

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GAZ VE SULU FAZDA ORGANOFOSFORLU PESTİSİTLERİN
KUANTUM KİMYASAL REAKTİVİTE İNDİSLERİNİN
DFT YÖNTEMİYLE HESAPLANMASI**

HÜSEYİN DEDEOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ARZU HATİPOĞLU**

İSTANBUL, 2013

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2012-01-02-KAP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu çalışmada büyük ölçüde emeği geçen, göstermiş olduğu sabır ve ilgiden ötürü desteğini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan büyük mutluluk duyduğum sevgili danışman hocam Doç. Dr. Arzu HATIPOĞLU'na,

Mutlak sonuçlardan ziyade yaklaşımların ve gayretlerin söz konusu olduğu bilimde, gayret etmemi ve olaylara geniş bir perspektiften bakmamı sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi bünyesinde tanışmış olduğum hocalarımdan başta Prof. Dr. Zekiye ÇINAR olmak üzere diğer tüm hocalarıma,

Bu çalışmayı destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne,

Varlıkları ve göstermiş oldukları sevgi sayesinde yaşama tutunmamı sağlayan, öğrenim yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini hissettiğim çok sevdiğim aileme, muzip kardeşim Emirhan'a,

Fikir alış verişinde bulunduğum, keyifli sohbetleriyle hoş vakitler geçirdiğim değerli arkadaşım Nikolaos SARIYANİDİ'ye,

En içten sevgimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2013

Hüseyin DEDEOĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Bulgular	6
BÖLÜM 2	
PESTİSİTLER	
2.1 Giriş	7
2.2 Pestisitlerin Tarihçesi	8
2.3 Pestisitlerin Canlılar ve Doğa Üzerine Etkileri.....	10
2.4 Türkiye ve Dünyada Pestisit Kullanımı	19
2.5 Pestisitlerin Sınıflandırılması	21
2.5.1 Organoklorlu Pestisitler.....	22
2.5.2 Organofosforlu Pestisitler	24
2.5.2 Karbamatlı Pestisitler	27
2.5.3 Piretroid Pestisitler	27
BÖLÜM 3	
HESAPSAL YÖNTEMLER	
3.1 Giriş	28
3.2 Moleküler Mekanik Yöntemleri	29

3.3 Elektronik Yapı Yöntemleri.....	30
3.3.1 Giriş.....	30
3.3.2 Schrödinger Denklemi.....	31
3.3.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	33
3.3.4 Varyasyon Teoremi.....	34
3.3.5 Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu, LCAO Metodu.....	34
3.3.6 Hückel Moleküler Orbital Yaklaşımları.....	36
3.3.7 π Yaklaşımı.....	37
3.3.8 Hartree-Fock Alan Teorisi, SCF Yöntemi.....	38
3.3.8.1 Hartree-Fock Eşitlikleri.....	39
3.3.8.2 Toplam Elektronik Enerji.....	40
3.3.8.3 Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree-Fock.....	41
3.4 Yarı-ampirik Yöntemler.....	41
3.4.1 Diferansiyel Çakışmanın Tümüyle İhmali (CNDO).....	42
3.4.2 Diferansiyel Çakışmanın Kısmi İhmali (INDO).....	43
3.4.3 İki Atomlu Diferansiyel Çakışmanın İhmali (NDDO).....	44
3.4.4 Geliştirilmiş Diferansiyel Çakışmanın Kısmi İhmali (MINDO).....	44
3.4.5 İki Atomlu Çakışmanın Geliştirilmiş İhmali (MNDO).....	45
3.4.6 Austin Modeli 1 (AM1).....	46
3.4.7 Parametrik Yöntem Numara 3 (PM3).....	47
3.5 Ab initio Yöntemler.....	47
3.6 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	48
3.7 Temel Setler.....	51
3.7.1 Minimal Temel Setler.....	52
3.7.2. Split Valans Temel Setler.....	53
3.7.3 Polarize Fonksiyonlar.....	53
3.7.4 Difüzyon Fonksiyonları.....	54

BÖLÜM 4

KURAMSAL ÇALIŞMA

4.1 Giriş.....	55
4.2 Moleküler Mekanik Hesaplamaları.....	59
4.3 Moleküler Orbital Hesaplamaları.....	59
4.4 Çözücü Etkisi.....	59
4.5 Programın Çalışma Esası.....	60
4.6 Z-Matrisinin Yazılışı.....	61
4.7 DFT Göstergeleri.....	64
4.7.1 Fukui Fonksiyonları.....	66

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Giriş.....	68
5.2 Bağ Uzunlukları.....	68
5.3 Enerji Değerleri.....	82
5.4 Kimyasal Reaktivite İndisleri.....	85
5.4.1 Global Reaktivite İndisleri.....	85
5.4.1.1 Elektrofilik İndeks.....	87
5.4.1.2 Kimyasal Sertlik.....	88

5.4.1.3 Kimyasal Potansiyel	89
5.4.1.4 Dipol Moment	90
5.4.2 Lokal Reaktivite İndisleri	92
5.5 QSAR Eşitlikleri	95
5.6 Genel Sonuç	100
KAYNAKLAR.....	103
EK-A	112
EK-B	132
EK-C	144
ÖZGEÇMİŞ.....	156

SİMGE LİSTESİ

ψ	Dalga fonksiyonu
ε	Dielektrik sabiti
$\mu(D)$	Dipol moment
ω	Elektrofilik indeks
η	Global kimyasal sertlik
μ	Kimyasal potansiyel
h	Planck sabiti
ΔE	Sınır orbital enerjileri arasındaki fark

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
ACh	Asetilkolin
AChE	Asetilkolinesteraz enzimi
BHC	γ -1,2,3,4,5,6-hekzaklorosikloheksan
COSMO	İletken gibi görüntüleme solvasyon modeli
DDT	p,p-diklorodifenil trikloroetan
DDVP	2,2-diklorovinil fosfat
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DNA	Deoksiribo nükleik asit
E_{HOMO}	Dolu olan en yüksek enerjili orbital enerjisi
E_{LUMO}	Boş olan en düşük enerjili orbital enerjisi
EPA	Çevre Koruma Örgütü
FA	Gıda ve Tarım Örgütü
GTO	Gauss Tipli Orbitaller
HF	Hartree-Fock
K_{ow}	Oktanöl-su partiyon katsayısı
LCAO	Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
LD_{50}	Ölümçül doz katsayısı
MM	Moleküler Mekanik
OPIDP	Polinöropati
OPs	Organofosforlu Pestisitler
RHF	Kısıtlanmış Hartree-Fock
SCF	Kendince yeter alan
SCRF	Kendince-yeterli reaksiyon alanı
Ser	Serin aminoasidi
STO	Slater Tipli Orbitaller
QSAR	Kantitatif yapısal-reaktivite ilişkisi
UHF	Kısıtlanmamış Hartree-Fock
VOC	Uçucu Organik Bileşikler
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
ZDO	Sıfır diferansiyel çakışma

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Sinir ajanı olarak bilinen organofosforlu pestisitler.....	9
Şekil 2.2	Pestisitlerin doğadaki döngüsü ve insan vücuduna alınımı.....	11
Şekil 2.3	Pestisitlerin toprak, bitki, su ve atmosfer sistemindeki çevirimi.....	13
Şekil 2.4	Hücreiçi impuls iletimi.....	14
Şekil 2.5	Asetilkolin.....	15
Şekil 2.6	Serin (Ser) aminoasidi.....	16
Şekil 2.7	Organofosforlu pestisitlerin AChE enziminin aktif bölgesine bağlanması...	16
Şekil 2.8	Pestisitlerin dünyada tarım ilacı olarak ortalama kullanım yüzdeleri.....	19
Şekil 2.9	Türkiyede pestisitlerin türüne göre ortalama kullanım yüzdeleri	21
Şekil 2.10	Pestisitlerin sınıflandırılması	22
Şekil 2.11	Ülkemizde kullanımları yasaklanan organoklorlu pestisitler	23
Şekil 4.1	Organofosforlu pestisitlerin genel yapısı.....	56
Şekil 4.2	R1 ve R2 grubu metil olan organofosforlu pestisitler.....	57
Şekil 4.3	R1 ve R2 grupları etil olan organofosforlu pestisitler	58
Şekil 4.4	SCRF modelleri.....	60
Şekil 5.1	Dimetil hidrojen fosfat, A1 molekülünün optimum geometrik yapısı.....	69
Şekil 5.2	Dimetil metil fosfat, A2 molekülünün optimum geometrik yapısı	69
Şekil 5.3	Dimetil etil fosfat, A3 molekülünün optimum geometrik yapısı	70
Şekil 5.4	Demephion, A4 molekülünün optimum geometrik yapısı	70
Şekil 5.5	Omethoate, A5 molekülünün optimum geometrik yapısı	71
Şekil 5.6	Methyl acetophos, A6 molekülünün optimum geometrik yapısı	71
Şekil 5.7	Phosfolan-methyl, A7 molekülünün optimum geometrik yapısı	72
Şekil 5.8	Mevinphos, A8 molekülünün optimum geometrik yapısı	72
Şekil 5.9	Monocrotophos, A9 molekülünün optimum geometrik yapısı	73
Şekil 5.10	Dicrotophos, A10 molekülünün optimum geometrik yapısı	73
Şekil 5.11	Methocrotophos, A11 molekülünün optimum geometrik yapısı	74
Şekil 5.12	Trimetil fosfat, A12 molekülünün optimum geometrik yapısı	74
Şekil 5.13	Dietil hidrojen fosfat, B1 molekülünün optimum geometrik yapısı	75
Şekil 5.14	Dietil metil fosfat, B2 molekülünün optimum geometrik yapısı	75
Şekil 5.15	Dietil etil fosfat, B3 molekülünün optimum geometrik yapısı.....	76
Şekil 5.16	Amiton, B4 molekülünün optimum geometrik yapısı	76
Şekil 5.17	Fosthietan, B5 molekülünün optimum geometrik yapısı.....	77
Şekil 5.18	Phosfolan, B6 molekülünün optimum geometrik yapısı	77
Şekil 5.19	Mephosfolan, B7 molekülünün optimum geometrik yapısı	78

Şekil 5.20 Trietil fosfat, B8 molekülünün optimum geometrik yapısı	78
Şekil 5.21 Diizopropil fosfat, B9 molekülünün optimum geometrik yapısı	79

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Pestisitlerin WHO verilerine göre toksidite sınıflandırması 17
Çizelge 2.2	Organofosforlu pestisitlere maruz kalmaya bağlı olarak görülen OPIDP (polinöropati) zehirlenmesi 18
Çizelge 2.3	Bazı AB ülkelerinde birim alanda tüketilen ortalama pestisit miktarları 20
Çizelge 2.4	Organofosforlu pestisitlerin kimyasal yapılarına göre türleri 24
Çizelge 4.1	DMHP molekülüne ait z-matrisi..... 62
Çizelge 5.1	A Gurubu OP'lerin seçilmiş bağ uzunluğu değerleri 79
Çizelge 5.2	B Gurubu organofosforlu pestisitlerin seçilmiş bağ uzunluğu (A)..... değerleri.....80
Çizelge 5.3	A Gurubu organofosforlu pestisitlerin gaz ve su fazındaki enerji değerleri83
Çizelge 5.4	B Gurubu organofosforlu pestisitlerin gaz ve su fazındaki enerji değerleri 84
Çizelge 5.5	A Gurubu organofosforlu pestisitlerin gaz ve su fazındaki global 86
Çizelge 5.6	B Gurubu organofosforlu pestisitlerin gaz ve su fazındaki global reaktivite indisleri ve dipol momentleri86
Çizelge 5.7	Organofosforlu pestisitlerin gaz fazı maksimum Fukui fonksiyonu değerleri..... 94
Çizelge 5.8	Organofosforlu pestisitlerin su fazı maksimum Fukui fonksiyonu değerleri..... 95
Çizelge 5.9	Organik fosforlu pestisit moleküllerine ait deneysel LD ₅₀ değerleri karşılaştırılması (Su fazı) 96
Çizelge 5.10	Eşitlik 5.4 e göre hesaplanan logLD ₅₀ ve deneysel logLD ₅₀ değerlerinin... karşılaştırılması (Gaz fazı)98
Çizelge 5.11	Eşitlik 5.8'e göre hesaplanan logLD ₅₀ ve deneysel logLD ₅₀ değerlerinin99
Çizelge 5.12	Pestisit Moleküllerinin LD ₅₀ Değerini Etkileyen Göstergeler 101
Çizelge 5.13	Pestisit Moleküllerinin LD ₅₀ Değerini Etkileyen Göstergeler 102
Çizelge A.1	DMHP (A1) molekülünün Z-matrisi 112
Çizelge A.2	DMMP (A2) molekülünün Z-matrisi 113
Çizelge A.3	DMEP (A3) molekülünün Z-matrisi 113
Çizelge A.4	Demephion (A4) molekülünün Z-matrisi..... 114
Çizelge A.5	Omethoate (A5) molekülünün Z-matrisi..... 115
Çizelge A.6	Methylacetophos (A6) molekülünün Z-matrisi 116
Çizelge A.7	Phosfolanmethyl (A7) molekülünün Z-matrisi..... 117

Çizelge A.8	Mevinphos (A8) molekülünün Z-matrisi	117
Çizelge A.9	Monocrotophos (A9) molekülünün Z-matrisi.....	118
Çizelge A.10	Dicrotophos (A10) molekülünün Z-matrisi	119
Çizelge A.11	Methocrotophos (A11) molekülünün Z-matrisi.....	120
Çizelge A.12	TMP (A12) molekülünün Z-matrisi	122
Çizelge A.13	DEHP (B1) molekülünün Z-matrisi	122
Çizelge A.14	DEMP (B2) molekülünün Z-matrisi.....	123
Çizelge A.15	DEEP (B3) molekülünün Z-matrisi.....	124
Çizelge A.16	Amiton (B4) molekülünün Z-matrisi	125
Çizelge A.17	Fosthietan (B5) molekülünün Z-matrisi.....	126
Çizelge A.18	Phosfolan (B6) molekülünün Z-matrisi.....	127
Çizelge A.19	Mehosfolan (B7) molekülünün Z-matrisi	128
Çizelge A.20	TEP (B8) molekülünün Z-matrisi.....	129
Çizelge A.21	DIMP (B9) molekülünün Z-matrisi.....	130
Çizelge B.1	DMHP (A1) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	132
Çizelge B.2	DMMP (A2) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	133
Çizelge B.3	DMEP (A3) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	133
Çizelge B.4	Demephion (A4) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	133
Çizelge B.5	Omethoate (A5) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	134
Çizelge B.6	Methyl acetophos (A6) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	134
Çizelge B.7	Phosfolanmethyl (A7) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	135
Çizelge B.8	Mevinphos (A8) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	136
Çizelge B.9	Monocrotophos (A9) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	136
Çizelge B.10	Dicrotophos (A10) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	137
Çizelge B.11	Methocrotophos (A11) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	137
Çizelge B.12	TMP (A12) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	138
Çizelge B.13	DEHP (B1) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	139
Çizelge B.14	DEMP (B2) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	139
Çizelge B.15	DEEP (B3) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	140
Çizelge B.16	Amiton (B4) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	140
Çizelge B.17	Fosthietan (B5) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	141
Çizelge B.18	Phosfolan (B6) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron	

	yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	141
Çizelge B.19	Mephosfolan (B7) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	142
Çizelge B.20	TEP (B8) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	142
Çizelge B.21	DIMP (B9) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	143
Çizelge C.1	DMHP (A1) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	144
Çizelge C.2	DMMP (A2) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	145
Çizelge C.3	DMEP (A3) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	145
Çizelge C.4	Demephion (A4) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	145
Çizelge C.5	Omethoate (A5) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	146
Çizelge C.6	Methyl acetophos (A6) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	146
Çizelge C.7	Phosfolanmethyl (A7) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	148
Çizelge C.8	Mevinphos (A8) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	148
Çizelge C.9	Monocrotophos (A9) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	148
Çizelge C.10	Dicrotophos (A10) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	149
Çizelge C.11	Methocrotophos (A11) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	150
Çizelge C.12	TMP (A12) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	150
Çizelge C.13	DEHP (B1) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	151
Çizelge C.14	DEMP (B2) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	151
Çizelge C.15	DEEP (B3) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	151
Çizelge C.16	Amiton (B4) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	152
Çizelge C.17	Fosthietan (B5) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	153
Çizelge C.18	Phosfolan (B6) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	153
Çizelge C.19	Mephosfolan (B7) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	154
Çizelge C.20	TEP (B8) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	154
Çizelge C.21	DIMP (B9) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları	155

**GAZ VE SULU FAZDA ORGANOFOSFORLU PESTİSİTLERİN
KUANTUM KİMYASAL REAKTİVİTE İNDİSLERİNİN DFT
YÖNTEMİYLE HESAPLANMASI**

Hüseyin DEDEOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Arzu HATİPOĞLU

Organofosforlu bileşikler (OP) pestisitlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Organofosforlu pestisitler kısa sürede bozdukları ve geriye az kalıntı bıraktıkları için dünya genelinde yaygın olarak tarımda kullanılırlar. Bu pestisitler yüksek toksisiteleri, düşük kimyasal stabiliteleri ve hücrede birikmeleriyle karakterize edilirler. Zamanla kullanımlarındaki artışla birlikte, yer altı suları, gıdalar, bitkiler, su kaynakları ve insanlar için çevresel zararları da artmıştır. Bu bileşikler, fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak, değişik çevresel alanlarda yayılarak ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle, organofosforlu pestisitlerin toksisitelerini belirlemek için, moleküler indislere ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada, yirmi bir adet organofosforlu pestisit hem gaz hem de sulu fazda modellenmiştir. Her molekül için en kararlı konformer, Moleküler Mekanik, MMFF hesaplamaları ile bulunmuştur. Bulunan en kararlı konformerlerin geometri optimizasyonları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ile GAUSSIAN 03 paket programında gerçekleştirilmiştir. DFT hesaplamaları, B3LYP değişim-korelasyon fonksiyoneli kullanılarak 6-31G (d) temel setinde yapılmıştır. Çözücü etkisi ise COSMO, solvasyon modeli ile hesaplanmıştır.

Kuantum mekaniksel hesaplamaların sonucunda, moleküllerin yük yoğunlukları, sınır orbitalleri, enerji parametreleri ve termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Bu sonuçlar,

moleküllere ait kimyasal reaktivite indisleri, sertlik, kimyasal potansiyel, elektrofilik indis ve Fukui fonksiyonlarını hesaplamada kullanılmıştır. Moleküllere ait toksisiteyi belirlemede kullanılacak en iyi indisi belirlemek üzere LD₅₀ değerleriyle hesaplanan indisler arasında lineer regresyonlar türetilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Organofosforlu pestisitler, kuantum mekaniksel metodlar, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, kimyasal reaktivite indisleri, toksisite, çözücü etkisi

ABSTRACT

CHEMICAL REACTIVITY INDICES FOR THE ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS IN GAS AND AQUEOUS PHASES BY DFT

Hüseyin DEDEOĞLU

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Arzu HATİPOĞLU

Organophosphorous compounds (OP) constitute an important class of pesticides. Organophosphorous pesticides are widely used worldwide in agriculture, though they have a short term degradation and fewer residues. These pesticides are characterized by their high toxicity, low chemical stability and practically void accumulation in tissue. The increasing amount of use overtime is significantly increasing the risks of environmental contamination of groundwater, food, plants, water resources and human beings. These compounds are released in to the enviroment and due to their physicochemical properties, they can disperse in various enviromental media, provoking serious health problems. Therefore, there is a need for certain molecular descriptors to predict the toxicity of OPs.

In this study, twentyone organophosphorous pesticides were modeled for both gas and aqueous phases. The most stable conformer for each of the molecules was determined by carrying out a confermer analysis by means of Molecular Mechanics MMFF calculations. Geometry optimizations of the most stable conformers were performed with Density Functional Theory method. The DFT calculations were carried out as implemented in GAUSSIAN 03, using the exchange-correlation functional B3LYP, which combines HF and Becke exchange terms with the Lee–Yang–Parr correlation functional, in combination with the 6-31G* basis set. The solvation effects were computed using COSMO as the solvation model.

Based on the quantum mechanical calculations, the charge densities, frontier orbitals, energetic parameters and thermodynamic properties of molecules were determined. These results were used to calculate the chemical reactivity indices ; hardness, chemical potential, electrophilic indices and Fukui functions of the molecules. The relationship between the LD₅₀ of the molecules and the calculated descriptors were examined through linear regression in order to determine the best descriptor showing the toxicity of the molecule.

Keywords : Organophosphorus pesticides, quantum mechanical methods, Density Functional Theory, chemical reactivity indices, toxicity, solvent effect.

1.1 Literatür Özeti

Organik fosforlu bileşikler pestisit olarak kullanılmaktadır. Pestisitler, bitki ve hayvanlara zarar veren canlı organizmalara karşı kullanılan kimyasal ilaçların tümü olarak adlandırılmaktadır. Bu bileşikler tarımsal alanda zararlı böcekler ile mücadelede, evlerde haşere ilacı ve ev hayvanlarında veteriner ilacı olarak kullanılmaktadır. Ancak bunlar çok uçucu olduklarından ve suda çözünemediklerinden çevre için önemli bir tehlike kaynağıdır. Pestisitler, uçucu organik maddeler (VOCs-Volatile organic compounds) olarak bilinirler. Organik fosforlu bileşikler yaygın biçimde pestisit olarak kullanılırlar ve bu maddeler atmosfere kadar ulaşır atmosferik radikallerle reaksiyon verirler. Organik fosforlu bileşikler 290 nm den daha büyük dalga boylarında fotolize uğrayarak OH, NO₃ radikalleri O₃ ve Cl atomları ile reaksiyona girerler [1]. Bu radikaller arasında en önemli olanı OH radikalidir. Organik fosforlu bileşiklerin OH radikali ile yapmış olduğu reaksiyon atmosferdeki yok olma reaksiyonları arasında en baskın olanıdır [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8].

Yapıları (RO)_nP(X)(SR)_{3-n} ve (RO)₂P(X)Y (R=CH₃, C₂H₅,CH(CH₃)₂ ; X=O, S ;Y=H, CH₃, C₂H₅, NH₂,NHCH₃, N(CH₃)₂, OCH = CCl₂, Cl) şeklinde olan organik fosforlu bileşiklerin OH ve NO₃ radikalleri ve Cl atomu ile gaz fazı reaksiyonları farklı sıcaklıklarda deneysel olarak çalışılmıştır [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15].

Bu pestisitler içinde en çok çalışılan DDVP (2,2-diklorovinil dimetil fosfat- dichlorvos) sentetik bir tarım ve haşere ilacıdır. İlk defa 1961 yılında piyasada kullanılmaya başlanmıştır. DDVP yaygın olarak birçok ülkede tarımsal alanda zararlı böcekler ile mücadelede ve evlerde de haşere ilacı olarak kullanılmaktadır [16].

Sentetik böcek ilaçlarının kullanımının artmasına paralel olarak bunların dünya üzerindeki kirletici etkileri de giderek artmaktadır [17], [18]. İnsanlar üzerindeki başlıca etkileri, yaptıkları hastalıklar ve ölümler ile ilgili oldukça çok çalışma mevcuttur [18], [19].

Uluslararası kanser araştırma derneği DDVP nin akut toksik etkisi nedeniyle insanlarda kanser oluşumu riskine karşı uyarılmış ve bazı ülkelerde kullanımını yasaklamıştır. Ancak yine de kolay temin edilmesi ve ucuz olması nedeniyle tarımla uğraşan birçok kişi tarafından tercih edilmektedir [18], [19], [20].

DDVP atmosferde en sık rastalanan pestisitdir. Gerçekten çok uçuşu olan dichlorvos un buhar basıncı 298 K de 5×10^{-2} torr dur. Yağmur suyunda %65 oranında bulunduğu tespit edilmiştir, en yüksek oran 0.33 $\mu\text{g/L}$ ile Japonya'dadır [21].

DDVP nin OH radikali ile reaksiyonu oda sıcaklığında deneysel olarak incelenmiştir [12], [22]. Kirleticilerin atmosferik davranışlarını anlayabilmek için, bunların atmosferik reaksiyonlarını bilmek önemlidir. Ancak, DDVP nin OH radikali ile reaksiyonunun mekanizması ve başlıca degradasyon ürünlerine ilişkin literatürde yayınlanan yeterli bir bilgi bulunmamaktadır. Feigenbrugel vd.nin [12] yaptıkları deneysel çalışma sonucunda OH + DDVP reaksiyonunun başlıca degradasyon ürünü olarak CO ve Cl₂CO fosgen tespit edilmiştir. Referans spektrum eksikliği nedeniyle birçok degradasyon ürünü ise belirlenememiştir. Aschmann vd. [23] tarafından DDVP nin OH ve NO₃ radikalleri ile olan gaz fazı reaksiyonları 296-348 K sıcaklık aralığında, O₃ ile olan reaksiyonu ise oda sıcaklığında incelenmiştir. Bu reaksiyonlarda oluşan ürünler API-MS ve FT-IR spektroskopisi ile belirlenmiş, ancak reaksiyon mekanizmasına ilişkin bir bilgi verilmemiştir.

DDVP lerin atmosferik reaksiyonlarının mekanizmaları, radikaller ile oluşturdukları okside ara ürünlerin yaşam sürelerinin kısa olmaları ve bu ürünlerin deneysel olarak tespit edilmelerinin zorluğu nedeniyle tam olarak açıklanamamıştır. Bu nedenle yapılacak olan kuantum mekaniksel hesaplamalar reaksiyon yollarını açıklamak için en uygun çalışma yöntemi olarak ön görülmektedir.

OH radikalleri pestisit moleküllerindeki H atomlarına atak ederek pestisidin daha az zararlı hale gelmesini ve bozunmasına neden olurlar. Ailette ve arkadaşlarının yapmış oldukları deneysel çalışmada, DMMP ve DEMP organofosforlu pestisitlerin OH

radikali ile reaksiyonları incelenmiş ve reaksiyonlara ait hız sabitleri belirlenmiştir [24].

Aschmann vd. nin yaptığı bir çalışmada ise, DMMP, DMEP, DEMP, DEEP ve TEP gibi organofosforlu pestisitlerin OH radikali ile verdiği gaz fazındaki reaksiyonlara ait hız sabitleri 278-351K sıcaklık aralığında deneysel olarak belirlenmiştir [15].

DDVP, DMMP, DEMP ve daha birçok organik fosforlu pestisitlerin sulardan uzaklaştırılması için ileri oksidasyon teknikleri ile çalışmalar yapılmıştır. İleri oksidasyon teknolojilerinin temelini OH radikallerinin üretilmesi oluşturmaktadır. Bu amaçla; UV-B, UV-A, görölür ve güneş ışığı gibi radyasyon koşullarında TiO₂, ZnO, V_xSy/TiO₂ gibi yarı-iletkenlerin uyarılmaları ve , Fe⁺²/H₂O₂ gibi maddeler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca, sulardan uzaklaştırılmaları için permanganat ile oksidasyon reaksiyonları da incelenmiştir. Ancak, degradasyon mekanizmalarına ilişkin elde edilen sonuçlar birbirleri ile çelişkilidir [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30].

Zhang vd. [18] tarafından ise dichlorvos un OH radikali ile reaksiyonları kuantum mekaniksel MGGA (meta-generalized gradient approximation) yaklaşımında TPSS (TA, Perdew, Staroverov, Scuseria) fonksiyoneli kullanılarak sadece gaz fazında çalışılmış ve olası reaksiyon yolları belirlenmiştir. Diğer bir teorik çalışmada ise, Cory vd. [31] DMHP ve DMMP nin OH radikali ile gaz fazındaki reaksiyonunda sadece H koparılması reaksiyon yolunu ab initio yöntemi ile incelemişlerdir.

Organofosforlu bileşikler akut toksik etkileri ve kronik komplikasyonları nedeniyle insan sağlığı açısından önemli tehdit oluştururlar [32]. Bu nedenle bu bileşiklerin toksik etkileri ile ilgili çalışmalar önemlidir. Organik bileşiklerin, biyolojik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan metotlardan biri QSAR çalışmalarıdır. QSAR çalışmalarındaki başarı, moleküler yapının, karakterizasyonun uygun yapılmasına ve moleküler indislerin uygun seçilmesine bağlıdır. OP pestisidlerin öldürücü dozları (LD₅₀) ile kimyasal reaktivite indisleri arasında birçok QSAR çalışmaları yapılmıştır [33], [34], [35].

Moleküler yapıyı kolay ve etkin bir biçimde karakterize etmenin diğer bir yolu da topolojik indisler (TI) dir. Eğer bu yöntemde de indisler uygun bir şekilde seçilirse, elde edilen başarı QSAR a yakındır. TI ler bir çok bileşiğin kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini hesaplamada kullanılır [36], [37], [38], [39], [40].

OP pestisitlerin toksik etkilerini belirlemek için çeşitli QSAR çalışmalarının yanısıra QSTR (quantitative structure-toxicity relationships) çalışmaları yapılmıştır [41], [42], [43]. Daha az reaktif olduğu belirtilen bileşikler için bazı modeller başarı ile uygulanmıştır [44], [45], [46], [47], [48]. Daha reaktif olan OP li bileşikler için ise yapılmış olan çalışma sayısı kısıtlıdır. Shuurman (1990) 11 tane O,O-dimetil O-fenil fosforotiyoat tipi OP bileşiği için bir model kullanmış ancak yapısal karmaşıklığı nedeniyle tüm OP lere uygulamamıştır [49]. Yazal ve Vighi ise OP'lerin asetilkolinesteraz ile etkileşimi ile ilgili bir model geliştirmişlerdir ancak bu çalışmada da OP'ler sınırlı sayıdadır [50], [51].

Kuantum kimyasal karakterizasyon metodlarının, elektronik yapıyı ve reaktiviteyi belirlemede uygun oldukları kanıtlanmıştır. Toksikiteyi belirlemede hesapsal kimya önemlidir. Çünkü, uygun QSAR eşitlikleri bulunursa henüz sentezlenmemiş bileşikler için bile bu eşitlikler kullanılabilir [52].

Günümüzde organofosforlu bileşikler ile ilgili çeşitli QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship – Kantitatif Yapı-Etki Analizleri) çalışmaları yapılmıştır. Bunlardan, topolojik indisler kullanılarak organofosforlu bileşiklerin akut toksisitesi ile ilgili yapılan bir çalışmanın sonucu, bu bileşiklerin aktivitesinde molekül içi yük transferlerinin anahtar role sahip olduğunu göstermiştir [43].

Worrall ve Thomsen yer altı sularında kirliliğine sebep olan organofosforlu pestisitler ile ilgili yaptıkları çalışma sonucunda, yüksek dipol momentin ve hidrasyon enerjisi değerlerinin, bir bileşiğin çözünürlüğünü ve yer altına sızma olasılığını arttırdığını bulmuşlardır. Diğer taraftan, van der Waals hacmi bileşiğin çözünürlüğünü ve yer altına sızma olasılığını tersine etkiler. Ayrıca, moleküler yüzey alanının, elektrostatik itmenin ve hidrojen bağlarının organofosforlu bileşiklerin toksisitesi ile yakından ilişkili olduğu bulunmuştur [53].

Singh, fosforo amidotiyoat bileşiğinin toksisite etkisini sinekler üzerinde incelemiştir. Bu bileşiğin üç boyutlu yapısının önemini ortaya koymuş ve yapının toksisite ile ilgili olduğunu bulmuştur [54].

Zvinavashe ve arkadaşlarına göre, hidrofobisite ve HOMO enerjisi (E_{HOMO}) balıklardaki organotiyofosfat pestisitlerinin toksisitesini açıklamak için önemli parametrelerdir [55].

Devillers, organofosforlu bileşiklerin toksisitesini molekülün özellikleri ile açıklayabilmek için lipofil ve hidrofil, molar kırılma indisi, hidrojen bağı yapma eğilimi gibi özelliklerini incelemiştir. Bu çalışma sonucunda hidrofobik özelliğin çok önemli olduğunu ancak erkek ve dişi farelerde organofosforların akut toksisitesini modellemek için yeterli olmadığı sonucuna varmıştır. Ayrıca çalışmada toksik etkinin canlıların cinsiyetlerine bağlılığı da araştırılmış ve sonuç olarak organofosforlu pestisitlerin genellikle dişi farelerde daha toksik etkisi olduğunu bulmuştur [56], [36].

Yan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise organofosforlu pestisitlerin oktanol-su (K_{ow}) partiyon katsayısına ait logaritmalarının $\log K_{ow}$, OPs' in toksik etki mekanizmalarını açıklamada önemli rol oynadığı belirtilmiştir [57].

Samir ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, OP lu bileşiklerde büyük yük yoğunluğu değerinin ve elektronegativitenin toksik etkiyi arttırdığını bulmuşlardır. Örneğin oksijen içeren OP lerin kükürt içerenlere göre daha toksik olduğu sonucuna varmışlardır. Hesapladıkları LD_{50} değerleri deneysel değerlerle uyum içindedir [52].

Paukuku vd. nin yaptığı QSAR çalışmasında da 20 OP'lu pestisit ile çalışılmış ve yine OP'lerin toksik etkisi ile ilgili çalışma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre P üzerindeki yükün toksiklikle ilgili olduğu yüksek dipol momentin de yüksek toksiklik olduğu sonucuna varılmıştır [58].

Bu çalışmalar, moleküler özelliklerin organofosforlu bileşiklerin özelliklerini açıklamakta kullanılabileceğini göstermiş ve buda QSAR araştırmalarını popüler ve oldukça ilgi çekici duruma getirmiştir. Kuantum kimyasal reaktivite indisleri güvenilirlikleri ve doğruluklarının yanı sıra molekülün elektronik özelliklerini belirleyebilmeleri nedeniyle son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kuantum kimyasal reaktivite indisleri olarak kullanılan özelliklerden bazıları HOMO ve LUMO moleküler orbitallerinin enerjileri, dipol momentler, atomik yükler , elektron yoğunlukları, global ve lokal kimyasal reaktivite indisleridir [59], [60], [61].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, organofosforlu pestisit moleküllerinin geometrik yapılarını ve moleküler özelliklerini DFT yöntemi ile teorik olarak belirleyerek kuantum kimyasal reaktivite indislerini hesaplamak ve bu indisler yardımıyla moleküllerin toksisiteleri ile moleküler özellikleri arasında bağıntı kurabilmektir. Bu amaçla $(RO)_2POX$ yapısındaki

(R=CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ ; X=S, N, O içeren organik gruplar) 21 adet organik fosforlu pestisit molekülünün kimyasal özellikleri hesaplanmıştır.

Çalışmada öncelikle, OP'lu pestisitlerin konformasyon analizleri yapılarak en düşük enerjili uygun konformer bulunmuştur. 21 adet organik fosforlu pestisit molekülünün geometri optimizasyonları ve moleküler özellikleri kuantum mekaniksel Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, DFT'nin B3LYP/6-31G(d) temel setinde gerçekleştirilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamaların sonucunda, 21 adet organik fosforlu pestisit molekülü için geometrik parametreler, enerji değerleri, yük yoğunlukları ve kuantum kimyasal reaktivite indisleri belirlenmiştir. Pestisitler, uçucu organik bileşikler olduğundan çevre kirliliği açısından önemlidirler. OP'lu pestisitler aynı zamanda suda çözünebilen bileşikler olduklarından, hava ve su kirleticilerinin önemli bir grubunu oluşturmaktadırlar. Bu nedenle çalışmada yapılan, tüm hesaplamalar hem gaz fazında hem de çözücü etkisi ile modellenerek su fazında gerçekleştirilmiştir.

1.3 Bulgular

Bu çalışmada 21 adet organofosforlu pestisit molekülünün geometrik ve moleküler özellikleri gaz ve su fazında hesaplanmıştır. Moleküllerin hesaplanan özellikleri her iki fazda karşılaştırılmıştır. Su fazında moleküllerin toplam enerji değerlerinin azaldığı ve moleküllerin dayanıklılıklarının arttığı bulunmuştur.

Organofosforlu bileşikler toksik etkileri nedeniyle insan sağlığı açısından önemli tehdit oluştururlar. Bu nedenle bu bileşiklerin toksik etkileri ile ilgili çalışmalar önemlidir. Çalışmada, her bir molekül için global ve lokal kimyasal reaktivite indisleri hesaplanmıştır. Moleküllere ait toksisiteyi belirlemede kullanılacak en iyi kimyasal reaktivite indisini belirlemek üzere LD₅₀ değerleriyle hesaplanan indisler arasında lineer regresyonlar türetilmiştir. Bulunan QSAR eşitlikleri sonucunda kimyasal reaktivite indislerinden elektrofilik indeks ve sertliğin toksisiteyi belirlemede uygun parametreler olarak kullanılabilirleri bulunmuştur.

BÖLÜM 2

PESTİSİTLER

2.1 Giriş

Pestisitler çok geniş ve yaygın kullanım alanına sahip bileşiklerdir. Bu bileşikler, tarımsal alanda zararlılar ile mücadelede, evlerde haşere ilacı ve ev hayvanlarında veteriner ilacı olarak kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra, depolanmış besinlerin bozulmadan korunmasında, ciddi ağaç ölümlerine sebep olan orman zararlılarına karşı ve hastalık taşıyıcı mikroorganizmaları öldürmede kullanılırlar.

Pestisit terimi, insektisit, fungusit, herbisit, rodentisit gibi terimleri kapsayan bir ifadedir. İnsektisitler, istenmeyen böcekleri öldürmek için kullanılan kimyasallardır. Fungusitler, mantarları öldürmek için, herbisitler, yabancı bitki öldürücü ve rodentisitler ise kemirgen öldürücü kimyasallar olarak kullanılmaktadırlar [62].

Pestisitlerin yaygın olarak kullanımı insan sağlığı ve çevre üzerinde ciddi problemlere sebep olmaktadır. Pestisitler, insanlar ve hayvanlar için zararlı olmalarına ek olarak çevre üzerinde de kötü etkilere de sebep olmaktadır. Pestisitlerin bilinçsiz ve yoğun kullanımı sonucunda toprak, hava, su ve gıdalarda pestisitlerin kendileri ya da dönüşüm ürünleri birikmektedir. Pestisit kalıntılarının önemi ilk olarak 1948 ve 1951 yılları arasında insan vücudunda organik klorlu pestisitlerin tespit edilmesiyle anlaşılmıştır, bunların bazıları toksikolojik açıdan bir zarar oluşturmazken, bazılarının kanserojen, sinir sistemini etkileyici ve hatta mutasyona sebep olan etkileri saptanmıştır.

Üretici için tehlikeli olmasının yanı sıra ürünler içinde de biriken pestisitler küresel bir sorun oluşturmaktadırlar. Pestisit kalıntılarının en önemli kaynağı gıda ürünleridir. Son

zamanlarda, pestisit bulaşmış ürünlerin güvenliği üreticileri ve tüketicileri ilgilendiren önemli bir konu olmuştur. Bu nedenle FAO (Gıda ve Tarım Örgütü) ve WHO (Dünya Sağlık Örgütü) tarafından 'Pestisit Kalıntıları Kodeks Komitesi' kurulmuş ve gıdalarda kalabilecek maksimum kalıntı miktarları belirlenmiştir. Ayrıca pazarlama öncesi ürünlerden pestisitlerin giderilmesi önemli bir konu olmuştur [63], [64].

Pestisitler toz halde ve havadan uçakla atıldığında çok geniş bir alana yayılma olanağı bulurlar. Kutuplarda yaşayan canlılarda bile bu maddelere rastlanması, buzullara ve deniz suyuna bu maddelerin havadan yayılması sebep olmaktadır. Ayrıca Londra'nın havasında ve yağmur suyunda çeşitli insektisitlere rastlanmıştır [65], [66].

Pestisitler atmosfere salındıktan sonra uzun mesafeler boyunca taşınabilirler. Atmosfere karışmaları, tarım ürünlerine spreyleme yoluyla uygulanması sonucu kalıntılarının buharlaşması ve rüzgarla taşınması şeklinde olur. Kirliliğe neden olan organofosforlu pestisitlerin atmosferik davranışlarını belirlemek için atmosferik reaksiyonlarını anlamak oldukça önemlidir. Gaz fazında oksidasyon reaksiyonları OH radikali, O₃ ve NO₃ radikalleriyle gerçekleşmektedir. Bu oksidantlardan OH radikali önemli ve kritik bir role sahip olup oksidasyon gücü en fazla olan radikaldir [67].

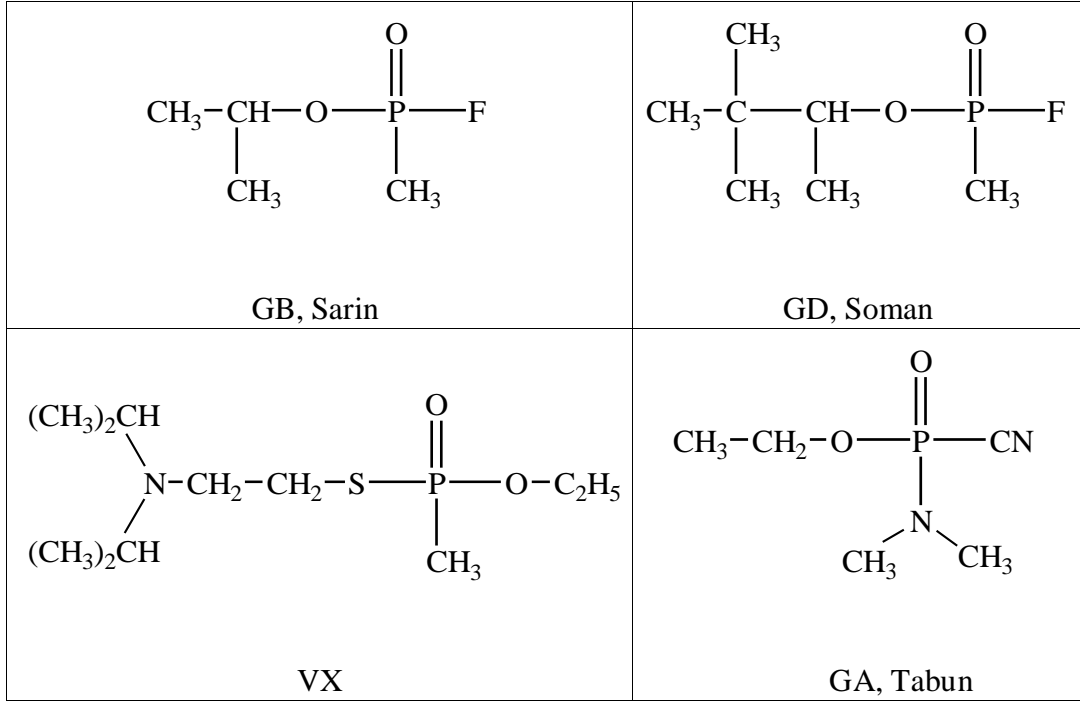
2.2 Pestisitlerin Tarihçesi

Pestisitlerin kullanımı çok eski tarihlere kadar gitmektedir. M.Ö. 1500'lere ait bir papirüs üzerinde bit, pire ve eşek arılarına karşı insektisitlerin hazırlanışına dair kayıtlar bulunmuştur. 19.yy'da zararlılara karşı inorganik pestisitler kullanılmış, 1940'lardan sonra pestisit üretiminde organik kimyadan faydalanılmıştır. DDT (1939 Müller) [68] ve diğer bilinen insektisit ve herbisitler keşfedilmiştir [69].

1937 yılında Gerhard Schrader yönetimindeki bir grup Alman kimyager tarafından Bayer fabrikalarında değişik bir insektisit grubu olan organik fosfat esterleri sentezlenmiştir. İlk sentez ürünlerinin son derece toksik olduğu gösterilmiş ve bu maddelerin bir kısmı (Soman, Sarin, Tabun) II.Dünya Savaşında Naziler tarafından kimyasal silah olarak kullanılmıştır [70]. Kimyasal silah olarak kullanılan ve sinir sistemine etki ettikleri için, sinir ajanları olarak bilinen organofosforlu pestisitlerden bazıları Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Dimetil hidrojen fosfat (DMHP), dimetil metil fosfat (DMMP) ve dimetil etil fosfat (DMEP), sinir ajanlarının toksikolojik özelliklerini, kimyasal ve yapısal özelliklerini

belirlemede en sık kullanılan organofosforlu pestisitlerdir (OPs). Çünkü DMHP, DMMP ve DMEP, sinir ajanlarıyla benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu yüzden sinir ajanlarının laboratuvar çalışmaları için daha az tehlikeli olan bu OPs kullanılır [71], [72], [73], [74], [75], [76].



Şekil 2.1 Sinir ajanı olarak bilinen organofosforlu pestisitler.

Organofosforlu pestisitler kullanılarak kimyasal silah olan soman, sarin, tabun, VX ve diğer sinir ajanları geliştirildiği için, bu pestisitlerden kaynaklanan zehirlenmeler mesleki kaza sonucu veya kasıtlı maruz kalmaya bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Zehirlenme ve ölümün en çok görüldüğü ülkeler gelişmekte olan ve sanayi ülkeleridir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) her yıl yaklaşık olarak 1 milyon zehirlenmenin kaza sonucu olduğunu ve 2 milyon intihar zehirlenmesinde de organofosforlu pestisitlerin kullanıldığını belirtmiştir. Bu zehirlenmelerin 300 binden fazlası ölümlle sonuçlanmıştır [77].

Pestisitlerin dikkatsizce kullanılmasının sonucunda gıdalarda, toprak, su ve havada kendisi ya da dönüşüm ürünleri kalabilmektedir. Hedef olmayan diğer organizmalar ve insanlar üzerinde olumsuz etkileri görülmektedir. Pestisit kalıntılarının önemi ilk kez 1948 ve 1951 yıllarında insan vücudunda organik klorlu pestisitlerin kalıntılarının bulunmasıyla anlaşılmıştır. Pestisitlerin bazıları toksikolojik açıdan bir zarar oluşturmazken, bazılarının kanserojen, sinir sistemini etkileyici hatta mutasyon

oluşturduğu görülmüştür. Pestisit kalıntılarının en önemli kaynağı gıdalardır. Bu nedenle 1960 yılında FA (Food and Agriculture Organization, Gıda ve Tarım Örgütü) ve WHO (World and Health Organization, Dünya Sağlık Örgütü) “Pestisit Kalıntıları Kodeks Komitesi”ni kurmuşlardır. Bu komitenin çalışmaları sonucu konu ile ilgili tanımlamalar yapılmış, bilimsel araştırma verilerine dayanılarak gıdalarda bulunmasına izin verilen maksimum kalıntı değerleri saptanmıştır [78].

