapıya ait sadece tek bir negatif titreşim frekansının olmasına özen gösterilmiştir.

### 3.4. KİNETİK HESAPLAMALAR

Bu çalışmada incelenen aminotoluen türevi + <sup>•</sup>OH radikali reaksiyonlarındaki tüm reaktan, geçiş konumu kompleksi ve ürünlerin moleküler orbital hesaplamaları yapıldıktan

sonra Geçiş Konumu Teorisi kullanılarak her reaksiyonun hız sabiti ve aktivasyon enerjisi yarı ampirik AM1 ve PM3, ab initio Hartree-Fock HF/3-21G ve HF/6-31G\* ile DFT yöntemleri ile hesaplanmıştır.

Reaksiyonların aktivasyon enerjisi,  $E_a$  reaktan ve geçiş konumu komplekslerinin oluşum ısıları,  $\Delta H_f$  değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.;

$$E_a = \Delta H_f^\ddagger - \sum_R \Delta H_f \quad (3.4.1)$$

Bu eşitlikte;

$\Delta H_f^\ddagger$  : Geçiş konumu kompleksinin oluşum ısısı,

$\sum_R \Delta H_f$  : Reaktanların oluşum ısılarının toplamını göstermektedir.

Hız sabitleri, Geçiş Konumu Teorisinin temel eşitliği;

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (3.19)$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte;

$k_B$  : Boltzmann sabiti

$h$  : Planck sabiti

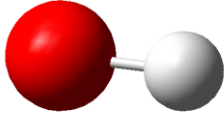
$T$  : Mutlak sıcaklık

$q^\ddagger, q_A, q_B$  : Geçiş konumu kompleksi ve reaktanlara ait olan partiyon fonksiyonlarıdır.

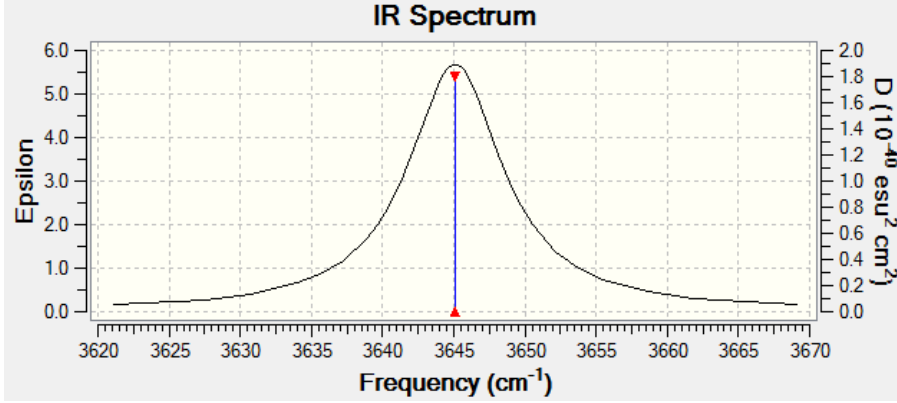
Her geçiş konumu kompleksi için AM1 ve PM3, ab initio Hartree-Fock HF/3-21G ve HF/6-31G\* ile DFT yöntemleri kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış ve optimum özellikleri saptanmıştır.

## 4. HESAPLAMALAR

### 4.1. OH RADİKALİ

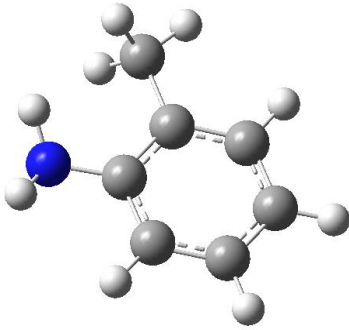


Şekil 4.1.1. OH radikalinin optimize geometrisi

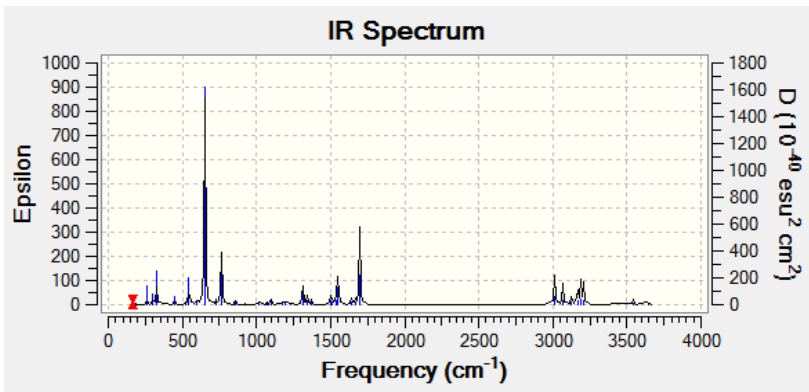


Şekil 4.1.2. OH radikalinin IR spektrumu

### 4.2. AT(o-toluidin, aminotoluen) MOLEKÜLÜ

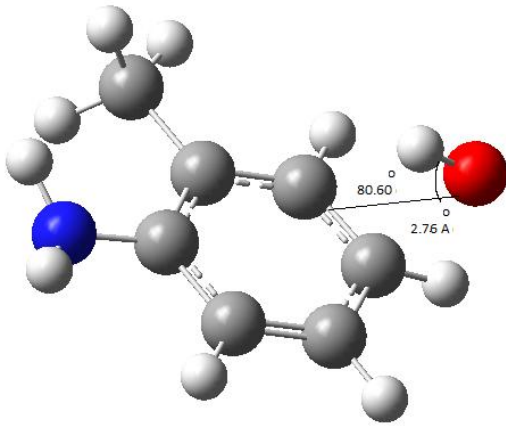


Şekil 4.2.1. AT molekülünün optimize geometrisi

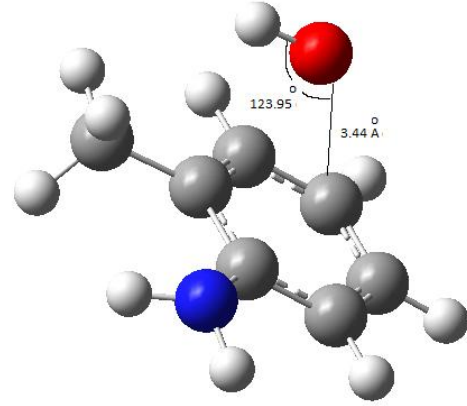


Şekil 4.2.2. AT molekülünün IR spektrumu

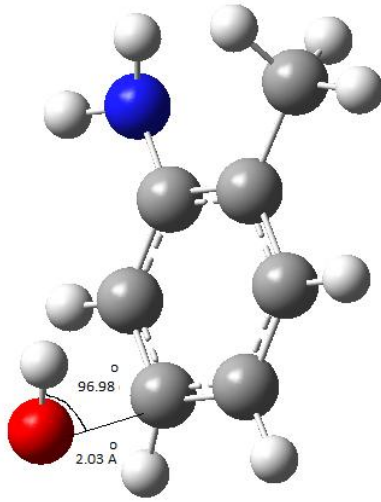
**4.2.2. ATo ,ATm, ATp, ATnm (AT molekülüne TS ile metil grubu yönünden orto, meta, para ve amino grubu yönünden orto yaklaşımı)**



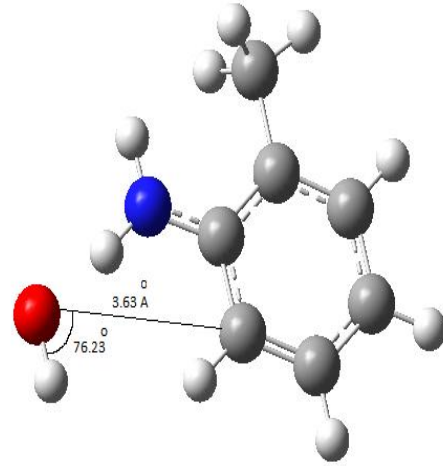
Şekil 4.2.1.a. ATo mol. optimize geometrisi



Şekil 4.2.1.b. ATm mol. optimize geometrisi



Şekil 4.2.1.d. ATp mol. optimize geometrisi



Şekil 4.2.1.c. ATnm mol. optimize geometrisi

Şekil 4.2.1.a,b,c ve d ye göre OH radikalinin dört olası geçiş konumu komplekslerinde C-O bağ uzunlukları hassas bir ölçüm olarak ele alınmıştır. Sırasıyla bağ uzunlukları ATo (2,76 Å<sup>0</sup>), ATm (3,44 Å<sup>0</sup>), ATp (2,03 Å<sup>0</sup>), ATnm (3,63 Å<sup>0</sup>) hesaplanmıştır. En uzun C-O bağı ATnm TS molekülüne aittir ve diğerlerine kıyasla daha geç meydana geldiği anlaşılır. Bu nedenle en muhtemel geçiş konumudur.

Çizelge 4.2.1: de  $E_a$  gaz fazı aktivasyon enerji düzeyleri herbir geçiş konumu kompleksi için DFT yönteminde en düşük değerde aynı anda k hız sabiti de buna karşılık en yüksek değerde seyretmektedir. Beş yöntemden enerjisi en düşük olan DFT yöntemi, olası en kararlı yöntemdir. Dört olası geçiş kompleksi kendi aralarında karşılaştırıldığında en düşük enerjili TS molekülü -7,404 kcal/mol ile ATnm dir. Bu gaz fazında en muhtemel geçiş konumlu yapı olduğunun göstergesidir.

$E_{a_{\text{ecosmo}}}$  sulu faz aktivasyon enerji düzeyleri DFT yönteminde en düşük seviyededir.  $0,623 \times 10^1$  kcal/mol ile ATp en düşük enerjili geçiş konumu kompleksidir. Bu da sulu fazda en muhtemel geçiş konumlu yapı olduğunun göstergesidir.

Çizelge 4.2.1: ATo, ATm, ATp, ATnm'ya ait k ve Enerji Değerleri

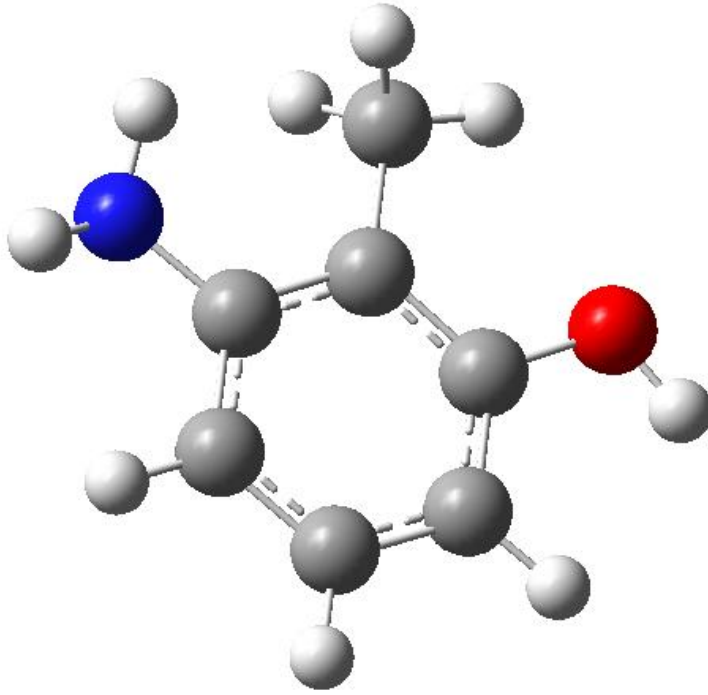
<b>ATo</b>	<b>Ea(kcal/mol)</b>	<b>k</b>	<b>Ea<sub>e</sub>(kcal/mol)</b>	<b>Ea<sub>ecosmo</sub>(kcal/mol)</b>
AM1	-0,466	$2,665 \times 10^7$	$3,040 \times 10^1$	$2,976 \times 10^1$
PM3	3,063	$1,038 \times 10^5$	$2,506 \times 10^1$	$2,433 \times 10^1$
HF3	7,719	8,247	$5,502 \times 10^1$	$5,681 \times 10^1$
HF6	$1,049 \times 10^1$	0,069	$6,157 \times 10^1$	$6,273 \times 10^1$
DFT	<b>-5,964</b>	<b><math>1,145 \times 10^{11}</math></b>	<b><math>5,263 \times 10^1</math></b>	<b><math>5,307 \times 10^1</math></b>

<b>ATm</b>	<b>Ea(kcal/mol)</b>	<b>k</b>	<b>Ea<sub>e</sub>(kcal/mol)</b>	<b>Ea<sub>ecosmo</sub>(kcal/mol)</b>
AM1	0,381	$5,109 \times 10^6$	$2,470 \times 10^1$	$2,485 \times 10^1$
PM3	3,424	$3,194 \times 10^4$	$2,784 \times 10^1$	$2,803 \times 10^1$
HF3	7,683	8,716	$4,765 \times 10^1$	$5,019 \times 10^1$
HF6	$1,056 \times 10^1$	0,075	$5,339 \times 10^1$	$5,507 \times 10^1$
DFT	<b>-1,797</b>	<b><math>3,738 \times 10^8</math></b>	<b><math>2,000 \times 10^1</math></b>	<b><math>2,111 \times 10^1</math></b>

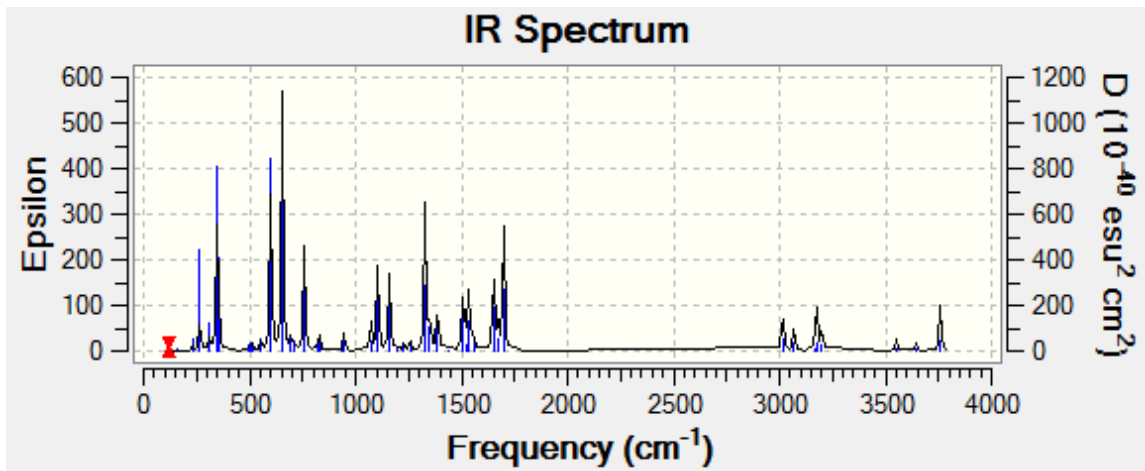
<b>ATp</b>	<b>Ea(kcal/mol)</b>	<b>k</b>	<b>Ea<sub>e</sub>(kcal/mol)</b>	<b>Ea<sub>ecosmo</sub>(kcal/mol)</b>
AM1	0,181	$4,989 \times 10^5$	$0,861 \times 10^1$	$1,271 \times 10^1$
PM3	2,969	$5,576 \times 10^4$	$0,597 \times 10^1$	$0,660 \times 10^1$
HF3	8,065	3,622	$1,507 \times 10^1$	$1,794 \times 10^1$
HF6	$1,060 \times 10^1$	0,057	$2,052 \times 10^1$	$2,273 \times 10^1$
DFT	<b>-3,480</b>	<b><math>1,568 \times 10^9</math></b>	<b><math>0,530 \times 10^1</math></b>	<b><math>0,623 \times 10^1</math></b>

<b>ATnm</b>	<b>Ea(kcal/mol)</b>	<b>k</b>	<b>Ea<sub>e</sub>(kcal/mol)</b>	<b>Ea<sub>ecosmo</sub>(kcal/mol)</b>
AM1	-1,671	$1,280 \times 10^8$	$1,930 \times 10^1$	$2,146 \times 10^1$
PM3	1,634	$2,729 \times 10^5$	$2,897 \times 10^1$	$2,770 \times 10^1$
HF3	5,833	$1,227 \times 10^2$	$3,438 \times 10^1$	$3,749 \times 10^1$
HF6	8,494	1,794	$4,239 \times 10^1$	$4,493 \times 10^1$
DFT	<b>-7,404</b>	<b><math>2,257 \times 10^{12}</math></b>	<b><math>1,732 \times 10^1</math></b>	<b><math>1,927 \times 10^1</math></b>

