



**YERÜSTÜ SULARINDA BULUNAN ÖNCELİKLİ  
ENDOKRİN BOZUCU MOLEKÜLLERİN BOZUNMA  
REAKSİYONLARININ HESAPSAL İNCELENMESİ**

**Şimal KÜRÜMOĞLU**

**Doktora Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN  
2020**

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

**DOKTORA TEZİ**

**YERÜSTÜ SULARINDA BULUNAN ÖNCELİKLİ ENDOKRİN BOZUCU  
MOLEKÜLLERİN BOZUNMA REAKSİYONLARININ HESAPSAL İNCELENMESİ**

**Şimal KÜRÜMOĞLU**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

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

**TEKİRDAĞ-2020**

**Her hakkı saklıdır.**

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde eksiksiz biçimde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Şimal KÜRÜMOĞLU



Doç.Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN danışmanlığında, Şimal KÜRÜMOĞLU tarafından hazırlanan “Yerüstü Sularında Bulunan Öncelikli Endokrin Bozucu Moleküllerin Bozunma Reaksiyonlarının Hesapsal İncelenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Murat ATEŞ

*İmza:*

Üye : Prof. Dr. Temine ŞABUDAK

*İmza:*

Üye : Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

*İmza:*

Üye : Prof. Dr. Nuriye AKBAY

*İmza:*

Üye : Doç. Dr. Dolunay ŞAKAR DAŞDAN

*İmza:*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç.Dr. Bahar UYMAZ  
Enstitü Müdürü

# ÖZET

Doktora Tezi

YERÜSTÜ SULARINDA BULUNAN ÖNCELİKLİ ENDOKRİN BOZUCU  
MOLEKÜLLERİN BOZUNMA REAKSİYONLARININ HESAPSAL İNCELENMESİ

**Şimal KÜRÜMOĞLU**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

Bu çalışmada öncelikli endokrin bozucu moleküllerden Aklonifen, Terbutrin, Kinoksifen, Heptaklorepoksit, Klorfenvinfos, Klorprifos, Trifluralin, Bifenoks, Di (2-etilhekzil) fitalat, Perflorooktansülfonik asitmoleküllerinin OH radikali arasındaki meydana getireceği olası reaksiyon yolları belirlenmiştir. Optimize geometrileri Gauss View 5 ile çizilmiştir. Daha sonra, Gaussian 09 programı ile geometrik optimizasyon yapılarak en düşük enerjili halleri bulunmuştur. Geometrik yapı analizi yapılmış ve bağ uzunlukları ile bağ açıları hesaplanmıştır. Bu çalışmadaki amaç, gaz fazı ve sulu ortam içinde öncelikli endokrin bozucu moleküllerden Aklonifen, Terbutrin, Kinoksifen, Heptaklorepoksit, Klorfenvinfos, Klorprifos, Trifluralin, Bifenoks, Di (2-etilhekzil) fitalat, Perflorooktansülfonik asitve OH radikali etkileşiminin en muhtemel reaksiyon yolu belirlemektir. Çözücü suyun etkisi, çözme modeli olarak COSMO kullanılmış ve reaksiyonlarda enerjiyi azaltıp stabilize edici bir etkiye sahiptir. En düşük enerjili molekül en kararlı yapıya sahiptir. Buna göre endokrin bozucu moleküllerini en kararlıdan en kararsıza sıraladığımızda; Heptaklorepoksit, Klorprifos, Perflurooktansülfonikasit, Klorfenvinfos, Bifenoks, Kinoksifen, Trifluralin, Di (2-etilhekzil) fitalat, Aklonifen, Terbutrin şeklinde sıralanmaktadır. Bu sonuçlar deneysel çalışmalara yol gösterecek olup parçalanma mekanizmasını belirlemektedir.

**Anahtar kelimeler:** Öncelikli endokrin bozucu moleküller, hidroksil radikali, kuantum mekaniksel yöntemler, Gaussian09

2020, 159 sayfa

## ABSTRACT

PhD Thesis

COMPUTATIONAL EXAMINATION OF DEGRADATION REACTIONS OF PRECIOUS  
ENDOCRINE DISRUPTORS MOLECULES THROUGH SURFACE WATER

**Şimal KÜRÜMOĞLU**

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

In this study, the possible reaction paths of Aclonifen, Terbutryn, Quinoxifen, Heptachloropoxide, Chlorfenvinfos, Chlorprifos, Trifluralin, Bifenox, Di (2-ethylhexyl) phthalate, Perfluorooctansulfonic acid molecules, which are among the primary endocrine disrupting molecules, were determined. Optimized geometries are drawn with Gauss View 5. Later, with the Gaussian 09 program, geometric optimization was made and the lowest energy states were found. Geometric structure analysis was done and bond lengths and bond angles were calculated. The purpose of this study is to determine the most likely way of interaction of Aclonifen, Terbutryn, Quinoxifen, Heptachloropoxide, Chlorfenvinfos, Chlorprifos, Trifluralin, Bifenox, Di (2-ethylhexyl) phthalate, Perfluorooctansulfonic acid and OH in the gas phase and aqueous medium. The effect of solvent water, COSMO is used as the dissolution model and has a stabilizing effect in reducing the energy in the reactions. The lowest energy molecule has the most stable structure. Accordingly, when we list the endocrine disrupter molecules from the most stable to the most unstable; It is listed as heptachloropoxide, Chlorpyrifos, Perfluorooctanesulfonic acid, Chlorfenvinfos, Bifenox, Quinoxifen, Trifluralin, Di (2-ethylhexyl) phthalate, Aclonifen, Terbutryn. These results will guide experimental studies and determine the fragmentation mechanism.

**Key words:** Priority endocrine disrupting molecules, hydroxyl radical, quantum mechanical methods, Gaussian09

2020, 159 pages

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	vi
ŞEKİL DİZİNİ.....	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	x
TEŞEKKÜR.....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>	<b>3</b>
2.1. Pestisitler.....	3
2.1.1. Aklonifen .....	4
2.1.2. Terbutrin .....	6
2.1.3. Kinoksifen.....	9
2.1.4. Heptaklorepoksit.....	12
2.1.5. Klorfenvinfos .....	15
2.1.6. Klorprifos.....	18
2.1.7. Trifluralin.....	19
2.1.8. Bifenoks .....	20
2.2. Ftalatlar .....	22
2.2.1. Di-2-Etilhekzil Ftalat (DEHP).....	22
2.3. PFCs.....	24
2.3.1. Perflorooktansülfonik asit (PFOA).....	24
<b>3. MOLEKÜLER MODELLEME .....</b>	<b>26</b>
3.1. Moleküler Mekanik Yöntemleri .....	28
3.1.1. Moleküler mekanik kuvvet alanı .....	29
3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri .....	29
3.2.1. Yarı ampirik yöntemler.....	30
3.2.2. <i>Ab initio</i> moleküler orbital yöntemleri .....	34
3.3. Schrödinger Denklemi .....	35
3.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	36
3.5. Varyasyon Teoremi .....	38
3.6. Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO).....	38

<b>4. MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI.....</b>	<b>40</b>
4.1. Gaussian 09.....	40
4.1.1. Gauss View 5.0.8.....	40
4.2. Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi .....	41
4.3. Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT) .....	42
4.3.1. Lee -Yang-Parr korelasyon fonksiyonu.....	45
4.3.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi .....	46
4.3.3. Temel setler ve 6-31-G(d) temel seti .....	47
<b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>48</b>
5.1. Kuramsal Çalışmalar .....	48
5.2. Kuramsal Yöntemler.....	48
5.2.1. Moleküler Mekanik Hesaplamaları .....	48
5.2.2. Moleküler Orbital Hesaplamaları .....	48
<b>6. HESAPLAMALAR .....</b>	<b>49</b>
6.1. Aklonifen .....	49
6.1.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi .....	52
6.2. Terbutrin .....	58
6.2.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi.....	60
6.3. Kinoksifen.....	67
6.3.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi .....	69
6.4. Heptaklorepoksit.....	74
6.4.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi .....	76
6.5. Klorfeninfos .....	83
6.5.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi .....	86
6.6. Klorprifos.....	92
6.6.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi .....	95
6.7. Trifluralin.....	103
6.7.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi .....	105
6.8. Bifenoks .....	113
6.8.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi .....	115
6.9. Di (2-etilhekzil) fitalat .....	123
6.9.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi .....	126
6.10.Perflurooktansülfonikası.....	132



6.10.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi .....	134
<b>7. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>141</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>144</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>148</b>



## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 3.1. Molekül modelleme tekniklerinin özeti .....	27
Çizelge 3.2. Yarı-ampirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler .....	33
Çizelge 6.1. Aklonifenin optimum geometrik parametreleri.....	50
Çizelge 6.2. Aklonifenin titreşim frekansları .....	51
Çizelge 6.3. Aklonifenin Mulliken yükleri.....	52
Çizelge 6.4. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	54
Çizelge 6.5. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	54
Çizelge 6.6. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri .....	55
Çizelge 6.7.Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	55
Çizelge 6.8. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	56
Çizelge 6.9. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri .....	56
Çizelge 6.10. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	57
Çizelge 6.11. Terbutrinin optimum geometrik parametreleri.....	59
Çizelge 6.12. Terbutrin titreşim frekansları .....	60
Çizelge 6.13. Terbutrinin mulliken yükleri .....	61
Çizelge 6.14.Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	63
Çizelge 6.15. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	63
Çizelge 6.16. Fragman 3 (F3) mulliken yükleri .....	64
Çizelge 6.17. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	64
Çizelge 6.18. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	65
Çizelge 6.19. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri .....	65
Çizelge 6.20.Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	66
Çizelge 6.21.Kinoksifenin optimum geometrik parametreleri .....	68
Çizelge 6.22.Kinoksifenin titreşim frekansları.....	68
Çizelge 6.23.Kinoksifenin Mulliken yükleri .....	69
Çizelge 6.24.Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	71
Çizelge 6.25.Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	71
Çizelge 6.26.Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	72
Çizelge 6.27.Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	72
Çizelge 6.28.Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	73
Çizelge 6.29.Heptaklorepoksitin optimum geometrik parametreleri .....	75
Çizelge 6.30. Heptaklorepoksitin titreşim frekansları .....	75
Çizelge 6.31.Heptaklorepoksitin Mulliken yükleri .....	76
Çizelge 6.32.Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	78
Çizelge 6.33.Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	79
Çizelge 6.34.Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri .....	79
Çizelge 6.35.Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	80
Çizelge 6.36.Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	80
Çizelge 6.37.Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri .....	81
Çizelge 6.38.Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	82
Çizelge 6.39.Klorfenvinfos'in optimum geometrik parametreleri .....	84
Çizelge 6.40. Klorfenvinfos titreşim frekansları .....	85
Çizelge 6.41.Klorfenvinfos'in Mulliken yükleri .....	86
Çizelge 6.42.Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	88

Çizelge 6.43. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	88
Çizelge 6.44. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri .....	89
Çizelge 6.45. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri .....	89
Çizelge 6.46. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	89
Çizelge 6.47. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	90
Çizelge 6.48. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri .....	90
Çizelge 6.49. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri .....	90
Çizelge 6.50. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	91
Çizelge 6.51. Klorprifos optimum geometrik parametreleri .....	93
Çizelge 6.52. Klorprifos'in titreşim frekansları .....	94
Çizelge 6.53. Klorprifos'in Mulliken yükleri .....	96
Çizelge 6.54. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	98
Çizelge 6.55. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	98
Çizelge 6.56. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri .....	99
Çizelge 6.57. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri .....	99
Çizelge 6.58. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	100
Çizelge 6.59. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	100
Çizelge 6.60. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri .....	100
Çizelge 6.61. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri .....	101
Çizelge 6.62. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	102
Çizelge 6.63. Trifluralin'in optimum geometrik parametreleri .....	104
Çizelge 6.64. Trifluralin'in titreşim frekansları .....	105
Çizelge 6.65. Trifluralin'in Mulliken yükleri .....	106
Çizelge 6.66. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	108
Çizelge 6.67. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	108
Çizelge 6.68. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri .....	109
Çizelge 6.69. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri .....	109
Çizelge 6.70. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	110
Çizelge 6.71. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	110
Çizelge 6.72. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri .....	110
Çizelge 6.73. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri .....	111
Çizelge 6.74. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	112
Çizelge 6.75. Bifenoks'in optimum geometrik parametreleri .....	114
Çizelge 6.76. Bifenoks'in titreşim frekansları .....	115
Çizelge 6.77. Bifenoks'in Mulliken yükleri .....	116
Çizelge 6.78. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	118
Çizelge 6.79. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	119
Çizelge 6.80. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri .....	119
Çizelge 6.81. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri .....	120
Çizelge 6.82. Fragman 5 (F5) Mulliken Yükleri .....	120
Çizelge 6.83. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	120
Çizelge 6.84. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	121
Çizelge 6.85. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri .....	121
Çizelge 6.86. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri .....	121
Çizelge 6.87. Fragman 5 (F5) optimum geometrik parametreleri .....	121
Çizelge 6.88. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	122
Çizelge 6.89. Di (2-etilhekzil) fitalat'in optimum geometrik parametreleri .....	124

Çizelge 6.90. Di (2-etilhekzil) fitalat'ın titreşim frekansları .....	125
Çizelge 6.91. Di (2-etilhekzil) fitalat'ın Mulliken yükleri .....	126
Çizelge 6.92. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	128
Çizelge 6.93. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	128
Çizelge 6.94. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri .....	129
Çizelge 6.95. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri .....	129
Çizelge 6.96. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	129
Çizelge 6.97. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	130
Çizelge 6.98. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri .....	130
Çizelge 6.99. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri .....	130
Çizelge 6.100. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	131
Çizelge 6.101. Perflurooktansülfonikasit optimum geometrik parametreleri .....	133
Çizelge 6.102. Perflurooktansülfonikasitin titreşim frekansları .....	134
Çizelge 6.103. Perflurooktansülfonikasitin Mulliken yükleri .....	135
Çizelge 6.104. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri .....	137
Çizelge 6.105. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri .....	137
Çizelge 6.106. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri .....	138
Çizelge 6.107. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri .....	139
Çizelge 6.108. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri .....	140
Çizelge 7.1 Molekül yapıları ve kararlılık sıralaması .....	142

## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 6.1. Aklonifen molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı ..	49
Şekil 6.2. Aklonifenin hesaplanan IR değerleri.....	51
Şekil 6.3. Aklonifenin olası reaksiyon yolları .....	53
Şekil 6.4. Terbutrin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı ...	58
Şekil 6.5. Terbutrinin hesaplanan IR değerleri.....	60
Şekil 6.6. Terbutrinin olası reaksiyon yolları .....	62
Şekil 6.7. Kinoksifen molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı.	67
Şekil 6.8. Kinoksifenin hesaplanan IR değerleri .....	69
Şekil 6.9. Kinoksifenin olası reaksiyon yolları .....	70
Şekil 6.10. Heptaklorepoksit molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı.....	74
Şekil 6.11. Heptaklorepoksitin hesaplanan IR değerleri .....	76
Şekil 6.12. Heptaklorepoksitin olası reaksiyon yolları.....	77
Şekil 6.13. Klorfenvinfos molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı.....	84
Şekil 6.14. Klorfenvinfos hesaplanan IR değerleri .....	85
Şekil 6.15. Klorfenvinfos'in olası reaksiyon yolları .....	87
Şekil 6.16. Klorprifos molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı	93
Şekil 6.17. Klorprifos'in hesaplanan IR değerleri.....	95
Şekil 6.18. Klorprifos'in olası reaksiyon yolları .....	97
Şekil 6.19. Trifluralin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı .....	103
Şekil 6.20. Trifluralin'in hesaplanan IR değerleri.....	105
Şekil 6.21. Trifluralin'in olası reaksiyon yolları .....	107
Şekil 6.22. Bifenoks molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı	114
Şekil 6.23. Bifenoks'in hesaplanan IR değerleri .....	115
Şekil 6.24. Bifenoks'in olası reaksiyon yolları .....	117
Şekil 6.25. Di (2-etilhekzil) fitalat molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı .....	124
Şekil 6.26. Di (2-etilhekzil) fitalat'in hesaplanan IR değerleri .....	125
Şekil 6.27. Di (2-etilhekzil) fitalat'in olası reaksiyon yolları.....	127
Şekil 6.28. Perflurooktansülfonikasit molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı .....	133
Şekil 6.29. Perflurooktansülfonikasitin hesaplanan IR değerleri .....	134
Şekil 6.30. Perflurooktansülfonikasitin olası reaksiyon yolları.....	136

## SİMGELER VE KISALTMALAR

E	: Molekülün Toplam Enerjisi
$E_T$	: Sistemin Toplam Enerjisi
$E_e$	: Molekülün Elektronik Enerjisi
$E_0$	: Molekülün Temel Haldeki En Düşük Enerji Seviyesi
$\Psi$	: Dalga Fonksiyonu
Z	: Çekirdek Aton Numarası
R	: Çekirdekler Arası Uzaklık
G	: Gaussian Fonksiyonlar
H	: Hamiltonyen
$\Phi$	: Yaklaşık Dalga Fonksiyonu
$\chi$	: Atomik Orbital Dalga Fonksiyonu
P	: Elektron Yoğunluğu
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
GAUSSIAN 09W	: Gaussian 09W paket programı
HF	: Hartree-Fock metodu
B3LYP	: Kolerasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
PM3	: Yarı deneysel moleküler orbital yöntemi
MM	: Moleküler Mekanik Yöntem
MO	: Moleküler Orbital Yöntemi

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve doktora eğitimim boyunca desteğini her an hissettiğim, bilgi birikimini paylaşarak, yardımını ve güler yüzünü hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım ve çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olup, beni destekleyip ve başarılarımda büyük pay sahibi olan başta eşim Cemal Ogün Kürümoğlu olmak üzere sevgili ailem; annem Aytül Karalomlu, babam Ziyaver Şencan, kız kardeşim Eylül Çakırca'ya,

Desteğini her zaman hissettiğimiz, tecrübelerini bizimle her zaman paylaşıp yol gösteren kayınpederim Cenap Kürümoğlu ve çok sevgili kayınvalidem Rahmetli Zeynep Kürümoğlu'na,

Çıktığım bu yolda varlığıyla beni her daim güçlendiren canım kızım Naz Zeynep Kürümoğlu'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatları boyunca akademik çalışmalarına devam etmem konusunda beni teşvik eden, üzerimde hakları çok büyük olan, desteklerini ve manevi açıdan her zaman yanımda olduklarını hissettiğim, keşke yanımda olsaydı ve bugünleri de görseydi dediğim hayatımda örnek aldığım bilge insanlar çok sevgili Rahmetli Babaannem Vehbiye Şencan ve Rahmetli Anneannem Mediha Karalomlu' u anısına...

Temmuz, 2020

Şimal KÜRÜMOĞLU

Uzman Kimyager

## 1. GİRİŞ

Bilimin gelişmesi ve teknolojinin ilerlemesiyle insan hayatı büyük oranda kolaylaştırmıştır. Ancak bu gelişme çeşitli olumsuzlukları da beraberinde getirmektedir. Canlı yaşamda kullanılan gıda katkı maddeleri, kozmetik ve ilaç sanayide kullanılan kimyasallar, pestisitler, herbisitler, sigara dumanı ve alkoller gibi bileşikler kimyasallar büyük zarar vermektedir. Özellikle kullanılan kimyasalların insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri mevcuttur. Bu kirleticiler özellikle canlıların hormon sistemleri gibi hareket ederek endokrin sistemini etkilemektedir. Endokrin bozucu kimyasalların başında çoğu tarım ürünlerinde verimin artmasında kullanılan organofosforlu pestisitler, herbisitler, tekstil, halı ve kağıt endüstrisinde koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılan, su ve yağ iticilik özellikleri dolayısıyla özellikle tekstil ürünlerinde tercih edilen PFOS'lar, plastik ürünlerin plastikleştirici olarak işlenmesi amacıyla imalatta tercih edilen ftalatlar yer almaktadır. Endüstride ve günlük yaşantımızda çeşitli kullanımları dışında, temizlik maddelerinin ana maddesi olarak da büyük önem taşımaktadır. Büyük ölçüde parçalanabilir olan bu kimyasallar arıtma tesislerinde arıtılmalarına rağmen, indirgenmiş oranlarda yerüstü sularını kirletmektedirler. Böylece biyolojik döngüye katılıp biyokütle tarafından depolanmaktadır. Bu kimyasallar Ksenoöstrojenik olarak adlandırılmaktadır. Bu kimyasalların çoğu karsinojenik, mutajenik, toksik, östrojenik özellik göstermektedirler. Ayrıca üreme ve gelişmede görev alan androjen, östrojen, progesteron, gibi hormonların metabolik faaliyetlerini, hormon reseptörlerine bağlanarak hormon gibi davranıp ya da anti-hormonal etki gösterip doğal hormonun özel reseptör bölgesine bağlanmasını engellemektedirler. Bu nedenle öncelikli endokrin bozucu moleküllerin moleküler düzeyde incelenmesi büyük önem taşımaktadır.

Doğada doğal olarak bulunabilen veya endüstriyel ürünlerin içinde yer alan, endokrin sistemin gelişimini, fonksiyonunu etkileyip değiştiren maddelere endokrin bozucu moleküller denir. Avrupa Birliği 680 adet kimyasal maddeyi endokrin bozucu molekül olarak tanımlamıştır. Endokrin bozucu moleküllerden bazıları bisfenol A, perflorlu bileşikler, poliklorlu bifeniller, ftalatlar, dioksinler ve furanlar olarak sıralanmaktadır. Endokrin bozucu moleküllerin serbest formu veya metabolitlerinin böbrek ile vücuttan uzaklaştırıldığı için vücutta yüksek oranda birikip organ sistemlerine zarar verebilmektedir.

Hızlı nüfus artışının sonucu olarak sanayinin gelişmesi ile birlikte; kimyasallar hayatımızın her alanına girmiştir. Bunun sonucu olarak, yerüstü sularında endokrin bozucu



molekül konsantrasyonlarında bir artış meydana gelmektedir. Yüzeysel sularda bu moleküller genellikle  $\mu\text{g}/\text{L}$  gibi çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde mevcut olan biyolojik arıtmaya dirençli oldukları için arıtılmayıp sürekli olarak alıcı ortamlara deşarj edilmektedirler ve böylece deşarj suyu ile yüzeysel suları kirletmektedir.

Endokrin bozucu moleküller yüzeysel sulara; tarım ilaçlarının kullanımını ya da atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularının deşarj edilmesi ile karışmaktadır. Su ortamında endokrin bozucu moleküller suda seyrelme, OH radikali ile reaksiyon, biyolojik parçalanma, fotoliz, sedimentte birikme gibi değişimlere uğramaktadır. Yağışlı mevsimlerde suda seyrelmenin fazla olması nedeniyle sudaki endokrin bozucu moleküllerin konsantrasyonları düşük seviyelerde bulunurken, yağışın az olduğu yaz aylarında seyrelme azaldığından daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır.

Bu çalışmada araştırmasını gerçekleştirdiğimiz söz konusu öncelikli endokrin bozucu moleküller; 30.11.2012 tarihli ve 28483 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği”nde yer almaktadır. Bu yönetmeliğin amacı; yerüstü sular ile kıyı ve geçiş sularının biyolojik, kimyasal, fizikokimyasal ve hidromorfolojik kalitelerinin belirlenmesi, sınıflandırılması, su kalitesinin ve miktarının izlenmesi, bu suların kullanım maksatlarının sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde koruma kullanma dengesi de gözetilerek ortaya konulması, korunması ve iyi su durumuna ulaşılması için alınacak tedbirlere yönelik usul ve esasların belirlenmesidir. Bu yönetmelikte 250 adet endokrin bozucu molekül yer almakta ancak öncelikli endokrin bozucu molekül olarak 41 adet molekül yer almaktadır.

Bu çalışmada öncelikli endokrin bozucu moleküllerden Aklonifen, Terbutrin, Kinoksifen, Heptaklorepoksit, Klorfenvinfos, Klorprifos, Trifluralin, Bifenoks, Di (2- etilhekzil) fitalat, Perflorooktansülfonik asit moleküllerinin OH radikali arasındaki meydana getireceği olası reaksiyon yolları belirlenmiştir. Optimize geometrileri Gauss View 5 ile çizilmiştir. Daha sonra, Gaussian 09 programı ile geometrik optimizasyon yapılarak en düşük enerjili halleri bulunmuştur. Bu sonuçlar deneysel çalışmalara yol gösterecek olup parçalanma mekanizmasını belirlemektedir. Öncelikli endokrin bozucu moleküllerin giderimin klasik biyolojik artma yöntemlerin yetersiz olduğu düşünüldeğinde; arıtma verimlerinin arttırılması için alternatif arıtma yöntemleri uygulanmasına yön verecek yerüstü sularında bulunan öncelikli endokrin bozucu moleküllerin bozunma reaksiyonlarının hesapsal incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Pestisitler

Çok hızlı ve kontrolsüz bir şekilde artan dünya nüfusuna rağmen bu artışı karşılayacak miktarda ürün üretilmemekte ve gıda ihtiyacı da karşılanamamaktadır. Bu durum birim alandaki verimi arttırıp, düşük maliyetle yüksek kaliteli ürünler elde etmek amacıyla, en önemlisi çevre kirliliğini önleyecek önlemler ile mümkün olmaktadır. Ürün artışının sağlayabilmesi için pestisitler bitkiyi çeşitli zararlılardan; yabancı ot, mantar ve böceklerden korumak için kullanılan bitki koruma ürünleridir. Bu tarım ilaçları kullanılarak üretimdeki verim arttırılırken; su, toprak, meyve ve sebzeler üzerinde bozunmaya uğramadan kalarak çevre kirliliğine neden olmakta ve besin zinciri ile insanmetabolizmasına ulaşan çeşitli yan etkileri oluşturmaktadır (Kurutaş ve Kılınç, 2003a).

Besin dışında vücuda alınan diğer ksenobiyotikler gibi pestisitler de vücudumuzda oksidasyon, redüksiyon, kopma ve konjugasyon gibi enzimatik olaylara katılmaktadır. DNA gibi doku makromoleküllerine vücudumuzda biyotransformasyona uğrayan pestisit metabolitleri bağlanarak biyolojik yarı ömürlerini arttırmaktadırlar. Bu durum nörotoksik anormalliklerin oluşmasına neden olmaktadır (Kitchin, 1984).

Su, toprak ve atmosfere pestisitler, üretimi esnasında ya da kullanımı sonucunda bulaşmaktadır. Pestisite maruz kalmış atmosferde bulunan partiküllerin yağmur sularına dönüşmesi, pestisitli bitkiler ile toprak, toprak altı sularına ulaşması ya da pestisitlerin doğrudan su içerisinde istenmeyen bazı bitki ve böceklere karşı uygulanmasıyla su ekosistemine karışması suların pestisitle kirlenmesine neden olmaktadır (Miles ve Harris, 1971).

Pestisitler tohum ilaçlaması yapılarak tohumluk üzerinde, direk toprak içi ve yüzeyinde veya bitki üzerinde kullanılmaktadır. Bitki üzerine uygulanan pestisitlerin büyük bölümü toprağa düşmektedir. Bu pestisitler toprak cinsi ve iklim faktörlerine bağlı olarak toprakta hareket edebilirler. Bazı organoklorlu pestisitlerin %50'den fazlasının toprakta kullanılmasıyla 15 yıl toprakta kalabileceği saptanmıştır (Chisholm ve Macphee, 1972). Yapılan çalışmalar hayvansal besinlerin yüksek oranda pestisit kalıntısı taşıdığını bildirmektedir. Pestisit cinsi ve konsantrasyonuna bağlı olarak hayvanların dokularında biriktirmektedir (Claborn, Mann, vd ., 1973).

Özellikle canlı organizmaları hedef alıp geliştirilen pestisitler; DDT, Hekzaklorobenzen (HCB), Aldrin, Heptaklor ve Endrin gibi uzun süre kalıcılığı ve vücutta birikme özelliği olan organoklorlular düşük dozda olsa da kronik zehirlenmelere neden olarak insanları da etkisi altında bırakmaktadır. İlaçların vücutta deri, solunum veya sindirim organı yolu ile girmesi sonucu insanlarda zehirlenmeler meydana gelmektedir (Kurutaş ve Kılınç, 2003b).

Zehirlenmelerden kaçınmak için, pestisitlerin kullanıldığı bölgelerdeki kalıntıların neden olduğu problemler belirlenmelidir. Topraktaki çeşitli mikroorganizmalar besin olarak pestisit kalıntıları tüketmektedir. Toprakta ve yeraltı sularında pestisit kalıntılarının giderilmesi için önemli bir mekanizma olan biyodegradasyon gereklidir. Biyodegradasyon için gerekli olan mikroorganizmalar toprakta mevcuttur. Anaerobik koşullarda pestisitlerin bulunduğu topraktan izole edilen *Pseudomonas* ve *Azospirillum* mezofilik bakteriler tarafından Etior etken maddesinin iyileştirilmesi üzerine yapılan çalışmada etkili bir iyileştirme sağlamıştır. Başka bir çalışmada; *Penicillium chrysosporium* enziminin, pestisitler gibi mikro-kirleticileri metabolize ettiği ve 15 gün içinde %76'ı, 30 gün içinde %94'ü kadar lignini parçalayarak kimyasalların toksik etkilerini giderebildiği belirtilmektedir.

### **2.1.1. Aklonifen**

Aklonifen, 1983'te Fransa ve Avrupa'da agronomik kullanıma izin verilen bir difenileter çekirdeği olan bir herbisittir. Aklonifen bu kimyasal ailesinin diğer üyelerinden, özellikle de iki tamamlayıcı etki biçiminden ve ayçiçeğinde çok yüksek konjugasyon potansiyelinden farklı olan çeşitli özellikler gösterir. Bu özellikler ayçiçeği için yüksek seçiciliğini açıklar ve uygulamadan sonra aklonifen kolayca köklerin içinde ayrılmış kalan polar türevlere dönüştürülmüştür. Böylece, aklonifen ayçiçeği yapraklarından çiçeklerden ve tohumlarda yer almamaktadır. Bu eylem, alım, aktarma ve konjugasyon modları aklonifenin ayçiçeği içinde, bu kültüre bağlı yabani otlarla karşılaştırıldığında; bunun için sadece ortaya çıkma öncesi değil aynı zamanda ortaya çıkış sonrası uygulama mümkün olmadığını göstermektedir (Kılınç, 2011).

Aklonifen, aralarında foto-bağımlı bir etki moduna sahip güçlü herbisitlerin bulunabileceği difenileter (DPE) kimyasal familyasına aittir. Aklonifen yıllarca çeşitli kültürlerde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, Herbisit Direnci Eylem Komitesi (HRAC) tarafından bir karotenoid sentez inhibitörü olarak listelenmesine rağmen, biyokimyasal etki

şekli belirsizliğini korumaktadır. Nitekim,  $10^{-4}$  M aklonifen ile muamele edilmiş ve karanlıkta tutulan mısır fidesi yaprakları artık karotenoid içermemekte, ancak fitoenin tüm özelliklerine sahip bir bileşik birikimi göstermiştir. Bu, fitoenin karotenoidlere dönüşümünü katalizleyen desaturazları inhibe etme yeteneğinin aklonifen kabiliyetini göstermiştir. Ayrıca aklonifen ( $5 \times 10^5$  M), tipik olarak protoporfirin IX birikimine bağlı olarak salatalık kotiledonlarının ışığa bağlı hücre tahribatından (nekroz) sorumludur. Aynı fenomen, ışık altında 62 ng / g yaprak taze kütlelerine ve reaktif oksijen türleri üretimine ulaşan protoporfirin IX birikimi gösteren aklonifen ile muamele edilmiş etiolated mısır fidelerinde ( $10^{-4}$  M) gösterilmiştir. Bu iki vakada (salatalık kotiledonları ve etiolated mısır fideleri), protoporfirin IX birikimi ile gösterildiği gibi, aklonifen tipik bir DPE gibi davranmaktadır. Bir bütün olarak burada, bir yandan karotenoid sentezi ve diğer yandan aynı konsantrasyon aralıkları için klorofil sentez yolağındaki protoporfirinojen oksidaz da dahil olmak üzere iki farklı biyokimyasal yol üzerinde etkili olduğu gösterilmiştir (Kılınç, 2009).

Trakya Bölgesi'nde ayçiçeği yetiştiriciliğinde kullanılan en çok tercih edilen herbisit türü olarak Aklonifen kullanılmıştır. Trakya Bölgesi'nden alınan toprak örneklerinden bakteri ve mantarlar izole edildi ve eşit hacimlerde (108 CFU / mL) sıvı mikroorganizma kültürlerinden karışık bir kültür hazırlandı. Tanık örneği dahil olmak üzere, 1900 µg / L konsantrasyonda Aklonifen'in eklendiği beş farklı kurulum hazırlanmıştır. Her birim altı hafta boyunca damıtılmış su ile seyreltildi. Bu aşamada filtrelenen su, kimyasal oksijen ihtiyacı (COD), biyokimyasal oksijen talebi, toplam organik karbon (TOC) ve Aklonifen için ölçülmüştür. Ek olarak pH ve çözülmüş oksijen ölçümü yapıldı. Çalışmanın sonuçlarına göre, en yüksek biyoremediasyon, 10 mL karışık mikroorganizma kültürünün eklendiği toprak örneğinde gözlemlendi ve Aklonifen, COD, BOD5 ve TOC iyileştirmesi % 93,2, % 97,8, % 98,8, ve sırasıyla % 98,7. Bu çalışma, Türkiye'de Trakya Bölgesi'nden alınan toprak örneklerindeki bakteri ve mantar türlerini tanımlamış ve kullanılan Aklonifen konsantrasyonuna bağlı olarak çiftçiler tarafından en çok tercih edilen bir herbisit olan Aklonifen'in biyoremediasyonunu incelemiştir. Aklonifen genellikle ayçiçekleri için kullanılır. 1983 yılında Avrupa'da ve 1994'ten beri Türkiye'de agronomik kullanım için yetkilendirilmiş, ayçiçekleri için 1,8 kg/ha olarak kullanılan bir difenil eter çekirdeği olan bir herbisittir. Muhtemelen bu nedenle (ayçiçekleri için yaygın bir herbisittir), kuzey gelişmiş ülkelerin makalelerinde ve literatürde sadece birkaç araştırma bulunabilir. Ayrıca literatürde, birkaç çalışmanın pestisit sulu fazdan uzaklaştırılması için mantar ve bakteri kombinasyonunu araştırdığı da görülmektedir (Ergüven, Bayhan, Demir, İkizoğlu ve Kanat, 2016).

Aklonifen bir lipofilik böcek ilacıdır, güçlü bir şekilde emilir ve soya fasulyesi bitki kökü tarafından zayıf bir şekilde yer değiştirir. Aklonifen kalıcılığı toprak suyu içeriğinden çok az etkilenirken, toprak sıcaklığı kalıcılığı daha da az etkilemiştir. Yarılanma ömrü değerleri 19,3 ile 56,5 gün arasında idi. Saha çalışmaları, aklonifenin oldukça kalıcı ancak biraz hareketli olduğunu ve öngörülen çevresel konsantrasyonu hesaplamak için modellerin kullanılması, yeraltı suyu ve toprak kalitesi için bir tehlike oluşturmadığını doğrulamaktadır. Sadece çok kuru koşullarda ve tortulara karışan aklonifen yüzey su toplama sistemlerine ulaşabilir ve kirletebilir (Trevisan, Capri, Cella, Errera ve Sicbaldi, 1999).