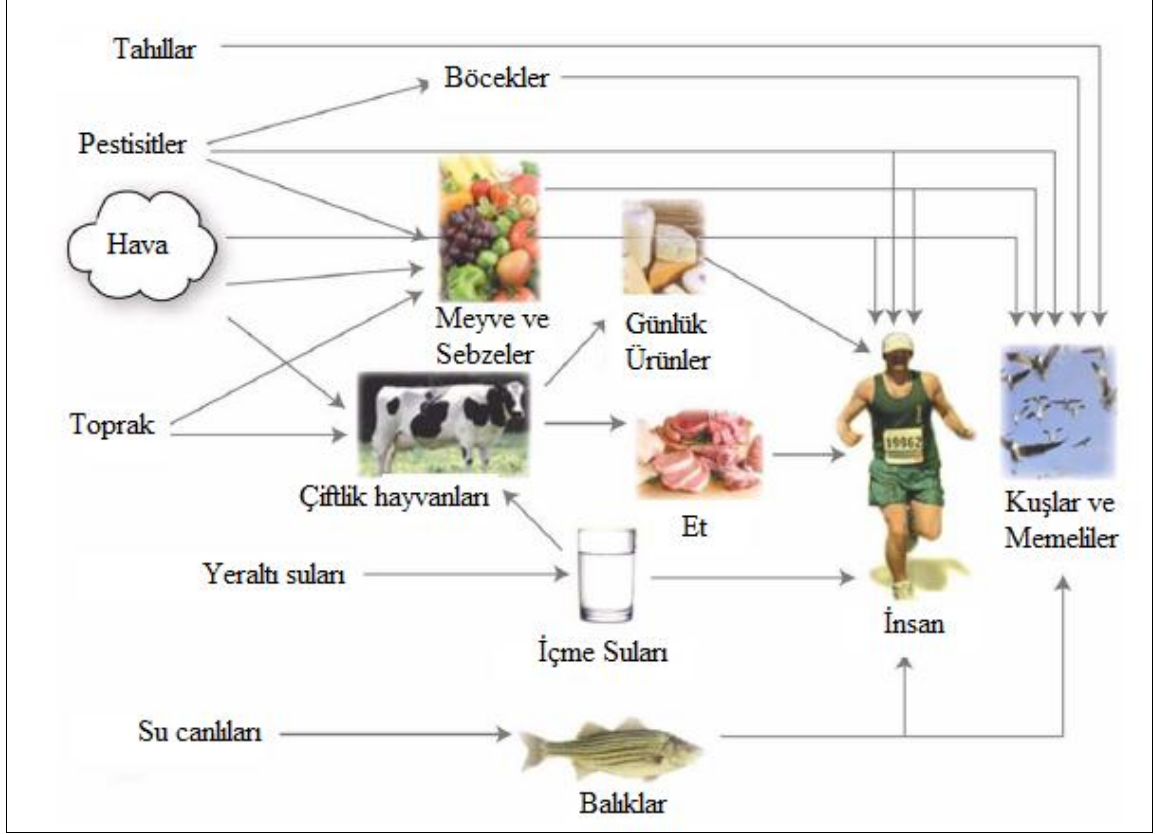
Bugün sadece Amerika Birleşik Devletleri’nde kullanım için kayıtlı 800’ün üzerinde pestisit ve 21.000’in üzerinde değişik formülasyon bulunmaktadır. Ülkemizde tarımı yapılan kültür bitkileri, sayıları 200’ü aşan hastalık ve zararlılarının tehdidi altında olup yeterli mücadele verilemediği için toplam ürünün yaklaşık 1/3’i kayba uğramaktadır. Bu kayıpların önlenmesi bakımından pestisitlerin daha uzun yıllar büyük bir kullanım potansiyeline sahip olacağı kuşkusuzdur. Pestisit kullanımında en yoğun kullanılanlar sırasıyla herbisitler, insektisitler, fungusitlerdir [79].

2.3 Pestisitlerin Canlılar ve Doğa Üzerine Etkileri

Dünya üzerinde, hızlı nüfus artışına bağlı olarak ortaya çıkan beslenme sorunu önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle ekonomisi tarıma dayalı olan ülkelerde bu sorun çok daha fazla önem kazanmaktadır. Tüm bu sorunları gidererek tarımda alınan ürün miktarını arttırmak için verimi yüksek tohum kullanılmakta, uygun toprak işlenmesi yapılmakta, etkin sulama teknikleri ile beraber gübreler kullanılmaktadır. Tüm bunların yanı sıra ürüne zarar veren hastalıkları ve zararlı canlıları yok etmek amacı ile kimyasallar, pestisitler çok yaygın olarak kullanılmaktadırlar [80].

Pestisitler kullanılmadan %52 oranında ürün alınabilirken, tarım ilaçları olarak pestisitler kullanıldığında bu oran %100’e yükseltilebilmektedir. Pestisitlerin sağladığı tüm bu avantajlara rağmen; doğaya zarar verme gibi pek çok dezavantajı da vardır. Pestisitlerin bilinçsiz ve aşırı kullanılmasına paralel olarak hedef organizmalar dışında diğer canlılar da zarar görmüş, ekolojik sistemler hasar almıştır. Pestisit kalıntılarının insanlarda pek çok hastalığa sebep olmasının yanı sıra, kimi pestisit kalıntıları insanlarda mutasyona bile sebep olabilmektedir. Pestisitlerin tarım ürünlerinde uzun süre bozunmadan kalması ve bozunma sonucunda meydana gelen kalıntılar insanlar için çok zararlıdır.

Sızan sularla toprağın alt katmanlarına, oradan yeraltı sularına ulaşan pestisit kalıntıları içme suları yoluyla insan sağlığını da tehdit eder duruma gelir. Pestisitlerin doğadaki döngüsü ve dolaylı yollarla insan vücuduna alınımı Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Pestisitlerin doğadaki döngüsü ve insan vücuduna alınımı [83].

Dünya nüfusundaki hızlı artışa bağlı olarak tarımsal ürün ihtiyacı giderek artmış ve bunun bir sonucu olarakta pestisitlere ihtiyaç duyulmuştur. Bu maddelerin genellikle yüksek toksik özelliğe sahip olmaları nedeniyle çevredeki miktarlarının izlenmesi gerekmektedir. Dünya Pestisit İzleme Enstitüsü verilerine göre 700’den fazla farklı organik madde, belirli pestisitler ve onların parçalanması sonucu oluşan ürünler, sürfaktanlar, fenoller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar çevrede bulunmakta ve 70000 kadar sentetik kimyasal hergün kullanılmakta ayrıca bunlara her yıl 500 ile 1000 arasında yeni kimyasal eklenmektedir [81].

Kullanılan pestisitler uygulama sonrası belirli bir süreç içinde güneş ışığı ile fotokimyasal bozunmaya uğramamışsa ya da bakteri faaliyetleri ile kimyasal yapıları bozulmamışsa zamanla toprakta birikir. Toprakta biriken pestisitler toprak mikroorganizmaları ve bazı hayvansal zararlıların yok olmalarına ya da geçici süre

inaktive olmalarına neden olurlar. Ayrıca alüminyum, bakır, kalay gibi ağır metaller içeren pestisitlerin yarılanma ömürleri uzun olduğu için bitkiler tarafından alınır ve sonrasında insanlarda sağlık sorunlarına neden olurlar [82].

Pestisitler insanlarda; akut ve kronik zehirlenmelere, kansere, alerjik reaksiyonlara, sinir sisteminin tahribatına, öğrenme güçlüğü ve hafıza kaybına, enzim dengelerinin bozulmasına, hücre içi DNA moleküllerinde bozulmalar ve mutasyona neden olmaktadır [84], [85], [86].

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) son değerlendirmeleri, her yıl dünya genelinde bir milyon ciddi zehirlenme kazasının ve iki milyon intihar girişiminin meydana gelmesinde pestisitlerin etkili olduğu saptanmıştır. Bunun gibi binlerce vaka, kaza sonucu ölüm kapsamına girmiş ve neden olarak bazı pestisitlerin tarımsal kullanımları gösterilmiştir [87]. Pestisitlerin uçucu olmalarından dolayı; çiftçilikte, seracılıkta, pestisit sanayisinde ve analitik laboratuvarlarda mesleki maruz kalmaya bağlı olarak sağlığa olan etkileri göz önüne alındığında önemli riskler taşıdıkları görülmüştür.

Geçmiş yıllarda “Uluslararası Kansere Araştırma Örgütü” 1961 yılından itibaren sentetik olarak üretilen, ticari anlamda üretimi ve kullanımı birçok ülkede yaygın olan DDVP (2,2-diklorovinil fosfat) gibi organoklorlu pestisitlerin insan sağlığı üzerindeki olası kanserojen etkilerini belirtmiştir. Bunun üzerine DDVP ve buna benzer organoklorlu pestisitlerin insan sağlığına ve çevreye olan zararlı etkileri göz önünde bulundurulmuş ve doğadaki kalıcı etkilerinden dolayı kullanımı birçok ülkede yasaklanmıştır.

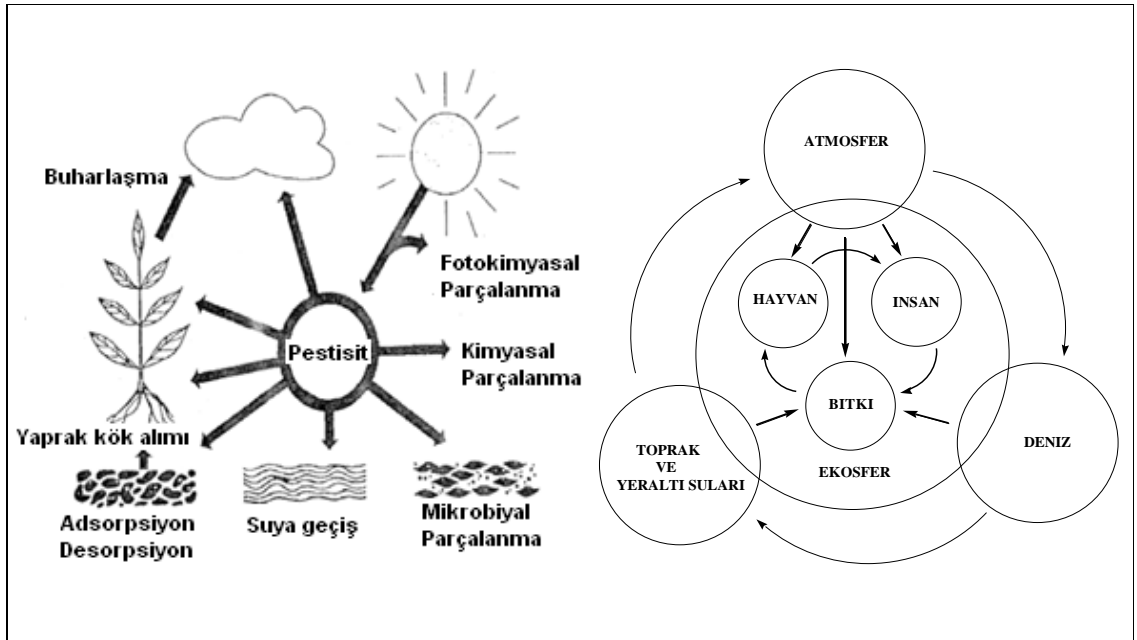
Çinde yüksek toksik etkilerinden dolayı 9 Ocak 2008 tarihinde yasaklanan ve yıllık üretim hacmi 100 bin ton olan bu beş pestisitten; methamidophos, paratyon, methyl parathion, monocrotophos ve fosfoamidonun üretim miktarı Çin ticari pazarında satışı yapılan toplam pestisit miktarının sadece %27.8'ini oluşturmaktadır [67].

Organoklorlu pestisitlerin kullanımdan kaldırılması ve bunların yerini organofosforlu pestisitlerin alması, kullanımlarının yaygınlaşmasını sağlamış ve günümüzde de en çok kullanılan pestisit grubu arasında yer almıştır. Günümüzde kayıt altında olan ve halen kullanılmakta olan, kırktan fazla riskli organofosforlu pestisidin solunum ve sinir sistemi üzerindeki toksik etkisi bilinmektedir. Organofosforlu pestisitler; tarımda, evlerde, bahçelerde ve veteriner uygulamalarında kullanılır.

Çevre Koruma Örgütünün (EPA) tüm verilerine göre insan vücuduna alınan organofosforlu pestisitlerin sinir sisteminde görevli asetilkolinesteraz enziminin (AChE) sıkça raslanan yıkım mekanizmasına ve benzer semptomlara sebep olduğu belirtilmiştir [88]. Çünkü bu yıkım mekanizması ister aynı organofosforlu pestiside farklı yollarla maruz kalma veya farklı organofosforlu pestiside farklı yollarla maruz kalma şeklinde olsun yine de benzer toksik etkiye ve kimyasal katılmaya neden oldukları görülmüştür. Bu pestisitlerin yaygın toksik etkileri göz önüne alındığında ve kullanımlarının devam etmesinden dolayı olumsuz etkilerini minimum değerlere indirmek için; fizikokimyasal özelliklerini belirlemek, onları sınıflandırmak ve canlı vücudu tarafından absorbe edildikten sonra hangi değişikliklere uğradıklarını bilmek son derece önemlidir.

Birçok organofosforlu pestisidin sudaki çözünürlüğü düşük olup, yağ-su partiyon katsayıları (K_{ow}) yüksektir. Organofosforlu pestisitler (OPs) güneş ışığı, hava ve toprak ile etkileştiklerinde hidrolize uğrayıp hızlıca bozunurlar ve bozunma sonucu geriye az miktarda kalıntı bırakırlar. Bu özelliklerinden dolayı organofosforlu pestisitlerin kullanımı dünyada daha tercih edilir olmuş ve geniş bir alanda yaygın olarak kullandıkları için organoklorlu pestisitlerin yerini almışlardır [89], [90].

Pestisitlerin uygulama sonrasında ekosistemdeki çevrimleri Şekil 2.3'te özetlenmektedir [91], [92], [93].

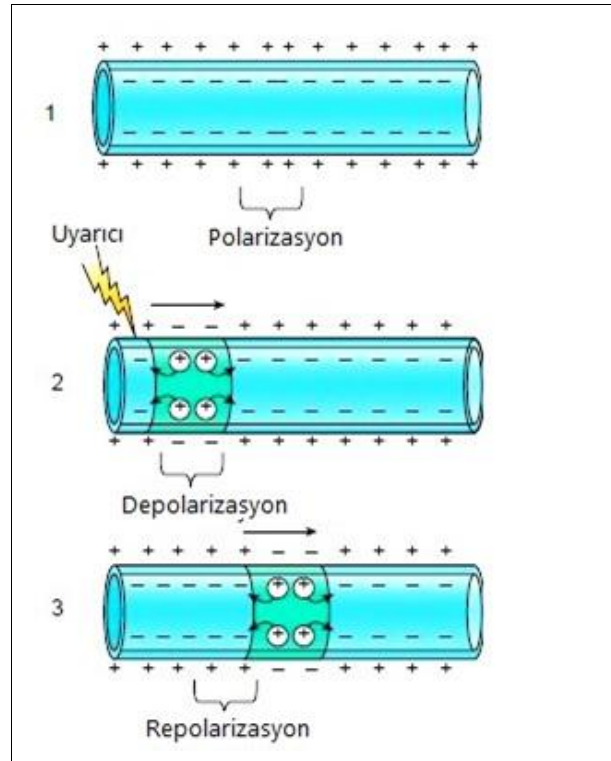


Şekil 2.3 Pestisitlerin toprak, bitki, su ve atmosfer sistemindeki çevrimi.

Kullanımları önemli ölçüde artan pestisitler; yüzey suları, bitkiler, gıda ürünleri, kaynak suları ve insan sağlığı için önemli riskler oluşturmaktadırlar.

Pestisitlerin böcekleri öldürme mekanizması, böcek sinir sistemini bloke ederek zehirlenmek suretiyle olur. Sinir sisteminin başlıca bileşeni nöron adı verilen sinir hücresidir. Sinir impulsunun (ileti) taşınması iki aşamada gerçekleşir. Bu aşamalardan ilki nöron içinde taşımadır. İkinci aşama ise, nöronlar arasında taşımadır ve bu taşıma kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla yürür.

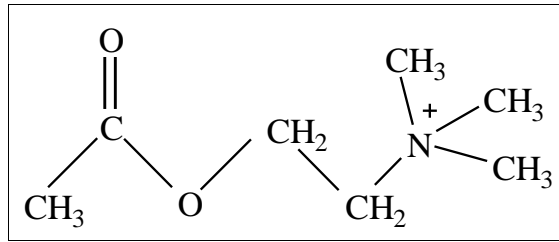
İmpuls üretiminin olmadığı durumlarda nöron hücresinin içinde az derişimde Na^+ iyonu vardır. Sinir hücresi içindeki sodyum iyonu miktarı, sinir hücresi dışındaki sodyum iyonu miktarından az olduğu durumlarda hücre içi negatif (-), yüklü gibidir. Bu duruma hücrenin polarize durumu denir. Nörona bir uyarı olduğunda, nöron içindeki yük dağılımı bozulur ve hücre depolarize olur. Depolarizasyon durumunda hücrenin dışı artık negatif yüklü olur. Depolarizasyondan sonra hücre, 1-2 milisaniye içinde yeniden polarize duruma döner. Bu olaya repolarizasyon denir. Sinir iletiminde hücre içi taşıma bu şekilde olup, polarizasyon-depolarizasyon-repolarizasyon durumları Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Hücreiçi impuls iletimi

Sinir hücresinde bir uyarı sonrası nöronun yük dağılımının bozulup polarize olması durumunda polaritedeki değişikliğe bağlı olarak, bir elektrik dalgası oluşur. Bu elektrik dalgası mesajı nöronun başından aynı nöronun kuyruğuna doğru taşır [94].

Daha sonraki aşamada impuls, birinci nöronun kuyruğundan ikinci bir nöronun baş kısmına taşınır ve bu olay diğer tüm sinir hücrelerinde aynı şekilde gerçekleşir. Bu iletim işlemi asetilkolin (ACh) gibi bir kimyasal madde aracılığı ile yapılır. Daha sonra asetilkolinesteraz (AChE) adlı enzim, asetilkolini hidroliz ederek yıkıma uğratar. Asetilkolin molekülünün kimyasal yapısı Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



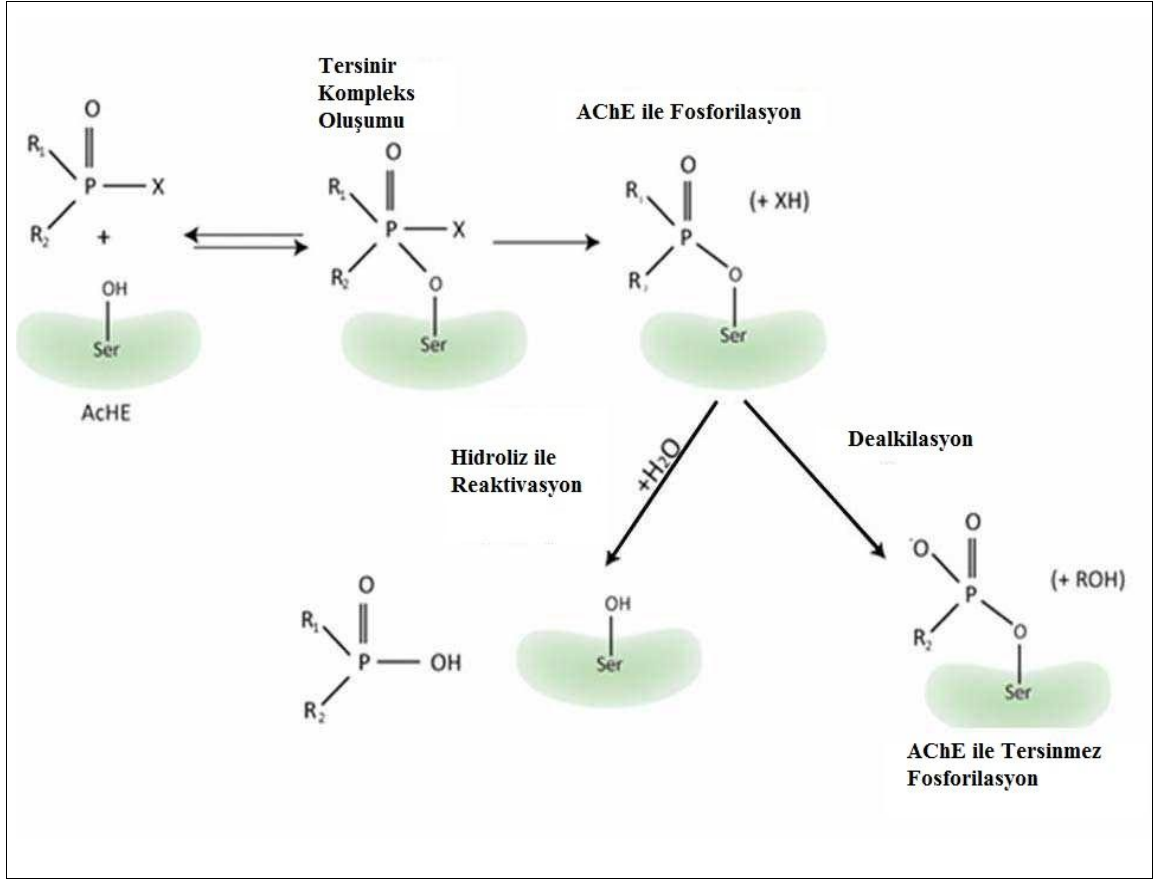
Şekil 2.5 Asetilkolin (ACh)

Organofosforlu pestisitlerin (OPs), sinir sisteminde görevli olan AChE enzimi üzerinde güçlü bir inhibitör etkisi vardır. OPs pestisitleri enzimin çalışma mekanizmasını bloke etmektedirler. AChE enzimi, nöronlar arasında sinirsel iletimde iletici olarak görev yapan ACh molekülünün konsantrasyonunu ayarlamaktan sorumludur.

Organofosforlu pestisitler, temelde sinir uçlarındaki AChE enziminin inaktive tepkimesine neden olup böcekleri ve memelileri zehirlemektedir. Sonuç olarak AChE enzimi yeterince aktif olmaz böylece hedef organın sinir uçlarına aşırı miktarda ACh geçişi olur. AChE, merkezi sinir sistemi içerisinde sinirsel implusun sinir uçlarından iskelet ve kas hücrelerine, hormonal hücrelere, sorunsuzca iletilmesini kontrol eden kritik bir enzimdir. Zehirlenmenin meydana gelebilmesi için bazı önemli dokuların bir kısmında enzim miktarının büyük ölçüde inaktif olması gerekir. AChE enziminin inaktif olması halinde ise sinirlerin birleşme yerleri ile kas-iskelet ve hormonal hücrelerde yüksek konsantrasyonda ACh birikimi, kasılma nöbetleri veya felce yol açabileceği gibi akciğerlerde bronş salgısının artmasına bağlı olarak nefes alamamak zehirlenmenin neden olduğu belirtiler olup, en sonunda ölüm gerçekleşir [95].

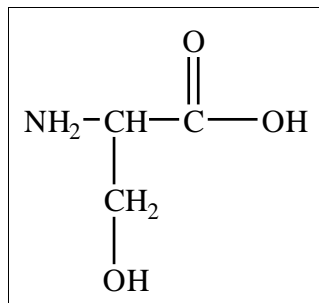
Organofosforlu pestisitler AChE enziminin aktif bölgesiyle kovalent bağ oluşturmak üzere kompleks bir yapı oluştururlar. Daha sonra fosfor atomuna bağlı olan X grubu

fosforilasyon tepkimesi sonucu ayrılır. Bundan sonra ise, olası iki mekanizma üzerinden tepkime devam eder. Bu reaksiyon aşağıda Şekil 2.6’da gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Organofosforlu pestisitlerin AChE enziminin aktif bölgesine bağlanması [102].

Organofosforlu pestisitlerin AChE ile kovalent bağ oluşturmak üzere kompleks bir yapı oluşturması enzimin aktif bölgesiyle ilgilidir. Enzimdeki bu aktif bölge, enzimin yapısında bulunan serin (Ser) aminoasidindeki hidroksil (-OH) grubudur (Şekil 2.7) [96], [97], [98], [99].



Şekil 2.7 Serin (Ser) aminoasidi.

Hidroliz tepkimesi ile organofosforlu pestisidin AChE enziminin aktif bölgesinden ayrılması hem çok zor hem de oldukça yavaştır. Buna rağmen dealkilasyon tepkimesi hızlı ve tersinmezdir. Organofosforlu pestisitlerin AChE' in aktif bölgesine bağlanması sonucu oluşan kompleksin, fosforilasyona daha sonra dealkilasyona uğraması sonucu enzim işlevini yitirmesi hem daha olası hem de hızlıdır. Sonuç olarak enzim bloke olup işlevini yitirmiş olur [100], [101].

Organofosforlu pestisitlerin AChE üzerindeki bu toksik etkisinden dolayı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) pestisitlerin katı ya da sıvı olmalarına ve toksisite düzeyine göre bir sınıflandırma yapmıştır. Sınıflandırmada Ia kalıcılığı fazla olan çok zehirli pestisitleri, Ib orta kalıcılıkta zehirli pestisitleri, III ise kalıcılığı az olan zehir gücü düşük olan pestisitleri temsil eder. Çizelge 2.1 fareler için akut oral ve dermal toksisitelerine yönelik hazırlanmış bir sınıflandırmadır. Akut toksisitenin ölçüsü LD₅₀ değeridir. Bu değer canlı popülasyonunda %50 oranında ölüm oluşturan doz olarak tanımlanır. Düşük LD₅₀ değeri o pestiside ait toksisitenin yüksek olduğu anlamına gelir [103].

Çizelge 2.1 Pestisitlerin WHO verilerine göre toksisite sınıflandırması.

Sınıf	Farelerde LD ₅₀ (mg/kg vucut ağırlığı)				
	Tokside	Oral		Dermal	
		Katı*	Sıvı*	Katı*	Sıvı*
Ia	Çok toksik	5 ya da daha az	20 ya da daha az	10 ya da daha az	40 ya da daha az
Ib	Toksik	5-50	20-200	10-100	40-400
II	Orta toksik	50-500	200-2000	100-1000	40-4000
III	Az toksik	500'den daha yüksek	2000'den daha yüksek	1000'den daha yüksek	4000'den daha yüksek

* “Katı” ve “sıvı” kavramları etken maddenin fiziksel halini belirler [103].

Pestisitler, insektisit, herbisit, fungusit, rodentisit olarak özellikle tarımda çok fazla kullanılmaktadırlar. Akut pestisit zehirlenmeleri, hastalık ve ölüm oranı olarak dünya çapında önemli bir yere sahiptir. Dünyada her yıl tahmin edilen 3 milyon akut pestisit zehirlenmesi yaşanmakta ve bu zehirlenmelerin 220 bini ölümle sonuçlanmaktadır. Ölümle sonuçlananların %95'i gelişmekte olan ülkelerde meydana gelmektedir. Gelişmekte olan ülkelerdeki ölümlerin çoğu tarımsal faaliyette bulunan kişilerde görülmektedir. Ayrıca intihar olaylarında da pestisitler kullanılmaktadır. İntihar

olaylarında en çok kullanılan herbisit paraquatdır. İngiltere'deki ölümlerin 1/3'i bu pestisit ile intiharlar sonucu meydana gelmektedir [104].

Bunlardan başka insanlar farklı şekillerde de pestisitlere maruz kalmaktadırlar. Bu maruziyet yollarının başlıcaları; solunum yoluyla olan zehirlenmeler, püskürtme sırasında hedef dışı saçılma sonucunda maruz kalmalar ve hatalı uygulama sonucu pestisit kalıntısı içeren gıdaların tüketilmesidir. [105].

Bazı organofosforlu pestisitlere bir kez dahi maruz kalmaya bağlı olarak 10-20 gün sonra etkisi görülmeye başlanan OPIDP (polinöropati) hastalığı, zehirlenme şekline ve organofosforlu pestisidin türüne bağlı olarak ortaya çıkar ve hastanelerde tedavi edilir [106]. OPIDP (polinöropati), vücuttaki sinirlerin işlevlerini kaybetmesine neden olan bir hastalıktır. Vücuttaki her organ, beyin ve omurilikten uyarılar alarak normal işlevlerini sürdürür. Bu uyarılar beyin ve omurilikten çıkan sinirler tarafından sağlanmaktadır. Sinirlerin görevi, gelen elektriksel uyarıları hedefine ulaştıracak kimyasal ve elektriksel değişimleri sağlamaktır. Sinirler, işlevini oldukça karmaşık biyokimyasal reaksiyonlar sayesinde yerine getirmektedir. Bu karmaşık reaksiyonları engelleyebilecek organofosforlu pestisitler gibi kimyasallar, yapısal değişikliklere neden olup uyarıların hedefine ulaşmasını engellemektedir. Çizelge 2.2'de yıllara göre değişik ülkelerde bazı organofosforlu pestisitlere maruz kalmaya bağlı olarak zehirlenme vakaları gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Organofosforlu pestisitlere maruz kalmaya bağlı olarak görülen OPIDP (polinöropati) zehirlenmesi [106], [107], [108].

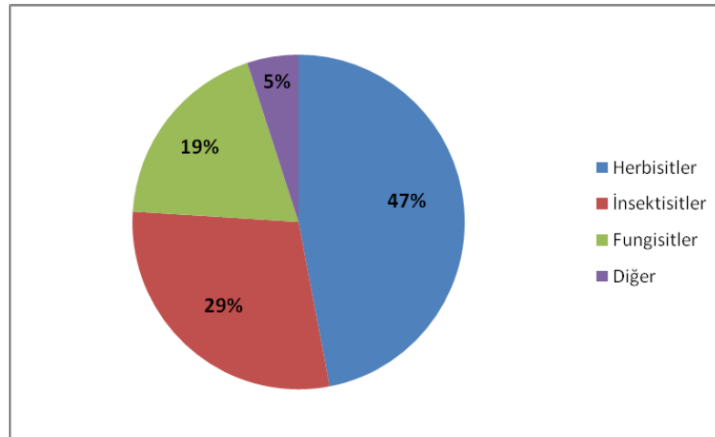
Organofosforlu Pestisit	Vaka Sayısı	Ülke	Yıl
Chlorpyrifos	2	İtalya, Hindistan	1986
Dichlorvos	5	Romanya, Türkiye, Brezilya, Kore,Hindistan	1980, 2002-2006
Ethyl parathion	1	Almanya	1993
Fenthion	3	ABD	1985
Isofenphos	1	İsrail	1987
Isofenphos / phoxim	1	İtalya	1995
Leptophos	80	ABD	1974
Malathion	2	Japonya, Türkiye	1991, 2009
Merphos	1	ABD	1977

Çizelge 2.2 (devamı)

Methamidophos	> 45	İtalya, Çin, Türkiye, ABD	1981, 1998
Mevinphos	1	Sırbistan	2010
Mipafox	3	İngiltere	1952
Omethoate	1	Fransa	1972
Mevinphos	1	Çin	2002
Trichlorfon	22	Romanya, İran, Japonya, Macaristan	1983-1986
Trichloronat	1	Polonya	1975

2.4 Türkiye ve Dünyada Pestisit Kullanımı

Dünya üzerindeki ülkelerin gelişmişlik düzeyleri, sahip oldukları tarımsal alanların verimliliği, iklim şartları, yetiştirilen tarımsal ürünün cinsi ve nüfusa bağlı olarak gıda ihtiyacını karşılamak üzere tarımda ürün kayıplarını azaltmak ve zararlılar ile mücadelede pestisitlerin kullanımı yaygın olup en çok kullanılan pestisitlerin ortalama kullanım yüzdeleri etki ettikleri canlı grubuna bağlı olarak Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8 Pestisitlerin dünyada tarım ilacı olarak ortalama kullanım yüzdeleri [80].

Türkiye’de 2008 yılı sonu itibariyle 4100 adet ruhsatlı bitki koruma ürünü bulunmaktadır. Ülkemizde ruhsatlı etkili pestisit sayısı ise 418 adettir. Ancak AB mevzuatı uyum çalışmaları kapsamında olumsuz özellikleri nedeniyle, 01.01.2009 tarihi itibariyle 75 adet, 31.08.2009 tarihi itibariyle de 49 adet pestisit in imalatı ve ithalatı durdurulmuştur [109].

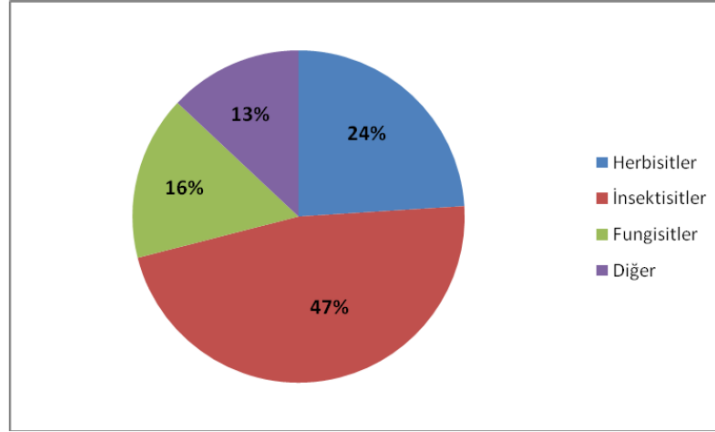
Çeşitli ülkelerin hektar başına kg olarak pestisit tüketimleri Çizelge 2.3'te görülmektedir. Ülkemizdeki pestisit tüketimi, AB ülkeleri ile kıyaslandığında AB ülkelerinin çok gerisinde olduğumuz görülmektedir. Hollanda ve Yunanistan AB'nin en yoğun, Belçika ve Finlandiya ise en az pestisit tüketen ülkelerdir [110].

Çizelge 2.3 Bazı AB ülkelerinde birim alanda tüketilen ortalama pestisit miktarları. [110].

Ülkeler	Pestisit Tüketimi (kg/hektar)
Hollanda	13,8
Yunanistan	13,5
İtalya	9,3
İrlanda	8
İngiltere	6,4
Portekiz	6
Fransa	5,6
İsveç	4,4
Lüksemburg	4,4
Avusturya	4
Almanya	2,6
İspanya	2,3
Danimarka	1,7
Belçika	1,2
Finlandiya	1,2

Türkiye'de tarım ilacı olarak pestisit tüketimi, 1979'a göre 2002 yılında yaklaşık %45'lik bir artış göstermiştir. Bu artışa karşın ülkemizde pestisit tüketimi gelişmiş ülkelere göre oldukça düşüktür. Ancak, yoğun tarım yapılan Akdeniz, Ege gibi bölgelerin tüketimi Türkiye ortalamasının çok üzerindedir [111].

Türkiye'nin pestisit tüketimi yıllara göre değişmekte ve hektara 400 ile 700 g arasında uygulanmaktadır. Kullanılan pestisidin türüne bağlı olarak ortalama yüzdeleri ise Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Türkiyede pestisitlerin türüne göre ortalama kullanım yüzdeleri [85].

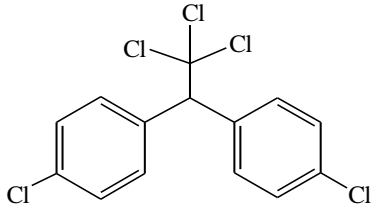
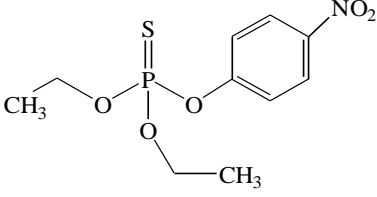
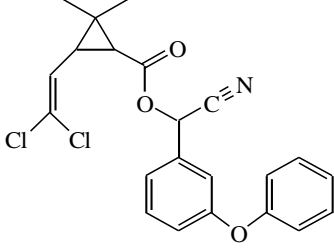
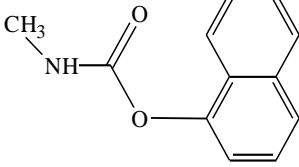
2.5 Pestisitlerin Sınıflandırılması

Kimyasal açıdan çok büyük farklılıklar gösteren pestisitler değişik kullanım alanları göz önüne alındığında etki ettikleri canlı türlerine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar:

- İnsektisitler: Böcekleri öldürenler
- Rodendisitler: Kemiricileri öldürenler
- Fungisitler: Mantarları öldürenler
- Bakterisitler: Bakterileri öldürenler
- Mitisitler: Keneleri öldürenler
- Larvasitler: Larvaları öldürenler
- Nematositler: Solucanları öldürenler
- Akarisitler: Örümcekleri öldürenler
- Mollusitler: Salyangozları öldürenler
- Herbisitler: Yabancı otları öldürenler

Bitki içinde hareket kabiliyetlerine bağlı olarak pestisitler ; sistemik (tüm yapıya etkiyen) ve nonsistemik (tüm yapıya etkimeyen) olarak ayrılabilirler. Nonsistemik pestisitler, bitki üzerinde uygulandıkları yerde kalırlar. Bir böcek bitkide yalnızca pestisit uygulandığı yeri yerse ölür. DDT (p,p-diklorodifeniltri-kloroetan) nonsistemik organoklorlu pestisitlerin bir örneğidir. Sistemik pestisitler ise bitki içinde hızlıca geç ederler. Bu pestisitler; böcekleri, işlem sırasında uygulanmadığı yeri yemesiyle de öldürürler. Organofosforlu demeton bir sistemik pestisit örneğidir.

Sentetik pestisitler genel olarak dört grup altında toplanabilir. Bunlar; organoklorlular, organofosforlular, karbamatlar ve piretroidlerdir. Bu gruplara ait örnek bazı pestisitlerin yapıları Şekil 2.10’da gösterilmiştir.

Organoklorlu	Organofosforlu
 <p>DDT</p>	 <p>Parathion</p>
Piretroid	Karbamat
 <p>Cypermethrin</p>	 <p>Carbaryl</p>

Şekil 2.10 Pestisitlerin sınıflandırması

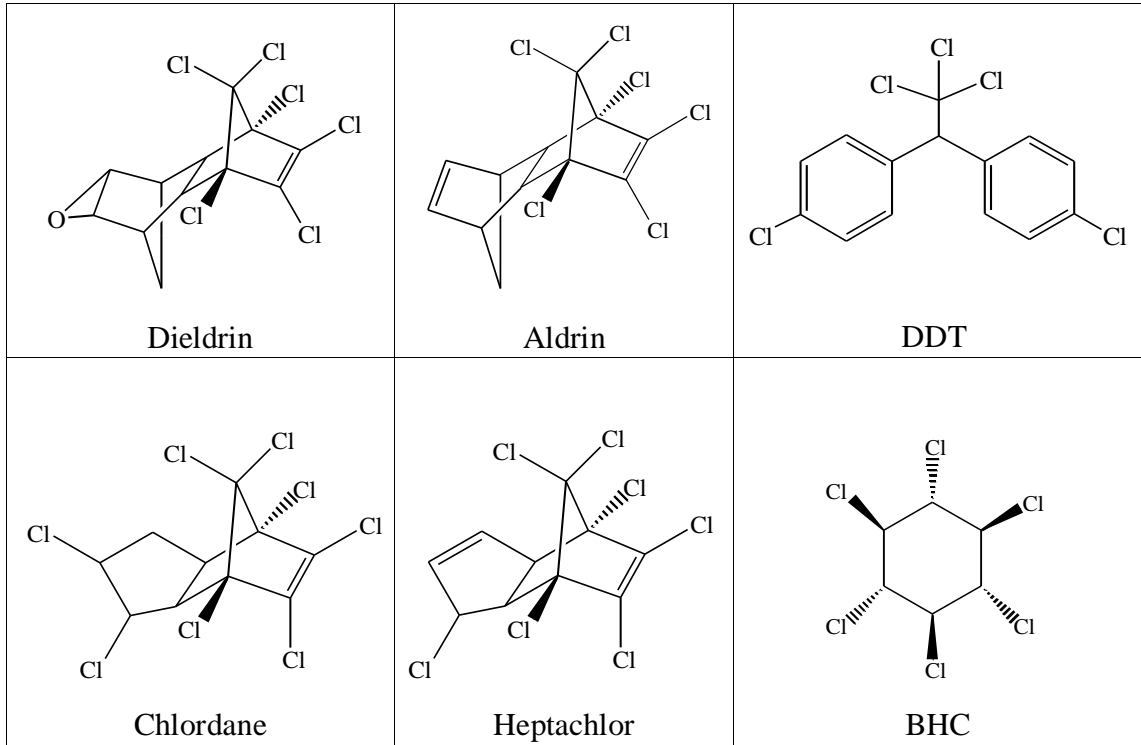
2.5.1 Organoklorlu Pestisitler

Pestisit kullanımının çevrede oluşturabileceği risklerle ilgili ilk endişeler ve araştırmalar sentetik pestisitlerin keşfiyle beraber 1940’lı yıllarda başlamıştır. Örneğin, Cottam ve Higgins 1946 yılında DDT’nin balıklara ve yaban hayatına olan doğrudan ve dolaylı etkisini çalışmıştır. Ancak, pestisit kullanımının çevrede oluşturduğu riskleri ilk kez 1962 yılında yayınlanan “Sessiz Bahar (Silent Spring)” adlı yapıtında ele alan Amerikalı yazar Rachel Carson kamuoyunda geniş bir ilgi uyandırmıştır [112].

Daha sonraları yapılan araştırmalar sonucunda fizikokimyasal özellikleri nedeniyle kalıcı özelliğe sahip organoklorlu pestisitlerin, çok sayıda kuş ve balık ölümlerine neden olduğu, besin zincirinin en sonunda bulunan insanoğluna da yoğunlaşmış olarak ulaştığı anlaşılmıştır. Sonraki yıllarda ise organoklorlu pestisitlerin kullanımlarına bazı

ülkelerde kısıtlamalar getirilmiş ve bazı ülkelerde kullanımları tamamen yasaklanmıştır. Ülkemizde ise Dieldrin 1971, Aldrin, Chlordane ve Heptachlor, 1979 yılında tamamen yasaklanmış, DDT ve BHC'nin kullanımına 1978 yılında kısıtlama getirilmiş ve 1985 yılında ise tamamen yasaklanmıştır [113].

Ülkemizde kullanımları yasaklanan organoklorlu pestisitler Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Ülkemizde kullanımları yasaklanan organoklorlu pestisitler.

Organoklorlu hidrokarbon pestisitleri bitki korunmasında kullanılan ilk türdür. Bu pestisit grubu çok zehirli değildir. Yapısal olarak çok kararlıdır. Kararlı yapıya sahip olmaları hem avantaj hem de dezavantaj oluşturmaktadır. Avantajlarından biri, bu pestisit türünün kararlı yapıda olması nedeni ile doğada uzun süre biyolojik aktivitesini gösterebilmesidir. Böylece bu tür pestisidin ikinci kez uygulanma aralığı oldukça uzundur. Dezavantajlarından biri ise, bu pestisitlerin doğada birikip, hedef organizmalar dışında hedef olmayan organizmaları da etkilemesidir. Kalıcı özelliklerinden ötürü; DDT (p,p'-diklorodifeniltrikloroetan), aldrin ve dieldrinin de dahil olduğu bir çok organoklorlu hidrokarbonun kullanımı yasaklanmıştır. Bu pestisitlere; BHC, DDT, dieldrin, aldrin, endrin, chlordane, endosulfan, mireks, izobenzen, heptachlor, metoksiklor, pentachlorfenol örnek olarak verilebilir [62].

2.5.2 Organofosforlu Pestisitler

Organofosforlu pestisitler çabuk bozdukları için doğadaki kalıcılıkları azdır. Bu pestisitler, hızlıca parçalanırlar dolayısıyla doğada uzun dönemli zarara sebep olmazlar. Fakat bu bileşikler oldukça zehirlidirler. Hedef olmayan böcekleri de öldürmelerinin yanı sıra, bu pestisitler insanlara ve doğal yaşama da zarar verir. Ayrıca kararlı bir yapıya sahip olmadıkları için sık aralıklarla uygulanırlar. Bundan dolayı ekonomikte değildirlir. Çizelge 2.4'te organofosforlu pestisitlerin kimyasal yapıları ve bazı örnekleri verilmiştir.

Çizelge 2.4 Organofosforlu pestisitlerin kimyasal yapılarına göre türleri [114].

Fosfor Grubunun Türü	Kimyasal Yapı	Örnek Pestisitler
Fosfat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{X} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	Chlorfenvinphos, crotoxyphos, dichlorvos, dicrotophos, heptenphos, mevinphos, monocrotophos, naled, phosphamidon, TEPP, tetrachlorvinphos, triazophos
O-alkil fosforotiyoat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{S}-\text{X} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{X} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	Amiton, demeton-S-methyl, omethoate, oxydemetonmethyl, phoxim, vamidothion Diazinon, dichlofenthion, fenchlorphos, fenitrothion, fenthion, parathion, parathion-methyl, pyrazophos, pyrimiphos-methyl, sulfotep, temephos
Fosforoditiyoat	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{S}-\text{X} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	Amiton, azinophos-ethyl, azinophosmethyl, dimethoate, dioxathion, disulfoton, ethion, formothion, malathion, mecarbam, menazon, methidathion, morphothion, phenthoat, phorate, phosalone, phosmet, prothoate, thiometon.

Çizelge 2.4 (devamı)

S-alkil fosforotiyoat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{P}-\text{O}-\text{X} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	Profenofos, trifenofos
S-alkil fosforoditiyoat	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{P}-\text{O}-\text{X} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	Prothiofos, sulprofos
Fosforoamidat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{NR}_2 \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	Cruformate, fenamipfos, fosthietan
Fosforotriamidat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NR}_2-\text{P}-\text{N} \\ \\ \text{NR}_2 \end{array}$	Triamipfos
Fosforotiyoamidat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{NR}_2 \\ \\ \text{S}-\text{R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{NR}_2 \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	Methamidophos, Isufenfos
Fosfonat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{X} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Butonate, trichlorfon

Çizelge 2.4 (devamı)

<p>Fosfonotiyoat</p>	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{X} \\ \\ \text{R} \end{array} $	<p>EPN, trichlornat, leptophos, cyanofenphos</p>
-----------------------------	--	--

Organofosforlu pestisitler fosforik asidin organik esterleri olup sıkça kullanılan böcek öldürücüler ve akarisitler olarak bilinirler. Bu pestisitlerin geniş alandaki toksisitesi memeli canlıların merkezi sinir sistemi üzerinde etkili olup asetilkolinesteraz enzimi (AChE) üzerinde inhibitör etkiye sahiptir. Oda sıcaklığında genellikle sıvı halde olan organofosforlu pestisitler buhar fazıyla denge halinde kaldıklarında deri, solunum sistemi epitelleri ve göz korneası tarafından kolayca absorblanır [115].

Bu pestisit grubu, sinirsel iletimde görevli madde olan asetilkolinin (ACh) çalışma mekanizmasını düzenleyen enzimi inhibe ederek sinir sistemini olumsuz etkiler. Birçok organofosforlu pestisit, insektisit kapsamındadır. Bu pestisitlerin böcekler ve insanlar üzerindeki etkileri 19. yüzyılın başlarında keşfedilmiştir hatta II. Dünya Savaşı'nda düşman askerlerinin sinir sistemine zarar vermek amacıyla kullanılmıştır.

Organofosforlu pestisitler asetilkolinesteraz enzimi (AChE) ile kompleks oluşturduğunda kimyasal inhibisyon meydana gelir böylece ACh molekülünün, AChE enzimi tarafından hidrolizi gerçekleşemez. Organofosforlu pestisitlere maruz kalma, felç olmaya hatta ölüme bile sebep olabilir. Maruz kalma sonucu ortaya çıkan semptomların çeşitliliği pestisidin spesifik özelliği ve bulaşma yolları gibi faktörlere bağlıdır [116].