#### 4.3. OAT (3 hidroksi 2 metil anilin) MOLEKÜLÜ

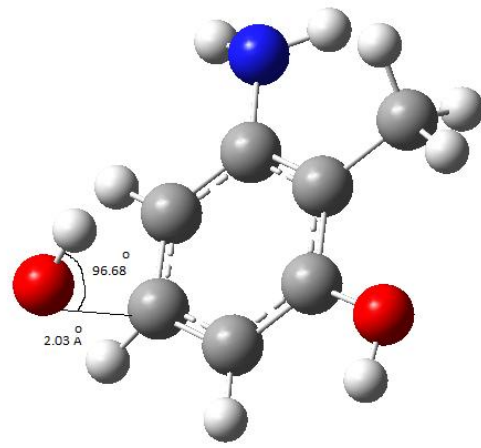
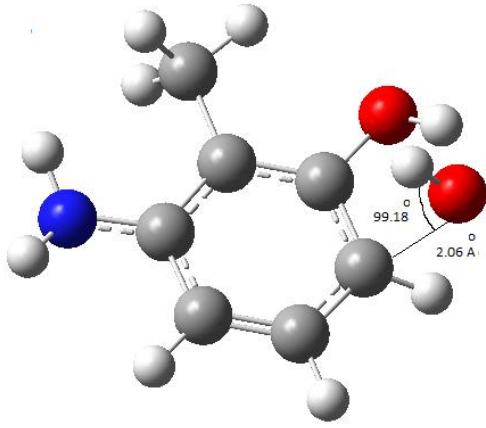


Şekil 4.3.1. OAT molekülünün optimize geometrisi

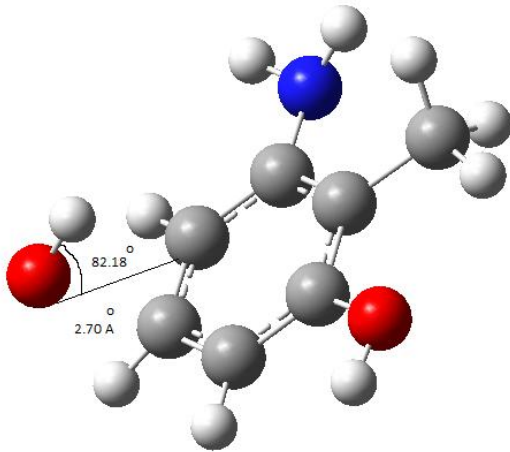


Şekil 4.3.2. OAT molekülünün IR spektrumu

**4.3.1. OATm, OATp,OATnm (OAT molekülüne TS ile metil grubu yönünden meta, para ve amino grubu yönünden orto yaklaşımı)**



Şekil 4.3.1.a. OATm mol. optimize geometrisi Şekil 4.3.1.b. OATp mol. optimize geometrisi



Şekil 4.3.1.c. OATnm mol. optimize geometrisi

Şekil 4.3.1.a,b ve c de gösterildiği gibi OH radikalinin üç olası geçiş konumu komplekslerinde C-O bağ uzunlukları ölçülmüştür. Sırasıyla bağ uzunlukları OATm (2,06 Å<sup>0</sup>), OATp (2,03 Å<sup>0</sup>), OATnm (2,70 Å<sup>0</sup>) olarak hesaplanmıştır. En uzun C-O bağı ATnm TS molekülüne aittir ve diğerlerine kıyasla daha geç meydana geldiği anlaşılır. Bu nedenle en muhtemel geçiş konumudur.



Çizelge 4.3.1: de  $E_a$  gaz fazı aktivasyon enerji düzeyleri herbir geçiş konumu kompleksi için DFT yönteminde en düşük değerde aynı anda k hız sabiti de buna karşılık en yüksek değerde seyretmektedir. Beş yöntemden enerjisi en düşük olan DFT yöntemi, olası en kararlı yöntemdir. Üç olası geçiş kompleksi kendi aralarında karşılaştırıldığında en düşük enerjili TS molekülü  $-1,321 \cdot 10^1$  kcal/mol ile OATm dir. Bu da en muhtemel geçiş konumudur.

$E_{a_{\text{ecosmo}}}$  sulu faz aktivasyon enerji düzeyleri DFT yönteminde en düşük seviyededir.  $0,183 \cdot 10^1$  kcal/mol ile OATm en düşük enerjili geçiş konumu kompleksidir. Bu da en muhtemel geçiş konumudur.

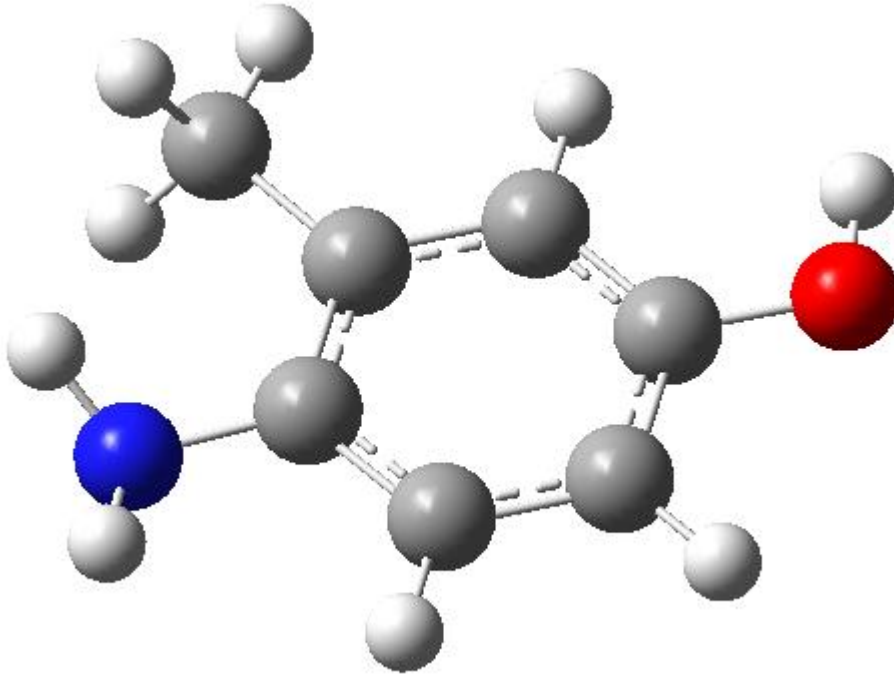
Çizelge 4.3.1: OATm, OATp, OATnm'ya ait k ve Enerji değerleri

OATm	$E_a(\text{kcal/mol})$	k	$E_{a_e}(\text{kcal/mol})$	$E_{a_{\text{ecosmo}}}(\text{kcal/mol})$
AM1	-1,657	$4,153 \cdot 10^6$	$0,202 \cdot 10^1$	$0,282 \cdot 10^1$
PM3	2,329	$3,107 \cdot 10^5$	$0,521 \cdot 10^1$	$0,595 \cdot 10^1$
HF3	6,264	$5,765 \cdot 10^1$	$1,142 \cdot 10^1$	$1,450 \cdot 10^1$
HF6	9,120	0,516	$1,676 \cdot 10^1$	$1,966 \cdot 10^1$
DFT	<b><math>-1,321 \cdot 10^1</math></b>	<b><math>6,028 \cdot 10^{15}</math></b>	<b>0,554</b>	<b><math>0,183 \cdot 10^1</math></b>

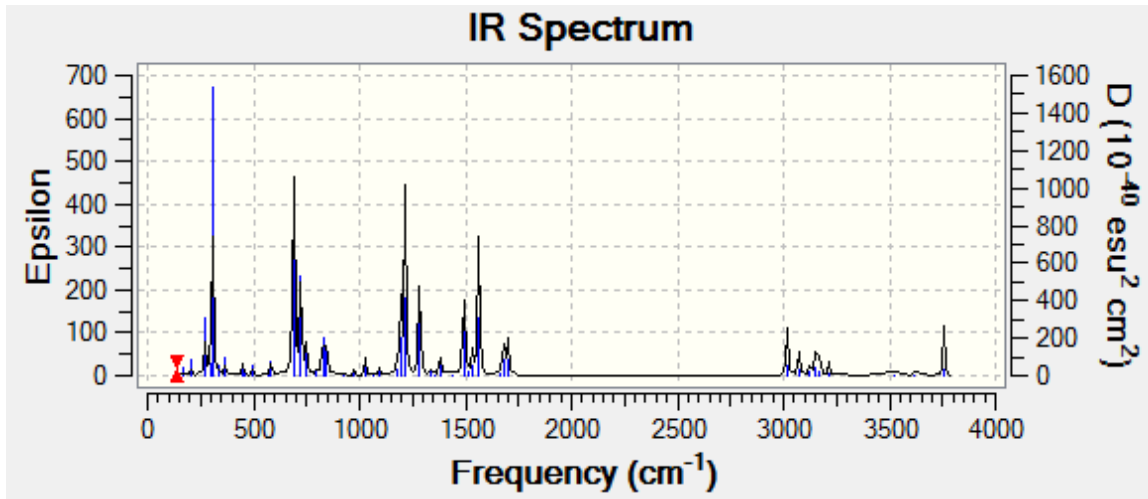
OATp	$E_a(\text{kcal/mol})$	k	$E_{a_e}(\text{kcal/mol})$	$E_{a_{\text{ecosmo}}}(\text{kcal/mol})$
AM1	0,337	$6,790 \cdot 10^6$	$1,137 \cdot 10^1$	$1,135 \cdot 10^1$
PM3	3,530	$4,239 \cdot 10^4$	$1,263 \cdot 10^1$	$1,256 \cdot 10^1$
HF3	9,901	0,208	$2,332 \cdot 10^1$	$2,590 \cdot 10^1$
HF6	$1,251 \cdot 10^1$	$2,684 \cdot 10^{-3}$	$2,961 \cdot 10^1$	$3,136 \cdot 10^1$
DFT	<b>-3,275</b>	<b><math>1,376 \cdot 10^9</math></b>	<b><math>1,124 \cdot 10^1</math></b>	<b><math>1,211 \cdot 10^1</math></b>

OATnm	$E_a(\text{kcal/mol})$	k	$E_{a_e}(\text{kcal/mol})$	$E_{a_{\text{ecosmo}}}(\text{kcal/mol})$
AM1	0,337	$6,805 \cdot 10^6$	$2,178 \cdot 10^2$	$2,165 \cdot 10^2$
PM3	2,922	$4,969 \cdot 10^4$	$1,848 \cdot 10^2$	$1,835 \cdot 10^2$
HF3	$1,055 \cdot 10^1$	0,070	$2,183 \cdot 10^2$	$2,196 \cdot 10^2$
HF6	$1,251 \cdot 10^1$	$2,687 \cdot 10^{-3}$	$2,137 \cdot 10^2$	$2,140 \cdot 10^2$
DFT	<b>-3,077</b>	<b><math>1,005 \cdot 10^9</math></b>	<b><math>1,859 \cdot 10^2</math></b>	<b><math>1,856 \cdot 10^2</math></b>

#### 4.4. MAT (4 hidroksi 2 metil anilin) MOLEKÜLÜ

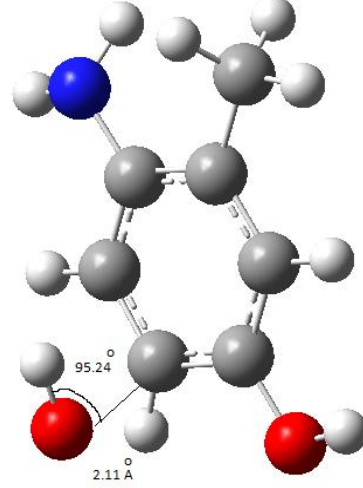
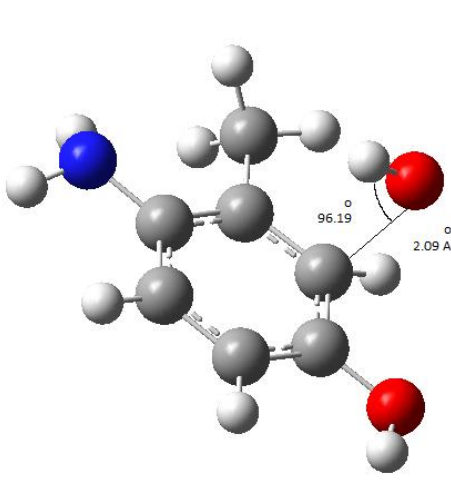


Şekil 4.4.1. MAT molekülünün optimize geometrisi



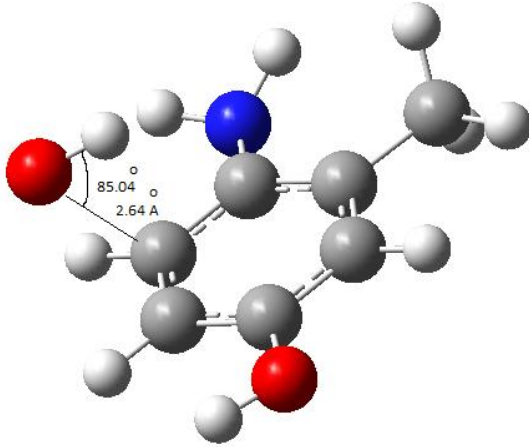
Şekil 4.4.2. MAT molekülünün IR spektrumu

**4.4.1. MATo, MATp, MATnm (MAT molekülüne TS ile metil grubu yönünden orta, para ve amino grubu yönünden orto yaklaşımı)**



Şekil 4.4.1.a. MATo mol. Opt. geometrisi

Şekil 4.4.1.b. MATp mol. optimize geometrisi



Şekil 4.4.1.c. MATnm mol. optimize geometrisi

Şekil 4.4.1.a,b ve c de gösterilen OH radikalinin üç olası geçiş durumu komplekslerinde C-O bağ uzunlukları ölçülmüştür. Sırasıyla bağ uzunlukları MATo (2,09 A<sup>0</sup>), MATp (2,11 A<sup>0</sup>), MATnm (2,64 A<sup>0</sup>) hesaplanmıştır. En uzun C-O bağı ATnm TS molekülüne aittir ve diğerlerine kıyasla daha geç meydana geldiği anlaşılır. Bu nedenle en olası geçiş konumudur.

Çizelge 4.4.1: e göre  $E_a$  gaz fazı aktivasyon enerji düzeyleri herbir geçiş konumu kompleksi için DFT yönteminde en düşük değerde aynı anda k hız sabiti de buna karşılık en yüksek değerde seyretmektedir. Beş yöntemden enerjisi en düşük olan DFT yöntemi, olası en kararlı yöntemdir. Dört olası geçiş kompleksi kendi aralarında karşılaştırıldığında en düşük enerjili TS molekülü -5,131 kcal/mol ile MATnm dir. Bu da gaz fazı için en muhtemel geçiş konumudur. En hızlı gerçekleşen  $2,386 \cdot 10^{10}$  en büyük k değerine sahip MATo geçiş konumudur.

$E_{a_{\text{ecosmo}}}$  sulu faz aktivasyon enerji düzeyleri DFT yönteminde en düşük seviyededir.  $0,673 \cdot 10^1$  kcal/mol ile ATnm en düşük enerjili geçiş konumu kompleksidir. Su fazı için en olası geçiş konumudur.

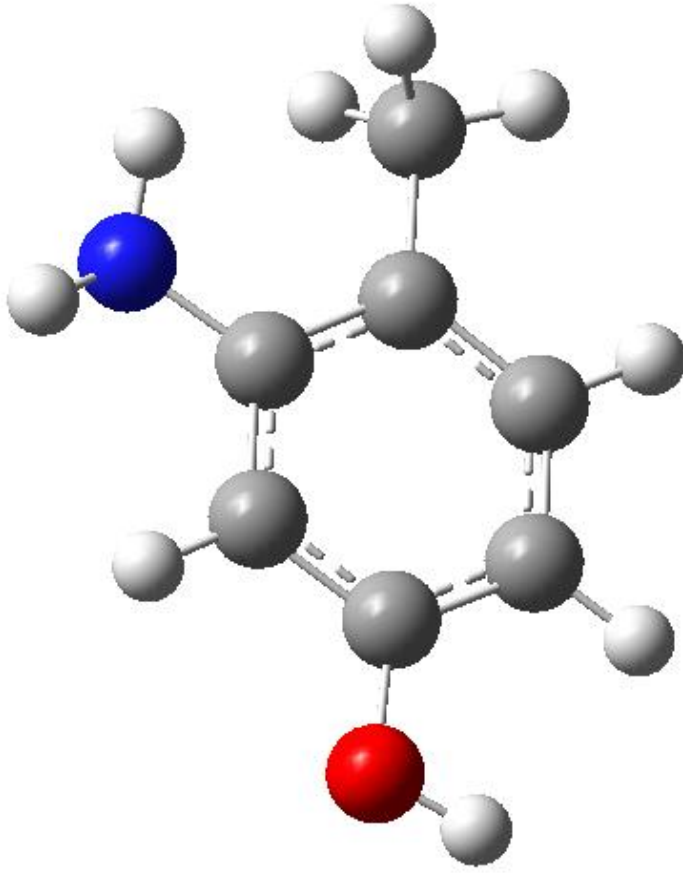
Çizelge 4.4.1: MATo, MATp, MATnm'ya ait k ve Enerji değerleri

<b>MATo</b>	<b>Ea(kcal/mol)</b>	<b>k</b>	<b>Ea<sub>e</sub>(kcal/mol)</b>	<b>Ea<sub>ecosmo</sub>(kcal/mol)</b>
AM1	-0,484	$1,356 \cdot 10^7$	$1,324 \cdot 10^1$	$1,254 \cdot 10^1$
PM3	1,278	$4,380 \cdot 10^5$	$1,211 \cdot 10^1$	$1,159 \cdot 10^1$
HF3	7,694	2,117	$3,252 \cdot 10^1$	$3,408 \cdot 10^1$
HF6	$1,052 \cdot 10^1$	0,073	$3,901 \cdot 10^1$	$3,886 \cdot 10^1$
DFT	<b>-4,953</b>	<b><math>2,386 \cdot 10^{10}</math></b>	<b><math>1,662 \cdot 10^1</math></b>	<b><math>1,647 \cdot 10^1</math></b>