Su numunelerinde aklonifen tayini için, döngüsel yenilenebilir gümüş amalgam film elektrodu ile birlikte kare dalga voltametri ve kare dalga adsorptif sıyırma voltametri kullanımı araştırılmıştır. Seçilen tamponda (pH 9.2'ye sahip boraks tamponu) geri dönüşümsüz bir reaksiyonun karakteristiklerini gösteren, /0,65 V'a karşı Ag/AgCl'ye karşı bir indirgeme zirvesi elde edildi. En iyi deneysel koşulları seçmek için kare dalga (SW) frekansı, SW genliği ve adım potansiyelinin yanı sıra birikim parametrelerinin (zaman ve potansiyel) etkisi incelenmiştir. Önerilen yöntem, su numunelerinde aklonifen tayininde başarıyla uygulanmıştır. Geliştirilen prosedür en azından tarama amaçları için yeterli olabilir, burada pozitif sonuçlar daha seçici bir yöntemle doğrulanmalıdır (Guziejewski vd., 2016).

30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde nehir, gölet sularında 0,12 µg/L kıyı ve geçiş sularında Aklonifen bileşiğinin max konsantrasyonu 0,012 µg/L olarak verilmiştir.

### **2.1.2. Terbutrin**

Almanya'nın Hessen kentinde bulunan dört küçük nehir sistemi, herbisit terbutrinin mevsimsel konsantrasyonları açısından araştırılmıştır. Temmuz 2003'te bir herbisit olarak kullanılmasına bir yasak getirilmesine rağmen, terbutrin, Eylül 2003'ten Eylül 2006'ya kadar tüm örnekleme döneminde nehirlerde hala mevcuttu ve bu süre zarfında konsantrasyonu azaltma eğilimi yoktu. Weschnitz ve Modau nehir sistemlerinde, ortalama terbutrin konsantrasyonu, tek biyositler için Alman içme suyu yönetmeliği eşik değerini aştı. Weschnitz Nehri'nde maksimum konsantrasyonlar belirlenmiştir. Yaz aylarında daha yüksek terbutrin konsantrasyonlarının tarımsal kaynakların yanı sıra tortu yeniden çözülmesinden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. İki kanalizasyon arıtma tesisinin atık suları yüksek terbutrin konsantrasyonlarına sahipti, bu da terbutrin'in bu kaynaktan nehirlere girdiğini

gösterir. Tarım dışındaki kaynaklar, tarımsal pestisit uygulamasının tipik olarak sona erdiği kış aylarında nehirlerde terbutrin oluşumu ve Terbutrinin tortulardan mobilize edilmesi ve topraklardan sızıntı potansiyeli tartışılmaktadır (Quednow ve Püttmanna, 2007).

Terbutrin yaygın olarak kullanılan bir s-triazine herbisittir. Bu pestisit tarımda, çoğu ot ve tahıl ve baklagil alanlarında ve meyve ağaçlarının altında yıllık birçok geniş yapraklı yabancı ot için kontrol ajanı olarak kullanılır. Beklenmedik bir şekilde, bu bileşiğin ortamda (sırasıyla havuz ve nehir tortusunda 240 ve 180 gün) devam ettiği ve işlenmiş topraklardan su akışı ve süzme yoluyla su bölmelerine geçme eğiliminde olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, terbutrinin genotoksik özellikleri hakkında sadece yetersiz bilgi mevcuttur. Mevcut in vitro çalışmada, değişim (SCE) testinde değerlendirilen sitogenetik hasar ile mikronükleus (MN) testi ile primer DNA hasarı arasındaki ilişkiyi araştırılmıştır. Sitogenetik ve birincil DNA hasarı in vitro olarak taze izole edilmiş insan periferik kan lökositlerinde kaydedildi. Sonuçlarımız, test edilen bileşiğin, S9-karışımı varlığında SCE veya MN'de önemli bir artış üretmediğini gösterdi. Bununla birlikte, terbutrinin, doz bağımlılığı için açık bir eğilim olmamasına ve eşlik eden hafif bir sitotoksik etkinin varlığına rağmen, S9 karışımı olmadan daha belirgin olan birincil DNA hasarını indüklediği bulunmuştur (Moretti vd., 2002).

Herbisit terbutrin'in basit bir lokal gıda ağı üzerindeki etkileri, bir seradaki beş yapay iç mekan akışında araştırılmıştır. Bir s-triazin ve bir fotosentez inhibitörü olan model bileşik terbutrin, her akımda bir kez 0,6, 6, 60 veya 600 ug / L nominal konsantrasyonlarda uygulanmıştır. Sudaki terbutrin konsantrasyonları gaz kromatografisi/kütle spektrometresi ile analiz edilmiş ve toplam 28 günlük %50'lik bir dağılma (DT50) süresi hesaplanmıştır. Statik akut toksisite testlerinde terbutrin'in 23,7 mg/L'de (96 saatlik medyan ölümcül konsantrasyon [LC50]) ve 16,5 mg L (96 saatlik medyan etkili konsantrasyon [EC50]) *L. variegatus* için toksik olduğunu belirlenmiştir. Terbutrin, deneysel akışlarda aufwuchs üretimini 0,6 µg/L'ye düşürdü. *L. variegatus*'un popülasyon büyümesi 6 ug/L'de %50 azalmıştır. Terbutrinin aufwuchs üzerindeki etkisi, perifitondaki azalmanın doğrudan bir etkisiydi. Bununla birlikte, *L. variegatus* üzerindeki etkiler, aufwuchs gıda kaynağındaki azalmanın bir sonucu olarak terbutrinin dolaylı bir etkisiydi ve akut toksisite etkilerinden üç büyüklükte daha düşük terbutrin konsantrasyonunda meydana gelmiştir (Brust, Licht, Hultsch, Jungmann ve Nagel, 2001).

İspanyol Güney Atlantik kıyı bölgesinin değerli bir balık türü olan gilthead çipurasının (*Sparus aurata*) larvalarının duyarlılığını, terbutrin (%59,4) ve triasülfuron (%59,4) ve

triasülfuron (%0,6) incelenmiştir. Bu amaçla, kuluçkadan 72 saat sonra ticari formülasyonun nominal konsantrasyonlarına maruz kalan endojen beslemeli *S. aurata* larvaları ve deniz bakterisi *Vibrio fischeri*'nin biyoluminesansı ile gösterilen mortalite karşılaştırılmıştır. Açıkça, *S. aurata* testi, bu herbisit için toksisitenin daha hassas bir göstergesiydi. Sarısı kesesi larvaları için bulunan bireylerin (LC50) %50'sine ölümcül 72 saatlik konsantrasyon 1,41 mg / L idi. Bu değer, *V. fischeri* (15,94 mg / L) için bulunan 15 dakikalık EC50'nin altında birden fazla büyüklük sırasında bulunmaktadır. Larvaların büyümesi, bir terbutrin-triasülfuron karışımından 1,56 mg / L'ye kadar olan konsantrasyonlarda önemli ölçüde etkilenmemiştir (Arufe, Arellano, Moreno ve Sarasquete, 2004).

Terbutrinin 90 gün boyunca maruz kalan bir yaşındaki ortak sazanda (*Cyprinus carpio* L.) 0,02 (Çek nehirlerinde bildirilen konsantrasyon), 0,2 ve 2,0  $\mu\text{l l}^{-1}$  konsantrasyonlarındaki etkileri değerlendirilmiştir. Biyometrik parametreler, hematoloji, biyokimya, histoloji ve oksidatif stres üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 0,02, 0,2 ve 2,0  $\mu\text{g l}^{-1}$  'e maruz kalma, kontrollere kıyasla oksidatif stres biyobelirteçlerinde önemli farklılıklar göstermiştir, ancak 0,2 ve 2,0  $\mu\text{g l}^{-1}$  'e maruz kalma biyokimyasal ve hematolojik profilleri önemli ölçüde etkilemiştir. Sazanda terbutrin'in uzun süre maruz kalması, iç organlarda hafif değişiklikler ve lipitlere ve proteinlere oksidatif hasar ve antioksidan kapasitelerin inhibisyonu ile sonuçlanan reaktif oksijen türü oluşumuna neden oldu (Velisek, Stara, Kolářová ve Svobodova, 2011).

Terbutrin'in 0,02 (Çek nehirlerinde bildirilen konsantrasyon), 4, 20 ve 40  $\mu\text{L L}^{-1}$  konsantrasyonlarındaki sub-kronik etkileri 28 yaşındaki bir yaşındaki ortak sazanda (*Cyprinus carpio* L.) değerlendirildi ve karşılaştırıldı. Biyometrik parametreler, hematoloji, kan biyokimyası ve histoloji üzerindeki etkisi araştırıldı. 0,02  $\mu\text{g L}^{-1}$  'de terbutrin'e maruz kalma gözlemlenebilir bir etki göstermezken, 4, 20 ve 40  $\mu\text{g L}^{-1}$  'ye maruz kalma önemli ölçüde daha yüksek eritrosit sayıları, amonyak seviyeleri, aspartat aminotransferaz, laktat dehidrojenaz, kreatin kinaz ve laktat, önemli ölçüde düşük ortalama korpüsküler hacim, ortalama korpüsküler hemoglobin ve kreatin göstermiştir. Hepatositlerde hücre şekli değişiklikleri ve lipit kapanımları saptanmıştır ve kontrol balıklarına kıyasla kaudal böbrek tübüllerinde yıkım incelenmiştir (Velisek, Zusková, Máchová ve Svobodova, 2010).

Terbutrin, tarımda, çoğu ot ve tahıl ve baklagil alanlarında ve meyve ağaçlarının altında birçok ot ve birçok yıllık geniş yapraklı yabani ot için seçici bir ön ve zayıflık kontrol maddesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Terbutrin'in gölet ve nehir sedimentinde sırasıyla 240 ve 180 günlük yarılanma ömürleri ile yavaşça bozulduğu rapor edilmiştir. Bu

herbisidin işlenmiş topraklardan su bölmelerine su akışı ve sızıntı yoluyla hareket etme eğilimi gösterilmiş ve uygulamadan uzun süre sonra içme suyunda ve endüstriyel gıda ürünlerinde kalıntı miktarlarda terbutrin ve metabolitleri bulunmuştur. Bu herbisit, çevremizin bir kirletici maddesi olarak görülse de, genotoksik özellikleri ile ilgili sadece sınırlı ve tutarsız veriler mevcuttur. Bu çalışmada, herbisidin DNA'ya zarar verme kabiliyeti, karaciğerle hazırlanan S9mix (sıçan karaciğer homojenatı içeren mikrozomal enzimler artı kofaktörler) varlığında terbutrin test edilerek alkalın tek hücreli mikrojel elektroforez ("kuyruklu yıldız") testinde değerlendirilmiştir. Hem indüklenmemiş (bazal) hem de aroclor 1254 ile indüklenen sıçanlardan homojenat DNA hasarı, taze izole edilmiş insan periferik kan lökositlerine kaydedilmiştir. S9mix'in yokluğunda daha belirgin olan primer DNA hasarı boyutunda istatistiksel olarak anlamlı bir artış, sadece eşlik eden hafif bir sitotoksik etki varlığında terbutrin konsantrasyonları yüksek olduğunda (100 ve 150 µg/ml) gerçekleşti (Villarini, Scassellati-Sforzolini, Moretti ve Pasquini, 2000).

30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde nehir, gölet sularında 0,065 µg/L kıyı ve geçiş sularında Terbutrin bileşiğinin max konsantrasyonu 0,034 µg/L olarak verilmiştir.

### **2.1.3. Kinoksifen**

Kinoksifen, kuinolin ailesine ait yeni bir fungusittir. Bu çalışmada Kinoksifen kalıntılarının asmadan şaraba ve işleme ürünlerinde akıbeti incelenmiştir. Tavsiye edilen oranda dört uygulamanın sonuncusundan sonra, üzümlerde 0,38 mg/kg kalıntı bulundu, bu da İtalya'da sabitlenen yasal sınırın altındadır. (0,5 mg/kg) ü Bozunma hızı, pseudo birinci dereceden bir kinetiğe ( $r= 0,964$ ) ve yarılanma ömrü 7,24 gündür. Vinifikasyon, maserasyonlu ve maserasyon olmadan gerçekleştirilmiştir. Maserasyon olmadan vinifikasyonlar sırasında kalıntıların %50'sinden azı üzümlerden kabuklara geçti. Leiflerin (%8) santrifüj ile zorunluluktan ayrılması, santrifüjlenmiş zorunlulukta saptanabilir artıklara neden olmamıştır. Maserasyonlu ve maserasyonsuz fermantasyonun sonunda, şarapta Kinoksifen kalıntısı saptanmadı. Hasat zamanında üzümlerde bulunanlardan daha yüksek Kinoksifen konsantrasyonları varlığında bile alkolik veya malolaktik fermantasyon üzerinde hiçbir etki gözlenmemiştir. Fermantasyon sırasında, mayalar pestisitleri kısmen parçaladı ve tamamen adsorbe etti. Öte yandan bakterilerin pestisitler üzerinde herhangi bir bozucu etkisi yoktur. Güneşte kurutmayla elde edilen kuru üzümde herhangi bir kalıntı bulunmazken, fırında kurutmayla elde edilen kuru üzümler taze üzümlerde olduğu gibi aynı miktarda kalıntı



göstermektedir. Güneşte kurutma işlemi sırasında meyve ağırlığı 4 kat azalmıştır; fırında kurutmada azalma eşdeğerdir. Alkol içeriği %32,1 olan ilk toz damıtma ürünü hiç kalıntı göstermezken, %34,5 alkol içeriği olan ilk toz damıtma maddesi, ilk kalıntıların %7'sini gösterdi. İkinci leas damıtma işleminden sonra, elde edilen ürün %81,2'lik bir alkolik içerik gösterdi ve hiç Kinoksifen kalıntısı (<0,01 mg / kg) göstermedi (Cabras vd., 2000).

Kinoksifen, çimlenme oluşumuna müdahale ederek külleme hastalıklarını kontrol eden koruyucu bir fungusittir. Yabani tip filizlenme morfogenezi sırasında kaydedilen sinyal iletim genlerinin RT - PCR profilleri, Kinoksifenin, Protein Kinaz A (cpka) transkriptlerinin birikimini değiştirdiğini ortaya çıkarmıştır. Diferansiyel ekran - ters transkripsiyon PCR, kinoksifene dirençli mutantlardan konidiada bulunmayan veya çok daha az bulunan vahşi tip konidiada bir gen transkripti tanımlamıştır. Bu mRNA, vahşi tip konidaların arpaya aşılmasından 24 saat sonra tespit edilemedi. Küçük bir moleküler ağırlıklı Ras tipi GTP bağlayıcı protein ile etkileşime girebilen bir GTPaz aktive edici proteini (GAP) kodlamıştır. Kinoksifen varlığında, mRNA boşluğu filizlenen morfogenez boyunca kalmıştır. GAP'ın dirence dahil edilmesi, Kinoksifenin, erken hücre sinyal olaylarını bozarak küf enfeksiyonunu inhibe ettiğini göstermektedir (Wheeler vd., 2003).

Yeni külleme mantar ilacı Kinoksifeni, kinolin kimya sınıfına aittir. Biyokimyasal etki şekli bilinmemekle birlikte, Kinoksifen diğer tahıl fungusitleriyle aynı şekilde hareket etmez. Geniş bir ürün yelpazesinde küf enfeksiyonunun erken aşamalarını inhibe eden ve GS 31'in etrafına uygulanan tek bir erken mevsim spreyi ile sezon boyu koruma sağlayan sistemik bir koruyucudur. Kinoksifenin taban çizgisi duyarlılık profili, 1991'den itibaren İngiltere'nin farklı bölgelerinden toplanan 340'ın üzerinde alan izolatından arpa tozlu küf (*Erysiphe graminis f.sp. hordei*) için tanımlanmıştır. Hassasiyetler <0,0001 → 0,16 mg litre<sup>-1</sup> ile ortalama 0,003 mg litre<sup>-1</sup> arasındadır. Mevcut çalışma, taban çizgisi duyarlılık çalışmalarını buğday külleme (*E. graminis f.sp. tritici*) ile genişletiyor ve Avrupa denemelerinden izolatları içeriyor, ancak şu ana kadar bu yeni veri seti arpa külleme ile hiçbir farklılık göstermemiştir. Laboratuvarında Kinoksifen dirençli mutantlar üretilip ve bazı benzer dirençli suşlar, muamele edilmiş tarla bitkilerinden elde edilmiştir. Bu laboratuvar ve saha suşları, bir şekilde, sporülasyon için her zaman kusurluydu ve merakla, hepsi kültürde hayatta kalmak için Kinoksifen varlığını gerektiriyordu. Normal olarak spor yapan dirençli mutantlar üretme girişimleri başarısız olmuştur. Bu çalışmalar Kinoksifen için direnç riskinin düşük olduğunu düşündürmektedir. Kinoksifen uygulamasına eşlik eden önerilen anti-direnç stratejisi tohum

tedavilerini ve mevsim sonu uygulamaları önler. Bunun yerine, önceden formüle edilmiş karışımları kullanan veya farklı etki şekline sahip bir fungusit ile alternatifli tek bir erken (GS 31) tedavisi önerilmektedir. Bu strateji, buğday ve arpa toz halinde küfün sürekli izlenmesi ile desteklenmektedir (Hollomon, Wheeler, Dixon, Longhurst ve Skylakakis, 1997).

Buğday toz halinde küf, *Blumeria* (= *Erysiphe*) *graminis* DC f sp *tritici* Marschal, Avrupa'daki tahılların en önemli yaprak hastalıklarından biridir ve son 20 yıl içinde modern mantar öldürücülere karşı duyarlılık adaptasyonunda yüksek bir potansiyel göstermiştir. Kinoksifen, 1997'den beri Avrupa'da *B. graminis*'in kontrolü için ticari olarak kullanılan yeni bir kimyasal sınıftan yüzeysel bir mobil fungusittir. Bileşik piyasaya sürüldüğünde aşağıdakileri içeren bir Direnç Yönetimi Stratejisi uygulanmıştır. Tohum muamelesi ve sonbahar kullanımı yok, belirli bir uygulama penceresi ve uygun tank karıştırma vb. Bu Yönetim Stratejisinin başarısını değerlendirmek için, 1995 ve 2000 yılları arasında spor tuzağı örnekleme ve tüm bir bitki testi kullanılarak Avrupa çapında bir direnç izleme programı yürütülmüştür. Yıllara göre bulunan ortalama EC50 değerleri 1995'te 0,060 mg litre<sup>-1</sup>, 1996'da 0,052 mg litre<sup>-1</sup>, 1997'de 0,071 ml litre<sup>-1</sup>, 1998'de 0,039 mg litre<sup>-1</sup>, 1999'da 0,039 mg litre<sup>-1</sup> ve 0,063 mg idi. 2000'de litre<sup>-1</sup>'dir. 1998 ve 1999 yıllarında düşük hassasiyete olan hafif kayma, üç vahşi tipli izolatta benzer kaymalarla ilişkili ve deneysel varyasyona atfedilmiştir. İzleme programı, yönetim önerilerinin Kinoksifenin direnç durumu üzerindeki uzun vadeli etkisini değerlendirmeye devam edecektir (Bernhard, Leader, Longhurst ve Felsenstein, 2002).

Yüzey ve yeraltı suyu kalitesinin korunması, ekonomik uygulanabilirliğin yanı sıra insan sağlığı ve çevre için de kritik öneme sahiptir. Ayrıca, doğal su ekosistemlerinin biyolojik çeşitliliğinin korunması çok önemlidir. Bu çalışmanın amacı, suda yaşayan organizmalar için kalıcı, lipofilik ve tehlike nedeniyle mantar ilacı Kinoksifen kullanarak pestisite maruz kalan yüzey suyunun değerlendirilmesi için geliştirilen metodolojiyi bildirmektir. Maruziyet izleme, İtalyan üzüm bağlarındaki tarihi ve sonraki uygulamaların ardından ve tekrarlanan uygulamalar alan mahsulün yakınındaki hedef olmayan alanlarda kalıntı varlığının araştırılması için iki yıl (2005 ve 2006) boyunca gerçekleştirilmiştir. İzleme prosedürlerinin geliştirilmesinden sonra, saha işlemleri sırasında ve sonrasında yüzey suyu kontaminasyonu ve biyota maruziyeti belirlenmiştir. Sedimanlarda, genellikle model ve laboratuvar sonuçlarına aykırı olarak çok düşük konsantrasyonlar bulunmuştur, bu da havza içindeki bağlarda Kinoksifenin tarihsel kullanımının bile, su kütlelerinde doğal lavabo olarak

kabul edilen tortuları kirletmediği sonucuna varmıştır. Güçlü emici özellikleri olan bir pestisitir. Biyota için, bentik makro omurgasızlarda Kinoksifen kalıntıları ve numunelerin büyük çoğunluğunda balıklar, ilgili tespit sınırının (LOD) altında hesaplanmıştır. Bu nedenle, sudaki ekosistemlerin tortularında ve organizmalarında uzun süreli Kinoksifen birikimi, genel maruziyeti azaltan manzaranın çevresel koşulları nedeniyle esas alınmamıştır (Merli vd., 2010).

30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde nehir, gölet sularında 0,15 µg/L kıyı ve geçiş sularında Kinoksifen bileşiğinin max konsantrasyonu 0,54 µg/L olarak verilmiştir.

#### **2.1.4. Heptaklorepoksit**

Östrojenlerin meme kanseri üzerindeki şüpheli etkileri göz önüne alındığında, ksenoöstrojenik insektisitler bir risk faktörü olabilmektedir. Zayıf ksenoöstrojen, 1,1-dikloro-2,2-bis (p-klorofenil) etilenin (DDE) çalışmaları, siklodien familyasına ait başka bir östrojenik organoklorin insektisit, dieldrin, nedensel bir ilişki göstermemiştir. Son zamanlarda meme kanseri ile bağlantıları araştırılmaktadır. Meme dokusunda bulunan heptaklor epoksit (HE) ve oksiklordan (OC) gibi diğer siklodienler, muhtemelen çözücü ekstraksiyon prosedürleri kullanılarak daha düşük konsantrasyonları ve daha düşük geri kazanımları nedeniyle titizlikle değerlendirilmemiştir. Meme anormalliği açısından değerlendirilen 34 kadında meme biyopsilerinde yağ dokusunda HE, OC ve DDE seviyelerini belirlemek için gaz kromatografisi ile birleştirilmiş koruyucu ekstraksiyon kullanılmıştır. Test edilen üç insektisitten sadece HE (p= 0,007), biyopsilerde meme kanseri prevalansı ile pozitif ilişkisi saptanmıştır. İzole edilmiş insan lökositlerini kullanan hızlı, genomik olmayan çalışmalarda, HE ile indüklenen oksidanları ve DNA hasarını ölçmek için akış sitometrik yöntemler kullanılmıştır. Bu çalışmalar, HE'nin, meme biyopsilerindekilere benzer konsantrasyonlarda, insan polimorfonükleer lökositlerde hücre içi oksidanlar ve DNA iplik kopmalarında ters U artışına neden olduğunu göstermiştir. (PMN). Heptaklor epoksit ile tedavi edilen PMN'ler ayrıca karışık lökosit inkübasyonlarında çevre lenfositlere de zarar vermiştir. NO'da heptaklor epoksit ile indüklenen değişiklikler 17p-estradiol- (17p-E2) reseptör antagonistleri tarafından inhibe edilmiş ve benzer konsantrasyonlarda 17p-E2 ile taklit edilmiştir. Tümör nekroz faktörü-a (TNF-a) eklenmesi, hücre içi oksidanları ve DNA hasarını arttırıp ve yanıtları daha düşük heptaklor epoksit konsantrasyonlarına kaydırmıştır. Bu çalışma, diğerleriyle birlikte,

heptaklor epoksit kaynaklı NO üretiminin kanserin başlamasına, yükselmesine ve ilerlemesine katkıda bulunabileceğini düşündürmektedir (Cassidy, Natarajan ve George, 2005).

Heptaklor epoksitin verici salınımını etkilediği biyokimyasal süreçler, sıçan beyni sinaptozomları kullanılarak incelenmiştir. Heptaklor epoksit, harici olarak temin edilebilen  $Ca^{2+}$  veya yüksek bir  $K^+$  konsantrasyonu (71 mM) varlığında önceden yüklenmiş [14C] glutamatın izole edilmiş sinaptozomlardan salınmasını uyarmıştır. Bu uyarıcı etkinin genel membran depolarizasyonundan bağımsız olduğu görülmüştür, çünkü yine de yüksek bir  $K^+$  konsantrasyonunda (71 mM) asılı bir sinaptozomal preparatta gözlemlenebilir. Heptaklor epoksit ile muamele edilmiş sinaptozomların ayrıca daha fazla  $Ca^{2+}$  aldıkları ve tedavi edilmemiş sinaptozomlara kıyasla daha az salgıladıkları bulunmuştur. Bozulmuş sinaptozomlardan hücre altı preparatlar kullanılarak ATP'ye bağımlı bir  $Ca^{2+}$  alım işleminin heptaklor epoksit tarafından inhibe edildiğini göstermek mümkün olmuştur. *In vivo* deneyler de yukarıdaki gözlemi doğrulamıştır. Heptaklor epoksitin tüm bu etkilerinin, hücre içi serbest  $Ca^{2+}$  seviyesini yükseltmekle aynı etkiye sahip olduğu kaydedilmiştir. Bu nedenle, heptaklor epoksitin nörostimülatör etkisini sinaptik  $Ca^{2+}$  regülasyonu, özellikle  $Ca^{2+}$   $Mg^{2+}$  ATPase üzerindeki etkileri temelinde açıklamak için bir çalışma hipotezi önerilmiştir (Yamaguchi, Matsumura ve Kadous, 1980).

Kalıcı organoklorin pestisit kirleticilerinin (OCP) bazı Çin sularında nispeten yüksek konsantrasyonlarda meydana geldiği bildirilmiştir. Organoklorlu pestisitlerin Çin'deki yüzey sularındaki dağılımını haritalamak için, 2003 ve 2004 yıllarında yedi büyük nehir havzasında ve üç ana iç nehir drenaj alanında 600'den fazla bölgeden örnekler toplanmıştır. Yüzey suyu örnekleri temsili organoklorin için analiz edilmiştir. Lindan ( $\gamma$ -HCH), p, p'-DDT ve heptaklor epoksit dahil olmak üzere pestisit kontaminantları. Genel olarak, en sık saptanan bileşik örneklerin %83,9'unda (ortalama = 31,3 ng / l; aralık <0,17-860 ng / l) saptanan lindan i ve en yüksek konsantrasyon Sarı Nehir havzasında bulunmaktadır. p, p'-DDT, toplanan örneklerin% 63,1'inde (ortalama = 14,6 ng / l; aralık <0,14-368 ng / l) Huaihe Nehri havzasında en yüksek konsantrasyonla tespit edilmiştir. Su örneklerinin sadece %9,3'ünde (aralık <0,11-10 ng / l) heptaklor epoksit saptandı. Üç bileşik için ölçülen konsantrasyonlar düşük ve Çin'in yüzey suyu için çevre kalite standardını nadiren aşmıştır. Lindan, Kuzey Çin nehirlerinde, Güney Çin nehirlerine kıyasla çok daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Daha yüksek lindan ve p, p'-DDT konsantrasyonuna sahip bölgeler esas olarak Sarı Nehir ve Huaihe Nehri havzalarında meydana gelmiştir, bu nedenle bu araştırmanın sonuçları Sarı Nehir ve Huaihe

Nehri havzalarının organoklor pestisit kontaminasyonunun özellikle ilgili endişe duyması gerektiğini göstermektedir. Diğer havzalar Dünyanın diğer bölgeleriyle karşılaştırıldığında, Çin yüzey suyunun lindan ve p, p'-DDT ile orta derecede kirlendiği görülmektedir (Gao vd., 2008).

Epidemiyolojik veriler pestisit maruziyeti ile Parkinson hastalığı arasındaki ilişkiyi desteklemektedir; ancak, bu ilişkiyi destekleyecek hiçbir deneysel kanıt sunulmamıştır. Burada organoklorin insektisit heptaklorunun subkronik uygulanmasının (2 haftalık bir süre boyunca 3 kez verilen 0, 3, 6, 9 veya 12 mg / kg) hem dopaminin plazma membran naklinde hem de ekspresyonda belirgin bir artışa yol açtığı görülmektedir. Plazma membran dopamin taşıyıcısının (DAT) yanı sıra C57BL farelerinin striatumundaki veziküler monoamin taşıyıcısının (VMAT2). DAT ve VMAT2 ekspresyonunun olası mekanizmalarını ele almak için, DAT veya VMAT2'nin insan formlarını ifade eden hücre hatlarında taşıma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. DAT eksprese eden bir hücre hattında, heptaklor, heptaklor epoksitin varsayılan toksik türleri ile akut tedavi, plazma membran dopamin alımını değiştirmemiştir. VMAT2 eksprese eden bir hücre hattında, heptaklor epoksit veziküler dopamin alımını önemli ölçüde inhibe etmiştir (10 mikrom'de %45 azalma). DAT'ın, parkinsonizmi indükleyen nörotoksin MPP gibi dopaminerjik toksinler için moleküler ağ geçidi olduğu ileri sürüldüğünden ve VMAT2'nin, toksinleri veziküllere ayırarak hücreleri MPP'den ve diğer toksinlerden koruyarak önerilebileceği önerilmiştir. Ayrıca, pestisitlere maruz bırakılarak değişen dopamin taşınmasının, Parkinson hastalığının görülme sıklığının artması için moleküler bir temel sağlayabileceği önerilmektedir (Miller, Kirby, Levey ve Bloomquist, 1999).

Suda çözünürlük çalışmaları aldrin, dieldrin, heptaklor ve heptaklor epoksit ile yapılmıştır. Çözünürlük eğrileri bir başlangıç düşüşünü ve ardından bir platoya ulaşılmadan önceki ilk 3 veya 4 gün içinde meydana gelen çözünürlükte önemli bir artışı göstermektedir. Bu dengeyi oluşturmak için gereken süreler: aldrin ve heptaklor 7 gün; dieldrin 4 gün; ve heptaklor ekzoksit 10 gün. Aldrin, dierin, heptaklor ve heptaklor epoksit sudaki çözünürlükleri sırasıyla 0,027, 0,186, 0,056 ve 0,350 ppm bulunmuştur (Park ve Bruce, 1968).

30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde nehir, gölet sularında  $2 \times 10^{-7}$  µg/L kıyı ve geçiş sularında Heptaklorepoksit bileşiğinin max konsantrasyonu  $3 \times 10^{-5}$  µg/L olarak verilmiştir.

### 2.1.5. Klorfenvinfos

Son zamanlarda, organofosforlu pestisitler, karbamatlar, piretroidler ve triazinler tarımsal faaliyetlerde organoklorin bileşiklerinin yerini büyük ölçüde almıştır. Organofosfor pestisitler klorpirifos, klorfenvinfos ve methidathion, O-dimetil fosforo-ditioat, Avrupa Birliği ülkelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve Akdeniz kıyıları İspanyanın yüzey sularında  $\mu\text{g}/\text{L}$  seviyesinde tespit edilmiştir. Son çalışmalar, bu organofosfor pestisitlerin kısa ve uzun vadeli etkileri nedeniyle suda yaşayan organizmaların dokularında hayatta kalma ve birikme kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışmanın amacı, organofosfor pestisitlerin birikim yeteneğini belirlemektir. Akdeniz midyesinde; organofosfor böcek ilaçları, bu bileşikler tarafından sunulan potansiyel risk nedeniyle deniz çevresi ve olası biyotransformasyonları Biyokonsantrasyon Faktörü değerleri ile deneysel olarak belirlenmiş ve teorik değerlendirmelerle karşılaştırılmıştır (Serrano, López, Hernandez ve Peña, 1997).

Organofosfat pestisitleri (OP), kasıtlı olarak çevreye salınan ksenobiyotik sınıfına aittir. Bu bileşiklerin toksisitesi esas olarak asetilkolinesterazın (AChE) inhibisyonundan kaynaklanmaktadır, ancak birçok yazar akut ve kronik zehirlenmelerde OP'nin redoks süreçlerini bozarak, antioksidatif enzimlerin aktivitelerini değiştirdiğini ve birçok organda lipid peroksidasyonunun artmasına neden olduğunu varsaymaktadır. Epidemiyolojik çalışmalar, bazı insan hastalıklarının pestisit maruziyeti ve antioksidatif enzimlerdeki değişikliklerle ilişkisini göstermiştir. Oksidatif stresin, Alzheimer hastalığı ve Parkinson hastalığı, kardiyovasküler bozukluklar ve diğerleri gibi nörolojik bozuklukların önemli bir patomekanizmi olduğuna dair kanıtlar da vardır. Çalışmanın amacı, klorfenvinfos ile subkronik olarak zehirlenen sıçanlarda beyin antioksidatif enzimlerinin aktivitelerini ve azaltılmış glutatyon seviyesini araştırmaktır. Sıçan beyinde süperoksit dismutaz, katalaz, glutatyon peroksidaz ve redüktaz gibi enzimlerin aktivitelerinin arttığı, klorfenvinfos zehirlenmesinde azalmış glutatyon seviyesinin azaldığı bulunmuştur. Bu çalışmanın deneysel bulgularına dayanarak, klorfenvinfosun subkronik uygulanmasının beyin oksidatif durumunda bir değişikliğe yol açtığı ve değişikliğin günde 0,3 mg/kg/gün, yani LOAEL seviyesinden iki kat daha küçük olduğu ortaya çıkmaktadır (Lukaszewicz-Hussain, 2008).

Topraklarda ve havuçlarda klorfenvinfos, diazinon, fonofos ve phorat kalıntılarının belirlenmesi için analitik yöntemler açıklanmaktadır. Kalıntıların hiçbiri Ekim'den Ocak'a kadar önemli bir değişiklik göstermedi. Her ne kadar havuçlardaki kalıntıların yüksek başlangıç konsantrasyonları (50 ppm'ye kadar) bitki büyümesi ile seyreltilmiş olsa da

uygulamadan 12 ila 14 hafta sonra pazarlanabilir ürünlerde önerilen oranlarda >1 ppm konsantrasyonların mevcut olabileceği gösterilmiştir. Ekimden 26 hafta sonra hasat edilen havuçlar, tüm böcek öldürücülerin <0,2 ppm'sini içermekteydi. Buna karşılık, mahsul büyümesinin ilk 15 haftasında, havuçtaki kalıntıların ağırlıkları artmış ve havuç ortalama ağırlığının kare kökü ile yaklaşık olarak orantılı kalmıştır. Havuç büyümesi azaldıkça alım oranları düşmüş ve daha sonra havuçlardaki klorfeninfos, diazinon ve fonofos kalıntılarının miktarları çok az değişirken, phorate sulphone sürekli olarak azalmıştır (Suett, 1971).

Köpekler ve sıçanlar tarafından klorfeninfoslara karşı gösterilen akut oral toksisitede belirgin bir fark, emilim ve metabolizma oranlarında, kandaki kullanılabilirlik, beyin alım oranı ve beyin asetilkolinesterazın duyarlılığında gözlenen nispeten küçük farklılıkların orantılı bir etkileşimi ile orantılıdır (Hutson ve Hathway, 1967).