Organofosforlu pestisitler davranışsal ve psikolojik değişikliklere de neden olurlar. Bunlar; sinirlilik, gerginlik, bitkinlik, uyuyamama, hafıza kaybı, karar verme bozukluğu, konuşurken heceleri karıştırma, depresyon gibi tehlikeli durumlardır.

Son zamanlarda organofosforlu pestisitlerin belirli bazı özelliklerinden dolayı toksik oldukları anlaşılmıştır. Bu özellikleri; su ve yağdaki çözünürlükleri, uygun boyutları ve elektriksel yükleri ile moleküler geometrileri içermektedir. Ayrıca pestisidin kararlı bir ayrılan gruba sahip olması gerekir, böylece pestisit bozunmadan enzimin uygun bölgesine ulaşmış ve kompleks oluşturmuş olur [117].

2.5.2 Karbamatlı Pestisitler

Karbamat türü pestisitler toksisitelerine göre organoklorlu pestisitler ve organofosforlu pestisitlerle kıyaslandığında ikisinin arasında kalır. Karbamatlı pestisitler organofosforulardan daha az zehirli ve organoklorlu pestisitlerden daha az kalıcıdır. Bu maddelere aminokarb, propoksur, karbaril, aldikarb, dioksakarb örnek olarak verilebilir.

2.5.3 Piretroid Pestisitler

Piretroid pestisitler düşük toksisitelerinden dolayı 1980'li yıllarda dünya genelinde %30 oranında kullanılmaya başlanmıştır. Krizantem (kasımpatı) bitkisinde doğal olarak bulunan piretrin maddesinin sentetik olarak üretilen türevleridir. Tabiatta daha stabil olmaları için modifiye edilmişlerdir. Bazı sentetik piretroidler sinir sistemi açısından zararlıdır. Örnek olarak; deltametrin ve cypermethrin verilebilir.

HESAPSAL YÖNTEMLER

3.1 Giriş

Kimya denilince genelde akıllara, laboratuvar ve deneysel çalışmalar gelmektedir. Genelde herkes kimyayı deneysel bir bilim dalı olarak düşünmektedir. Oysa artık ‘HesapsalKimya’ da kimyanın önemli bir alanıdır. Hesapsal kimya, kimyanın hızla büyüyen alanlarından biridir. Bilgisayar teknolojisinin gelişmesine paralel olarak bu alanda yapılan çalışmalar da gün geçtikçe gelişmekte ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmektedir. Hesapsal kimya alanı uygulamaları açısından çok dikkat çekicidir. Hesapsal kimya ile bugüne kadar hiç sentezlenmemiş yada normal şartlar altında bulunması imkansız bileşikler için bile moleküler özellikler hesaplanabilmektedir. Normal şartlar altında bulunamayacak bir molekülün incelenebilmesi ve hiç kimyasal kullanılmaksızın yeni bilgilere temel oluşturacak verilerin bilgisayar ortamında elde edilebilir olması, bu alanın dikkat çekici olmasını sağlamıştır. Bu alana duyulan ilgi sonucunda da kimyanın hızla büyüyen bir alanı haline gelmiştir. Hesapsal kimya ile tüm kimyasal yapılar (temel düzeyde yada geçiş konumları) ve reaksiyonlar moleküler düzeyde incelenebilmekte, moleküler özelliklerin tümü hesaplanabilmektedir.

Moleküllerin özelliklerini hesaplamada Moleküler Mekanik veya Elektronik Yapı Yöntemleri (Kuantum Mekanik) yöntemler kullanılmaktadır. Elektronik yapı yöntemleride;

- Yarı ampirik
- Ab-initio
- Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

olmak üzere üçe ayrılır.

3.2 Moleküler Mekanik Yöntemleri

Moleküler mekanik yöntemler klasik fizik yasalarını kullanarak atom ve moleküllerin yapısını ve özelliklerini belirlemeyi amaçlar. Moleküler mekanik (MM) yöntemler optimum geometriyi, moleküler enerjileri, titreşim spektrumları ve temel hale ait oluşum entalpilerini belirlemede oldukça hızlıdır. Bu nedenle, DNA ve enzim gibi protein yapılı biyolojik büyük molekülleri ve farmakolojik maddelerin özelliklerini belirlemede kullanılır. Moleküler mekanik yöntemler klasik fizik yasalarını kullanarak atom ve moleküllerin yapısını ve özelliklerini belirlemeyi amaçlar. Bu yöntemleri içeren MM3, HyperChem, Quanta, Sybyl ve Alchemy programları günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Her yöntem belirli bir kuvvet alanı ile karakterize edilir. Bir kuvvet alanının özellikleri aşağıdaki gibi tanımlanır:

- Bir molekülün potansiyel enerjisinin atomların pozisyonlarına bağlı olarak nasıl değiştiğini gösteren bir seri denklem kullanır,
- Atomun yapısal parametrelerini ve enerji bileşenlerini belirleyen, kuvvet sabiti parametre setleri tanımlar,
- Atom tipleri kimyasal çevresine bağlı olarak, bir elementin değişik özelliklerini ve davranışlarını belirler. Örneğin karbonil grubundaki karbon atomu, üç hidrojene bağlı olan metil grubundaki karbon atomuna göre farklı biçimde tanımlanır. Atom tipi, atomun yapmış olduğu hibritleşme türüne, elektriksel yüküne ve bağlı olduğu diğer atomlara göre değişmektedir.

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

- Her kuvvet alanı bağlı olduğu parametrelerine göre sadece sınırlı sayıda molekül grubu için doğru sonuçlar vermektedir. Tüm moleküler sistemler için doğru sonuçlar verebilecek belirli bir kuvvet alanı yoktur.
- Elektronların hesaba katılmaması elektronik etkilerin üstün olduğu kimyasal olayları açıklamakta yetersiz kaldığını gösterir. Örneğin moleküler mekanik yöntemler bağ

oluşumu ve bağ kırılması gibi prosesleri içeren olayları tanımlayamaz. Bu yüzden elektronik yapıdan kaynaklanan moleküler özellikler moleküler mekanik hesaplamalarla belirlenemez [118].

Moleküler mekanik, bir molekülü tüm atomların aralarındaki etkileşimleri içeren kuvvetlerin bulunduğu bir atomlar topluluğu olarak düşünmektir. Bu kuvvetler moleküldeki her yapısal özelliğin değişimi ile ilgili olan basit fonksiyonlarla tanımlanır. Genelde her bağ gerilmesi, bağ bükülmesi, dihedral açı ve bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler için ayrı fonksiyonlar kullanılır. Bu fonksiyonların tümü belirli bir molekül için kuvvet alanını tanımlar. Sterik enerji de kuvvet alanına bağlı olarak tanımlanır. Bu enerjinin fiziksel bir anlamı yoktur. Fakat belirli bir moleküler konformasyonun tüm bağ uzunluklarının, bağ açılarının ideal değerlerinde olduğu ve ideal bir geometriden saptığındaki enerji değişimlerini simgeler. Moleküldeki atomların hareketlerinin enerjisi,

$$E = E_{\text{ger}} + E_{\theta} + E_{\text{vw}} + E_{\text{es}} + E_{\text{LJ}} \quad (3.1)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Bu eşitlikte, E_{ger} bağların esneyip gerilmesinden, E_{θ} bağların bükülmesi ile değişen bağ açısından, E_{vw} Van der Waals etkileşimlerinden, E_{es} atom çiftleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerden, E_{LJ} ise Lennard-Jones etkileşimlerinden kaynaklanan enerjileri göstermektedir.

3.3 Elektronik Yapı Yöntemleri

3.3.1 Giriş

Elektronik yapı yöntemleri klasik fizikten çok kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemede kullanılır. Böylece moleküle ait enerji ve diğer parametreler Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilir.

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi,

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

dır. Bu eşitlikte H , Hamilton operatörü, E , sistemin toplam enerjisi, ψ , dalga fonksiyonudur.

Elektronik yapı yöntemlerinin temel esası, moleküler orbitallerin atomik orbitallerin lineer toplamı olarak ifade edilmesi ve çeşitli seküler determinantların kullanılmasıdır. Bu determinantlardan elde edilen birçok integraller çözülerek dalga fonksiyonu belirlenir.

H_2^+ gibi sadece üç parçacıktan oluşan bir molekül için bile hesap yapılması ve belli sonuçlar elde edilmesi analitik anlamda oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılarak çözüm yoluna gidilir. Tüm bu yaklaşımlarda elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Böylece bu büyüklüklere dayalı molekülün fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilmiş olur [119].

Hesaplamalar aşağıda belirtilen sıralamayla gerçekleşir:

- Sistemin Hamilton operatörü yazılarak Schrödinger denklemi kurulur.
- Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon belirlenir ve bu fonksiyona ait değişken parametreler bulunur.

Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi yazılır ve bu eşitliğin minimum değeri hesaplanır.

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte, H, Hamilton operatörü, ψ , moleküler dalga fonksiyonu, ψ^* , dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksidir [120].

3.3.2 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinde, sistemlerin konumları dalga fonksiyonları ile gösterilir. Dalga fonksiyonu sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı olan iki fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bunun sonucunda Schrödinger denklemi iki ayrı parçaya ayrılmış olur. Sistemin özellikleri genellikle zamandan bağımsız olduğu için dalga fonksiyonu sadece koordinatlara bağlı olarak yazılabilir [121].

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi bir sistem için zamandan bağımsız olarak,

$$H\psi = E\psi \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü olup toplam enerji operatörüdür. E, sabit bir değer olup Hamilton operatörünün öz değeridir. ψ , dalga fonksiyonu ise Hamilton operatörünün öz fonksiyonudur.

Shrödinger denkleminin çözümü ile atomların ve moleküllerin enerjileri ve özellikleri bulunur. Ancak çok elektronlu sistemler için, Shrödinger denkleminin kesin çözümlerini bulmak oldukça zordur.

Moleküler sistemin Hamilton operatörü, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörü, molekülde yer alan tüm yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir.

Hamilton operatörünün belirlenmesi, bir sisteme ait toplam enerjinin beş ayrı katkıya bağlı olarak hesaplanması ile ilgilidir. Bu katkılar sırasıyla; elektronların kinetik enerjileri, çekirdeklerin kinetik enerjileri, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek itme enerjisi ile elektron-çekirdek çekimlerinin potansiyel enerjisinin toplamları olarak ifade edilir [122].

Bir sisteme ait toplam enerjiyi veren Hamilton operatörü ve içerdiği katkılar eşitlik (3.5)'te verilmiştir.

N elektron ve M çekirdek içeren bir molekülde Hamilton operatörü;

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (3.5)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte i ve j altlıkları N tane elektron için, k ve l altlıkları ise M tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlikteki diğer terimler :

\hbar : $h / 2\pi$

m_e : Elektron kütleini

m_k : Çekirdek kütleini

∇^2 : Laplace operatörünü

e : Elektron üzerindeki yükü

Z : Atom numarasını

r_{ab} : a ve b parçacıkları arasındaki mesafeyi

göstermektedir. Shrödinger denkleminde ψ , 3n koordinatı olan bir dalgafonksiyonu olduğu için; x, y ve z koordinatları her parçacık için spesifiktir. Burada n, toplam parçacık (çekirdek ve elektron) sayısıdır. İncelenen sistem kartezyen koordinatlarında olduğu için “i” parçacığına ait koordinatlar Laplace operatörü ile gösterilir;

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (3.6)$$

3.3.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekülün yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür.

Çok küçük sistemler için bile Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur. Bu zorluğun üstesinden gelmek için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşımda esas alınan çekirdeklerin elektronlara göre çok büyük kütleyle sahip olmasıdır. Çünkü protonun kütlesi elektron kütlelerinin 1836 katı kadardır. Bu farklılıktan dolayı çekirdeklerin hareketi elektronların hareketi yanında ihmal edilebilir. Böylece çekirdekleri sabit kabul edip elektronların, çekirdeklerin belirli yerlerinden doğan statik potansiyel elektrik alan etkisi altındaki Schrödinger denklemini çözmek kolaylaşır [123].

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

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (3.7)$$

yazılabilir. Burada Ψ_N , çekirdeklerin hareketini gösteren ‘nükleer dalga fonksiyonu’ ve Ψ_e , elektronların hareketini gösteren ‘elektronik dalga fonksiyonu’dur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilebilir ve molekülün dalga fonksiyonu olarak Ψ_e , elektronik dalga fonksiyonu kullanılabilir. Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi aşağıdaki gibi gösterilir ;

$$E = \int \Psi^* H \Psi \cdot d\tau \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte; ψ , moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu; H , çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür. Born-Oppenheimer yaklaşımının güvenilirliği ekzite haller için az olup, normal haldeki moleküller için iyidir.

3.3.4 Varyasyon Teoremi

Born-Oppenheimer yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi eşitlik (3.9) ile gösterilir. Schrödinger eşitliğinin özelliğinden dolayı, ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise eşitlikteki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi . d\tau > E_0 \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte, Φ , elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu, E_0 , molekülün temel halindeki mümkün olan en düşük enerjisi ni göstermektedir. Bu eşitlik “Varyasyon Teoremi” olarak bilinir. Varyasyon teoremi ile molekülün dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi kolaylıkla hesaplanabilir. İntegralin minimum değeri molekülün enerjisinden biraz daha yüksektir, fakat gerçek değerine oldukça yakın bir değerdir. Varyasyon teoremi ile moleküler orbital dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi hesaplanır. Bu teorem ile moleküler orbital hesaplamalarında molekül bir bütün olarak düşünülür ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbital ve moleküler enerji seviyeleri hesaplanır [122].

3.3.5 Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu, LCAO Metodu

Bu yöntem sayesinde moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine uygun bir dalga fonksiyonu yazmak mümkündür. Bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde iseler, kovalent bağları oluşturan elektronlar atomik orbitallerde bulunurlar. Bu nedenle, LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılır. [122]

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + \dots + C_n\chi_n \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte;

ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

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

$C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$: Dalga fonksiyonunun katsayılarını gösterir.

Bu eşitlikte gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için C_1, C_2, \dots, C_n , katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün temel haldeki enerjisi minimum değerindedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonunun katsayıları enerjisi minimum yapacak şekilde belirlenir. Bunun için de önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger denklemi (3.1) eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı ψ ile çarpılır, $-\infty, +\infty$ arasında integral alınır ve enerji, E çözülür ise;

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.11)$$

olduğu bulunur. Moleküler orbital dalga fonksiyonu ψ 'nin (3.8) eşitliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu denklemleri sağlayan E değeri, katsayı determinantı sıfıra eşitlenerek bulunur.

Eşitlik (3.12) ile gösterilen determinanta molekülün "Seküler determinantı" denir.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{2n} - ES_{2n} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{3n} - ES_{3n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.12)$$

Burada

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (3.13)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (3.14)$$

dır. χ_i ve χ_j atomik orbital dalga fonksiyonlarını göstermektedir. Determinantın açılımı bir polinom verir. Polinomun kökleri ise bir seri E, enerji değeridir. En düşük değerler molekülün temel haline ait olan orbital enerjileridir. Bu değerlerin doğruluğu seçilen fonksiyona ve H'ın yazılışına bağlıdır.

3.3.6 Hückel Moleküler Orbital Yaklaşımları

Hamilton operatörü, Hückel moleküler orbital yönteminde yaklaşık bir şekliyle kullanılır. Bu yöntemde ayrıca seküler determinanttaki integraller için bazı yaklaşık değerler kullanılır. Bunlara genel olarak "Hückel Yaklaşımları" adı verilir [124]

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (3.15)$$

Şeklindeki integrallere çakışma integralleri denir. Çakışma integralleri elektronun i ve j atomlarında bulunma ihtimalini gösterir. $i=j$ ise atomik orbital dalga fonksiyonları normalize fonksiyonlar olduklarından çakışma integrali $S_{ij} = 1$ dir.

$$i = j \text{ için; } \quad S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau = 1 \quad (3.16)$$

$i \neq j$, ise moleküler orbitalin oluşumunda iki farklı atomun orbitalleri kullanılmaktadır. Atomlar birbirinden uzaklaştıkça çakışma integralinin değeri sıfıra yaklaşır. Hückel yaklaşımlarına göre i ve j farklı atomlar olduklarından çakışma integrali sıfır olarak kabul edilir.

$$i \neq j \text{ için; } \quad S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau = 0 \quad (3.17)$$

Hückel'in bu yaklaşımı çok iyi bir yaklaşım olmamakla beraber kalitatif inceleme açısından çok büyük bir yanlışlığa neden olmamaktadır.

$$i = j \text{ için; } \quad H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (3.18)$$

veya

$$H_{ji} = \int \chi_j H \chi_i d\tau \quad (3.19)$$

integralleri "Coulomb integralleri" olarak isimlendirilir. Coulomb integralleri, elektronların i veya j atomunun atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Molekülde bulunan diğer çekirdeklerin bu enerjiye etki etmediği kabul edilir. Coulomb integrali α ile sembollenir;

$$H_{ij} = \alpha \quad (3.20)$$

α çekirdeğin elektrik yüküne ve orbitalin cinsine bağlıdır.

i ve j farklı atomlar ise,

$$i \neq j, H_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau = \beta \quad (3.21)$$

olarak gösterilen integraller "Rezonans integralleri" dir. Rezonans integralleri, elektronların i ve j atomlarının ikisinin birden etki alanı içindeki enerjilerini gösterirler. Rezonans integralinin değeri β , atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Atomlar arasında bir bağ yok ise, atomik orbitallerin etkileşimi çok küçüktür. Hückel yaklaşımlarında bu küçük etkileşim sıfır olarak kabul edilir;

$$H_{ij} = 0 \quad (3.22)$$

Çok atomlu bir molekülde bulunan bütün bağların rezonans integralleri birbirinin aynı ise, bu bağların uzunlukları birbirine eşit, moleküldeki çekirdeklerin hepsi birbirinin aynı ve moleküldeki tüm bağlar aynı cinsteki atomik orbitallerden meydana gelmiş demektir. α ve β elektronların enerjisini gösterdiğinden ikisi de negatif büyüklüklerdir.

3.3.7 π Yaklaşımı

Karmaşık yapılu moleküller için moleküler orbital fonksiyonlarının ve enerji seviyelerinin hesabı, LCAO yöntemi kullanılarak yapıldığında hesaplar zorlaşır ve sonuçta bulunan değerler gerçek değerinden uzaklaşır. Moleküler orbital hesapları kolaylaştırmak için amacıyla, konjuge π sistemine sahip moleküllerde kullanılmak üzere ilk geliştirilen yaklaşım π yaklaşımıdır [125].

Bu yaklaşıma göre moleküldeki σ ve π elektronları birbirinden farklı düşünülür. σ bağları lokalize bağlardır ve bu bağları oluşturan elektronlar sadece σ bağının yer aldığı iki atomu etkiler. π bağları ise hareketli elektronlardan oluşmuşlardır. Bundan dolayı bu bağlar delokalize bağlardır. π bağlarını oluşturan elektronlar sadece bağın bulunduğu atomları değil moleküldeki tüm atomları etkilerler. Bu nedenle moleküler orbital hesaplamaları için sadece π elektronları hesaba katılır ve Hamilton operatörü yaklaşık olarak sadece π elektronları için yazılır. σ elektronlarının Hamilton operatöründeki tek etkisi potansiyel enerji terimidir. Bu enerji ise π elektronlarının etkisi altındaki potansiyel enerjidir [124]

3.3.8 Hartree-Fock Alan Teorisi, SCF Yöntemi

Atomik orbitallerin bulunuşu Schrödinger denkleminin çözümüyle mümkün olmuştur. Bu çözümlerde kullanılan SCF metodu D.R Hartree tarafından bulunmuştur. Yöntem daha sonra V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiş ve elektron etkileri değişimi ile orbitallerin belirlenmesini içeren metodlara Hartree-Fock orbitalleri adı verilmiştir [119].

Çok elektronlu bir sistemde moleküler orbital hesaplamalarında elektron-elektron itme enerjisinin varlığı işlemleri zorlaştırmaktadır. Hartree-Fock alan teorisindeki varsayım; sistemdeki bir elektronun, diğer elektronlar ve çekirdekler ile etkileşiminin sonucu ortaya çıkan enerjinin ortalaması kadar küresel bir enerji alanı içerisinde hareket ediyor olmasıdır. Böylece kurulan Schrödinger denklemi sadece bu tek elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Referans alınan elektronun içinde bulunduğu kürenin yükü, elektronun yerine bağlıdır çünkü elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe küresel alandaki yükün de değiştiği kabul edilir. Bu varsayım diğer tüm elektronlara ait dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder böylece küresel alanın ortalama potansiyel enerjisi hesaplanabilir hale gelir. Bu yaklaşım genel anlamda doğru olmadığı için hesaplamalar Slater tipli fonksiyonların yaklaşık şekillerinden başlar. Küresel alandaki bu elektron için Schrödinger denklemi çözülür ve sistemdeki tüm elektronlar için tekrarlanarak geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak küresel alandaki ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Böylece bu işlem bir çevirim halinde tekrar eder ve elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, başlangıç aşamasındaki dalga fonksiyonlarıyla aynı kalıncaya kadar devam eder.

Hartree-Fock teorisinin en önemli problemi, moleküler bir sistem içindeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz oluşudur. Hartree-Fock yaklaşımına göre elektronların hareketleri ayrıştırılır ve çok elektronlu dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları olarak yazılır. Elektron-elektron itmesi belli bir orbitaldeki bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı ortalama potansiyel enerji tarafından itilmesi olarak düşünülerek hesaplanır.

Böyle hesaplamaların yapılabilmesi için ise “Self-Consistent Field” (SCF) metodu denilen iterativ işlemler gerçekleştirilir. Bu işlemler, orbitalleri her döngüde geliştirerek, sonunda enerji sabit bir minimum değere ulaşana kadar devam eder. Ulaşılan bu son duruma “Self ConsistentField”, yani kendince yeterli alan denir [123].

3.3.8.1 Hartree-Fock Eşitlikleri

Moleküler orbital dalga fonksiyonu, Φ , için genellikle atomik orbitallerin lineer kombinasyonu başlangıç şekil olarak seçilir. Atomik orbitaller, χ , ile gösterilirse moleküler orbital için seçilen dalga fonksiyonu,

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (3.23)$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (3.24)$$

şeklini alır. Bu tür eşitliklere “Hartree-Fock eşitlikleri” denir. Eşitlikteki ε_i atomik orbitallerin enerjisi ve “F” ise “Fock operatörü” olarak bilinir [126]. Fock operatörü F’i veren ayrıntılı eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$F(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu} \left(\frac{Z_{\mu}}{r_{\mu 1}} \right) + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (3.25)$$

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

$$J_j = \int \Phi^*(2) (1 / r_{12}) \Phi_j(2) d\tau(2) \quad (3.26)$$

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

$$K_j \Phi_i(1) = \int \Phi_j^*(2) (1 / r_{12}) \Phi_i(2) d\tau(2) \Phi_j(1) \quad (3.27)$$

şeklinde yazılabilir.

Eşitlik (3.24)’te görüldüğü gibi Φ moleküler orbitalleri Fock operatörünün özfonksiyonlarıdır ve gerçekte Fock operatörü Hamilton operatöründen farklı bir şey değildir. Ancak Fock operatörü, F, ile Hamilton operatörü, H, arasında çok önemli bir

farklılık vardır. Fock operatörünün kendisi Φ moleküler orbitalinin bir fonksiyonudur. “F” in yazılabilmesi için J_i ve K_i operatörlerinin bilinmesi gerekir. Fakat bu iki operatörde F’in özdeğeri olan Φ moleküler orbitalini içermektedir. Sonuç olarak F’i bulmak için Φ ’ye, Φ ’yi bulabilmek için de F’e gerek vardır. Bu problemi çözebilmek için iterasyon yapılır. Önce, Φ , moleküler orbitallerinin bir başlangıç şekli tahmin edilir. Daha sonra bu moleküler orbitaller kullanılarak Fock operatörü yazılır. Fock operatörünün kullanımı ile yeni, Φ' , moleküler orbitalleri bulunur ve sonra sırasıyla yeni moleküler orbitallerin kullanılması ile, yeni bir Fock operatörü yazılır. Bu işlem iterasyonun iki aşamasında da elde edilen, Φ moleküler orbitalleri aynı kalıncaya kadar devam eder. Bu durumda çözümlere “kendince yeterli” denir. Bu nedenle yönteme de kendince yeterli alan anlamına gelen “SCF” (Self-Consistent Field) denir.

3.3.8.2 Toplam Elektronik Enerji

Hartree-Fock eşitliğindeki ε_i ;

$$\varepsilon_i = \int \Phi^* F \Phi_i d\tau \quad (3.28)$$

İntegrali ile hesaplanır. Bu integralin sonucunda aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.29)$$

H_{ii} , Φ_i 'deki elektronun ortalama kinetik enerjisi ve çekirdek-elektron etkileşim enerjisinin toplamını göstermektedir. Bu eşitlikteki J_{ij} ve K_{ij} terimleri aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır;

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i J_j \Phi_i d\tau \quad (3.30)$$

$$K_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i K_j \Phi_i d\tau \quad (3.31)$$

Bu eşitliklerdeki J_{ij} Coulomb ve K_{ij} değişim integrallerini göstermekte olup, tüm elektronik etkileşim enerjisini içermektedir. Sembollerdeki J altlığı, tüm moleküler orbitalleri kapsamaktadır. Eşitlikteki toplam J=i olduğu durum için de geçerlidir. Bu da; Φ_i 'deki elektronla, Φ_i 'de bulunan diğer elektronun etkileşimine karşı gelir. Aynı orbitalde yer alan elektronların, spinlerinin zıt yönde olması gerektiğinden bu etkileşim için değişim enerjisi yoktur. Sonuç olarak ; ε_i , Φ_i 'de bulunan bir elektronun kinetik enerjisini ve ayrıca moleküldeki çekirdekler ve diğer elektronlar arasındaki itme

enerjilerinin tamamını içerir. Bu değere “orbital enerjisi” veya “tek elektron enerjisi” denilmektedir [119].

Molekülün toplam elektronik enerjisinin, tek elektron enerjilerinin toplamı olduğu düşünülse de SCF yönteminde durum farklıdır. Örneğin iki elektronlu bir sistemde birinci elektronun enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve ikinci elektronun itme enerjisi toplamı kadardır. Aynı şekilde ikinci elektronun enerjisi de çekirdeğin çekme enerjisi ve birinci elektronun itme enerjisi toplamı kadardır. Bu iki enerji değeri toplandığında elektronların kinetik enerjileri ve çekirdeğin çekme enerjisi tam olarak hesaba katılmış olur fakat elektronlar arası etkileşim gerçek değerinin iki katı kadar hesaba katılmış olur. Bu nedenle tek elektron enerjilerinin toplamı alınırsa, toplam enerji normal değerinden daha büyük olur. Bu fazlalığın aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi, toplamdan çıkarılması gereklidir.

$$E_{elek} = \sum_{i=1}^n [2\varepsilon_i - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})] \quad (3.32)$$

3.3.8.3 Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree-Fock

Kapalı-tabaka (closed-shell) sistemlerde elektronlar eşleşmiştir, her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken her bir çift elektrondan α spinli olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı ve β spinli elektronların da spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplama ‘kısıtlanmış Hartree-Fock’ denir ve RHF (Restricted Hartree-Fock) olarak gösterilir.

İncelenen sistemde, tamamen dolmamış orbitaller var ise, bu durumda UHF (Unrestricted Hartree-Fock) hesaplamaları kullanılmaktadır. Bu durumda ise spin-orbital bileşenlerinin aynı olduğu kısıtlaması ortadan kalkar [126]. Özellikle radikaller ve geçiş konumları ile hesaplama yapılırken UHF tercih edilir.

3.4 Yarı-ampirik Yöntemler

Yarı-ampirik yöntemler, moleküler mekanik yöntemler gibi deneysel olarak elde edilen parametreleri kullanılır. Ab initio yöntemleri gibi esas olarak kuantum mekaniksel yöntemler olsalarda aralarındaki temel fark, yarı amprik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapıyor olmasıdır. Bu yaklaşımlar neticesinde çok sayıdaki terim

hesaplanmaz. Yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin deneysel verilere dayanıyor olması yöntemin kullanılabilir ve güvenilir olmasına katkı sağlar.

Yarı-ampirik yöntemlerde kullanılan integrallerin çoğu, spektroskopik veriler ve iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden faydalanılarak ve belli bazı integralleri sıfıra eşitlemek için belirli kabuller ve kurallar kullanılarak hesaplanır. Moleküldeki elektron ve çekirdek sayısı arttıkça 3 ve 4 merkezli iki elektron integrallerinin sayısı çok fazlalaşır.

Yarı-ampirik yöntemlerde yapılan yaklaşımlar ve kullanılan deneysel parametreler Hartree-Fock SCF yöntemi esasına dayanırlar. Belirli integral değerlerinin sıfıra eşitlenmesinin temel sebebi Fock matrisinin hesaplanmasını kolaylaştırmaktır. Yöntemlerin güvenilirliği kullanılan parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Yarı-ampirik yöntemler yaygın olarak kullanılıyor olsa da yeterli deneysel parametrenin olmaması uygulamaları kısıtlamaktadır. Ayrıca parametreleri optimize etmek hem zaman almakta hem de bazı parametrelerin birbirine bağlı olması nedeniyle, bir parametrenin değişmesi diğer parametrelerinde değişmesine neden olmaktadır. Kuantum mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ilk olarak konjuge π sistemli moleküller için geliştirilmiştir.

3.4.1 Diferansiyel Çakışmanın Tümüyle İhmali (CNDO)

Yarı ampirik yöntemlerin gelişmeleri J.A. Pople ve M.J. Dewar'ın çalışmaları sonucu büyük ilerlemeler kaydetmiştir [119]. Geliştirilen yöntemlerde sadece π elektronları için hesap yapılmamış valens elektronları da hesaba katılmıştır. Hesaplamaları zor olan 3 ve 4 merkezli integraller tamamen ihmal edilmiş 1 ve 2 merkezli integraller ise gelişim sırasında öncelikle sıfır olarak kabul edilmiş daha sonraları ise atomik spektrumlara dayalı bazı yeni fonksiyonlar kullanılmıştır.

En eski yöntem diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmal yöntemidir. İki atomik orbital arasındaki diferansiyel dS iki atomik orbital dalga fonksiyonunu χ_A ve χ_B 'nin küçük hacim elemanı dV içindeki çarpımıdır.

$$dS = \chi_A \chi_B dV \quad (3.33)$$

Diferansiyel çakışmanın sıfır olabilmesi için tek koşul atomik orbital dalga fonksiyonlarından birinin veya ikisinin birden dV hacim elemanı içinde sıfır olmasıdır.

Sıfır diferansiyel çakışma (ZDO) iki fonksiyonun birbirine değmedikleri anlamına gelir. Bu durumda çakışma integrali S'de sıfıra eşittir. ZDO yaklaşımının en belirgin özelliği bütün 3 ve 4 merkezli integralleri sıfır yapmasıdır.

CNDO'da kullanılan yaklaşımlar aşağıda sıralanmıştır;

- Değişik atomik orbitalleri içeren tüm çakışma integralleri sıfır olarak kabul edilir. Bu yaklaşım seküler eşitliği basite indirger.
- Değişik atomik orbitallerden kaynaklanan tüm yük bulutları ihmal edilir. Bu yaklaşım sonucunda çok merkezli iki elektron integrallerinin çoğu elimine edilmiş olur.
- Bir çift atom arasındaki tüm iki merkez, iki elektron integralleri birbirine eşit kabul edilir. Bu değer γ_{AB} ile gösterilir. γ_{AB} , A ve B atomlarına ve aralarındaki uzaklık R_{AB} 'ye bağlıdır.
- Belirli atom çifti için tüm elektron çekirdek etkileşimleri eşit kabul edilir.
- Rezonans integralleri, çakışma integralleri ile orantılı kabul edilir.

Genelde yarı amprik yöntemler atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan oluşan moleküler orbitalleri kullanır. CNDO yöntemi bu yaklaşımları kullanarak yapacağı hesaplama ile değişik atomları belirler, üç boyutlu geometrilerini verir, atomların elektrik yüklerini ve enerji düzeylerini belirtir.

Daha sonraları CNDO yönteminde, birbirine birkaç angstrom uzaklıkta bulunan iki nötral atomda çekirdek-elektron etkileşiminin hesaba katılmadığı anlaşılmıştır. Yeniden düzeltmeler yapılarak yöntem CNDO/2 olarak isimlendirilmiştir [127].

3.4.2 Diferansiyel Çakışmanın Kısmi İhmali (INDO)

Diferansiyel çakışmanın tümüyle ihmal edilmesi radikallerdeki değişik spin durumları arasındaki farkı gösterememektedir. Bu eksikliği gidermek amacıyla diferansiyel çakışmanın tümüyle değil kısmen ihmal edilmesinin daha doğru olacağı öne sürülmüştür [128]. INDO adı ile bilinen diferansiyel çakışmanın kısmi ihmali yönteminde, CNDO yönteminden farklı olarak ;

- Bir çift atoma ait tek merkezli iki elektron integrallerinin birbirine eşit olma koşulu ortadan kaldırılmıştır.

- Bu yöntemde ağır bir atom için 5 tane özel iki elektron bir merkez integrali bulunmaktadır.
- Rezonans integrali, katkıda bulunan iki atomik orbitalin β terimlerinin bir ortalaması olarak alınır.

INDO yönteminin, CNDO yönteminden üstünlüğü ise moleküldeki bağ açılarını ve moleküllerin spektral özelliklerini daha iyi hesaplaması olarak bilinir [127].

3.4.3 İki Atomlu Diferansiyel Çakışmanın İhmali (NDDO)

Bu yöntem paylaşılmamış iki elektron arasındaki itmeyi göstermek için geliştirilmiştir. NDDO yöntemi tüm iki elektron iki merkez integrallerini aynen bırakmıştır. Bu yaklaşım Fock matrisini karmaşık hale getirmiş olsa da elektron çiftleri arasındaki itmeyi gösterebilir hale getirmiştir.

Bu yöntem her bir ağır atom çifti için integral sayısını arttırdığı için ancak bilgisayar yardımı ile uygulanabilir [128]. Bu yöntemin dezavantajı ise geometrik optimizasyon için pratik olmamasıdır. Geometrik optimizasyon yapılsa dahi doğru sonuçlar vermez. Belirli parametreler için optimizasyon yapıldığı için yalnızca küçük moleküllere uygulanabilir.

3.4.4 Geliştirilmiş Diferansiyel Çakışmanın Kısmi İhmali (MINDO)

1975 yılında Dewar ve arkadaşları MINDO/3 yöntemini yayınlamışlardır [129]. MINDO/3 yönteminin yaklaşımlarda kullandığı parametreler çok iyi optimize edildiği için daha önce kullanılan yöntemlere göre daha önemli bir gelişme sağlamıştır. Dewar'ın MINDO/3'ü geliştirmesindeki amaç çok sayıda elemente uygulanabilir genel bir yarı ampirik yöntem elde etmektir. Geliştirilen yöntem 3.denemede başarılı olduğu için bu yöntem MNDO/3 denilmiştir.

MINDO/3 yönteminde kullanılan eşitliklerin genel şekli INDO yöntemiyle aynı olsa da kullanılan parametrelerin kaynakları farklıdır. Örneğin tek elektron integralini tanımlamak için atomik spektrumdan yararlanmak yerine bu integral ayarlanabilir bir parametre olarak bırakılmıştır. Böylece bu tür parametreler moleküllerle ilgili deneysel bilgiye en büyük uygunluğu gösterecek şekilde hesaplanarak bulunur.

Bu yöntemde çekirdek-çekirdek etkileşimi değiştirilmiştir. Daha önceki yöntemlerde eşit kabul edilen elektron-çekirdek çekmesi ile elektron-elektron itmesi görüşü yanlış

sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Bu yanlışlığı gidermek için MINDO/3 yönteminde çekirdek-çekirdek itmesini gösteren terim elektron-elektron integralinin bir fonksiyonu olarak kabul edilmiştir.

$$E_{AB} = (1 - a)Z_A Z_B \gamma_{AB} + a \left(\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \quad (3.34)$$

Bu eşitlikte E_{AB} ekirdek-çekirdek itmesini, Z_A ve Z_B A ve B atomlarına ait atom numaralarını, a ise atomlar arası uzaklık R_{AB} nin ve iki atoma ait olan α_{AB} sabitinin bir fonksiyonudur. ‘‘a’’ aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi yazılır.

$$a = \alpha_{AB} e^{-R_{AB}} \quad (3.35)$$

Sonuç olarak araştırmacılar ilk olarak kimyasal sistemleri modellemek için kullanabilecekleri hızlı ve hassas olan genel, teorik bir yöntem bulmuşlardır. Bu yönteme kadar hiçbir teorik yöntemle bu kadar hassas sonuç elde etmek mümkün olmamıştır. Tüm başarisına karşın Dewar MINDO/3 yönteminde bazı kısıtlamaların olduğunu grmştir. Örneğin oluşum ısılarındaki hata oldukça büyüktür. Ayrıca MINDO/3 yönteminin farklı sistemlere uygulanmasında geometrik hatalar da saptanmıştır. Bu nedenle yöntemin yeni elementlere uygulamasına geçilememiş, her element için atomik parametrelere ilave olarak iki atomlu parametrelerde de optimize şartını gerektirmiştir.

3.4.5 İki Atomlu akışmanın Geliştirilmiş İhmali (MNDO)

MINDO/3 yöntemi ortaklaşmamış elektron çifti içeren sistemlere uygulandığında büyük sorunlar ortaya çıkmıştır. Bu sorunu gidermek için Dewar NDDO yaklaşımına dayanan yeni bir yöntem geliştirmiştir. Dewar ve Thiel tarafından 1977 yılında ortaya çıkan bu yönteme iki atomlu çakışmanın geliştirilmiş ihmali anlamına gelen MNDO adı verilmiştir.

MINDO/3 yönteminde olduğu gibi bu yöntemde de, çekirdek-çekirdek itme terimlerini ve elektron-elektron itme integrallerini, S_A ve S_B nin bir fonksiyonu olarak kabul etmişlerdir.

MNDO’da kullanılan parametreler 34 bileşiğin deneysel bilgilerinden elde edilmiştir. Bu parametreler ; oluşum ısıları, dipol momentleri, iyonizasyon potansiyelleri ve moleküler geometrileri, deneysel sonuçlara uygun olacak biçimde optimize edilerek

bulunmuştur. MNDO, MINDO/3'e kıyasla kesinlikle çok daha iyi bir yöntemdir. Rezonans integralinde ve çekirdek-çekirdek itmesinde iki atomlu parametreleri kullanmak yerine, MNDO tamamen tek atomlu parametreleri kullanmaktadır [129].

1983 yılında ilk MOPAC paket programı yazılmıştır [128]. Bu programda hem MINDO/3 hem de MNDO yöntemleri mevcuttur. Hesaplamalar sonucunda kısıtlanmış veya kısıtlanmamış, simetrik ya da simetrisiz geometri optimizasyonu yapılabilmekte uygun bir reaksiyon koordinatı kullanarak geçiş konumu belirlenmekte ve titreşim frekansları bulunabilmektedir. Ayrıca yük dağılımı, dipol moment, iyonizasyon potansiyeli ve bağ mertebeleri de bu programla hesaplanabilmektedir. Popüler olmasına rağmen daha sonraları MNDO yönteminin hatalı tarafları olduğu anlaşılmıştır. Bu yöntem iki atom arasındaki kimyasal bağ uzunlukları dışındaki tüm uzunluklar için büyük bir itme olduğunu sonucunu vermektedir. Bu nedenle MNDO yöntemiyle hidrojen bağları ile ilgili hesaplamaların yapılmasına imkan yoktur [126].

3.4.6 Austin Modeli 1 (AM1)

MNDO yönteminde hidrojen bağlarının hesaplanamaması yöntemin biyolojik sistemlere uygulanmasında sorun yaratır. Van der Waals uzaklıklarında ortaya çıkan gerçek dışı itmeleri düzeltebilecek bir parametrenin MNDO yönteminde bulunmaması nedeni ile yeni parametrelerin hesaplanarak yöntemin düzeltilmesi uygun bir çözüm olmamıştır. Bu nedenle yeni parametreler bulmak yerine her atoma belirli sayıda küresel Gaussian integralleri verilmiştir [130]. Yeni geliştirilen AM1 yönteminde MNDO yöntemindeki çekirdek-çekirdek itme terimine, aşağıdaki ifade eklenmiştir.

$$\Delta E_{AB} = Z_A Z_B / R_{AB} \sum_i^4 \left[a_i(A) e^{-b_i(A)[R_{AB} - c_i(A)]^2} \right] \quad (3.36)$$

Bu eşitlikte: a_i , b_i , c_i , A ve B atomlarına ait olan parametrelerdir. Bu koşul, başlangıçta sayıları 7 olan parametre sayısını atom başına 13 ile 17'ye çıkarmıştır.

1985 yılına kadar dört element için uygun parametreler hesaplanmıştır. Bunlar C, H, N ve O elementleridir. AM1 yöntemi ile suyun dimerleşmesiyle meydana gelen hidrojen bağlarının enerjisi 5.5 kcal/mol olduğu bulunmuştur. Daha sonra minimizasyon tekniği kullanarak optimum geometrisi bulunmuştur.

3.4.7 Parametrik Yöntem Numara 3 (PM3)

CNDO yönteminden MINDO/3 ve MNDO yöntemine kadar gelişim gösterilirken, her defasında daha çok parametre atomik spektrumlara değil, moleküler bilgilere dayandırılmıştır. MNDO ve AM1 yönteminde sadece, iki elektron bir merkez integralleri atomik orbitallere bağlı bırakılmıştır. MINDO/3, MNDO ve AM1 yöntemlerinde parametreler elde edilirken belirli kimyasal bilginin kullanılmasına dikkat edilmiştir. Parametrelerin eldesindeki hızlılık, optimizasyon işlemini otomatik hale getirmiştir.

Son yıllarda parametrelerin optimize edilmesi üzerinde çalışılmış ve yeni bir yöntem elde edilmiştir [127]. Yöntem tüm hesaplanan değerlerin birinci ve ikinci türevlerini kullanır. Bu yeni yöntemin ilk uygulanmasında, MNDO yöntemindeki 7 parametre ve iki AM1 tipi Gaussian'a ilave olarak tüm, bir merkez iki elektron integralleri optimize edilmiştir. Elde edilen yönteme MNDO-PM3 adı verilmiştir. Bunun nedeni MNDO yönteminin AM1 yönteminden sonra üçüncü kez parametrize edilmiş olmasıdır. PM3 yönteminde parametreler çok büyük sayıda moleküler bilgi içeren bir referans serisine dayanılarak otomatik bir optimizasyon sonucu elde edilmişlerdir. Bunun sonucunda aynı anda oniki elementin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.5 Ab initio Yöntemler

Ab initio terimi latin kökenli olup "başlangıçtan beri" ya da "ilk prensiplerden beri" anlamlarına gelmektedir. Ab initio yöntemler, deneysel parametrelerden hiçbir şekilde yararlanmaz bunun yerine tamamen kuantum mekaniği ilkelerinden yararlanır ve yalnızca üç temel fiziksel sabit kullanır [128]. Bunlar ışık hızı, elektronun ve çekirdeğin kütlesi ve Planck sabitidir. Yarı deneysel yöntemlerde hesaplamaları kolaylaştırmak ve basite indirmek için bazı integraller için parametreler kullanılır ya da bazı terimler ihmal edilir. Ab initio yöntemler de ise, tamamen Hartree-Fock/Roothaan-Hall eşitlikleri kullanır, ayrıca hiçbir terimi ihmal edilmez ve integraller için yaklaşımlar kullanılmaz [122].

Ab initio yöntemler, Schrödinger denkleminin yazılarak çözülmesine dayanır. Bu hesaplamalar, deneysel parametre içermeyen doğrudan teorik prensiplerden türetilmiştir. Bu yüzden yarı deneysel yöntemler ve ab initio yöntemleri, hesaplama süresi ve sonucun kesinliği bakımından birbirlerinden farklıdır. Yarı deneysel hesaplar

bilgisayar zamanı olarak daha ucuzdur ve programda iyi tanımlanmış moleküler sistemler için enerji değerleri hesaplanır. Ab initio hesaplamaları ise birçok sistem için yüksek kalitede sayısal sonuçlar sağlar.

Ab initio yöntemlerle Schrödinger denklemi çözülürken, sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Bunların iyi sonuç vermesi, dalga fonksiyonun çözümü için seçilmiş olan temel sete bağlıdır. Ab initio yöntemler sayesinde binlerce integral en verimli şekliyle hesaplanır. Bu şekilde, LCAO'ya göre yazılan moleküler orbitaller, Gauss tipi orbitallerinin (GTO) doğrusal kombinasyonları olarak ifade edilir. Gauss tipi orbitaller ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için bu tip fonksiyonlar daha popüler olarak kullanılmaktadır.

3.6 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Son yıllarda Hartree-Fock yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) oldukça popüler bir yöntemdir. DFT yönteminin esası, bir elektronik sisteme ait enerjinin muhtemel elektron yoğunluğuna (ρ) bağlı bir terim halinde yazılabilesidir. Bir sistemde N elektrona ait toplam elektron yoğunluğunun uzaydaki herhangi bir noktadaki yoğunluğu $\rho(r)$ şeklinde gösterilir. Böylece elektronik enerji E, elektron yoğunluğuna bağlı bir fonksiyon $E[\rho]$, olarak yazılır [119].

$$Q[f(r)] = \int f(r).dr \quad (3.37)$$

Q : Elektron yoğunluğuna $\rho(r)$, bağlı fonksiyonel,

$f(r)$: Bağımlı fonksiyon, $f(r) = \rho(r)$, olarak tanımlanır.

Bu yaklaşım tamamen yeni olmayıp 1920'li yıllardan beri kuantum mekaniksel araştırmalar ile başlamış ve Thomas-Fermi modeli olarak bazı temel elementler için geliştirilmiştir. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından, bir sisteme ait temel haldeki enerjinin ve diğer özelliklerin elektron yoğunluğuna bağlı tek bir fonksiyonel olarak hesaplanabileceği söylenmiştir.

DFT yöntemi atom ve moleküllerin elektronik yapılarını incelerken çok elektronlu dalga fonksiyonu $\psi(r_1, r_2, \dots)$, kullanmaz bunun yerine elektron yoğunluğunu $\rho(r)$ kullanır.

Hartree-Fock teorisinde bir moleküldeki çoklu elektronlara ait dalga fonksiyonu, bir seri tekli N elektronlara ait orbitallerin dalga fonksiyonları ile oluşturulan Slater

determinantları şeklinde yazılır. Aynı şekilde DFT yöntemi de tekli elektron fonksiyonlarını kullanır. Buna rağmen Hartree-Fock teorisi tekli N elektronların tümüne ait dalga fonksiyonları için hesaplama yaparken, DFT yöntemi toplam elektronik enerjiye ve toplam yoğunluğa ait dağılımı içeren hesaplamalar yapar. DFT teorisinin destekleyen temel esas toplam elektronik enerji ile elektronik yoğunluğun arasındaki ilişkiyi kaynaklanmaktadır.