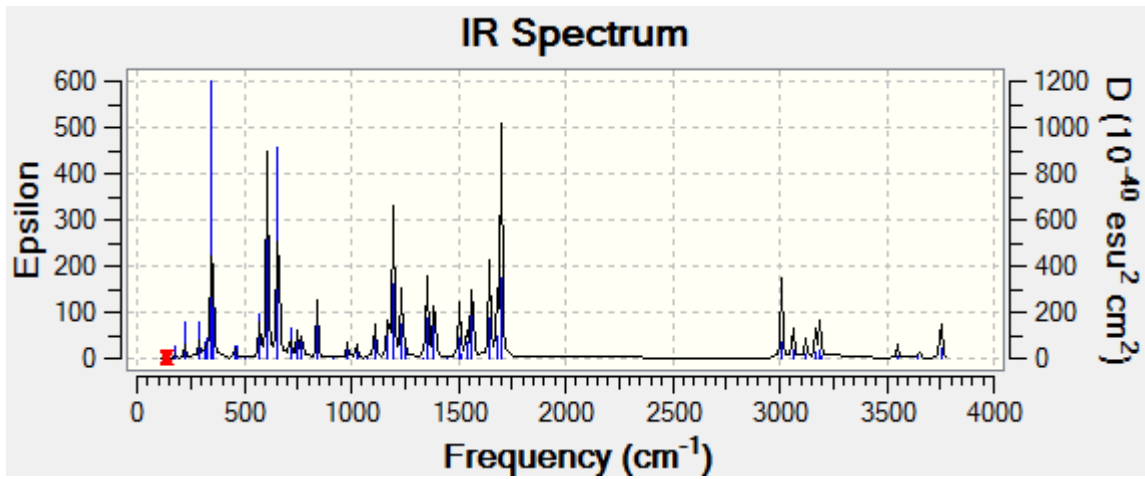
<b>MATp</b>	<b>Ea(kcal/mol)</b>	<b>k</b>	<b>Ea<sub>e</sub>(kcal/mol)</b>	<b>Ea<sub>ecosmo</sub>(kcal/mol)</b>
AM1	-0,924	$3,364 \cdot 10^7$	$1,563 \cdot 10^2$	$1,548 \cdot 10^2$
PM3	2,712	$8,244 \cdot 10^4$	$1,354 \cdot 10^2$	$1,338 \cdot 10^2$
HF3	5,004	$1,234 \cdot 10^2$	$1,654 \cdot 10^2$	$1,661 \cdot 10^2$
HF6	$1,011 \cdot 10^1$	0,167	$1,630 \cdot 10^2$	$1,633 \cdot 10^2$
DFT	<b>-4,976</b>	<b><math>1,905 \cdot 10^{10}</math></b>	<b><math>1,327 \cdot 10^2</math></b>	<b><math>1,324 \cdot 10^2</math></b>

<b>MATnm</b>	<b>Ea(kcal/mol)</b>	<b>k</b>	<b>Ea<sub>e</sub>(kcal/mol)</b>	<b>Ea<sub>ecosmo</sub>(kcal/mol)</b>
AM1	0,808	$1,742 \cdot 10^6$	$0,799 \cdot 10^1$	$0,864 \cdot 10^1$
PM3	2,200	$2,607 \cdot 10^5$	$0,986 \cdot 10^1$	$1,039 \cdot 10^1$
HF3	5,522	$6,091 \cdot 10$	$1,597 \cdot 10^1$	$1,921 \cdot 10^1$
HF6	9,463	0,401	$2,257 \cdot 10^1$	$2,499 \cdot 10^1$
DFT	<b>-5,131</b>	<b><math>9,504 \cdot 10^4</math></b>	<b><math>0,546 \cdot 10^1</math></b>	<b><math>0,673 \cdot 10^1</math></b>

#### 4.5. PAT ( 5 hidroksi 2 metil anilin ) MOLEKÜLÜ

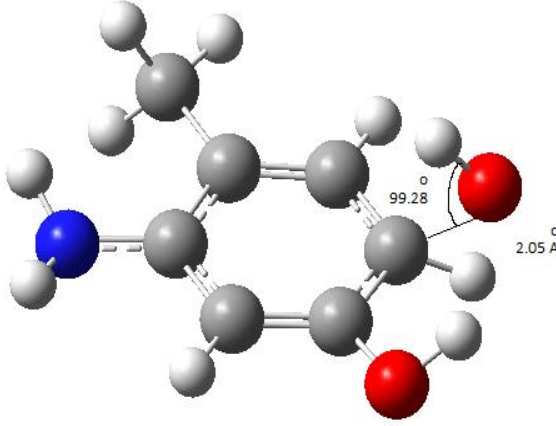


Şekil 4.5.1. PAT molekülünün optimize geometrisi

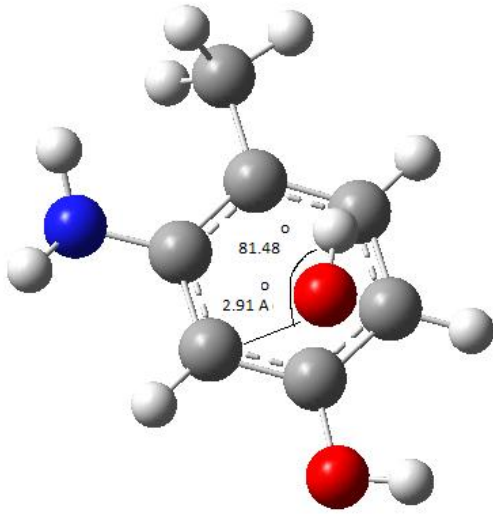


Şekil 4.5.2. PAT molekülünün IR spektrumu

#### 4.5.1. PATm, PATnm (PAT molekülüne TS ile metil grubu yönünden meta ve amino grubu yönünden orto yaklaşımı)



Şekil 4.5.1.a. PATm molekülünün optimize geometrisi



Şekil 4.5.1.b. PATnm molekülünün optimize geometrisi

Şekil 4.5.1.a ve b de OH radikalının iki olası geçiş durumu komplekslerinde C-O bağ uzunlukları sırasıyla bağ uzunlukları PATm ( $2,05 \text{ \AA}^0$ ), PATnm ( $2,91 \text{ \AA}^0$ ) olarak hesaplanmıştır. En uzun C-O bağı ATnm TS molekülüne aittir ve diğerine kıyasla daha geç meydana geldiği anlaşılır. Bu nedenle en muhtemel geçiş konumudur.

Çizelge 4.5.1: de  $E_a$  gaz fazı aktivasyon enerji düzeyleri herbir geçiş konumu kompleksi için DFT yönteminde en düşük değerde aynı anda k hız sabiti de buna karşılık en yüksek değerde seyretmektedir. Beş yöntemden enerjisi en düşük olan DFT yöntemi, olası en kararlı yöntemdir. İki olası geçiş kompleksi kendi aralarında karşılaştırıldığında en düşük enerjili TS molekülü  $-1,293 \times 10^1$  kcal/mol ile PATm dir. Bu da gaz fazı için en muhtemel geçiş durumlu yapıdır.

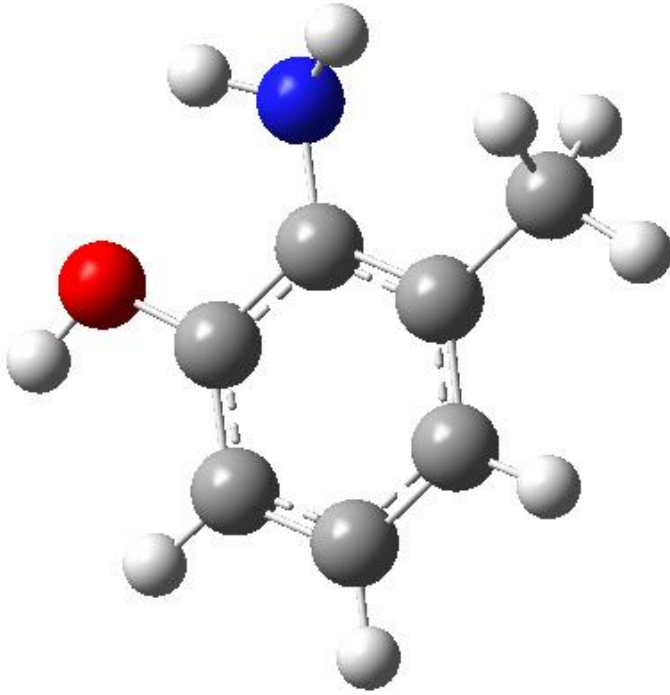
$E_{a_{\text{ecosmo}}}$  sulu faz aktivasyon enerji düzeyleri DFT yönteminde  $0,763 \times 10^1$  kcal/mol ile PATnm en düşük enerjili geçiş konumu kompleksidir. Bu da su fazı için en muhtemel geçiş konumudur.

Çizelge 4.5.1: PATm, PATnm'ya ait k ve Enerji değerleri

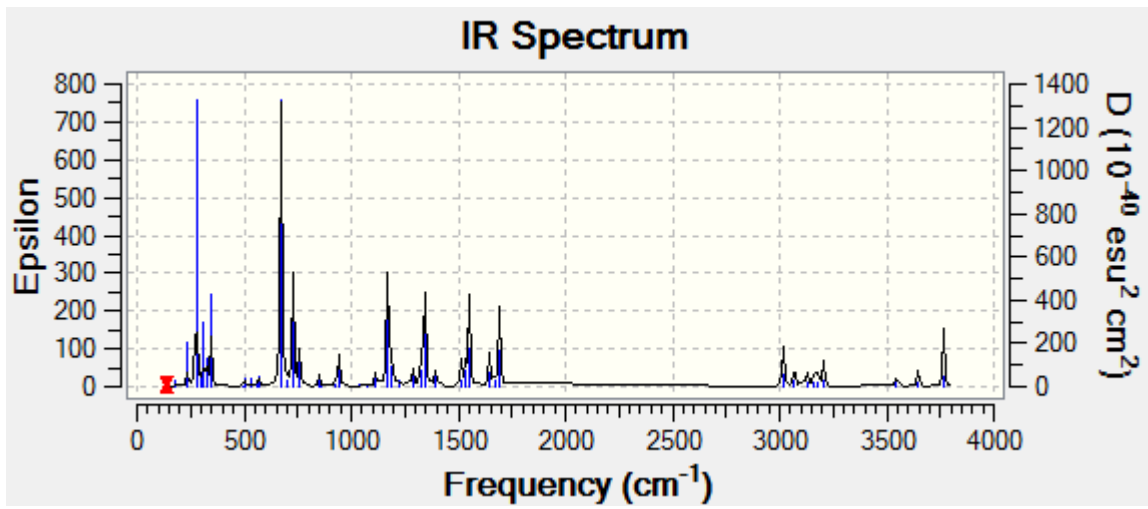
<b>PATm</b>	<b>Ea(kcal/mol)</b>	<b>k</b>	<b>Ea<sub>e</sub>(kcal/mol)</b>	<b>Ea<sub>ecosmo</sub>(kcal/mol)</b>
AM1	-1,524	5,836	$0,889 \times 10^1$	$0,889 \times 10^1$
PM3	1,182	$6,900 \times 10^5$	$0,694 \times 10^1$	$0,674 \times 10^1$
HF3	6,835	$3,081 \times 10^1$	$1,767 \times 10^1$	$2,021 \times 10^1$
HF6	9,095	0,612	$2,344 \times 10^1$	$2,501 \times 10^1$
<b>DFT</b>	<b><math>-1,293 \times 10^1</math></b>	<b><math>4,015 \times 10^{15}</math></b>	<b><math>0,737 \times 10^1</math></b>	<b><math>0,767 \times 10^1</math></b>

<b>PATnm</b>	<b>Ea(kcal/mol)</b>	<b>k</b>	<b>Ea<sub>e</sub>(kcal/mol)</b>	<b>Ea<sub>ecosmo</sub>(kcal/mol)</b>
<b>AM1</b>	-2,015	$2,246 \times 10^8$	$1,004 \times 10^1$	$0,962 \times 10^1$
<b>PM3</b>	2,304	$2,116 \times 10^5$	$1,182 \times 10^1$	$1,132 \times 10^1$
<b>HF3</b>	8,631	1,438	$1,186 \times 10^1$	$2,078 \times 10^1$
<b>HF6</b>	$1,016 \times 10^1$	0,117	$2,490 \times 10^1$	$2,634 \times 10^1$
<b>DFT</b>	<b>-4,049</b>	<b><math>1,139 \times 10^{10}</math></b>	<b><math>0,731 \times 10^1</math></b>	<b><math>0,763 \times 10^1</math></b>

#### 4.6. NMAT (2 hidroksi 6 metil anilin) MOLEKÜLÜ



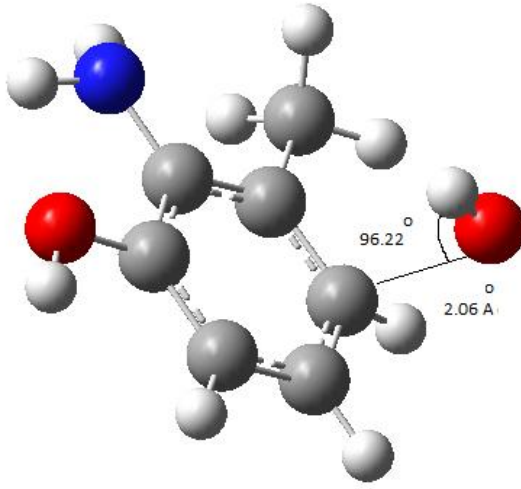
Şekil 4.6.1. NMAT molekülünün optimize geometrisi



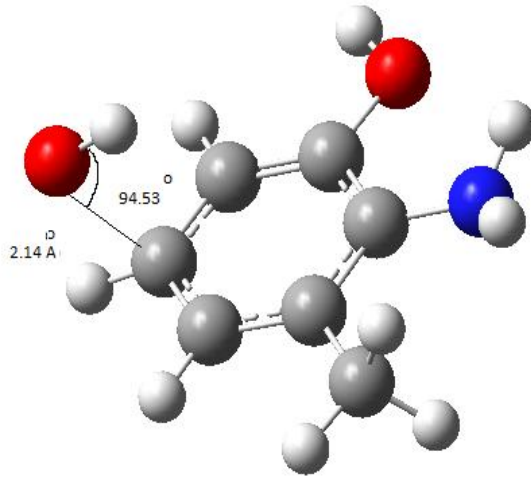
Şekil4.6.2. NMAT molekülünün IR spektrumu



#### 4.6.1. NMATo, NMATm, (NMAT molekülüne TS ile metil grubu yönünden orta ve meta yaklaşımı)



Şekil 4.6.1.a. NMATo molekülünün optimize geometrisi



Şekil 4.6.1.b. NMATm molekülünün optimize geometrisi

Şekil 4.6.1.a ve b de OH radikalinin iki olası geçiş durumu komplekslerinde C-O bağ uzunlukları hassas bir ölçüm olarak ele alınmıştır. Sırasıyla bağ uzunlukları NMATo (2,06 Å<sup>0</sup>), NMATm (2,14 Å<sup>0</sup>) hesaplanmıştır. En uzun C-O bağı NMATm TS molekülüne aittir ve diğerine kıyasla daha geç meydana geldiği anlaşılır. Bu nedenle en muhtemel geçiş konumudur.

Çizelge 4.6.1: de gösterildiği gibi  $E_a$  gaz fazı aktivasyon enerji düzeyleri herbir geçiş konumu kompleksi için DFT yönteminde en düşük değerde aynı anda  $k$  hız sabiti de buna karşılık en yüksek değerde seyretmektedir. Beş yöntemden enerjisi en düşük olan DFT yöntemi, olası en kararlı yöntemdir. İki olası geçiş kompleksi kendi aralarında karşılaştırıldığında en düşük enerjili TS molekülü  $-6.359$  kcal/mol ile NMATm dir. Bu da gaz fazı için en muhtemel geçiş konumudur.

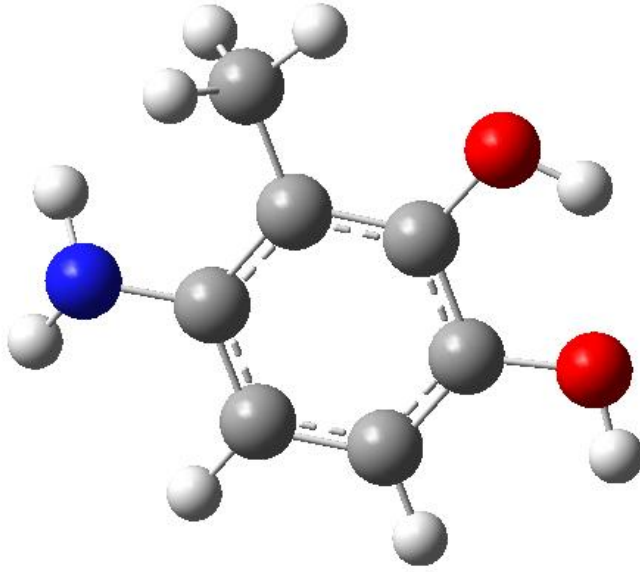
$E_{a_{\text{ecosmo}}}$  sulu faz aktivasyon enerji düzeyleri DFT yönteminde  $0.210 \cdot 10^1$  kcal/mol ile NMATo en düşük enerjili geçiş konumu kompleksidir. Bu da su fazı için en muhtemel geçiş konumudur.