Dört farklı tipte toprak, nispeten yüksek bir klorfeninfos dozaj seviyesi (15 ppm) ile muamele edilip ve dört ay boyunca yaklaşık 22°C'de saklanmıştır. Bu süreden sonra nemli topraklarda aşağıdaki bileşikler tespit edilmiştir. Değişmemiş klorfeninfos, 1,0-4,7 ppm; 1 (2'4'y diklorofenil) etan, 0,06 0,01ppm; 2,4 - dikloroasetofenon, 0,1-0,5 ppm; desetil klorfeninfos, 0,1-0,2 ppm; (2 ' , 4 ' diklorofenil) etan-1,2-diol, <0,03 ppm; desetil klorfeninfosun tuzları veya konjugatları, 0,05-0,6 ppm; 2,4 8 diklorofeniloksiran, <0,005 ppm; 2,4 - diklorofenasil klorür, <0,005 ppm. Lahanaların hasattaki yenilebilir kısmı, saptanabilirlik sınırı yaklaşık 0,005 ppm olduğunda saptanabilir klorfeninfos veya parçalanma ürünleri içermemiştir. Klorfeninfosun toprak uygulamasından 8-10 hafta sonra hasatta, yenilebilir havuç kökleri 0,12 ppm değişmemiş klorfeninfos ve soğan soğanları 0,07 ppm içermektedir. Soğanlarda (<0,01 ppm) ve havuçlarda (0,024 ppm veya daha az) eser miktarda, muhtemelen bir dietil klorfeninfos tuzu veya konjugatı olduğuna dair kanıtlar bulunmaktadır. Havuç ayrıca 2,4 - dikloroasetofenon izleri (yaklaşık 0,005 ppm) içermektedir (Beynon ve Wright, 1967).

Klorfeninfos ile zehirlenen sıçanlarda (p.o. tek doz 6,15 mg / kg) plazma kortikosteroid konsantrasyonları araştırılmıştır. Tedaviden 1 ve 3 saat sonra kortikosteron ve aldosteron 1 ila 6 saat arasında anlamlı bir artış gözlenmiştir. Beyin ve kan AChE aktivitesi 24 saate kadar yaklaşık % 10-30'a düşürüldü, tedaviden 2 saat sonra beyinde maksimum inhibisyon bulunmaktaydı. Plazma kortikosteroid düzeylerinde maksimum artış 1 saat içinde gerçekleşmiştir, ancak beyin AChE o sırada sadece hafifçe inhibe edilmiştir. Sonuçlar plazma

kortikosteroidlerindeki değişikliklerin beyindeki AChE aktivitesindeki azalma ile ilişkili olmadığını göstermektedir (Osicka-Koprowska, Lipska ve Wysocka-Paruszevska, 1984).

Bu çalışmanın amacı, güneş ışması ile yönlendirilen foto-Fenton ile muamele edilmiş sudaki klorfeninfosun (CFVP) degradasyon ürünlerini ve yolunu belirlemek ve degradasyon deneyleri için analitik bir prosedür geliştirmektir. Bozunma ürünleri ve yolu, bir laboratuvar deney düzeneğinde belirlenmiştir. Rutin su numunesi analizi, standart laboratuvar ıslak kimya prosedürleri ve HPLC-UV ve iyonik kromatografi (IC) gibi laboratuvar ekipmanlarının kullanılmasıyla yapıldı. Sulu bir matristen analitleri çıkarmak için katı faz ekstraksiyonu (SPE) kullanıldı ve ara bozunma ürünlerini tanımlamak için GC-MS kullanıldı. Bir HPLC-TOF-MS kullanımı, bozunma ürünleri üzerinde daha fazla sonuç verdi ve bozunmanın nasıl gerçekleştiği hakkında daha fazla bilgi elde edildi. Tüm deneylerde güçlü mineralizasyon ve CFVP degradasyonu gözlemlendi. CFVP ve bunun 2,4-diklorofenol, 2,4-diklorobenzoik asit ve trietilfosfat gibi bozunma ürünleri, asetat, format, maleat ve klorür ve fosfat gibi inorganik iyonlar içine tespit sınırları dahilinde ayrıştırılmıştır (12,5 µg / L kullanılan ekipmanın GC – MS'sinde CFVP ve HPLC-UV'de 40 µg / L). Aslında Cl<sup>-</sup> neredeyse stokiyometrik konsantrasyonlarda ortaya çıkmış ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, FePO<sub>4</sub> olarak çökelmektedir. Klorlu alifatik maddelerin ve klorlu asitlerin dikkat çekici ölçüde yokluğu, klorin çok hızlı bir şekilde uzaklaştırıldığı ve tortusal DOC'nin herhangi bir klorlu bileşiğe karşılık gelmediği sonucuna yol açmaktadır (Klamerth, Gernjak, Malato, Agüera ve Lendl, 2009).

Klorfeninfos ve fenbuconazole'nin genotoksik etkileri mitotik indeks, mitotik faz, kromozomal anormallikler, 2C DNA içeriği ve Comet analizi kullanılarak *Allium cepa*'nın kök meristem hücreleri üzerinde incelenmiştir. Kökler 24 ve 48 saat boyunca 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 ppm konsantrasyonlarla muamele edilmiştir. Sonuçlar, Chlorfenvinphos ve fenbuconazole'un tüm tedavilerde kontrolleriyle karşılaştırıldığında mitotik indeksi önemli ölçüde azalttığını göstermiştir. Mitotik fazların yüzdeleri değişti. Klorfeninfos ve fenbuconazole, kontrolleri ile karşılaştırıldığında tüm konsantrasyonlarda ve tedavi dönemlerinde anormal hücre frekansını önemli ölçüde arttırdı. Tüm mitotik fazlarda farklı anormal mitotik figürler gözlemlenmiştir. Bu anormallikler arasında yapışkanlık, anafaz köprüleri, c-mitoz, lagards ve mikronükleus bulunmaktadır. Bu pestisitler *A. cepa*'nın kök meristemlerindeki 2C DNA içeriğini önemli ölçüde bastırdı. *A. cepa* kök hücrelerindeki klorfeninfos ve fenbuconazole'nin genotoksitesisi, tek iplik kopuşlarının saptanmasına izin veren kuyruklu yıldız tahlili kullanılarak analiz edilmiştir. Tüm konsantrasyonlarda,



klorfenvinfos ve fenbuconazole DNA hasarında önemli bir artışa neden oldu. Ayrıca DNA miktarı ile DNA hasarı arasında bir ilişki olup olmadığını belirlemek için bir araştırma yapılmış ve bir regresyon analizi yapılmıştır. Klorfenvinfos ve fenbuconazole ile tedavi edilen A. cepa kök ucu hücrelerinden gelen kuyruklu yıldız analizi ile toplanan veriler, 2C DNA miktarının ölçümü sonucunda elde edilen verilerle karşılaştırıldığında, negatif korelasyon ile ilişki bulunmuştur, (sırasıyla,  $r = -0,80$  ve  $r = -0,82$ ). Bu ilişki faktörü istatistiksel olarak önemli ve güçlüdür ( $p < 0,05$ ) (Türkoğlu, 2012).

30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde nehir, gölet sularında 0,1 µg/L kıyı ve geçiş sularında Klorfenvinphos bileşiğinin max konsantrasyonu 0,3 µg/L olarak verilmiştir.

### **2.1.6. Klorpirifos**

Klorpirifos aktivite şekli kolinesteraz inhibitörü olan insektisittir. Sinir sistemini bozmaktadır. Mısır kök kurtları, hamamböceği, kurtçuklar, pire böcekleri, sinekler, termitler, ateş karıncaları ve bitler dahil çok çeşitli böcekleri öldürmek için kullanılır. Ayrıca toprak muamelesi (bitki öncesi ve ekimde), tohum muamelesi, yaprak spreyi olarak da kullanılır. Klorpirifos yıkımı hidroliz, fotoliz olarak iki abiyotik ve mikrobiyal bozunma gibi biyotik faktörler tarafından yönetilmektedir. Su bölmesinde serbest bırakıldıktan sonra, hidroliz yoluyla bozunma klorpirifosun ana dönüşüm yolları arasındadır. OH<sup>-</sup> varlığında pestisit molekülündeki birkaç reaktif merkez veya nükleofilik reaktifler olarak işlev gören H<sub>2</sub>O tarafından hidrolize uğramaktadır. Sucul ortamlarda klorpirifosun bozunma yolu, tiyofosforik yıkımı içerir ana metabolitler olarak 3,5,6-trikloropiridinol (TCP) ve desetil klorpirifos (DEC) oluşturmaktadır. Su ortamlarındaki klorpirifosun hidroliz oranı, pH, sıcaklık ve diğer çözelti bileşenleri gibi çevresel faktörlerden etkilenmektedir. Bildirilen hidroliz yarılanma ömürleri (18,9 ila 120d arasında) alkalın koşullar altında nötr veya asidik koşullara kıyasla daha hızlı hidroliz olmaktadır. Hidroliz oranı her 10°C sıcaklık için ortalama 3,5 kat ve 5 kat arttığı bildirilmiştir. Klorpirifosun sulu hidrolizi, çözülmüş bakır iyonları ve serbest klor ile katalize edilmektedir. Yüzey suları ve yeraltı suyu kalitesi tarımsal alanlarda yaygın olarak kullanılan pestisit kullanımından etkilenebilir. Bu çalışmanın amacı, Malezya'da yaygın olarak kullanılan bir organofosfor böcek ilacı olarak, klorpirifosun sulu ortamdaki hidrolizini farklı pH ve sıcaklıklarda incelemektir (Tay, Ariffin ve Tahir, 2010).

Bu çalışmada, ticari olarak formüle edilmiş klorpirifosların üç toprak örneğinde (0-25 cm derinlik), Malezya'nın Terengganu eyaletindeki sebze çiftliklerinden toplanan bir parti tekniği kullanılarak araştırılmıştır. İnsektisit analizi, azot ve fosfor detektörü ile donatılmış gaz kromatografisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç toprakların daha yüksek organik madde içerdiği ve kil içeriğinin, topraklar için çok daha güçlü bir adsorpsiyon afinitesi sergilediğini belirtmiştir. Ek olarak, toprak pH'ının bu böcek ilacının adsorpsiyon afinitesini etkilemesinde rol oynadığı gözlemlenmiştir. pH değerleri düşük olan topraklar için daha fazla adsorpsiyon gözlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları açıkça, toprak özellikleri özellikle organik madde içeriği, kil içeriği ve pH değerlerinin klorpirifos insektisit sorpsiyon davranışını kontrol ettiğini belirtmektedir. Bununla birlikte, buradaki ölçülmüş adsorpsiyonun çalışma aynı zamanda, klorpirifos arasındaki karmaşık etkileşim gibi toprakta meydana gelen bir dizi işlemde de etkilenebilmektedir (Tay, Ariffin ve Tahir, 2010).

Sebzelerde klorpirifos kalıntısının Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) tekniği kullanılarak analizi ile ilgili araştırma yapılmıştır. Optimum ölçüm sonuçlarını elde etmek için, kromatografik sistemde gerçekleştirilen birkaç önemli parametre, mobil fazın bileşimi, hacim enjeksiyon örneği, akış hızı ve pH eluent idi. Elde edilen optimum ölçüm koşulları, 70: 30 ile mobil faz bileşimi (su: metanol), hacim enjeksiyon örneği 5 mL, akış hızı 0,5 mL / menit ve pH eluent 7'dir. Elde edilen analitik performans, tekrarlanabilirlik değeri ile iyi bir şekilde gösterilmiştir. Yüzde katsayısı varyansı (% CV) % 0,0664 olduğu için, saptama sınırı (LOD) 0,44 ppm idi ve geri kazanım yüzdesi >% 95'ti. Elde edilen sonuçlar, HPLC tekniğinin, bitkisel numuneler için klorpirifos tayininde rutin analiz için kullanılabileceğini göstermektedir (Panggabean, 2016).

30.11.2012 tarihli 28483 sayılı "Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği" nde nehir, gölet sularında 0,03 µg/L kıyı ve geçiş sularında Klorprifos bileşiğinin max konsantrasyonu 0,1 µg/L olarak verilmiştir.

### **2.1.7. Trifluralin**

Toprak önleyici bir herbisit olan trifluralin, 1960'ların başından beri tarımsal alanda kullanılmaktadır. Kullanımından sonraki ilk yirmi yıl içinde yayınlanan kapsamlı bilimsel literatürü derinlemesine inceleyerek, çevredeki davranışlarının ve kaderinin çeşitli yönlerini özetlenmiştir. Bu derleme, hareketliliğini, kalıcılığını ve çevresel konsantrasyonlarını vurgulayarak, aktivitesini, dünyadaki mevcut kullanımları ve ABD'deki tüketimi özetlemekte

ve trifluralinin çevresel durumu hakkındaki literatürü güncellemektedir (Grover, Wolt, Cessna ve Schiefer, 1997).

Trifluralin, mikrotübüller üzerindeki doğrudan etkisi nedeniyle hücrel bir hasarı destekleyen bir ajandır. Bu eylem, poliploid hücreleri meydana getiren hücrel bölünmede bir kontrolün yapılmasına yol açmaktadır. Bu çalışmada, poliploidize edilmiş hücrelerin aşan genetik materyalinin çekirdekten mikronükleus şeklinde elimine edilme eğiliminin kanıtları gösterilmektedir. Analizler ile bu gerçeği, hem mikronükleus taşıyan bir dizi hücrenin varlığı hem de birkaç trifluralin herbisit konsantrasyonu ile test edilen *Allium cepa* kök uçlarının açığa çıkmasından sonra aşan malzemenin kendisinin ortadan kaldırılmasının kanıtları ile kanıtlamaktadır. Kalıntı konsantrasyonun bir dizi poliploid hücre, mikronükleus ve mini hücre indüklediği fark edilmiştir. Hücre canlılığı ve apoptoz gibi genetik materyallerin mikronükleuslardan atılmasının etkileri ile ilgili çıkarımlar da sunulmaktadır (Fernandes, Mazzeo ve Marin-Morales, 2007).

Mikromolar konsantrasyonlarda dinitroanilin herbisit trifluralin (alfa, alfa, alfa-trifloro-2,6-dinitro-N, N-dipropil-p-toluidin), parazitik protozoan *Leishmania mexicana amazonensis*'in hem proliferasyonunu hem de farklılaşmasını seçici olarak inhibe etmiştir. İn vitro radyoaktif trifluralin, *leishmania tubulin*'e spesifik bağlanma gösterirken, memeli *tubulin*'e bağlanma sağlayamamıştır. Trifluralin gibi herbisitler ekonomik olduğundan ve insan ve evcilleştirilmiş hayvanlar için güvenli olarak kabul edildiğinden, potansiyel antiparaziter ajanların yararlı kaynakları olarak hizmet etmektedirler (Chan ve Fong, 1990).

30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde nehir, gölet sularında 0,03 µg/L, kıyı ve geçiş sularında Trifularin bileşiğinin max konsantrasyonu belirtilmemiştir.

### **2.1.8. Bifenoks**

Bir cıva menisküs modifiye gümüş katı amalgam elektrotunda diferansiyel darbe voltammetrisi kullanılarak herbisit Bifenoks'in submicromolar ve nanomolar konsantrasyonlarının belirlenmesi için yeni bir yöntem tarif edilmiştir. Bu yeni tip çalışma elektrotu toksik değildir, çevre dostudur ve yeşil analitik kimyanın prensipleriyle uyumludur ve pasivasyon durumunda yüzeyi kolayca elektrokimyasal olarak yenilenebilmektedir. Yeni geliştirilen doğrudan diferansiyel darbe voltametrik Bifenoks tayini, içme ve nehir suyunda

sırasıyla  $6,7 \times 10^{-7}$  ve  $6,9 \times 10^{-7}$  M tayin limitini vermektedir. Hem seçicilik hem de hassasiyet, katı faz ekstraksiyonu kullanılarak ön ayırma ve ön konsantrasyon ile daha da artırılabilir. Bu kombinasyon içme suyu ve nehir suyu için sırasıyla  $0,9 \times 10^{-9}$  ve  $1,5 \times 10^{-9}$  M tespit limitine ulaşmayı sağlar. Düşük işletme ve yatırım maliyetleri nedeniyle, bu elektroanalitik yöntem, test edilen herbisit ile olası su kirliliğinin büyük ölçekte izlenmesi için kullanılabilir (Barek vd., 2011).

Aktif element bifenokslu ticari asidit (asıl ticari adı Modown), in vitro kültürlenmiş inek periferik lenfositlerinde genotoksitesinin değerlendirilmesi için test edilmiştir. Kromozom sapmaları (CA), kardeş kromatid değişimleri (SCE), mitotik (MI) ve proliferasyon (PI) endeksleri gibi çeşitli sitogenetik son noktalar farklı örnekleme zamanlarında incelenmiştir. Herbisit genotoksitesinde olası metabolik değişiklikleri saptamak için, SCE tayini için kültürler ayrıca S9 fraksiyonu ile muamele edilmiştir. Lenfosit kültürleri, 25, 50, 250, 500 ve 1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  konsantrasyonlarında herbisite maruz bırakılmıştır. Bu ajanın 24 saat boyunca 25 ila 250  $\mu\text{g}/\text{ml}$  arasında değişen dozlara maruz kalmasından sonra hafif bir CA artışı tespit edildi. CA testinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmemiştir. Her iki yüksek doz (500 ve 1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ), indüklenen sitotoksitesine ile ilişkili olarak son aktif doz veya kontrol değerlerine kıyasla kromozom hasarında bir azalmaya neden olmuştur. Herbisit dördüncü konsantrasyonu (en yüksek olanı hariç), metabolik aktivasyonla birlikte olan ve olmayan SCE analizlerinde kültürlerle uygulanmıştır. Her donörün 24 saat boyunca her donörde 250 ve 500  $\mu\text{g}/\text{ml}$  dozlarında (sırasıyla  $P < 0,001$  ve  $P < 0,05$ ) test edilmesinden sonra herbisit uygulamasının ardından önemli SCE yükselmeleri gözlemlenmiştir. Bu konsantrasyonlar ayrıca MI ve PI'da istatistiksel olarak anlamlı bir azalmaya neden olmuştur. 48 saat süreyle tedavi, herbisit genotoksik aktivitesi için yetersiz kanıt sağlamıştır (Šiviková ve Dianovský, 1999).

Difenil eter herbisit bifenoksun [2,4 - diklorofenil 3'- karboksimetil - 4'- nitrofenil eter] 'in teratojenitesi, sıçanlarda ve farelerde nitrofen [2,4 - diklorofenil 4 - nitrofenil eter] ile karşılaştırılmıştır. Her iki bileşik de farelerde doğum öncesi ölüm oranını arttırmamıştır. Nitrofen, sağkalımın süttten kesilmesiyle uyumlu malformasyonlara ve yüksek perinatal (fetal değil) mortalite oranına neden olduğu için, postnatal bifenoks toksitesine parametrelerine vurgu yapılmıştır. Sıçanlarda, bifenoks düşük bir "kanlı gözyaşı" insidansına neden olmuştur, ancak sıçanlarda veya farelerde yaşama süresinin kısalması veya süttten kesilmemesi ve farelerde Harderian bezinin ağırlığının azaltılmamasına neden olmuştur. Harderian bezlerinin

ağırlığı, durumlarının bir göz akıntısının varlığından daha objektif bir ölçümü olduğundan, bifenoksun uygulanan seviyelerde teratojenik olmadığı sonucuna varılmıştır. Nitrofen farelerde yavru büyüklüğünü, yavru ağırlığını ve Harderian salgı ağırlığını azaltmıştır (Francis, 1986).

30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde nehir, gölet sularında 0,012 µg/L kıyı ve geçiş sularında Bifenoks bileşiğinin max konsantrasyonu 0,004 µg/L olarak verilmiştir.

## **2.2. Ftalatlar**

Ftalatlar veya ftalik asit esterleri (PAE'ler) 1920'lerden beri plastik ürünlerin plastikleştirici olarak işlenmesi amacıyla imalatta yaygın olarak kullanılmaktadır. Bugüne kadar, PAE'ler endüstriyel uygulamalarda çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Kimyasal olarak değil, sadece polimerik matrise fiziksel olarak bağlı olan PAE'ler doğrudan veya dolaylı olarak üretim, kullanım ve bertaraf sırasında kolayca çevreye salınabilir. PAE'ler farklı biyotik ve abiyotik yollarla çeşitli çevresel matrislerden elimine edilebilir ve çoğu ortamda yüksek oranda kalıcı olması beklenmemektedir. Bununla birlikte, PAE'ler, dünya çapında yaygın kullanımları nedeniyle kalıcı emisyonları atmosferik aerosoller ve hava dahil olmak üzere, belediye katı atık kompostunda, kanalizasyon ve atık su arıtımından kaynaklanan çamur, nehir ve deniz suları, sedimanları, atık su ve içme suyunda olmak üzere çevrede her yerde görülmektedir (Net, Delmont, Sempere, Paluselli ve Ouddane, 2015).

### **2.2.1. Di-2-Etilhekzil Ftalat (DEHP)**

Bir ftalat türü olan en yaygın kullanılan plastikleştirici DEHP (Di-2-Etilhekzil Ftalat) Esnek polivinilklorür formülasyonlarında her yerde bulunan bir çevresel kirleticidir. Hamilelik ve yenidoğan döneminde yüksek riskli koşullarda DEHP ve ana metaboliti olan mono- (2-etilhekzil) ftalat (MEHP) 'ye maruz kalmanın olası sağlık tehlikeleri hakkında yapılan çalışmada DEHP ve MEHP'ye doğum öncesi maruziyeti ve olası biyolojik etkilerini değerlendirilmiş; 84 ardışık yenidoğanın kordon kanındaki serum DEHP ve MEHP konsantrasyonlarını yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile ölçülmüştür. Örneklerin %88,1' inde saptanabilir kordon kanı DEHP ve MEHP konsantrasyonları bulunmuştur. Bu bulgular insanda DEHP'ye maruz kalmanın uteroda başlayabileceğini ve ftalat maruziyetinin

daha kısa bir gebelik süresi ile anlamlı şekilde ilişkili olduğunu göstermektedir (Latini vd., 2003).

DEHP, farklı konsantrasyonlarda PVC tıbbi cihazlarda depolanan çözeltilere dökülür. Diyaliz hastaları ve hemofilikler dahil olmak üzere bazı popülasyonlar, klinik olarak önemli DEHP dozlarına uzun vadeli maruz kalırken, yeni doğanlar ve gelişmekte olan fetus gibi bazılarının gelişimdeki kritik noktalarda maruz kalmaları olabilmektedir. İn vivo ve in vitro araştırmalar DEHP veya metabolitlerini karaciğer, üreme sistemi, böbrekler, akciğerler ve kalpteki çeşitli olumsuz etkilere bağlamaktadır. Gelişmekte olan hayvanlar özellikle üreme sistemi üzerindeki etkilere karşı hassastır. DEHP'nin insanlarda nispeten düşük hepatik kanser riski oluşturduğu görülmektedir. Bununla birlikte, insanlar için kemirgenlerde kanserojen etkilerin etki mekanizmasının ve bireyler arası değişkenliğin önemi ile ilgili belirsizlikler göz önüne alındığında, insanlarda DEHP'ye bağlı kanserojen tepkiler olasılığı göz ardı edilmemektedir (Tickner, Schettler, Guidotti, McCally ve Rossi, 2001).

Sonuçlar DEHP'ye daha önce inanıldığından çok daha fazla maruz kaldığını açıkça göstermektedir. Bu, halk sağlığı için en büyük öneme sahiptir, çünkü DEHP; üretimi, kullanımı, oluşumu ve her yerde bulunma açısından en önemli ftalat değil, aynı zamanda en büyük endokrin bozucu potansiyele sahip ftalattır. DEHP'nin gelişimsel ve üreme toksik bir madde olduğundan şüphelenilmektedir. Genel nüfus içinde TDI ve RFD'nin bu kadar aşıldığı herhangi bir diğer çevresel kirletici maddenin farkında olunmaktadır. DEHP için TDI ve RFD'nin geçişine, benzer toksikolojik mekanizmalar için incelenen iki ftalat olan DnBP ve BbzP'ye önemli ölçüde rastlanan maruz kalmalar eşlik etmektedir (Koch, Drexler ve Angerer, 2003).

Di (2-etilheksil) ftalat (DEHP) konsantrasyonları, tam ölçekli bir kanalizasyon arıtma tesisinde (STP) farklı aşamalarda uzaklaştırılması verileri ölçülmüş ve kütle dengeleri hesaplanmıştır. Kanalizasyon sisteminden gelen arıtma işlemi için DEHP yükü ve geri döndürülen süpernatantları içeren iç yük ve çamur muamelesinden süzüntü ve aşırı ikincil çamur aynı seviyede bulunmakadır. STP'deki su fazından DEHP uzaklaştırma verimliliği, kanalizasyon DEHP'nin ortalama %94'üydü, ana uzaklaştırma işlemi birincil ve ikincil çamurlara emilim idi. Ortalama olarak DEHP'nin %29'u, literatürde tarif edilen laboratuvar biyobozunması çalışmalarından beklenenden çok daha az olan biyolojik nitrifikasyon-denitrifiye edici aktif çamur işleminde çıkarıldığı hesaplanmıştır. DEHP'nin birincil biyotransformasyon ürünü olan monoetilheksil ftalat herhangi bir aşamada saptanmamıştır.

DEHP'nin kanalizasyondaki yaklaşık %32'si çamurun anaerobik sindirimi sırasında uzaklaştırılırken, %32'si sindirilmiş ve susuzlaştırılmış çamurda kalmıştır (Marttinen, Kettunen, Sormunen ve Rintala, 2003).

30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde nehir, gölet, kıyı ve geçiş sularında Di (2-etilheksil) ftalat (DEHP) bileşiğinin max konsantrasyonu 1,3 µg/L olarak verilmiştir ("Mevzuat," 2020).

### **2.3. PFCs**

Büyük polimerlere eklenmiş veya bazı çalışmalarda tuz olarak kullanılan tümüyle florlanmış bir anyonlar PFOS olarak adlandırılmaktadır. Perflor gruplu (PFCs) kimyasallara PFOS ve PFOA bileşikler denilmektedir. Tekstil, halı ve kâğıt endüstrisinde bu bileşikler koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Su ve yağ iticilik özellikleri dolayısıyla özellikle tekstil ürünlerinde tercih edilmektedirler. Bu bileşikler kanserojendir. Özellikle çocuk gelişiminde olumsuzluklara yol açma, davranış bozuklukları ve kronik hastalıklar meydana getirmektedir. Bu sebeple 27 Aralık 2006'da Avrupa Parlamentosu ve Avrupa Birliği Konseyi 2006/122/EC direktifi kapsamında Perflorooktan Sülfonat kullanımı ve satışına sınırlama getirmiştir.

#### **2.3.1. Perflorooktansülfonik asit (PFOA)**

Perflorooktanoik asit (PFOA) ve perflorooktan sülfonik asit (PFOS), kalıcı biyoakümülatif bileşikler olarak sınıflandırılan antropojenik maddelerdir ve dünyanın çeşitli yerlerinde, endüstriyel bölgelerden üretim alanlarından uzak bölgelere kadar bulunur. Yapılan çalışmada, PFOA ve PFOS'un üç farklı trofik seviyeye ait deniz testi türlerinin erken yaşam aşamaları üzerindeki etkilerini değerlendirilmiştir. Bu akut toksisite değerlerinden türetilen deniz suyunda PFOS ve PFOA için Öngörülen Etkisiz Konsantrasyon (PNEC), PFOS için  $1,1\mu\text{L}^{-1}$  ve PFOA için  $119\mu\text{L}^{-1}$ 'dir. Bu çalışma, tuzlu su organizmaları üzerinde PFOS ve PFOA toksisitesinin temel veri setini oluşturmuştur. Elde edilen veriler, PFOA'nın doğrudan maruz kalma yoluyla bu organizmalar için küçük bir risk oluşturduğunu göstermektedir. Risk değerlendirmesi perspektifinde, erken yaşam evresi (ELS) uç noktaları hızlı, uygun maliyetli ve ekolojik olarak ilgili bilgiler sağlar ve bu kısa vadeli testler ile daha gerçekçi senaryolarda uzun vadeli maruziyetlerin etkileri arasında bağlantı kurulmalıdır (Mhadhbi, Rial, Fernández ve Beiras, 2012).

PFOS'lar oldukça kalıcıdır ve önemli ölçüde biyobirikim ve biyomagnifikasyon özelliklerine sahiptir; fakat yağlı dokularda birikmek yerine kandaki ve karaciğerdeki proteinlere bağlanarak klasik KOK modellerinden farklı bir yol izlerler. PFOS, uzun mesafeli taşınım kapasitesine sahiptir ve aynı zamanda Stockholm Sözleşmesi'nin toksisite kriterlerini karşılamaktadır. PFOS ve PFOS'la ilgili maddeler, üretim süreçlerinden ve endüstriyel ve tüketici uygulamalarında kullanımından olduğu kadar kimyasalların üretimi ve ürünlerinin bertaraflarından da çevreye salınabilirler (Anonim, 2020).

Perflorlanmış bileşiklerin (PFC) topraklara ve sedimanlara emilimi, ortamdaki dağılımını belirler, ancak bu bileşiklerin çevresel durumunu değerlendirmek için kullanılması gereken dağıtım katsayıları konusunda çok az fikir birliği vardır. Burada laboratuvar deneylerinden elde edilen PFC'ler için sorpsiyon katsayılarını incelenmiş ve bu değerleri yüzey suları ve tortulardaki PFC konsantrasyonları arasındaki veya atık su ve kanalizasyon çamuru arasındaki brüt dağılım ile karşılaştırılmıştır. Laboratuvar tabanlı log Koç dağıtım katsayılarının uygulanması, bu nedenle, sudaki PFC konsantrasyonlarının ciddi şekilde fazla tahmin edilmesine ve sonuç olarak kirlenmiş topraklarda PFOA ve PFOS'un kalma süresinin daha az tahmin edilmesine yol açabilir. Yayılma kinetiklerinden bağımsız olarak, kirlenmiş topraklardan PFOA ve PFOS'un çoğunluğu yeraltı suyu ve yüzey suyu kütlelerine taşınacaktır (Zarei, Siemens, Hamer ve Amelung, 2013).

30.11.2012 tarihli 28483 sayılı “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” nde nehir, gölet sularında  $6,5 \times 10^{-4}$  µg/L kıyı ve geçiş sularında Perflorooktanoik asit (PFOA) bileşiğinin max konsantrasyonu  $1,3 \times 10^{-4}$  µg/L olarak verilmiştir.



### 3. MOLEKÜLER MODELLEME

Moleküler modelleme; molekül atomlarının bağ uzunluklarının, kartezyen koordinatlarının, bağ açılarının ve dihedral açılarının (atomik pozisyonlarının), atom pozisyonları ve yarıçaplarına bağlı olarak moleküler yüzeylerinin, atomik mesafeleri, atom tipleri ve bağ düzenlemelerinden türetilerek enerjilerinin matematiksel olarak ifadesidir. Bilgisayar üzerinde moleküllerin özelliklerinin ve davranışlarının bilgisayar üzerinde hesaplanarak simüle edilmesidir.

Kuantum Kimyasındaki gelişmeler ile Bilgisayar Teknolojisindeki gelişmeler moleküler modellemenin kullanımında rol oynamaktadır. 1927 yılında Walter Heitler ve Fritz London tarafından ilk teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. 1950' lerde İngiltere' de bilgisayar ile semi-empirik atomik orbital hesaplamaları yapılmıştır (Smith ve Sutcliffe, 1997).

Çeşitlik bilim dalları ve sektörde; Fizik, Kimya, Biyoloji ve İlaç Sanayi gibi deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin etmek ya da deneysel çalışmaları desteklemek amacıyla moleküler modelleme yöntemleri kullanılmaktadır.

Molekülün davranışını modelleyip ya da taklit edebilmek için kullanılan tüm teorik ve hesaplama yöntemlerini moleküler modelleme kapsamaktadır. Moleküler modelleme için günümüzde birçok bilgisayar paket programı kullanılmaktadır. Schrödinger denklemini farklı yaklaşımlarla çözerek farklı programlar yaratılmıştır. En sıklıkla Kimya alanında moleküler modelleme yazılımları tercih edilmektedir. Örneğin, ilaç sanayinde yeni ilaçlar geliştirilirken kimyagerler sentezden önce bilgisayar yazılımlarını kullanıp ilaçların yapıları hakkında ön fikre sahip olmaktadır.

Moleküller bu programlar ile bilgisayar ekranında döndürülerek değişik açılardan görülüp, geometrileri ve izometrik yapıları belirlenip ve enerjileri hesaplanmaktadır. IR, UV ve NMR gibi spektrumlar çizilip, Moleküler Orbital (MO) diyagramları elde edilmektedir. Deneysel çalışma yapmadan elde edilen sonuçları önceden tahmin etmek ya da deneysel çalışmaları desteklemek amacıyla kullanılan hesapsal yöntemler; moleküler mekanik yöntemler ( MM ), elektronik yapıya dayalı yöntemler olmak üzere 2 ana başlıkta incelenecektir. Elektronik yapıya dayalı yöntemler de; yarı ampirik yöntemler, Ab initio yöntemler ve fonksiyonel yoğunluk moleküler orbital yöntemi olmak üzere 3 ana başlıkta

incelenecektir. Moleküler modelleme tekniklerinin özeti Çizelge 3.1’de yer almaktadır (Eren, 2014).

Çizelge 3.1. Molekül modelleme tekniklerinin özeti

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları	Kullanım yerleri
<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>
<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>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>

### 3.1. Moleküler Mekanik Yöntemleri

Moleküler mekanik yöntemleri, klasik fizik kanunlarına bağlı kalarak, doğada var olan fizik yasaları kapsamında, kuantum mekaniğini kullanmadan, moleküler özellik hakkında öngöründe bulunmaktadır (Popelier, 2000).

Moleküler mekanik yöntemleri hızlı yöntemlerdir. Çok büyük moleküler sistemleri enzimler gibi kolaylıkla hesaplarlar. Ancak normal haldeki sistemlere ait parametreleri kullandıkları için; bağ oluşumu ve kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri hesaplayamazlar (Stewart, 1990).

Günümüzde kullanılan birçok moleküler mekanik yöntemi bulunmaktadır. Tanımladığı kuvvet alanı tarafından yöntemler karakterize edilmektedir. Kuvvet alanı; bir molekülün potansiyel enerjisinin atomlarının pozisyonlarına göre nasıl değiştiğini gösteren bir seri denklem ve bir elementin tüm özelliklerini belirleyen bir seri atom tipi şeklinde tanımlanır.

Atom tipleri çevresine bağlı bir elementin birçok farklı davranışını ve özelliğini belirlemektedir. Örneğin üç hidrojene bağlı olan metil grubundaki karbon atomu ile bir karbonil grubundaki karbon atomu farklı olarak düşünülmelidir. Atom tipi; elektrik yüküne, hibritleşmeye ve bağlı olan diğer atomlara göre değişim göstermektedir. Atom tipleri ile denklemleri deneysel değerlere benzetmek amacıyla kullanılan parametre setleri kuvvet sabitlerini tanımlamaktadır.