Hohenberg, Kohn ve Sham formülüne göre temel halin elektronik enerjisi ;

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.38)$$

Eşitlik 3.38'de E_T kinetik enerji terimi, E_V elektron-elektron etkileşimi ve çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerjiyi, E_J elektron-elektron itme terimini göstermektedir. E_{XC} ise değişim-korelasyon terimidir. Çekirdek-çekirdek itme terimi dışında kalan bütün terimler, elektron yoğunluğu olan ρ 'nun bir fonksiyonudur.

Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında gösterilen ve bir sisteme ait temel hal enerjisinin ve diğer özelliklerin elektron yoğunluğuna bağlılığını ifade eden fonksiyonel Eşitlik (3.39)'da verilmiştir. Buna göre enerji fonksiyonu iki terim halinde yazılır:

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (3.39)$$

Eşitlik 3.39'deki ilk terim elektronların bir dış potansiyel tarafından meydana gelen etkileşimlerini ifade eder $V_{ext}(r)$, (çekirdekler ile meydana gelen Coulomb etkileşimi). $F[\rho(r)]$ terimi ise elektronların kinetik enerji toplamına ve elektronik etkileşimlere eşittir. Enerjinin minimum değeri elektron yoğunluğunun temel haldeki değerine karşılık gelir. Elektron sayısı (N) sabit olduğundan elektron yoğunluğunda da bir kısıtlama söz konusudur.

$$N = \int \rho(r)dr \quad (3.40)$$

Enerjiyi minimize edebilmek için ise bu kısıtlama Lagrange çarpanı olarak yazılır :

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} [E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r)dr] = 0 \quad (3.41)$$

Eşitlik 3.41'de $\rho(r)$, elektron yoğunluğudur. μ ise Lagrange çarpanı olup, elektronun kimyasal potansiyeli olarak bilinir.

$$\left(\frac{\rho E[\rho(r)]}{\rho(r)} \right)_{V_{ext}} = \mu \quad (3.42)$$

Eşitlik 3.42’de V_{ext} alt indisi bu denklemin sabit bir dış potansiyel için yazıldığını gösterir. Lagrange çarpanı, μ , bir elektron bulutunun çekirdeği için kimyasal potansiyeli olarak tanımlanır. Bu değer elektronegativiteye ($-\chi$) bağlıdır.

$$-\chi = \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_{ext}} \quad (3.43)$$

1965 yılında Kohn ve Sham DFT yöntemini geliştirmek için Hohenberg-Kohn eşitliğindeki elektronik etkileşime ait enerji teriminin hesaplanması için pratik olacak bir eşitlik türetmişlerdir. Bu yeni eşitlik üç terimin toplamı şeklinde yazılır :

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.44)$$

Eşitlik (3.44)’deki $E_{KE}[\rho(r)]$ terimi kinetik enerjiyi, $E_H[\rho(r)]$ terimi elektron-elektron etkileşiminden kaynaklanan Coulombik enerjiyi, $E_{XC}[\rho(r)]$ terimi ise değişim korelasyon terimidir. Burada dikkat edilmesi gereken birinci terim olarak gösterilen kinetik enerjinin, sistemle aynı yoğunluğa sahip fakat birbiriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşmuş bir sistemin kinetik enerjisini tanımlıyor olmasıdır.

Kinetik enerji terimini veren bağıntı Eşitlik (3.45)’te verilmiştir.

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr \quad (3.45)$$

Eşitlik (3.44)’te ikinci terim olarak yazılan terim ise Hartree elektrostatik enerjisi olarak bilinen terimdir ve iki yük yoğunluğu arasında Eşitlik (3.46) yazılır :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.46)$$

Eşitlik (3.45) ve Eşitlik (3.46)’daki bu iki terimin toplamına elektron-çekirdek etkileşimi eklenirse, N-elektronlu sistemin enerjisini veren Kohn-Sham eşitliği elde edilir.

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r-R_A|} \rho(r) dr \quad (3.47)$$

Eşitlik 3.47’de ;

N : Elektron sayısını

M : Çekirdek sayısını

Z_A : Çekirdeğin yükünü

r_1-r_2 : Elektron-elektron uzaklığı

$r-R_A$: Elektron-çekirdek uzaklığı ifade eder.

Eşitlik 3.47 sayesinde toplam elektronik enerji hesaplanmış olur. Kohn ve Sham sistemin elektron yoğunluğunu tek elektronlu orbitallere bağlı olarak yazmışlardır.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.48)$$

Bu eşitliğin içerdiği elektron yoğunluğu terimi yerine, varyasyon teoremi yaklaşımıyla bir elektrona ait aşağıdaki Kohn-Sham eşitliği elde edilir.

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}[r_1] \right\} \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (3.49)$$

Eşitlik 3.49'daki ε_i toplam orbital enerjilerini, V_{XC} ise yer değişim korelasyon fonksiyoneli olup aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$V_{XC}[r] = \left(\frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \quad (3.50)$$

Kohn-Sham eşitliklerini çözmek için kendince yeterli alan yaklaşımı (SCF) kullanılır. Yoğunluk için bir başlangıç tahmini yapılarak (3.49) eşitliğinde yerine konularak bir seri orbital bulunur ve elde edilen orbitaller kullanılarak yoğunluk için daha da doğru hale getirilir. İkinci iterasyon sonucu elde edilen yeni yoğunluk kullanılarak tekrar tekrar iterasyon işlemi yapılır. Böylece bu hesaplamalar kendince yeterli noktaya ulaşıncaya kadar devam eder.

3.7 Temel Setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda kullanılan, bir sistemdeki orbitalleri matematiksel olarak ifade eden terimlerdir. Moleküler orbital hesaplamalarında kullanılan iki tip atomik orbitaller vardır. Bunlar Slater tipli orbitaller ve Gauss tipi orbitallerdir. Bu orbitallere ait dalga fonksiyonları eşitlik 3.51 ve 3.52 de verilmiştir.

$$\text{STO (Slater Tipli Orbitaller)} : \quad \varphi_{nlm\alpha} = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.51)$$

$$\text{GTO (Gauss Tipli Orbitaller)} : \quad \varphi_{nlm\alpha} = N r^{n+1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.52)$$

Eşitlik 3.51 Slater tipli orbitali, eşitlik 3.52 ise Gauss tipli orbitali göstermektedir.

Bu eşitlikte, N , normalizasyon katsayısını, r , elektronun çekirdeğe olan uzaklığını, n , anakuantum sayısını, α , etkin yük, orbital üstel terimi, $Y_{lm}(r, \theta, \varphi)$ ise küresel koordinatları göstermektedir.

Moleküler bir sistemde, moleküler orbitallerin oluşturulması için, molekülü oluşturan her bir atom bir grup temel fonksiyonla tanımlanarak temel setler oluşturulur. Başka bir ifadeyle; molekülü oluşturan atomlara ait atomik orbitaller temel fonksiyonlarla tanımlanır. Temel fonksiyonlar, Slater tipi orbitaller (STO) veya Gaussian tipi orbitaller (GTO) kullanılarak tanımlanır; bunların doğrusal bileşiminden temel setler elde edilir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak çok uygun değildirler. Bunun yerine, daha fazla fonksiyon kullanan Gaussian tipi orbitaller tercih edilir. Bir temel fonksiyon, gaussian tipi atomik fonksiyonların doğrusal bileşiminden oluşur ve bu tip fonksiyonlar sınırlı Gaussianlar olarak adlandırılır. Elektronik yapıya dayalı hesaplamaların gerçekleştirildiği Gaussian paket programı, içerdiği temel fonksiyon türü ve sayısına göre birçok temel seti yapısında bulundurmaktadır. Temel setler, temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-311+G(d,p) gibi çeşitli sembollerle gösterilirler [118].

Bir temel settaki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir. Bununla birlikte temel fonksiyon sayısı arttıkça daha güçlü bilgisayarın kullanılması gerekmektedir.

3.7.1 Minimal Temel Setler

Minimal temel setler en basit temel set çeşididir. Minimal temel setler, moleküler bir sistemdeki her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların minimum sayısını içerir. Örneğin,

H için, 1s

Li – Ne (1. periyod) için, 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Na – Ar (2. periyod) için, 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z

Minimal temel setler elektronların hepsini bulundurabilecek, küresel simetriyi de sağlayabilecek minimum sayıda orbital içerir [122]. Minimal bir temel set olan STO-3G temel setindeki “3G” terimi temel fonksiyon başına üç tane ilkel gaussian

fonksiyonunun kullanıldığını, “STO” terimi ise Slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade eder [118].

3.7.2. Split Valans Temel Setler

Minimal temel setlerin en önemli eksiği, molekülün orbitallerini kolayca genişletebilme ve daraltabilme esnekliğinin olmayışıdır. Split valans (bölünmüş valens) temel setler 3-21G, 6-31G gibi terimlerle gösterilir. Minimal temel setteki eksiklik valans orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katmak suretiyle giderilebilir. Yani minimal temel setlerdeki temel fonksiyon sayısı her bir Valens orbital için iki katına çıkarılır ve bu nedenle bu setlere Split valans temel setleri denilir. Split Valans temel setinde atomik orbitaller iç ve dış olmak üzere ikiye bölünürler. Bu temel setlerin oluşumunda, bir atomun iç kabuk orbitalleri bir temel fonksiyon ile valans orbitalleri ise iki temel fonksiyonla tanımlanır. Örneğin, 6-31G temel seti, iç kabuk orbitallerinin altı tane Gaussian fonksiyondan, Valens orbitallerinin ise 3 tane iç orbitalden ve 1 tane dış orbitalin doğrusal bileşiminden oluştuğunu ifade eder.

Double zeta temel setleri Dunning-Huzinaga (D95) temel seti gibi moleküler orbitalleri her bir atomik orbitalin iki farklı büyüklükteki fonksiyonlarının toplamı olarak ifade eder. Triple split valans temel setleri her bir moleküler orbital için 3 farklı büyüklükte fonksiyon kullanır.

3.7.3 Polarize Fonksiyonlar

Split valans temel setler, orbitalin boyutunun değişmesine izin verirken, şeklinin değişmesine izin vermez. Polarize temel setler bu sınırlamayı ortadan kaldırır ve her bir atom için gerekli orbitali ekler. Polarize temel setler, C, N, O gibi atomlara d orbitalleri, geçiş metallerine f orbitalleri ve hidrojen atomuna ise p orbitalleri eklemek suretiyle bu sınırlamayı ortadan kaldırır. Örneğin, 6-31G(d) temel seti polarize bir temel settir ve ağır atomlara d orbitallerinin eklendiğini belirtir. Bu temel set orta büyüklükteki sistemler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu temel set aynı zamanda 6-31G* sembolü ile de gösterilmektedir. Başka bir yaygın olarak kullanılan polarize temel set 6-31G(d,p) yada diğer gösterim şekliyle 6-31G** dir. Bunun anlamı da ağır atomlara d fonksiyonlarının, hidrojen atomlarına ise p fonksiyonlarının eklendiğini belirtir.

3.7.4 Difüzyon Fonksiyonları

Difüzyon fonksiyonları, s ve p tipi fonksiyonların büyük boyutlu versiyonlarıdır. Orbitalerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verirler. Difüzyon fonksiyonlu temel setler, genellikle elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemler için, tek elektronlu moleküller, anyonlar ve negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, düşük iyonizasyon potansiyeline sahip sistemlerin daha iyi tanımlanabilmesi için kullanılırlar. Herhangi bir temel sete difüzyon fonksiyonu eklenmişse bu “+” işaretiyle gösterilir. Örneğin; 6-31+G(d,p) (6-31+G**) temel seti 6-31G(d,p) temel setinin ağır atomlarına diffuse fonksiyonların eklendiğini belirtir. Bu temel setin çift “+” işaretli versiyonu 6-31++G(d,p) hidrojen atomlarına da diffuse fonksiyonların eklendiğini gösterir. Hidrojen atomlarına difüzyon fonksiyonların eklenmesi hesaplama sonuçlarını fazla etkilemez.

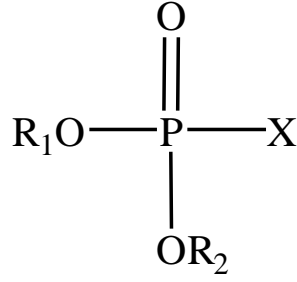
BÖLÜM 4

KURAMSAL ÇALIŞMA

4.1 Giriş

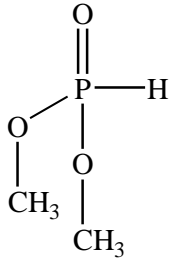
Organofosforlu bileşikler, pestisitlerin önemli bir grubunu oluşturmaktadır. Bunlar uçucu organik bileşikler olduğundan çevre kirliliği açısından önemlidirler. Bu maddeler tarım sektöründe zararlı böcekler ile mücadelede, evlerde haşere ilacı olarak ve evcil hayvanlarda veteriner ilacı olarak kullanılmaktadır [12], [18], [26]. Bu maddelerin buhar basınçları yüksek olduğundan kolayca buharlaşıp atmosfere ulaşabilmektedirler. Aynı zamanda suda çözünebilen bileşiklerdir [18]. Bu nedenle hava ve su kirleticilerinin önemli bir grubunu oluşturmaktadırlar. Bu maddelerin insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Canlılarda gen yapısının bozulmasına ve kansere neden olmaktadır. Bu nedenle, pestisitlerin hava ve sulardan mutlaka uzaklaştırılmaları gerekmektedir.

Bu çalışmada, aşağıda şekil 4.1’de ana yapısı verilmiş olan organofosforlu pestisitlerin geometrik ve elektronik özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle R1 ve R2 grupları metil olan X grubu farklı olan 12 adet organofosforlu pestisit ve daha sonra da R1 ve R2 grupları etil olan, X grubu farklı 9 adet pestisit olmak üzere toplam 21 adet organofosforlu pestisit molekülü incelenmiştir.

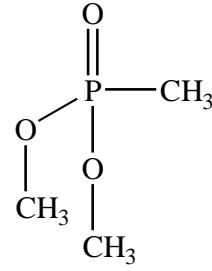


Şekil 4.1 Organofosforlu pestisitlerin genel yapısı

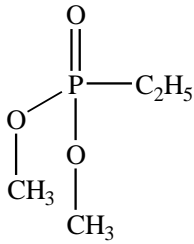
Çalışılan tüm organofosforlu pestisit moleküllerinin geometrik yapıları, ticari ve IUPAC isimleri şekil 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir. İncelenen pestisit moleküllerinin isimleri uzun olduğundan, R1 ve R2 grupları metil olanlar “A serisi”, R1 ve R2 grupları etil olanlar da “B serisi” olarak kısaca adlandırılmıştır. B serisinde diğer moleküllerden farklı olarak B9 molekülünde R1 ve R2 grupları izopropildir.



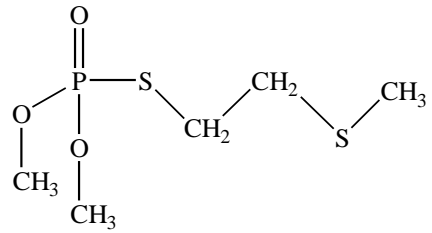
DMHP (A1)
Dimetil hidrojenfosfat



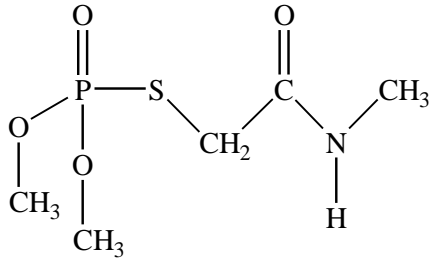
DMMP (A2)
Dimetil metilfosfat



DMEP (A3)
Dimetil etilfosfat

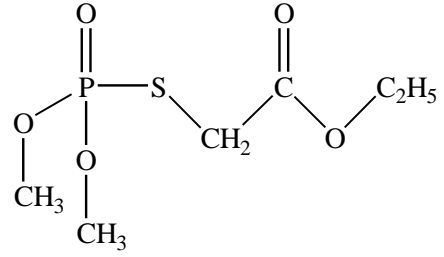


Demephion (A4)
O,O-dimetil S-2-metil tiyoetil fosforotiyoat



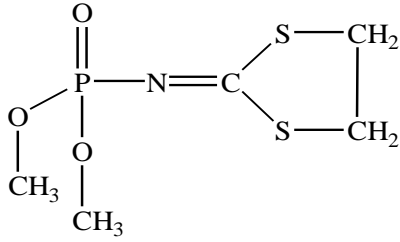
Omethoate (A5)

O,O-dimetil-S-[2-(metil amino)-2-oksoetil tiyofosfat)



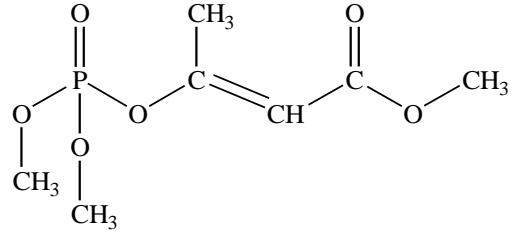
Methyl Acetophos (A6)

O,O-dimetil S-*karboetoksimetil* tiyofosfat



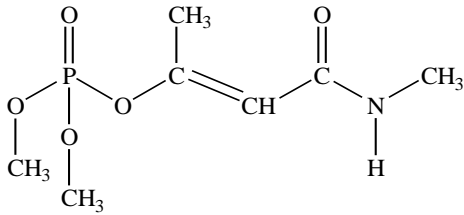
Phosfolan-methyl (A7)

Dimetil 1,3-Ditiyolan-2-ilidenfosforoamid



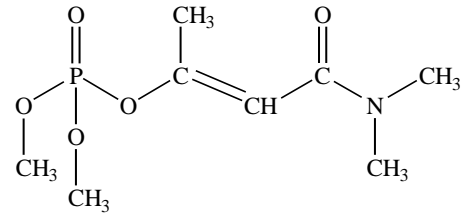
Mevinphos (A8)

Dimetil (2-metoksikarbonil-1-metilvinil) fosfat



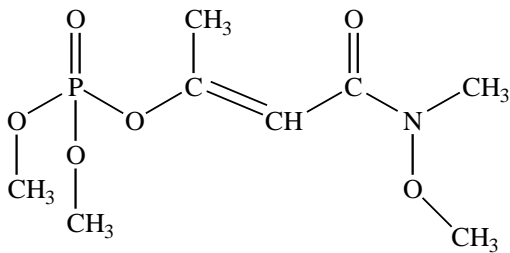
Monocrotophos (A9)

Dimetil 2-(N-metilkarbamoil)-1-metilvinil fosfat



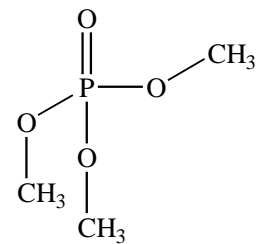
Dicrotophos (A10)

Dimetil 2-(N,N-dimetilkarbamoil)-1-metilvinil fosfat



Methocrotophos (A11)

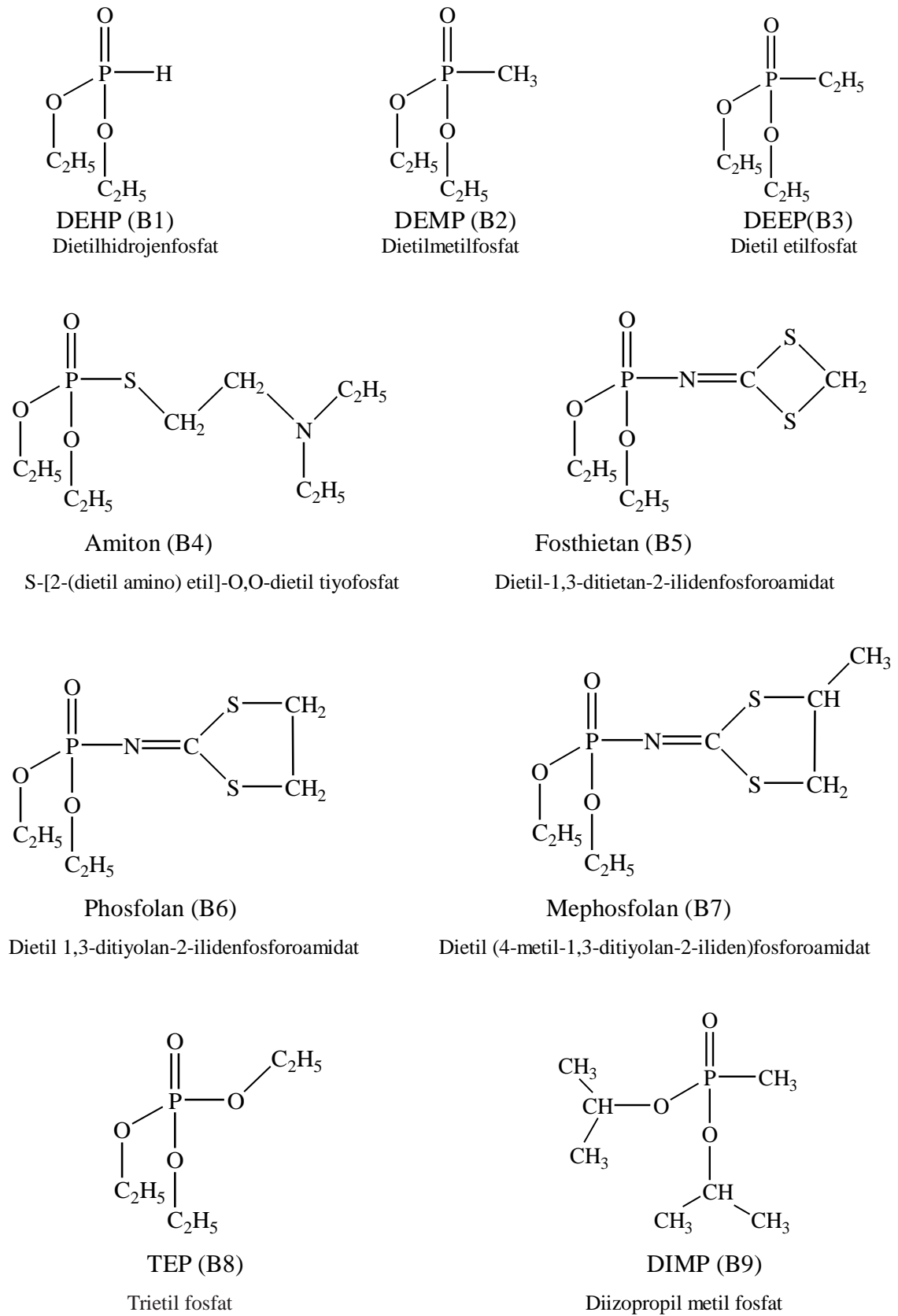
(E)-2-(N-metoksi-N-metilkarbamoil)-1-metilvinil dimetil fosfat



TMP (A12)

Trimetil fosfat

Şekil 4.2 R₁ ve R₂ grubu metil olan organofosforlu pestisitler.



Şekil 4.3 R₁ ve R₂ grupları etil olan organofosforlu pestisitler.

Bu çalışmada, yukarıda şekil 4.2 ve 4.3 de geometrik yapıları verilmiş olan 21 adet organofosforlu pestisit molekülünün optimum geometrik yapıları ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) yöntemiyle incelenmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalardan elde edilen değerler yardımıyla moleküllerin lokal ve global kimyasal reaktivite indisleri hesaplanmıştır. Pestisit molekülleri atmosfer kimyası açısından önemli olmalarının yanı sıra sularda da kirliliğe neden olmaktadır. Bu nedenle, tüm hesaplamalar hem gaz fazında hem de çözücü etkisi modellenerek su fazında gerçekleştirilmiştir.

4.2 Moleküler Mekanik Hesaplamaları

Çalışmada incelenen 21 adet pestisit molekülünün konformasyon analizi SPARTAN PRO [131] paket programında gerçekleştirilmiştir. Her bir pestisit molekülü için en düşük enerjili uygun konformer Moleküler Mekanik, MMFF hesaplamaları ile bulunmuştur.

4.3 Moleküler Orbital Hesaplamaları

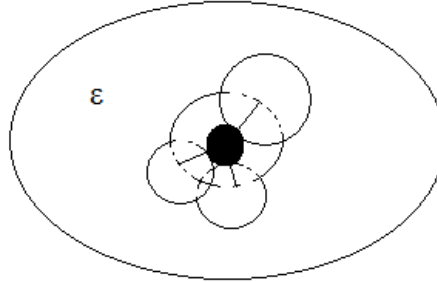
Bu çalışmada incelenmiş olan 21 adet organofosforlu pestisit molekülünün geometrik ve moleküler özellikleri DFT yöntemiyle hem gaz fazda hem de su fazında incelenmiştir. Bu amaçla SPARTAN PRO programında belirlenmiş olan en düşük enerjili uygun konformerler başlangıç geometrisi olarak kullanılmıştır. Her pestisit molekülünün bulunan en dayanıklı konformeri, Gaussian 03 [132] paket programında DFT yöntemiyle B3LYP/6-31G(d) temel setinde gerçekleştirilmiştir. Moleküllerin geometrik yapıları optimize edilerek, kuantum mekaniksel hesaplamalar ile moleküllerin en düşük enerjili konumları, sınır orbital enerjileri, toplam dipol momentleri, yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları, ve moleküle ait geometrik parametreler bulunmuştur.

4.4 Çözücü Etkisi

Bu çalışmada suyun enerji üzerindeki etkisi DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle tüm pestisit molekülleri için COSMO (iletken gibi perdeleme solvasyon modeli) kullanılarak hesaplanmıştır. COSMO modeli, Gaussian 03 paket programında yer alan ve solvasyon modeli olarak uygulanan bir yaklaşımdır. Çözücü olarak 25⁰C'de dielektrik sabiti $\epsilon = 78,39$ olan su kullanılmıştır [118].

Reaksiyonlardaki enerji değişimini sulu fazda incelerken, su moleküllerinin etkisinde dikkate alınması gerekir. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda çözücü etkisi pek çok değişik metoda hesaplanabilmektedir. COSMO polarlaşabilirliği sürekli olan metodlardan (PCMs) biridir. Polarize olabilen süreklilik metodları (PCM) popüler metodlardır. PCM metodlarında çözünen molekül küresel bir boşluk içerisinde yer alır. Bu küresel boşluk, polarlaşabilirliği sürekli olan ve çözünen molekülün enerjisi ile özelliklerini değiştirebilen reaksiyon alanı olarak bilinir. Küresel boşluğun geometrisi çözünen molekülün boyutuna göre değişir. Reaksiyon alanı, polarizasyon yükleri veya reaksiyon alanına etki eden diğer faktörler ile gösterilir ve çözünenin Hamiltonian'ı bu alana yerleştirilir. Böylece çözünenin dalga fonksiyonu ile çözücü polarizasyonu yeterli oluncaya kadar, iteratif çevirim kendince-tutarlı alan (SCF) hesaplaması gerçekleştirilir.

Tomasi'nin polarize süreklilik modeli (PCM), küresel boşlukları birbirine kenetlenmiş olan atomik küreler serisi olarak tanımlar. Çözücüdeki polarizasyon etkisi sürekliliği hesapsal olarak ifade edilir.



Şekil 4.4 Tomasi'nin PCM Modeli

COSMO metodu, çözücü reaksiyon alanını tanımlarken, polarizasyon yüklerini küresel boşluk yüzeyi üzerine dağıldığını, yüzey dışında ise elektrostatik potansiyelin olmadığı şeklinde düşünür. Bu koşullar polar çözücülerde solvasyon olayını açıklar [118], [133].

4.5 Programın Çalışma Esası

Bu çalışmada GAUSSIAN 03 paket programı kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. GAUSSIAN 03 paket programı ile moleküler enerjiler, geometrik yapılar, geçiş konumlarının yapıları ve enerjileri, kimyasal bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler

orbitaller, atomik yükler, titreşim frekansları, IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikler belirlenebilmektedir [118].

GAUSSIAN'03 programı içinde farklı yöntemler ve temel setler bulunmaktadır. Programda, DFT yönteminin yanı sıra ab-initio ve yarı-ampirik yöntemlerle de hesaplamalar yapılabilmektedir. Gaussian programında moleküle ait giriş bilgileri programa Z-matrisi şeklinde verilir. Program özel anahtar kelimeler ile kontrol edilir. Öncelikle anahtar kelimeler okunur daha sonra moleküler geometri okunur. Moleküler geometri Z-matrisi şeklindedir. Z-matrisindeki bilgiler atomların kartezyen koordinatlarını hesaplamak için kullanılır. Atomik orbitaller farklı tipteki atomlar için kullanılan temel sete göre ayrı ayrı belirlenir.

Moleküler giriş geometrisi okuduktan sonra SCF iterasyonu yapılır. Enerji minimize edilerek durağan bir nokta ve gerçek bir minimum elde edilmeye çalışılır. Durağan bir nokta için enerjinin geometrik parametrelerinden birine göre birinci türev sıfırdır. Gerçek bir minimum için enerjinin ikinci türevlerinin pozitif olması gerekir. Atomik yük, dipol moment parametrelerini hesaplamak için popülasyon analizi yapılır ve SCF korelasyon enerjisi hesaplanır. Atomik kuvvetler analitik belirlenerek, minimum enerjili geometri hesaplanır. Toplam enerji değişmeyinceye kadar bu işleme devam edilir ve optimize edilen parametrelerden özellikler tamamlanır [128].

4.6 Z-Matrisinin Yazılışı

Tüm moleküler orbital hesaplamaları yapan programlarda geometri tanıtımı Z-matrisi ile yapılmaktadır. Z-matrisi geometriyi, bağ uzunlukları, bağ açıları ve düzlem açıları cinsinden tanımlayan bir matrisdir.

Z matrisinde;

- Birinci sırada programın hangi yöntemle çalışacağı ve neyin hesaplanacağını bildiren anahtar kelimeler yazılır.
- İkinci ve üçüncü satırlara program kullanıcısı tarafından istenilen isim ile beraber numaralar yazılır.
- Dördüncü ve bundan sonraki satırlar moleküldeki atomların konumlarını belirleyen satırlardır. Dördüncü satırla beraber dördüncü satırdan sonra gelen her satır molekülde bir atoma ait olacak şekilde yazılır.

Dimetil hidrojen fosfat molekülüne ait örnek Z-Matrisi ve yazılışı aşağıda açıklanmıştır,
Çizelge 4.1 Dimetil hidrojen fosfat molekülüne ait z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)							
	Bağ Uzunluğu (A)		Bağ Açısı		Dihedral Açısı		
1P	0,000	0	0,0000	0	0,0000	0	0 0 0
2O	1,482	1	0,0000	0	0,0000	0	1 0 0
3O	1,619	1	114,907	1	0,0000	0	1 2 0
4O	1,607	1	118,839	1	-120,241	1	1 2 3
5C	1,439	1	119,894	1	29,751	1	3 1 2
6H	1,093	1	110,830	1	-39,477	1	5 3 1
7H	1,092	1	106,542	1	-159,401	1	5 3 1
8H	1,095	1	110,213	1	82,147	1	5 3 1
9C	1,441	1	119,343	1	55,099	1	4 1 2
10H	1,094	1	110,536	1	-54,265	1	9 4 1
11H	1,091	1	106,307	1	-173,456	1	9 4 1
12H	1,094	1	110,168	1	67,576	1	9 4 1
13H	1,402	1	116,076	1	123,369	1	1 2 3

Tabloda birinci sütuna yazılan atomların sembolleri, ikinci sütunda bağlı oldukları atoma olan bağ uzunlukları, üçüncü, beşinci ve yedinci sütunlara ise verilen parametrelerin optimize edilip edilmeyeceğine bağlı olarak '1' veya '0' rakamları yazılır. Dördüncü sütunda bağ açıları, altıncı sütunda ise dihedral açıları yer almaktadır. Sekizinci sütun o satırdaki atomun bağlı olduğu atomun, geometrik modeldeki

numarası, dokuzuncu sütun bağ açısı yaptığı atomun numarası, onuncu sütun ise dihedral açı yaptığı atomun numarası yazılır.

1.Atom: Fosfor atomu olup sembolü 4.satır 1.sütunda yer alır. Tüm geometrik parametreleri sıfırdır.

2.Atom: Oksijen atomu olup sembolü 5.satır 1.sütunda yer alır ve 1.atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık $1,482\text{Å}$ olarak hesaplanmıştır.

3.Atom: Oksijen atomu olup sembolü ve parametreleri 6.satırda yer almaktadır. 1.Atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık $1,619\text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır ve 1.atomla yaptığı bağ ile P_1-O_2 bağı arasındaki açı $114,97^\circ$ dir.

4.Atom: Oksijen atomu olup sembolü ve geometrik parametreleri 7.satırda yer almaktadır. 1.Atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık $1,607\text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır ve 1.atomla yaptığı bağ ile P_1-O_2 bağı arasındaki açı $118,839^\circ$ 'dir. 4.Atomun konumunu tam olarak belirleyebilmek için üçüncü bir parametreye gerek vardır. Bu parametre "dihedral açı" olarak tanımlanır. Molekülde P_1-O_4 doğrultusunda çizilen Newman izdüşümünde O_3-O_4 bağları arasında $-120,241^\circ$ 'lik açı vardır.

5.Atom: Karbon atomu olup sembolü ve parametreleri 8.satırda yer almaktadır. 3.Atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık $1,439\text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır ve 3.atomla yaptığı bağ ile P_1-O_3 bağı arasındaki açı $119,894^\circ$ 'dir. 2.Atom olan oksijene göre dihedral açısı $29,751^\circ$ 'dir.

6.Atom: Hidrojen atomu olup sembolü ve parametreleri 9.satırda yer almaktadır. 5.Atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık $1,903\text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır ve 5.atomla yaptığı bağ ile O_3-C_5 bağı arasındaki açı $110,83^\circ$ 'dir. 1.Atom olan fosfora göre dihedral açısı $-39,477^\circ$ 'dir.

7.Atom:Hidrojen atomu olup sembolü ve geometrik parametreleri 10.satırda yer almaktadır. 5.Atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık $1,092\text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır ve 5.atomla yaptığı bağ ile O_3-C_5 bağı arasındaki açı $106,542^\circ$ 'dir. 1.Atom olan fosfora göre dihedral açısı $-159,401^\circ$ 'dir.

8.Atom: Hidrojen atomu olup sembolü ve geometrik parametreleri 11.satırda yer almaktadır. 5.Atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık $1,095\text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır ve 5.atomla yaptığı bağ ile O_3-C_5 bağı arasındaki açı $110,213^\circ$ 'dir. 1.Atom olan fosfora göre dihedral açısı $82,147^\circ$ 'dir.

9.Atom: Karbon atomu olup sembolü ve geometrik parametreleri 12.satırda yer almaktadır. 4.Atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık 1,441 Å olarak hesaplanmıştır ve 4.atomla yaptığı bağ ile P₁-O₄ bağı arasındaki açı 119,343° 'dir. 2.Atom olan oksijene göre dihedral açısı 55,099° 'dir.

10.Atom: Hidrojen atomu olup sembolü ve geometrik parametreleri 13.satırda yer almaktadır. 9.Atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık 1,094 Å olarak hesaplanmıştır ve 9.atomla yaptığı bağ ile C₉-O₄ bağı arasındaki açı 110,536° 'dir. 1.Atom olan fosfora göre dihedral açısı -54,265° 'dir.

11.Atom: Hidrojen atomu olup sembolü ve geometrik parametreleri 14.satırda yer almaktadır. 9.Atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık 1,091 Å olarak hesaplanmıştır ve 9.atomla yaptığı bağ ile C₉-O₄ bağı arasındaki açı 106,307° 'dir. 1.Atom olan fosfora göre dihedral açısı -173,456° 'dir.

12.Atom: Hidrojen atomu olup sembolü ve geometrik parametreleri 15.satırda yer almaktadır. 9.Atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık 1,094Å olarak hesaplanmıştır ve 9.atomla yaptığı bağ ile C₉-O₄ bağı arasındaki açı 110,168° 'dir. 1.Atom olan fosfora göre dihedral açısı 67,576° 'dir.

13.Atom: Hidrojen atomu olup sembolü ve geometrik parametreleri 16.satırda yer almaktadır. 1.Atoma bağlıdır, aralarındaki uzaklık 1,402Å olarak hesaplanmıştır ve 1.atomla yaptığı bağ ile P₁-O₂ bağı arasındaki açı 116,076° 'dir. 3.Atom olan oksijene göre dihedral açısı 123,369° 'dir.

4.7 DFT Göstergeleri

DFT yöntemleri sadece moleküler özellikleri hesaplamada değil, aynı zamanda moleküllerin kimyasal reaktiviteleri hakkında bilgi elde etmek için de kullanılan uygun bir yöntemdir. Bir molekülün reaktivitesi reaksiyona girmekte olduğu kimyasal maddenin oluşturduğu tedirginliğe verdiği tepkiye göre ölçülür. Kimyasal bir reaksiyonda meydana gelen başlıca tedirginlikler dış enerjideki ve elektron sayısındaki değişimlerdir. Kavramsal DFT, moleküllerin kimyasal özelliklerini değişen bu özellikler cinsinden açıklamamızı sağlar. Elektron sayısındaki değişiklikler nedeniyle oluşan tedirginliklere global göstergeler denir. Bunlar molekülün dayanıklılığı ile ilgilidir. Lokal göstergeler ise, dış potansiyel enerjideki değişimler sonucu meydana gelen tedirginliklerdir. Bu göstergeler ise belirli bir reaksiyon türünde molekülün

seçiciliğini belirler [134]. Bu yaklaşımla, hesaplanan kimyasal reaktivite göstergeleri sırasıyla kimyasal potansiyel (μ), global kimyasal sertlik (η) ve elektrofilik indeks (ω) dir. Global kimyasal sertlik η , enerjinin elektron sayısına göre ikinci türevidir :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V_{ext}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V_{ext}} \quad (4.1)$$

Burada E sistemin toplam enerjisi, N sistemdeki toplam elektron sayısı, V_{ext} dış potansiyeldir [137].

Global kimyasal sertlik molekülün dayanıklılığının, aynı zamanda kimyasal bir molekül grubunun elektronik konfigürasyonundaki değişiminin de bir ölçüsüdür. Moleküllere ait sertlik, eşitlik 4.2’de gösterilen formülle hesaplanır.

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2 de gösterilen E_{HOMO} ve E_{LUMO} sınır orbitallerinin enerjilerini gösterir. E_{HOMO} , yüksek enerjili dolu orbitali gösterirken; E_{LUMO} düşük enerjili boş orbitali gösterir. Bu iki sınır orbitali arasındaki enerji farkının büyük olması molekülün dayanıklı olduğunun bir göstergesidir. E_{HOMO} ve E_{LUMO} arasındaki enerji farkının az olması ise molekülün dayanıksız olduğunu ve yüksek reaktiviteye sahip olduğunu gösterir [135]. Böylece bir molekülün kimyasal sertliği hakkında yorum yapılabilir. Kimyasal sertlik değeri büyük olan bir molekül, kimyasal tepkimelere karşı dayanıklı olup reaktivitesi az demektir.

Kimyasal potansiyel μ , ise enerjinin elektron sayısına göre birinci türevidir :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_{ext}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \rho} \right)_{V_{ext}} \quad (4.3)$$

Burada E sistemin toplam enerjisi, N sistemdeki toplam elektron sayısı, V_{ext} dış potansiyeldir [134]. Kimyasal potansiyel bir sistemden başka bir sisteme elektron transferinin yönünü belirlemede kullanılan bir indistir.

Bu çalışmadaki pestisit moleküllerine ait kimyasal potansiyel değerleri aşağıda eşitlik 4.4’te verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\mu = \frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (4.4)$$

Elektrofilik indeks ise, kimyasal potansiyel ve yumuşaklığın bir bileşimidir ve elektrofilik reaktivitesinin bir ölçüsüdür. Elektrofilik indeks, bir molekülün dışarıdan elektron alma yeteneği olarak tanımlanır. Elektrofilik indeks değeri büyük olan bir molekülün elektrofilik gücü yüksek demektir. Literatürdeki çalışmalar, elektrofilik indeks ile pestisitlerin canlılar üzerindeki toksisiteleri arasında doğrudan bir ilişki olduğunu gösterir. Buna göre elektrofilik indeks değeri büyük olan pestisitlerin zehir etkileri daha fazla demektir. Elektrofilik indeks değerleri eşitlik 4.5'te verilen formülle göre hesaplanır [136].

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4.5)$$

4.7.1 Fukui Fonksiyonları

Fukui fonksiyonları, N elektronlu bir sistemin belirli bir bölgesinin dış bir kimyasal potansiyele karşı olan hassasiyetinin bir ölçüsü olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlik (4.6) ile ifade edilir: [136], [137], [138].

$$f(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{V(r)} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N \quad (4.6)$$

Eşitlikte $f(r)$, Fukui fonksiyonunu, $\rho(r)$, elektron yoğunluğunu, N, elektron sayısını, $V(r)$ dış potansiyeli, μ ise kimyasal potansiyeli göstermektedir.

Bir molekülde bölgesel elektrofilik reaktivitesi, bölgesel nükleofilik reaktivitesi ve bölgesel radikalik reaktivitesi yüksek olan atomik merkezler belirlenirken Fukui fonksiyonları kullanılır. Böylece farklı moleküller arasında karşılaştırma yaparken elektrofilik atak, nükleofilik atak ve radikalik atak için yorumlar yapılabilir.

Eşitlik 4.6'ya göre Fukui Fonksiyonunun türevi olan üç tip eşitlik yazılabilir [139], [140], [141].

$$f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad \text{nükleofilik atak için} \quad (4.7)$$

$$f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \quad \text{elektrofilik atak için} \quad (4.8)$$

$$f^0(r) = \frac{\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)}{2} \quad \text{radikal atak için} \quad (4.9)$$

Eşitliklerdeki N+1, nötr bir bir molekülün LUMO orbitaline bir elektron eklenmesi sonucu bir anyonun oluştuğunu gösterir. N-1, ise nötr bir molekülün HOMO

orbitalinden bir elektron ayrılması sonucu molekülün katyona dönüştüğünü gösterir. Bu eşitlikler molekülün temel haldeki uygun geometrisine göre yazılır.

Böylece Fukui fonksiyonlarına bakarak bir molekülde; hangi atomik merkezin nükleofilik atağa karşı, hangi atomik merkezin elektrofilik atağa karşı ve hangi atomik merkezin radikalik atağa karşı daha duyarlı olduğu tahmin edilebilir.

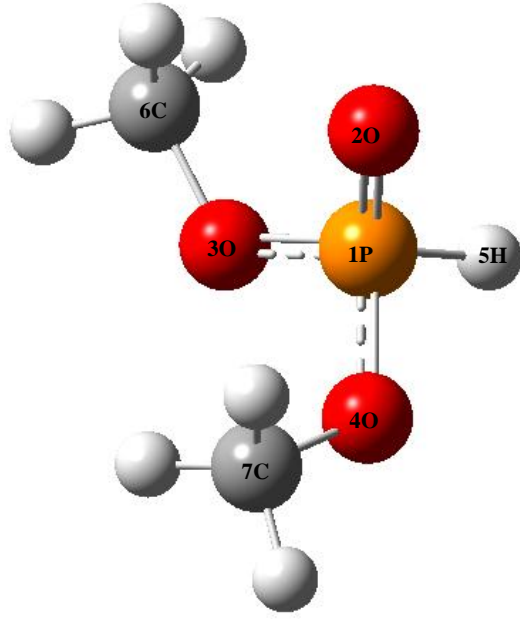
SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Giriş

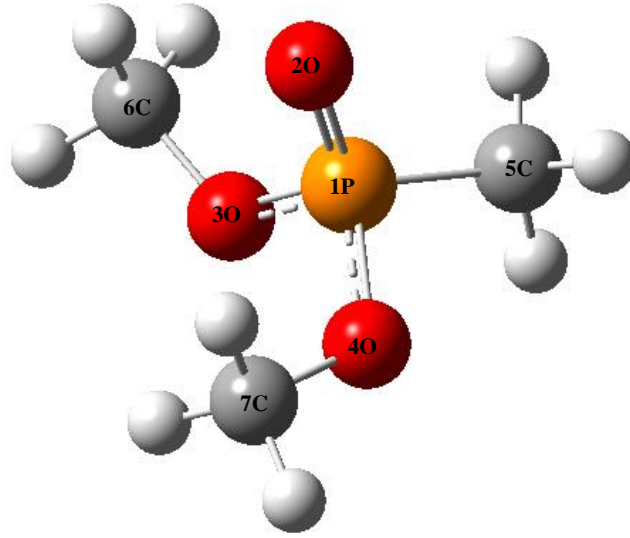
Bu çalışmada; şekil 4.2 ve 4.3'te yapıları ve isimleri verilmiş, çevre kirliliği açısından önemli olan 21 adet organofosforlu bileşiğin geometrik ve elektronik özellikleri bölüm 4'te açıklanmış olan yöntemler ile teorik olarak hesaplanmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamalar sonucunda bulunan değerler yardımıyla moleküllerin lokal ve global kimyasal reaktivite indisleri hesaplanmıştır. Organofosforlu pestisitler uçucu organik bileşikler olduklarından kolayca buharlaşıp atmosfere ulaşabilmekte ve aynı zamanda suda çözünebildiklerinden hava ve su kirleticilerinin önemli bir grubunu oluşturmaktadırlar. Bu nedenle yapılan hesaplamalar hem gaz hem de çözücü olarak su seçilerek solvent fazda gerçekleştirilmiştir. Her iki fazda bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çalışmada, hesaplanan kimyasal reaktivite değerleri ile moleküllerin LD₅₀ değerleri arasında QSAR eşitlikleri türetilmiştir.

5.2 Bağ Uzunlukları

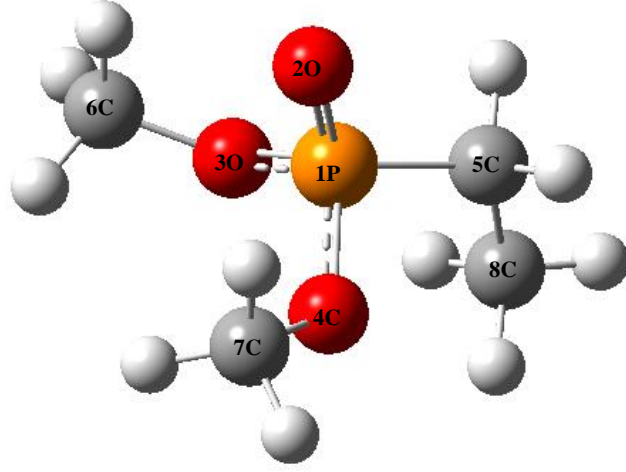
İncelenen 21 adet pestisit molekülünün Ek A da verilmiş olan Z-matrisleri ile B3LYP/6-31G(d) temel setinde hesaplanan ve bulunan optimum geometrik yapıları Şekil 5.1 – 5.21 arasında verilmiştir. Moleküllerin bağ uzunlukları değerleri ise aşağıda çizelge 5.1 ve 5.2 de listelenmiştir.