Çizelge 4.6.1: NMATo, NMATm, NMATp'ya ait  $k$  ve  $E_a$  değerleri

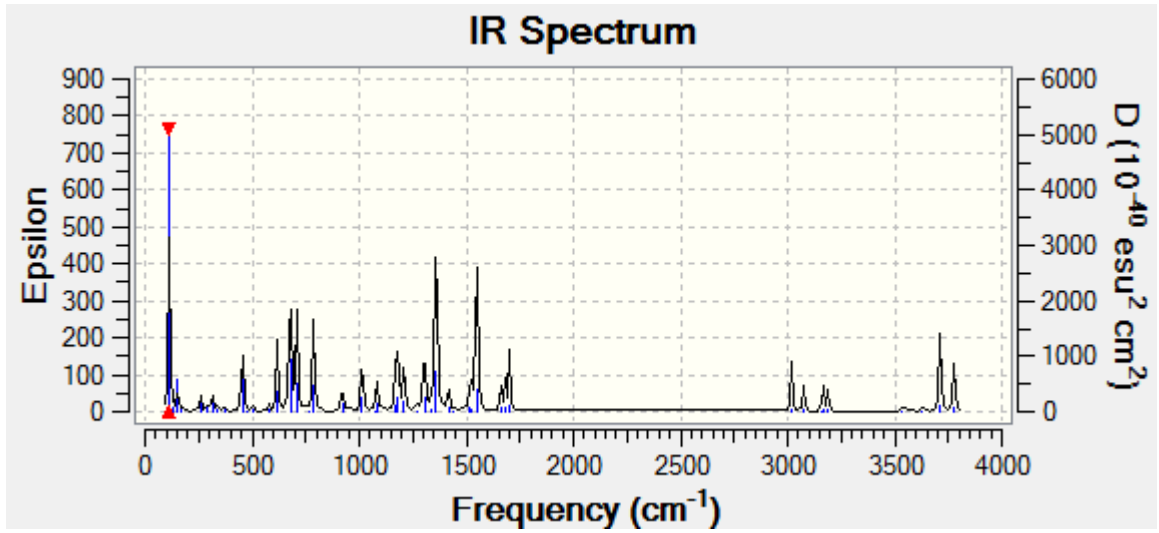
NMATo	$E_a(\text{kcal/mol})$	$k$	$E_{a_e}(\text{kcal/mol})$	$E_{a_{\text{ecosmo}}}(\text{kcal/mol})$
AM1	-0,605	$2,707 \times 10^7$	$0,426 \times 10^1$	$0,731 \times 10^1$
PM3	2,619	$1,171 \times 10^5$	$0,705 \times 10^1$	$0,702 \times 10^1$
HF3	-2,222	$1,075 \times 10^9$	$1,111 \times 10^1$	$1,298 \times 10^1$
HF6	$1,059 \times 10^1$	0,072	$1,698 \times 10^1$	$1,840 \times 10^1$
DFT	<b>-5,402</b>	<b><math>5,070 \times 10^{10}</math></b>	<b><math>0,167 \times 10^1</math></b>	<b><math>0,210 \times 10^1</math></b>

NMATm	$E_a(\text{kcal/mol})$	$K$	$E_{a_e}(\text{kcal/mol})$	$E_{a_{\text{ecosmo}}}(\text{kcal/mol})$
AM1	-1,698	$1,954 \times 10^8$	$0,392 \times 10^1$	$0,413 \times 10^1$
PM3	2,475	$1,744 \times 10^5$	$0,661 \times 10^1$	$0,665 \times 10^1$
HF3	7,262	$1,165 \times 10^1$	$1,663 \times 10^1$	$1,867 \times 10^1$
HF6	$1,015 \times 10^1$	0,110	$2,218 \times 10^1$	$2,365 \times 10^1$
DFT	<b>-6,359</b>	<b><math>2,505 \times 10^{11}</math></b>	<b><math>0,540 \times 10^1</math></b>	<b><math>0,607 \times 10^1</math></b>

#### 4.7. OMAT(3,4 dihidroksi 2 metil anilin ) MOLEKÜLÜ

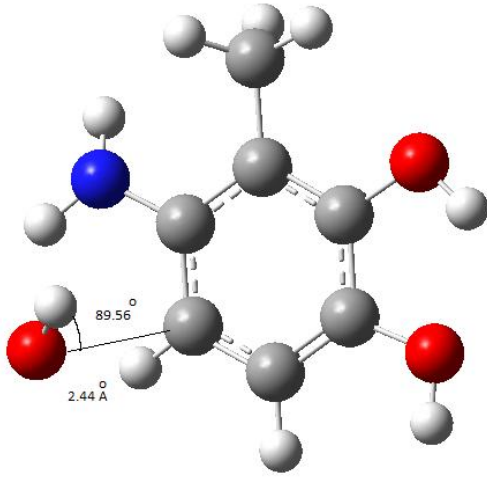


Şekil 4.7.1. OMAT molekülünün optimize geometrisi



Şekil 4.7.2. OAT molekülünün IR spektrumu

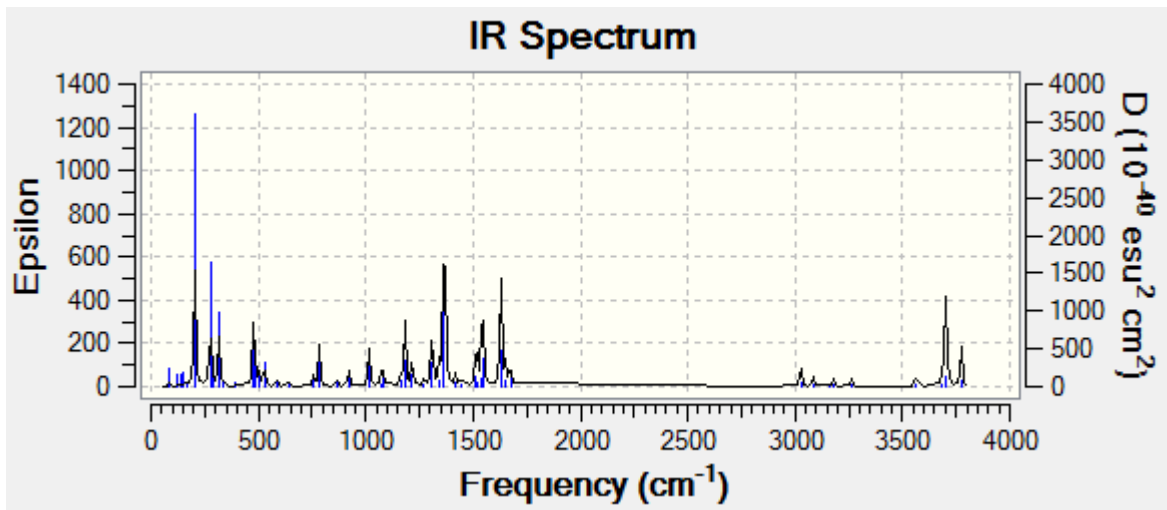
#### 4.7.1. OMATnm(OMAT molekülüne TS ile amino grubu yönünden orto yaklaşımı)



Şekil 4.7.1.a. OMATnm molekülünün optimize geometrisi

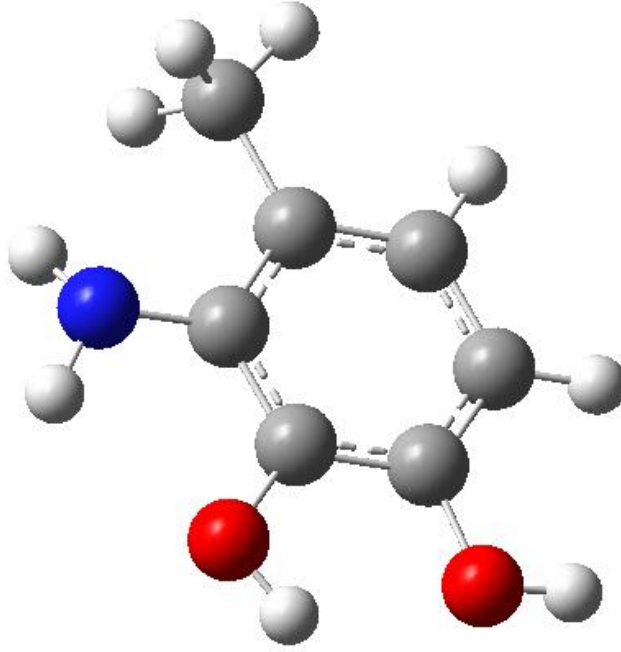
Çizelge 4.7.1. OMATnm'ya ait k ve Enerji değerleri

OMATnm	Ea(kcal/mol)	k	Ea <sub>e</sub> (kcal/mol)	Ea <sub>ecosmo</sub> (kcal/mol)
AM1	1,275	5,385x10 <sup>5</sup>	0,237x10 <sup>1</sup>	0,369x10 <sup>1</sup>
PM3	1,777	5,084x10 <sup>5</sup>	0,557x10 <sup>1</sup>	0,595x10 <sup>1</sup>
HF3	-4,225	1,019x10 <sup>11</sup>	1,017x10 <sup>1</sup>	1,320x10 <sup>1</sup>
HF6	-5,894	3,206x10 <sup>11</sup>	1,664x10 <sup>1</sup>	1,902x10 <sup>1</sup>
DFT	<b>-7,948</b>	<b>1,906x10<sup>12</sup></b>	<b>0.644</b>	<b>0,221x10<sup>1</sup></b>

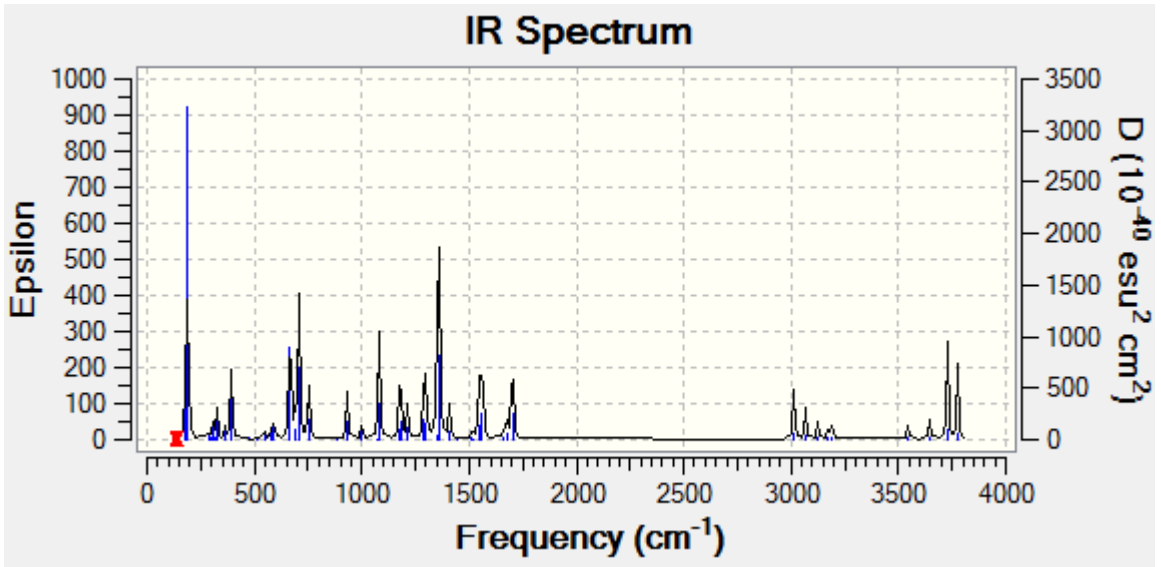


Şekil 4.7.1.2. OMATnm molekülünün molekülünün IR spektrumu

#### 4.8. PNMAT(2, 3 dihidroksi 6 metil anilin) MOLEKÜLÜ

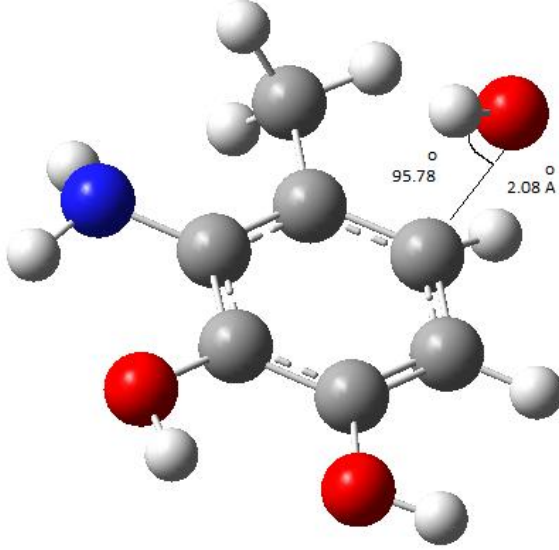


Şekil 4.8.1. PNMAT molekülünün optimize geometrisi

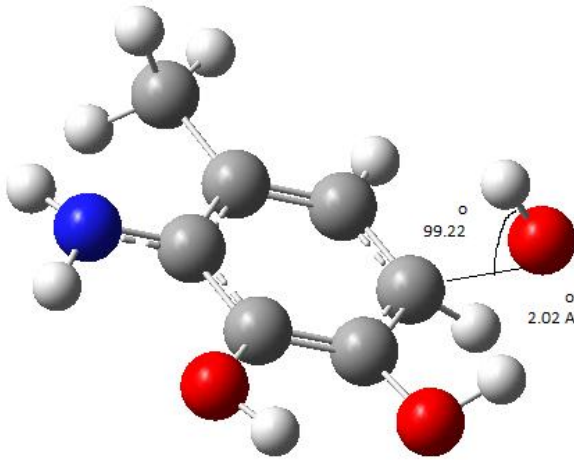


Şekil 4.8.2. PNMAT molekülünün IR spektrumu

#### 4.8.1. PNMATo, PNMATm (PNMAT molekülüne TS ile metil grubu yönünden orto ve meta yaklaşımı)



Şekil 4.8.1.a.PNMATo molekülünün optimize geometrisi



Şekil 4.8.1.b.PNMATm molekülünün optimize geometrisi

Şekil 4.8.1.a ve b de OH radikalinin iki olası geçiş durumu komplekslerinde C-O bağ uzunlukları hesaplanmıştır. Sırasıyla bağ uzunlukları PNMATo ( $2,08 \text{ \AA}$ ), PNMATm ( $2,02 \text{ \AA}$ ) hesaplanmıştır. En uzun C-O bağı PNMATo TS molekülüne aittir ve diğerlerine kıyasla daha geç meydana geldiği anlaşılır. Bu nedenle en muhtemel geçiş konumudur.

Çizelge 4.8.1: de gösterildiği gibi  $E_a$  gaz fazı aktivasyon enerji düzeyleri herbir geçiş konumu kompleksi için DFT yönteminde en düşük değerde aynı anda k hız sabiti de buna karşılık en yüksek değerde seyretmektedir. Beş yöntemden enerjisi en düşük olan DFT yöntemi, olası en kararlı yöntemdir. İki olası geçiş kompleksi kendi aralarında karşılaştırıldığında en düşük enerjili TS molekülü  $-1.407.10^1$  kcal/mol ile PNMATm dir. Bu da gaz fazı için en muhtemel geçiş konumudur.

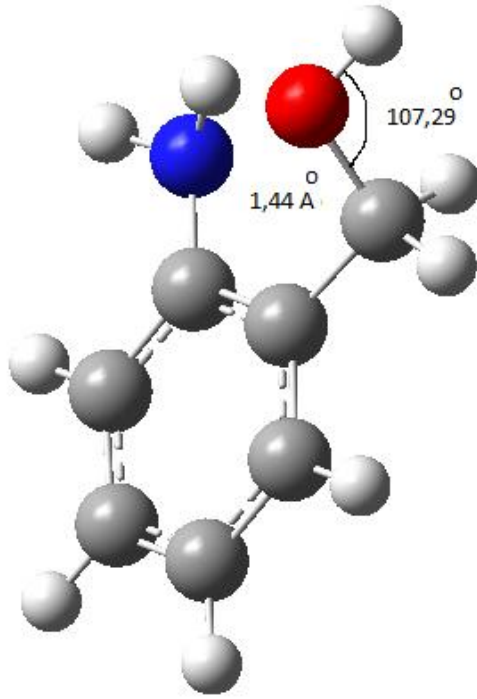
$E_{a_{\text{ecosmo}}}$  sulu faz aktivasyon enerji düzeyleri DFT yönteminde  $1.135.10^1$  kcal/mol ile PNMATm en düşük enerjili geçiş konumu kompleksidir. Bu da su fazı için en muhtemel geçiş konumudur.