Moleküler sistemdeki elektronlarla moleküler mekanik hesaplamaları yerine çekirdekler arası etkileşimlere dayalı hesaplamaları gerçekleştirmektedirler. Kullanılan parametreler yardımıyla elektronik etkiler kuvvet alanlarına dahil olmaktadır. Böylece hesapsal olarak kullanılabilen en ucuz yöntem moleküler mekanik yöntemleri haline gelmektedir. Bu nedenle binlerce atomlu çok büyük sistemler için bile kolayca kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin de bazı sınırlamaları vardır. Her molekül için doğru sonuç alınabilecek belli bir kuvvet alanı bulunmamaktadır. Her kuvvet alanı parametrelerine bağlı olarak sadece sınırlı miktarda molekül grubu için doğru sonuçlar alınabilmektedir. Moleküler mekanik yöntemlerinin elektronların dikkate alınmamasıyla elektronik etkilerin üstün olduğu bağ oluşumlarını ve bağ kırılmaları gibi kimyasal olayları açıklayamamaktadır. Ayrıca elektronik yapıdan kaynaklanan moleküler özellikler moleküler mekanik hesaplamalarıyla açıklanamazlar (Foresman ve Frish, 1996).

Bir molekülü, moleküler mekanik hesaplamaları aralarında elastik restore edici kuvvetlerin olduğu bir atomlar grubu olarak düşünmektedir. Moleküldeki her yapısal özelliğin değişimi ile ilgili olan basit fonksiyonlarla bu kuvvetler tanımlanmaktadır. Genelde her bağ gerilmesi, bükülmesi, dihedral açı ile bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler için farklı fonksiyonlar kullanılmaktadır. Belirli bir molekül için kuvvet alanı; bu fonksiyonların tamamı olarak tanımlanmaktadır.

### **3.1.1. Moleküler mekanik kuvvet alanı**

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

### **3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri**

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

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

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

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

Eş 3.1'deki gibidir.

H : Hamilton Operatörü

$\psi$  : Moleküler dalga fonksiyonu

$\psi^*$  : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksi

dir (Levine, 1988).

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

eşitliğin minimum değeri hesaplanır.

Günümüzde elektronik yapı hesaplamaları üç ana bölüme ayrılmaktadır.

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

### 3.2.1. Yarı ampirik yöntemler

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

Yarı ampirik yöntemler çok fazla sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek amacıyla geliştirilmiştir. Yarı ampirik yöntemler bazı yaklaşımlara göre; Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanmaktadırlar. Bununla birlikte deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere de ihtiyaç duymaktadırlar. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanmaktadır. Bunlara bağlı olarak molekülün bütün fiziksel bilgileri ve kimyasal bilgileri elde edilmektedir. Örneğin dayanıklı bir molekülün bu molekülün temel konumundaki yapısına en düşük enerjisine karşılık gelmekte ve böylece molekülün tüm bağ uzunlukları ve açıları hesaplanmış olmaktadır. Ayrıca bir reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin de tüm bağ uzunlukları ve açıları, geometrik yapıları ve enerjileri de aynı yöntemlerle hesaplanabilmektedir.

İntegrallerin çoğu yarı ampirik yöntemlerde, iyonlaşma enerjileri veya spektroskopik veriler gibi fiziksel özellikleri kullanılarak ve belli integralleri sıfıra eşitlemek amacıyla birçok kural kullanılarak hesaplanmaktadır.

Çok sayıda elektron içeren büyük moleküllere daha önce açıklanmış olan hesaplama yöntemlerinin uygulanmasının imkanı bulunmamaktadır. Polimer ve biyolojik moleküller gibi onlarca atom içeren büyük moleküllerin hesabı; bilgisayar teknolojisinin gelişimi, ab initio hesaplamaların yapılabilmesini sağlamış olsa da bu yöntemler hala bu tip moleküller için kullanılamamaktadır. Böylece yarı ampirik yöntemlerin geliştirilmesi zaruri olmuştur.

Yarı ampirik yöntemler deney sonuçlarına ve bazı yaklaşımlara dayalı olan parametrelere ihtiyaç duymaktadırlar. Yarı ampirik yöntemler, Hartree-Fock SCF yöntemi esasına göre çalışmaktadırlar. Çeşitli yaklaşımlar ile Fock matrisinin hesaplanması kolaylaştırılmaktadır. Parametrelerin doğruluğuyla yöntemlerin güvenilirliği artmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan popüler yöntemler arasında yer alan yarı ampirik yöntemler; yeterli deneysel bilginin olmamasından kaynaklı uygulamalarında sorunlar yaşatmaktadır. Parametreler optimize edilirken çok fazla zaman harcanmakta ve birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi sırasında parametrelerin bir bölümü birbirine bağlı olduğu için bazı zorluklar yaşanmaktadır. Örneğin; bir parametre optimize edilirken yapılan değişiklik, diğer parametrelerinde değişmesine sebep olmaktadır. İlk olarak konjuge  $\pi$  sistemli moleküller için Kuantum mekaniksel yarı ampirik yöntemler geliştirilmiştir.

Yarı ampirik yöntemler kuantum mekanik esaslara dayanmaktadır. Bu yöntemlerde hesaplamayı basitleştirmek amacıyla, deneysel verilerden çıkarılan parametreler bulunmaktadır. İncelenen kimyasal sistem için uygun mevcut parametrelere bağlı olarak Schrödinger eşitliği yaklaşık olarak çözülür. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılmayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabilmesinin yanı sıra büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir (Foresman ve Frish, 1996).

Yarı ampirik yöntemlerde hesaplamalar MOPAC, AMPAC, HYPER CHEM ve GAUSSIAN paket programları kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Pople ve arkadaşları (1965) tarafından geliştirilen CNDO, Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemi de Dewar ve arkadaşları (1985) tarafından, MNDO, yönteminden geliştirilmiştir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO' nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır. Son yıllarda MOPAC ve AMPAC gibi çeşitli moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran paket programlar geliştirilmiştir. Çizelge 3.1' de yarı ampirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Yarı-ampirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Özellikle singlet ve triplet yarılımlarında iyi sonuçlar verir.
MINDO/3	Modified INDO. Olusum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap. NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin model 1. MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturulmuştur.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrisasyonudur. En son geliştirilen semiempirik moleküler orbital yöntemlerdendir.
PM5	Parametre metodu 5. en son geliştirilen semiempirik yöntemdir.

*Ab initio* yöntemlerden farklı olarak yarı deneysel moleküler orbital (MO) yöntemlerinde, Fock matriksini oluşturan iki elektron integrallerinin büyük bir bölümü ihmal edilmektedir (Hinchliffe, 1997). Çok büyük moleküllere pratik olarak bu yöntemler uygulanabilmektedir. Bu nedenle, büyük sistemler için, *ab initio* veya DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teori) optimizasyonları için başlangıç yapıyı oluşturmada kullanılmaktadır. Bu yöntemler, bir molekülün, atomik yükleri moleküler orbitalleri ve titreşim modları gibi kalitatif bilgilerini elde etmekte, ayrıca sübstitüent ve konformasyon etkilerinde enerjinin



öngörülmesinde kullanılmaktadır (Andzelm ve Wimmer, 1992). Ayrıca, deneysel X-Ray yapılarına uyumlu geometriler elde edilmesinde, kristal yapıların incelenmesinde ve yapı aktivite ilişkilerinin incelenmesinde kullanılmaktadır (Yenikaya, Öğretir ve Berber, 2005).

### 3.2.2. *Ab initio* moleküler orbital yöntemleri

*Ab initio* Latince kökenli bir kelimedir. “Başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir. *Ab initio* yöntemleri kuantum mekaniğine dayanmakta, bu yöntemler ile molekül yapısı ile buna bağlı bütün özellikler hesaplanmaktadır. Moleküllerin yalnızca kararlı yapıları değil, değişik yapılar arasındaki geçiş durumları ya da bir tepkimenin mekanizması modellenmektedir. Bu yöntemler MM ve yarı denel yöntemlerden farklı olarak deneysel parametre kullanmamaktadır. Buna bağlı olarak hesaplama süreleri moleküler mekanik yöntemlere göre daha uzun sürmektedir (Hinchliffe, 1997).

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

*Ab initio* ve yarı denel molekül orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlamaktadır. Dalga fonksiyonlarında Gaussian ya da Slater tipi orbitalleri kullanmaktadırlar. Bir sistemin değişim (varyasyon) yöntemi ile hesaplanması aşağıdaki basamakları içermektedir.

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

### 3.3. Schrödinger Denklemi

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

Zamana göre potansiyel enerji değişmediğinden, dalga fonksiyonu zamana ve koordinatlara bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılmaktadır. Böylece; Schrödinger denklemi iki ayrı parçaya ayrılmaktadır (Çınar, 1988). Kimyasal hesaplamalarda ana nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır. Bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılmaktadır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hollere karşılık gelir (Foresman ve Frish, 1996).

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi Eş 3.2'deki gibidir;

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

şeklinde yazılabilir.

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

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

şeklini alır (Lowe, 1993).

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

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

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.

### 3.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Schrödinger eşitliği Hidrojen atomu için tam olarak çözülebilir ancak hidrojen dışındaki atom ve moleküler sistemler için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü bulunmamaktadır. Moleküler sistemlerin Schrödinger eşitliği çözümü Kuantum mekaniğinde Born- Oppenheimer yaklaşımı kullanılmaktadır (Levine, 1988). Bu yaklaşıma göre nükleer ve elektronik hareketler birbirinden ayrılmaktadır. 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 nedeni ile çekirdek hareketi elektron hareketi yanında ihmal edilmekte ve toplam dalga fonksiyonu elektronik dalga fonksiyonu olarak verilmektedir (Roothaan, 1951).

Molekülün yapısı Kuantum mekaniği prensipleri ile açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanıp daha sonra molekülün enerjisi bulunmaktadır. Atomların enerjilerinin toplamından molekülün enerjisi küçükse molekül dayanıklıdır.

Moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsü iki enerji arasındaki farktır. Kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak en basit molekül için bile hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zor olduğundan moleküler eşitliklerin yazılışında “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” kullanılmaktadır.

Kuantum mekaniksel yarı ampirik yöntemler ve *ab initio* yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanmaktadır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşımaktadır. Elektronlar ve çekirdekler arasındaki kütle farkı göz önünde tutulduğunda, elektronlar çekirdeklere oranla çok daha hafiftirler. Elektronların çekirdeklere göre çok daha fazla bir hızla hareket etmeleri Born-Oppenheimer yaklaşımının dayanak noktasını oluşturmaktadır. 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 Eş. 3.5’deki gibidir;

$$\psi = \psi_N \cdot \psi_e \quad (3.5)$$

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 ağır olduğu için hareketleri çok yavaştır. Çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilmektedir. Ve molekülün dalga fonksiyonu olarak  $\psi_e$  kullanılabilir. Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi Eş. 3.6’da;

$$E = \int \psi^* H \psi \, d\tau \quad (3.6)$$

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.

### 3.5. Varyasyon Teoremi

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

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

Burada,

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

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

Bu eşitlik "Varyasyon Teoremi" olarak adlandırılır. Varyasyon teoremi ile molekülün dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi kolaylıkla hesaplanmaktadır. 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 hesaplanmaktadır. Bu teorem ile moleküler orbital hesaplamalarında molekül bir bütün olarak düşünülmekte ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbital ve moleküler enerji seviyeleri hesaplanmaktadır (Hanna, 1981).

### 3.6. Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

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

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

$\psi$  : 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 katsayılarıdır.



## 4. MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI

### 4.1. Gaussian 09

Bu çalışmada Gauss 09 programlarının Gauss serisinin son ürünü olan Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Bu elektronik yapı modelleme için state-of-the-art yetenekleri sağlamaktadır. Gauss 09 bilgisayar sistemleri geniş bir yelpazede için lisanslanmıştır. 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 enerjiye 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 sağlar. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir (Frisch ve ark. 2009).

#### 4.1.1. Gauss View 5.0.8

Gauss View 5.0.8 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian çıktıları görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzüdür. 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 incelememizi 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 (Foresman ve ark. 1996).

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

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

Hartree-Fock metodu, bazı geçiş yapılarını, kararlı moleküllerin yapılarını ve titreşim frekanslarını hesaplamada oldukça başarılıdır. Hartree-Fock teorisi, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin ortalaması kadar enerjili, küresel bir alan içinde hareket ettiğine dayalı bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımla Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür.

Elektron elektron itme enerjisinin varlığı nedeniyle moleküler orbital hesapları karmaşık hale gelmektedir. Bu enerji elektron elektron uzaklığı olan rij'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 değiştiğinde bu yükünde değişeceği kabul edilmektedir. Bu yaklaşım, diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul etmektedir. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlamaktadır. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilmektedir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilmektedir.

Bu teorinin en önemli problemi, moleküler bir sistem içindeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz olmasıdır. Elektronların birbiriyle etkileşmesinden gelen enerji katkılarına elektron korelasyonu denir. HF dalga fonksiyonu, elektron korelasyonunu antisimetri nedeniyle kısmen göz önüne alır. SCF (self consistend field) metodunda elektronların, diğer elektronların ortalama bir potansiyeli içinde hareket



ettiği kabul edilir ve bir elektronun anlık konumu bir komşu elektronun varlığından etkilenmez. Gerçekte HF enerjisi, en düşük enerji ya da en doğru enerji değildir. Sistemin deneysel enerjisi ile HF enerjisi arasındaki fark korelasyon enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Elektron korelasyonun ihmal edilmesi bu teoriyi bazı amaçlar için uygunsuz yapmaktadır. Örneğin, korelasyonun ihmal edildiği bir hesaplama, H<sub>2</sub> tamamıyla ayrılmış olsa da, H<sub>2</sub> molekülündeki elektronların her iki çekirdek etrafında eşit zaman geçirdiğini varsaymaktadır. Denge yapıları için HF geometrileri ve enerjileri genellikle deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Dengedeki türlerle ilgilenildiğinde korelasyon etkileri çok önemli değildir. Fakat yine de kantitatif sonuçlar gerektiğinde elektron korelasyon etkilerini göz önünde bulundurmamak gerekir. Elektron korelasyon metotları varyasyon teorisi metotları olarak adlandırılmaktadır. Çünkü onlar, temel HF modeline korelasyon düzeltmeleri ekler.

Hartree-Fock metodu, N elektronun ortalama potansiyelinde elektronun enerji seviyeleri hesabıdır. Matematiksel olarak ifadesi, elektronların dalga fonksiyonu, N elektronun tek elektron fonksiyonlarının çarpımı olarak alınmasıdır.

Eş. 4.1'de N elektronlu bir sistem için Hamiltonianın genel formu

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

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

Enerji ifadesini, sistemin toplam elektronik enerjisine etki eden üç tip etkileşimin genel bir formu şeklinde yazmak daha uygundur. Bunlardan ilki, çekirdek alanında hareket eden her bir elektronun potansiyel enerjisi vardır. Enerjiye ikinci katkı, elektron çiftleri arasındaki elektrostatik itmelerden gelir. Bu etkileşimler, elektron-elektron arasındaki uzaklığa bağlıdır. Enerjiye üçüncü katkı ise değiş tokuş etkileşimidir (Aslantar, 2013).

### 4.3. Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)

1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından, Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilen bir yöntemdir. Slater' in kuantum mekaniğindeki çalışmalarına göre bu teori geliştirilmiştir. Bu yöntem elektron

yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modellemektedir. Çok elektronlu dalga fonksiyonu  $\psi (r_1, r_2, \dots)$ , yerine DFT yöntemleri elektron yoğunluğunu  $\rho (r)$  kullanmaktadır. Korelasyon faktörlerini devreye katması Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi'nin en önemli noktasıdır. Korelasyon faktörünü eklemek Hartree Fock' dan farklı olarak çok büyük bir hesap gerekmektedir. Fakat bu değişim katkısını tam olarak hesaplamak için bu teori gereklidir. Bu durumda en uygun tercih Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi ile bölgesel yoğunluk yaklaşımı yöntemini hibritleyerek korelasyon faktörünü hesaplamak ve bu enerjiyi Hartree – Fock enerjisine eklemektir.

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri (kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde) Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi Eş. 4.2'de,

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

şeklinde verilir.

Burada  $H$  moleküldeki etkileşimleri tanımlayan bir operatör,  $\psi$  moleküler dalga fonksiyonu,  $E$  ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjileridir.

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

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

formülü ile ifade edilebilir.

$E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjisi

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

$E^J$  elektron - elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi olarak da tanımlanır),

$E^{XC} = E^X + E^C$  ise değiş tokuş ( $E^X$ ) ve korelasyon ( $E^C$ ) terimidir elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar.

Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkmaktadır. Farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisine Korelasyon enerjisi denir. Bu enerjinin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri:

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

(1hartree(H) = 27.192 eV dur).

Hartree- Fock metodunda enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\psi'$  ye bağlıdır. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate alınmamaktadır. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$  'ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir. Yani yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)' nin temel dayanak noktası; elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade etmesidir. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde ( DFT ) sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı şu şekildedir:

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

Tek düze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzenli dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modelinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının, V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $p=n/V$  ile verildiği sistemde n,  $V \rightarrow \infty$  olduğu varsayımı yapılmıştır, yani p sabit kabul edilmektedir.

Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve F[/] ile gösterilir. Fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır. Örneğin Coulomb fonksiyoneli yerine Coulomb fonksiyonu veya Coulomb enerjisi ifadeleri kullanılacaktır  $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$  ile verilen ve bizim bu çalışmamızda kullandığımız enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı olarak aşağıda incelenmiştir (Yörük, 2007).

#### 4.3.1. Lee -Yang-Parr korelasyon fonksiyonu

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

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} \left[ \rho_\alpha \rho_\beta \left[ \begin{aligned} & \left[ 2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left( \frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right] \right. \\ & \left. - \frac{\delta - 11}{9} \left( \frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right. \\ & \left. - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right] \right] \\ w = \frac{\exp(-c\rho_r^{-1/3})}{1+g\rho_r^{-1/3}} \rho_r^{-11/3}, \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1+g\rho_r^{-1/3}}, C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \end{aligned} \right] \quad (4.4)$$

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

$$a=0,04918$$

$$b=0,132$$

$$c=0,2533$$

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

### 4.3.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması, öte yandan kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi; saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi sebebiyle tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları neticesinde karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. büyüklükleri saf modellere nazaran daha iyi hesaplamaktır. Bir hibrit model ile bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki Eş. 4.5'de karma modeli önermiştir;

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

Burada c' ler sabitlerdir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli (B3LYP)' dir. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi Eş. 4.6'da ,

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

ifadesi ile verilmektedir.

Burada  $c_0$  ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik Eş. 4.7'de;

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

eşitliği ile ifade (Becke, 1988).

Burada en önemli nokta, değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonlar ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir (Sungur, 2012).

#### 4.3.3. Temel setler ve 6-31-G(d) temel seti

Orbitallerin matematiksel tanımına temel set olarak tanımlanır. Bir moleküler orbital; moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir.  $\psi_i$  orbitali ile  $\phi_\mu$  atomik orbitalleri arasındaki bağıntısı Eş. 4.8'de;

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

eşitliği ile ifade edilir.

Burada  $C_{\mu i}$  moleküler orbital katsayıları olarak tanımlanmıştır.  $\phi_\mu$  atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırabiliriz. Temel fonksiyonlar (basis functions) Eş. 4.9'da,

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

Gaussian-tipi atomik fonksiyonlar şeklinde belirtilebilir. Burada  $a$ , fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit;  $c$  ise  $\alpha$ ,  $l$ ,  $m$  ve  $n$  ye bağlı bir sabittir. 6 'nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını gösterir. 31 valans elektronlarını belirtir. (d) ise d orbitallerinin dikkate alındığını bekirtir (Sungur, 2012).

## **5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA**

### **5.1. Kuramsal Çalışmalar**

Bu çalışmada öncelikli endokrin bozucu moleküllerden Aklonifen, Terbutrin, Kinoksifen, Heptaklorepoksit, Klorfeninfos, Klorprifos, Trifluralin, Bifenoks, Di (2-etilhekzil) fitalat, Perflorooktansülfonik asitmoleküllerinin meydana getireceği olası reaksiyon yolları incelenmiştir. Bu amaçla moleküllerin geometri optimizasyonu yapılmış daha sonra en uygun kuantum mekaniksel yöntem belirlenmiş ve olası ürünler teorik olarak tahmin edilmiştir.

### **5.2. Kuramsal Yöntemler**

#### **5.2.1. Moleküler Mekanik Hesaplamaları**

Bu çalışmada incelenen öncelikli endokrin bozucu moleküllerden Aklonifen, Terbutrin, Kinoksifen, Heptaklorepoksit, Klorfeninfos, Klorprifos, Trifluralin, Bifenoks, Di (2-etilhekzil) fitalat, Perflorooktansülfonik asitmoleküllerinin, daha önce açıklanmış olan moleküler mekanik MM Yöntemi ile konformasyon analizi yapılmış ve en dayanıklı konformeri belirlenmiştir. Moleküler modelleme ve moleküler mekanik hesaplamaları için Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır (Frisch ve ark. 2009).

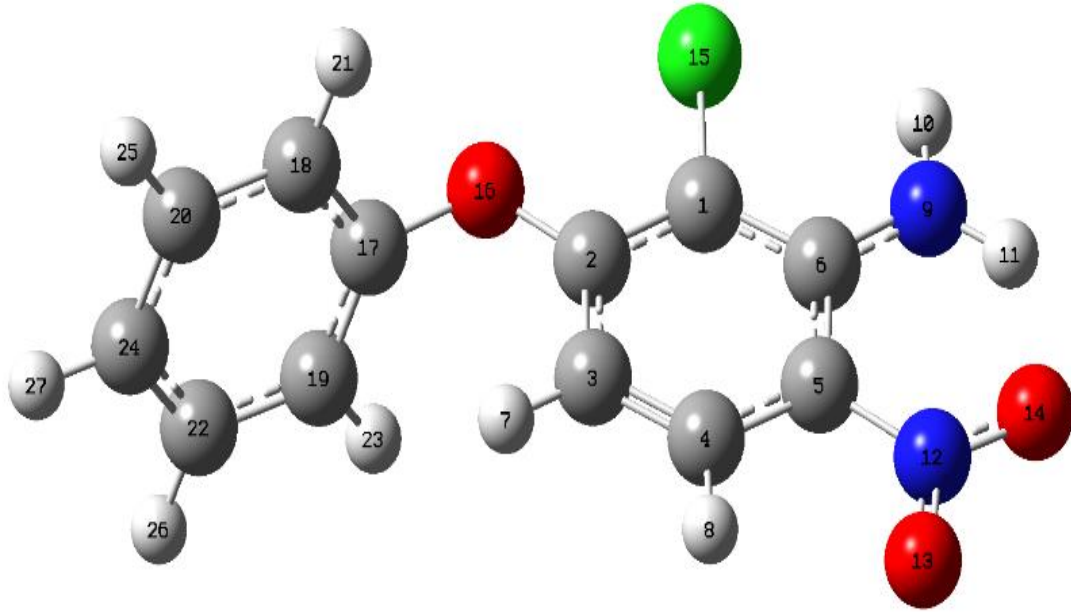
#### **5.2.2. Moleküler Orbital Hesaplamaları**

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

## 6. HESAPLAMALAR

### 6.1. Aklonifen

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Aklonifen molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.1’de gösterilmiştir. MM hesaplamaları sonucu elde edilen Aklonifen en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Aklonifen’in gaz fazında toplam enerjisi -789253,419 kcal/mol, entalpisi -789252,826 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -789291,533 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -789260,055 kcal/mol, --789259,462 kcal/mol, -789298,430 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Aklonifen geometrik yapısı şekil 6.1’ de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Aklonifen molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı



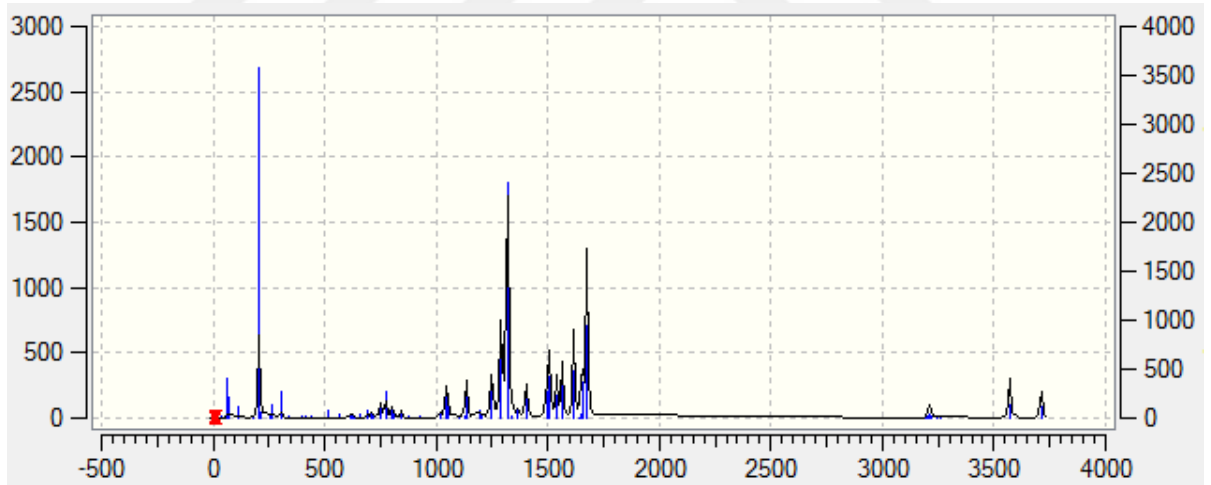
Çizelge 6.1. Aklonifenin optimum geometrik parametreleri

<b>DFT Bağ Uzunlukları (Å)</b>		<b>DFT Bağ Açıları (°)</b>	
17C-16O	1,39	17C-16O-2C	120,2
16O-2C	1,35	15Cl-1C-6C	118,6
1C-15C	1,75	10H-9N-11H	122,1
9N-10H	1,01	10H-9N-6C	119,8
9N-11H	1,01	13O-12N- 14O	122,3
9N-6C	1,35	5C-12N-13O	118,5
12N-14O	1,25		
12N-13O	1,23		
12N-5C	1,44		

Aklonifen molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.2’ de gösterilmiş ve çizelge 6.2’ de listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.

Çizelge 6.2. Aklonifenin titreşim frekansları

DFT IR (cm <sup>-1</sup> )	BAĞ
3207,00	N-H (primer amin)
3155,52	C-H (aromatik)
1600,35	N=O
1009,97	N=C
1545,34	C=C (aromatik)
1500,80	N-H (amin)
1280	C-O-C
760	C-Cl



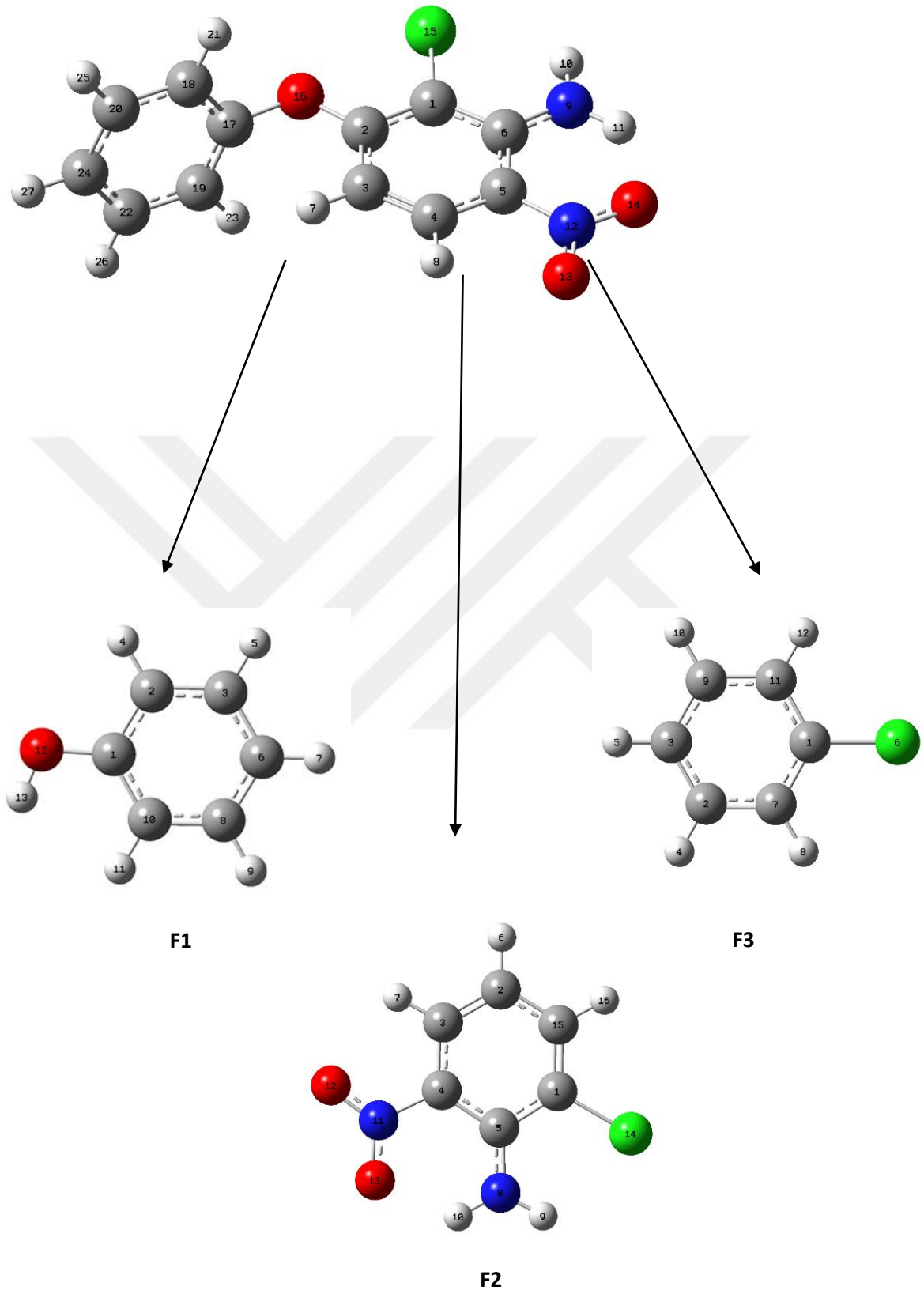
Şekil 6.2. Aklonifenin hesaplanan IR değerleri

### 6.1.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Aklonifenin olası reaksiyon yolları, N-C bağ kırılması ve C-O bağ kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.3' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu N ve O' nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Aklonifenin Mulliken yükleri çizelge 6.3' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.3. Aklonifenin Mulliken yükleri

1 C -0,235676	10 H 0,354984	19 C -0,147438
2 C 0,392101	11 H 0,386764	20 C -0,141193
3 C -0,195420	12 N 0,364128	21 H 0,151730
4 C -0,174915	13 O -0,406855	22 C -0,140541
5 C 0,265993	14 O -0,450917	23 H 0,152174
6 C 0,379524	15 Cl 0,009573	24 C -0,120449
7 H 0,163577	16 O -0,560235	25 H 0,143831
8 H 0,189448	17 C 0,318874	26 H 0,144032
9 N -0,830496	18 C -0,152049	27 H 0,139453



Şekil 6.3. Aklonifenin olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.3' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezleri O16, N9, N12' dir. Aklonifen için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.3' de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Aklonifen molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Aklonifen için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.4-6.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.4. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C 0,304135	10 C -0,151641
2 C -0,153303	11 H 0,134572
3 C -0,138205	12 O -0,677163
4 H 0,137298	13 H 0,407592
5 H 0,133810	
6 C -0,127984	
7 H 0,128633	
8 C -0,130020	
9 H 0,132278	

Çizelge 6.5. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C -0,084655	10 H 0,337929
2 C -0,125214	11 N 0,178641
3 C -0,133615	12 O -0,235585
4 C 0,301059	13 O -0,331946
5 C 0,155592	14 Cl -0,001540
6 H 0,161230	15 C -0,142505
7 H 0,179127	16 H 0,163784
8 N -0,758683	
9 H 0,336382	

Çizelge 6.6. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C -0,062299	10 H 0,140494
2 C -0,120264	11 C -0,132929
3 C -0,132612	12 H 0,152084
4 H 0,141275	
5 H 0,135125	
6 Cl -0,022755	
7 C -0,133672	
8 H 0,152669	
9 C -0,117116	

Parçalanma Ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.7-6.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.7.Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
12O-1C	1,37	13H-12O-1C	108,86
12O-13H	0,97	1C-2C-4H	118,88
1C-10C	1,40	12O-1C-2C	117,31
2C-4H	1,40		

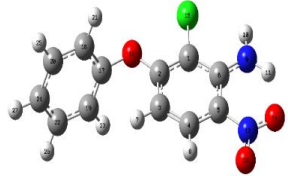
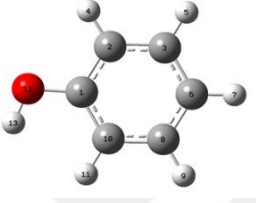
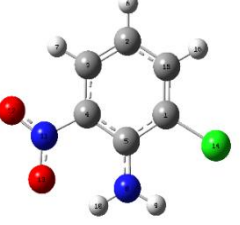
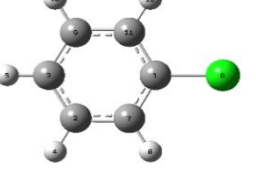
Çizelge 6.8. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
12O-11N	1,23	12O-11N-13O	122,52
13O-11N	1,48	12O-11N-4C	118,39
11N-4C	1,45	10H-8N-9H	121,87
8N-5C	1,35	14Cl-1C-15C	118,96
8N-10H	1,01	14Cl-1C-5C	118,18
8N-9H	1,00		
14Cl-1C	1,76		

Çizelge 6.9. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
6Cl-1C	1,76	6Cl-1C-7C	119,29
1C-7C	1,39	6Cl-1C-11C	119,31
7C-8H	1,08	7C-1C-11C	121,40

Çizelge 6.10. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler	Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)	
Aklonifen		Gaz	-789253,419	-789252,826	-789291,533
	Su	-789260,055	-789259,462	-789298,430	
F1		Gaz	-192867,756	-192867,163	-192889,390
	Su	-192871,883	-192871,291	-192893,529	
F2		Gaz	-597127,435	-597126,843	-597155,677
	Su	-597132,425	-597131,832	-597160,909	
F3		Gaz	-434078,258	-434077,665	-434100,394
	Su	-434080,304	-434079,712	-434102,456	

*İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.*

Çizelge 6.10' daki verilere bakılarak Aklonifenin olası parçalanma yollarından fragman 2 (F2), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif O atomunun bağlı olduğu halkadan bağ kopmasıyla oluşur.

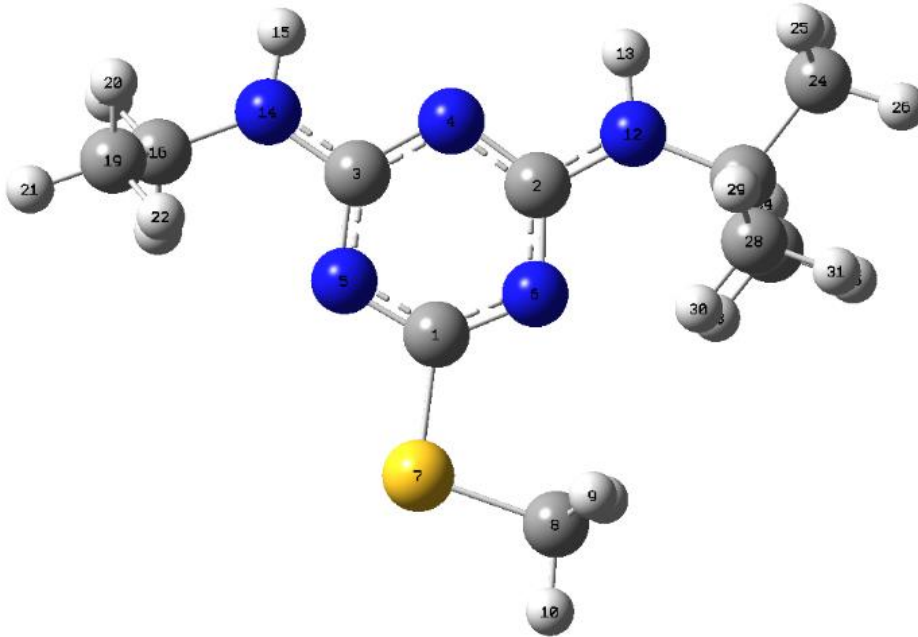
Bu çalışmada, Aklonifen ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi,



Aklonifen F3' e kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktı. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

## 6.2. Terbutrin

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Terbutrin molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.4'de gösterilmiştir. MM hesaplamaları sonucu elde edilen Terbutrin en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Terbutrin'in gaz fazında toplam enerjisi -667789,662 kcal/mol, entalpisi -667789,069 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -667830,681 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -667795,580 kcal/mol, -667794,988 kcal/mol, -667837,226 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Terbutrin geometrik yapısı şekil 6.4' de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.11' de gösterilmiştir.