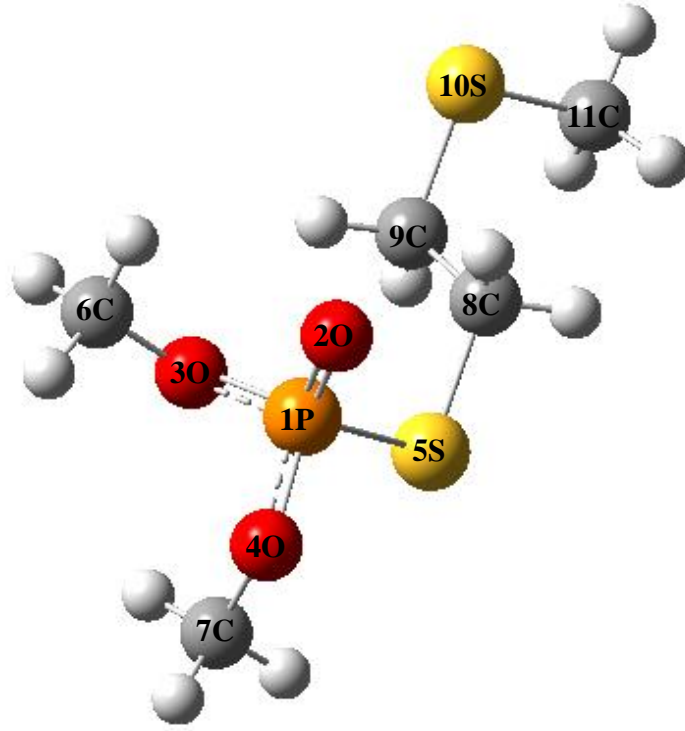
Şekil 5.1 Dimetil hidrojen fosfat, A1 molekülünün optimum geometrik yapısı.



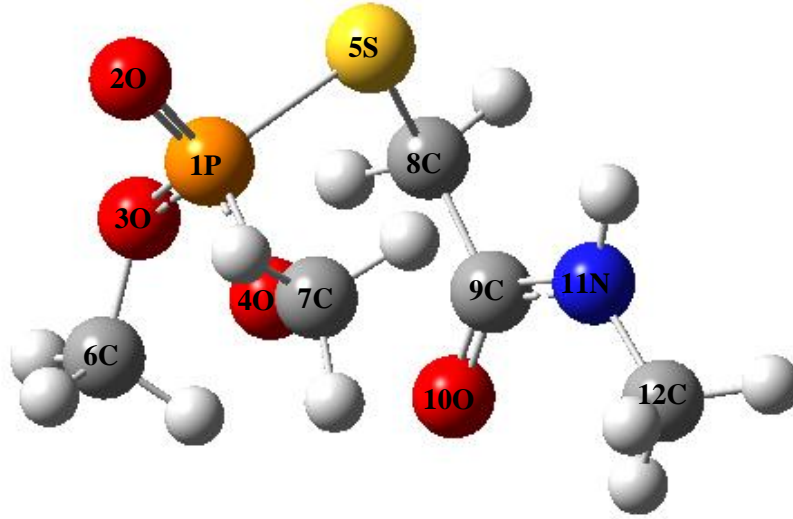
Şekil 5.2 Dimetil metil fosfat, A2 molekülünün optimum geometrik yapısı.



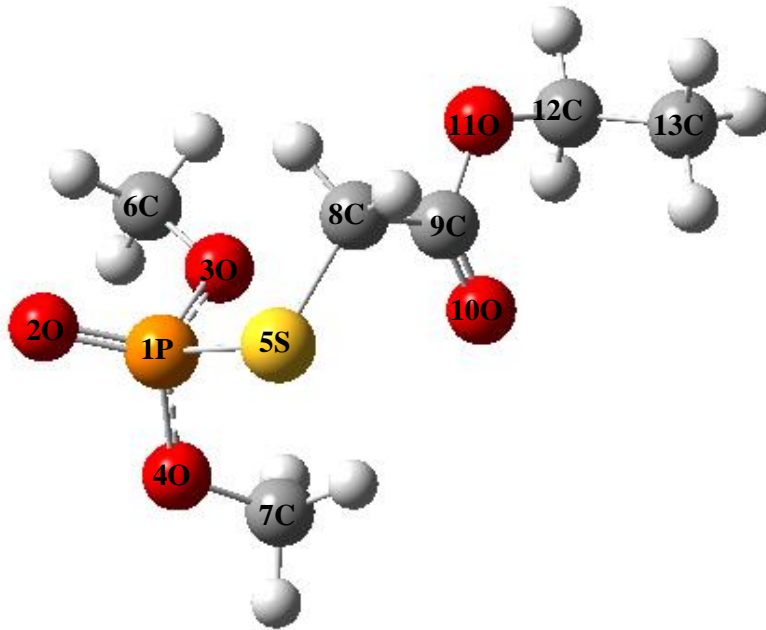
Şekil 5.3 Dimetil etil fosfat, A3 molekülünün optimum geometrik yapısı.



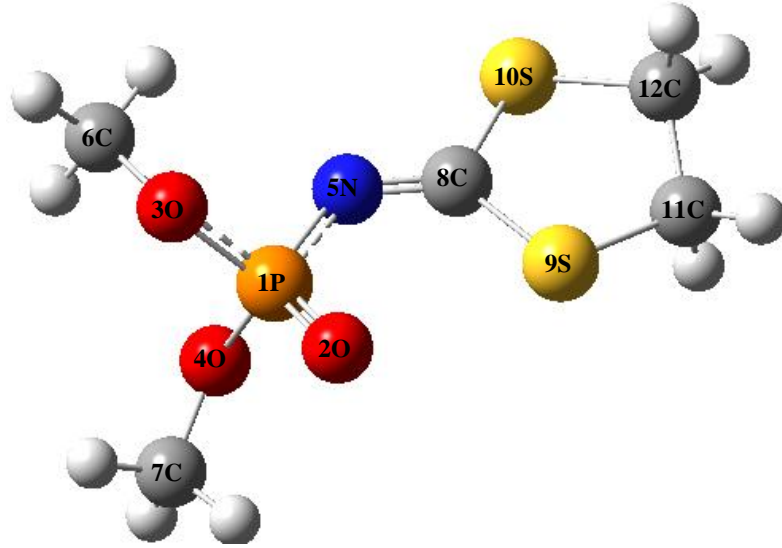
Şekil 5.4 Demephion, A4 molekülünün optimum geometrik yapısı.



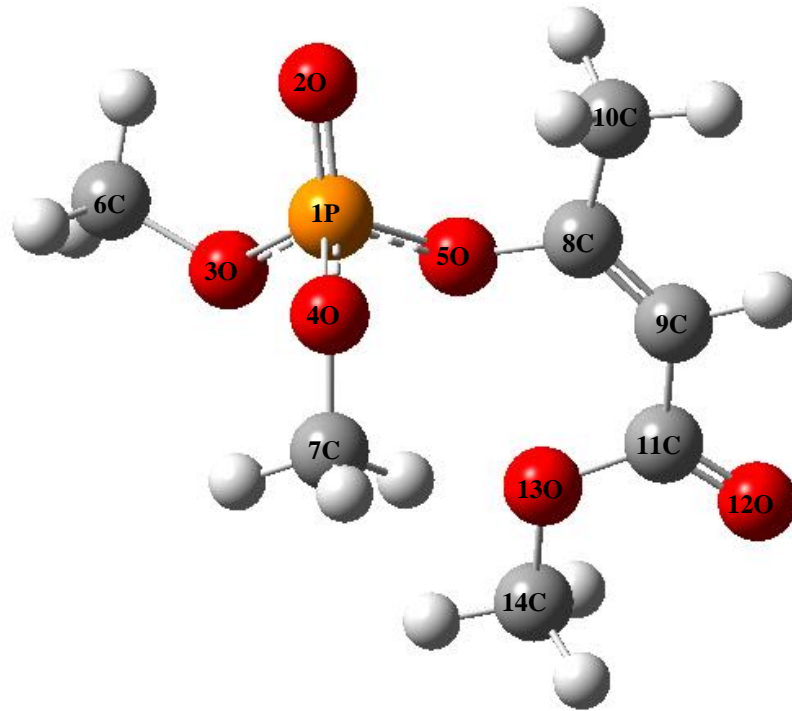
Şekil 5.5 Omethoate, A5 molekülünün optimum geometrik yapısı.



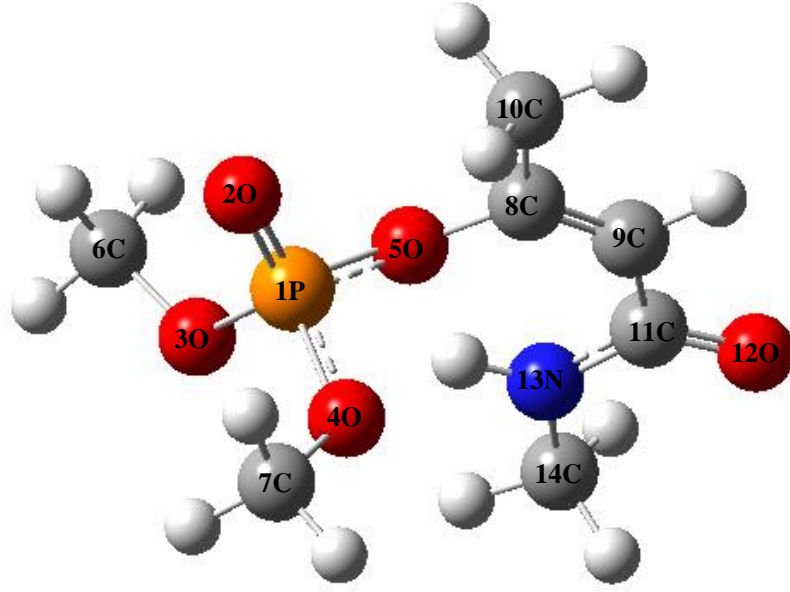
Şekil 5.6 Methylacetophos, A6 molekülünün optimum geometrik yapısı.



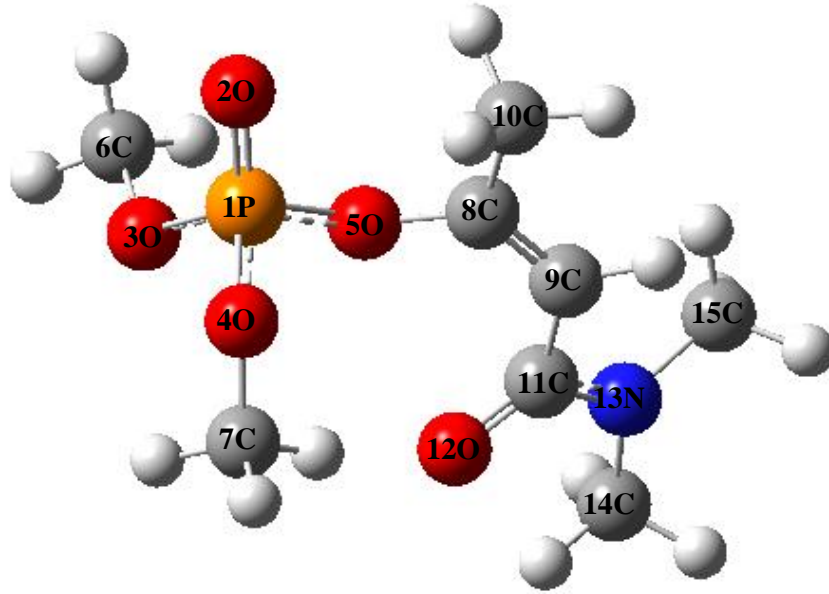
Şekil 5.7 Phosfolan-methyl, A7 molekülünün optimum geometrik yapısı.



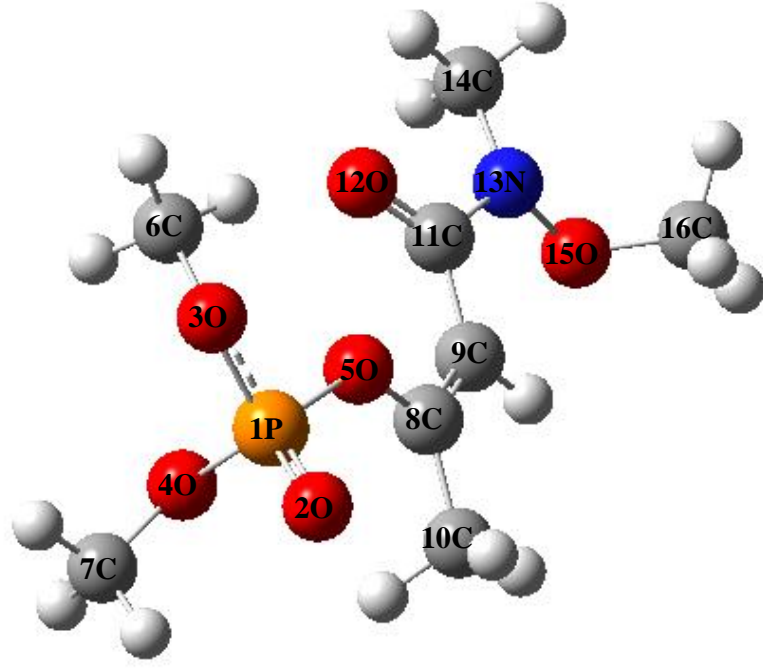
Şekil 5.8 Mevinphos, A8 molekülünün optimum geometrik yapısı.



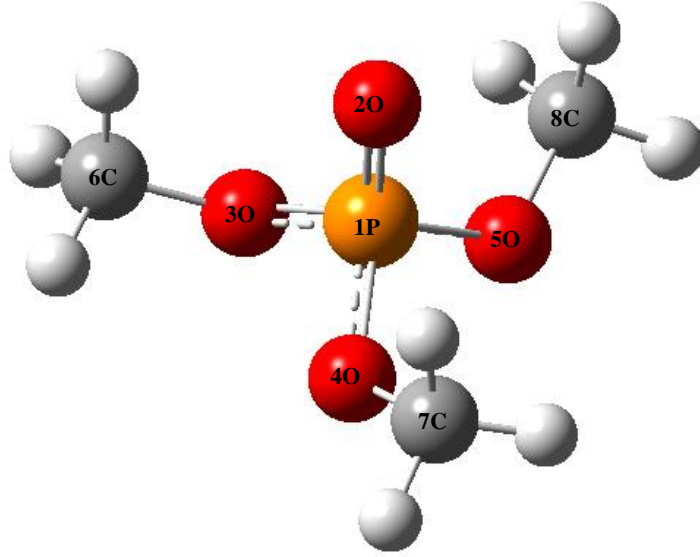
Şekil 5.9 Monocrotophos, A9 molekülünün optimum geometrik yapısı.



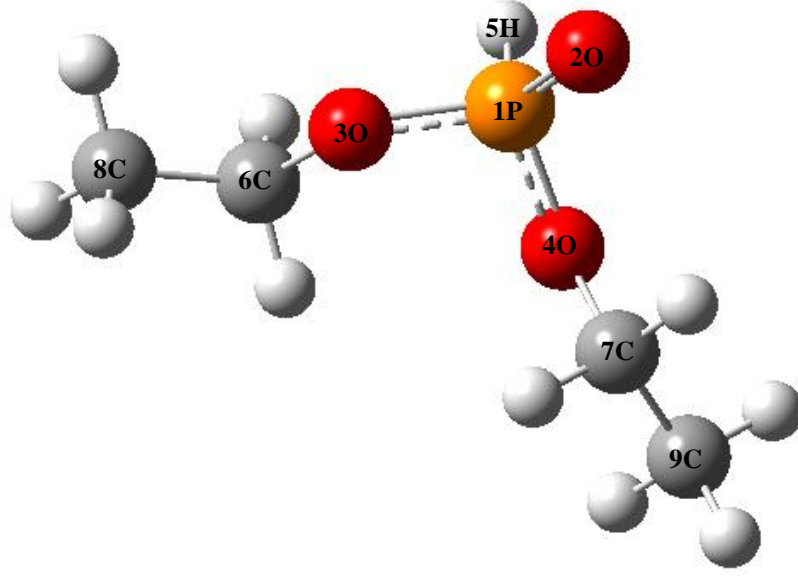
Şekil 5.10 Dicrotophos, A10 molekülünün optimum geometrik yapısı.



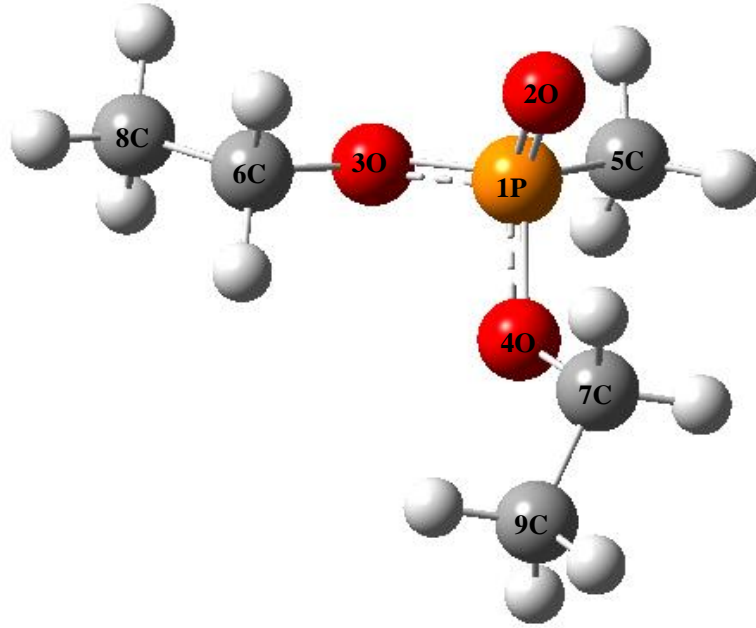
Şekil 5.11 Methocrotophos, A11 molekülünün optimum geometrik yapısı.



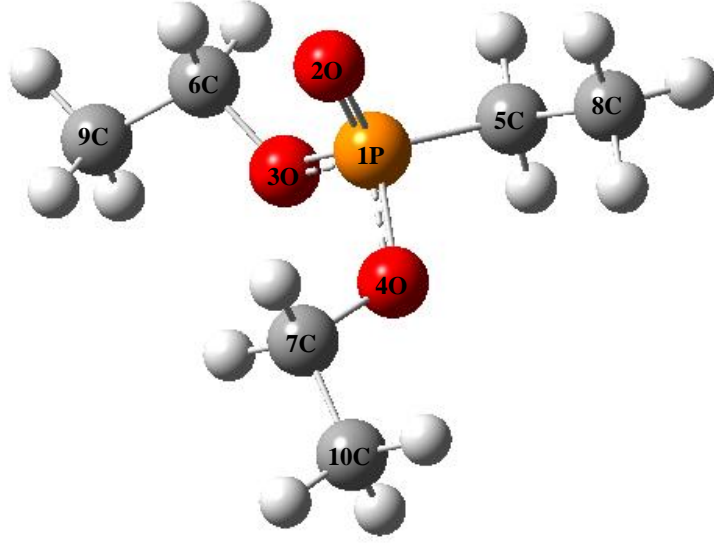
Şekil 5.12 Trimetil fosfat, A12 molekülünün optimum geometrik yapısı.



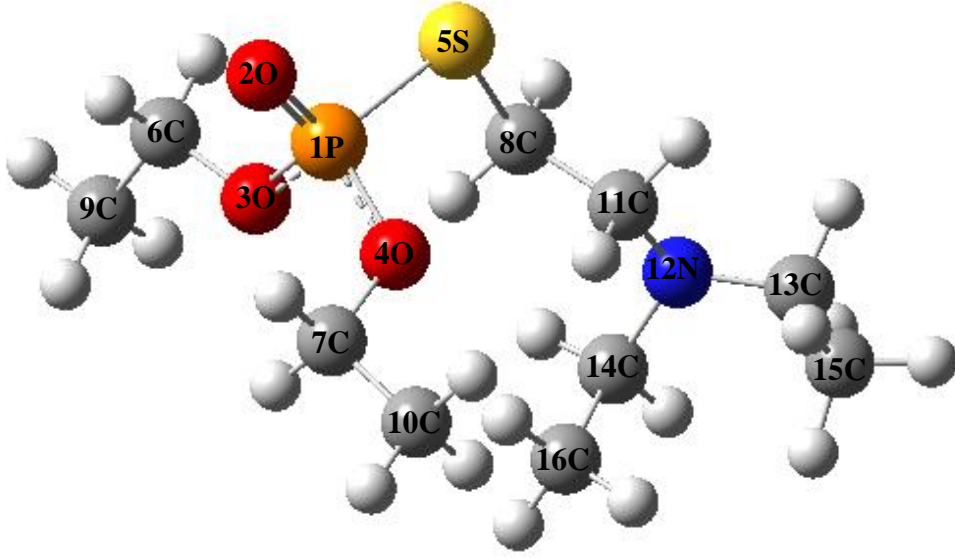
Şekil 5.13 Dietil hidrojen fosfat, B1 molekülünün optimum geometrik yapısı.



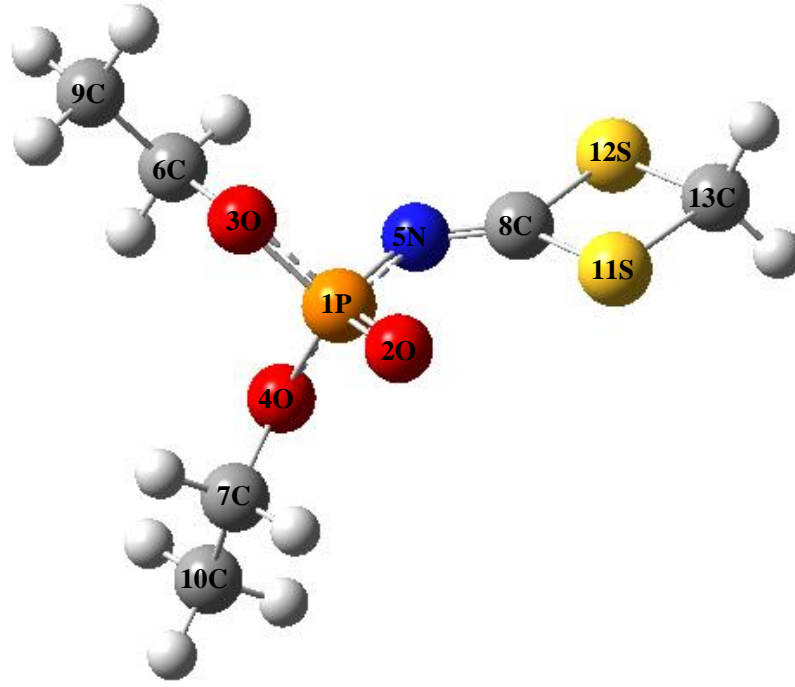
Şekil 5.14 Dietil metil fosfat, B2 molekülünün optimum geometrik yapısı.



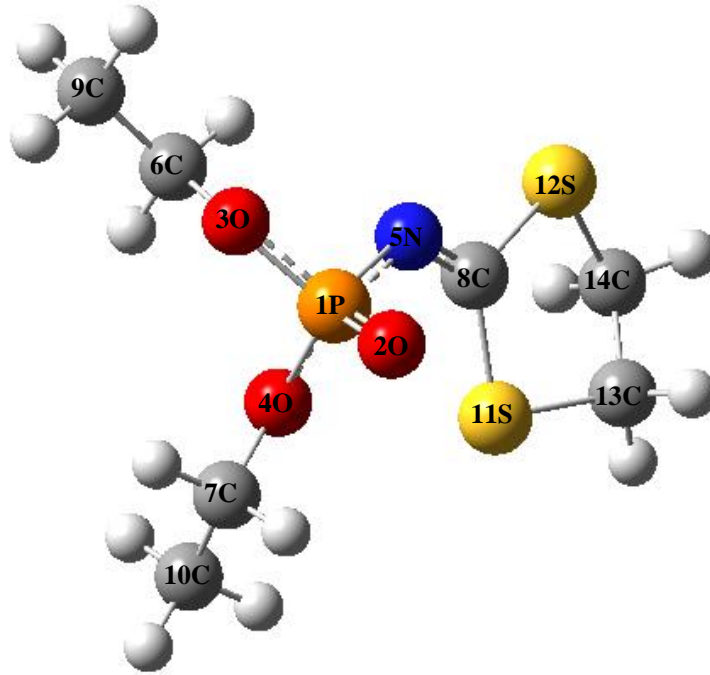
Şekil 5.15 Dietil etil fosfat, B3 molekülünün optimum geometrik yapısı.



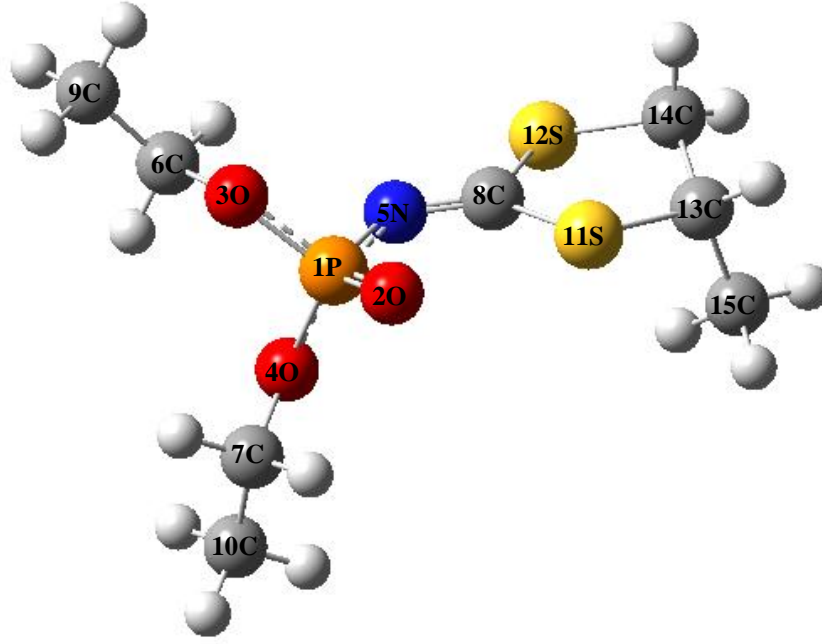
Şekil 5.16 Amiton, B4 molekülünün optimum geometrik yapısı.



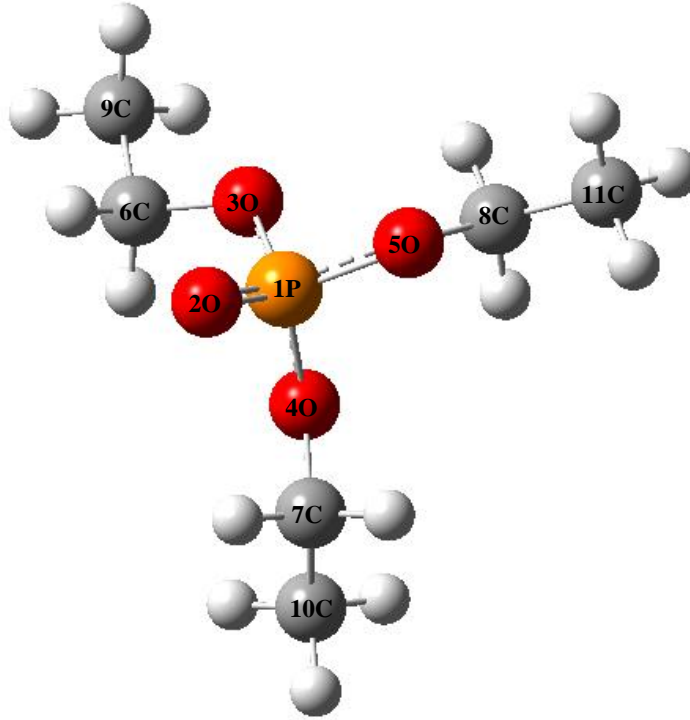
Şekil 5.17 Fosthietan, B5 molekülünün optimum geometrik yapısı.



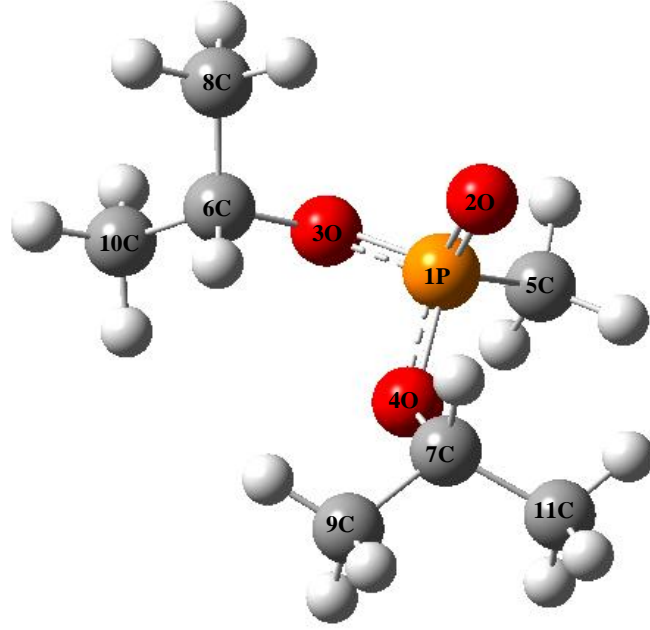
Şekil 5.18 Phosfolan, B6 molekülünün optimum geometrik yapısı.



Şekil 5.19 Mephosfolan, B7 molekülünün optimum geometrik yapısı.



Şekil 5.20 Trietil fosfat, B8 molekülünün optimum geometrik yapısı.



Şekil 5.21 Diizopropil fosfat, B9 molekülünün optimum geometrik yapısı.

Çizelge 5.1 A Gurubu organofosforlu pestisitlerin seçilmiş bağ uzunluğu (A) değerleri

Molekül adı	P1=O2	P1-O3	P1-O4	O3-C6(R1)	O4-C7(R2)	P-X
		(P1-R1)	(P1-R2)			
A1	1,4823	1,6199	1,6071	1,4393	1,4405	1,4022
A2	1,4863	1,6296	1,6156	1,4369	1,4382	1,8100
A3	1,4879	1,6269	1,6269	1,4365	1,4365	1,8138
A4	1,4804	1,6292	1,6128	1,4465	1,4394	2,1018
A5	1,4802	1,6017	1,6207	1,4484	1,4389	2,1141
A6	1,4790	1,6247	1,6089	1,4455	1,4438	2,1254
A7	1,4820	1,6107	1,6197	1,4375	1,4401	1,6776
A8	1,4744	1,6033	1,6037	1,4434	1,4444	1,6319
A9	1,4782	1,6043	1,5993	1,4437	1,4439	1,6252
A10	1,4752	1,6026	1,5886	1,4391	1,4527	1,6422
A11	1,4747	1,5915	1,6173	1,4505	1,4420	1,6240
A12	1,4817	1,6065	1,6065	1,4397	1,4397	1,6065

Çizelge 5.2 B Gurubu organofosforlu pestisitlerin seçilmiş bağ uzunluğu (A) değerleri

Molekül adı	P1=O2	P1-O3	P1-O4	O3-C6(R1)	O4-C7(R2)	P-X
		(P1-R1)	(P1-R2)			
B1	1,4775	1,6166	1,6179	1,4447	1,4527	1,4065
B2	1,4867	1,6150	1,6286	1,4482	1,4469	1,8110
B3	1,4882	1,6291	1,6168	1,4472	1,4478	1,8179
B4	1,4832	1,6255	1,6148	1,4521	1,4569	2,0939
B5	1,4843	1,6089	1,6149	1,4497	1,4520	1,6833
B6	1,4780	1,6080	1,6270	1,4451	1,4511	1,6782
B7	1,4826	1,6104	1,6190	1,4476	1,4504	1,6787
B8	1,4762	1,6080	1,6209	1,4494	1,4501	1,6025
B9	1,4886	1,6146	1,6274	1,4599	1,4588	1,8120

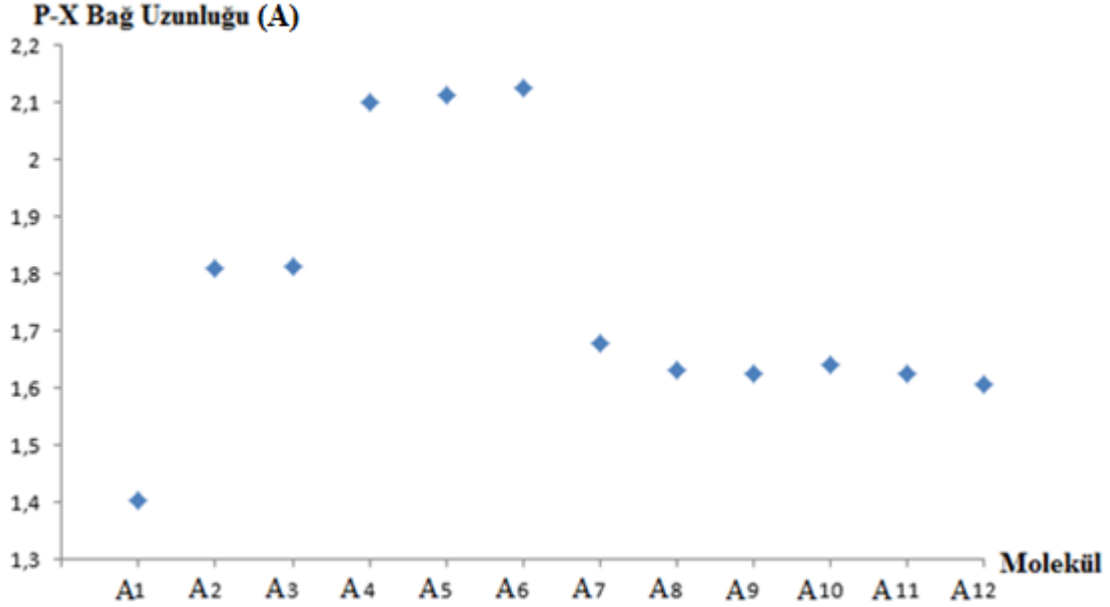
Çizelge 5.1 ve 5.2 de görüldüğü gibi, organofosforlu pestisit moleküllerinin P–O ve O–C bağ uzunluklarında önemli bir değişiklik yoktur hemen hemen bütün moleküllerde bu bağların uzunlukları aynı değerdedir.

Organofosforlu bileşiklerde X grubu değiştiğinde P–X bağ uzunlukları ise X grubuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. R₁ ve R₂ grupları metil olan ‘A Grubu’ organofosforlu pestisit moleküllerini incelediğimizde, X grubu yerine H atomu geçtiğinde, A1 molekülü en küçük P–X bağ uzunluğuna sahiptir ve bu değer 1,402 Å olarak bulunmuştur. X grubu sırasıyla -CH₃ ve -C₂H₅ olduğunda P–X bağ uzunluğu P–C bağına temsil etmektedir. A2 ve A3 moleküllerinde bu bağına değeri sırayla 0,408 Å ve 0,412 Å kadar artmıştır.

A4, A5 ve A6 moleküllerinde ise X grubu yerine kükürt, oksijen ve azot içeren daha büyük gruplar geçmektedir. Bu moleküllerde ise P–X bağı P–S arasındaki bağ uzunluğudur. A4, A5 ve A6 moleküllerinin A1 molekülüne göre P–X bağ uzunluklarındaki artış sırasıyla 0,700 Å, 0,712 Å ve 0,723 Å kadardır. A6 molekülü A5 ve A4 den farklı olarak 2 adet oksijen atomu içermekte ve 2,125 Å ile en büyük P–X bağ uzunluğu değerine sahiptir.

A8, A9, A10, A11, A12 moleküllerinde P–X bağı, P–O atomu arasındadır. A7 molekülünde ise bu bağ, P–N bağı uzunluğunu göstermektedir. A8, A9, A10, A11, A12 moleküllerinde en kısa bağ uzunluğu en küçük X grubuna sahip olan A12 molekülüne

aittir. Aşağıda Şekil 5.22’de A grubu molekülleri ile P–X bağı uzunlukları arasında çizilen grafikten de görüldüğü gibi A7, A8, A9, A10, A11, A12 moleküllerindeki P–X bağının uzunluğunun değeri hemen hemen aynıdır.

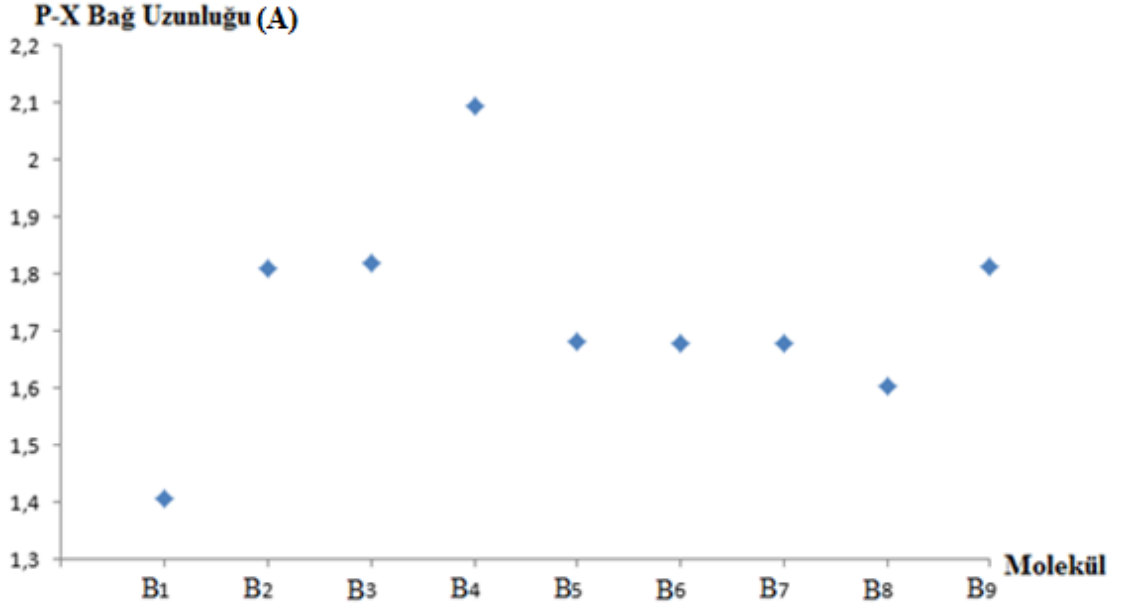


Şekil 5.22 A Grubu organofosforlu pestisitlerin P–X bağı uzunluğu (A) değerlerinin moleküllere göre değişimi.

R₁ ve R₂ grupları etil olan ‘B Grubu’ organofosforlu pestisit moleküllerini incelediğimizde, A grubu molekülleri ile benzer sonuçları görmekteyiz. X grubu H atomu olan B1 molekülünde P–X bağı uzunluğu değeri 1,406 A değeri ile en küçük değere sahiptir. B2 ve B3 moleküllerinde X grubu yerine -CH₃ ve -C₂H₅ grupları bağlandığında B1 molekülüne göre P–X bağı uzunlukları sırasıyla 0,405 A, 0,411 A kadar artmıştır.

B4 molekülünde P–X bağı uzunluğu 2,094 A değeriyle en büyük değer, yine A grubu moleküllerinde olduğu gibi P–S bağına aittir. Aşağıda Şekil 5.23 te B grubu molekülleri ile P – X bağı uzunlukları arasında çizilmiş olan grafikte de bu görülmektedir. Diğer B grubu moleküllerinde ise B5, B6, B7 moleküllerinde ise P–X bağı P–N bağıdır. Bu moleküllerin bağı uzunlukları şekil 5.23 deki grafikten de gördüğümüz gibi hemen hemen aynıdır. B8 molekülünde P–O bağı mevcuttur ve bu bağı uzunluğu P–N bağı içeren moleküllere göre yaklaşık 0,0776 A daha kısadır. B9 molekülünde ise diğer moleküllerden farklı olarak R₁ ve R₂ grupları yerinde izopropil vardır. Bu moleküldeki

P–X bağı P–C bağı göstermektedir bağın uzunluğu şekil 5.2 deki grafikten de görüldüğü gibi B2, B3 molekülleri ile hemen hemen aynı değerdedir.



Şekil 5.23 B Gurubu organofosforlu pestisitlerin P – X bağ uzunluğu (A) değerlerinin moleküllere göre değişimi.

5.3 Enerji Değerleri

Bu çalışmada 21 adet OP lu pestisit molekülünün B3LYP/6-31G(d) temel setinde hesaplanmış olan toplam ve sınır orbitalleri enerjileri ile sınır orbitalleri arasındaki enerji farkları aşağıda Çizelge 5.3 ve 5.4 de hem gaz hem de su fazı için listelenmiştir.

Çizelge 5.3 A Gurubu organofosforlu pestisitlerin gaz ve su fazındaki enerji değerleri.

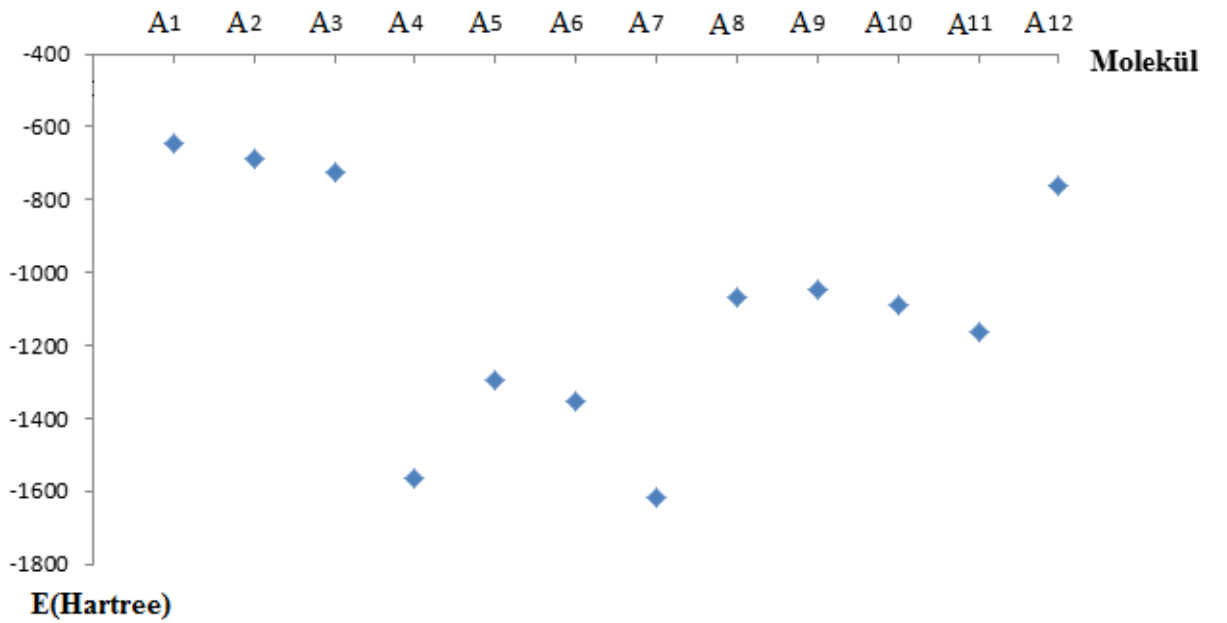
Molekül	E(Hartree)		E _{HOMO} (eV)		E _{LUMO} (eV)		ΔE (eV)	
	Gaz	Su	Gaz	Su	Gaz	Su	Gaz	Su
A1	-647,48756	-647,49925	-0,2883	-0,3010	0,0659	0,0643	0,3542	0,3653
A2	-686,82002	-686,83028	-0,2782	-0,2963	0,0695	0,0638	0,3477	0,3601
A3	-726,13228	-726,14186	-0,2750	-0,2885	0,0654	0,0619	0,3404	0,3505
A4	-1561,82049	-1561,83525	-0,2259	-0,2346	0,0011	-0,0062	0,2270	0,2284
A5	-1293,01628	-1293,03652	-0,2501	-0,2540	-0,0061	-0,0082	0,2441	0,2458
A6	-1352,19292	-1352,20965	-0,2517	-0,2649	-0,0039	-0,0073	0,2478	0,2576
A7	-1614,76364	-1614,78118	-0,2536	-0,2582	-0,0351	-0,0437	0,2185	0,2145
A8	-1067,32570	-1067,34078	-0,2556	-0,2620	-0,0378	-0,0456	0,2177	0,2164
A9	-1047,46571	-1047,48219	-0,2354	-0,2512	-0,0220	-0,0336	0,2134	0,2176
A10	-1086,77082	-1086,78555	-0,2375	-0,2389	-0,0223	-0,0264	0,2152	0,2126
A11	-1161,93196	-1161,94726	-0,2371	-0,2449	-0,0318	-0,0413	0,2053	0,2037
A12	-762,04882	-762,05891	-0,2842	-0,3031	0,0577	0,0475	0,3420	0,3506

Çizelge 5.4 B Gurubu organofosforlu pestisitlerin gaz ve su fazındaki enerji değerleri.

Molekül	E(Hartree)		E _{HOMO} (eV)		E _{LUMO} (eV)		ΔE (eV)	
	Gaz	Su	Gaz	Su	Gaz	Su	Gaz	Su
B1	-726,12451	-726,13902	-0,2861	-0,2987	0,0678	0,0627	0,3539	0,3614
B2	-765,45932	-765,47040	-0,2748	-0,2936	0,0737	0,0682	0,3485	0,3617
B3	-804,77220	-804,78298	-0,2732	-0,2899	0,0739	0,0679	0,3471	0,3578
B4	-1415,54818	-1415,56000	-0,2002	-0,1999	0,0128	0,0046	0,2131	0,2046
B5	-1654,07511	-1654,09083	-0,2578	-0,2647	-0,0528	-0,0553	0,2051	0,2094
B6	-1693,40058	-1693,42034	-0,2515	-0,2585	-0,0388	-0,0465	0,2127	0,2119
B7	-1732,71819	-1732,73673	-0,2506	-0,2568	-0,0317	-0,0419	0,2189	0,2149
B8	-880,00679	-880,01931	-0,2784	-0,2984	0,0620	0,0529	0,3404	0,3513
B9	-844,09685	-844,10682	-0,2705	-0,2852	0,0649	0,0619	0,3354	0,3470

Çizelge 5.3 ve 5.4 de 21 adet organofosforlu pestisit molekülünün gaz ve su fazındaki enerji değerleri listelenmiştir. Çizelgelerden de görüldüğü gibi su fazında moleküllerin toplam enerjileri değerleri azalmakta ve sınır orbitalleri (E_{HOMO} , E_{LUMO}) enerji farkı ΔE değerleri artmaktadır. Dolayısıyla su fazında moleküllerin dayanıklılıkları artmaktadır.