Çizelge 4.8.1: PNMATo ve PNMATm'ya ait k ve Enerji değerleri

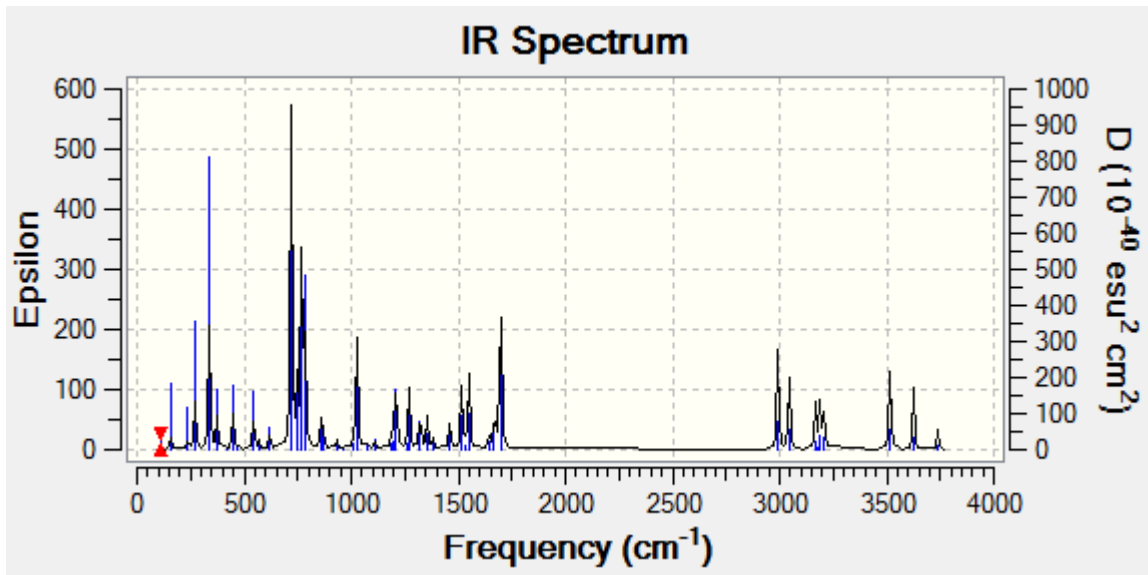
PNMATo	$E_a(\text{kcal/mol})$	k	$E_a_e(\text{kcal/mol})$	$E_{a_{\text{ecosmo}}}(\text{kcal/mol})$
AM1	-1.033	$5.093.10^7$	$4.522.10^1$	$4.478.10^1$
PM3	2.376	$1.339.10^5$	$4.033.10^1$	$3.985.10^1$
HF3	7.974	4.030	$6.711.10^1$	$6.884.10^1$
HF6	$1.065.10^1$	0.068	$7.284.10^1$	$7.403.10^1$
DFT	<b>-5.753</b>	<b><math>9.617.10^{10}</math></b>	<b><math>5.146.10^1</math></b>	<b><math>5.167.10^1</math></b>

PNMATm	$E_a(\text{kcal/mol})$	k	$E_a_e(\text{kcal/mol})$	$E_{a_{\text{ecosmo}}}(\text{kcal/mol})$
AM1	-2.474	$4.907.10^8$	$1.103.10^1$	$1.064.10^1$
PM3	1.435	$7.012.10^5$	$1.418.10^1$	$1.366.10^1$
HF6	7.574	5.463	$3.054.10^1$	$3.114.10^1$
DFT	<b><math>-1.407.10^1</math></b>	<b><math>1.923.10^6</math></b>	<b><math>1.147.10^1</math></b>	<b><math>1.135.10^1</math></b>

#### 4.9. COHAT ((2-aminofenil)metanol) MOLEKÜLÜ



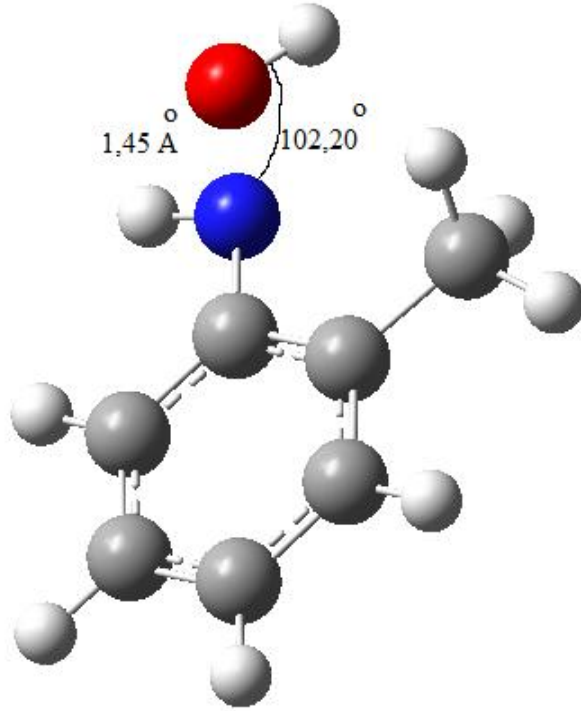
Şekil 4.9.1. COHAT molekülünün optimize geometrisi



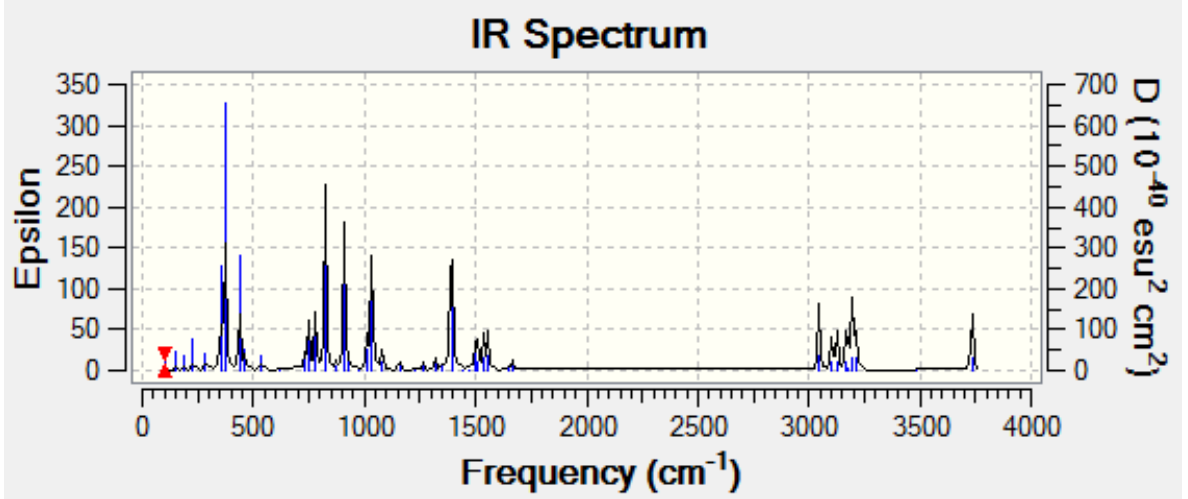
Şekil 4.9.2. COHAT molekülünün IR spektrumu



#### 4.10. NOHAT(N-hidroksi-2 metil anilin) MOLEKÜLÜ



Şekil 4.10.1. NOHAT molekülünün optimize geometrisi



Şekil 4.10.2. NOHAT molekülünün IR

Çizelge 4.a: Mullikan Yükleri

AT	ATo	ATm	ATp
1 C -0,058905	1 C -0,054734	1 C -0,049408	
2 C -0,017273	2 C 0,033595	2 C -0,004132	1 C -0,017508
3 C -0,014456	3 C 0,055453	3 C -0,003458	2 C 0,054094
4 C -0,082847	4 C -0,035039	4 C -0,033418	3 C 0,047304
5 C 0,164945	5 C 0,158837	5 C 0,141565	4 C -0,074446
6 C 0,240345	6 C 0,258965	6 C 0,293753	5 C 0,161261
11 C -0,079158	11 C -0,068813	11 C -0,084916	6 C 0,244176
<b>15 N -0,152651</b>	<b>15 N -0,128493</b>	<b>15 N -0,145308</b>	11 C -0,060090
	<b>18 O -0,219771</b>	<b>18 O -0,114680</b>	<b>15 N -0,145132</b>
			<b>18 O -0,209659</b>
ATnm	OAT	OATm	OATp
1 C -0,036225	1 C -0,065058	1 C -0,041501	1 C -0,025466
2 C -0,004467	2 C -0,020646	2 C -0,001536	2 C 0,048628
3 C 0,003426	3 C -0,093502	3 C 0,044433	3 C -0,038771
4 C -0,071679	4 C 0,280951	4 C 0,302678	4 C 0,287783
5 C 0,164239	5 C 0,121565	5 C 0,110606	5 C 0,116551
6 C 0,309211	6 C 0,236274	6 C 0,271282	6 C 0,241193
11 C -0,063830	10 C -0,062126	10 C -0,055300	10 C -0,040231
<b>15 N -0,068889</b>	<b>14 N -0,151131</b>	<b>14 N -0,118889</b>	<b>14 N -0,144576</b>
<b>18 O -0,231787</b>	<b>17 O -0,246327</b>	<b>17 O -0,226425</b>	<b>17 O -0,240401</b>
		<b>19 O -0,285348</b>	<b>19 O -0,204711</b>
OAT nm	MAT	MATo	MATp
1 C -0,014915	1 C -0,059936	1 C -0,046432	1 C -0,046273
2 C 0,049709	2 C -0,036510	2 C -0,089260	2 C 0,023705
3 C -0,043183	3 C 0,357891	3 C 0,393135	3 C 0,414519
4 C 0,287793	4 C -0,167363	4 C -0,039905	4 C -0,160394
5 C 0,118896	5 C 0,166099	5 C 0,168292	5 C 0,164041
6 C 0,239677	6 C 0,227359	6 C 0,234197	6 C 0,234398
10 C -0,041225	<b>10 O -0,253210</b>	<b>10 O -0,216734</b>	<b>10 O -0,216065</b>
<b>14 N -0,145082</b>	<b>12 N -0,160178</b>	<b>12 N -0,151373</b>	<b>12 N -0,149771</b>
<b>17 O -0,240589</b>	15 C -0,074152	15 C -0,049042	15 C -0,057486
<b>19 O -0,211082</b>		<b>19 O -0,202878</b>	<b>19 O -0,206673</b>
MATnm	PAT	PATo	PATm
1 C -0,021785	1 C -0,092440	1 C -0,006546	1 C -0,096062
2 C -0,059584	2 C 0,347388	2 C 0,273715	2 C 0,375465
3 C 0,349741	3 C -0,094490	3 C -0,040024	3 C 0,043928
4 C -0,105515	4 C -0,087700	4 C 0,020275	4 C -0,074092
5 C 0,160268	5 C 0,164672	5 C 0,017091	5 C 0,170365
6 C 0,231678	6 C 0,246354	6 C 0,310297	6 C 0,278477
<b>10 O -0,243592</b>	10 C -0,086504	10 C -0,005234	10 C -0,067938
<b>12 N -0,150491</b>	<b>14 N -0,152124</b>	<b>14 N -0,221558</b>	<b>14 N -0,119865</b>
15 C -0,063696	<b>17 O -0,245155</b>	<b>17 O -0,252320</b>	<b>17 O -0,224289</b>
<b>19 O -0,097024</b>		<b>19 O -0,095696</b>	<b>19 O -0,285990</b>

Çizelge 4.a: (Devam)

<b>PATnm</b>	<b>NMAT</b>	<b>NMATo</b>	<b>NMATm</b>
1 C -0,054078	1 C 0,317317	1 C 0,318495	1 C 0,319531
2 C 0,368922	2 C -0,089035	2 C -0,080967	2 C -0,047194
3 C -0,078801	3 C -0,020420	3 C 0,037007	3 C 0,050884
4 C -0,095203	4 C -0,086928	4 C -0,009248	4 C -0,039923
5 C 0,156818	5 C 0,152925	5 C 0,163449	5 C 0,149534
6 C 0,248928	6 C 0,206072	6 C 0,215111	6 C 0,227180
10 C -0,074263	10 C -0,076104	10 C -0,050241	10 C -0,066739
<b>14 N -0,144674</b>	<b>14 O -0,262806</b>	<b>14 O -0,239830</b>	<b>14 O -0,256092</b>
<b>17 O -0,229721</b>	<b>16 N -0,141021</b>	<b>16 N -0,133101</b>	<b>16 N -0,114022</b>
<b>19 O -0,097927</b>		<b>19 O -0,220675</b>	<b>19 O -0,223159</b>
<b>OMAT</b>	<b>OMATnm</b>	<b>PNMAT</b>	<b>PNMATo</b>
1 C 0,302573	1 C 0,334149	1 C 0,274841	1 C 0,469848
2 C -0,088543	2 C 0,024512	2 C 0,523849	2 C 0,427274
3 C -0,074302	3 C -0,210049	3 C -0,178806	3 C -0,062837
4 C 0,229771	4 C 0,418529	4 C 0,021167	4 C -0,037399
5 C 0,117200	5 C -0,103316	5 C -0,063823	5 C 0,054124
6 C 0,242637	6 C 0,618911	6 C 0,414765	6 C 0,272444
9 C -0,056437	9 C 0,058296	9 C 0,030320	9 C 0,036589
<b>13 N -0,158468</b>	<b>13 N -0,174627</b>	<b>13 O -0,351077</b>	<b>13 O -0,416270</b>
<b>16 O -0,278604</b>	<b>16 O -0,468714</b>	<b>15 O -0,421053</b>	<b>15 O -0,407149</b>
<b>18 O -0,235827</b>	<b>18 O -0,423056</b>	<b>17 N -0,250184</b>	<b>17 N -0,225447</b>
	<b>20 O -0,074636</b>		<b>20 O -0,111176</b>
<b>PNMATm</b>	<b>COHAT</b>	<b>NOHAT</b>	
1 C 0,122437	1 C -0,133461	1 C -0,063927	
2 C 0,501859	2 C 0,105787	2 C 0,014833	
3 C 0,012187	3 C -0,164895	3 C -0,043249	
4 C 0,047191	4 C 0,102660	4 C 0,004043	
5 C -0,064578	5 C -0,184232	5 C 0,015516	
6 C 0,599866	6 C 0,465472	6 C 0,238520	
9 C 0,039787	11 C 0,441455	11 C 0,031281	
<b>13 O -0,321597</b>	<b>14 N -0,260631</b>	<b>15 N -0,018737</b>	
<b>15 O -0,341789</b>	<b>17 O -0,372156</b>	<b>17 O -0,178281</b>	
<b>17 N -0,311151</b>			
<b>20 O -0,284211</b>			

Çizelge 4.b: DFT yöntemine ait k ve Enerji Değerleri

DFT	Ea(kcal/mol)	k	Ea <sub>ecosmo</sub> (kcal/mol)
<b>ATo</b>	-5,964	1,145x10 <sup>11</sup>	5,307x10 <sup>1</sup>
<b>ATm</b>	-1,797	3,738x10 <sup>8</sup>	2,111x10 <sup>1</sup>
<b>ATp</b>	-3,480	1,568x10 <sup>9</sup>	<b>0,623x10<sup>1</sup></b>
<b>ATnm</b>	<b>-7,404</b>	<b>2,257x10<sup>12</sup></b>	1,927x10 <sup>1</sup>
<b>OATm</b>	<b>-1,321x10<sup>1</sup></b>	<b>6,028x10<sup>15</sup></b>	<b>0,183x10<sup>1</sup></b>
<b>OATp</b>	-3,275	1,376x10 <sup>9</sup>	1,211x10 <sup>1</sup>
<b>OATnm</b>	-3,077	1,005x10 <sup>9</sup>	1,856x10 <sup>2</sup>
<b>MATo</b>	-4,953	<b>2,386x10<sup>10</sup></b>	1,647x10 <sup>1</sup>
<b>MATp</b>	-4,976	1,905x10 <sup>10</sup>	1.324.10 <sup>2</sup>
<b>MATnm</b>	<b>-5,131</b>	9,504x10 <sup>4</sup>	<b>0,673x10<sup>1</sup></b>
<b>PATm</b>	<b>-1,293x10<sup>1</sup></b>	<b>4,015x10<sup>15</sup></b>	0,767x10 <sup>1</sup>
<b>PATnm</b>	-4,049	1,139x10 <sup>10</sup>	<b>0,763x10<sup>1</sup></b>
<b>NMATo</b>	-5,402	5,070x10 <sup>10</sup>	<b>0,210x10<sup>1</sup></b>
<b>NMATm</b>	<b>-6,359</b>	<b>2,505x10<sup>11</sup></b>	0,607x10 <sup>1</sup>
<b>OMATnm</b>	<b>-7,948</b>	<b>1,906x10<sup>12</sup></b>	<b>0,221x10<sup>1</sup></b>
<b>PNMATo</b>	<b>-5,753</b>	<b>9,617x10<sup>10</sup></b>	<b>5,167x10<sup>1</sup></b>
<b>PNMATm</b>	-1,407x10 <sup>1</sup>	1,923x10 <sup>6</sup>	1,135x10 <sup>1</sup>