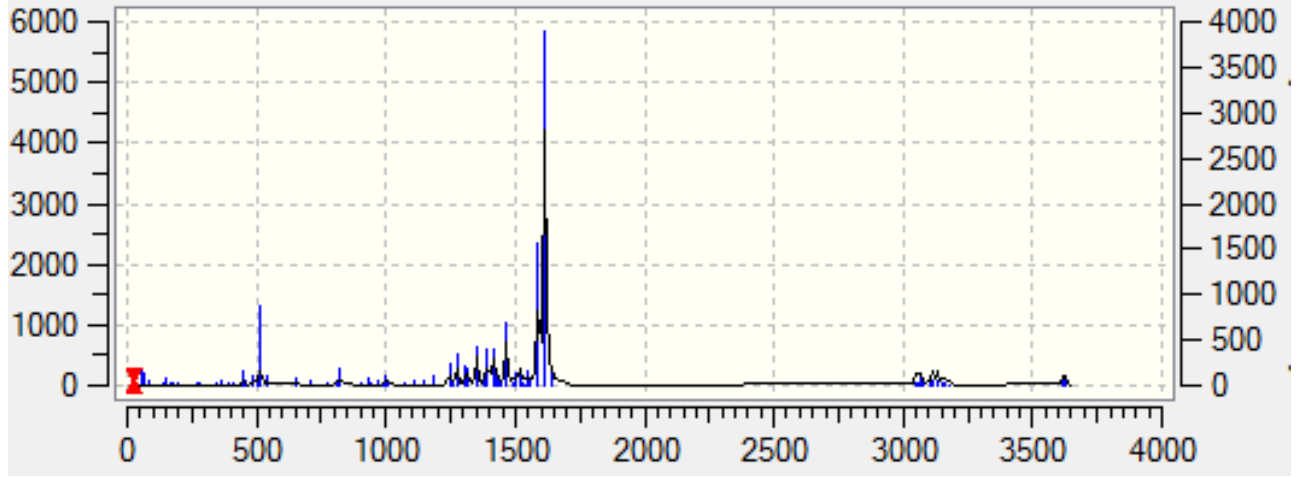


Şekil 6.4. Terbutrin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.11. Terbutrinin optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
14N-16C	1,46	16C-14N-3C	124,67
14N-15H	1,01	15H-14N-3C	114,52
14N-3C	1,36	16C-14N-15H	119,38
4N-3C	1,34	3C-4N-2C	114,50
4N-2C	1,34	1C-6N-2C	113,50
6N-2C	1,36	3C-5N-1C	113,53
6N-1C	1,33	1C-7S-8C	102,29
5N-1C	1,33	2C-12N-13H	112,66
7S-1C	1,78	23C-12N-13H	117,54
7S-8C	1,82		
12N-13H	1,01		
12N-23C	1,48		

Terbutrin molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.5’ de gösterilmiş ve çizelge 6.12’ de listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.



Şekil 6.5. Terbutrinin hesaplanan IR değerleri

Çizelge 6.12. Terbutrin titreşim frekansları

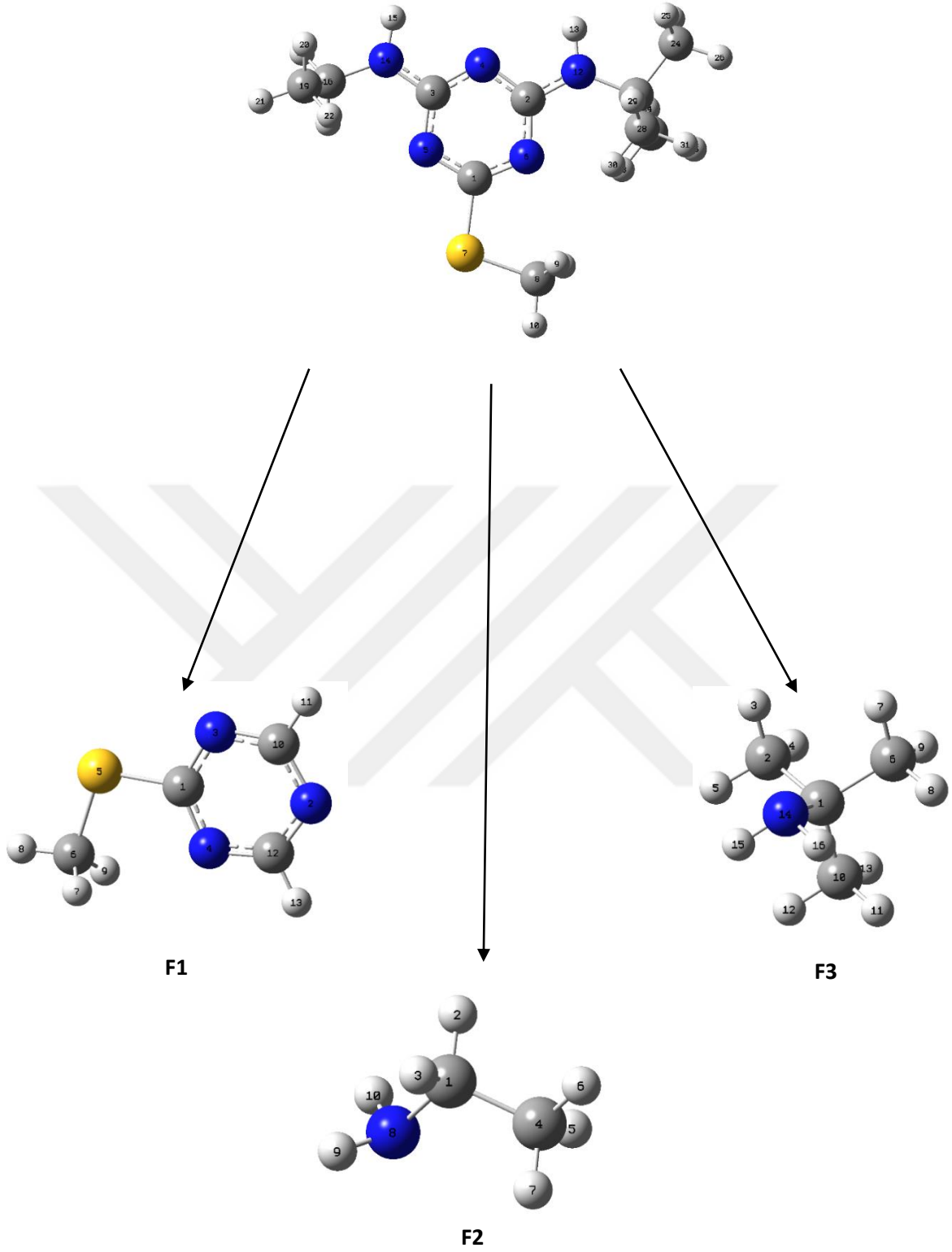
DFT IR (cm <sup>-1</sup> )	BAĞ
1200,30	S-C
3155,52	C-H (aromatik)
2944,46	C-H (alkan)
1545,34	C=C (aromatik)
1500,80	N-H

### 6.2.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Terbutrinin olası reaksiyon yolları, N-C bağ kırılması ve S-C bağ kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.13' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu N ve S' in elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Terbutrinin Mulliken yükleri çizelge 6.13' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.13. Terbutrinin mulliken yükleri

1 C 0,190024	13 H 0,316589	25 H 0,139772
2 C 0,484843	14 N -0,568739	26 H 0,146685
3 C 0,481129	15 H 0,318636	27 H 0,160294
4 N -0,435122	16 C -0,144482	28 C -0,440084
5 N -0,357947	17 H 0,149727	29 H 0,141667
6 N -0,361259	18 H 0,163887	30 H 0,153789
7 S 0,141207	19 C -0,448293	31 H 0,136780
8 C -0,595086	20 H 0,144365	32 C -0,478560
9 H 0,195265	21 H 0,149921	33 H 0,151844
10 H 0,200790	22 H 0,170554	34 H 0,170798
11 H 0,194450	23 C 0,199645	35 H 0,153310
12 N -0,576452	24 C -0,449948	



Şekil 6.6. Terbutrinin olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.2.3’ deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezleri N14, N12 ve S7’ dir. Terbutrin için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.2.3’ de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Terbutrin molekülüne saldırıya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Terbutrin için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.14-6.16 da gösterilmiştir.

Çizelge 6.14.Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C 0,196812	10 C 0,187909
2 N -0,398982	11 H 0,191105
3 N -0,347876	12 C 0,187539
4 N -0,350864	13 H 0,191796
5 S 0,144220	
6 C -0,595193	
7 H 0,195208	
8 H 0,203007	
9 H 0,195318	

Çizelge 6.15. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C -0,158468
2 H 0,132446
3 H 0,132459
4 C -0,407378
5 H 0,147693
6 H 0,127215
7 H 0,147586
8 N -0,717580
9 H 0,298009

Çizelge 6.16. Fragman 3 (F3) mulliken yükleri

1 C 0,209738	11 H 0,137780
2 C -0,449595	12 H 0,132014
3 H 0,159070	13 H 0,140741
4 H 0,142884	14 N -0,719016
5 H 0,133294	15 H 0,290326
6 C -0,470487	16 H 0,291928
7 H 0,163915	
8 H 0,139881	
9 H 0,149624	
10 C -0,452099	

Optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.17-6.19 de gösterilmiştir.

Çizelge 6.17. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
5S-6C	1,83	6C-5S-1C	101,51
5S-1C	1,76	1C-4N-12C	114,08
3N-1C	1,34	12C-2N-10C	113,45
3N-10C	1,33	1C-3C-10C	114,19
4N-1C	1,34		
4N-12C	1,33		
2N-12C	1,33		
2N-10C	1,34		

Çizelge 6.18. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

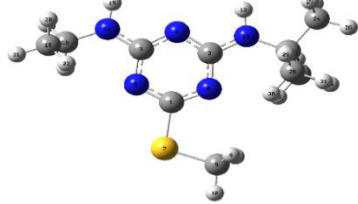
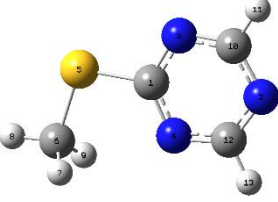
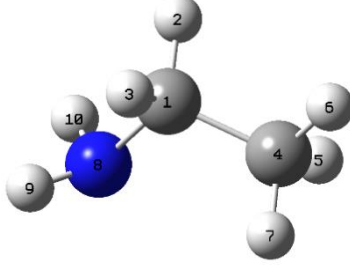
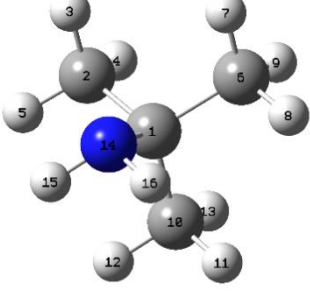
DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
8N-9H	1,01	9H-8N-1C	110,74
8N-1C	1,48	10H-8N-1C	110,74
8N-10H	1,01	10H-8N-9H	106,19

Çizelge 6.19. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
14N-1C	1,48	15H-14N-16H	105,58
14N-15H	1,02	16H-14N-1C	109,15
14N-16H	1,02	15H-14N-1C	109,16



Çizelge 6.20. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler	Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)	
Terbutrin		Gaz	-667789,662	-667789,069	-667830,681
	Su	-667795,580	-667794,988	-667837,226	
F1		Gaz	-450409,734	-450409,142	-450434,630
	Su	-450413,790	-450413,197	-450438,675	
F2		Gaz	-84757,646	-84757,053	-84775,913
	Su	-84760,469	-84759,876	-84778,719	
F3		Gaz	-134065,437	-134064,845	-134087,851
	Su	-134068,223	-134067,631	-134090,658	

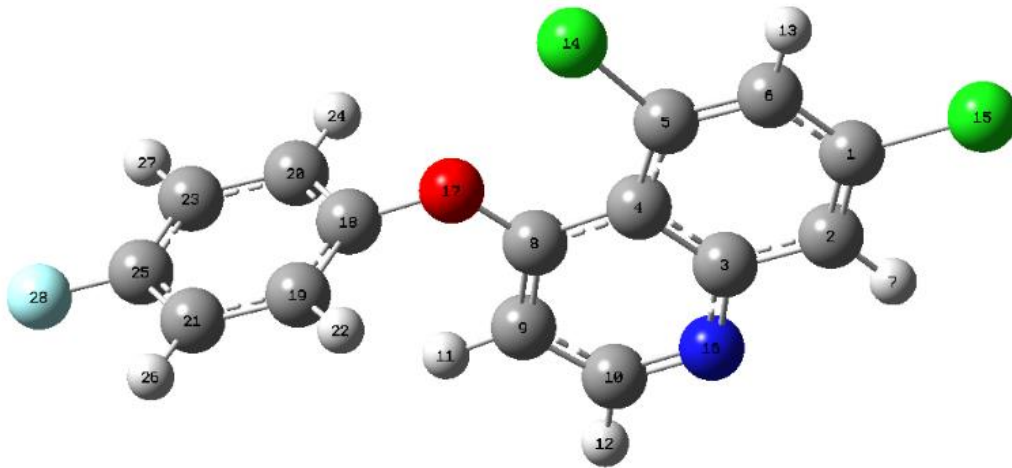
*İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.*

Çizelge 6.20' daki verilere bakılarak Terbutrinin olası parçalanma yollarından fragman 2 (F2), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif N atomunun bağlı olduğu halkadan bağ kopmasıyla oluşur.

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

### 6.3. Kinoksifen

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Kinoksifen molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.7'de gösterilmiştir. MM hesaplamaları sonucu elde edilen Kinoksifen en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Kinoksifen'in gaz fazında toplam enerjisi -1083331,674 kcal/mol, entalpisi -1083331,081 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1083370,829 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -1083336,388 kcal/mol, -1083335,795 kcal/mol, -1083375,407 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Kinoksifen geometrik yapısı şekil 6.7' de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.21' de gösterilmiştir.



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

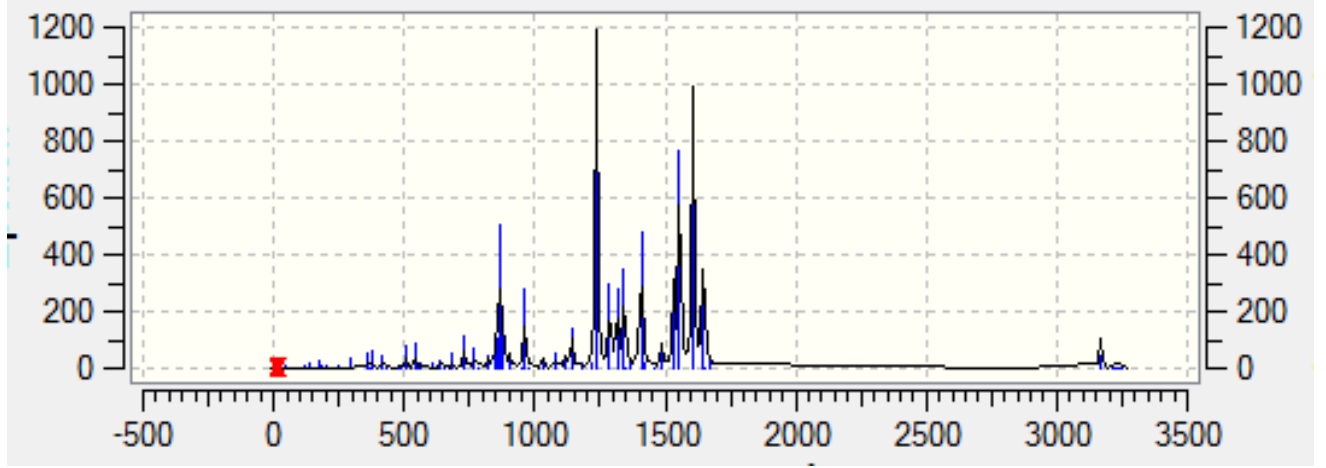
Çizelge 6.21.Kinoksifenin optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
28F–25C	1,35	28F–25C–23C	118,94
18C–17O	1,39	18C–17O–8C	120,35
8C–17O	1,36	10C–16N–3C	117,37
10C–16N	1,31	14Cl–5C–6C	115,07
3C–16N	1,36	6C–1C–15Cl	118,35
14Cl–5C	1,76		
15Cl–1C	1,75		

Kinoksifen molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.8’ de gösterilmiş ve çizelge 6.22’ de listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.

Çizelge 6.22.Kinoksifenin titreşim frekansları

DFT IR (cm <sup>-1</sup> )	BAĞ
3155,52	C–H (aromatik)
2944,46	C–H
1400	C–F
1600	C=N
1545,34	C=C (aromatik)
1218,00	C–O (eter)
800	C–Cl



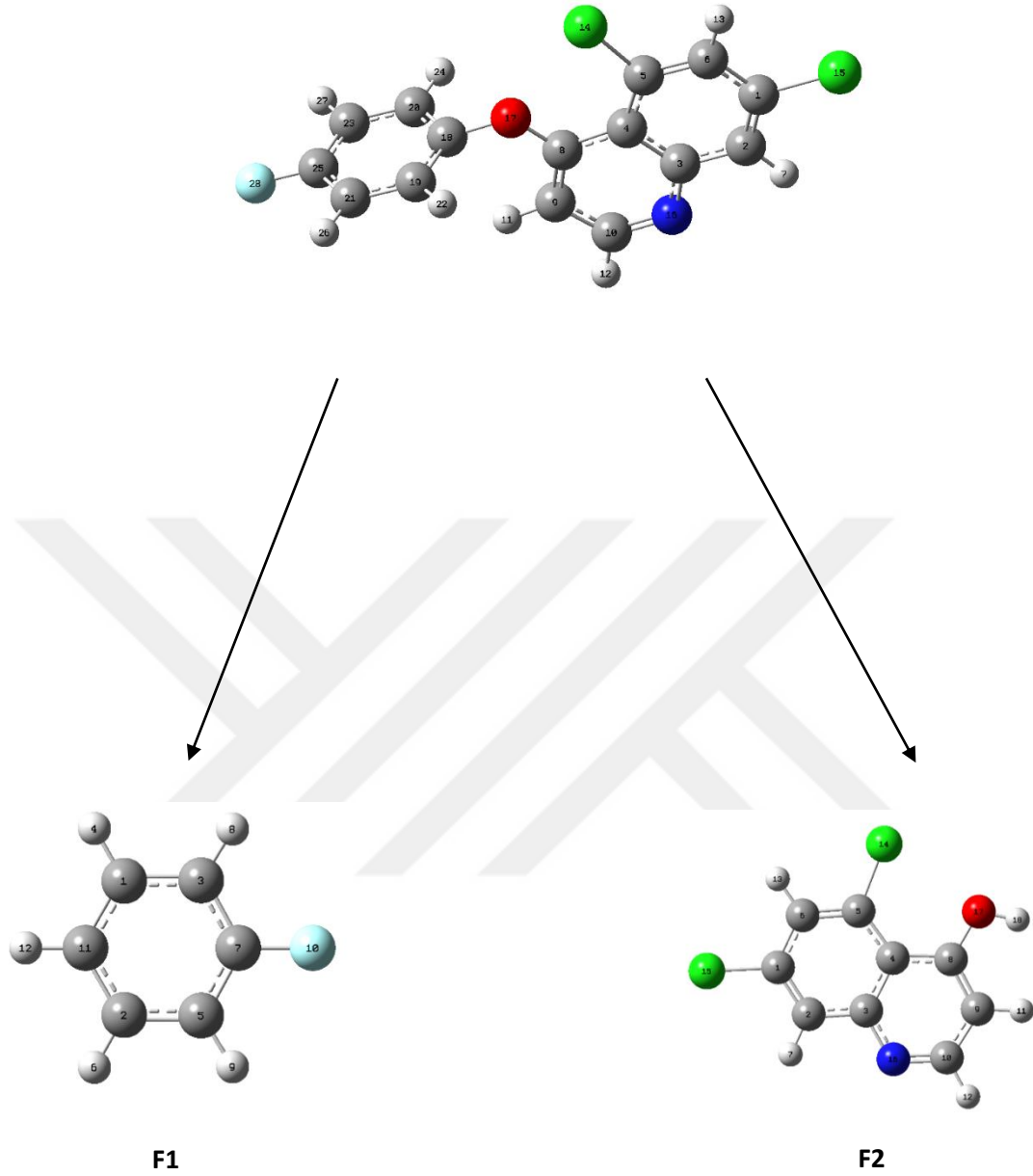
Şekil 6.8. Kinoksifenin hesaplanan IR değerleri

### 6.3.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Kinoksifenin olası reaksiyon yolları, C-O bağ kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezi, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.23’ deki verilere göre parçalanma reaksiyonu O’ nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen . Kinoksifenin Mulliken yükleri çizelge 6.23’ de gösterilmiştir.

Çizelge 6.23. Kinoksifenin Mulliken yükleri

1 C -0,057399	13 H 0,175087	25 C 0,384420
2 C -0,159074	14 Cl 0,041553	26 H 0,158529
3 C 0,267704	15 Cl 0,004472	27 H 0,158508
4 C 0,094608	16 N -0,531558	28 F -0,290104
5 C -0,118689	17 O -0,585065	
6 C -0,156807	18 C 0,292633	
7 H 0,174237	19 C -0,141081	
8 C 0,349354	20 C -0,141190	
9 C -0,210074	21 C -0,206833	
10 C 0,047406	22 H 0,160766	
11 H 0,170426	23 C -0,206800	



Şekil 6.9. Kinoksifenin olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.23' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezi O17'dir. Kinoksifen için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.9' de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Kinoksifen molekülüne saldırıya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Kinoksifen için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.24-6.25 da gösterilmiştir.

Çizelge 6.24.Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C	-0,122772
2 C	-0,122772
3 C	-0,200833
4 H	0,139156
5 C	-0,200875
6 H	0,139170
7 C	0,377216
8 H	0,143840
9 H	0,143820
10 F	-0,294549
11 C	-0,133952
12 H	0,132551

Çizelge 6.25.Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C	-0,058316	11 H	0,132567
2 C	-0,157289	12 H	0,163200
3 C	0,263726	13 H	0,175095
4 C	0,114074	14 Cl	0,045077
5 C	-0,119232	15 Cl	0,004675
6 C	-0,154386	16 N	-0,533017
7 H	0,173962	17 O	-0,640300
8 C	0,342918	18 H	0,409068
9 C	-0,217538		
10 C	0,055717		

Parçalanma Ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.26-6.27 de gösterilmiştir.


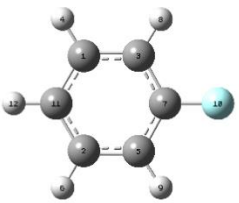
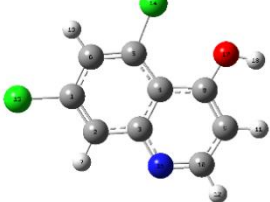
Çizelge 6.26.Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
10F-7C	1,35	10F-7C-3C	118,87
7C-3C	1,39	10F-7C-5C	118,87
3C-8H	1,08	7C-3C-8H	119,55

Çizelge 6.27.Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
15Cl-1C	1,76	15Cl-1C-2C	120,16
16N-10C	1,32	3C-16N-10C	117,31
16N-3C	1,36	14Cl-5C-4C	122,94
17O-8C	1,35	8C-17O-18H	109,25
17O-18H	0,97	17O-8C-4C	119,26
14Cl-5C	1,76	14Cl-5C-6C	115,08

Çizelge 6.28.Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Kinoksifen		Gaz	-1083331,674	- 1083331,081	- 1083370,829
		<i>Su</i>	<i>-1083336,388</i>	- <i>1083335,795</i>	- <i>1083375,407</i>
F1		Gaz	-207946,794	-207946,201	-207968,102
		<i>Su</i>	<i>-207948,586</i>	-207947,994	-207969,903
F2		Gaz	-876127,802	-876127,209	-876157,387
		<i>Su</i>	<i>-876133,857</i>	-876133,265	-876163,477

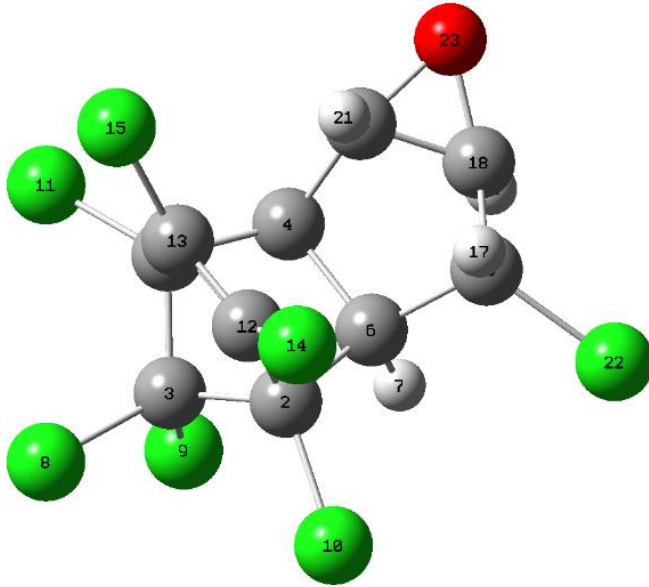
*İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.*

Çizelge 6.28’deki verilere bakılarak Kinoksifen olası parçalanma yollarından fragman 2 (F2), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif O atomlarının bağlı olduğu halkadan bağ kopmasıyla oluşur. Bu çalışmada, Kinoksifen ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, Kinoksifen F2’ye kadar indirildi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.



#### 6.4. Heptaklorepoksit

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Heptaklorepoksit molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.10'de gösterilmiştir. MM hesaplamaları sonucu elde edilen Heptaklorepoksit en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Heptaklorepoksit'in gaz fazında toplam enerjisi -2309426,247 kcal/mol, entalpisi -2309425,655 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -2309465,002 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -2309431,115 kcal/mol, -2309430,522 kcal/mol, -2309469,932 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Heptaklorepoksit geometrik yapısı şekil 6.10' de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.29' de gösterilmiştir.



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

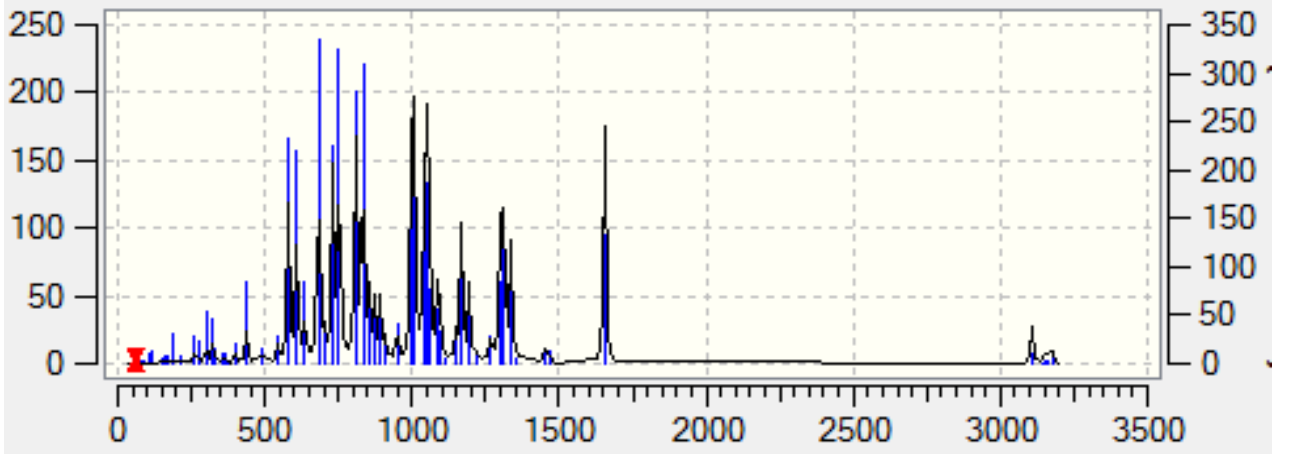
Çizelge 6.29.Heptaklorepoksitin optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
9Cl-3C	1,80	11Cl-1C-3C	116,48
8Cl-3C	1,79	8Cl-3C-9Cl	107,65
10Cl-2C	1,78	15Cl-13C- 12C	127,73
14Cl-12C	1,71	14Cl-12C-2C	124,11
11Cl-1C	1,77	10Cl-2C-12C	115,66
15Cl-13C	1,71	22Cl-16C- 17H	106,33
22Cl-16C	1,81	18C-23O-20C	61,23
23O-20C	1,45		
23O-18C	1,44		

Heptaklorepoksit molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.11’ de gösterilmiş ve çizelge 6.30’ de listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.

Çizelge 6.30. Heptaklorepoksitin titreşim frekansları

DFT IR (cm <sup>-1</sup> )	BAĞ
2944,46	C-H (alkan)
1545,34	C=C (alken)
1218,00	C-O (epoksit)
1204,54	C-C
800	C-Cl



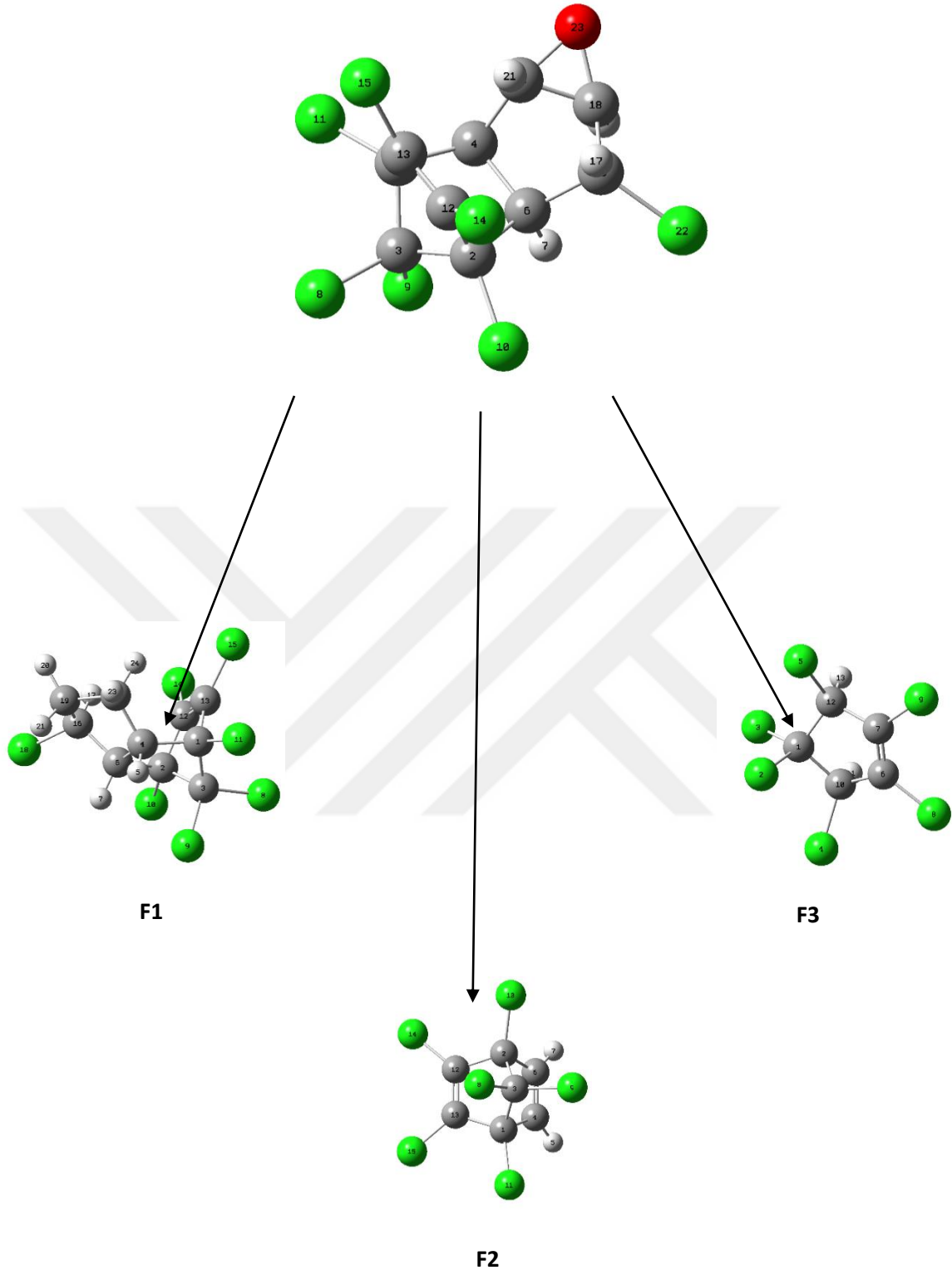
Şekil 6.11. Heptakloreksitin hesaplanan IR değerleri

#### 6.4.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

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

Çizelge 6.31. Heptakloreksitin Mulliken yükleri

1 C -0,136380	13 C -0,059836
2 C -0,138087	14 Cl 0,096767
3 C -0,195687	15 Cl 0,080840
4 C -0,164985	16 C -0,210257
5 H 0,195299	17 H 0,223430
6 C -0,178494	18 C 0,094041
8 Cl 0,073127	20 C 0,031167
9 Cl 0,061035	21 H 0,175139
10 Cl 0,044598	22 Cl -0,032085
11 Cl 0,042264	23 O -0,298353



Şekil 6.12. Heptaklorepoksitin olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.31' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezleri 23O' dir. Heptaklorepoksit için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.12' de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Heptaklorepoksit molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Heptaklorepoksit için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.32-6.34 de gösterilmiştir.

Çizelge 6.32.Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C -0,136380	13 C -0,059836
2 C -0,138087	14 Cl 0,096767
3 C -0,195687	15 Cl 0,080840
4 C -0,164985	16 C -0,210257
5 H 0,195299	17 H 0,223430
6 C -0,178494	18 C 0,094041
8 Cl 0,073127	20 C 0,031167
9 Cl 0,061035	21 H 0,175139
10 Cl 0,044598	22 Cl -0,032085
11 Cl 0,042264	23 O -0,298353
1 C -0,136380	13 C -0,059836
2 C -0,138087	14 Cl 0,096767

Çizelge 6.33.Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C -0,153059	11 Cl 0,040623
2 C -0,153062	12 C -0,039212
3 C -0,187675	13 C -0,039214
4 C -0,104812	14 Cl 0,085717
5 H 0,199948	15 Cl 0,085717
6 C -0,104798	
7 H 0,199933	
8 Cl 0,072902	
9 Cl 0,056369	
10 Cl 0,040624	

Çizelge 6.34.Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C -0,197734	11 H 0,236187
2 Cl 0,070807	12 C -0,256249
3 Cl 0,058816	13 H 0,236187
4 Cl 0,025241	
5 Cl 0,025248	
6 C -0,058525	
7 C -0,058516	
8 Cl 0,087385	
9 Cl 0,087388	
10 C -0,256234	

Parçalanma Ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.35-6.37 de gösterilmiştir.