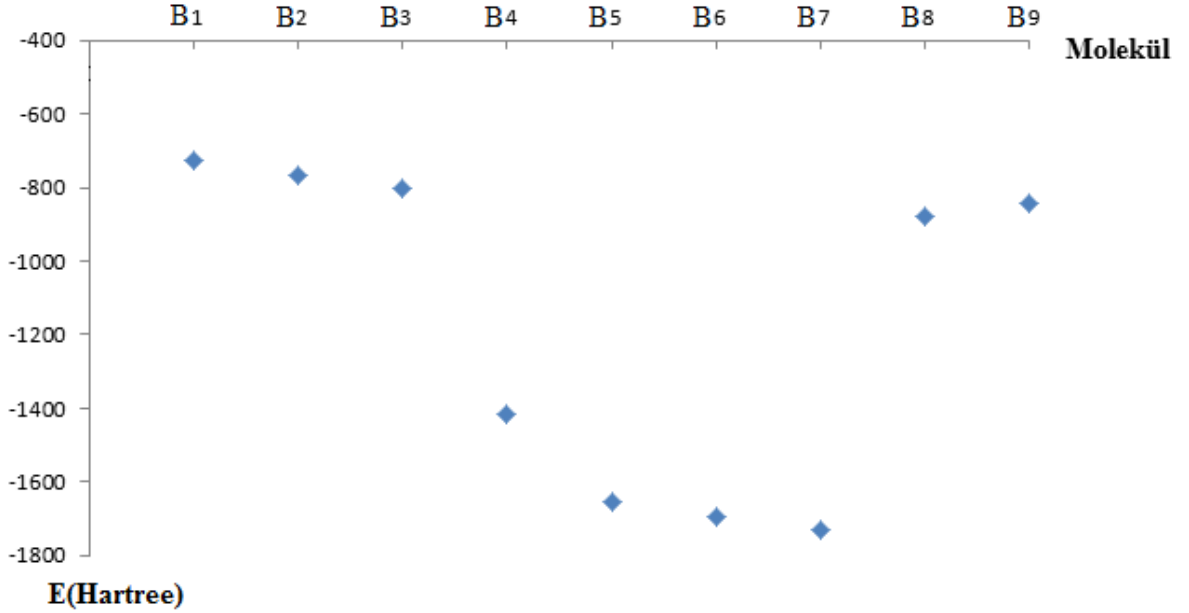
Çizelgelerden de görüldüğü gibi, OP'lu pestisitlerde X grubu yerine kükürt, azot ve oksijen içeren büyük organik gruplar geçtiğinde toplam enerji değerleri, X grubu yerine metil ve etil grupları bağlı olan moleküllere göre azalmaktadır. A grubu pestisitlerde en küçük toplam



Şekil 5.24 A Grubu pestisitlerin gaz fazındaki toplam enerji değerlerinin moleküllere göre değişimi

enerji değeri -1614,76364 hartree değeri ile A7 molekülüne aittir. A7 molekülünde P–N bağı vardır ve X grubu halkada kükürt atomu içermektedir. B grubunda da yine en küçük enerji değerleri, A grubu moleküllerinde olduğu gibi X yerine azot atomuna bağlı halkalı ve kükürt atomu içeren gruplar geçtiğindeki moleküllere aittir. B grubu pestisitlerde en küçük toplam enerji değeri -1732,71819 hartree değeri ile B7 molekülüne aittir. Şekil 5.7 ve Şekil 5.19'a baktığımızda, en küçük enerji değerine sahip olan A7 ve B7 moleküllerinin yapılarının birbirine çok benzer olduğunu görmekteyiz. En büyük enerji değerleri ise her iki grupta en küçük moleküllere aittir. A grubunda en büyük enerji değeri -647,48756 hartree ile A1 molekülünün, B grubunda ise -726,12451

hartree ile B1 molekülüdür. A ve B grubu pestisitlere ait toplam enerji değerlerinin moleküllere göre nasıl değiştiğini gösteren Şekil 5.24 ve 5.25 deki grafiklere baktığımızda da bunları görmekteyiz. Grafiklerden de görüldüğü gibi en küçük enerjili moleküller A7 ve B7 iken, en büyük enerjili moleküllerde A1 ve B1 dir.



Şekil 5.25 B Grubu pestisitlerin gaz fazındaki toplam enerji değerlerinin moleküllere göre değişimi

5.4 Kimyasal Reaktivite İndisleri

5.4.1 Global Reaktivite İndisleri

Bu çalışmada 21 adet OP'lu pestisit molekülünün kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına göre bölüm 4 verilmiş olan eşitlikler kullanılarak hesaplanmış olan global reaktivite indisleri aşağıda Çizelge 5.5 ve 5.6'da hem gaz hem de su fazı için listelenmiştir.

Çizelge 5.5 A Gurubu organofosforlu pestisitlerin gaz ve su fazındaki global reaktivite indisleri ve dipol moment değerleri.

Molekül	η		ω		μ		μ (D)	
	Gaz	Su	Gaz	Su	Gaz	Su	Gaz	Su
A1	0,1771	0,1827	0,0349	0,0383	-0,1112	-0,1183	2,3287	2,7848
A2	0,1738	0,1801	0,0313	0,0375	-0,1043	-0,1162	2,0951	2,6548
A3	0,1702	0,1752	0,0323	0,0366	-0,1048	-0,1132	1,9988	2,5056
A4	0,1135	0,1142	0,0557	0,0635	-0,1124	-0,1204	3,8154	4,9309
A5	0,1220	0,1229	0,0672	0,0699	-0,1281	-0,1311	4,1742	5,3691
A6	0,1239	0,1288	0,0659	0,0719	-0,1278	-0,1361	5,7695	7,1506
A7	0,1093	0,1073	0,0954	0,1062	-0,1444	-0,1509	3,3969	4,8449
A8	0,1089	0,1082	0,0988	0,1093	-0,1467	-0,1538	3,2137	3,7891
A9	0,1067	0,1088	0,0776	0,0932	-0,1287	-0,1424	4,9906	5,9621
A10	0,1076	0,1063	0,0784	0,0828	-0,1299	-0,1326	4,8195	6,2476
A11	0,1027	0,1018	0,0881	0,1005	-0,1345	-0,1431	3,6293	4,6495
A12	0,1709	0,1753	0,0376	0,0466	-0,1133	-0,1278	0,7228	0,9631

Çizelge 5.6 B Gurubu organofosforlu pestisitlerin gaz ve su fazındaki global reaktivite indisleri ve dipol moment değerleri.

Molekül	η		ω		μ		μ (D)	
	Gaz	Su	Gaz	Su	Gaz	Su	Gaz	Su
B1	0,1769	0,1807	0,0337	0,0385	-0,1092	-0,1180	4,2177	5,2988
B2	0,1743	0,1809	0,0290	0,0351	-0,1006	-0,1127	2,2695	2,8593
B3	0,1736	0,1789	0,0286	0,0344	-0,0996	-0,1110	2,1051	2,7453
B4	0,1065	0,1022	0,0411	0,0466	-0,0936	-0,0977	4,1773	5,4711
B5	0,1025	0,1047	0,1176	0,1223	-0,1553	-0,1600	2,0520	2,9489
B6	0,1064	0,1060	0,0990	0,1097	-0,1451	-0,1525	6,0413	8,2244
B7	0,1095	0,1074	0,0910	0,1038	-0,1411	-0,1493	3,3733	4,7903
B8	0,1702	0,1757	0,0344	0,0429	-0,1082	-0,1228	3,7562	4,7914
B9	0,1677	0,1735	0,0315	0,0359	-0,1028	-0,1116	2,2277	2,8630

5.4.1.1 Elektrofilitik İndeks

Çizelge 5.5 ve 5.6 dan da görüldüğü gibi su fazında elektrofilitik indeks değerleri gaz faza göre daha büyüktür. En küçük elektrofilitik indeks değerleri, X grubunda hetero atom içermeyen A1, A2, A3, B1, B2 ve B3 pestisit moleküllerine aittir. Bu moleküllerde X grubu sırasıyla -H, -CH₃ ve -C₂H₅ dir. Moleküller arasında en büyük elektrofilitik indeks değerleri A7, A8, B5, B6 ve B7 moleküllerine aittir. Bu moleküllerin geometrik yapıları birbirine oldukça benzerdir.

A1, A2 ve A3 moleküllerinde X grupları yerine sırasıyla -H, -CH₃ ve -C₂H₅ geçmiştir. Bu moleküllerin elektrofilitik indeks değerleri en küçüktür.

A4, A5 ve A6 moleküllerine baktığımızda her üçünde X grubu yerine kükürt atomu içeren gruplar geçmiştir ve P-S bağı oluşmuştur. Kükürt atomu içeren grubun uç kısmında sırasıyla S, N ve O atomları vardır. Elektronegatiflik arttıkça bu moleküllerde elektrofilitik indeks değeri de artmaktadır. Bunun sonucu olarak A4 molekülünde elektrofilitik indeks değeri 0,0557 iken, A5 molekülünde 0,0115 kadar bir artış ve A6 molekülünde ise 0,0102 kadar bir artış olduğu görülmektedir. A7 molekülü ise diğer moleküllerden farklı olarak fosfor atomu azot atomu ile P-N bağı yapmıştır ve uç grubu halkalı bir yapıdadır. A7 molekülünün elektrofilitik indeks değeri, 0,0954 dır.

A8, A9, A10, A11 moleküllerinin yapıları benzer olup her dört molekülde de P-X bağı, fosfor ve oksijen atomları arasındadır. A8 molekülünde zincirin ucunda oksijen atomu vardır ve 0,0988 ile en büyük elektrofilitik indeks değerine sahiptir. A9 ve A10 moleküllerinde ise zincirin ucunda azot atomu vardır ve elektrofilitik indeks değerleri A8 molekülüne göre sırasıyla 0,0212 ve 0,0204 kadar azalmıştır. A11 molekülünün elektrofilitik indeks değeri ise A8 molekülüne göre 0,0107 kadar azalmıştır. A12 molekülünde de P-O bağı mevcuttur, ancak X grubu daha küçüktür diğer moleküllerden farklı olarak oksijene sadece metil grubu bağlanmıştır. A12 molekülü 0,0376 değeri ile P-O bağı içeren moleküller içinde en küçük elektrofilitik indekse sahiptir.

B1, B2 ve B3 molekülleri benzer yapıda olup, X grupları sırasıyla -H, -CH₃ ve -C₂H₅ şeklindedir. Bu moleküllerin elektrofilitik indeks değerleri diğer B grubu moleküllere göre daha küçüktür. B1 molekülüne göre, B2 molekülünde 0,0047, B3 molekülünde 0,0051 kadar bir azalma olduğu görülmektedir. B8 molekülü bu üç molekül ile benzerdir ancak X grubu yerine etoksi (-OC₂H₅) grubu geçmiştir. Oksijen atomu içerdiğinden elektrofilitik indeks değeri B3 molekülüne göre, 0,0058 kadar artmıştır.

B5, B6 ve B7 moleküllerinin benzer yapıda olduklarını görmekteyiz. Bu moleküllerde X grubu yerine halkada kükürt atomu içeren azot atomlu grupların geçtiğini ve P–N bağı olduğunu görmekteyiz. Bu üç molekül sırasıyla 0,1176, 0,0990 ve 0,0909 değerleri ile en büyük elektrophilik indekslerine sahiptir. B5 molekülünde elektrophilik indeks değeri 0,1176 iken, B6 molekülünde halkanın büyümesiyle bu değerde 0,0186 kadar bir azalma, B7 molekülünde ise halkada dallanmış bir alkil grubun yer almasıyla elektrophilik indeks değerinin B5 molekülüne göre 0,0266 kadar azaldığı görülmektedir. B4 molekülünde, X grubu halkalı yapıda olmayıp düz zincirlidir. Bu molekülde P–X bağı P–S atomları arasında oluşmuştur ve B4 molekülünün elektrophilik indeks değeri 0,0411 dir.

5.4.1.2 Kimyasal Sertlik

Çizelge 5.5 ve 5.6 dan da görüldüğü gibi hesaplanmış olan organofosforlu pestisit molekülleri için su fazında kimyasal sertlik değerleri gaz faza göre daha büyüktür. Moleküller arasındaki en büyük kimyasal sertlik değerleri A1, A2 ve A3 moleküllerine aittir. Bu moleküllerin geometrik yapıları birbirine oldukça benzerdir. Bu moleküllerde X grubu yerine sırasıyla -H, -CH₃ ve -C₂H₅ geçmiştir ve kimyasal sertliklerinde bir azalma olduğu görülmektedir. Hidrojen yerine metil ve etil grupları geçtiğinde sırasıyla 0,0033 ve 0,0069 luk bir azalma olmaktadır.

A4, A5 ve A6 molekülleri incelendiğinde bu üç molekülde P–X bağı oluşturulan fosfor-kükürt atomlarıdır. A5 ve A6 molekülleri, A4'ten farklı olarak karbonil grupları ve daha elektronegatif atomlar içerir. A4 molekülünün kimyasal sertliği 0,1135 iken A5 ve A6 molekülleri için sırasıyla bu değer 0,0085 ve 0,0104 kadar artmıştır.

A7 molekülünde ise P–X bağı oluşturulan fosfor ve azot atomlarıdır ve X grubu halkalı bir yapıya sahiptir. A7 molekülünde kimyasal sertlik 0,1093 değeriyle, P–X bağı fosfor-kükürt olan A4, A5 ve A6 moleküllerinden daha küçük bir değere sahip olduğu görülür.

A8, A9, A10 ve A11 moleküllerinde X grubunun kuyruk kısmında karbonil gruba bağlı olan dallanmış grubun büyüklüğü ve içerdiği atomların cinsi kimyasal sertliği etkilemiştir. Bu moleküllerde ortak olarak hepsinde P–O bağı vardır. Bu bağ P–S bağına göre daha elektronegatiftir. Bu moleküllerde ise X grubunun ucundaki dallanma arttıkça kimyasal sertlik değeri azalmaktadır. A12 molekülü 0,1709 değeri ile P–X bağı P–O olan moleküllerden en büyük kimyasal sertliğe sahiptir.

B grubu moleküllerine baktığımızda, B1, B2 ve B3 moleküllerinden kimyasal sertliği 0,1736 değeriyle en küçük olan B3 molekülüdür. X grubu sırasıyla -H, -CH₃, -C₂H₅ dir. B1, B2 ve B3 moleküllerinde X grubu büyüdükçe B2 için 0,0026 ve B3 için 0,0033'lük bir azalma olduğu görülür.

B5, B6 ve B7 moleküllerinin X grupları halkalı yapıda olup P-X bağına oluşturan P-N atomlarıdır. Bu moleküllerde X grubunun büyümesiyle kimyasal sertlik artmıştır. B5 için kimyasal sertlik 0,1025 iken B6 ve B7 molekülleri için sırasıyla 0,0039 ve 0,007 gibi bir artış olmaktadır. B4 molekülünde ise P-X bağına oluşturan P-S atomlarıdır ve X grubu düz zincirlidir. B4 molekülünde kimyasal sertlik 0,1065 değerindedir.

B8 molekülü B3 molekülünden farklı olarak X grubunda -CH₃ yerine -CH₃O grubu içerir. B8 molekülündeki kimyasal sertlik, B3 molekülüne göre 0,0034 kadar daha azdır. B9 molekülünde B2'den farklı olarak R₁ ve R₂ grupları etil yerine izopropil gibi büyük gruplardır. B2 molekülünde kimyasal sertlik 0,1743 iken B9 molekülünde bu değer 0,0066 kadar azalmıştır.

5.4.1.3 Kimyasal Potansiyel

Hesaplanmış olan pestisit moleküllerine ait kimyasal potansiyel değerleri Çizelge 5.5 ve 5.6 da hem gaz hem de su fazı için listelenmiştir. Çizelgelerden de görüldüğü gibi su fazında kimyasal potansiyel değerleri gaz faza göre daha küçüktür. Moleküller arasında büyük kimyasal potansiyel değerleri A1, A2, A3, moleküllerine aittir. Bu moleküllerin geometrik yapıları birbirine oldukça benzerdir. Bu moleküllerde X grubu yerine sırasıyla -H, -CH₃ ve -C₂H₅ geçmiştir. Bu moleküllerin kimyasal potansiyel değerleri sırasıyla -0,1112; -0,1043 ve -0,1048 dir.

A4, A5 ve A6 moleküllerine baktığımızda her üçünde de P-X bağı P-S atomları arasında oluşmuştur. Ancak A5 ve A6 moleküllerinde X grubu zincirinde karbonil grubu ve sırayla azot ve oksijen atomları varken A4 molekülünde sadece kükürt içeren zincir mevcuttur. A5 molekülünde X grubundaki karbonil karbonunun uç kısmında aminometil varken, A6 molekülünde etoksi grubu vardır. Bunun sonucu olarak A4 molekülünde kimyasal potansiyel değeri -0,1124 iken, A5 molekülünde 0,0157 kadar bir azalma ve A6 molekülünde ise 0,0154 kadar bir azalma olmuştur. A7 molekülünde ise P-X bağı P-N atomları arasında oluşmuştur ve X grubu halkalı bir yapıdadır. A7

molekülünün kimyasal potansiyel değeri, A grubu molekülleri arasında -0,1444 ile en küçük ikinci değere sahiptir.

A8, A9, A10 A11 molekülleri moleküllerinin yapıları benzer olup her dört molekülde de P-X bağı P-O atomları arasında oluşmuştur. Bu moleküllerde X grubunun uç bölgesindeki dallanmış gruplar farklılık gösterir. A8 molekülünde karbonil karbonuna metoksi, A9 molekülünde metilamin, A10 molekülünde dimetilamin ve A11 molekülünde ise metil amindeki hidrojen yerine metoksi geçtiği görülmektedir. A8 molekülünde kimyasal potansiyel değeri -0,1467 iken, A9 molekülünde 0,018, A10 molekülünde 0,0168, A11 molekülünde ise 0,0122 kadar bir artış olduğu görülmektedir.

A12 molekülünü ise A2 molekülü ile karşılaştırırsak, A2 molekülünde X grubu metil iken A12 molekülünde X grubu metoksidir. A2 molekülünde bu değer -0,1043 iken A12 molekülünde 0,009 kadar azalma olduğu görülür.

B1, B2, B3 ve B8 molekülleri benzer yapıda olup P-X bağı P-C arasındadır. Bu moleküllerdeki X grupları sırasıyla -H, -CH₃, -C₂H₅ ve -C₂H₅O şeklindedir. B1 molekülünde kimyasal potansiyel değeri -0,1092 iken B2 molekülünde 0,0086 kadar bir artış, B3 molekülünde 0,0096 kadar bir artış ve B8 molekülünde ise 0,001 kadar bir artış olmuştur.

B4 molekülünde ise X grubu halkalı yapıda olmayıp düz zincirlidir. P-X bağı P-S atomları arasında oluşmuştur. B4 molekülünde kimyasal potansiyel değeri en büyüktür.

B5, B6 ve B7 molekülleri incelendiğinde P-X bağının P-N atomları arasında oluştuğu ve X gruplarının halkalı yapıda olduğu görülür. En küçük kimyasal potansiyel değeri bu üç molekülündür. Halka büyüdükçe kimyasal potansiyel değeri artmaktadır.

B9 molekülünde B2 molekülünden farklı olarak R₁ ve R₂ grupları etilden daha büyük alkil gruplar olan izopropil gruplarıdır. B2 molekülünde kimyasal potansiyel değeri -0,1006 iken B9 molekülünde 0,0022 kadar bir azalma olduğu görülür.

5.4.1.4 Dipol Moment

Çizelge 5.5 ve 5.6 da listelenmiş olan pestisit moleküllerinin dipol moment değerlerine baktığımızda su fazında moleküllerin dipol moment değerlerinin gaz faza göre daha büyük olduğunu yani polarlıklarının arttığını görmekteyiz.

Dipol moment değeri 5,7695 D değeriyle en polar molekül A6 dır. Polarlığı en az olan molekül ise 0,7228 D değeriyle A12 dir.

A1, A2 ve A3 moleküllerinde X grupları sırasıyla -H, -CH₃, -C₂H₅ gruplarıdır. A1 molekülünde dipol moment değeri 2,3287 D iken A2 ve A3 moleküllerinin dipol momentlerinde sırasıyla 0,2336 D, 0,3299 D kadarlık bir azalma vardır.

A4, A5 ve A6 moleküllerinde P–X bağı fosfor ve kükürt atomları arasında oluşmuştur. A4 molekülünde dipol moment 3,8154 D iken A5 molekülünde karbonil grubu ve karbonil grubuna bağlı aminometil grubunun yer almasıyla dipol moment değerinde 0,3588 D kadar bir artış, A6 molekülünde ise karbonil karbonuna etoksi grubu bağlanması sonucu dipol moment değerinde 1,9541 D kadar bir artış olmaktadır. A7 molekülünde ise X grubu halkalı yapıda olup P–X bağı P–N atomları arasında oluşmuştur ve dipol momentini A4 molekülünden 0,4185 D kadar daha azdır.

A8, A9, A10 ve A11 moleküllerinde X grubu oksijen atomu ile fosfor atomuna bağlanmaktadır. A8 molekülünde dipol moment 3,2137 D iken A9 da zincirin ucuna azot atomu geçtiğinde bu değer 1,7769 D, A10 da ise azot atomuna bir metil daha bağlandığında 1,6058 D , A11 de ise zincirdeki azot atomuna metoksi grubu geçtiğinde 0.4156 D kadar artmaktadır.

A12 molekülü polarlığı en az olan molekül olup dipol moment değeri 0,7228 D’dir. A12 molekülü simetrik bir yapıya sahiptir.

B1, B2 ve B3 moleküllerinde X grubunun sırasıyla -H, -CH₃ ve -C₂H₅’dir. En küçük dipol moment değeri 2,1051 ile B3 molekülünüdür. Burada da A grubu moleküllerinde olduğu gibi B1 molekülüne göre B2 ve B3 moleküllerinin dipol moment değerleri B1’e göre sırasıyla 1,9482 ve 2,1126 kadar azalmıştır.

B4 molekülünde X grubu düz zincirlidir ve fosfor atomuna kükürt bağlanmıştır. Dipol moment değeri 4,1773 D’dir.

B5, B6 ve B7 moleküllerinde ise X grubu halkalı yapıda olup P–X bağı P–N atomları arasında oluşmuştur. B5 molekülünde dipol moment değeri 2,0520 D iken B6 da 3,9893 D, B7 molekülünde ise 1,3213 D kadar bir artış vardır. B7 molekülü B6’dan farklı olarak halkada dallanmış bir metil grubu içerir, bu dallanmış metil grubu dipol moment değerini azaltmıştır.

B8 molekülünün dipol momenti 3,7562 D dir. B8 moleküllerinin dipol moment değeri, B3 molekülüne göre 1,6511 D kadar bir artmıştır.

B9 molekülüne baktığımızda, B2 molekülü ile X gruplarının aynı olduğu görülür. B2’de R₁ ve R₂ grupları etil iken, B9 molekülünde R₁ ve R₂ grupları izopropildir. B9’un dipol moment değeri R gruplarındaki dallanma ile B2 molekülüne göre 0,0418 D kadar azalmıştır.

5.4.2 Lokal Reaktivite İndisleri

Bu çalışmada, daha önce belirtilmiş olan 21 adet organofosforlu moleküller için Fukui fonksiyonları bölüm 4’te açıklandığı gibi hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan organofosforlu pestisit moleküllerindeki atomlara ait Mulliken yük yoğunlukları ve elektron yoğunlukları değerleri Ek B ve Ek C’deki çizelgelerde verilmiştir. Hesaplanan fukui fonksiyonları da yine aynı çizelgelerde listelenmiştir. Fukui fonksiyonu değerinin büyük olması, moleküldeki reaktivesi yüksek olan atomu gösterir. Aşağıda çizelge 5.7 ve 5.8 de gaz ve su fazı için atomlara ait maksimum fukui fonksiyonları değerleri listelenmiştir. Fukui fonksiyonları f^+ , f^- , f^0 sırasıyla nükleofilik, elektrofilik ve radikalik atak değerlerini göstermektedir.

Organofosforlu pestisitler atmosferde OH, NO₃, O₃ ve Cl radikal ve atomları ile reaksiyon verirler ancak bunların arasında en önemlisi OH radikali ile vermiş oldukları reaksiyondur. OH radikalinin elektrofilik karakteri yüksektir. Bu nedenle pestisit moleküllerinin OH radikali ile reaksiyonlarını radikalik ve elektrofilik bozunma reaksiyonları olmak üzere iki türlü düşünebiliriz. Radikalik reaksiyon olarak düşünürsek, Çizelge 5.7 ve 5.8 de, f^0 , Fukui fonksiyonu değerlerine bakarız. OH radikali ile reaksiyon vermesi en olası atomlar hetero atom içermeyen A1, A2, A3 ve A12 moleküllerinde P atomudur. A4, A5 ve A6 moleküllerinde ise reaksiyona girmesi en olası atom P-S bağına oluşturan S atomu iken, A7 molekülünde X grubundaki halkada bulunan kükürt atomu olarak görülmektedir. Diğer moleküllerde A8, A9, A10 ve A11 de ise zincirin ucunda bulunan karbonil bağına oluşturan O atomudur.

B grubu moleküllerde A grubu moleküllerde olduğu gibi yine reaksiyon vermesi en olası atomların benzer olduklarını görmekteyiz. B grubu moleküllerde de yine hetero atom içermeyen moleküllerde B1, B2, B3, B8 ve B9 moleküllerinde reaksiyon vermesi en olası atom P atomudur. B5, B6 ve B7 moleküllerinde ise X grubunda bulunan

halkadaki S atomudur. B4 molekülünde ise, X grubu zincirinin ucunda bulunan azot atomudur. Gaz fazında, radikalik olarak gerçekleşeceği düşünülen reaksiyonlar ait yazılmış olan bu sonuçlar su fazında da geçerlidir. Ancak su fazında B4 molekülünde farklılık görülmektedir. Su fazında B4 molekülünün reaksiyon vermesi en olası atom fosfor atomu ile bağ yapan kükürt atomudur.

Organofosforlu pestisit moleküllerinin OH radikali ile reaksiyonlarını elektrofilik olarak düşünersek, Çizelge 5.7 ve 5.8 de, f^- , Fukui fonksiyonu değerlerine bakarız. Bu durumdada radikalik reaksiyonla benzerlikler olduğunu görmekteyiz. A grubu moleküllerde yine reaksiyon vermesi olası atomlar A10 ve A11 molekülleri hariç radikalik reaksiyonla aynıdır. A10 ve A11 de ise reaksiyon vermesi olası olan atomlar radikalik reaksiyonda karbonil grubundaki oksijen iken, elektrofilik reaksiyonda ise P-O bağı oluşturulan oksijen atomuna bağlı olan karbon atomlarıdır. B grubu moleküllerde yine reaksiyon vermesi olası atomlar B4 molekülü hariç radikalik reaksiyonla aynıdır. B4 molekülünde ise radikalik reaksiyonda reaksiyon vermesi en olası atom X grubu zincirinin ucunda bulunan azot atomu iken, elektrofilik reaksiyonda P-S bağı oluşturulan kükürt atomu olmaktadır. Gaz fazı için yazılmış olan bu sonuçlar su fazında gerçekleşecek reaksiyonlar için de geçerlidir. Su fazında farklılık gösteren moleküller sadece A8 ve A9 molekülleridir. Bu moleküllerde gaz fazından farklı olarak reaksiyon vermesi en olası atomlar X grubunda bulunan karbonil atomlarındaki karbonlardır.

Çizelge 5.7 Organofosforlu pestisitlerin gaz fazı maksimum Fukui fonksiyonu değerleri.

	Atom	f^+	Atom	f^-	Atom	f^0
A1	2O	0,2991	1P	0,4338	1P	0,2627
A2	2O	0,2649	1P	0,3327	1P	0,2073
A3	2O	0,2195	1P	0,2551	1P	0,1516
A4	10S	0,3808	5S	0,3279	5S	0,2778
A5	5S	0,2966	5S	0,3046	5S	0,3006
A6	5S	0,4018	5S	0,2749	5S	0,3383
A7	9S	0,2801	10S	0,1777	9S	0,2221
A8	12O	0,1306	12O	0,1375	12O	0,1341
A9	13N	0,1411	12O	0,1169	12O	0,1252
A10	13N	0,0998	8C	0,1043	12O	0,0928
A11	13N	0,1159	8C	0,1112	12O	0,1037
A12	2O	0,2528	1P	0,4285	1P	0,2585
B1	2O	0,2537	1P	0,2688	1P	0,1647
B2	2O	0,2471	1P	0,2804	1P	0,1785
B3	2O	0,2149	1P	0,2635	1P	0,1728
B4	12N	0,1816	5S	0,2995	12N	0,0866
B5	11S	0,2953	12S	0,3866	11S	0,3112
B6	12S	0,2513	12S	0,1752	12S	0,2132
B7	11S	0,2756	12S	0,1725	11S	0,2159
B8	2O	0,2265	1P	0,3332	1P	0,2062
B9	2O	0,2047	1P	0,1923	1P	0,1223

Çizelge 5.8 Organofosforlu pestisitlerin su fazı maksimum Fukui fonksiyonu değerleri

	Atom	f^+	Atom	f^-	Atom	f^0
A1	2O	0,2799	1P	0,6439	1P	0,3651
A2	2O	0,2916	1P	0,4665	1P	0,2821
A3	2O	0,2214	1P	0,3736	1P	0,2188
A4	10S	0,6329	5S	0,4722	10S	0,3457
A5	5S	0,3663	5S	0,4317	5S	0,3989
A6	5S	0,5787	5S	0,4385	5S	0,5086
A7	10S	0,4268	10S	0,2105	10S	0,3187
A8	9C	0,1585	11C	0,1619	12O	0,1279
A9	13N	0,1726	11C	0,1322	12O	0,1182
A10	13N	0,1409	11C	0,1345	12O	0,1051
A11	13N	0,1371	11C	0,1527	12O	0,1063
A12	2O	0,2849	1P	0,5328	1P	0,3154
B1	2O	0,2179	1P	0,7067	1P	0,3856
B2	2O	0,2392	1P	0,4694	1P	0,2809
B3	2O	0,2216	1P	0,4190	1P	0,2556
B4	12N	0,2305	5S	0,5028	5S	0,2877
B5	11S	0,4467	12S	0,4544	11S	0,4193
B6	12S	0,4665	12S	0,2104	12S	0,3384
B7	12S	0,4339	12S	0,2094	12S	0,3217
B8	4O	0,1208	1P	0,5712	1P	0,3326
B9	2O	0,2211	1P	0,2849	1P	0,1744

5.5 QSAR Eşitlikleri

Organik fosforlu bileşikler uçucu organik maddelerdir ve bunlar aynı zamanda suda çözünebildiklerinden çevre için önemli bir tehlike kaynağıdır. Bu maddelerin toksik özelliklerini belirleyebilmek için uygun indisler belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada incelenmiş olan 21 adet organofosforlu pestisit molekülünün hesaplanmış olan kimyasal reaktivite indisleri ile öldürücü doz LD₅₀ toksisitesi arasında bir bağıntı bulabilmek için QSAR çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalardaki amaç, moleküllerin

kimyasal reaktivite indisleri ile toksisiteleri arasında uygun bir bağıntı bularak bugüne kadar sentezi yapılmamış yada toksisitesi çalışılmamış moleküller için bile toksik etkilerini tahmin edebilmektir [52].

Eşitlikler türetilirken literatürde bulunmuş olan moleküllere ait LD₅₀ değerleri kullanılmıştır. 18 adet OP'lu pestisit moleküllerine ait literatürden deneysel çalışmalar sonucu bulunmuş olan farelerdeki öldürücü doz, LD₅₀ değerleri aşağıda Çizelge 5.9 da listelenmiştir.

Çizelge 5.9 Organik fosforlu pestisit moleküllerine ait deneysel LD₅₀ değerleri

Molekül adı	LD₅₀ (mg / kg)
Methocrotophos	2 ^a
Amiton	3,3 ^b
Fosthietan	4,7 ^c
Mevinphos	6,3 ^d
Phosfolan	8,9 ^e
Mephosfolan	8,9 ^f
Monocrotophos	18,3 ^d
Dicrotophos	18,8 ^d
Demephion	20 ^g
Omethoate	22 ^h
Methylacetophos	385 ⁱ
DIMP	984 ^d
TMP	1095 ^d
TEP	1600 ^d
DEEP	2330 ^l
DMHP	3283 ^j
DEHP	4350 ^k
DMMP	8210 ^d

a:[142], b:[143], c:[144], d:[58], e:[145], f:[146], g:[147], h:[148], i:[149], j:[150], k:[151], l:[152].

Pestisit moleküllerinin kimyasal reaktivite indislerinin, moleküllerin toksisitelerini etkileyip etkilemediğini bulmak için doğrusal regresyon analizleri yapılmıştır. Bu amaçla, LD₅₀ değerlerinin logaritması ile toplam enerji, E, kimyasal potansiyel, μ ,

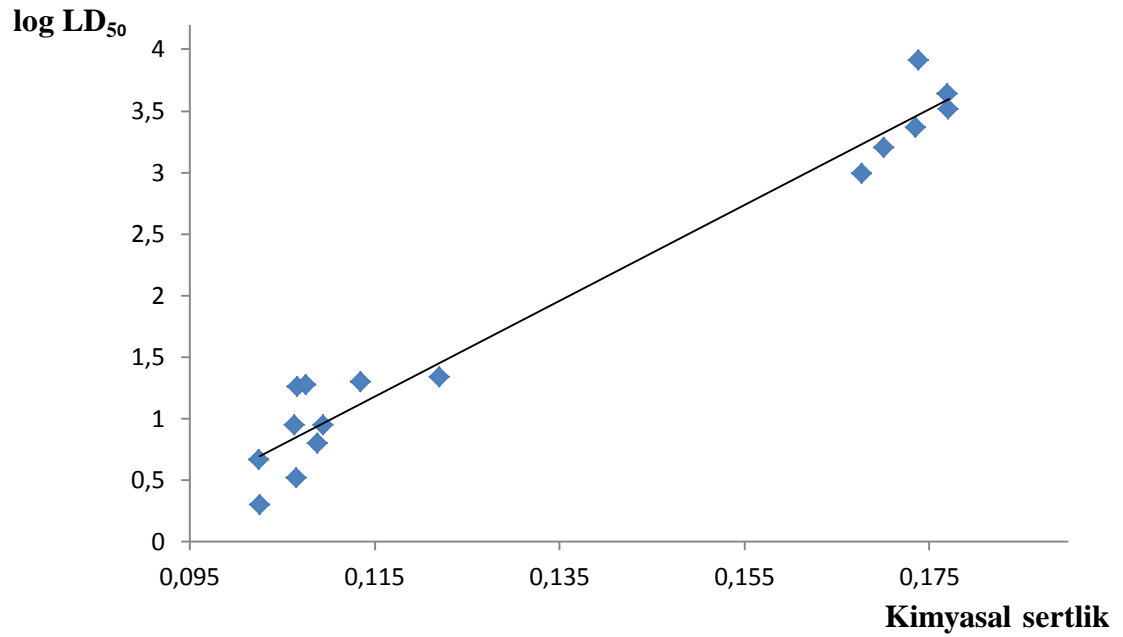
elektrofilikindeks, ω ve kimyasal sertlik, η arasında doğrusal eşitlikler türetilmiştir. Eşitler hem gaz hem de su fazındaki değerlerle gerçekleştirilmiştir. Gaz fazında elde edilen eşitlikler aşağıda korelasyon katsayıları, r^2 ile birlikte verilmiştir.

$$\log LD_{50} = 0,002E + 5,373 \quad r^2 = 0,815 \quad (5.1)$$

$$\log LD_{50} = -39,64\omega + 4,624 \quad r^2 = 0,880 \quad (5.2)$$

$$\log LD_{50} = 62,50\mu + 9,948 \quad r^2 = 0,858 \quad (5.3)$$

$$\log LD_{50} = 38,92\eta - 3,295 \quad r^2 = 0,963 \quad (5.4)$$



Şekil 5.26 Gaz fazı, $\log LD_{50}$ ile kimyasal sertlik, η arasındaki korelasyon

Yukarıda eşitlik 5.1 – 5.4 den de görüldüğü gibi en iyi korelasyon katsayısı $r^2 = 0,963$ değeri ile LD_{50} değerinin logaritması ile kimyasal sertlik arasındadır. Eşitlik 5.4 e ait grafik yukarıda şekil 5.26 da gösterilmiştir. Bu doğrusal bağıntıdan elde edilen, 16 adet organofosforlu pestisit moleküllerine ait hesaplanmış olan $\log LD_{50}$ değerleri ile deneysel $\log LD_{50}$ değerleri ise Çizelge 5.10 da listelenmiştir.

Çizelge 5.10 Eşitlik 5.4 e göre hesaplanan logLD₅₀ ve deneysel logLD₅₀ değerlerinin karşılaştırılması (Gaz fazı).

Molekül	LD ₅₀ (mg/kg)	Deneysel (logLD ₅₀)	Hesaplanan (logLD ₅₀)
TEP	1600	3,2041	3,3279
DIMP	984	2,9929	3,2314
DMHP	3283	3,5163	3,5973
DMMP	8210	3,9143	3,4708
DEHP	4350	3,6385	3,5922
DEEP	2330	3,3674	3,4595
Demephion	20	1,3010	1,1230
Omethoate	22	1,3424	1,4545
Mevinphos	6,3	0,7993	0,9418
Monocrotophos	18,3	1,2625	0,8568
Dicrotophos	18,8	1,2742	0,8924
Amiton	3,3	0,5185	0,8514
Fosthietan	4,7	0,6721	0,6957
Phosfolan	8,9	0,9494	0,8445
Mephosfolan	8,9	0,9494	0,6363
Methocrotophos	2	0,3010	0,7005

Yukarıda gaz fazı için yapılmış olan QSAR çalışması , su fazında elde edilen değerler ile de benzer şekilde doğrusal eşitlikler türetilerek gerçekleştirilmiştir. Su fazı için elde edilen doğrusal eşitlikler aşağıda korelasyon katsayıları, r² ile verilmiştir.

$$\log LD_{50} = 0,002E + 5,292 \quad r^2 = 0,809 \quad (5.5)$$

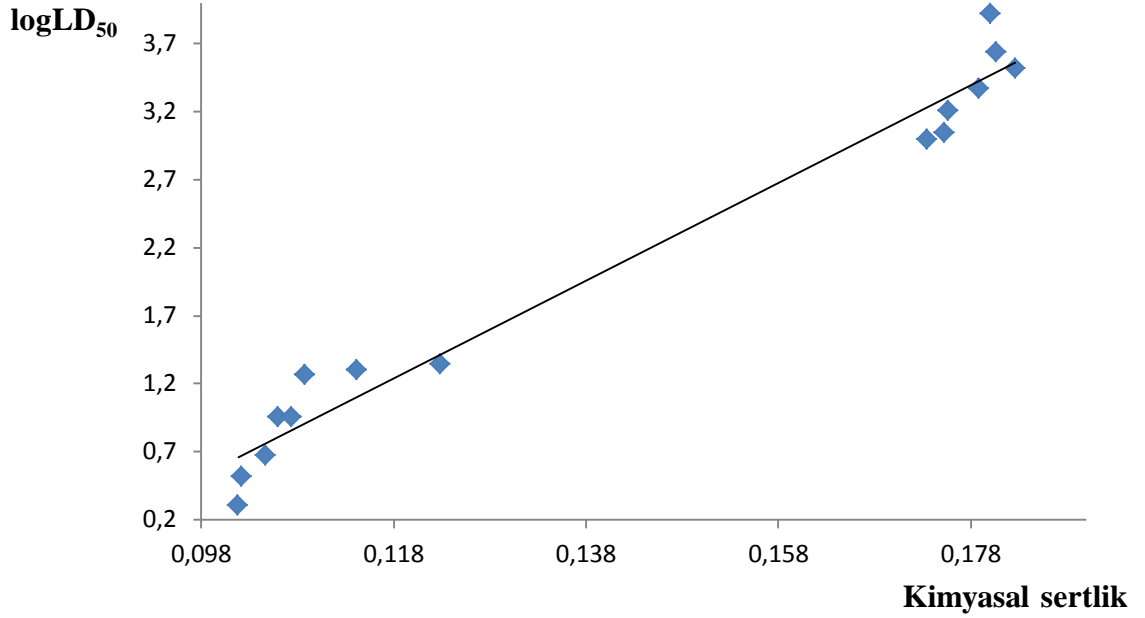
$$\log LD_{50} = -37,68\omega + 4,784 \quad r^2 = 0,886 \quad (5.6)$$

$$\log LD_{50} = 66,92\mu + 11,08 \quad r^2 = 0,808 \quad (5.7)$$

$$\log LD_{50} = 35,84\eta - 2,989 \quad r^2 = 0,971 \quad (5.8)$$

Eşitlik 5.5 – 5.8 den görüldüğü gibi, su fazında elde edilen eşitliklere ait korelasyon katsayıları da gaz fazında elde edilen doğrusal bağıntılara ait olan korelasyon katsayıları ile hemen hemen aynıdır. Su fazında da en iyi korelasyon katsayısı r² =0,971 değeri

$\log LD_{50}$ ile kimyasal sertlik arasındadır. Eşitlik 5.8'e ait grafik aşağıda şekil 5.27' de gösterilmiş, bu doğrusal bağıntıdan elde edilen hesaplanmış olan 15 adet organofosforlu pestisit moleküllerine ait $\log LD_{50}$ değerleri ile deneysel $\log LD_{50}$ değerleri ise Çizelge 5.11' de listelenmiştir.



Şekil 5.27 Su fazı, $\log LD_{50}$ ile kimyasal sertlik, η arasındaki korelasyon

Çizelge 5.11'den de görüldüğü gibi hesaplanan $\log LD_{50}$ değerleri ile deneysel $\log LD_{50}$ değerleri uyum içindedir. Buda bize kimyasal sertliğin OP'lu pestisitlerin toksisitesini bulmak için kullanılabilir bir parametre olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.11 Eşitlik 5.8'e göre hesaplanan $\log LD_{50}$ ve deneysel $\log LD_{50}$ değerlerinin karşılaştırılması (Su fazı).

Molekül	LD_{50} (mg/kg)	Deneysel ($\log LD_{50}$)	Hesaplanan ($\log LD_{50}$)
TEP	1600	3,2041	3,3072
TMP	1095	3,0394	3,2939
DMHP	3283	3,5163	3,5589
DMMP	8210	3,9143	3,4650
DEHP	4350	3,6385	3,4875
DEEP	2330	3,3674	3,4241
DIMP	984	2,9929	3,2309
Amiton	3,3	0,5185	0,6753

Çizelge 5.11 (devamı)

Fosthietan	4,7	0,6721	0,7632
Phosfolan	8,9	0,9494	0,8103
Mephosfolan	8,9	0,9494	0,8617
Demephion	20	1,3010	1,1049
Omethoate	22	1,3424	1,4154
Monocrotophos	18,3	1,2625	0,9110
Methocrotophos	2	0,301	0,6608

5.6 Genel Sonuç

Bu çalışmada, kuantum kimyasal hesaplamalar sonucunda organofosforlu pestisitler için hesaplanmış olan moleküller özelliklerin, pestisit moleküllerinin toksisitelerini belirlemede kullanılacak parametreler oldukları sonucuna varılmıştır.

Pestisit moleküllerinin toplam enerji, E değerleri küçük iken moleküller daha dayanıklı ve toksisiteleri de daha yüksektir. Toplam enerji değerleri büyüdükçe moleküllerin dayanıklılığı azalmakta buna bağlı olarak toksisiteleri de azalmaktadır.

Çalışmada hesaplanmış olan global kimyasal reaktivite indislerinden sertlik, η ve elektrofilik indeksin, ω de organofosforlu pestisitlerin toksisitesi ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Yukarıda eşitlik 5.4 ve 5.8'den de görüldüğü gibi hem gaz fazında hem de sulu fazda en iyi korelasyon katsayıları bu iki özelliğe aittir. Sertlik değerleri küçük olan moleküllerin toksisiteleri daha fazladır. Bunun tam tersi olarak ise, elektrofilik indeks değerleri büyük olan moleküllerin toksisite değerleri daha büyüktür.

Toksisite ile ilişkili olabileceği düşünülen organofosforlu pestisitlere ait bir başka özellikte fosfor atomlarının Mulliken yükleri ve moleküllerin dipol momentleridir. Fosfor atomu üzerindeki yük arttıkça moleküllerin toksisitesi de artmaktadır. Ayrıca büyük dipol moment değerine sahip organofosforlu pestisitlerin toksisitesi de yüksektir. Çizelge 5.12 ve 5.13 de bulunan bu sonuçlar moleküllerin deneysel LD₅₀ değerleri ile birlikte listelenmiştir.