Çizelge 4.c: DFT için entalpi, entropi, gibbs srb.enerji ve k değerleri

DFT	$\Delta H(.10^2)$ (kcal/mol)	$\Delta G(.10^2)$ (kcal/mol)	$\Delta S$ (kcal/mol.K)	k	$\Delta E (.10^2)$ (kcal/mol)
AT	0,964	0,718	0,082	-----	0,958
ATo	1,047	0,765	0,095	$1,145 \times 10^{11}$	1,041
ATm	1,042	0,749	0,098	$3,738 \times 10^8$	1,036
ATp	1,046	0,764	0,094	$1,568 \times 10^9$	1,040
ATnm	<b>1,033</b>	<b>0,747</b>	<b>0,096</b>	<b><math>2,257 \times 10^{12}</math></b>	<b>1,028</b>
OAT	0,998	0,735	0,088	-----	0,992
OATm	1,084	0,798	0,096	<b><math>6,028 \times 10^{15}</math></b>	1,078
OATp	1,079	0,779	0,101	$1,376 \times 10^9$	1,073
OATnm	<b>1,079</b>	<b>0,778</b>	<b>0,101</b>	<b><math>1,005 \times 10^9</math></b>	<b>1,073</b>
MAT	0,997	0,733	0,089	-----	0,991
MATo	1,078	0,777	0,101	<b><math>2,386 \times 10^{10}</math></b>	1,072
MATp	1,079	0,779	0,101	$1,905 \times 10^{10}$	1,073
MATnm	<b>1,076</b>	<b>0,772</b>	<b>0,102</b>	<b><math>9,504 \times 10^4</math></b>	<b>1,070</b>
PAT	0,997	0,735	0,088	-----	0,991
PATm	1,083	0,798	0,096	<b><math>4,015 \times 10^{15}</math></b>	1,077
PATnm	<b>1,075</b>	<b>0,769</b>	<b>0,103</b>	<b><math>1,139 \times 10^{10}</math></b>	<b>1,069</b>
NMAT	0,998	0,735	0,088	-----	0,992
NMATo	1,080	0,781	0,101	$5,070 \times 10^{10}$	1,074
NMATm	<b>1,080</b>	<b>0,778</b>	<b>0,101</b>	<b><math>2,505 \times 10^{11}</math></b>	<b>1,074</b>
OMAT	1,031	0,747	0,095	-----	1,025
OMATnm	<b>1,111</b>	<b>0,794</b>	<b>0,106</b>	<b><math>1,906 \times 10^{12}</math></b>	<b>1,105</b>
PNMAT	1,031	0,750	0,094	-----	1,025
PNMATo	<b>1,114</b>	<b>0,795</b>	<b>0,106</b>	<b><math>9,617 \times 10^{10}</math></b>	<b>1,108</b>
PNMATm	1,118	0,817	0,100	$1,923 \times 10^6$	1,112
COHAT	1,004	0,746	0,086	-----	0,998
NOHAT	0,998	0,735	0,088	-----	0,992

## TARTIŞMA ve SONUÇ

Organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Bu nedenle su kaynaklarından içme suyu elde etmek için organik kirleticilerin kesinlikle uzaklaştırılması gerekmektedir. Biyolojik sistemlerin tanıdığı en reaktif tür olan hidroksil radikali, su dahil ortamda rastladığı her biyomolekülle tepkimeye girer. Potansiyel olarak her biyomolekül farklı hızlarda hidroksil radikal süpürücüdür. Aromatik bileşikler iyi dedektörlerdir, çünkü hidroksil radikali ile kararlı türevlerine hidroksillenirler. Buna ek olarak halkaya saldırının pozisyonu, halkada önceden var olan substitüentlerin elektron çekme veya itme özelliklerine bağlıdır. Çizelge 4.a: daki Mulliken yükleri incelendiğinde N ve O atomlarının elektronegatifliklerinin en fazla olması bize OH radikalının bağlanma konumu hakkında bilgi vermektedir. 4. Bölüm içerisindeki ve Ek 2 deki IR spektrumları incelendiğinde

1450-1600  $\text{cm}^{-1}$  civarı aromatiklik

2850-2900  $\text{cm}^{-1}$  civarı C-H alkan gerilmesi

3200  $\text{cm}^{-1}$  civarı N-H gerilmesi

3700  $\text{cm}^{-1}$  civarı tek pik O-H gerilmesi (tek OH bağlı fonk.)

3700  $\text{cm}^{-1}$  civarı çift pik O-H gerilmesi (iki OH bağlı fonk.)

1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  civarında N-O gerilmesi

1050-1200  $\text{cm}^{-1}$  civarında da C-O gerilmesi görülmektedir.

N-O bağı O ve N un kuvvetli elektronegatifliğinden dolayı bağ yapamamıştır.

Çizelge 4.c: de entropinin en yüksek, entalpi ve Gibbs serbest enerji değerlerinin en düşük olduğu AT<sub>nm</sub>, OAT<sub>nm</sub>, MAT<sub>nm</sub>, PAT<sub>nm</sub>, NMAT<sub>nm</sub> geçiş konumları en kararlı ve enerjisi en düşük geçiş konumu kompleksleridir.

Çizelge 4.b: de  $E_a$  gaz fazı aktivasyon enerji düzeyleri her bir geçiş konumu kompleksi için DFT yönteminde en düşük enerjili TS molekülleri AT için -7,404 kcal/mol ile AT<sub>nm</sub>, OAT için -1,321x10<sup>1</sup> kcal/mol ile OAT<sub>nm</sub>, MAT için -5,131 kcal/mol ile MAT<sub>nm</sub>, PAT için -1,293x10<sup>1</sup> kcal/mol ile PAT<sub>nm</sub> ve NMAT için -6,359 kcal/mol ile NMAT<sub>nm</sub> dir. Bu gaz fazında en olası geçiş konumlu yapı olduklarının göstergesidir. Gaz fazı için en hızlı gerçekleşen geçiş konumu kompleksi ise k hız sabitinin en büyük olduğu değerlerdir.

$E_{a_{\text{ecosmo}}}$  sulu faz aktivasyon enerji düzeyleri DFT yönteminde AT için 0,623x10<sup>1</sup> kcal/mol ile AT<sub>p</sub>, OAT için 0,183x10<sup>1</sup> kcal/mol ile OAT<sub>nm</sub>, MAT için 0,673x10<sup>1</sup> kcal/mol ile AT<sub>nm</sub>, PAT için 0,763x10<sup>1</sup> kcal/mol ile PAT<sub>nm</sub>, NMAT için 0,210x10<sup>1</sup> kcal/mol ile NMAT<sub>o</sub> en düşük enerjili geçiş konumu kompleksleridir. Bu da sulu fazda en olası geçiş konumlu yapı olduklarının göstergesidir.

Organik kirleticileri sulardan uzaklaştırmak için hidroksil radikalleri kullanılır. Bu çalışmada OH radikalının aromatik halkaya katılacağı en olası reaksiyon yolları belirlenmiştir. Hidroksi radikali, aromatik bileşiklerin zararlı etkilerini yok ederek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ya kadar parçalamaktadır. Amacımız olan sudaki organik bileşiklerin parçalanması teorik olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 1.2.3. te de görüldüğü gibi OH radikalının metil grubuna katılması deneysel sonuçlarla uyum sağlamıştır.

## 5.KAYNAKLAR

- Alba-Simionescu, C.; Fan, J.; Angell, C. A. (1999). "Thermodynamic aspects of the glass transition phenomenon. II. Molecular liquids with variable interactions". *The Journal of Chemical Physics* 110 (11): 5262.
- Anbar, M., Neta, P., (1965) A compilation of specific bi-molecular rate constant for the reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals with inorganic and organic compounds in aqueous solution, *Int. J. Radiat Isot*, 18: 495-523.
- Andzelm J., C. Kölmel, A. Klamt, Incorporation of solvent effects into densityfunctional calculations of molecular-energies and geometries, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 9312–9320.
- 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 Univerty Pres Inc., New York.
- Baan R., K. Straif, Y. Grosse, B. Secretan, F. El Ghissassi, V. Bouvard, L. Benbrahim-Tallaa, V. Cogliano Carcinogenicity of some aromatic amines, organic dyes, and related exposures *Lancet Oncol.*, 9 (2008), pp. 322–323
- 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.
- Baker, M.S., Gebicki, J.M., (1984), The effect of pH on the conversion of superoxide to hydroxyl free radicals, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 234: 258-264.
- Barone V., M. Cossi, Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model, *J. Phys. Chem. A* 102–11 (1998) 1995–2001.
- Bohn B., Formation of peroxy radicals from OH–toluene adducts and O<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 6092–6101
- Brown et al., (1995) K.K. Brown, A.W. Teass, S. Simon, E.M. Ward A biological monitoring method for o-toluidine and aniline in urine using high performance liquid chromatography with electrochemical detection *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 10 (1995), pp. 557–565
- Buxton, V.G., Greenstock, L.C., Helman, P.W., Ross, B.A., (1988), Critical review of rate constants for reactions of hydrate electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17: 513-886.
- Candeias, L.P., Patel, K.B., Stradford, M.R.L., Wardman, P., (1993), Free hydroxyl radicals are formed on reaction between the neutrophilderived species superoxide anion and hypochlorous acid, *Febs Letters*, 333: 151-153.



- Cadenas, E., Packer, L., (2002), Handbook of Antioxidants, *Marcel Dekker*, Second Edition, New York, 0-8247-0547-5.
- Carreon, Tania; Hein, Misty J.; Hanley, Kevin W.; et al.( 2014). Bladder cancer incidence among workers exposed to o-toluidine, aniline and nitrobenzene at a rubber chemical manufacturing plant 71 :175-182
- Chambers C.C, Thompson D.L, (1995). Further studies of the classical dynamics of the unimolecular dissociation of RDX. *Journal of Physical Chemistry*, 99: 15881-15889.
- Çınar Z, 1988. “Kuantum Kimyası”, Çağlayan Kitabevi, 2.Baskı, Beyoğlu, İstanbul.
- Encyclopaedia of Occupational Health and Safety, Volume I,II, ILO, Geneva 1983, s.369-375, 2401.
- Emna Hmani, Sourour Chaabane Elaoud, Youssef Samet, Ridha Abdelhédi Electrochemical degradation of waters containing o- toluidine on PbO<sub>2</sub> and BDD anodes *Journal of Hazardous Materials*, Volume 170, Issues 2–3, 30 October (2009),Pages 928-933
- Eren B.,(2012). Sıvı Kristalin DFT Yöntemi ile Elektronik ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi, NKÜ.Fen-Edebiyat Fak. Kimya ABD.Lisans Tezi
- Finlayson B.J. -Pitts, J.N. Pitts Jr., (2000) *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego,.
- 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).
- Grootveld, M., Halliwell, B., (1986), Aromatic hydroxylation as a potential measure of hydroxyl-radical formation in vivo, *Biochemical Journal*, 237: 499-504
- Gutteridge, J.M.C., (1987), Ferrous salt promoted damage to deoxyribose and benzoate, *Biochemical Journal*, 243: 709-714.
- Gülşen A. Piridazin Molekülünün OH Radikali ile Olası Reaksiyon Yollarının Saptanması (2013) NKÜ. FBE. Kimya Ylisans Tezi

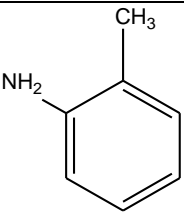
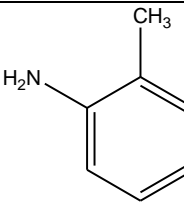
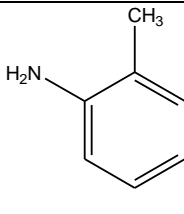
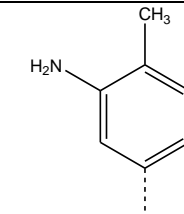
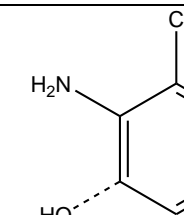
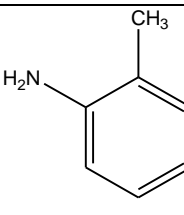
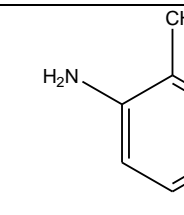
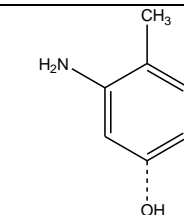
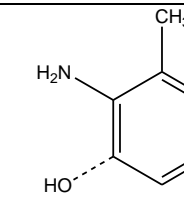
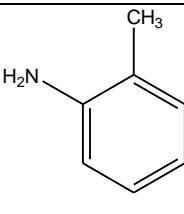
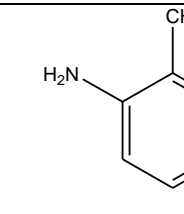
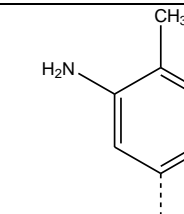
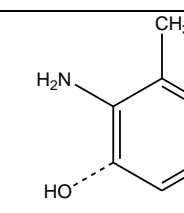
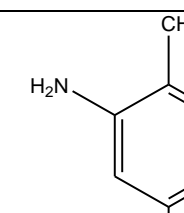
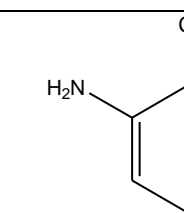
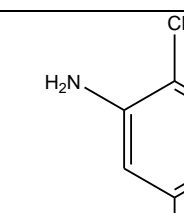
- Halliwell, B., (1978), Superoxide-dependent formation of hydroxyl radicals in the presence of iron chelates, *Febs Letters*, 92: 321-326.
- Halliwell, B., Gutteridge, J.M.C., 1984, Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease, 1984, *Biochemical Journal*, 219: 1-14.
- Halliwell, B., Gutteridge, J.M.C., Aruoma, O. I., (1987), The deoxyribose method: a simple “test tube” assay for determination of rate constants for reactions of hydroxyl radicals, *Analytical Biochemistry*, 165: 215- 219
- Halliwell, B., Grootveld, M., Gutteridge, J.M.C., (1988), Methods for the measurement of hydroxyl radicals in biological systems: deoxyribose degradation and aromatic hydroxylation, *Methods of Biochemical Analysis*, 33: 59-90. Laidler K.J ve Meiser, J.H, (1982). *Physical Chemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., California.
- Hanna M.W, (1981). *Quantum Mechanics in Chemistry*, 3rd Ed., Benjamin/Cummings Pub. Co., Massachusetts.
- Hatipoglu A. ve ark., (2010) Photo-oxidative degradation of toluene in aqueous media by hydroxyl radicals *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 215 59–68
- Hinchliffe, A. (1996). *Modelling Molecular Structures*. Wiley & Sons, p. 255, New York.
- Hinchliffe, A. (1999). *Chemical Modelling From Atoms To Liquids*. Wiley & Sons, p. 395, Chichester.
- Hush N.S. , J. Schamberger, G.B. Bacskay, A quantum chemical computational study of the relative stabilities of cis- and transplatinum dichloride in aqueous solution, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 299–311
- IARC (1978). Some aromatic amines and related nitro compounds - hair dyes, colouring agents and miscellaneous industrial chemicals. *IARC Monogr Eval Carcinog Risk Chem Man*, 16: 1–400.
- IARC (1982). Some aromatic amines, anthraquinones and nitroso compounds, and inorganic fluorides used in drinking-water and dental preparations. *IARC Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum*, 27: 1–341. PMID:6955259
- IARC (1987). Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC Monographs volumes 1 to 42. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum Suppl*, 7: 1–440. PMID:3482203
- IARC (2000). Some industrial chemicals. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum*, 77: 1–529. PMID:11236796
- IARC (2010). Some aromatic amines, organic dyes, and related exposures. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum*, 99: 1–678. PMID:21528837
- İncecik, S., (1994) *Hava Kirliliği*, Teknik Üniversite Matbaası, , s. 26-41, İstanbul.

- J. Caroline English, Virunya S. Bhat, Gwendolyn L. Ball, Clifton J. McLellan Establishing a total allowable concentration of o-toluidine in drinking water incorporating early lifestage exposure and susceptibility. Original Research Article Regulatory Toxicology and Pharmacology, Volume 64, Issue 2, November (2012), Pages 269-284
- Jian Ju, Xiangjie Bo, Huan Wang, Yufan Zhang, Charles Luhana, Liping Guo Poly-o-toluidine cobalt supported on ordered mesoporous carbon as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction Electrochemistry Communications, Volume 25, November (2012), Pages 35-38
- K. Riedel, G. Scherer, J. Engl, H.-W. Hagedorn, A.R. Tricker. Determination of three carcinogenic aromatic amines in urine of smokers and nonsmokers J. Anal. Toxicol., 30 (3) (2006), pp. 187–195
- Kurt M. An o-Toluidine Method for Body-Fluid Glucose Determination Dubowski 1 Clinical Chemistry June (1962) vol. 8 no. 3 215-235
- Leach A.R, (2001). "Molecular Modelling Principles and Applications", 2<sup>nd</sup> Ed., Pearson Education Limited.
- 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, 2<sup>nd</sup> Ed., Academic Press, USA.
- Matthews, R.W., Ollis, D.F., Al-Ekabi, H., (1993) "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air:in ", Elsevier Science Publishers, 121-138
- Muezzinoglu, A.,(1987) Hava Kirliliginin ve Kontrolunun Esaslari, Dokuz Eylul Universitesi, Yayinlari , Yayin No: 0908.87.DK.006.042, Izmir.
- O'Neil MJ, editor (2006). The Merck Index, 14th ed. Whitehouse Station, NJ: Merck & Co. Inc., p. 1639.
- Phillips L, Sinkovits R.S, Oran E.S, Boris J.P, (1993). The interaction of shocks and defects in Lennard-Jones crystals. Journal of Physics, Condensed Matter, 5: 6357-6376.
- Plog, Barbara A. (Ed.), fundamentals of Industrial Hygiene, Third Edition, National Safety Council, USA, Chicago, 1988 .s.781-782.
- Popelier P,( 2000). "Atom in Molecules", Pearson Education, USA.
- Pratesi, G.; Bartolini, P.; Senatra, D.; Ricci, M.; Righini, R.; Barocchi, F.; Torre, R. (2003). "Experimental studies of the ortho-toluidine glass transition". Physical Review E 67 (2).
- Roothaan C. C. J, (1951). New Developments in Molecular Orbital Theory; 23: 69.
- Steiner, M.G., Babbs, C.F., (1990) Quantitation of the hydroxyl radical by reaction with dimethyl sulfoxide, Archives of Biochemistry and Biophysics, 278: 478-481.