Çizelge 6.35.Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
11Cl-1C	1,78	11Cl-1C-3C	116,41
9Cl-3C	1,79	9Cl-3C-1C	114,08
8Cl-3C	1,79	8Cl-3C-9Cl	107,60
15Cl-13C	1,71	15Cl-13C-1C	124,61
14Cl-12C	1,71	14Cl-12C-13C	127,72
10Cl-2C	1,77	10Cl-2C-6C	114,93
18Cl-16C	1,82	18Cl-16C-17H	104,93

Çizelge 6.36.Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

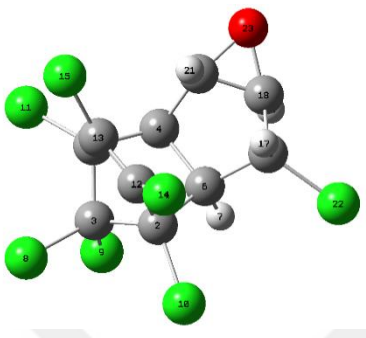
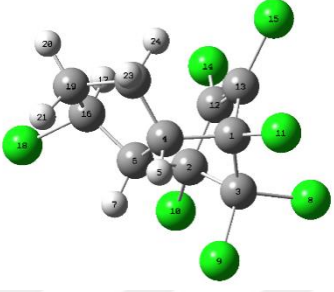
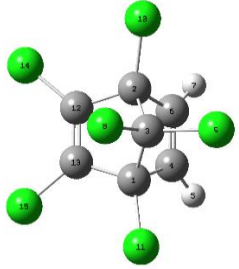
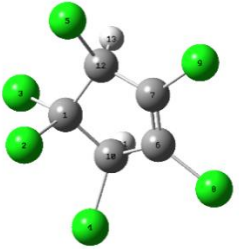
DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
8Cl-3C	1,79	8Cl-3C-9Cl	107,27
9Cl-3C	1,79	9Cl-3C-2C	114,51
10Cl-2C	1,77	10Cl-2C-3C	117,05
11Cl-1C	1,77	11Cl-1C-3C	117,05
14Cl-12C	1,71	14Cl-12C-13C	128,57
15Cl-13C	1,71	15Cl-13C-12C	128,57

Çizelge 6.37.Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
2Cl-1C	1,79	2Cl-1C-3Cl	109,70
3Cl-1C	1,80	3Cl-1C-12C	111,27
4Cl-10C	1,79	4Cl-10C-11H	104,89
5Cl-12C	1,79	5Cl-12C-13H	104,89
8Cl-6C	1,71	8Cl-6C-10C	122,09
9Cl-7C	1,71	9Cl-7C-6C	126,50



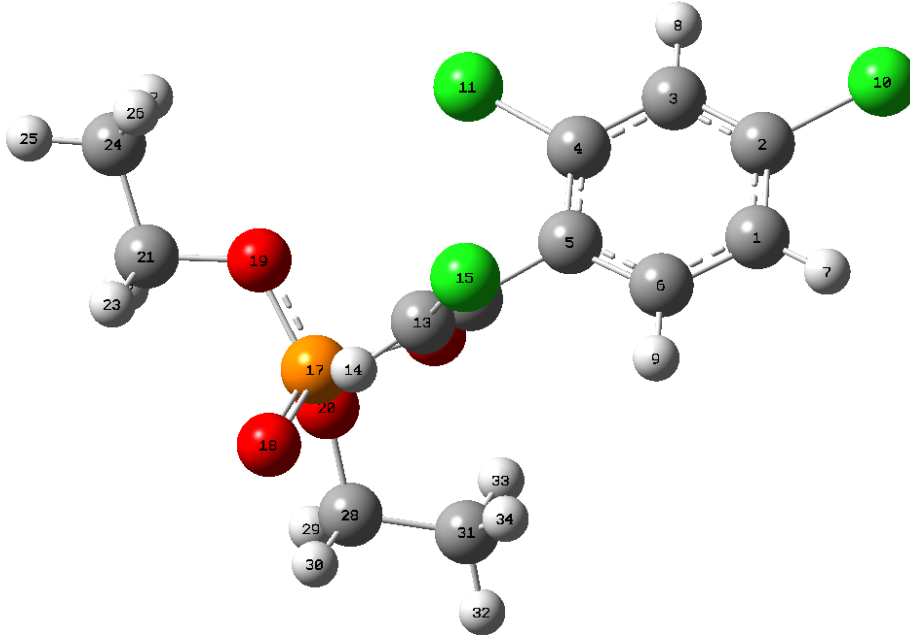
Çizelge 6.38.Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Heptakloreksit		Gaz	- 2309426,247	- 2309425,655	- 2309465,002
		Su	- 2309431,115	- 2309430,522	- 2309469,932
F1		Gaz	- 2263070,894	- 2263070,301	- 2263109,114
		Su	- 2263075,247	- 2263074,654	- 2263113,518
F2		Gaz	- 1900687,522	- 1900686,929	- 1900720,351
		Su	- 1900690,675	- 1900690,082	- 1900723,524
F3		Gaz	- 1852906,855	- 1852906,263	- 1852938,780
		Su	- 1852910,903	- 1852910,311	- 1852942,810

Çizelge 6.38' daki verilere bakılarak Heptaklorepoksit olası parçalanma yollarından fragman 1 (F1), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif O atomunun bağlı olduğu halkadan bağ kopmasıyla oluşur. Bu çalışmada, Heptaklorepoksit ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, Heptaklorepoksit F3' e kadar indirildi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

## 6.5. Klorfeninfos

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Klorfeninfos molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.13'de gösterilmiştir. MM hesaplamaları sonucu elde edilen Klorfeninfos en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Klorfeninfos'in gaz fazında toplam enerjisi -1561450,311 kcal/mol, entalpisi -1561449,718 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1561499,599 kcal/mol'dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla -1561205,647 kcal/mol, -1561205,055 kcal/mol, -1561256,739 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Klorfeninfos geometrik yapısı şekil 6.13' de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.39' da gösterilmiştir.



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

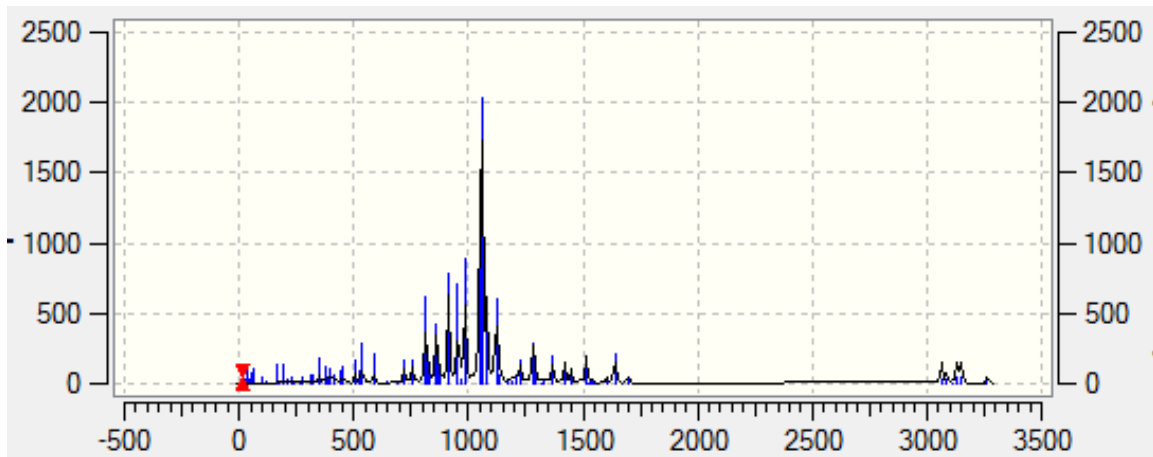
Çizelge 6.39.Klorfenvinfos'in optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
20O-17P	1,71	28C-20O-17P	109,5
19O-17P	1,71	20O-17P-18O	109,47
18O-17P	1,50	20O-17P-19O	109,47
16O-17P	1,71	18O-17P-16O	109,47
21C-19O	1,43	19O-17P-16O	109,47
20O-28C	1,43	18O-17P-19O	109,47
16O-12C	1,43	17P-16O-12C	109,5
4C-11Cl	1,76	15Cl-13C-12C	120,23
2C-10Cl	1,76	11Cl-4C-5C	120,02
13C-15Cl	1,76	10Cl-2C-1C	118,98

Klorfeninfos molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.14’ de gösterilmiş ve çizelge 6.40 de listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.

Çizelge 6.40. Klorfeninfos titreşim frekansları

DFT IR (cm <sup>-1</sup> )	BAĞ
3155,52	C–H (aromatik)
2944,46	C–H (alkan)
1300	P=O
1545,34	C=C (aromatik)
1402,41 1338,28	– CH <sub>3</sub> eğilme ( (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C– )
1218,00	C–O
800	C-Cl
1204,54	C–C



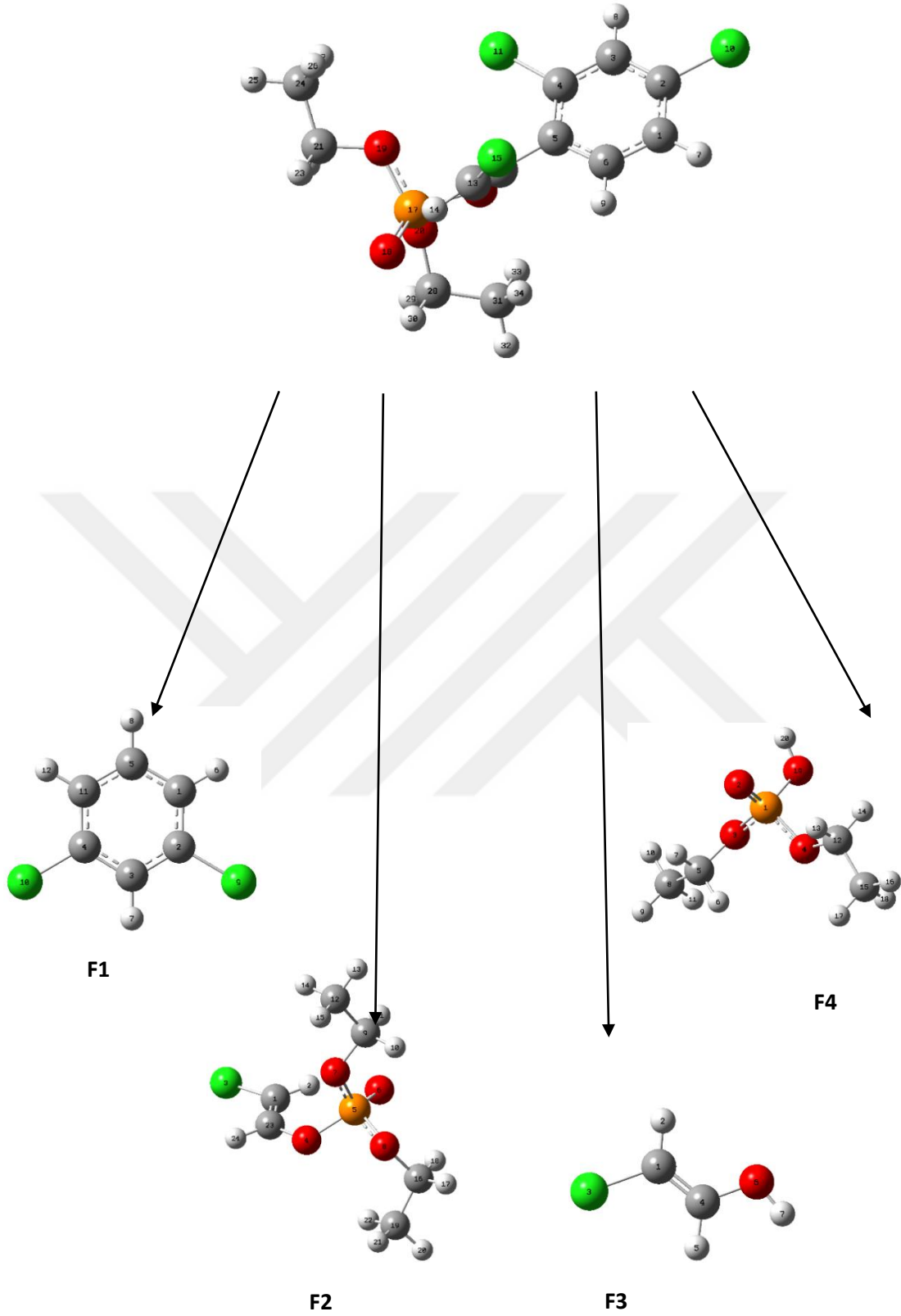
Şekil 6.14. Klorfeninfos hesaplanan IR değerleri

### 6.5.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Klorfenvinfos'in olası reaksiyon yolları, C-C bağ kırılması ve P-O bağ kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.41' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu P ve O' in elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Klorfenvinfos'in Mulliken yükleri çizelge 6.41' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.41.Klorfenvinfos'in Mulliken yükleri

1 C -0,015953	16 O -0,576304
2 C -0,045383	17 P 1,357762
3 C 0,015308	18 O -0,576938
4 C -0,115431	19 O -0,546923
5 C 0,113184	20 O -0,533623
6 C -0,024134	21 C 0,262574
10 Cl -0,010615	24 C 0,039210
11 Cl 0,032624	28 C 0,258551
12 C 0,379209	31 C 0,042448
13 C -0,127505	
15 Cl 0,071939	



Şekil 6.15. Klorfeninfos'in olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.41' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezleri P17, O16' dir. Klorfeninfos için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.15' de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Klorfeninfos molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Klorfeninfos için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.42-6.45 da gösterilmiştir.

Çizelge 6.42.Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C	0,020450
2 C	-0,051054
3 C	0,032306
4 C	-0,052904
5 C	0,039972
9 Cl	-0,005578
10 Cl	-0,005026
11 C	0,021833

Çizelge 6.43. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C	-0,074898	19 C	0,040504
3 Cl	-0,020492	23 C	0,332413
4 O	-0,532142		
5 P	1,352243		
6 O	-0,576405		
7 O	-0,545114		
8 O	-0,534827		
9 C	0,261327		
12 C	0,038633		

Çizelge 6.44. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C	-0,279841
2 H	0,191763
3 Cl	-0,029114
4 C	0,135044
5 H	0,164584
6 O	-0,598521
7 H	0,416084

Çizelge 6.45. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1 P	1,256138	15 C	0,034037
2 O	-0,573342	19 O	-0,212059
3 O	-0,519073		
4 O	-0,536364		
5 C	0,259207		
8 C	0,031064		
12 C	0,260391		

Parçalanma Ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.46-6.49 de gösterilmiştir.

Çizelge 6.46. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
10Cl-4C	1,76	10Cl-4C-3C	119,98
9Cl-2C	1,76	10Cl-4C-11C	120,02
3C-2C	1,39	9Cl-2C-3C	120,01
3C-7H	1,09	9Cl-2C-1C	118,98



Çizelge 6.47. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
8O-5P	1,71	8O-5P-6O	109,47
7O-5P	1,71	7O-5P-8O	109,47
6O-5P	1,50	6O-5P-4O	109,47
4O-5P	1,71	4O-5P-7O	109,47
1C-3Cl	1,76	1C-3Cl-2H	119,89

Çizelge 6.48. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
3Cl-1C	1,76	3Cl-1C-2H	119,89
4C-6O	1,43	3Cl-1C-4C	120,23
7H-6O	0,96	7H-6O-4C	109,50

Çizelge 6.49. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
1P-3O	1,71	2O-1P-3O	109,47
1P-4O	1,71	3O-1P-4O	109,47
1P-2O	1,50	19O-1P-2O	109,47
1P-19O	1,71	3O-1P-19O	109,47
19O-20H	0,96	1P-19O-20H	109,50

Çizelge 6.50. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

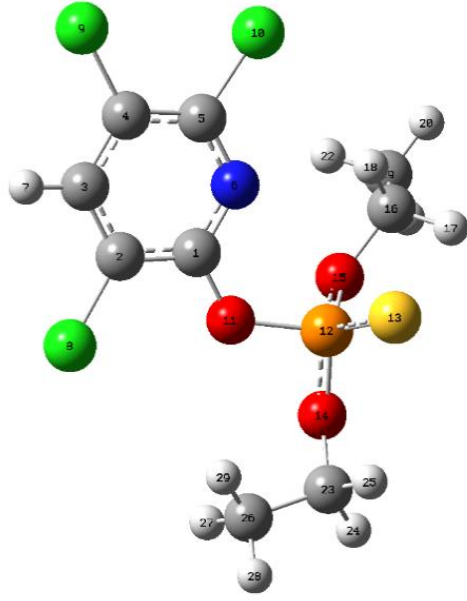
Bileşikler	Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Klorfeninfos	Gaz	- 1561450,311	- 1561449,718	- 1561499,599
	<i>Su</i>	- <i>1561205,647</i>	- <i>1561205,055</i>	- <i>1561256,739</i>
F1	Gaz	-722483,299	-722482,707	-722507,577
	<i>Su</i>	-722485,349	-722484,757	-722509,649
F2	Gaz	-839706,776	-839706,184	-839745,098
	<i>Su</i>	-839712,693	-839712,100	-839751,618
F3	Gaz	-384878,303	-384877,710	-384898,773
	<i>Su</i>	-384882,956	-384882,363	-384903,214
F4	Gaz	-502765,274	-502764,681	-502797,721
	<i>Su</i>	-502772,925	-502772,332	-502805,496

*İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.*

Çizelge 6.50' daki verilere bakılarak Klorfeninfos'un olası parçalanma yollarından fragman 2 (F2), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif O atomunun bağlı olduğu halkadan bağ kopmasıyla oluşur. Bu çalışmada, Klorfeninfos ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, Klorfeninfos F4' e kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

## 6.6. Klorprifos

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Klorprifos molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.16 de gösterilmiştir. MM hesaplamaları sonucu elde edilen Klorprifos en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Klorprifos'un gaz fazında toplam enerjisi -1725639,345 kcal/mol, entalpisi -1725638,752 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1725685,372 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -1725645,532 kcal/mol, -1725644,939 kcal/mol, -1725692,005 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Klorprifos geometrik yapısı şekil 6.6.1' de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.51' de gösterilmiştir.



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

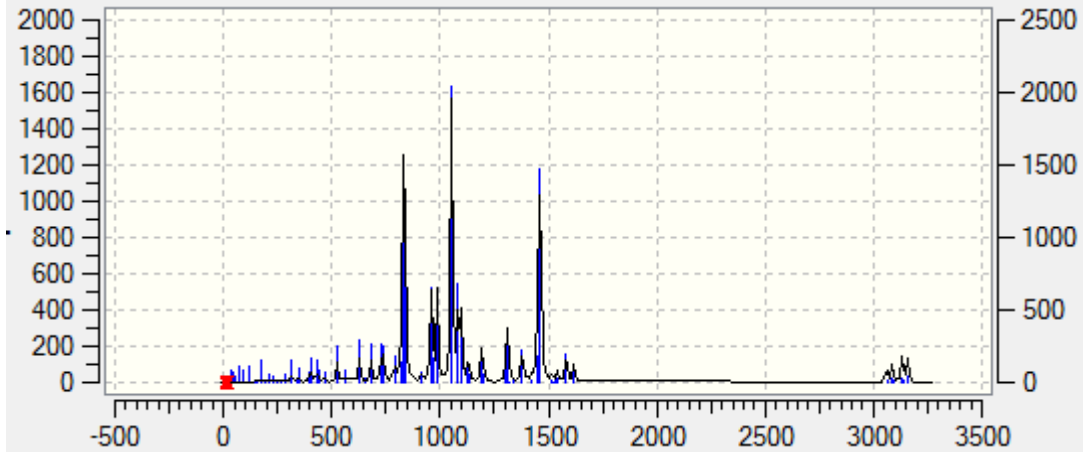
Çizelge 6.51. Klorprifos optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açıkları (°)	
15O-16C	1,43	15O-16C-17H	109,47
15O-12P	1,71	15O-12P-13S	109,47
12P-13S	1,81	14O-12P-13S	109,47
12P-11O	1,71	15O-12P-11O	109,47
11O-1C	1,43	12P-11O-1C	109,50
14O-12P	1,71	23C-14O-12P	109,50
14O-23C	1,43	14O-23C-26C	109,47
6N-1C	1,35	5C-6N-1C	117,21
6N-5C	1,35	6N-5C-4C	123,50
10Cl-5C	1,76	10Cl-5C-6N	115,71
9Cl-4C	1,76	9Cl-4C-5C	120,36
8Cl-2C	1,76	8Cl-2C-3C	121,11

Klorprifos molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.17’ de gösterilmiş ve çizelge 6.52’ de listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.

Çizelge 6.52. Klorprifos’in titreşim frekansları

DFT IR (cm <sup>-1</sup> )	BAĞ
3155,52	C–H (aromatik)
2944,46	C–H (alkan)
1300	P–O
1545,34	C=C (aromatik)
1402,41 1338,28	– CH <sub>3</sub> eğilme ( (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C– )
1218,00	C–O
1204,54	C–C
800	C-Cl



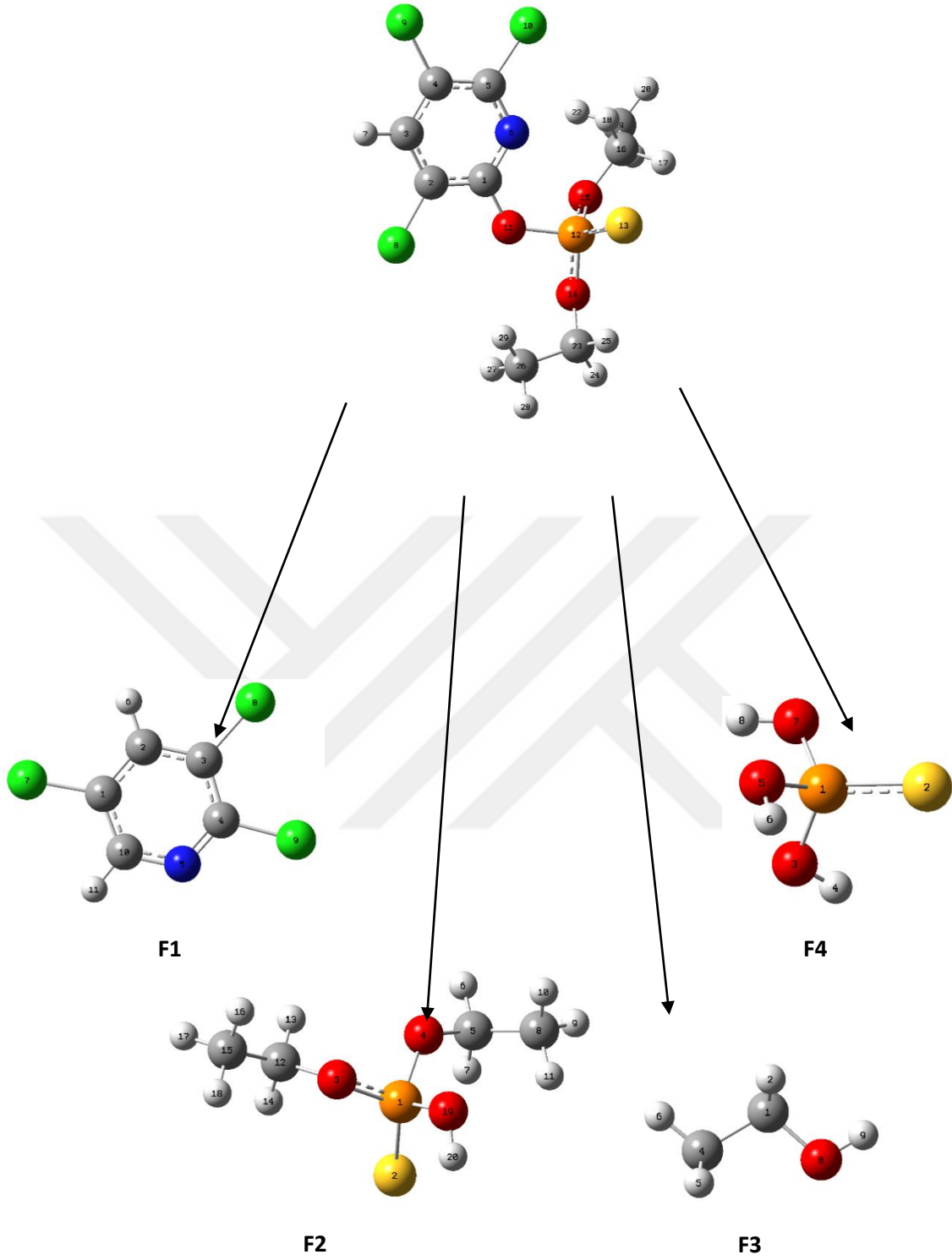
Şekil 6.17. Klorprifos'in hesaplanan IR değerleri

### 6.6.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Klorprifos'in olası reaksiyon yolları, C-O ve P-O bağ kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.53' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu O ve P'nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Klorprifos'in Mulliken yükleri çizelge 6.53' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.53. Klorprifos'in Mulliken yükleri

1 C 0,520833	14 O -0,502710
2 C -0,105511	15 O -0,506918
3 C 0,097354	16 C 0,278182
4 C -0,068145	19 C 0,004916
5 C 0,105643	23 C 0,286347
6 N -0,424390	26 C 0,007404
8 Cl 0,047473	
9 Cl 0,042766	
10 Cl 0,055822	
11 O -0,568610	
12 P 1,057279	
13 S -0,327733	



Şekil 6.18. Klorprifos'in olası reaksiyon yolları



Çizelge 6.53' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezi O11 ve P12' dir. Klorprifos için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.18' de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Klorprifos molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Klorprifos için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.54-6.57' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.54. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C	-0,072388
2 C	0,095026
3 C	-0,059522
4 C	0,096707
5 N	-0,389333
7 Cl	0,021010
8 Cl	0,041841
9 Cl	0,043687
10 C	0,222972

Çizelge 6.55. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 P	0,967376
2 S	-0,328775
3 O	-0,509789
4 O	-0,505331
5 C	0,285645
8 C	0,006337
12 C	0,285615
15 C	0,002436
19 O	-0,203514

Çizelge 6.56. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C	-0,028551
2 H	0,123939
3 H	0,123899
4 C	-0,450062
5 H	0,161187
6 H	0,144349
7 H	0,161454
8 O	-0,626034
9 H	0,389819

Çizelge 6.57. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1 P	0,968896
2 S	-0,353660
3 O	-0,663519
4 H	0,444854
5 O	-0,616999
6 H	0,423053
7 O	-0,623107
8 H	0,420481

Parçalanma Ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.58-6.61 de gösterilmiştir.

Çizelge 6.58. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıkları (°)	
5N-4C	1,35	5N-4C-9Cl	115,71
5N-10C	1,35	5N-10C-11H	112,58
9Cl -4C	1,76	9Cl -4C-3C	120,79
8Cl -3C	1,76	8Cl -3C-2C	121,13
7Cl -1C	1,76	7Cl -1C-2C	121,11

Çizelge 6.59. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıkları (°)	
1P-4O	1,71	2S-1P-4O	109,47
1P-3O	1,71	2S-1P-3O	109,47
1P-19O	1,71	4O-1P-19O	109,47
1P-2S	1,81	19O-1P-2S	109,47
3O-12C	1,43	1P-3O-12C	109,50
19O-20H	0,96	1P-19O-20H	109,50
4O-5C	1,43	1P-4O-5C	109,50

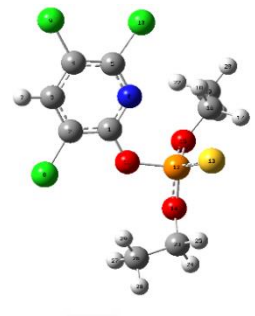
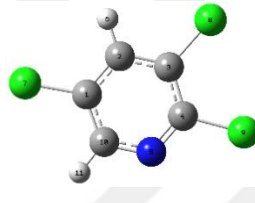
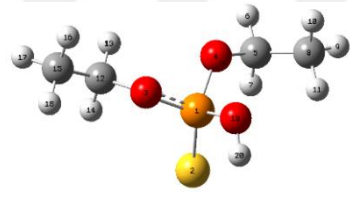
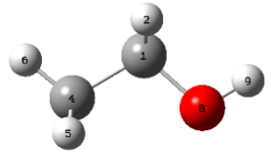
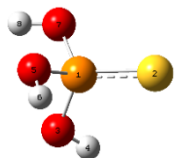
Çizelge 6.60. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıkları (°)	
8O-9H	0,96	1C-8O-9H	109,50
8O-1C	1,43		

Çizelge 6.61. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
1P-2S	1,81	7O-1P-2S	109,47
1P-3O	1,71	5O-1P-3O	109,47
1P-7O	1,71	3O-1P-7O	109,47
1P-5O	1,71	2S-1P-5O	109,47
3O-4H	0,96	1P-3O-4H	109,50
7O-8H	0,96	1P-7O-8H	109,50
5O-6H	0,96	1P-5O-6H	109,50

Çizelge 6.62. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Klorprifos		Gaz	- 1725639,34 5	- 1725638,75 2	- 1725685,37 2
		<i>Su</i>	- 1725645,53 2	- 1725644,93 9	- 1725692,00 5
F1		Gaz	- 1020955,39 7	- 1020954,80 4	- 1020981,62 5
		<i>Su</i>	- 1020958,23 2	- 1020957,64 0	- 1020984,47 3
F2		Gaz	-705424,973	-705424,380	-705457,696
		<i>Su</i>	-705431,717	-705431,124	-705464,641
F3		Gaz	-97232,029	-97231,437	-97250,612
		<i>Su</i>	-97235,139	-97234,546	-97253,758
F4		Gaz	-606823,036	-606822,443	-606846,301
		<i>Su</i>	-606832,081	-606831,489	-606855,533

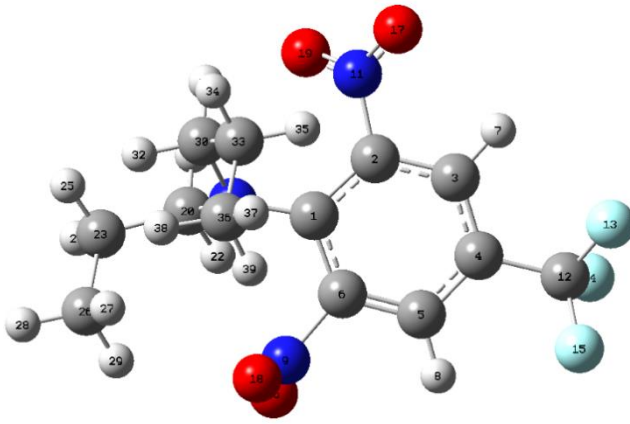
*İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.*

Çizelge 6.62' deki verilere bakılarak Klorprifos in olası parçalanma yollarından fragman 1 (F1), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif O atomundan bağ kopmasıyla oluşur.

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

## 6.7. Trifluralin

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Trifluralin molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.19'de gösterilmiştir. MM hesaplamaları sonucu elde edilen Trifluralin en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Trifluralin'in gaz fazında toplam enerjisi -796409,198 kcal/mol, entalpisi -796408,605 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -796457,153 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -796414,956 kcal/mol, -796414,364 kcal/mol, -796462,942 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Trifluralin geometrik yapısı şekil 6.19' de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.63' de gösterilmiştir.



Şekil 6.19. Trifluralin molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

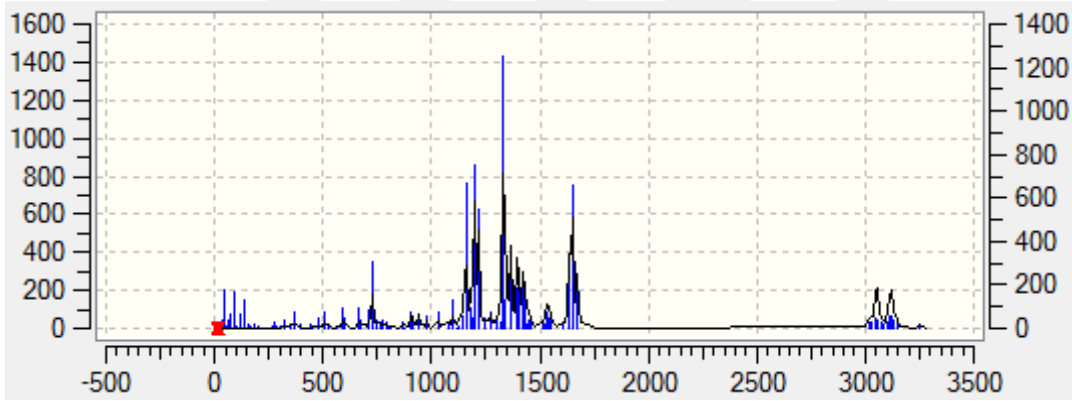
Çizelge 6.63. Trifluralin'in optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
13F-12C	1,35	13F-12C-4C	109,47
14F-12C	1,34	14F-12C-4C	109,47
15F-12C	1,35	15F-12C-4C	109,47
11N-17O	1,20	2C-11N-17O	109,47
11N-19O	1,36	2C-11N-19O	109,47
10N-1C	1,47	30C-10N-1C	109,47
10N-20C	1,47	1C-10N-20C	109,47
10N-30C	1,47	20C-10N-30C	109,47
9N-16O	1,20	6C-9N-16O	109,47
9N-18O	1,36	6C-9N-18O	109,47
9N-6C	1,47	9N-6C-5C	119,99

Trifluralin molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.20' de gösterilmiş ve çizelge 6.64' de listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.