Çizelge 5.12 Pestisit moleküllerinin LD₅₀ değerini etkileyen göstergeler (Gaz fazı)

Molekül	LD₅₀	E(Hartree)	η	ω	μ (D)	q_P
Methocrotophos	2	-1161,93196	0,1027	0,0881	3,6293	1,2551
Amiton	3,3	-1415,54818	0,1065	0,0411	4,1773	1,0521
Fosthietan	4,7	-1654,07511	0,1025	0,1176	2,052	1,1839
Mevinphos	6,3	-1067,32570	0,1089	0,0988	3,2137	1,2436
Phosfolan	8,9	-1693,40058	0,1064	0,0990	6,0413	1,1927
Mephosfolan	8,9	-1732,71819	0,1095	0,0909	3,3733	1,1781
Monocrotophos	18,3	-1047,46571	0,1067	0,0776	4,9906	1,2295
Dicrotophos	18,8	-1086,77082	0,1076	0,0784	4,8195	1,2461
Demephion	20	-1561,82049	0,1135	0,0557	3,8154	1,0776
Omethoate	22	-1293,01628	0,1220	0,0672	4,1742	1,0796
DIMP	984	-844,09685	0,1677	0,0315	2,2277	1,1282
TMP	1095	-762,04882	0,1709	0,0376	0,7228	1,1865
TEP	1600	-880,00679	0,1702	0,0344	3,7562	1,2308
DEEP	2330	-804,77219	0,1736	0,0286	2,1051	1,1224
DMHP	3283	-647,48756	0,1771	0,0349	2,3287	1,0236
DEHP	4350	-726,12451	0,1769	0,0337	4,2177	1,0465
DMMP	8210	-686,82002	0,1738	0,0313	2,0951	1,1096

Çizelge 5.13 Pestisit moleküllerinin LD₅₀ değerini etkileyen göstergeler (Su fazı)

Molekül	LD₅₀	E(Hartree)	η	ω	μ (D)	q_p
Methocrotophos	2	-1161,94726	0,1018	0,1005	4,6495	1,2618
Amiton	3,3	-1415,56000	0,1022	0,0466	5,4711	1,0635
Fosthietan	4,7	-1654,09083	0,1047	0,1223	2,9489	1,1851
Mevinphos	6,3	-1067,34078	0,1082	0,1093	3,7891	1,2534
Phosfolan	8,9	-1693,42034	0,1059	0,1097	8,2244	1,1866
Mephosfolan	8,9	-1732,73673	0,1074	0,1038	4,7903	1,1761
Monocrotophos	18,3	-1047,48219	0,1088	0,0932	5,9621	1,2434
Dicrotophos	18,8	-1086,78555	0,1063	0,0828	6,2476	1,2504
Demephion	20	-1561,83525	0,1142	0,0635	4,9309	1,0799
Omethoate	22	-1293,03652	0,1229	0,0699	5,3691	1,0833
DIMP	984	-844,10682	0,1735	0,0359	2,8630	1,1304
TMP	1095	-762,05891	0,1753	0,0466	0,9631	1,1951
TEP	1600	-880,01931	0,1757	0,0429	4,7914	1,2348
DEEP	2330	-804,78298	0,1789	0,0344	2,7453	1,1263
DMHP	3283	-647,49925	0,1827	0,0383	2,7848	1,0072
DEHP	4350	-726,13902	0,1807	0,0385	5,2988	1,0235
DMMP	8210	-686,83028	0,1801	0,0375	2,6548	1,1150

KAYNAKLAR

- [1] Atkinson, R., Arey, J., (2003). *Chem. Rev.*, 103 (4605).
- [2] Goodman, M. A., Aschmann, S. M., Atkinson, R. ve Winer, A. M., (1988). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 17 (281).
- [3] Goodman, M. A., Aschmann, S. M.; Atkinson, R. ve Winer, A. M., (1988). *Environ. Sci. Technol.*, 22 (578).
- [4] Aschmann, S. M.; Tuazon, E. C. ve Atkinson, R., (2005). *J. Phys. Chem. A* 109 (2282).
- [5] Aschmann, S. M., Tuazon, E. C. ve Atkinson, R., (2005). *J. Phys. Chem. A* 109 (11828).
- [6] Aschmann, S. M. ve Atkinson, R., (2006). *J. Phys. Chem. A* 110 (13029).
- [7] Aschmann, S. M., Tuazon, E. C.; Long, W. D. ve Atkinson, R., (2010). *J. Phys. Chem. A* 114 (3523).
- [8] Atkinson, R., Aschmann, S. M., Goodman, M. A. ve Winer, A.M., (1988). *Int. J. Chem. Kinet.* 20 (273).
- [9] Tuazon, E. C., Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J., Winer, A. M. ve Pitts, J. N., (1986). *Jr. Environ. Sci. Technol.*, 20 (1043).
- [10] Martin, P., Tuazon, E. C., Atkinson, R. ve Maughan, A. D., (2002). *J. Phys. Chem. A* 106 (1542).
- [11] Sun, F., Zhu, T., Shang, J. ve Han, L., (2005) *Int. J. Chem. Kinet*, 37 (755).
- [12] Feigenbrugel, V., Le Person, A., Le Calvé, S., Mellouki, A., Muñoz, A. ve Wirtz, K., (2006). *Environ. Sci. Technol.*, 40 (850).
- [13] Aschmann, S. M., Long, W. D. ve Atkinson, R. J., (2006). *Phys. Chem. A*, 110 (7393).
- [14] Tuazon, E. C., Aschmann, S. M. ve Atkinson, R. J., (2007). *Phys. Chem. A*, 111 (916).
- [15] Aschmann, S.M., Long W.D. ve Atkinson, R., (2008). *J. Phys. Chem. A* 112 : 4793–4799.

- [16] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxic Substances Portal, Dichlorvos, 4. Production, Import, Use, and Disposal. <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp88-c4.pdf> 2 Mart 2013
- [17] Benarji, G. Ve Rajebdranath, T., (1991). Dichlorvos-induced histoarchitectural changes in the oocytes of a freshwater fish, *Funct. Dev. Morphol.*, 1 (1): 9-12.
- [18] Zhang Q., Qu X. ve Wang W., (2007). *Environ.Sci.Technol.*, 41 (6109).
- [19] Gupta, P. K., (2004). Pesticide exposure-Indian scene, *Toxicology*, 198 (1-3): 83-90.
- [20] Gan, Q., Singh, R. M., Wu, T. ve Jans, U., (2006). *Environ. Sci. Technol.*, 40: 5717-5723.
- [21] Sakai, M., (2003). Investigation of Pesticides in Rainwater at Isogo Ward of Yokohama, *J. Health Sci.* 49 (3): 221-225.
- [22] Sun, F., Zhu, T., Shang, J. ve Han, L., (2005). *Int. J. Chem. Kinet.* 37 (755).
- [23] Aschmann, S. M., Tuazon, E. C., Long, W. D. ve Atkinson, R., (2011). *J. Phys. Chem. A* 115 (2756).
- [24] Aguila A., Kevin E., Shea O., Tobien T. ve Asmus K.D., (2001). *J. Phys. Chem. A*, 105 : 7834-7839.
- [25] Druzzina, B. ve Stegu, M., (2007). “*Intern. J. Environ. Anal. Chem*”, 87 (15) : 1079-1093.
- [26] Sleiman, M., Ferronato, C. ve Chovelon, J., (2008). “*Environ. Sci. Technol*”, 42: 3018-3024.
- [27] Oncescu, T., Stefan, M. I. ve Oancea, P., (2010). “*Environ. Sci. Pollut. Res*”. 17: 1158-1166.
- [28] Lu, M., Chen, J. ve Chang, C., (1999). “*Journal of Hazardous Materials*”. B65: 277-288.
- [29] Rahman, M. A. ve Muneer, M., (2005). “*Desalination*”, 181: 161-172.
- [30] Liu, C., Qiang, Z., Adams, C., Tian, F. ve Zhang, T., (2009). “*Water Research*”, 43: 3435-3442.
- [31] Cory, M. G., Taylor, D. E., Bunte, S. W., Runge, K., Vasey, J. L. ve Burns, D. S., (2011). “*J. Phys. Chem*”. A. 115 :1946-1954.
- [32] Satoh, T.M., (2000). Hosokawa, “*Neurotoxicology*”, 21 (223).
- [33] Devillers. J., (2004). “*SAR QSAR Environ. Res*”, 15 (501).
- [34] Zahouily, M., Rihhil, A., Sebti, S. ve Zakarya. D., (2003). “*Phys. Chem. News*”, 9 (109).
- [35] Eldred, D.V. ve Jurs, P.C., (1999). “*SAR QSAR Environ. Res*”, 10 (75).
- [36] Devillers, J., (2000). “*Curr. Opin. Drug Discov. Develop*”, 3 (275).
- [37] Domenech, R., de Julian-Ortiz, J.V. ve Duarte. M.J., (2001). “*SAR QSAR Environ. Res*”, 12 (237).
- [38] Pogliani. L., (1997). “*Croatia Chem. Acta*”, 3 (803).

- [39] De Julian-Ortiz, J.V., Garcí'a-Domenech, R. ve Ga' lvez. J., (1996). "J. Chromatogr"., 719 (37).
- [40] Domenech R.G., ELBAL P.A., Bolas G., Chorda F.A., Delacour S.A., Mourin M.C., Vidal A., Galvez J. ve Mari R.B., (2007). "SAR and QSAR in Environmental Research", 18 (7–8): 745–755.
- [41] Sabljic, A., (1991). "Chemical topology and ecotoxicology, Sci. Total Environ". 109: 197–220.
- [42] TA, S., Xi, X.H., Xu, F.L., Li, B.G., CA, J. ve Dawson, R., (2002). "A fragment constant QSAR model for evaluating the EC50 values of organic chemicals to *Daphnia Magna*, Environ. Pollut". 116 (57–64).
- [43] Yin, C.S., Liu, X.H., Guo, W.M., Teng, L., Wang, X.D. ve Wang, L.S., (2002). "Prediction and application in QSPR of aqueous solubility of sulfur containing aromatic esters using GA-based MLR with quantum descriptors, Water Res". 36: 2975–2982.
- [44] Cronin, M.T.D. ve Schultz, T.W., (1997). "Validation of *Vibrio fisheri* acute toxicity data: mechanism of action-based QSARs for non-polar narcotics and polar narcotic phenols, Sci. Total Environ". 204 (75–88).
- [45] Wang, X.D., Dong, Y.Y., Wang, L.S. ve Han, S.K., (2001). "Acute toxicity of substituted phenols to *Rana japonica* tadpoles and mechanism-based quantitative structure–activity relationship (QSAR) study, Chemosphere". 44 (447–455).
- [46] Debnath, B., Gayen, S., Basu, A., Ghosh, B., Srikanthb, K. ve Jhaa, T., (2004). "Quantitative structure–activity relationship study using refractotopological state atom index on some neonicotinoid insecticides, Bioorgan. Med. Chem". 12 (6137–6145).
- [47] Gonzalez, M.P., (2004). "Carmen Teran Moldes, M.D., A TOPS-MODE approach to predict adenosine kinase inhibition, Bioorg. Med. Chem. Lett". 14 (3077–3079).
- [48] Gonzalez, M.P., Teran, C., Fall, Y., Teijeira, M. ve Besada, P., (2005). "A radial distribution function approach to predict A2B agonist effect of adenosine analogues. Bioorgan. Med. Chem". 13 (601–608).
- [49] Schuurman G., (1990). "Environmental Toxicol Chem"., 9 (417).
- [50] Yazal, J.E., RA, S.N., Mehl, A. ve Slikker, J.W., (2001). Toxicol. Sci. 63: 223–232
- [51] Vighi, M., Garlanda, M.M. ve Calamari, D., (1991). "Sci. Total Environ". 109 (605–622).
- [52] Senior, S.A., Madbouly, M.D. ve El-massry A.M., (2011). Chemosphere 85: 7-12.
- [53] Worrall, F. ve Thomsen, M., (2004). Chemosphere, 54: 585.
- [54] Singh, A. ve Singh, A. K., (1999). "Comp Biochem Physiol C: Toxicol Pharmacol", 123 (241).

- [55] Zvinavashe, E., Du, T.; Griff, T., van den Berg, H. H. J., Soffers, A. E. M. F., Vervoort, J., Murk, A. J. ve Rietjens, I. M.C. M., (2009). *Chemosphere*, 75 (1531).
- [56] Devillers, J., (2000). "Toxicol Methods", 10 (69).
- [57] Yan, D., Jiang, X., Yu, G., ZhA, Z., Bian, Y. ve Wang, F., (2006). "Chemosphere", 63: 744.
- [58] Paukku Y. ve Hill G., (2010). Department of Chemistry, Jackson State University, Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI 10.1002/qua.22995, , 112 (5).
- [59] Popelier, P. L. A. ve Smith, P. J., (2006). *Eur J Med Chem*, 41 (862).
- [60] Mohajeri, A. ve Dinpajoo, M. H. J., (2008). *Mol Struct: "THEOCHEM"*, 855 (1).
- [61] Buttingsrud, B.; Alsberg, B. L. ve A'strand, P., (2007). "J Comput Chem". 28 (2130).
- [62] Sodhi, G.S., (2005). *Fundamental Concept of Enviromental Chememistry*, 2nd ed., Alpha Science, Harrow, U.K.
- [63] Luo Y. ve Xia, Y., (2012). "Analytical Biochemistry" 421:130–137
- [64] Tamaki M. ve Ikeura H., (2012). Removal of Residual Pesticides in Vegetables Using Ozone Microbubbles, *Pesticides - Recent Trends in Pesticide Residue Assay*, Dr. R.P. Soundararajan (Ed.), ISBN: 978-953-51-0681-4, InTech, DOI: 10.5772/48744.
- [65] Weibel,S.R., Weider, R.B., Cohen, J.M. ve Christian, A.G., (1966). *Journal "American Water Works Association"* 58 (8) : 1075-1084
- [66] Wheatley, G.A. ve Hardman, J.A., (1965). "Indications of Presence of Organochlorine Insecticides In Rainfall In Central England Nature" : 486-487
- [67] Bao Y. ve Zhang C., (2012) . "Science of the Total Environment" 419: 144–150
- [68] Perkins J.H., (1978). "Technology and Culture" 19 (2): 169-186.
- [69] Fenton J.J., (2002). *Insecticides, Toxicology A case- Oriented Approach*, Chapter 17: 295-301, CRC Pres, Florida, USA. ISBN 0-8493-0371-0.
- [70] Mary O. A., John D. ve Curtis D. (1994). "Cassaret and Doull's Toxicology", *The Basic Science of Poison, Fourth Edition*, Mc Grav-Hill International Editions", : 580- 592.
- [71] Smentkowski, V. S.; Hagans, P. ve Yates, J. T., (1988). "Jr. J. Phys. Chem.," 92 (6351).
- [72] Cuisset, A.; Mouret, G.; Pirali, O.; Roy, P.; Cazier, F.; Nouali, H. ve Demaison, J. (2008). "J. Phys. Chem." B, 112 (12516).
- [73] Tzou, T. Z. ve Weller, S. W. (1994). *J. Catal.* 146 (370).
- [74] Templeton, M. K. ve Weinberg, W. H. (1985). "J. Am. Chem. Soc." 107(97).
- [75] Henderson, M. A.; Jin, T. ve White, J. M. (1986). "J. Phys. Chem.," 90 (4607).

- [76] Hedge, R. M. ve White, J. M., (1987). Appl. "Surf. Sci.," 28 (1).
- [77] Jokanovi'c, M. ve Kosanovi'c M., (2010). "Environmental Toxicology and Pharmacology," 29: 195–201.
- [78] Reigart R. ve Roberts J., (1999). Recognition and Management of Pesticide Poisonings, 2nd ed.
- [79] Ecobichon D.J., (2001). Toxic Effects of Pesticides. in: Klassen CD (ed), Casarett&Doull's Toxicology, int.ed. McGraw-Hill, :763–810 European.
- [80] Tiryaki O., Canhilal R. ve Horuz S., (2010). "Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26 (2): 154-169.
- [81] Gascon J., Oubina A. ve Barcelo D., (1997). "Trends Anal. Chem." 16: 554.
- [82] Menzer, R. E., (1991). Water and Soil Pollutants. In Casarett and Doull's Toxicology, Fourth Edition. Amdur, M. O., Doull, J. and Klaassen, C. D., Eds. Pergamon Press, New York, NY.,5-22.
- [83] WHO, (2001). Organophosphorous pesticides in the environment- Integrated Risk Assessment, Geneva: WHO http://www.who.int/ipcs/publications/en/ch_3d.pdf 21 Mart 2013
- [84] Wagner, S. L., (1989). The acute health hazards of pesticides. In Chemistry, Biochemistry, and Toxicology of Pesticides. Witt, J. M., Ed. Oregon State University Cooperative Extension Service, Corvallis, OR.
- [85] Dolapsakis G., Vlachonikolis I.G., Varveris C. ve Tsatsakis A.M., (2001) "Mammographic findings and occupational exposure to pesticides currently in use on Crete", European Journal of Cancer 37, 1531–1536.
- [86] Sarabia L., Maurer I. ve Bustos-Obregon E., (2009). "Melatonin prevents damage elicited by the organophosphorous pesticide diazinon on the mouse testis", Ecotoxicology and Environmental Safety, 72 (938–942).
- [87] WHO, (1990). Public health impact of pesticides used in agriculture. Geneva, ISBN 92 4 156139 4 <http://www.who.int/ipcs/publications> 10 Mart 2013
- [88] Çevre Koruma Örgütü (EPA) <http://www.epa.gov/oppfead1/safety/healthcare/handbook/Chap04.pdf> 26 Mart 2012
- [89] Tsatsakis, A.M., Aguridakis, P., Michalodimitrakis M.N., Tsakalov, A.K., Alegakis, A.K. ve Koumantakis, E. G., (1996)., "Experiences with acute organophosphate poisonings in Crete", Veterinary and Human Toxicology, 38: 101–107.
- [90] Bertias, G.K., Katonis, P., Tzanakakis, G. ve Tsatsakis, A.M., (2004). "Review of clinical and toxicological features of acute pesticide poisonings in Crete (Greece) during the period 1991–2001", Medical Science Monitor 10 : 622–627.
- [91] Führ, F., (1982). "Fate of herbicide chemicals in agricultural environment with particular emphasis on the application of nuclear techniques", Agrochemicals Fate in Food and Environment, IAEA, Vienna, : 99-111.

- [92] Führ, F., (1991). "Radiotracers in pesticide studies" Advantages and limitations", *Ciencce Cultura*, (43:3): 211-216.
- [93] Tiryaki, O., (2002). "Pestisit Kalıntısı Araştırmalarına Genel Bakış," Nükleer Tekniklerin Tarımda Uygulanması Kursu, 16-20 Aralık 2002, Antalya.
- [94] Noyan, A., (1993). *Fizyoloji, (Ders Kitabı)*, Meteksan, 1157s., Sekizinci Baskı, Ankara.
- [95] Delfino, R.T., Ribeiro, T.S., Figueroa-Villar, José D. ve J. Braz. (2009). *Chem. Soc.*, 20 (3) : 407-428.
- [96] Carter W.G., Tarhoni M.H. ve Ray D.E., (2010). "Journal of Chromatography B", 878: 1312–1319.
- [97] Wang J., Roszak S., Gu J. ve Leszczynski J., (2005). "Comprehensive global energy minimum modeling of the sarin–serine adduct", *J. Phys. Chem. B* 109: 1006–1014.
- [98] Wang J., Gu J. ve Leszczynski J., (2006). "Phosphonylation mechanisms of sarin and acetylcholinesterase: a model DFT study", *J. Phys. Chem. B* 110 (7567–7573).
- [99] Taylor P. ve Lappi S., (1975). "Interaction of fluorescence probes with acetylcholinesterase site and specificity of propidium binding", *Biochemistry*, 14 (1989–1997).
- [100] Gupta, R.C., (2006). "Toxicology of Organophosphate & Carbamate Compound", Elsevier Academic Press, 1st Edition, ISBN: 978-0-12-088523-7.
- [101] Bardin P.G., van Eeden S.F., Moolman J.A., Foden A.P. ve Joubert J.R., (1994). "Organophosphate and carbamate poisoning. *Arch Intern Med*" 154: 1433–41.
- [102] Hrejac, I., (2009). Genotoxic, cogenotoxic and potential carcinogenic activity of modelorganophosphorous pesticides, Doctoral thesis, University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia.
- [103] The WHO (2009). Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification, ISBN 978 92 4 154796 3.
http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf 2 Ocak 2013
- [104] Bogusz M. J., Ojenpera I., (2000). *Handbook of Analytical Separations*, 2: 391–403.
- [105] Maroni M., Colosio C., Ferioli A. ve Fait A., (2000). *Introduction Toxicology*, 143: 5–8.
- [106] Jokanović, M., Antonijević, B. ve Vučinić, S., (2010). "Epidemiology of anticholinesterase pesticide poisoning in Serbia." In: Satoh, T., Gupta, R., (Eds.), *Anticholinesterase Pesticides: Metabolism, Neurotoxicity and Epidemiology*. John Wiley & Sons, accepted for publications.
- [107] Jokanović, M., Stukalov, P.V. ve Kosanović, M., (2002). "Organophosphate induced delayed polyneuropathy", *Curr. Drug Targets – CNS & Neurol. Disorders* 1: 591–600.

- [108] Lotti, M. ve Moretto, A., (2005). “Organophosphate-induced delayed polyneuropathy”, *Toxicol. Rev.*, 24: 37–49.
- [109] Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü www.kkgm.gov.tr 13 Şubat 2013
- [110] Oskam, A.J., (1997). Vijftines, R.N.A., and Graveland, C. Additional E. U. Policy instrumans for plant protection. Wageningen Agricultural University, the Netherlands.
- [111] Delen N, Durmuşoğlu E, Günçan A, Güngör N, Turgut C. ve Burçak A. (2005). “Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalış sorunları” Türkiye Ziraat Mühendisliği 6.Teknik Kongre yayını, Ankara.
- [112] Advisory Committee on Pesticides Rachel Carlson.
<http://www.tc.umn.edu/~allch001/1815/pesticide/sim/background.htm> 12 Mayıs 2013
- [113] TMMBO Ziraat Mühendisleri Odası
http://www.zmo.org.tr/resimler/ekler/dd7a04804967197_ek.pdf 10 Ocak 2013
- [114] Hükümetlerarası Kuruluşlardan Kimyasal Güvenlik Bilgileri (Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations)
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc63.htm> 5 Nisan 2013
- [115] Rahimi, R. ve Abdollahi, M. (2007). *Pest. Biochem. Physiol.* 88: 115.
- [116] Sanderson, H., Fauser, P., Thomsen, M. ve Sørensen, P. B. J, (2007). *Hazard Mater*, 148: 210.
- [117] Toy, A. D. F. ve Walsh, E. N., (1987). *Phosphorus Chemistry in Everyday Living*, 2nd ed., Amer. chem. Soc., Washington DC.
- [118] Foresman J.B. ve Frish E., (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., USA.
- [119] Atkins, P.W. ve Friedman, R.S. (1997). *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd Ed., Oxford University Pres Inc., New York.
- [120] Levine, I.N., (1983). *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon Inc., Boston.
- [121] Çınar, Z., (1988). *Kuantum Kimyası*, 2.Baskı, Çağlayan Kitabevi, Beyoğlu-İstanbul.
- [122] Cramer, C.J., (2004). *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, Second Edition, Wiley Express, University of Minnesota, USA.
- [123] Leach, A.R., (2001). *Molecular Modelling Principles and Applications*, 2nd Ed., Pearson Education Limited.
- [124] Rogers, D.W., (2003). *Computational Chemistry using PC*, 3rd ed., Wiley-Interscience, USA.
- [125] Hanna ,M.W. (1981), *Quantum Mechanics in Chemistry*, 3rd Ed., Benjamin/Cummings Pub. Co., Massachusetts.
- [126] Lowe, J.P., (1993). *Quantum Chemistry*, 2nd Ed., Academic Press, USA.

- [127] Zerner, M.C., (1990). Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA.
- [128] Stewart, J.J.P., (1990). Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA]
- [129] Clark, T., (1985). A Handbook of Computational Chemistry, John Wiley and Sons Inc., USA.
- [130] Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F. ve Stewart J.J.P., (1985). J. Am. Chem. SOC. Vol. 107, No. 13, 3903.
- [131] SPARTAN PRO (Wavefunction, Inc., CA, USA,1999.
- [132] Gaussian 03W (Revision 6.0, Pittsburg, USA, 2003.
- [133] Hatipoğlu, A. Vione, D., Yalçın Y., Minerob, C. ve Çınar, Z., (2010). Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 215 (59–68)
- [134] Gurkan, Y.Y., Turkten, N., Hatipoğlu, A. ve Çınar, Z., (2012) Chemical Engineer Journal, 184: 13-124
- [135] Pearson R.G., (2005). J. Chem. Sci., 117 (5) :369–377.
- [136] Parr, R. G. ve Yang, W., (1989). Density Functional Theory of Atoms and Molecules; Oxford University Press: Oxford.
- [137] Geerlings, P., De Proft, F. ve Langenaeker, W., (2003). Chem. ReV. 103 (1793).
- [138] Chattaraj, P.K., (2005). Ed. J. Chem. Sci. 117, Special Issue on Chemical Reactivity.
- [139] Yang, W. ve Mortier, W. J. (1986). J. Am. Chem. Soc. 108 (5708).
- [140] Lee, C.; Yang, W. ve Parr, R. G.(1988) J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 163 (305).
- [141] Cioslowski, J.; Martinov, M. ve Mixon, S. T. (1993). J. Phys. Chem. 97 (10948)
- [142] Bulletin of the Entomological Society of America, (1969). 15 (107).
- [143] Agricultural Research Service, USDA Information Memorandum, (1966). 20: 7
- [144] O'Neil, M.J., (2001). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 13th Edition, Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., : 756.
- [145] Farm Chemicals Handbook (1991). Willoughby, OH: Meister, : 90
- [146] Spencer, E. Y., (1982). Guide to the Chemicals Used in Crop Protection. 7th ed. Publication 1093. Research Institute, Agriculture Canada, Ottawa, Canada: Information Canada, : 367
- [147] Proceedings of the European Society of Toxicology, (1975). 16 (273).
<http://www.eurotoxpath.org/> 2 Nisan 2013
- [148] Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, (2011). Australia.

- <http://www.apvma.gov.au/>] 3 Mart 2013
- [149] Hygiene and Sanitation (1966). 31(4-6): 18.
<http://www.lookchem.com/O-O-Dimethyl-S-carboethoxymethyl-thiophosphate/> 12 Mart 2013
- [150] National Toxicology Program (1985), "Toxicology and carcinogenesis studies of dimethyl hydrogen phosphite (CASNo. 868-85-9) in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies)", Technical Report Series No. 287, NIH Publication No. 86(2543): 1 – 179.
- [151] LANXESS Energizing Chemistry, Conforms to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH), Annex II–Ireland
- [152] Spravochnikpo Toksikologii i Gigienicheskim Normativam (1999). 120
<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/cas/78-38-6> 7 Mart 2013

Z-Matrisleri

Aşağıdaki çizelgelerde A ve B grubu olmak üzere toplam 21 organofosforlu pestiside ait Z-matrisleri verilmiştir. Z-matrisi bir moleküldeki atomların birbirine göre konumlarını bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açı gibi parametreleri kullanarak molekülün kartezyen koordinatlarını ifade eder.

Çizelge A.1 DMHP (A1) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	0.8869031	-0.3188531	0.1628504
O1	1.2083456	0.9222983	0.9490734
O2	-0.1755210	-0.0017166	-1.0218241
O3	0.0366460	-1.3840153	1.0403890
C1	0.2192449	0.9731945	-1.9656550
H1	0.2647888	1.9566756	-1.4905738
H4	-0.5183737	1.0021892	-2.7714231
H5	1.1955931	0.7170621	-2.3863179
C2	-1.0332255	-0.8696931	1.8094346
H2	-0.6457948	-0.2408980	2.6153712
H6	-1.5821272	-1.7065547	2.2485526
H7	-1.7155801	-0.2916936	1.1805001
H3	1.8682257	-1.1067131	-0.4738328

Çizelge A.2 DMMP (A2) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	0.2504097	0.0366675	0.4238293
O1	0.7641806	1.3930690	0.7971570
O2	-0.1939247	-0.0999757	-1.1215959
O3	-1.0815496	-0.4118125	1.2150806
C1	0.6773696	0.4433549	-2.0933451
H1	0.7201772	1.5308323	-1.9903171
H4	0.2921907	0.1975364	-3.0860755
H5	1.6793385	0.0195329	-1.9879702
C2	-2.1481948	0.5160241	1.2378995
H2	-1.8544984	1.4105699	1.7934659
H6	-3.0036552	0.0546469	1.7375259
H7	-2.4379801	0.7884545	0.2194862
C3	1.3803371	-1.3085167	0.6937233

Çizelge A.3 DMEP (A3) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	-0.0818162	0.0000000	0.7016491
O1	-0.9738253	0.0000000	1.9063627
O2	-0.2862967	1.2625537	-0.2814614
O3	-0.2862967	-1.2625537	-0.2814614
C1	-1.5412151	1.9112394	-0.2580377
H1	-2.3446017	1.1977103	-0.4560631
H4	-1.5528557	2.6796285	-1.0351030
H5	-1.6966212	2.3895389	0.7126554
C2	-1.5412151	-1.9112394	-0.2580377
H2	-1.6966212	-2.3895389	0.7126554
H6	-1.5528557	-2.6796285	-1.0351030

Çizelge A.3 (devamı)

H7	-2.3446017	-1.1977103	-0.4560631
C3	1.6687144	0.0000000	1.0657902
H3	1.8925909	-0.8805488	1.6776354
H8	1.8925909	0.8805488	1.6776354
C4	2.5742079	0.0000000	-0.1502948
H9	2.3935923	-0.8837728	-0.7693557
H10	3.6254200	0.0000000	0.1528200
H11	2.3935923	0.8837728	-0.7693557

Çizelge A.4 Demephion (A4) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	-0.0708387	-1.4395346	-0.9670568
O1	-0.6278034	-2.3852766	0.0567406
O2	-1.1720619	-0.3510616	-1.4396827
O3	0.2772909	-2.1885037	-2.3567102
S1	1.5958341	-0.4409819	-0.2105034
C1	-2.4682071	-0.8433051	-1.7206155
H3	-3.0624332	-0.0350470	-2.1541042
H6	-2.9482904	-1.1778187	-0.7972593
H7	-2.4189206	-1.6682812	-2.4363758
C2	0.8581673	-1.4419325	-3.4054230
H5	0.3475713	-0.4846982	-3.5386327
H8	0.7699432	-2.0158520	-4.3314941
H9	1.9181213	-1.2730073	-3.2002410
C3	1.1212332	-0.0251339	1.4946449
H2	0.8647962	-0.9504312	2.0208806
H4	2.0101674	0.3957171	1.9732965
C4	-0.0416207	0.9623927	1.5263772
H1	-0.9436958	0.5001522	1.1142484
H10	0.1699473	1.8591370	0.9340148
S2	-0.4606666	1.4745086	3.2295338

Çizelge A.4 (devamı)

C5	0.9239088	2.5931652	3.5599943
H13	0.9826463	3.3679452	2.7912582
H14	1.8664270	2.0429081	3.6047967
H15	0.7656778	3.0782183	4.5270707

Çizelge A.5 Omethoate (A5) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	1.3303977	-0.8266021	-1.0620323
O1	2.0196463	-0.7950271	-2.3976017
O2	1.2414015	-2.3379397	-0.4999442
O3	-0.2202335	-0.4021860	-1.2072873
S1	2.3342487	0.4511193	0.2464025
C1	0.5195860	-2.6278195	0.6755440
H3	1.1494650	-2.4468947	1.5486603
H6	0.2476931	-3.6866424	0.6623493
H7	-0.3973345	-2.0394168	0.7407544
C2	-0.9548412	-0.9969099	-2.2583162
H5	-2.0073670	-0.7251218	-2.1456521
H8	-0.8661325	-2.0859447	-2.2222742
H9	-0.5961997	-0.6251368	-3.2216543
C3	1.3037964	0.6486587	1.7106715
H4	1.2750303	-0.2871499	2.2735486
H11	1.7420409	1.4111799	2.3625509
C4	-0.1098064	1.0647399	1.3617017
O4	-1.0798582	0.3892137	1.6942055
N1	-0.2027304	2.2674437	0.6926023
H12	0.6402062	2.6202409	0.2522375
C5	-1.4707952	2.7354357	0.1934782
H2	-2.2514140	2.5886450	0.9446994

Çizelge A.5 (devamı)

H13	-1.7231683	2.1710287	-0.7080739
H14	-1.3789065	3.7968119	-0.0476143

Çizelge A.6 Methylacetophos (A6) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	1.2315810	-2.2639865	-0.0788829
O1	1.8307364	-3.3563439	0.7612640
O2	-0.1246642	-1.6988270	0.6013538
O3	0.7036958	-2.8291302	-1.4982455
S1	2.6238614	-0.7325299	-0.3303772
C1	-1.0610101	-2.6614121	1.0458046
H3	-1.3090528	-3.3581891	0.2407639
H6	-1.9719500	-2.1437892	1.3566700
H7	-0.6570749	-3.2082461	1.9017642
C2	0.0915224	-1.9345317	-2.4041312
H5	-0.2436621	-2.5014893	-3.2766200
H8	0.8052492	-1.1780197	-2.7377787
H9	-0.7793897	-1.4596978	-1.9461132
C3	1.9642715	0.5828850	0.7238087
H2	1.8255057	0.1812699	1.7317291
H4	2.6837216	1.4058570	0.7527997
C4	0.6428906	1.1145731	0.2067010
O4	0.1520006	0.8844513	-0.8907549
O5	0.0869681	1.9249651	1.1550746
C5	-1.1822353	2.5044948	0.8176036
H11	-1.8050113	1.7992241	0.2553353
H13	-1.7003882	2.7097507	1.7600610
C6	-0.9799563	3.7997333	0.0542011
H10	-0.4627559	3.6209391	-0.8937265
H14	-0.3579095	4.4924248	0.6305381
H15	-1.9398584	4.2793824	-0.1569120

Çizelge A.7 Phosfolanmethyl (A7) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	-1.1853804	-0.7230323	-0.5065658
O1	-0.9330315	-1.2923116	-1.8720264
O2	-0.5924525	-1.6671147	0.6666749
O3	-2.7653240	-0.7564083	-0.1553144
N1	-0.6723203	0.7580494	-0.2344713
C1	-0.7748446	-3.0597397	0.5077749
H3	-0.4575161	-3.5607889	1.4257251
H5	-0.1631316	-3.4243239	-0.3216439
H7	-1.8276925	-3.2917486	0.3257198
C2	-3.1908057	-0.1603462	1.0521007
H6	-4.2372168	-0.4262878	1.2223571
H8	-3.1145007	0.9277201	0.9801954
H9	-2.5971248	-0.5204861	1.8963484
C3	0.5437897	1.1402361	-0.3449801
S1	0.9261197	2.8193609	-0.0204709
S2	1.9192769	0.1644656	-0.7796117
C4	2.7249112	2.6126696	-0.0455327
H2	3.2087865	3.5619637	-0.2934852
H12	3.0651729	2.3111472	0.9514655
C5	3.0435907	1.5510874	-1.0777616
H13	2.8899814	1.9273424	-2.0953386
H14	4.0823558	1.2183703	-0.9942794

Çizelge A.8 Mevinphos (A8) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	0,000000	0,000000	0,000000
O2	1,498162	0,000000	0,000000
O3	-0,702357	1,452052	0,000000
O4	-0,665377	-0,768782	-1,254466

Çizelge A.8 (devamı)

O5	-0,657270	-0,733034	1,2578968
C6	-2,074675	-0,802813	-1,353370
H7	-2,468668	0,200126	-1,534328
H8	-2,517950	-1,219292	-0,445439
H9	-2,347835	-1,440784	-2,197853
10C	-0,109442	-1,986809	1,632173
11H	-0,116763	-2,662583	0,772558
12H	-0,716715	-2,422824	2,429299
13H	0,913143	-1,858752	1,996866
14C	-0,506402	2,492705	-0,889992
15C	0,677336	2,392762	-1,807444
16H	1,606488	2,367495	-1,230404
17H	0,739587	3,247584	-2,489611
18H	0,614446	1,490307	-2,422880
19C	-1,321566	3,560732	-0,909836
20H	-1,114369	4,387524	-1,583000
21C	-2,519173	3,805094	-0,079637
22O	-3,018149	4,918588	0,007680
23O	-2,995390	2,676980	0,495364
24C	-4,154051	2,879582	1,303467
25H	-4,987328	3,242476	0,693652
26H	-3,937591	3,576407	2,119380
27H	-4,436679	1,916491	1,737501

Çizelge A.9 Monocrotophos (A9) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	0,000000	0,000000	0,000000
O2	1,494018	0,000000	0,000000
O3	-0,718792	1,439604	0,000000
O4	-0,701693	-0,714921	-1,257062
C5	-0,457520	-2,093706	-1,396276

Çizelge A.9 (devamı)

H6	0,469295	-2,228426	-1,945891
H7	-1,294430	-2,529633	-1,934578
H8	-0,376776	-2,590732	-0,427105
C9	-0,467384	2,240356	-1,126000
H10	0,598762	2,242243	-1,312362
H11	-0,822985	3,243460	-0,904772
H12	-0,986568	1,847393	-2,003209
O13	-0,717493	0,719680	1,240265
C14	-0,808569	-0,221135	2,519332
C15	0,414903	0,440029	3,056602
H16	1,309846	-0,138346	2,813820
H17	0,359626	0,535697	4,138684
H18	0,516223	1,442314	2,626642
C19	-1,946917	-0,351242	3,204854
H20	-2,021073	-0,072888	4,243797
C21	-3,199717	-0,860848	2,603206
O22	-4,011000	-1,467233	3,283876
N23	-3,390616	-0,528713	1,289969
H24	-2,690653	0,024703	0,818352
C25	-4,516731	-0,998265	0,541102
H26	-5,412459	-0,554527	0,967045
H27	-4,556079	-2,088676	0,596276
H28	-4,409768	-0,678664	-0,496835

Çizelge A.10 Dicrotophos (A10) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	0,000000	0,000000	0,000000
O2	1,499081	0,000000	0,000000
O3	-0,687591	1,459976	0,000000
O4	-0,673576	-0,767155	-1,248698
O5	-0,652478	-0,726062	1,285107
C6	-2,083910	-0,773972	-1,349690

Çizelge A.10 (devamı)

7H	-2,374831	-1,524815	-2,088885
8H	-2,439186	0,201940	-1,688345
9H	-2,548168	-1,028721	-0,393741
10C	-0,220803	-0,271941	2,550453
11H	0,845916	-0,473892	2,678932
12H	-0,776850	-0,807366	3,324071
13H	-0,412018	0,799377	2,656158
14C	-0,517006	2,472753	-0,928576
15C	0,700540	2,408795	-1,799857
16H	1,608008	2,428593	-1,188870
17H	0,751955	3,257617	-2,490313
18H	0,697069	1,496219	-2,403418
19H	-1,404142	3,475949	-1,013734
20H	-1,288983	4,285390	-1,723102
21C	-2,638999	3,494937	-0,192636
22O	-3,370992	2,507885	-0,167262
23N	-2,912796	4,678795	0,481289
24C	-4,091734	4,703807	1,330765
25H	-4,858569	4,010686	0,973437
26H	-4,511370	5,713988	1,337984
27H	-3,799444	4,417996	2,345715
28C	-1,924076	5,716357	0,742740
29H	-1,461030	5,516000	1,713788
30H	-2,423986	6,689127	0,769040
31H	-1,141356	5,751707	-0,016417

Çizelge A.11 Methocrotophos (A11) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	0,000000	0,000000	0,000000
O2	1,443353	0,000000	0,000000
O3	-0,760023	1,514375	0,000000
O4	-0,688915	-0,867716	-1,255383

Çizelge A.11 (devamı)

O5	-2,067228	-0,956101	-1,438069
H6	-2,493422	0,025096	-1,680987
H7	-2,572826	-1,378735	-0,562217
H8	-2,188327	-1,628031	-2,293686
C9	-0,464960	2,400912	-1,028903
10H	-0,902658	3,355795	-0,722411
11H	-0,928101	2,074271	-1,968509
12H	0,616001	2,521383	-1,169676
13O	-0,726470	-0,742109	1,367066
14C	-0,968983	-0,145123	2,560535
15C	0,147722	0,603803	3,223573
16H	0,902805	-0,094425	3,611167
17H	-0,215082	1,201484	4,070104
18H	0,655769	1,289028	2,530506
19C	-2,143440	-0,342177	3,196054
20H	-2,285801	0,067730	4,204453
21C	-3,296229	-1,087808	2,653921
22O	-3,911880	-0,789618	1,643282
23N	-3,704068	-2,303013	3,335411
24C	-5,078917	-2,803406	3,148778
25H	-5,260662	-2,947720	2,075981
26H	-5,847873	-2,126087	3,546418
27H	-5,175921	-3,774602	3,651779
28O	-3,379013	-2,275230	4,802807
29C	-2,465343	-3,288605	5,109317
30H	-2,860328	-4,290164	4,900378
31H	-2,339123	-3,154730	6,188456
32H	-1,503229	-3,160243	4,600011

Çizelge A.12 TMP (A12) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	0.0000000	0.0000000	0.2559222
O1	0.0000000	0.0000000	1.7521131
O2	0.4808327	-1.3765048	-0.4273871
O3	0.9516718	1.1046657	-0.4273871
C1	1.7357099	-1.8772759	-0.0160866
H1	2.5214664	-1.1423838	-0.2106614
H4	1.9540438	-2.7857864	-0.5829314
H5	1.7117467	-2.1230588	1.0489544
C2	0.7579136	2.4418068	-0.0160866
H2	-0.2713998	2.7548459	-0.2106614
H6	1.4355399	3.0851448	-0.5829314
H7	0.9827495	2.5439455	1.0489544
O4	-1.4325045	0.2718391	-0.4273871
C3	-2.4936235	-0.5645309	-0.0160866
H3	-2.2500666	-1.6124621	-0.2106614
H8	-3.3895837	-0.2993584	-0.5829314
H9	-2.6944961	-0.4208867	1.0489544

Çizelge A.13 DEHP (B1) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	1.3955249	1.0431224	0.4681952
O1	1.3086975	2.5286832	0.6810998
O2	0.8618525	0.6322991	-1.0080837
O3	0.3344649	0.2480679	1.4045772
C1	0.9378070	-0.7358939	-1.3681350
H1	1.9632748	-1.0925322	-1.2288672
H5	0.2689480	-1.3202046	-0.7289441
C2	-0.9617533	0.8146236	1.5229510
H2	-0.8982056	1.7365931	2.1090752

Çizelge A.13 (devamı)

H7	-1.3574773	1.0499824	0.5298366
H3	2.5931195	0.3117358	0.6130281
C3	0.5267030	-0.8805118	-2.8185615
H4	1.1800330	-0.2861187	-3.4658187
H8	-0.4928148	-0.5102760	-2.9690408
H9	0.5728148	-1.9262476	-3.1350756
C4	-1.8641593	-0.1836470	2.2179774
H6	-2.8748552	0.2176993	2.3331283
H10	-1.4695223	-0.4372123	3.2074385
H11	-1.9171777	-1.1169417	1.6475956

Çizelge A.14 DEMP (B2) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	0.9687292	-0.0562278	0.3305177
O1	1.7747078	1.1945574	0.5006189
O2	0.9009187	-0.6040011	-1.1848225
O3	-0.5896823	0.1026923	0.7177502
C1	0.5444664	0.3345341	-2.1861019
H1	-0.4099095	0.8042489	-1.9278848
H5	1.3161042	1.1082808	-2.2472955
C2	-0.8920260	0.7953699	1.9171365
H2	-0.3511885	0.3409935	2.7528464
H7	-0.5807626	1.8399496	1.8184080
C3	0.4268935	-0.3897797	-3.5109538
H4	-0.3306840	-1.1783536	-3.4532365
H8	1.3732403	-0.8758839	-3.7702335
H9	0.1548525	0.3031663	-4.3120066
C4	-2.3850503	0.7177695	2.1589410
H6	-2.7085785	-0.3252044	2.2404408
H10	-2.9350750	1.1570245	1.3201055
H11	-2.6599898	1.2454330	3.0764566

Çizelge A.14 (devamı)

C5	1.5291859	-1.4593845	1.2663298
H3	2.5455218	-1.7338903	0.9702302
H12	0.8796106	-2.3232563	1.0992006
H13	1.5350515	-1.2373251	2.3368139

Çizelge A.15 DEEP (B3) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	-0.3720125	-0.5113689	0.0812309
O1	-0.2387804	-1.9884576	0.2911381
O2	0.6014724	0.0846966	-1.0597869
O3	0.0124214	0.3819133	1.3682015
C1	0.7120591	-0.6505987	-2.2667705
H1	1.1888624	-1.6136135	-2.0593156
H5	-0.2834936	-0.8298554	-2.6838869
C2	1.2474015	0.0901400	2.0004266
H2	1.2109917	-0.9221652	2.4148527
H7	2.0585725	0.1451249	1.2675559
C3	1.5508826	0.1455876	-3.2445484
H4	2.5448084	0.3423804	-2.8292173
H8	1.0906249	1.1190608	-3.4435982
H9	1.6634697	-0.3917141	-4.1903206
C4	1.4759420	1.0981030	3.1073850
H6	0.6606432	1.0607993	3.8374585
H10	1.4955577	2.1159062	2.7039068
H11	2.4206934	0.9044248	3.6229324
C5	-2.0043274	0.0602521	-0.3711634
H3	-2.2802253	-0.3811735	-1.3344200
H12	-1.9755684	1.1462031	-0.5111601
C6	-3.0697705	-0.2854975	0.6505739
H13	-3.1311243	-1.3689601	0.7911356
H14	-4.0488741	0.0793648	0.3268410
H15	-2.8350216	0.1631448	1.6205773

Çizelge A.16 Amiton (B4) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	2.4897538	0.5883161	0.2821357
O1	3.8273142	1.1090653	0.7215700
O2	1.8160192	1.5224484	-0.8546223
O3	1.3823506	0.6800099	1.4550390
S1	2.6117524	-1.3752019	-0.4031533
C1	2.6474408	1.9257813	-1.9293559
H6	3.1603090	1.0567934	-2.3528015
H7	3.3949132	2.6340484	-1.5588994
C2	1.2794371	1.9092557	2.1512935
H8	1.1910220	2.7361139	1.4396600
H9	2.1787985	2.0563295	2.7571522
C3	1.7833800	2.5831205	-2.9852887
H1	1.0190697	1.8864030	-3.3454993
H3	2.3879232	2.9142903	-3.8341891
H4	1.2551680	3.4471425	-2.5686752
C4	0.0535158	1.8565066	3.0393102
H5	0.1249553	1.0236933	3.7467372
H10	-0.8483142	1.6886498	2.4410784
H11	-0.0628904	2.7878257	3.6004181
C5	0.9628273	-1.7047792	-1.0906498
H13	0.6773118	-0.8485279	-1.7075153
H15	1.0447963	-2.5729748	-1.7535748
C6	-0.0704203	-1.9890320	0.0099286
H16	-0.1112181	-1.1745887	0.7381933
H17	0.2751665	-2.8762563	0.5576362
N1	-1.4113091	-2.2596091	-0.5284754
C7	-2.2824200	-2.9637426	0.4200575
H2	-3.1803593	-3.3095606	-0.1078019
H14	-1.7778352	-3.8848998	0.7392206

Çizelge A.16 (devamı)

C8	-2.0593342	-1.1478840	-1.2342377
H18	-1.6239750	-1.0927066	-2.2399216
H20	-3.1174874	-1.3829586	-1.4063163
C9	-1.9600476	0.2436416	-0.6126644
H22	-0.9291300	0.6081458	-0.5947435
H23	-2.3502433	0.2750592	0.4064469
H24	-2.5416191	0.9542541	-1.2098154
C10	-2.7133105	-2.1974231	1.6641794
H21	-1.8588502	-1.7896405	2.2120329
H25	-3.2486141	-2.8697698	2.3433875
H26	-3.3974535	-1.3819204	1.4153746

Çizelge A.17 Fosthietan (B5) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	0.8421933	-0.3534609	-0.1125119
O1	2.2561629	-0.3424353	0.3896103
O2	0.7566257	0.2157659	-1.6237394
O3	-0.0904202	0.7074494	0.6742671
C1	-0.4975548	0.1823124	-2.2808930
H2	-0.7446289	-0.8534638	-2.5330764
H7	-1.2786005	0.5844403	-1.6283414
C2	0.4694270	1.9859379	0.9213301
H5	0.8709280	2.4029426	-0.0077040
H8	1.2815362	1.8891337	1.6485168
C3	-0.4031704	1.0136444	-3.5437524
H4	-0.1384698	2.0488897	-3.3041871
H10	-1.3525667	1.0085527	-4.0864241
H11	0.3823976	0.6281233	-4.2020400
C4	-0.6147607	2.8899107	1.4700001
H6	-1.4408707	2.9772093	0.7564860
H12	-0.2217247	3.8887082	1.6791476

Çizelge A.17 (devamı)

H13	-1.0334558	2.4742586	2.3925218
N1	0.0922831	-1.7588670	-0.0858727
C5	-0.0443340	-2.4249705	0.9878294
S1	-0.8237441	-3.9353747	1.1868214
S2	0.3661651	-2.1791540	2.6228630
C6	0.3293504	-3.9962849	2.5909298
H3	-0.0766089	-4.4598860	3.4942902
H15	1.2930307	-4.4633670	2.3637374

Çizelge A.18 Phosfolan (B6) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	1.191540	-0.062852	0.82860
2O	1.285179	0.3711328	2.238508
3O	2.411455	-1.025489	0.415450
4O	1.194290	1.132976	-0.274437
5N	-0.160467	-0.949045	0.378338
6C	2.483402	-1.650815	-0.885302
7H	2.522024	-0.871066	-1.655398
8H	1.576985	-2.246156	-1.040112
9C	2.044742	2.286121	-0.044779
10H	3.091029	1.957514	-0.045210
11H	1.815923	2.699391	0.941857
12C	-1.328238	-0.519803	0.125346
13C	3.728452	-2.518368	-0.914624
14H	3.816031	-3.013800	-1.888210
15H	3.680155	-3.285851	-0.136134
16H	4.626804	-1.915251	-0.749081
17C	1.784457	3.288746	-1.153106
18H	0.738509	3.611208	-1.146138
19H	2.005484	2.853817	-2.133201

Çizelge A.18 (devamı)

20H	2.420192	4.170410	-1.013811
21S	-2.647499	-1.709709	-0.083381
22S	-1.864608	1.187538	-0.069497
23C	-3.904858	-0.519176	-0.680494
24H	-3.825275	-0.417590	-1.766766
25H	-4.891309	-0.920935	-0.4431028
26C	-3.658135	0.814126	0.019932
27H	-3.967302	0.774546	1.068342
28H	-4.191679	1.629077	-0.478323

Çizelge A.19 Mehosfolan (B7) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	1.301059	0.103622	0.513098
2O	0.948329	0.718360	1.815336
3O	2.363433	-1.093985	0.687687
4O	1.945387	1.104275	-0.584492
5N	0.078764	-0.588870	-0.405807
6C	2.864237	-1.845059	-0.444075
7H	3.372352	-1.157335	-1.129665
8H	2.016617	-2.293149	-0.972199
9C	2.798057	2.183561	-0.124436
10H	3.749668	1.759962	0.219454
11H	2.316384	2.678071	0.724160
12C	-1.167345	-0.466847	-0.173142
13C	3.814647	-2.902596	0.086349
14H	3.296115	-3.577001	0.774869
15H	4.651469	-2.441532	0.620585
16H	4.215566	-3.493983	-0.744639
17C	3.009541	3.135268	-1.286903
18H	3.476342	2.620676	-2.132960

Çizelge A.19 (devamı)

19H	3.662331	3.960033	-0.979453
20H	2.054989	3.553586	-1.621324
21S	-2.312759	-1.268572	-1.284861
22S	-1.959419	0.432701	1.165176
23C	-3.797512	-1.022754	-0.241834
24H	-4.671997	-1.035288	-0.900063
25H	-3.875752	-1.853722	0.464731
26C	-3.681240	0.317204	0.495290
27H	-4.326085	0.280409	1.380687
28C	-4.050406	1.533150	-0.357749
29H	-5.101063	1.469564	-0.668400
30H	-3.427999	1.592009	-1.255886
31H	-3.918386	2.458631	0.210000

Çizelge A.20 TEP (B8) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	0.5470053	-0.1580546	-0.9428850
O1	0.8289242	-0.2128182	-2.4109844
O2	0.4898828	-1.5892059	-0.2063483
O3	-0.8690538	0.5108500	-0.5597153
O4	1.6127347	0.6831227	-0.0770352
C1	-0.3297041	-2.5752019	-0.8084473
H1	-1.3443769	-2.1844908	-0.9352297
H4	0.0769006	-2.8329487	-1.7913812
C2	-1.1531093	1.7639938	-1.1577340
H5	-0.3270168	2.4579981	-0.9724761
H7	-1.2695665	1.6301843	-2.2377043
C3	-0.3511737	-3.7991193	0.0833512
H3	-0.7398500	-3.5463494	1.0754038
H8	0.6618955	-4.1887366	0.2282420

Çizelge A.20 (devamı)

H9	-0.9738697	-4.5869176	-0.3496363
C4	-2.4331312	2.3077710	-0.5583506
H6	-2.3306415	2.4269419	0.5253796
H10	-3.2629290	1.6130012	-0.7251345
H11	-2.6894707	3.2759547	-0.9973718
C5	1.4910415	0.6788782	1.3339110
H2	0.4614348	0.9074549	1.6254208
H13	1.7570114	-0.3110449	1.7169450
C6	2.4306539	1.7222649	1.9027387
H12	2.1847821	2.7154690	1.5125232
H14	3.4644762	1.5117289	1.6095139
H15	2.3714431	1.7473151	2.9944124

Çizelge A.21 DIMP (B9) molekülünün Z-matrisi

# opt b3lyp/6-31g(d)			
P1	0.7231208	-0.7991271	0.1910533
O1	1.9750642	-0.1190300	0.6529366
O2	0.5067433	-0.7672280	-1.4070438
O3	-0.6473584	-0.1447200	0.7345706
C1	0.5802009	0.4954512	-2.0567276
H1	0.5477812	1.3068016	-1.3203240
C2	-0.6252272	0.6163389	1.9351808
H6	0.2371882	1.2915289	1.9260906
C3	1.8869614	0.5640095	-2.8321530
H2	2.7404082	0.4561958	-2.1543884
H8	1.9838647	1.5148593	-3.3648367
H9	1.9574275	-0.2541432	-3.5574835
C4	-1.8957589	1.4558233	1.9619900
H5	-2.7878346	0.8200892	1.9356197
H10	-1.9441639	2.1016458	1.0783604
H11	-1.9393097	2.0852517	2.8560273

Çizelge A.21 (devamı)

C5	-0.6210037	0.6181834	-2.9818029
H4	-0.6398023	-0.1967840	-3.7138760
H12	-0.6149379	1.5720316	-3.5178737
H13	-1.5513092	0.5463287	-2.4078621
C6	-0.5585694	-0.3020889	3.1464311
H7	-1.3550211	-1.0534493	3.1151765
H14	-0.6422933	0.2634503	4.0796451
H15	0.3909320	-0.8457165	3.1663396
C7	0.5940585	-2.5254178	0.5924277
H3	1.4127426	-3.0848198	0.1309338
H16	-0.3498546	-2.9394132	0.2264790
H17	0.6411256	-2.6863681	1.6720777

Mulliken Yük Yoğunlukları, Elektron Yoğunlukları ve Fukui Fonksiyonları

Aşağıdaki çizelelerde gaz fazına ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları verilmiştir. Çizelgelerdeki (N), bir molekülün nötr halini gösterirken; (N+1), nötr bir bir molekülün LUMO orbitaline bir elektron eklenmesi sonucu bir anyonun oluştuğunu gösterir. (N-1), ise nötr bir molekülün HOMO orbitalinden bir elektron ayrılması sonucu molekülün katyona dönüştüğünü gösterir. Çizelgelerdeki “q” sembolü mülliken yük yoğunluklarını, “ ρ_e ” sembolü elektron yoğunluğunu ve “f” sembolü ise Fukui fonksiyonlarını göstermektedir.