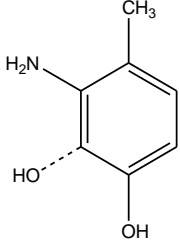
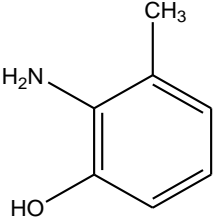
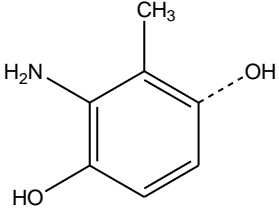
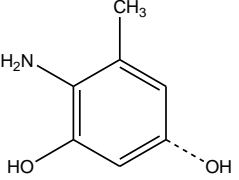
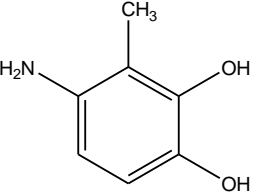
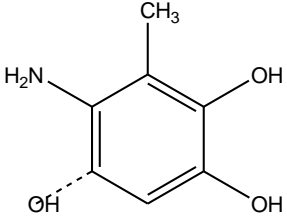
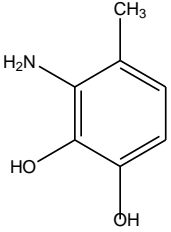
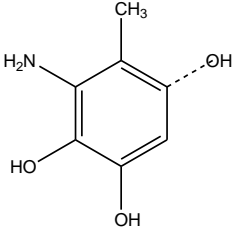
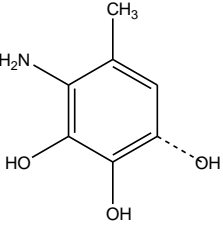
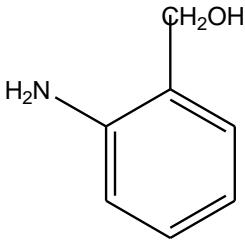
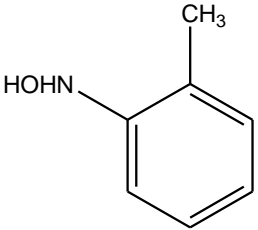
- Stellman, Feanne Mader (Ed.), *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*, Volume I, Fourth Ed., ILO, Geneva (1998), s. 2.5, 2-6, 2,7 -.
- Stewart J.J.P, (1990). "MOPAC6.00 Release Notes", USA.
- Soulard L, (1996). Molecular dynamics calculations on the properties of the reaction zone in liquid explosive, In: *Decomposition, Combustion and Detonation Chemistry of Energetic Materials*, Materials Research Society Symposium Proceedings. Brill, T.B., Russell, T.P, Tao, W.C., and Wardle, R.B. (eds), Materials Research Society, pp. 293-300, Pittsburgh
- Taicheng An, Lei Sun, Guiying Li, Shungang Wan Gas-phase photocatalytic degradation and detoxification of o-toluidine: Degradation mechanism and Samonella mutagenicity assessment of mixed gaseous intermediates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 333, Issues 1–2, 1 December (2010), Pages 128-135
- Teass ve ark. (1993) Biological monitoring for occupational exposures to o-toluidine and aniline *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 65 (1993), pp. S115–S118
- Verschueren, K., (1983), "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals" Second Ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York
- Zepp, R.G., Faust, B.C., Holgne, J., (1992), Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photofenton reaction, *Environmental Science & Technology*, 26: 313-319
- Zhu, B., Kitrossky, N., Chevion, M., (2000) Evidence for production of hydroxyl radicals by pentachlorophenol metabolites and hydrogen peroxide: A metal-independent organic Fenton reaction, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 270: 942-946.

## EK 1. ÇALIŞILAN MOLEKÜLLER

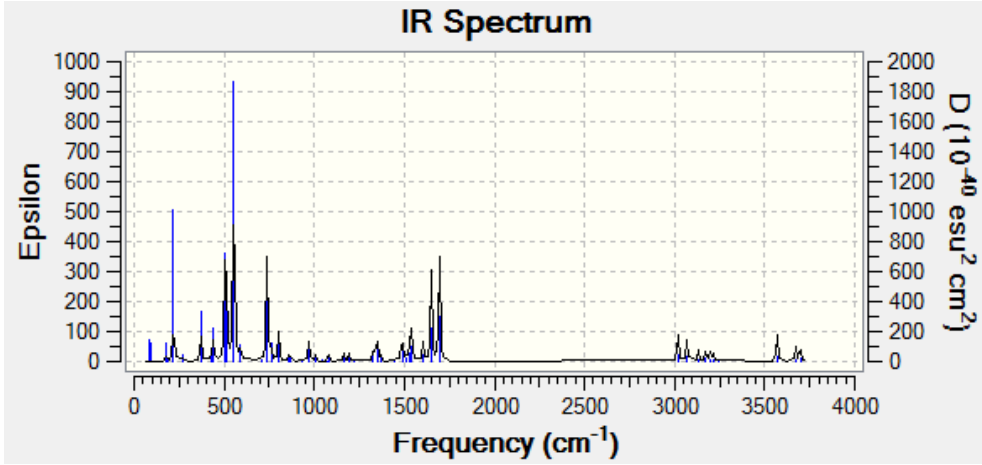
Çizelge 4.d: Çalışılan Moleküller

<b>AT</b>	<b>ATo</b>	<b>ATm</b>	<b>ATp</b>
			
<b>ATnm</b>	<b>OAT</b>	<b>OATm</b>	<b>OATp</b>
			
<b>OATnm</b>	<b>MAT</b>	<b>MATo</b>	<b>MATp</b>
			
<b>MATnm</b>	<b>PAT</b>	<b>PATo</b>	<b>PATm</b>
			

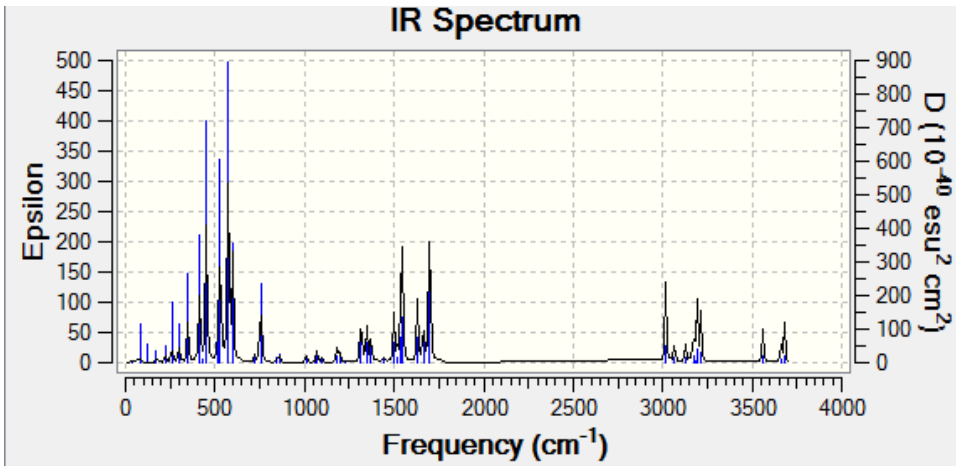
Çizelge 4.d: (Devam)

PATnm	NMAT	NMATo	NMATm
			
OMAT	OMATnm	PNMAT	PNMATo
			
PNMATm	COHAT	NOHAT	
			

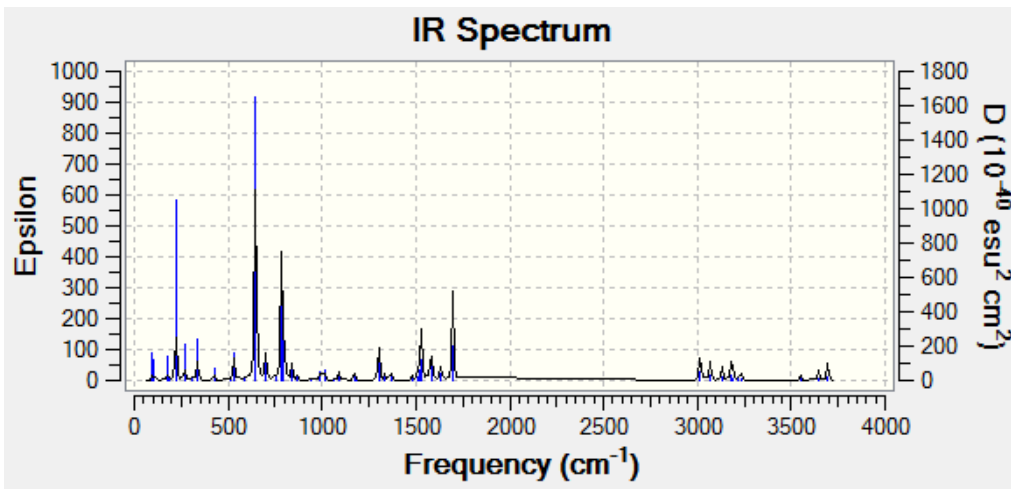
## EK 2. Bazı Moleküllerin IR spektrumları