Çizelge 6.64. Trifluralin'in titreşim frekansları

DFT IR (cm <sup>-1</sup> )	BAĞ
3155,52	C-H (aromatik)
2944,46	C-H (alkan)
1800	N=O
1545,34	C=C (aromatik)
1402,41 1338,28	-CH <sub>3</sub> eğilme ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C- )
1204,54	C-C
1250	C-F
1700	N-C



Şekil 6.20. Trifluralin'in hesaplanan IR değerleri

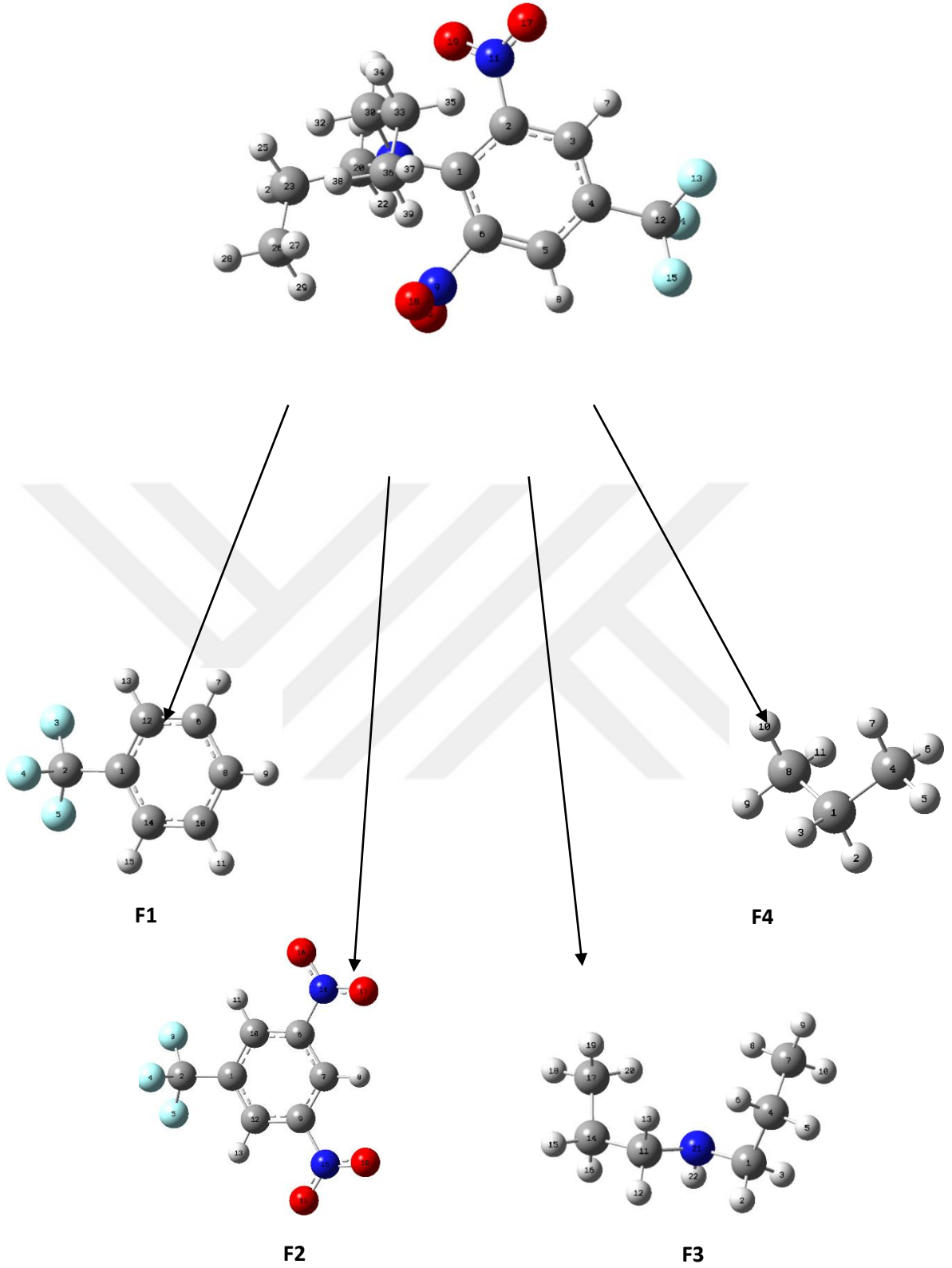
### 6.7.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Trifluralin'in olası reaksiyon yolları, C-N bağ kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezi, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.65' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu N' nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen . Trifluralin'in Mulliken yükleri çizelge 6.65' de gösterilmiştir.



Çizelge 6.65. Trifluralin'in Mulliken yükleri

1 C 0,116575	15 F -0,261367
2 C 0,297181	16 O -0,235285
3 C 0,047343	17 O -0,221142
4 C -0,035924	18 O -0,328246
5 C -0,021526	19 O -0,313398
6 C 0,309563	20 C 0,149366
9 N 0,145430	23 C 0,047079
10 N -0,420015	26 C 0,012170
11 N 0,172899	30 C 0,165374
12 C 0,815379	33 C 0,051832
13 F -0,258770	36 C 0,008651
14 F -0,243169	



Şekil 6.21. Trifluralin'in olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.65' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezi N9, N10, N11'dir. Trifluralin için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.21' de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür

olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Trifluralin molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Trifluralin için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.66-6.69 da gösterilmiştir.

Çizelge 6.66. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C	-0,051215
2 C	0,800785
3 F	-0,258425
4 F	-0,265783
5 F	-0,259014
6 C	0,010502
8 C	0,018744
10 C	0,009471
12 C	-0,007515
14 C	0,002449

Çizelge 6.67. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C	-0,065413	14 N	0,173865
2 C	0,822115	15 N	0,171854
3 F	-0,249939	16 O	-0,240970
4 F	-0,255272	17 O	-0,279677
5 F	-0,250249	18 O	-0,270482
6 C	0,222943	19 O	-0,253961
7 C	0,103904		
9 C	0,228193		
10 C	0,064751		
12 C	0,078339		

Çizelge 6.68. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C	0,097859
4 C	0,003223
7 C	0,001091
11 C	0,146256
14 C	0,005926
17 C	-0,000238
21 N	-0,254117

Çizelge 6.69. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1 C	-0,249236
2 H	0,130705
3 H	0,131922
4 C	-0,434708
5 H	0,141646
6 H	0,139828
7 H	0,141409
8 C	-0,436967
9 H	0,145395
10 H	0,144554
11 H	0,145453

Parçalanma ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.70-6.73 de gösterilmiştir.

Çizelge 6.70. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
3F-2C	1,35	3F-2C-1C	111,52
4F-2C	1,35	4F-2C-1C	111,45
5F-2C	1,35	5F-2C-1C	111,27

Çizelge 6.71. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
3F-2C	1,35	3F-2C-1C	111,52
4F-2C	1,35	4F-2C-1C	111,45
5F-2C	1,35	5F-2C-1C	111,27
15N-18O	1,36	9C-15N-18O	109,47
15N-19O	1,36	9C-15N-19O	109,47
14N-16O	1,36	6C-14N-16O	109,47
14N-17O	1,36	6C-14N-17O	109,47

Çizelge 6.72. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

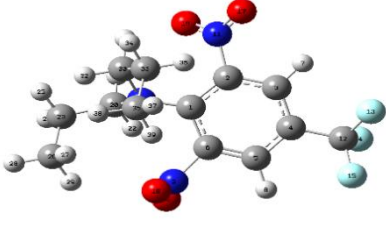
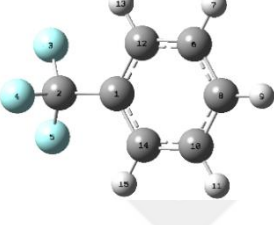
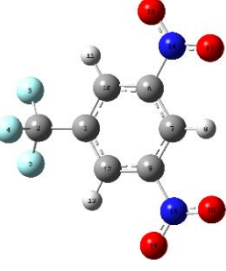
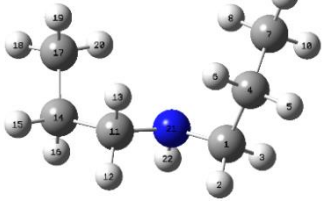
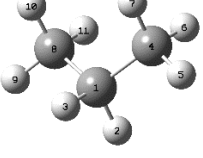
DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
21N-11C	1,47	1C-21N-11C	114,75
21N-1C	1,49	22H-21N-1C	93,09
21N-22H	1,00	11C-21N-22H	124,80

Çizelge 6.73. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
8C-1C	1,54	9H-8C-1C	109,47
8C-11H	1,07	9H-8C-11H	109,47



Çizelge 6.74. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Trifluralin		Gaz	-796409,198	-796408,605	-796457,153
		<i>Su</i>	-796414,956	-796414,364	-796462,942
F1		Gaz	-357161,158	-357160,566	-357187,534
		<i>Su</i>	-357163,319	-357162,726	-357189,673
F2		Gaz	-613800,573	-613799,980	-613835,613
		<i>Su</i>	-613806,990	-613806,398	-613841,956
F3		Gaz	-183360,919	-183360,326	-183388,624
		<i>Su</i>	-183362,541	-183361,948	-183390,137
F4		Gaz	-74695,915	-74695,322	-74714,852
		<i>Su</i>	-74696,209	-74695,617	-74715,155

*İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.*

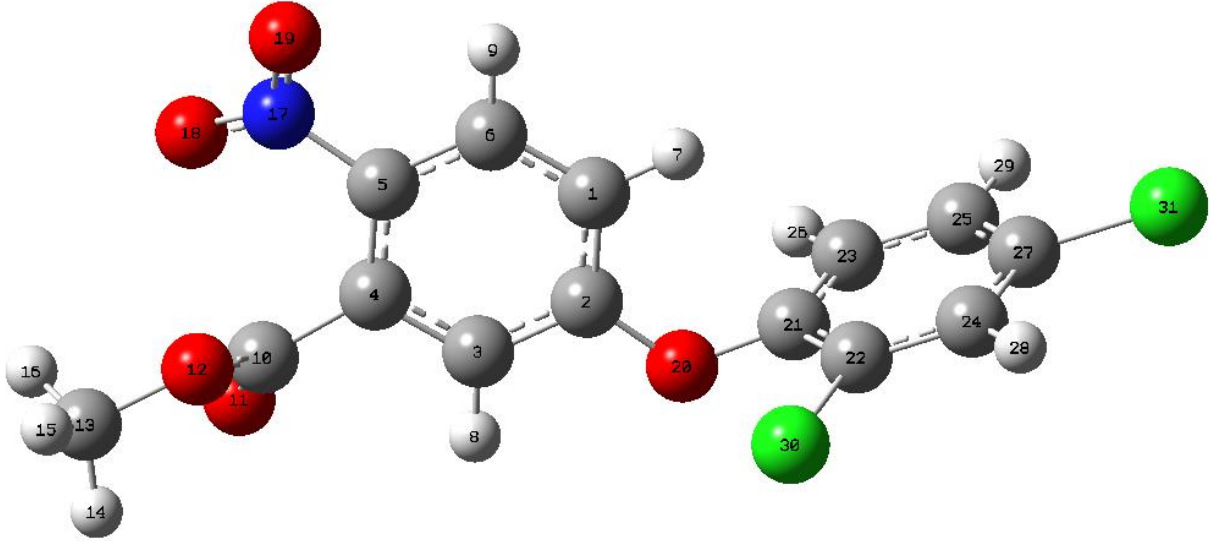
Çizelge 6.74' deki verilere bakılarak Trifluralin olası parçalanma yollarından fragman 2 (F2), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman,

elektronegatif N atomlarının bağlı olduğu halkadan bağ kopmasıyla oluşur. Bu alışmada, Trifluralin ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğu gibi, Trifluralin F4' ye kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktı. Sonuçlardan da görüldüğu gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

## 6.8. Bifenoks

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Bifenoks molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.22'de gösterilmiştir. MM hesaplamaları sonucu elde edilen Bifenoks en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Bifenoks'in gaz fazında toplam enerjisi -1185888,162 kcal/mol, entalpisi -1185887,569 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1185933,569 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -1185896,539 kcal/mol, -1185895,946 kcal/mol, -1185942,041 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Bifenoks geometrik yapısı şekil 6.22' de, geometrik parametreleri ise izelge 6.75' de gösterilmiştir.





Şekil 6.22. Bifenoks molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

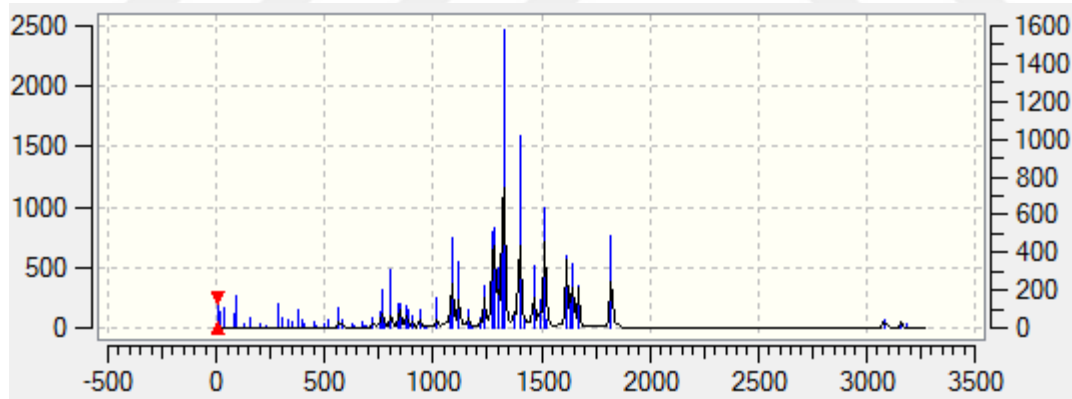
Çizelge 6.75. Bifenoks'in optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açılıları (°)	
11O-10C	1,26	11O-10C-4C	120,23
12O-10C	1,43	12O-10C-4C	119,89
18O-17N	1,20	18O-17N-5C	109,47
19O-17N	1,35	19O-17N-5C	109,47
20O-2C	1,43	20O-2C-1C	119,98
20O-21C	1,43	20O-21C-22C	119,20
30Cl-22C	1,74	30Cl-22C-21C	119,98
31Cl-27C	1,74	31Cl-27C-24C	119,98

Bifenoks molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.23' de gösterilmiş ve çizelge 6.76' de listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.

Çizelge 6.76. Bifenoks'in titreşim frekansları

DFT IR (cm <sup>-1</sup> )	BAĞ
3155,52	C-H (aromatik)
2944,46	C-H (alkan)
1545,34	C=C (aromatik)
1402,41 1338,28	-CH <sub>3</sub> eğilme ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-)
1218,00	C-O
1204,54	C-C
1800	N=O
800	C-Cl
1700	C=O



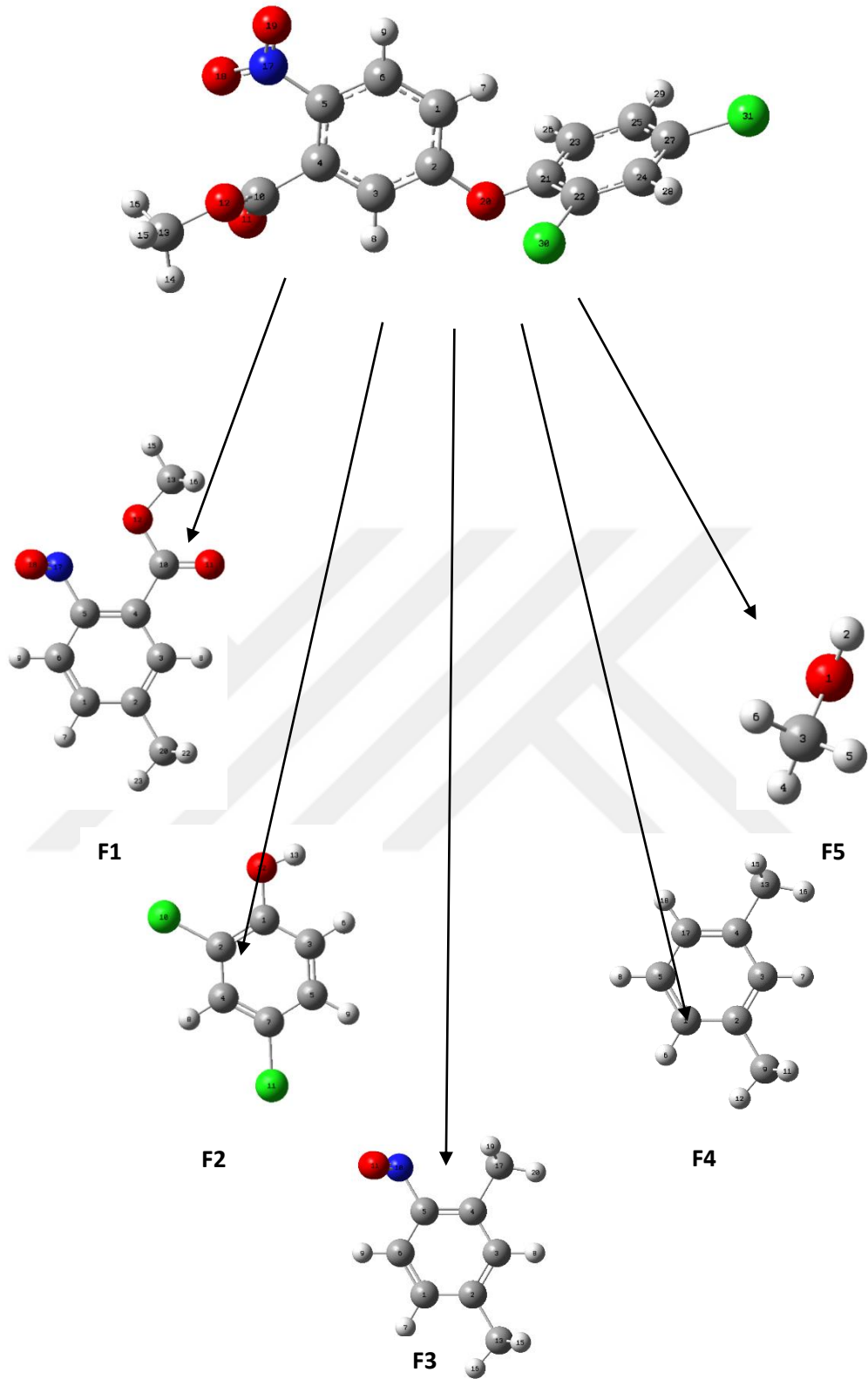
Şekil 6.23. Bifenoks'in hesaplanan IR değerleri

### 6.8.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Bifenoks'in olası reaksiyon yolları, N-C bağ kırılması ve C-O bağ kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.77' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu N ve O' nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen . Bifenoks'in Mulliken yükleri çizelge 6.77' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.77. Bifenoks'in Mulliken yükleri

1 C 0,028380	19 O -0,330070
2 C 0,356143	20 O -0,574579
3 C -0,036084	21 C 0,315994
4 C 0,045971	22 C -0,112939
5 C 0,262363	23 C 0,039210
6 C 0,053191	24 C 0,031607
10 C 0,613399	25 C 0,024495
11 O -0,477329	27 C -0,048741
12 O -0,492186	30 Cl 0,034352
13 C 0,319410	31 Cl 0,011681
17 N 0,176107	
18 O -0,240376	



Şekil 6.24. Bifenoks'in olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.77' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezleri O20, N17' dir. Bifenoks için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.24' de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Bifenoks molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir Bifenoks için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.78-6.82 da gösterilmiştir.

Çizelge 6.78. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C	-0,023325
2 C	0,153756
3 C	-0,050895
4 C	0,049575
5 C	0,259566
6 C	0,056298
10 C	0,610553
11 O	-0,481407
12 O	-0,492825
13 C	0,315996
17 N	0,175946
18 O	-0,241214
19 O	-0,333516
20 C	0,001493

Çizelge 6.79. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C	0,352544
2 C	-0,098525
3 C	-0,028744
4 C	0,027865
5 C	0,017257
7 C	-0,057783
10 Cl	0,023852
11 Cl	-0,006121
12 O	-0,230346

Çizelge 6.80. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C	-0,050271
2 C	0,164988
3 C	-0,103376
4 C	0,125218
5 C	0,246835
6 C	0,050024
10 N	0,146397
11 O	-0,236579
12 O	-0,328362
13 C	-0,016308
17 C	0,001434

Çizelge 6.81. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1 C	-0,062992
2 C	0,154459
3 C	-0,107534
4 C	0,150435
5 C	-0,005650
9 C	-0,036748
13 C	-0,036034
17 C	-0,055936

Çizelge 6.82. Fragman 5 (F5) Mulliken Yükleri

1 O	-0,623805
2 H	0,390386
3 C	-0,203690
4 H	0,165069
5 H	0,136020
6 H	0,136020

Parçalanma ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.83-6.87 de gösterilmiştir.

Çizelge 6.83. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
11O-10C	1,26	11O-10C-4C	120,23
12O-10C	1,43	12O-10C-4C	119,89
18O-17N	1,20	18O-17N-5C	109,47
19O-17N	1,35	19O-17N-5C	109,47

Çizelge 6.84. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
10Cl-2C	1,74	10Cl-2C-4C	120,01
11Cl-7C	1,74	11Cl-7C-4C	119,98
12O-1C	1,43	12O-1C-2C	119,20
12O-13H	0,96	1C-12O-13H	109,50

Çizelge 6.85. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
10N-11O	1,20	5C-10N-11O	109,47
10N-12O	1,35	5C-10N-12O	109,47
10N-5C	1,47	12O-10N-11O	109,47

Çizelge 6.86. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

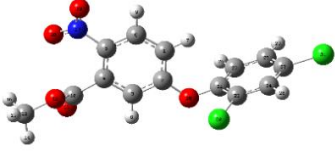
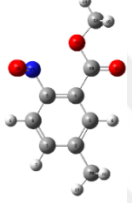
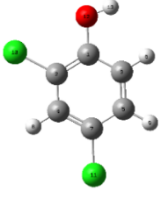
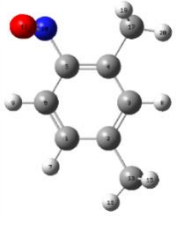
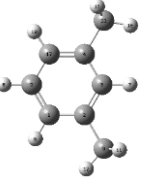
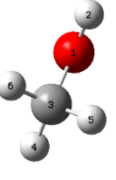
DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
17C-4C	1,39	10H-17C-4C	123,36
4C-13C	1,54	4C-13C-16H	109,47
13C-15H	1,07	4C-13C-15H	109,47

Çizelge 6.87. Fragman 5 (F5) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
1O-2H	0,96	3C-1O-2H	109,50
1O-3C	1,43	1O-3C-4H	109,47



Çizelge 6.88. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

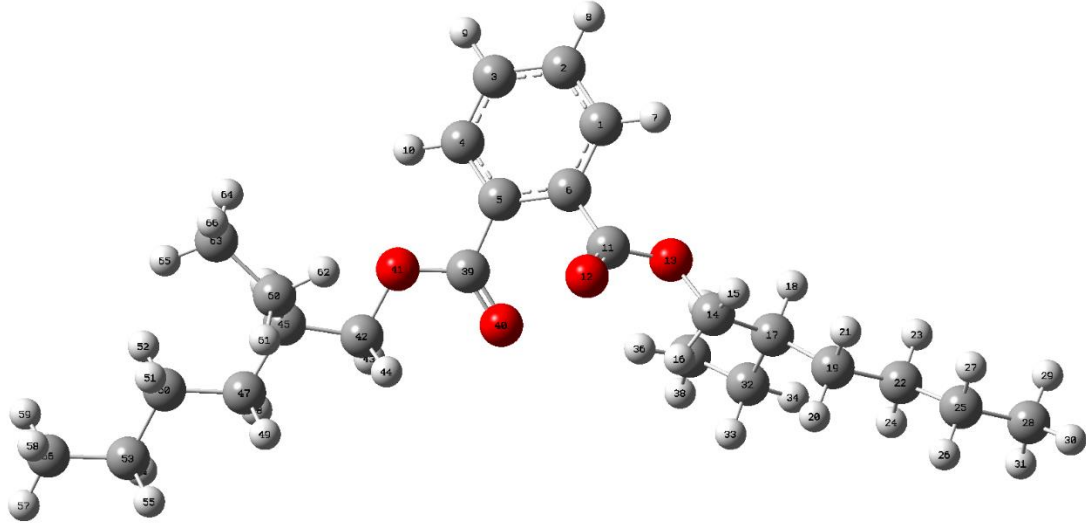
Bileşikler		Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Bifenoks		Gaz	- 1185888,16 2	- 1185887,56 9	- 1185933,56 9
		Su	- 1185896,53 9	- 1185895,94 6	- 1185942,04 1
F1		Gaz	-441607,183	-441606,590	-441638,763
		Su	-441615,764	-441615,172	-441648,682
F2		Gaz	-769676,279	-769675,686	-769702,166
		Su	-769681,537	-769680,945	-769707,426
F3		Gaz	-323301,958	-323301,365	-323332,005
		Su	-323307,021	-323306,429	-323334,995
F4		Gaz	-194979,996	-194979,403	-195006,759
		Su	-194982,312	-194981,720	-195006,871
F5		Gaz	-72577,466	-72576,873	-72593,788
		Su	-72580,673	-72580,080	-72597,016

*İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.*

Çizelge 6.88’ daki verilere bakılarak Bifenoks olası parçalanma yollarından fragman 2 (F2), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif N ve O atomlarının bağlı olduğu halkadan bağ kopmasıyla oluşur. Bu çalışmada, Bifenoks ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, Bifenoks F5’ e kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan pestisit maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

### **6.9. Di (2-etilhekzil) fitalat**

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Di (2-etilhekzil) fitalat molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.25’de gösterilmiştir. MM hesaplamaları sonucu elde edilen Di (2-etilhekzil) fitalat en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Di (2-etilhekzil) fitalat’ın gaz fazında toplam enerjisi -776711,433 kcal/mol, entalpisi -776710,840 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -776775,445 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -776719,007 kcal/mol, -776718,414 kcal/mol, -776783,620 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Di (2-etilhekzil) fitalat geometrik yapısı şekil 6.25’ de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.89’ de gösterilmiştir.



Şekil 6.25. Di (2-etilhekzil) fitalat molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

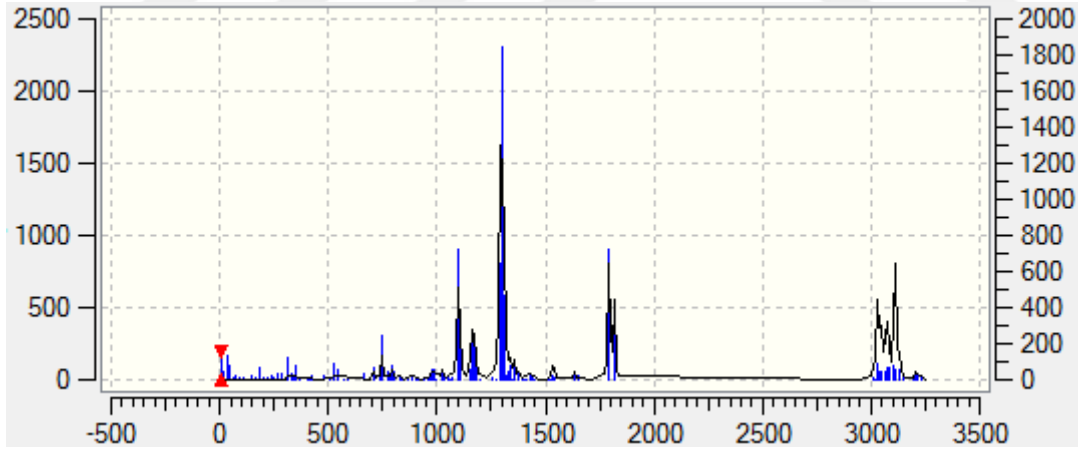
Çizelge 6.89. Di (2-etilhekzil) fitalat'ın optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açıları (°)	
42C-41O	1,43	41O-39C-40O	119,89
41O-39C	1,42	12O-11C-13O	119,89
39C-40O	1,26	40O-39C-5C	120,23
11C-12O	1,26	12O-11C-6C	120,23
11C-13O	1,43	42C-41O-39C	109,5
13O-14C	1,43	14C-13O-11C	109,5

Di (2-etilhekzil) fitalat molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.26' de gösterilmiş ve çizelge 6.90' de listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.

Çizelge 6.90. Di (2-etilhekzil) fitalat'ın titreşim frekansları

DFT IR (cm <sup>-1</sup> )	BAĞ
3155,52	C–H (aromatik)
2944,46	C–H (alkan)
1888,35	C=O (ester karbonili)
1809,97 1830,47	C=O (ester karbonili)
1545,34	C=C (aromatik)
1402,41 1338,28	–CH <sub>3</sub> eğilme ( (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C– )
1218,00	C–O (ester)
1204,54	C–C



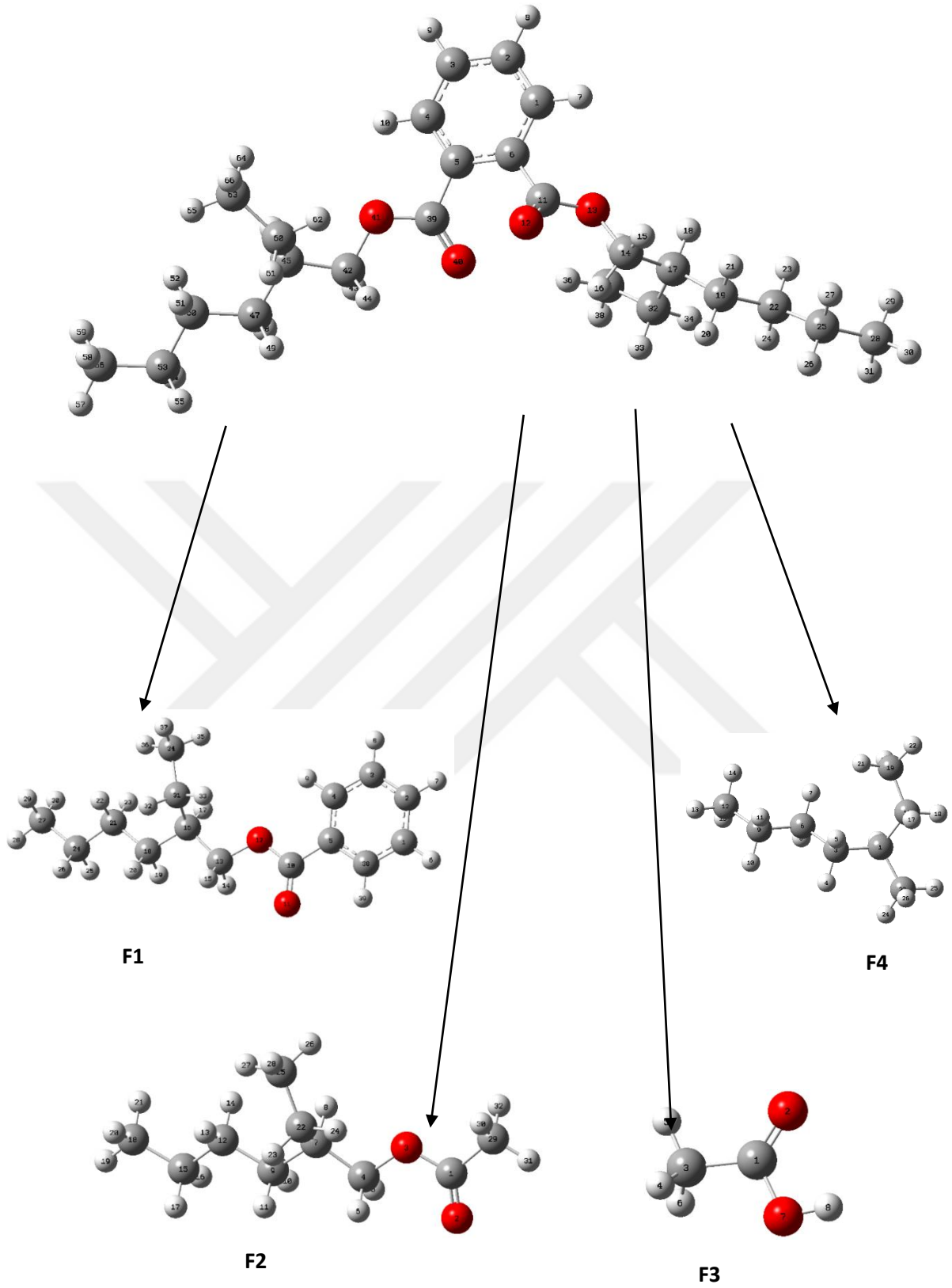
Şekil 6.26. Di (2-etilhekzil) fitalat'ın hesaplanan IR değerleri

### 6.9.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Di (2-etilhekzil) fitalat'ın olası reaksiyon yolları, C-C ve C-O bağ kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.91' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu O' nin elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Di (2-etilhekzil) fitalat'ın Mulliken yükleri çizelge 6.91' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.91. Di (2-etilhekzil) fitalat'ın Mulliken yükleri

1 C -0,010994	14 C 0,289749	40 O -0,399199
2 C 0,019920	17 C -0,000831	41 O -0,518573
3 C 0,014336	19 C 0,003877	42 C 0,283404
4 C -0,012940	22 C 0,011064	45 C -0,001785
5 C 0,055246	25 C 0,010996	47 C 0,007721
6 C 0,071241	28 C -0,016091	50 C -0,002033
11 C 0,550392	32 C 0,004741	53 C -0,005516
12 O -0,475982	35 C -0,007506	56 C -0,021681
13 O -0,462230	39 C 0,581283	60 C 0,032783



Şekil 6.27. Di (2-etilhekzil) fitalat'ın olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.91’ deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezleri O12, O13, O40 ve O41’ dir. Di (2-etilhekzil) fitalat için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.27’ de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Di (2-etilhekzil) fitalat molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Di (2-etilhekzil) fitalat için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.92-6.95’da gösterilmiştir.

Çizelge 6.92. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 C 0,005405	16 C -0,000372
2 C 0,020756	18 C 0,008590
3 C 0,001504	21 C -0,001084
4 C -0,004918	24 C -0,005165
5 C 0,062352	27 C -0,020266
10 C 0,589671	31 C 0,035424
11 O -0,485266	34 C 0,008114
12 O -0,510441	38 C 0,008764
13 C 0,286931	

Çizelge 6.93. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C 0,592868	22 C 0,035065
2 O -0,463381	25 C 0,008095
3 O -0,486687	29 C 0,049062
4 C 0,283852	
7 C -0,000388	
9 C 0,007986	
12 C -0,000865	
15 C -0,005302	
18 C -0,020304	

Çizelge 6.94. Fragman 3 (F3) Mulliken Yükleri

1 C	0,534861
2 O	-0,406020
3 C	-0,512977
4 H	0,185016
5 H	0,198737
6 H	0,185464
7 O	-0,604316
8 H	0,419235

Çizelge 6.95. Fragman 4 (F4) Mulliken Yükleri

1 C	0,023725
3 C	0,009037
6 C	-0,006292
9 C	-0,009027
12 C	-0,023838
16 C	0,025744

Parçalanma ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.96-6.99'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.96. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
13C-12O	1,43	12O-10C-11O	119,89
11O-10C	1,26	11O-10C-5C	120,23
10C-5C	1,54		



Çizelge 6.97. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
4C-3O	1,43	4C-3O-1C	109,5
3O-1C	1,43	3O-1C-2O	119,89
1C-2O	1,26	2O-1C-29C	102,23
1C-29C	1,54		

Çizelge 6.98. Fragman 3 (F3) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
2O-1C	1,26	8H-7O-1C	109,5
1C-7O	1,43	2O-1C-7O	119,89
7O-8H	0,96	2O-1C-3C	120,23

Çizelge 6.99. Fragman 4 (F4) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açılı (°)	
15H-12C	1,07	15H-12C-14H	109,47
12C-9C	1,54	15H-12C-9C	109,47
9C-10H	1,07	3C-1C-16C	109,47

Çizelge 6.100. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

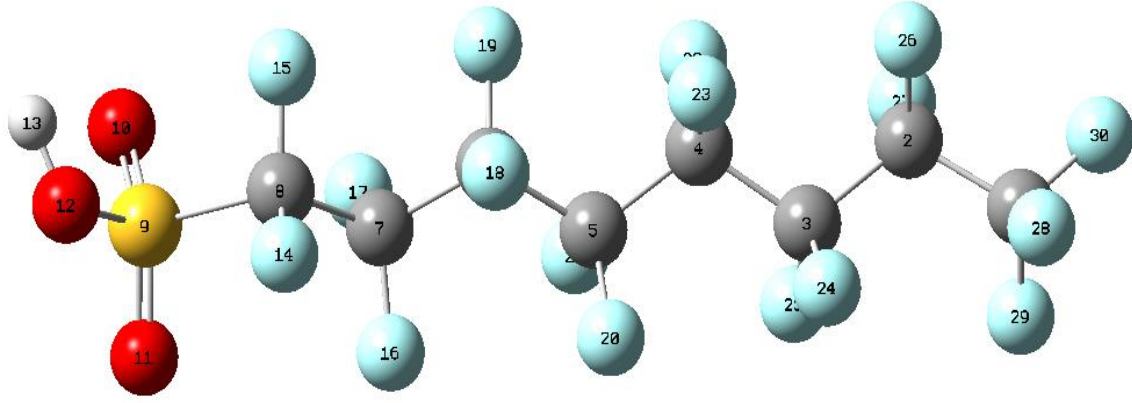
Bileşikler	Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Di (2-etilhekzil) fitalat	Gaz	- 776711,433	- 776710,840	- 776775,445
	<i>Su</i>	- 776719,007	- 776718,414	- 776783,620
F1	Gaz	- 461195,690	- 461195,098	- 461237,963
	<i>Su</i>	- 461199,776	- 461199,183	- 461242,150
F2	Gaz	- 340912,366	- 340911,774	- 340950,109
	<i>Su</i>	- 340916,493	- 340915,900	- 340954,592
F3	Gaz	- 143709,093	- 143708,500	- 143729,068
	<i>Su</i>	- 143713,416	- 143712,823	- 143733,484
F4	Gaz	- 197947,385	- 197946,793	- 197977,108
	<i>Su</i>	- 197947,923	- 197947,331	- 197977,663

*İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.*

Çizelge 6.100' deki verilere bakılarak Di (2-etilhekzil) fitalat'ın olası parçalanma yollarından fragman 1 (F1), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif O atomunun bağlı olduğu C'nun halkadan bağ kopmasıyla oluşur. Bu çalışmada, Di (2-etilhekzil) fitalat ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, Di (2-etilhekzil) fitalat F4' e kadar indirildi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan fitalat maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

#### **6.10. Perflurooktansülfonikasıit**

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Perflurooktansülfonikasıit molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 6.28' de gösterilmiştir. MM hesaplamaları sonucu elde edilen Perflurooktansülfonikasıit en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Perflurooktansülfonikasıit'in gaz fazında toplam enerjisi -1648028,693 kcal/mol, entalpisi -1648028,100 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1648084,062 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -1648034,993kcal/mol, -1648034,400 kcal/mol, -1648090,781 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Perflurooktansülfonikasıit geometrik yapısı şekil 6.28' de, geometrik parametreleri ise çizelge 6.101' de gösterilmiştir.