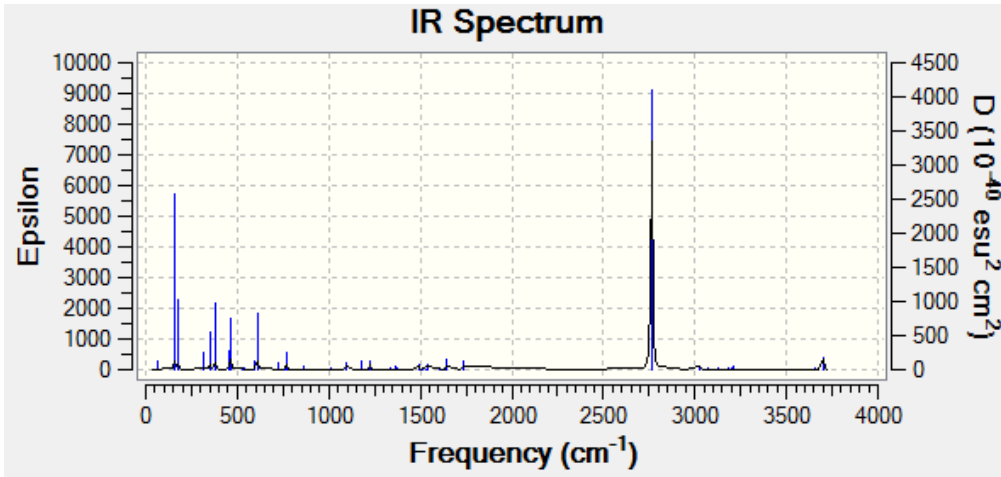
Şekil 4.2.1.2. ATo-IR



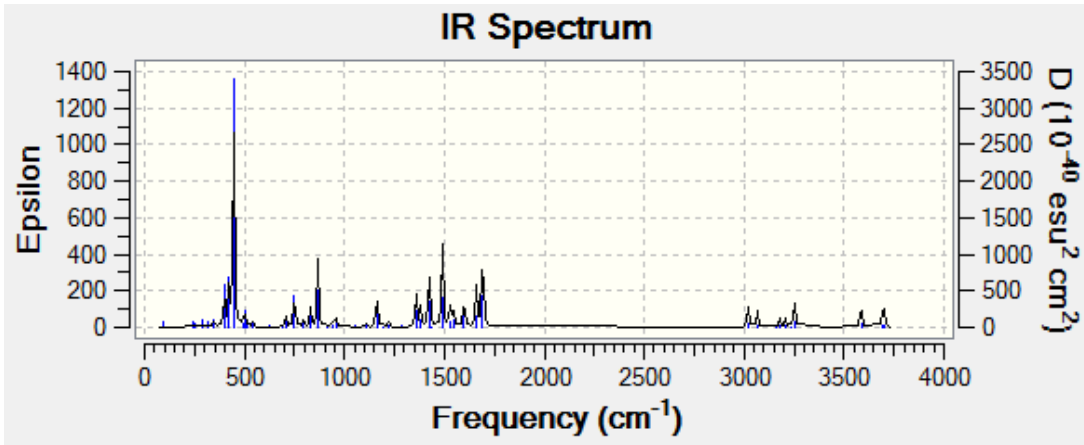
Şekil 4.2.2.2. ATm-IR



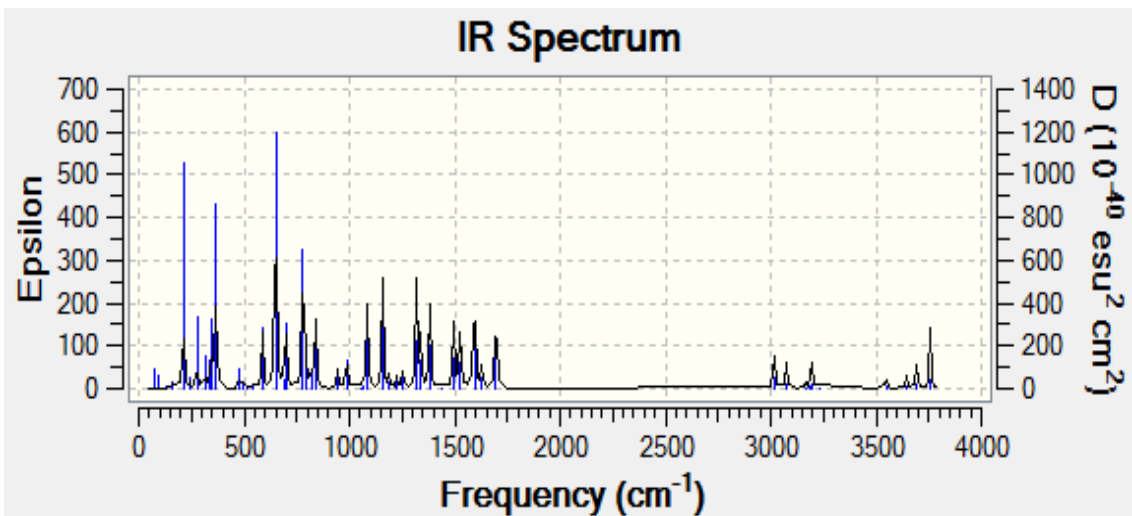
Şekil 4.2.3.2. ATp-IR



Şekil 4.2.4.2. ATnm-IR

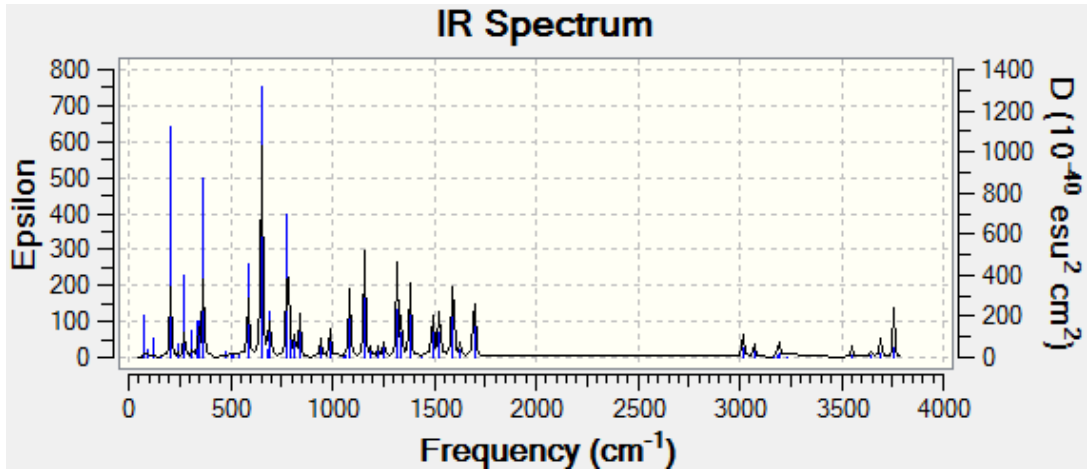


Şekil 4.3.1.2. OATm-IR

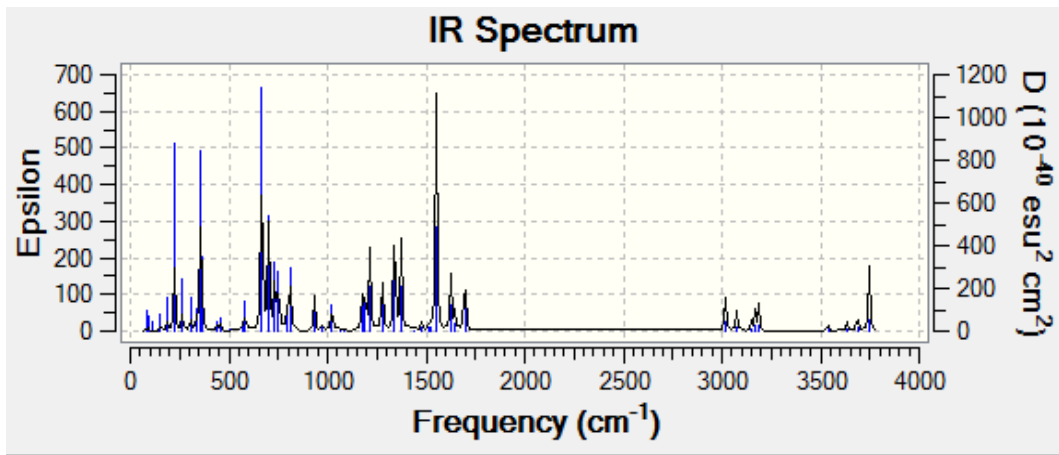


Şekil 4.3.2.2. OATp-IR

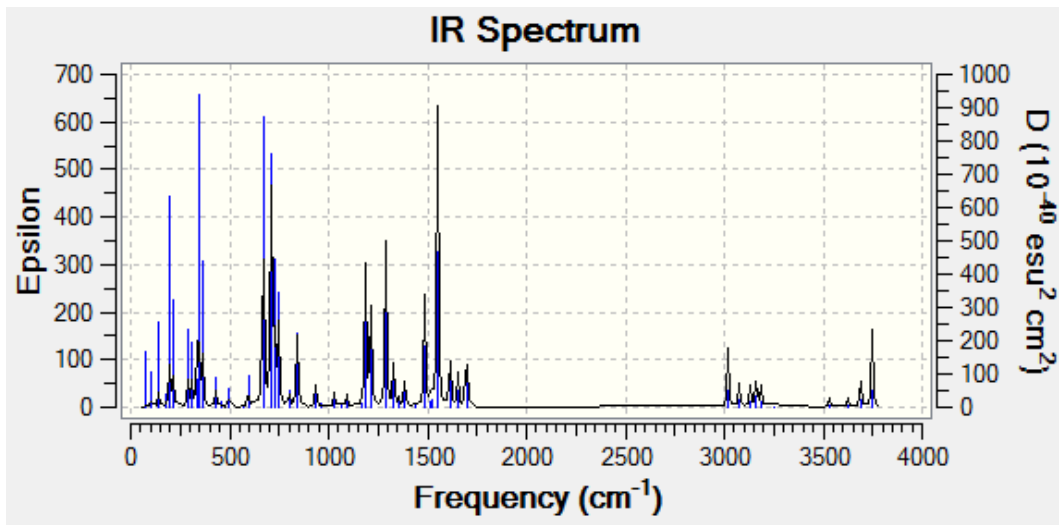




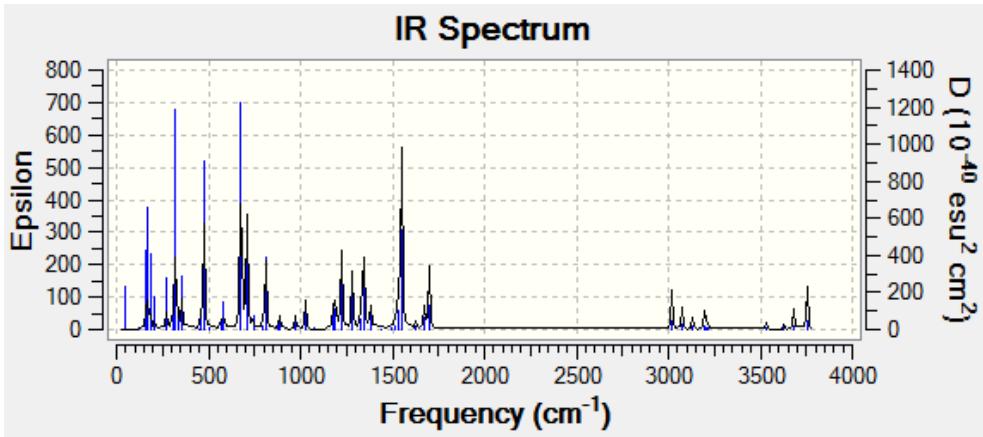
Şekil 4.3.3.2. OATnm-IR



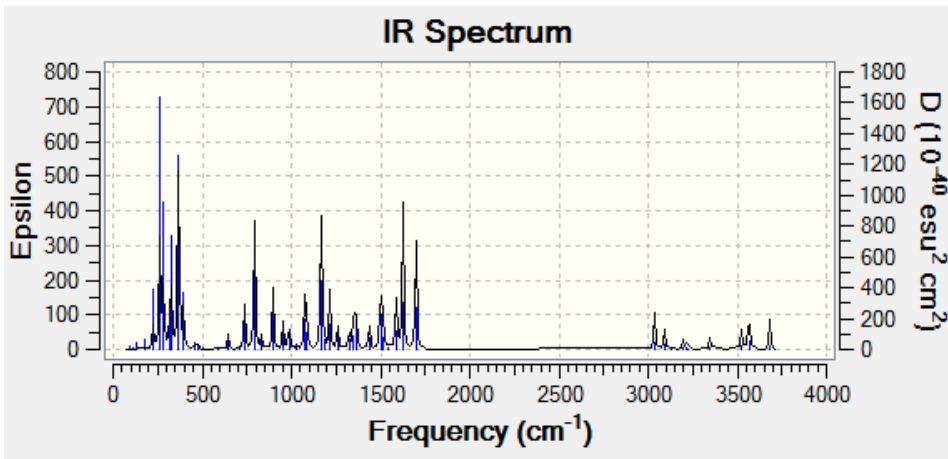
Şekil 4.4.1.2. MATo-IR



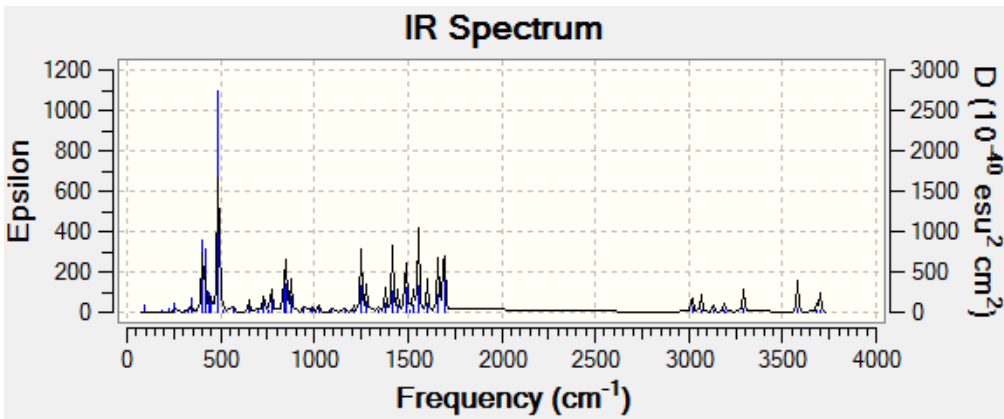
Şekil 4.4.2.2. MATp-IR



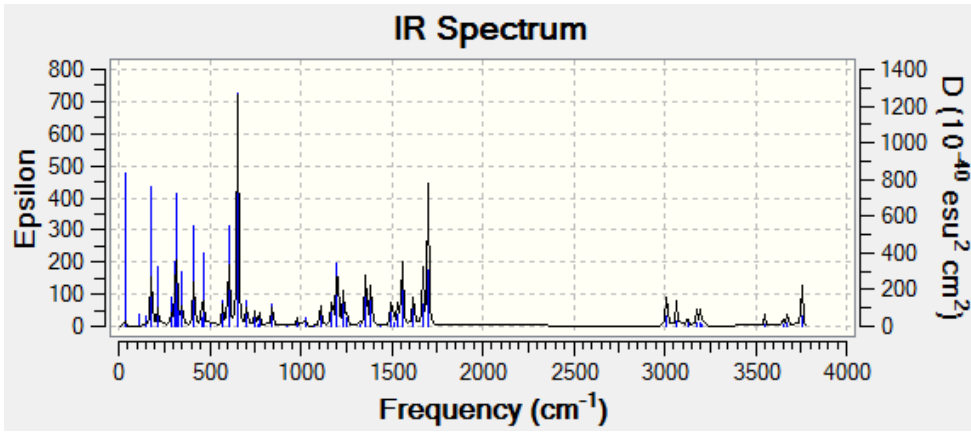
Şekil 4.4.3.2. MATnm-IR



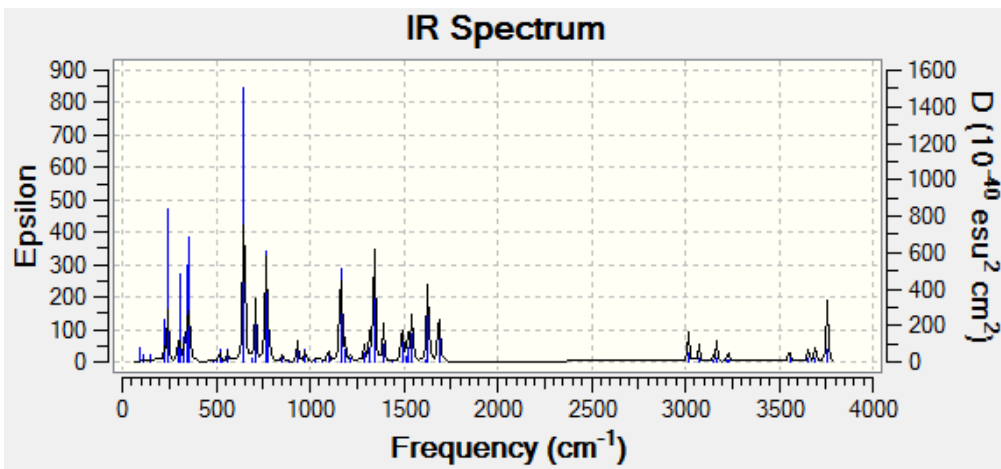
Şekil 4.5.1.2.PATo-IR



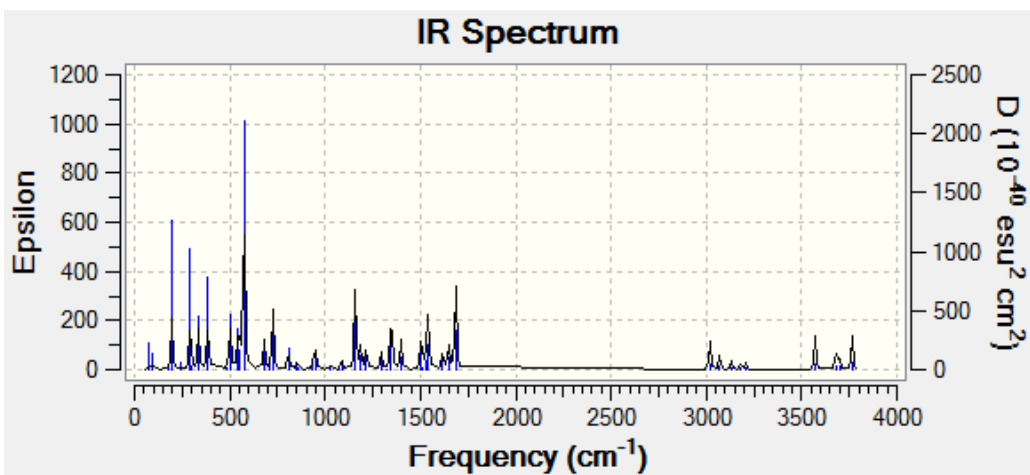
Şekil4.5.2.2.PATm-IR



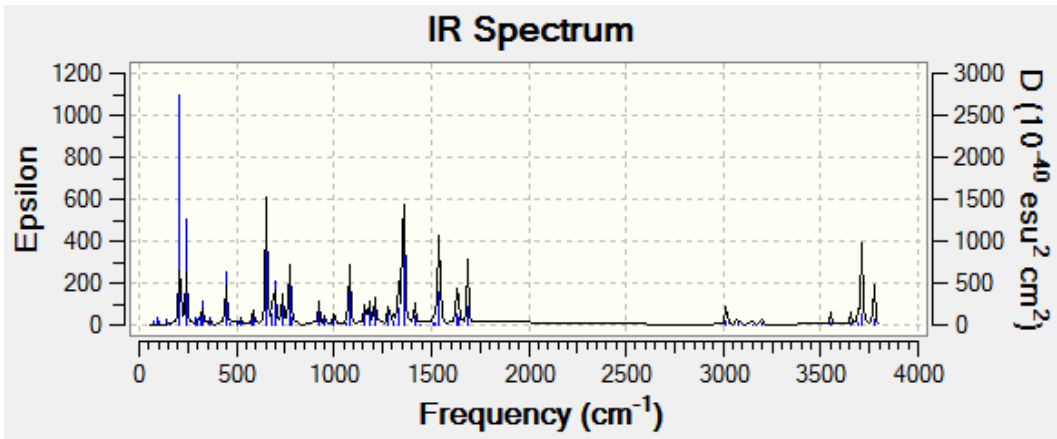
Şekil4.5.3.2. PATnm-IR



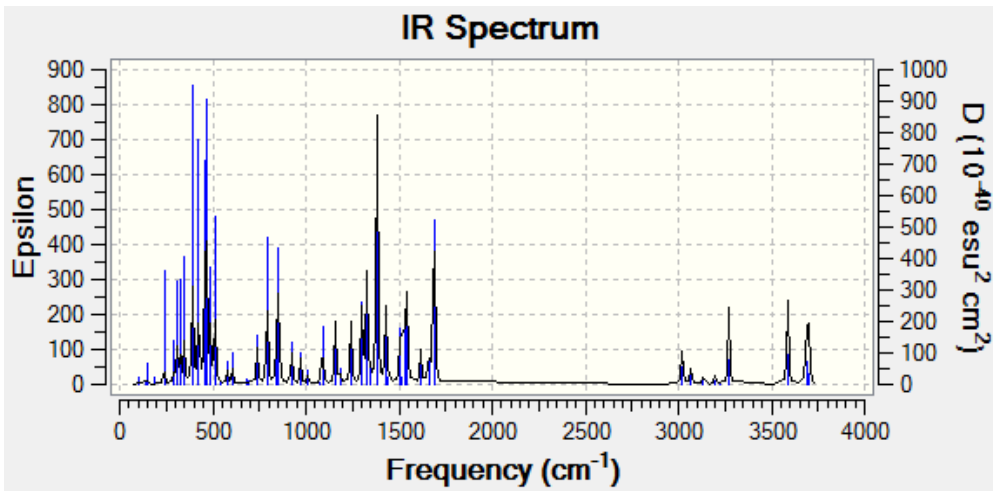
Şekil 4.6.1.2. NMATo-IR



Şekil 4.6.2.2. NMA Tm-IR



Şekil 4.8.1.2. PNMATo-IR



Şekil 4. 8.2.2. PNMATm-IR

## ÖZGEÇMİŞ

Bahar EREN 01.05.1972 İstanbul doğumludur. İlkokul eğitimini Tekirdağ Namık Kemal İlkokulu, orta öğrenimini Tekirdağ Ellinci yıl Ortaokulu, lise eğitimini Tekirdağ Namık Kemal Lisesi'nde tamamladı.

İlk lisans eğitimini MSÜ. Fen-Edebiyat Fak. Matematik ABD. da birincilikle 1992 de tamamladı. Bitirme tezini Tasarı geometri-Trochoid Hareket Prof Dr. Belgin MAZLUMOĞLU ile çalıştı. Yüksek lisansını MSÜ. Fen Bilimleri Ens. Matematik ABD. da 1999 da tamamladı. Cebir-Özdeğer ve Özvektör Probleminin Çözümü ve Karşılaştırılması isimli tezini Prof. Dr. Mehmet Emin ALTAN'la çalıştı.

İkinci lisans eğitimini NKÜ. Fen-Edebiyat Fak. Kimya ABD. da birincilikle 2012 de tamamladı. Bitirme tezini Fizikokimya- Sıvı Kristalin DFT Yöntemi ile Elektronik ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN ile çalıştı. Yüksek lisansını NKÜ. Fen Bilimleri Ens. Kimya ABD. da 2014 de tamamladı. Fizikokimya-Aminotoluen Molekülünün Hesapsal Yöntemlerle Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi isimli tezini Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN'la çalıştı.

1995-2006 Trakya Üniversitesi, 2006 yılından beri NKÜ. Tekirdağ Ziraat Fak. de tüm bölümlere Matematik 1 ve Matematik 2 derslerini okutmakta olan Bahar EREN'in 20 ve 14 yaşlarında iki oğlu vardır. Halen devam etmekte olan konservatuar eğitiminde 3. sınıf ses ve piyano eğitimi öğrencisidir.