Şekil 6.28. Perflurooktansülfonikasit molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

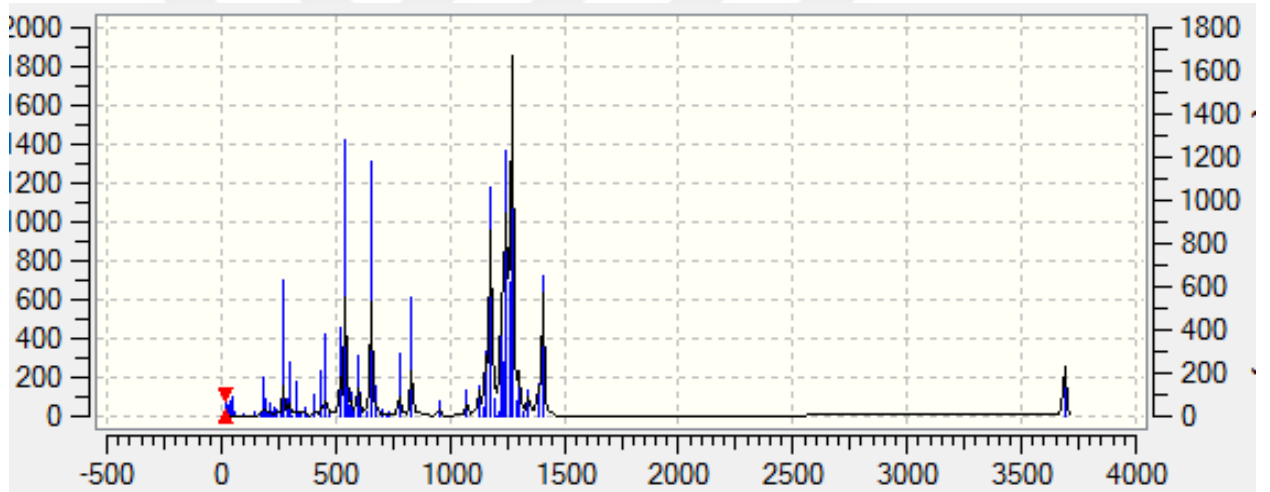
Çizelge 6.101. Perflurooktansülfonikasit optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å°)		DFT Bağ Açıları (°)	
9S-11O	1,45	11O-9S-12O	107,69
9S-10O	1,45	10O-9S-12O	108,18
9S-12O	1,63	10O-9S-8C	108,54
12O-13H	0,98	9S-12O-13H	107,57
9S-8C	1,89	11O-9S-8C	107,31

Perflurooktansülfonikasit molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 6.29 de gösterilmiş ve çizelge 6.102' de listelenmiştir. IR spektrumunda bazı piklerin yerinin kaymasında molekülün halka içinde yer alması ve molekülün büyüklüğünün etkisi vardır.

Çizelge 6.102. Perfluorooktansülfonikasitin titreşim frekansları

DFT IR (cm <sup>-1</sup> )	BAĞ
3679,30	O–H (asit)
900,00	S–O
2944,46	C–H (alkan)
1088,35	S=O
1200,0	S–C
1204,54	C–C
1300	C–F



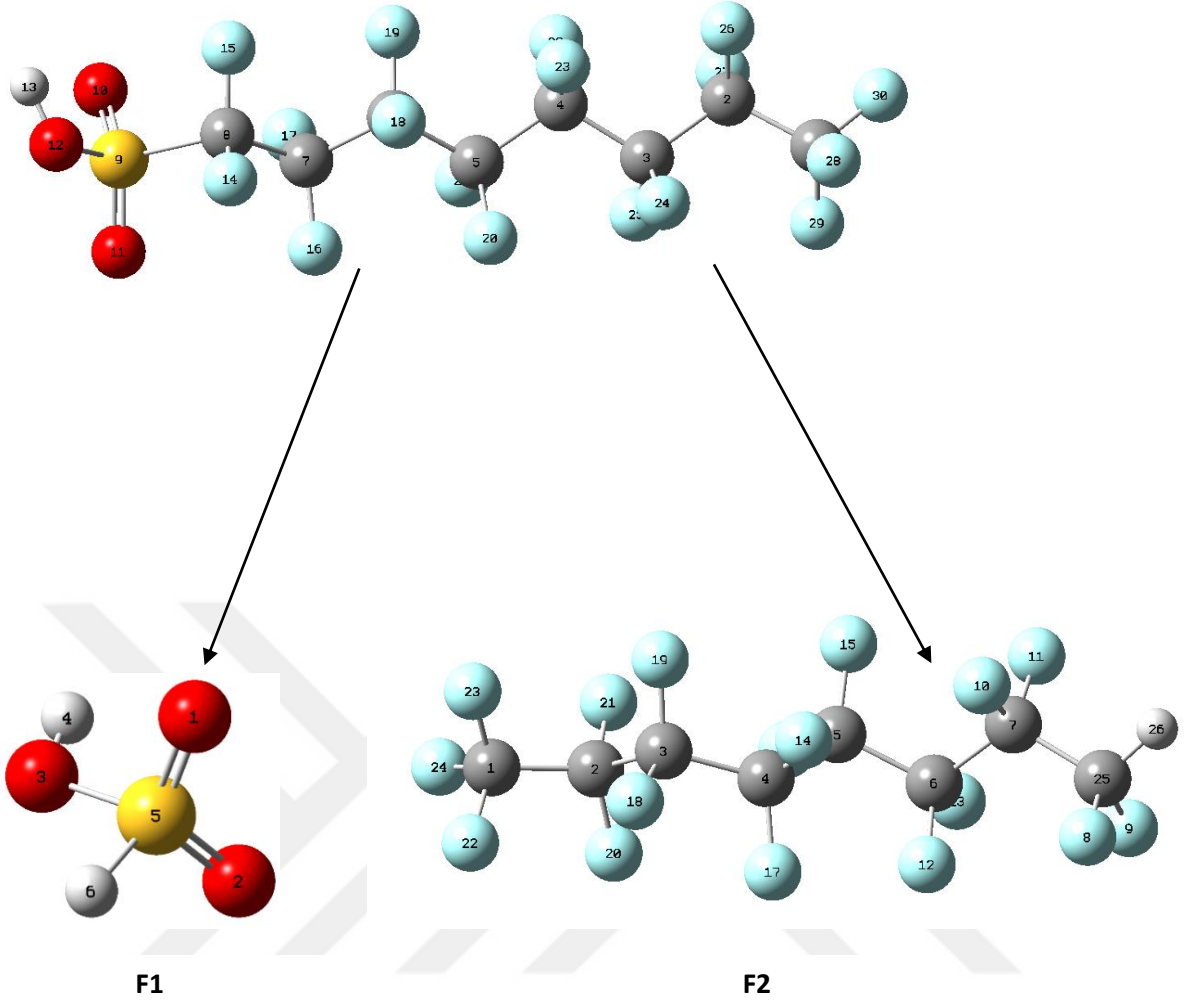
Şekil 6.29. Perfluorooktansülfonikasitin hesaplanan IR değerleri

### 6.10.1. Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Perfluorooktansülfonikasitin olası reaksiyon yolları, S-C bağ kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre belirlenmiştir. Çizelge 6.103' deki verilere göre parçalanma reaksiyonu S'in elektronegatifliği nedeniyle meydana gelmiştir. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen . Perfluorooktansülfonikasitin Mulliken yükleri çizelge 6.103' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.103.Perflurooktansülfonikasitin Mulliken yükleri

1 C 0,806869	13 H 0,464904	25 F -0,273886
2 C 0,495790	14 F -0,241068	26 F -0,269950
3 C 0,543682	15 F -0,241069	27 F -0,269946
4 C 0,555026	16 F -0,253580	28 F -0,250990
5 C 0,558269	17 F -0,253580	29 F -0,251013
6 C 0,548597	18 F -0,272957	30 F -0,251930
7 C 0,550212	19 F -0,272958	
8 C 0,401147	20 F -0,274427	
9 S 1,148500	21 F -0,274423	
10 O -0,482004	22 F -0,276897	
11 O -0,481990	23 F -0,276884	
12 O -0,629546	24 F -0,273902	



Şekil 6.30. Perflurooktansülfonikasinin olası reaksiyon yolları

Çizelge 6.103' deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezi S9' dur. Perflurooktansülfonikasin için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 6.30' de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Perflurooktansülfonikasin molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Perflurooktansülfonikasin için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 6.104-6.105' de gösterilmiştir.

Çizelge 6.104. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 O	-0,491141
2 O	-0,491121
3 O	-0,620573
4 H	0,465577
5 S	1,010891
6 H	0,126367

Çizelge 6.105. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

1 C	0,805763	11 F	-0,273830	21 F	-0,270262
2 C	0,495773	12 F	-0,275053	22 F	-0,251557
3 C	0,542653	13 F	-0,275054	23 F	-0,251581
4 C	0,553911	14 F	-0,278394	24 F	-0,252693
5 C	0,552029	15 F	-0,278390	25 C	0,413645
6 C	0,541440	16 F	-0,277567	26 H	0,156595
7 C	0,538309	17 F	-0,277553		
8 F	-0,271790	18 F	-0,275263		
9 F	-0,271790	19 F	-0,275247		
10 F	-0,273830	20 F	-0,270264		



Parçalanma ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 6.106-6.107 de gösterilmiştir.

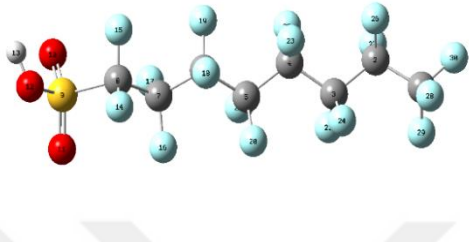
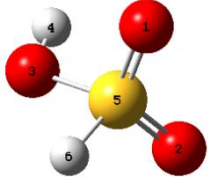
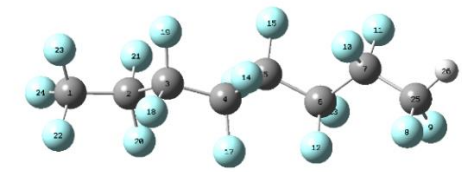
Çizelge 6.106.Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
5S-2O	1,45	4H-3O-5S	108,51
5S-1O	1,45	2O-5S-1O	121,45
5S-3O	1,64	1O-5S-6H	109,93
5S-6H	1,35	3O-5S-6H	92,43
3O-4H	0,98	2O-5S-3O	109,62

Çizelge 6.107.Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT Bağ Uzunlukları (Å)		DFT Bağ Açıları (°)	
1C–22F	1,34	24F–1C–22F	108,80
1C–23F	1,34	24F–1C–23F	108,89
1C–24F	1,34	22F–1C–23F	109,20
2C–21F	1,35	20F–2C–21F	109,32
2C–20F	1,35	18F–3C–19F	109,18
3C–18F	1,35	17F–4C–16F	109,32
3C–19F	1,35	14F–5C–15F	109,26
4C–16F	1,35	12F–6C–13F	109,18
4C–17F	1,35	10F–7C–11F	108,81
5C–14F	1,35	8F–25C–9F	109,36
5C–15F	1,35	9F–25C–26H	109,51
6C–12F	1,35		
6C–13F	1,35		
6C–10F	1,35		
6C–11F	1,35		
25C–8F	1,35		
25C–9F	1,36		
25C–26H	1,09		

Çizelge 6.108. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler		Faz	$\Delta E$ Enerji (kcal/mol)	$\Delta H$ Entalpi (kcal/mol)	$\Delta G$ Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Perfluoroktansülfoni kasit		Gaz	-1648028,693	- 1648028,100	- 1648084,062
		Su	-1648034,993	- 1648034,400	- 1648090,781
F1		Gaz	-392151,815	-392151,223	-392170,953
		Su	-392159,776	-392159,184	-392178,935
F2		Gaz	-1256617,627	- 1256617,035	- 1256666,231
		Su	-1256619,928	- 1256619,335	- 1256668,671

*İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.*

Çizelge 6.108' deki verilere bakılarak Perfluoroktansülfonikasitin olası parçalanma yollarından fragman 2 (F2), en düşük enerjiye sahiptir, diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman, elektronegatif S atomundan bağ kopmasıyla oluşur. Bu çalışmada, Perfluoroktansülfonikasit ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki pestisit maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi, Perfluoroktansülfonikasit F2' ye kadar indirgendiy ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan, sulara karışan PFOS maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktı. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

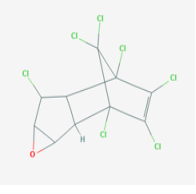
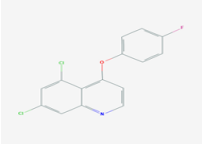
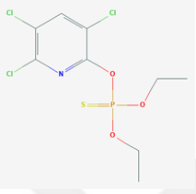
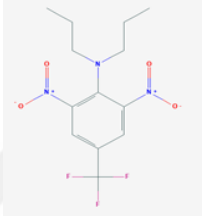
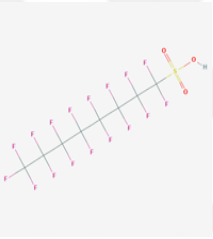
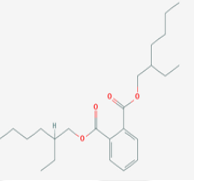
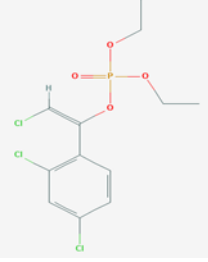
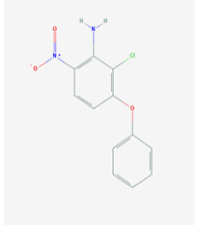
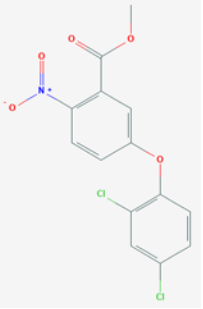
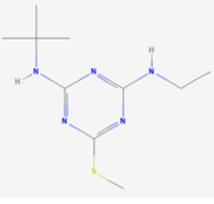
## 7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikli endokrin bozucu moleküllerden Aklonifen, Terbutrin, Kinoksifen, Heptaklorepoksit, Klorfeninfos, Klorprifos, Trifluralin, Bifenoks, Di (2-etilhekzil) fitalat, Perflorooktansülfonik asitmoleküllerinin OH radikali arasındaki meydana getireceği olası reaksiyon yolları belirlenmiştir. Bu amaçla moleküllerin geometri optimizasyonu yapılmış daha sonra en uygun kuantum mekaniksel yöntem belirlenmiş ve olası ürünler teorik olarak tahmin edilmiştir. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Öncelikli endokrin bozucu moleküllerini degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. En düşük enerjili molekül en kararlı yapıya sahiptir. Buna göre endokrin bozucu moleküllerini en kararlıdan en kararsıza sıraladığımızda; Heptaklorepoksit, Klorprifos, Perflurooktansülfonikasit, Klorfeninfos, Bifenoks, Kinoksifen, Trifluralin, Di (2-etilhekzil) fitalat, Aklonifen, Terbutrin şeklinde sıralanmaktadır.

Çizelge 7.1 incelendiğinde; Endokrin bozucu moleküllerin sahip oldukları fonksiyonel gruplar ile sahip oldukları en düşük enerjiler ve kararlılıkları yer almaktadır. En kararlı yapıya sahip olan en düşük enerjiye sahip Heptaklorepoksit molekülü; elektronegatif Cl atomu ve alken yapı içeren bir epoksittir. Klorprifos molekülü; aromatik halka, P ve S atomları ile elektronegatif Cl atomu içeren bir eterdir. Perflurooktansülfonikasit molekülü; S atomu ile elektronegatif O ve F atomları içeren bir asittir. Klorfeninfos molekülü; aromatik halka, P ve elektronegatif Cl atomu içeren bir bir eterdir. Bifenoks molekülü; aromatik halka, karbonil grubu, N atomu ve elektronegatif O ve Cl atomları içeren bir esterdir. Kinoksifen molekülü; aromatik halka ve elektronegatif O atomu içeren bir eterdir. Trifluralin molekülü; aromatik halka, N atomu ile elektronegatif O ve F atomları içeren tersiyer amindir. Di (2-etilhekzil) fitalat molekülü; aromatik halka içeren bir esterdir. Aklonifen molekülü; aromatik halka, eter grubu ve N atomu ile içeren elektronegatif O atomu içeren bir primer amindir. En yüksek enerjiye sahip ve en az kararlı Terbutrin molekülü; S atomu içeren triazindir.

Çizelge 7.1'de yer alan fonksiyonel gruplar incelendiğinde N atomu bağlı olan moleküllerin enerjileri yüksek, kararlılıkları düşüktür. Elektronegatif atomların bağlı olduğu moleküllerin enerjilerinin düşük ve kararlılıklarının yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.1 Molekül yapıları ve kararlılık sıralaması

No	Molekül Adı	Molekül Yapısı	Fonksiyonel Grup	No	Molekül Adı	Molekül Yapısı	Fonksiyonel Grup
1	Heptaklorepsit		Alken Epoksit C-O-C C-Cl	6	Kinoksifen		Aromatik halka Eter C-O
2	Klorprifos		Aromatik halka C-Cl P-O Eter C-O S=P	7	Trifluralin		N=O Aromatik halka C-F C-N
3	Perfluoroktansülfonik asit		S=O Asit C-F	8	Di (2-etilhekzil) ftalat		Ester Karbonil Aromatik halka
4	Klorfeninfos		Aromatik halka C-Cl P=O Eter C-O	9	Aklonifen		Primer amin Aromatik halka N-H Eter C-O
5	Bifenoks		C=O N=O C-Cl Aromatik halka Ester Karbonil	10	Terbutrin		S-C N-H Aromatik halka

Amacımız olan, endokrin bozucu molekülleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamaktı. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar deneysel çalışmalara yol gösterecek olup parçalanma mekanizmasını belirlemektedir.



## KAYNAKLAR

- Andzelm, J. ve Wimmer, E. (1992). Density functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations, and reaction energies. *The Journal of Chemical Physics*, 96(2).
- Anonim. (2020). Kalıcı organik kirleticilere ilişkin stockholm sözleşmesi'nde listelenen perflorooktan sülfonik asit (pfos) ve ilgili kimyasalların envanteri kılavuzu.
- Arufe, I. M., Arellano, J. M., Moreno, M. J. ve Sarasquete, C. (2004). Toxicity of a commercial herbicide containing terbutrin and triasulfuron to seabream (*Sparus aurata* L.) larvae: a comparison with the Microtox test. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(2), 209-216.
- Aslantar, E. (2013). *Bis (2-izobutirilamidofenil) amin bileşiğinin titreşim spektrumunun incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.*
- Atkins, P. ve Friedman, R. (1997). *Molecular Quantum Mechanics*. (3 ed.). New York: Oxford University.
- Atkins, P. W. (1998). *Physical chemistry* (Sixth edition ed.). Oxford University Pres.
- Barek, J., Cabalková, D., Fischer, J., Navrátil, T., Pecková, K. ve Yosypchuk, B. (2011). Voltammetric determination of the herbicide Bifenoks in drinking and river water using a silver solid amalgam electrode. *Environmental Chemistry Letters*, 9(1), 83-86.
- Becke, A. (1988). Density functional Exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Physical Review A*, 38(6), 3098-3112.
- Bernhard, U., Leader, A., Longhurst, C. ve Felsenstein, G. F. (2002). Kinoksifen—resistance management and sensitivity monitoring in wheat: 1995–2000. *Pest Management Science*, 58(9), 972-974.
- Beynon, K., I. ve Wright, A., N. (1967). The breakdown of <sup>14</sup>C-chlorfenvinphos in soils and in crops grown in the soils. *Science of Food and Agriculture*, 18(4), 143-150.
- Brust, K., Licht, O., Hultsch, V., Jungmann, D. ve Nagel, R. (2001). Effects of terbutrin on aufwuchs and *Lumbriculus variegatus* in artificial indoor streams. *Environmental Toxicology*, 20(9), 2000-2007.
- Cabras, P., Angioni, A., Garau, L., Vincenzo, Pirisi, M., Filippo, Cabitza, F., Pala, M. ve Farris, G., A. (2000). Fate of Kinoksifen Residues in Grapes, Wine, and Their Processing Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(12), 6128–6131.
- Cassidy, A. R., Natarajan, S. ve George, V. M. (2005). The link between the insecticide heptachlor epoxide, estradiol, and breast cancer. *Breast Cancer Research and Treatment*, 90(1), 55-64.
- Chan, M. ve Fong, D. (1990). Inhibition of leishmanias but not host macrophages by the antitubulin herbicide trifluralin. *Science*, 249(4971), 924-926.
- Chisholm, D. ve Macphee, A. (1972). Persistence and effects of some pesticides in soil. *Econ J Ent*, 65, 1010-1013.
- Claborn, H., Mann, H. ve al., I. M. e. (1973). Extraction of toxaphene and strobane in the milk of dairy cows. *J Agr Food Chem.*, 11, 286-289.
- Çınar, Z. (1988). *Kuantum Kimyası* (2. ed.). Beyoğlu/İstanbul:Çağlayan Kitabevi.
- Eren, B. (2014). *Aminotoluen molekülünün hesapsal yöntemlerle reaksiyon kinetiğinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi)*, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Ergüven, Ö., G., Bayhan, H., Demir, G., İkizoğlu, B. ve Kanat, G. (2016). Monitoring aklonifen remediation in soil with a laboratory-scale research. *Journal of Chemistry*.

- Fernandes, C., C., Thaís, Mazzeo, C., E., Dânia ve Marin-Morales, A., Maria. (2007). Mechanism of micronuclei formation in polyploidized cells of *Allium cepa* exposed to trifluralin herbicide. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 88(3), 252-259.
- Foresman, J. B., ve Frish, E. (1996). *Exploring chemistry with electronic structure methods*. USA.
- Francis, M. (1986). Teratogenicity of bifenoks and nitrofen in rodents. *Journal of Environmental Science and Health*, 303-317.
- Gao, J., Liu, L., Liu, X., Lu, J., Zhou, H., Huang, S., Spear, P. A. (2008). Occurrence and distribution of organochlorine pesticides – lindane, p,p'-DDT, and heptachlor epoxide – in surface water of China. *Environment International*, 34(8), 1097-1103.
- Grover, R., Wolt, D. J., Cessna, J. A. ve Schiefer, B. H. (1997). Environmental Fate of Trifluralin. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 153, 1-64.
- Guziejewski, D., Smarzewska, S., Skowron, M., Ciesielski, W., Nosal-Wiercińska, A. ve Skrzypek, S. (2016). Rapid and sensitive voltammetric determination of aklonifen in water samples. *Acta Chimica Slovenica*, 63(1).
- Hanna, M. W. (1981). *Quantum mchanics in chemistry*. Massachusetts: Benjamin/Cummings Pub.
- Hinchliffe, A. (1997). *Modelling molecular structures*. New York: John Wiley&Sons.
- Hollomon, W. D., Wheeler, I., Dixon, K., Longhurst, C. ve Skylakakis, G. (1997). Defining the resistance risk of the new powdery mildew fungicide Kinoksifen. *Pesticide Science*, 51(3), 347-351.
- Hutson, D., H. ve Hathway, D., E. (1967). Toxic effects of chlorfenvinphos in dogs and rats. *Biochemical Pharmacology*, 16(6), 949-962.
- Kılınç, Ö. (2009). Physiological and biochemical modes of action of the diphenylether aklonifen. *Stéphane Reynaud Laurent Perez Michel Tissut Patrick Ravanel Pesticide Biochemistry and Physiology*, 93(2), 65-71.
- Kılınç, Ö. (2011). Aklonifen: The identikit of a widely used herbicide. *Agricultural Research*, 6(10), 2411-2419.
- Kitchin, K. (1984). An enzymatic approach to biotransformation. *Meth Find Exptl Clin Pharmacol*, 6, 303-310.
- Klamerth, N., Gernjak, W., Malato, S., Agüera, A. ve Lendl, B. (2009). Photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos: Determination of reaction pathway. *Water Research*, 43(2), 441-449.
- Koch, M. H., Drexler, H. ve Angerer, J. (2003). An estimation of the daily intake of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and other phthalates in the general population. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 206(2), 77-83.
- Kurutaş, B. E., & Kılınç, M. (2003a). Pestisitlerin biyolojik sistemler üzerine etkisi. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 12(3).
- Kurutaş, B. E. ve Kılınç, M. (2003b). Pestisitlerin Biyolojik Sistemler Üzerine Etkisi. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 12.
- Latini, G., De Felice, C., Presta, G., Del Vecchio, A., Paris, I., Ruggieri, F. ve Mazzeo, P. (2003). In utero exposure to di-(2-ethylhexyl)phthalate and duration of human pregnancy. *Environ Health Perspect*, 111(14), 1783-1785.
- Levine, I. N. (1988). *Physical chemistry* (Third ed.). Singapore: McGraw Hill Book Company.
- Lowe, J. P. (1993). *Quantum chemistry* (2nd Ed.). USA: Academic Press.
- Lukaszewicz-Hussain, A. (2008). Subchronic intoxication with chlorfenvinphos, an organophosphate insecticide, affects rat brain antioxidative enzymes and glutathione level. *Food and Chemical Toxicology*, 46(1), 82-86.



- Marttinen, S., Kettunen, H. R., Sormunen, K. ve Rintala, J. (2003). Removal of Di (2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant. *Water Research*, 37(6), 1385-1393.
- Merli, A., Reeves, G., Meregalli, G., Piccinini, A., Negri, I., Carmignano, P., Capri, E. (2010). Surface-water exposure to Kinoksifen: Assessment in landscape vineyards. *Journal of Hydrology*, 383(1-2), 62-72.
- Mevzuat. (2020). Retrieved from <https://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.16806&Mevzuatlliski=0&sourceXmlSearch=su%20%C3%BCr%C3%BCnleri>
- Mhadhbi, L., Rial, D., Fernández, P. S. ve Beiras, R. (2012). Ecological risk assessment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and Perflorooktansülfonik asit(PFOS) in marine environment using *Isochrysis galbana*, *Paracentrotus lividus*, *Siriella armata* and *Psetta maxima*. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(5).
- Miles, J. ve Harris, C. (1971). Insecticide residues in a stream and a controlled drainage system in agriculture areas of southwestern ontario. . *Pest monitor J*, 5(3), 289-294.
- Miller, G., W., Kirby, M., Levey, I. A. ve Bloomquist, J. R. (1999). Heptachlor alters expression and function of dopamine transporters. *NeuroToxicology*, 20(4), 631-637.
- Moretti, M., Marcarelli, M., Villarini, M., Fatigoni, C., Scassellati-Sforzolini, G. ve Pasquini, R. (2002). In vitro testing for genotoxicity of the herbicide terbutrin: cytogenetic and primary DNA damage. *Toxicology in Vitro*, 16(1), 81-88.
- Net, S., Delmont, A., Sempere, R., Paluselli, A. ve Ouddane, B. (2015). Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): A review. *Science of the Total Environment*, 515-516, 162-180.
- Osicka-Koprowska, A., Lipska, M. ve Wysocka-Paruszezwska, B. (1984). Effects of chlorfenvinphos on plasma corticosterone and aldosterone levels in rats. *Archives of Toxicology*, 55(1), 68-69.
- Panggabean, S. A. (2016). Analisis residu klorpirifos dalam sayur-sayuran dengan teknik high performance liquid chromatography (hplc). *Jurnal Kimia Mulawarman*, 13(2).
- Park, K. S. ve Bruce, W. N. (1968). The Determination of the Water Solubility of Aldrin, Dieldrin, Heptachlor, and Heptachlor Epoxide. *Journal of Economic Entomology*, 61(3), 770-774.
- Popelier, P. (2000). *Atom in Molecules*, Pearson Education. USA.
- Quednow, K. ve Püttmanna, W. (2007). Monitoring terbutrin pollution in small rivers of Hesse, Germany. *Journal of Environmental Monitoring*(12).
- Roothaan, C. (1951). New developments in molecular orbital theory. *American Physical Society*.
- Serrano, R., López, J. F., Hernandez, F. ve Peña, J. B. (1997). Bioconcentration of Chlorpyrifos, Chlorfenvinphos, and Methidathion in *Mytilus galloprovincialis*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59(6), 968-975
- Šiviková, K. n. ve Dianovský, J. (1999). Genotoxic activity of the commercial herbicide containing bifenoks in bovine peripheral lymphocytes. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 439(2), 129-135.
- Smith, J., S. ve Sutcliffe, B. (1997). The development of computational chemistry in the United Kingdom. *Reviews in Computational Chemistry*, 70, 271-316.
- Stewart, J. (1990). *Reviews in computational chemistry*. USA.
- Suett, D. L. (1971). Persistence and degradation of chlorfenvinphos, diazinon, fonofos and phorate in soils and their uptake by carrots. *Pest Management Science*, 2(3), 105-112.
- Sungur, R. (2012). *Fenil borazin ve diborazin moleküllerinin yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi)*, Gazi Üniversitesi, Ankara.

- Sutrisno, S., Koesoemadinata, S. ve Praseno, O. (2002). Toksisitas dan tingkat absorpsi insektisida endosulfan dan klorpirifos pada ikan nila (*Oreochromis Niloticus*) di laboratorium. *Jurnal Penelitian Perikanan*, 8(5).
- Tay, J. H., Ariffin, M. M. ve Tahir, M. N. (2010). Adsorption Of Formulated Chlorpyrifos On Selected Agricultural Soils Of Terengganu. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 14(2), 76-81.
- Tay, J. H., Ariffin, M. M. ve Tahir, N. M. (2010). Hydrolysis Of Chlorpyrifos In Aqueous Solutions At Different Temperatures And Ph (Hidrolisis Klorpirifos dalam Larutan Akueus pada Suhu dan pH Berbeza). *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 14(2), 50-55.
- Tickner, J., Schettler, T., Guidotti, T., McCally, M. ve Rossi, M. (2001). Health risks posed by use of Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in PVC medical devices: A critical review. *American Journal of Industrial Medicine*.
- Trevisan, M., Capri, E., Cella, A., Errera, G. ve Sicbaldi, F. (1999). Field, laboratory and modelling studies to evaluate Aklonifen soil fate. *Journal Toxicological and Environmental Chemistry*, 70(1-2), 29-47.
- Türkoğlu, Ş. (2012). Determination of genotoxic effects of chlorfenvinphos and fenbuconazole in *Allium cepa* root cells by mitotic activity, chromosome aberration, DNA content, and comet assay. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 103(3), 224-230.
- Velisek, J., Stara, A., Kolářová, J. ve Svobodova, Z. (2011). Biochemical, physiological and morfological responses in common carp (*Cyprinus carpio* L.) after long-term exposure to terbutrin in real environmental concentration. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 100(3), 305-313.
- Velisek, J., Zusková, E., Máchová, J. ve Svobodova, Z. (2010). Effects of sub-chronic exposure to terbutrin in common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(3).
- Villarini, M., Scassellati-Sforzolini, G., Moretti, M. ve Pasquini, R. (2000). In vitro genotoxicity of terbutrin evaluated by the alkaline single-cell microgel-electrophoresis "comet" assay. *Cell Biology and Toxicology*, 16(5), 285-292.
- Wheeler, E. I., Hollomon, W. D., Gustafson, G., Jon, M. C., Longhurst, C., Zhang, Z. ve Gurr, J. S. (2003). Kinoksifen perturbs signal transduction in barley powdery mildew (*Blumeria graminis* f.sp. *hordei*). *Molecular Plant Pathology*, 4(3), 177-186.
- Yamaguchi, I., Matsumura, F. ve Kadous, A., A. (1980). Heptachlor epoxide: Effects on calcium-mediated transmitter release from brain synaptosomes in rat. *Biochemical Pharmacology*, 29(12), 1815-1823.
- Yenikaya, C., Öğretir, C. ve Berber, H. (2005). A quantum chemical study on structure of 1,2-Bis(diphenylphosphinoyl)ethane and hydroquinone cocrystal. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 725(1-3), 207-214.
- Yörük, E. (2007). *Furil Piridin Moleküllerinin Yapısal, Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi)*, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Zarei, P., Siemens, J., Hamer, M. ve Amelung, W. (2013). Perfluorooctanoic acid (PFOA) and Perflorooktansülfonik asit(PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere*, 91(6), 725-732.

## ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğretimini İstanbul'da, orta ve lise öğretimini Tekirdağ'da tamamladı. 2011 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Lisans, 2012 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü'nde Pedagojik Formasyon Eğitimi, 2013 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Biyokimya Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2016 yılında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bölümü'nde doktora eğitimine başladı. Yüksek Lisans eğitimi sırasında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Biyokimya Laboratuvarı'nda SANTEZ, TEYDEP gibi özel sektör ile ortak projelerde 1 yıl boyunca görev aldı. 2013-2014 yılları arasında özel bir firmada iş güvenliği uzmanı olarak görev aldı. 2015 yılından itibaren Tekirdağ Su ve Kanalizasyon İdaresi genel Müdürlüğü'nde Uzman Kimyager olarak çalışmaktadır. Evli ve bir kız çocuğu annesidir.