Çizelge B.1 DMHP (A1) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A1	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e (N)$	$\rho_e (N+1)$	$\rho_e (N-1)$	f^+	f^-	f^o
1P	1,0236	1,1152	0,5897	13,9765	13,8848	14,4103	0,0917	0,4338	0,2627
2O	-0,5587	-0,2596	-0,5523	8,5586	8,2596	8,5523	0,2991	-0,0064	0,1464
3O	-0,5255	-0,4618	-0,4772	8,5255	8,4618	8,4772	0,0638	-0,0483	0,0077
4O	-0,5004	-0,3921	-0,5199	8,5004	8,3921	8,5199	0,1083	0,0195	0,0639
6C	-0,2224	-0,2871	-0,1022	6,2224	6,2871	6,1022	-0,0647	-0,1202	-0,0925
7C	-0,2222	-0,2860	-0,0853	6,2222	6,2860	6,0853	-0,0639	-0,1368	-0,1004

Çizelge B.2 DMMP (A2) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A2	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1096	1,1915	0,7769	13,8904	13,8085	14,2231	0,0820	0,3327	0,2073
2O	-0,5681	-0,3032	-0,5661	8,5681	8,3032	8,5661	0,2649	-0,0020	0,1315
3O	-0,5368	-0,4510	-0,4840	8,5368	8,4510	8,4840	0,0858	-0,0528	0,0165
4O	-0,5179	-0,4073	-0,4873	8,5179	8,4073	8,4873	0,1107	-0,0307	0,0400
5C	-0,6525	-0,6694	-0,4650	6,6525	6,6694	6,4650	-0,0168	-0,1876	-0,1022
6C	-0,2187	-0,2736	-0,1868	6,2187	6,2736	6,1868	-0,0548	-0,0319	-0,0434
7C	-0,2167	-0,2744	-0,1693	6,2167	6,2744	6,1693	-0,0578	-0,0473	-0,0525

Çizelge B.3 DMEP (A3) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A3	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1416	1,1896	0,8866	13,8584	13,8104	14,1135	0,0480	0,2551	0,1515
2O	-0,5806	-0,3611	-0,6134	8,5806	8,3611	8,6134	0,2195	0,0328	0,1261
3O	-0,5352	-0,3988	-0,4772	8,5352	8,3988	8,4772	0,1364	-0,0580	0,0392
4O	-0,5352	-0,3988	-0,4772	8,5352	8,3988	8,4772	0,1364	-0,0580	0,0392
5C	-0,4709	-0,5059	-0,3629	6,4709	6,5059	8,3629	-0,0350	-0,1080	-0,0715
6C	-0,2193	-0,2826	-0,2151	6,2193	6,2826	6,2151	-0,0632	-0,0042	-0,0337
7C	-0,2193	-0,2826	-0,2151	6,2193	6,2826	6,2151	-0,0632	-0,0042	-0,0337
8C	-0,4551	-0,4718	-0,3673	6,4551	6,4718	6,3673	-0,0167	-0,0878	-0,0523

Çizelge B.4 Demephion (A4) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A4	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,0775	1,0896	0,9799	13,9225	13,9104	14,0201	0,0121	0,0977	0,0549
2O	-0,5385	-0,4900	-0,5886	8,5385	8,4900	8,5886	0,0485	0,0501	0,0493
3O	-0,5463	-0,5491	-0,5378	8,5463	8,5491	8,5378	-0,0028	-0,0085	-0,0056
4O	-0,5081	-0,4881	-0,5208	8,5081	8,4881	8,5207	0,0201	0,0126	0,0163
5S	-0,0950	0,1328	-0,4228	16,0950	15,8672	16,4228	0,2278	0,3279	0,2778

Çizelge B.4 (devamı)

6C	-0,2252	-0,2444	-0,2077	6,2252	6,2444	6,2077	-0,0193	-0,0175	-0,0184
7C	-0,2355	-0,2574	-0,1902	6,2355	6,2574	6,1902	-0,0219	-0,0453	-0,0336
8C	-0,4378	-0,4910	-0,3617	6,4378	6,4910	6,3617	-0,0532	-0,0761	-0,0646
9C	-0,4110	-0,4763	-0,3829	6,4110	6,4763	6,3829	-0,0653	-0,0281	-0,0467
10S	0,0980	0,4788	-0,0317	15,9020	15,5213	16,0317	0,3808	0,1296	0,2552
11C	-0,5870	-0,6474	-0,5318	6,5870	6,6474	6,5318	-0,0604	-0,0552	-0,0578

Çizelge B.5 Omethoate (A5) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A5	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_{e(N)}$	$\rho_{e(N+1)}$	$\rho_{e(N-1)}$	f^+	f^-	f^0
1P	1,0796	1,0888	1,0226	13,9204	13,9112	13,9775	0,0091	0,0571	0,0331
2O	-0,5241	-0,4337	-0,5781	8,5241	8,4337	8,5781	0,0904	0,0540	0,0722
3O	-0,5280	-0,5173	-0,5179	8,5280	8,5173	8,5179	0,0107	-0,0101	0,0003
4O	-0,5412	-0,5226	-0,5411	8,5412	8,5226	8,5411	0,0185	-0,0001	0,0092
5S	-0,0809	0,2157	-0,3855	16,0809	15,7843	16,3855	0,2966	0,3046	0,3006
6C	-0,2236	-0,2419	-0,2166	6,2236	6,2419	6,2166	-0,0183	-0,0070	-0,0126
7C	-0,2215	-0,2523	-0,1975	6,2215	6,2523	6,1975	-0,0308	-0,0240	-0,0274
8C	-0,5433	-0,5868	-0,4998	6,5433	6,5868	6,4998	-0,0435	-0,0436	-0,0435
9C	0,6098	0,6400	0,5382	5,3902	5,3600	5,4618	0,0303	0,0716	0,0509
10O	-0,5107	-0,3418	-0,6029	8,5107	8,3418	8,6029	0,1689	0,0922	0,1305
11N	-0,5693	-0,5352	-0,5746	7,5693	7,5352	7,5746	0,0341	0,0053	0,0197
12C	-0,3096	-0,3394	-0,2840	6,3096	6,3393	6,2840	-0,0297	-0,0256	-0,0277

Çizelge B.6 Methyl acetophos (A6) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A6	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_{e(N)}$	$\rho_{e(N+1)}$	$\rho_{e(N-1)}$	f^+	f^-	f^0
1P	1,0543	1,0890	0,9765	13,9457	13,9109	14,0235	0,0347	0,0779	0,0563
2O	-0,5224	-0,3800	-0,5827	8,5224	8,3800	8,5827	0,1425	0,0603	0,1014
3O	-0,5596	-0,5486	-0,5289	8,5596	8,5486	8,5289	0,0111	-0,0307	-0,0098
4O	-0,4985	-0,4605	-0,5139	8,4985	8,4605	8,5139	0,0379	0,0155	0,0267

Çizelge B.6 (devamı)

5S	-0,0411	0,3607	-0,3159	16,0411	15,6393	16,3159	0,4018	0,2748	0,3383
6C	-0,2209	-0,2534	-0,2070	6,2208	6,2534	6,2070	-0,0325	-0,0138	-0,0232
7C	-0,2375	-0,2639	-0,2170	6,2375	6,2639	6,2170	-0,0264	-0,0205	-0,0234
8C	-0,5241	-0,5842	-0,4572	6,5241	6,5842	6,4572	-0,0601	-0,0669	-0,0635
9C	0,6462	0,6650	0,5464	5,3538	5,3350	5,4536	0,0188	0,0998	0,0593
10O	-0,4618	-0,4201	-0,5556	8,4618	8,4201	8,5556	0,0417	0,0938	0,0677
11O	-0,4558	-0,4358	-0,4745	8,4557	8,4358	8,4745	0,0200	0,0187	0,0194
12C	-0,0466	-0,0704	-0,0193	6,0465	6,0704	6,0193	-0,0239	-0,0272	-0,0256
13C	-0,4638	-0,4727	-0,4459	6,4638	6,4727	6,4458	-0,0089	-0,0179	-0,0134

Çizelge B.7 Phosfolanmethyl (A7) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A7	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_{e(N)}$	$\rho_{e(N+1)}$	$\rho_{e(N-1)}$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1769	1,2166	1,0930	13,8231	13,7834	13,9070	0,0396	0,0840	0,0618
2O	-0,5578	-0,4735	-0,6023	8,5578	8,4735	8,6023	0,0844	0,0445	0,0644
3O	-0,5024	-0,4792	-0,5135	8,5024	8,4792	8,5135	0,0232	0,0111	0,0172
4O	-0,5254	-0,5000	-0,5140	8,5254	8,5000	8,5140	0,0255	-0,0115	0,0070
5N	-0,5126	-0,4471	-0,6317	7,5126	7,4471	7,6317	0,0655	0,1191	0,0923
6C	-0,2208	-0,2428	-0,1925	6,2208	6,2428	6,1925	-0,0219	-0,0284	-0,0251
7C	-0,2201	-0,2478	-0,2027	6,2201	6,2478	6,2026	-0,0277	-0,0174	-0,0226
8C	-0,0361	-0,0954	-0,1468	6,0361	6,0954	6,1468	-0,0593	0,1106	0,0257
9S	0,2526	0,5327	0,0885	15,7474	15,4673	15,9115	0,2801	0,1641	0,2221
10S	0,2136	0,4657	0,0359	15,7864	15,5343	15,9641	0,2521	0,1776	0,2149
11C	-0,4468	-0,4957	-0,4092	6,4468	6,4957	6,4092	-0,0489	-0,0376	-0,0432
12C	-0,4352	-0,4825	-0,3982	6,4352	6,4825	6,3982	-0,0472	-0,0370	-0,0421

Çizelge B.8 Mevinphos (A8) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A8	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,2436	1,2579	1,2172	0,0144	0,0263	0,0203	13,7565	13,7421	13,7828
2O	-0,5537	-0,4931	-0,5849	0,0606	0,0312	0,0459	8,5537	8,4931	8,5849
3O	-0,5212	-0,5151	-0,5171	0,0061	-0,0041	0,0010	8,5212	8,5151	8,5171
4O	-0,5094	-0,4745	-0,5199	0,0349	0,0105	0,0227	8,5094	8,4745	8,5199
5O	-0,5407	-0,4585	-0,5542	0,0822	0,0136	0,0479	8,5407	8,4585	8,5542
6C	-0,2208	-0,2428	-0,2040	-0,0220	-0,0168	-0,0194	6,2208	6,2428	6,2040
7C	-0,2413	-0,2600	-0,2315	-0,0187	-0,0098	-0,0143	6,2413	6,2600	6,2315
8C	0,3889	0,4440	0,2685	0,0551	0,1205	0,0878	5,6111	5,5560	5,7315
9C	-0,2742	-0,1689	-0,3045	0,1053	0,0303	0,0678	6,2742	6,1689	6,3045
10C	-0,5258	-0,5513	-0,4987	-0,0255	-0,0271	-0,0263	6,5258	6,5513	6,4987
11C	0,6285	0,6678	0,5057	0,0394	0,1228	0,0811	5,3715	5,3322	5,4943
12O	-0,4959	-0,3653	-0,6334	0,1306	0,1375	0,1341	8,4959	8,3653	8,6334
13O	-0,4570	-0,4453	-0,4793	0,0117	0,0223	0,0170	8,4570	8,4453	8,4793
14C	-0,2189	-0,2523	-0,1806	-0,0334	-0,0384	-0,0359	6,2189	6,2523	6,1806

Çizelge B.9 Monocrotophos (A9) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A9	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,2296	1,2329	1,2060	13,7704	14,7671	13,7940	0,0032	0,0236	0,0134
2O	-0,5661	-0,5250	-0,5990	8,5661	8,5250	8,5990	0,0411	0,0329	0,0370
3O	-0,5160	-0,5136	-0,5203	8,5160	8,5136	8,5203	0,0024	0,0043	0,0034
4O	-0,5051	-0,5163	-0,4886	8,5051	8,5163	8,4886	-0,0112	-0,0165	-0,0138
5O	-0,5863	-0,5749	-0,5888	8,5863	8,5749	8,5888	0,0114	0,0025	0,0069
6C	-0,2266	-0,2432	-0,2089	6,2266	6,2432	6,2089	-0,0166	-0,0177	-0,0172
7C	-0,2257	-0,2427	-0,2143	6,2257	6,2427	6,2142	-0,0170	-0,0115	-0,0142
8C	0,3789	0,4377	0,2642	6,3789	5,5623	5,7358	0,0588	0,1146	0,0867
9C	-0,2589	-0,2240	-0,3108	6,2589	6,2240	6,3108	0,0349	0,0519	0,0434
10C	-0,5170	-0,5365	-0,4914	6,5170	6,5365	6,4914	-0,0195	-0,0255	-0,0225

Çizelge B.9 (devamı)

11C	0,6116	0,6381	0,5244	5,3884	5,3619	5,4756	0,0265	0,0872	0,0569
12O	-0,5404	-0,4069	-0,6572	8,5403	8,4069	8,6572	0,1334	0,1169	0,1252
13N	-0,6286	-0,4875	-0,6430	7,6286	7,4875	7,6430	0,1411	0,0144	0,0778
14C	-0,2887	-0,3497	-0,2558	6,2887	6,3497	6,2558	-0,0610	-0,0329	-0,0469

Çizelge B.10 Dicrotophos (A10) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A10	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,2460	1,2571	1,2197	13,7540	13,7429	13,7803	0,0111	0,0264	0,0187
2O	-0,5539	-0,5109	-0,5829	8,5539	8,5109	8,5829	0,0430	0,0290	0,0360
3O	-0,5161	-0,5062	-0,5239	8,5161	8,5062	8,5239	0,0099	0,0078	0,0089
4O	-0,5076	-0,4837	-0,5194	8,5076	8,4837	8,5194	0,0239	0,0118	0,0178
5O	-0,5674	-0,5253	-0,5780	8,5673	8,5253	8,5780	0,0420	0,0106	0,0263
6C	-0,2212	-0,2367	-0,2032	6,2212	6,2367	6,2032	-0,0154	-0,0180	-0,0167
7C	-0,2612	-0,2682	-0,2526	6,2612	6,2682	6,2526	-0,0070	-0,0086	-0,0078
8C	0,3993	0,4444	0,2951	5,6006	5,5556	5,7049	0,0450	0,1043	0,0746
9C	-0,3123	-0,2679	-0,3471	6,3123	6,2679	6,3470	0,0444	0,0347	0,0396
10C	-0,5209	-0,5395	-0,4944	6,5209	6,5395	6,4944	-0,0186	-0,0265	-0,0226
11C	0,5926	0,6064	0,4955	5,4074	5,3936	5,5045	0,0138	0,0971	0,0554
12O	-0,5204	-0,4329	-0,6185	8,5204	8,4329	8,6184	0,0875	0,0981	0,0928
13N	-0,4108	-0,3109	-0,4029	7,4108	7,3109	7,4029	0,0998	-0,0079	0,0460
14C	-0,3139	-0,3592	-0,2763	6,3139	6,3592	6,2763	-0,0453	-0,0376	-0,0415
15C	-0,3188	-0,3648	-0,2912	6,3188	6,3648	6,2912	-0,0460	-0,0276	-0,0368

Çizelge B.11 Methocrotophos (A11) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A11	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,2550	1,2643	1,2281	13,7450	13,7357	13,7719	0,0093	0,0270	0,0181
2O	-0,5550	-0,5161	-0,5873	8,5550	8,5161	8,5873	0,0389	0,0324	0,0356
3O	-0,4979	-0,4788	-0,5151	8,4979	8,4788	8,5151	0,0191	0,0172	0,0181

Çizelge B.11 (devamı)

4O	-0,5450	-0,5509	-0,5300	8,5450	8,5509	8,5300	-0,0059	-0,0150	-0,0105
5O	-0,5378	-0,5005	-0,5475	8,5378	8,5005	8,5475	0,0373	0,0097	0,0235
6C	-0,2569	-0,2614	-0,2479	6,2569	6,2614	6,2479	-0,0045	-0,0091	-0,0068
7C	-0,2271	-0,2441	-0,2120	6,2271	6,2441	6,2120	-0,0170	-0,0151	-0,0161
8C	0,4197	0,4703	0,3085	5,5803	5,5297	5,6915	0,0506	0,1112	0,0809
9C	-0,2897	-0,2449	-0,3269	6,2897	6,2449	6,3269	0,0448	0,0372	0,0410
10C	-0,5414	-0,5589	-0,5180	6,5414	6,5589	6,5180	-0,0175	-0,0233	-0,0204
11C	0,5932	0,6147	0,4885	5,4068	5,3853	5,5515	0,0216	0,1047	0,0631
12O	-0,5269	-0,4273	-0,6347	8,5269	8,4273	8,6347	0,0996	0,1078	0,1037
13N	-0,2167	-0,1009	-0,2266	7,2167	7,1009	7,2266	0,1159	0,0099	0,0629
14C	-0,3041	-0,3460	-0,2778	6,3041	6,3460	6,2778	-0,0420	-0,0262	-0,0341
15O	-0,3790	-0,3269	-0,3921	8,3790	6,3269	8,3921	0,0521	0,0131	0,0326
16C	-0,1874	-0,2377	-0,1531	6,1874	6,2377	6,1531	-0,0503	-0,0344	-0,0423

Çizelge B.12 TMP (A12) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A12	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1865	1,2750	0,7580	13,8135	13,7250	14,2420	0,0885	0,4285	0,2585
2O	-0,5784	-0,3256	-0,5853	8,5784	8,3256	8,5853	0,2528	0,0069	0,1298
3O	-0,5041	-0,3896	-0,4453	8,5040	8,3896	8,4453	0,1145	-0,0588	0,0279
4O	-0,5041	-0,4136	-0,4453	8,5040	8,4136	8,4453	0,0904	-0,0588	0,0158
5O	-0,5041	-0,4377	-0,4453	8,5040	8,4377	8,4453	0,0664	-0,0588	0,0038
6C	-0,2200	-0,2786	-0,2281	6,2200	6,2786	6,2281	-0,0587	0,0081	-0,0253
7C	-0,2200	-0,2774	-0,2281	6,2200	6,2774	6,2281	-0,0574	0,0081	-0,0246
8C	-0,2200	-0,2679	-0,2281	6,2200	6,2679	6,2281	-0,0479	0,0081	-0,0199

Çizelge B.13 DEHP (B1) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B1	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,0465	1,1071	0,7777	13,9535	13,8929	14,2223	0,0606	0,2688	0,1647
2O	-0,5431	-0,2895	-0,5522	8,5431	8,2895	8,5522	0,2536	0,0091	0,1314
3O	-0,5165	-0,4217	-0,4675	8,5165	8,4217	8,4675	0,0948	-0,0490	0,0229
4O	-0,5423	-0,4177	-0,5385	8,5423	8,4177	8,5385	0,1246	-0,0038	0,0604
6C	-0,0421	-0,1155	-0,0048	6,0421	6,1155	6,0048	-0,0735	-0,0373	-0,0554
7C	-0,0435	-0,1301	0,0930	6,0435	6,1301	5,9071	-0,0866	-0,1364	-0,1115
8C	-0,4522	-0,4697	-0,3773	6,4522	6,4697	6,3773	-0,0175	-0,0749	-0,0462
9C	-0,4533	-0,4702	-0,3967	6,4533	6,4702	6,3967	-0,0169	-0,0566	-0,0367

Çizelge B.14 DEMP (B2) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B2	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1100	1,1866	0,8296	13,8900	13,8134	14,1704	0,0766	0,2804	0,1785
2O	-0,5709	-0,3238	-0,5732	8,5709	8,3238	8,5732	0,2471	0,0023	0,1247
3O	-0,5271	-0,4225	-0,5089	8,5271	8,4225	8,5089	0,1047	-0,0182	0,0432
4O	-0,5455	-0,4693	-0,5048	8,5455	8,4693	8,5048	0,0762	-0,0407	0,0178
5C	-0,6526	-0,6672	-0,5021	6,6526	6,6672	6,5021	-0,0146	-0,1505	-0,0825
6C	-0,0320	-0,1044	0,0495	6,0320	6,1044	5,9505	-0,0724	-0,0815	-0,0770
7C	-0,0388	-0,1034	0,0278	6,0388	6,1034	5,9722	-0,0645	-0,0666	-0,0656
8C	-0,4556	-0,4715	-0,4168	6,4556	8,4715	6,4168	-0,0159	-0,0388	-0,0274
9C	-0,4518	-0,4714	-0,3952	6,4518	6,4714	6,3952	-0,0196	-0,0566	-0,0381

Çizelge B.15 DEEP (B3) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B3	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1224	1,2047	0,8590	13,8776	13,7954	14,1410	0,0822	0,2635	0,1728
2O	-0,5774	-0,3625	-0,5696	8,5774	8,3625	8,5696	0,2149	-0,0078	0,1035
3O	-0,5458	-0,4634	-0,5263	8,5458	8,4634	8,5263	0,0824	-0,0196	0,0314
4O	-0,5347	-0,4585	-0,5032	8,5347	8,4585	8,5032	0,0762	-0,0315	0,0223
5C	-0,4631	-0,4837	-0,3420	6,4631	6,4837	6,3420	-0,0205	-0,1211	-0,0708
6C	-0,0411	-0,1032	0,0228	6,0411	6,1032	5,9772	-0,0621	-0,0639	-0,0630
7C	-0,0317	-0,0919	0,0311	6,0317	6,0919	5,9689	-0,0603	-0,0628	-0,0615
8C	-0,4594	-0,4841	-0,3913	6,4593	6,4841	6,3913	-0,0247	-0,0680	-0,0464
9C	-0,4512	-0,4693	-0,4043	6,4512	6,4693	6,4043	-0,0182	-0,0469	-0,0325
10C	-0,4559	-0,4700	-0,4166	6,4558	6,4700	6,4165	-0,0141	-0,0393	-0,0267

Çizelge B.16 Amiton (B4) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B4	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,0521	1,0612	0,8989	13,9479	13,9388	14,1011	0,0091	0,1532	0,0811
2O	-0,5490	-0,5041	-0,6093	8,5490	8,5041	8,6093	0,0449	0,0603	0,0526
3O	-0,5465	-0,5458	-0,5295	8,5465	8,5458	8,5295	0,0007	-0,0169	-0,0081
4O	-0,5309	-0,5484	-0,5017	8,5309	8,5484	8,5017	-0,0175	-0,0292	-0,0234
5S	-0,0622	0,0511	-0,3616	16,0622	15,9489	16,3616	0,1132	0,2995	0,2064
6C	-0,0429	-0,0624	-0,0198	6,0429	6,0624	6,0198	-0,0195	-0,0231	-0,0213
7C	-0,0388	-0,0544	-0,0331	6,0388	6,0544	6,0331	-0,0157	-0,0057	-0,0107
8C	-0,4588	-0,4991	-0,3571	6,4588	6,4991	6,3571	-0,0403	-0,1017	-0,0710
9C	-0,4555	-0,4570	-0,4403	6,4555	6,4570	6,4403	-0,0015	-0,0152	-0,0083
10C	-0,4615	-0,4640	-0,4434	6,4615	6,4640	6,4434	-0,0025	-0,0181	-0,0103
11C	-0,1189	-0,1881	-0,1054	6,1188	6,1881	6,1054	-0,0692	-0,0135	-0,0414
12N	-0,3767	-0,1951	-0,3682	7,3767	7,1951	7,3682	0,1816	-0,0085	0,0866
13C	-0,1311	-0,1971	-0,1110	6,1311	6,1971	7,1110	-0,0660	-0,0202	-0,0431
14C	-0,1293	-0,1946	-0,0968	6,1293	6,1946	6,0968	-0,0653	-0,0325	-0,0489
15C	-0,4517	-0,4679	-0,4401	6,4517	6,4679	6,4401	-0,0163	-0,0115	-0,0139
16C	-0,4680	-0,4819	-0,4520	6,4680	6,4819	6,4520	-0,0139	-0,0161	-0,0150

Çizelge B.17 Fosthietan (B5) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B5	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	ρ _e (N)	ρ _e (N+1)	ρ _e (N-1)	f ⁺	f ⁻	f ⁰
1P	1,1839	1,2224	1,1332	1,1839	13,7777	13,8668	0,0384	0,0507	0,0446
2O	-0,5642	-0,4882	-0,5659	8,5642	8,4882	8,5659	0,0760	0,0017	0,0389
3O	-0,5100	-0,4650	-0,5207	8,5100	8,4650	8,5207	0,0450	0,0107	0,0279
4O	-0,5323	-0,4818	-0,5335	8,5323	8,4818	8,5335	0,0505	0,0012	0,0258
5N	-0,5057	-0,4074	-0,5756	7,5057	7,4074	7,5756	0,0983	0,0699	0,0841
6C	-0,0423	-0,0824	-0,0212	6,0423	6,0824	6,0212	-0,0401	-0,0211	-0,0306
7C	-0,0410	-0,0882	-0,0186	6,0410	6,0882	6,0186	-0,0472	-0,0224	-0,0348
8C	-0,0355	-0,0859	0,0084	6,0355	6,0859	5,9916	-0,0504	-0,0439	-0,0471
9C	-0,4548	-0,4624	-0,4508	6,4548	6,4624	6,4508	-0,0076	-0,0040	-0,0058
10C	-0,4543	-0,4624	-0,4501	6,4542	6,4624	6,4501	-0,0082	-0,0041	-0,0062
11S	0,2697	0,5650	-0,0574	15,7303	15,4350	16,0574	0,2953	0,3271	0,3112
12S	0,2300	0,4124	-0,1566	15,7700	15,5876	16,1566	0,1824	0,3866	0,2845
13C	-0,5894	-0,6286	-0,5169	6,5894	6,6286	6,5169	-0,0392	-0,0726	-0,0559

Çizelge B.18 Fosfolan (B6) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B6	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	ρ _e (N)	ρ _e (N+1)	ρ _e (N-1)	f ⁺	f ⁻	f ⁰
1P	1,1927	1,2608	1,1005	13,8073	13,7392	13,8995	0,0681	0,0922	0,0802
2O	-0,5337	-0,3893	-0,5812	8,5337	8,3892	8,5812	0,1444	0,0475	0,0960
3O	-0,5118	-0,4879	-0,5297	8,5118	8,4879	8,5297	0,0239	0,0179	0,0209
4O	-0,5698	-0,5586	-0,5568	8,5698	8,5586	8,5568	0,0113	-0,0131	-0,0009
5N	-0,5156	-0,4099	-0,6297	7,5156	7,4099	7,6297	0,1057	0,1141	0,1099
6C	-0,0402	-0,0735	-0,0047	6,0402	6,0735	6,0047	-0,0332	-0,0355	-0,0344
7C	-0,0366	-0,0732	-0,0102	6,0365	6,0732	6,0102	-0,0366	-0,0264	-0,0315
8C	-0,0299	-0,0654	-0,1426	6,0299	6,0654	6,1426	-0,0356	0,1128	0,0386
9C	-0,4546	-0,4598	-0,4509	6,4546	6,4597	6,4509	-0,0051	-0,0037	-0,0044
10C	-0,4577	-0,4642	-0,4522	6,4577	6,4642	6,4522	-0,0065	-0,0055	-0,0060
11S	0,2212	0,3806	0,0551	15,7788	15,6194	15,9449	0,1594	0,1661	0,1627
12S	0,2218	0,4730	0,0465	15,7782	15,5270	15,9535	0,2512	0,1752	0,2132
13C	-0,4416	-0,4754	-0,4051	6,4416	6,4754	6,4051	-0,0338	-0,0365	-0,0352
14C	-0,4375	-0,4777	-0,3998	6,4375	6,4777	6,3998	-0,0401	-0,0377	-0,0389

Çizelge B.19 Mephosfolan (B7) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B7	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1780	1,2166	1,0968	13,8220	13,7834	13,9032	0,0385	0,0812	0,0599
2O	-0,5598	-0,4772	-0,6025	8,5598	8,4772	8,6025	0,0827	0,0427	0,0627
3O	-0,5127	-0,4875	-0,5241	8,5127	8,4875	8,5241	0,0252	0,0114	0,0183
4O	-0,5355	-0,5067	-0,5249	8,5355	8,5067	8,5249	0,0288	-0,0107	0,0091
5N	-0,5156	-0,4527	-0,6334	7,5156	7,4527	7,6334	0,0629	0,1179	0,0904
6C	-0,0392	-0,0659	-0,0065	6,0392	6,0659	6,0065	-0,0267	-0,0327	-0,0297
7C	-0,0389	-0,0715	-0,0184	6,0389	6,0714	6,0183	-0,0326	-0,0205	-0,0266
8C	-0,0331	-0,0904	-0,1443	6,0331	6,0904	6,1443	-0,0574	0,1113	0,0270
9C	-0,4544	-0,4597	-0,4483	6,4544	6,4597	6,4483	-0,0054	-0,0061	-0,0057
10C	-0,4536	-0,4586	-0,4471	6,4536	6,4586	6,4471	-0,0050	-0,0065	-0,0057
11S	0,2466	0,5222	0,0904	15,7534	15,4778	15,9096	0,2756	0,1562	0,2159
12S	0,2061	0,4354	0,0336	15,7939	15,5646	15,9664	0,2293	0,1725	0,2009
13C	-0,2807	-0,3300	-0,2397	6,2807	6,3300	6,2397	-0,0493	-0,0410	-0,0451
14C	-0,4354	-0,4788	-0,4019	6,4354	6,4788	6,4019	-0,0434	-0,0335	-0,0384
15C	-0,4375	-0,4553	-0,4165	6,4375	6,4553	6,4165	-0,0178	-0,0210	-0,0194

Çizelge B.20 TEP (B8) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B8	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,2308	1,3099	0,8976	13,7692	13,6900	14,1024	0,0792	0,3332	0,2062
2O	-0,5561	-0,3295	-0,5695	8,5561	8,3295	8,5695	0,2265	0,0134	0,1200
3O	-0,5350	-0,4637	-0,4997	8,5350	8,4637	8,4997	0,0713	-0,0353	0,0180
4O	-0,5541	-0,4523	-0,5115	8,5541	8,4523	8,5115	0,1018	-0,0426	0,0296
5O	-0,5102	-0,4276	-0,4737	8,5102	8,4276	8,4737	0,0826	-0,0365	0,0231
6C	-0,0365	-0,0962	0,0050	6,0365	6,0962	5,9950	-0,0598	-0,0415	-0,0506
7C	-0,0409	-0,1148	0,0089	6,0409	6,1148	5,9911	-0,0740	-0,0498	-0,0619
8C	-0,0396	-0,1002	0,0066	6,0396	6,1001	5,9934	-0,0606	-0,0462	-0,0534
9C	-0,4569	-0,4705	-0,4239	6,4569	6,4705	6,4239	-0,0136	-0,0330	-0,0233
10C	-0,4546	-0,4667	-0,4082	6,4546	6,4667	6,4082	-0,0121	-0,0464	-0,0292
11C	-0,4552	-0,4683	-0,4119	6,4552	6,4683	6,4119	-0,0131	-0,0433	-0,0282

Çizelge B.21 DIMP (B9) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B9	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1282	1,1804	0,9358	13,8718	13,8196	14,0642	0,0522	0,1923	0,1223
2O	-0,5818	-0,3771	-0,5826	8,5818	8,3771	8,5826	0,2047	0,0008	0,1027
3O	-0,5400	-0,4145	-0,5397	8,5400	8,4145	8,5397	0,1255	-0,0002	0,0626
4O	-0,5608	-0,4734	-0,5380	8,5607	8,4734	8,5380	0,0874	-0,0227	0,0323
5C	-0,6542	-0,6768	-0,5565	6,6542	6,6768	6,5565	-0,0226	-0,0977	-0,0602
6C	0,1324	0,0634	0,2157	5,8676	5,9366	5,7843	-0,0689	-0,0834	-0,0761
7C	0,1264	0,0640	0,1930	5,8736	5,9360	5,8070	-0,0624	-0,0666	-0,0645
8C	-0,4533	-0,4614	-0,4264	6,4533	6,4614	6,4264	-0,0081	-0,0269	-0,0175
9C	-0,4467	-0,4595	-0,3792	6,4467	6,4595	6,3792	-0,0128	-0,0675	-0,0401
10C	-0,4470	-0,4607	-0,4139	6,4470	6,4607	6,4139	-0,0137	-0,0331	-0,0234
11C	-0,4542	-0,4600	-0,3907	6,4542	6,4600	6,3907	-0,0058	-0,0635	-0,0346

Mulliken Yük Yoğunlukları, Elektron Yoğunlukları ve Fukui Fonksiyonları

Aşağıdaki çizelgelerde sulu faza ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları verilmiştir. Çizelgelerdeki (N), bir molekülün nötr halini gösterirken; (N+1), nötr bir bir molekülün LUMO orbitaline bir elektron eklenmesi sonucu bir anyonun oluştuğunu gösterir. (N-1), ise nötr bir molekülün HOMO orbitalinden bir elektron ayrılması sonucu molekülün katyona dönüştüğünü gösterir. Çizelgelerdeki “q” sembolü mülliken yük yoğunluklarını, “ ρ_e ” sembolü elektron yoğunluğunu ve “f” sembolü ise Fukui fonksiyonlarını göstermektedir.

Çizelge C.1 DMHP (A1) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A1	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e (N)$	$\rho_e (N+1)$	$\rho_e (N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,0072	1,0933	0,3632	13,9928	13,9067	14,6368	0,0862	0,6439	0,3650
2O	-0,6182	-0,3383	-0,5876	8,6182	8,3383	8,5876	0,2800	-0,0306	0,1247
3O	-0,5336	-0,4171	-0,5063	8,5336	8,4171	8,5063	0,1165	-0,0273	0,0446
4O	-0,5118	-0,4443	-0,5153	8,5118	8,4443	8,5153	0,0675	0,0035	0,0355
6C	-0,2331	-0,2832	-0,0904	6,2331	6,2832	6,0904	-0,0501	-0,1428	-0,0964
7C	-0,2365	-0,2729	-0,1815	6,2365	6,2729	6,1815	-0,0364	-0,0550	-0,0457

Çizelge C.2 DMMP (A2) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A2	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1150	1,2128	0,6486	0,0977	0,4665	0,2821	13,8850	13,7872	14,3514
2O	-0,6198	-0,3282	-0,5922	0,2916	-0,0276	0,1320	8,6198	8,3282	8,5922
3O	-0,5425	-0,4473	-0,5033	0,0952	-0,0392	0,0280	8,5425	8,4473	8,5033
4O	-0,5252	-0,4096	-0,4980	0,1157	-0,0273	0,0442	8,5252	8,4096	8,4980
5C	-0,6677	-0,6829	-0,4667	-0,0152	-0,2011	-0,1081	6,6677	6,6829	6,4667
6C	-0,2306	-0,2795	-0,2003	-0,0489	-0,0303	-0,0396	6,2306	6,2795	6,2003
7C	-0,2305	-0,2804	-0,1960	-0,0499	-0,0346	-0,0422	6,2305	6,2804	6,1960

Çizelge C.3 DMEP (A3) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A3	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1482	1,2122	0,7746	13,8518	13,7878	14,2254	0,0640	0,3736	0,2188
2O	-0,6322	-0,4109	-0,6393	8,6322	8,4109	8,6393	0,2214	0,0071	0,1142
3O	-0,5389	-0,3911	-0,4869	8,5389	8,3911	8,4869	0,1478	-0,0520	0,0479
4O	-0,5389	-0,3911	-0,4869	8,5389	8,3911	8,4869	0,1478	-0,0520	0,0479
5C	-0,4850	-0,5154	-0,3807	6,4850	6,5154	6,3806	-0,0304	-0,1043	-0,0674
6C	-0,2319	-0,2898	-0,2071	6,2319	6,2898	6,2071	-0,0578	-0,0248	-0,0413
7C	-0,2319	-0,2898	-0,2071	6,2319	6,2898	6,2071	-0,0578	-0,0248	-0,0413
8C	-0,4586	-0,4753	-0,4104	6,4586	6,4753	6,4104	-0,0166	-0,0482	-0,0324

Çizelge C.4 Demephion (A4) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A4	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,0799	1,0827	0,9407	13,9201	13,9173	14,0593	0,0029	0,1392	0,0710
2O	-0,5889	-0,5768	-0,6383	8,5889	8,5768	8,6383	0,0121	0,0494	0,0308
3O	-0,5472	-0,5473	-0,5490	8,5472	8,5473	8,5490	-0,0001	0,0018	0,0009
4O	-0,5225	-0,5175	-0,5412	8,5225	8,5175	8,5412	0,0050	0,0187	0,0118
5S	-0,0972	0,0055	-0,5694	16,0972	15,9945	16,5694	0,1027	0,4722	0,2874

Çizelge C.4 (devamı)

6C	-0,2376	-0,2410	-0,2268	6,2376	6,2410	6,2268	-0,0034	-0,0108	-0,0071
7C	-0,2517	-0,2563	-0,2171	6,2517	6,2563	6,2171	-0,0046	-0,0346	-0,0196
8C	-0,4461	-0,4878	-0,3402	6,4461	6,4878	6,3402	-0,0417	-0,1059	-0,0738
9C	-0,4172	-0,4948	-0,3942	6,4172	6,4948	6,3942	-0,0776	-0,0230	-0,0503
10S	0,0417	0,6747	-0,0167	15,9583	14,3253	16,0167	0,6330	0,0584	0,3457
11C	-0,5949	-0,6782	-0,5778	6,5949	6,6782	6,5778	-0,0833	-0,0171	-0,0502

Çizelge C.5 Omethoate (A5) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A5	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,0833	1,0889	1,0397	13,9167	13,9111	13,9603	0,0056	0,0436	0,0246
2O	-0,5803	-0,5249	-0,6184	8,5803	8,5249	8,6184	0,0554	0,0381	0,0468
3O	-0,5358	-0,5267	-0,5357	8,5358	8,5267	8,5357	0,0091	-0,0002	0,0045
4O	-0,5399	-0,5295	-0,5433	8,5399	8,5295	8,5434	0,0104	0,0034	0,0069
5S	-0,0880	0,2783	-0,5197	16,0880	15,7220	16,5197	0,3663	0,4317	0,3990
6C	-0,2325	-0,2404	-0,2273	6,2325	6,2404	6,2273	-0,0079	-0,0052	-0,0066
7C	-0,2365	-0,2571	-0,2187	6,2365	6,2571	6,2187	-0,0206	-0,0179	-0,0192
8C	-0,5477	-0,5905	-0,5087	6,5477	6,5905	6,5087	-0,0429	-0,0390	-0,0409
9C	0,6074	0,6292	0,5480	5,3926	5,3708	5,4520	0,0218	0,0594	0,0406
10O	-0,5588	-0,4100	-0,6383	8,5588	8,4100	8,6383	0,1488	0,0795	0,1141
11N	-0,5758	-0,5059	-0,5882	7,5758	7,5059	7,5882	0,0700	0,0124	0,0412
12C	-0,3162	-0,3452	-0,3000	6,3162	6,3452	6,3000	-0,0291	-0,0161	-0,0226

Çizelge C.6 Methyl acetophos (A6) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A6	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,0690	1,0962	0,9652	13,9310	13,9038	14,0348	0,0272	0,1039	0,0655
2O	-0,5798	-0,4684	-0,6320	8,5798	8,4684	8,6321	0,1114	0,0523	0,0818
3O	-0,5547	-0,5476	-0,5351	8,5547	8,5476	8,5351	0,0071	-0,0196	-0,0063

Çizelge C.6 (devamı)

4O	-0,5134	-0,4803	-0,5267	8,5134	8,4803	8,5267	0,0331	0,0133	0,0232
5S	-0,0679	0,5108	-0,5064	16,0679	15,4893	16,5064	0,5787	0,4385	0,5086
6C	-0,2338	-0,2504	-0,2267	6,2338	6,2505	6,2267	-0,0166	-0,0071	-0,0119
7C	-0,2472	-0,2655	-0,2316	6,2472	6,2655	6,2316	-0,0183	-0,0156	-0,0170
8C	-0,5389	-0,6052	-0,4629	6,5389	6,6052	6,4629	-0,0663	-0,0760	-0,0712
9C	0,6585	0,6682	0,6022	5,3415	5,3318	5,3978	0,0098	0,0563	0,0330
10O	-0,4889	-0,4605	-0,5490	8,4889	8,4605	8,5490	0,0284	0,0601	0,0443
11O	-0,4594	-0,4442	-0,4743	8,4594	8,4442	8,4743	0,0153	0,0149	0,0151
12C	-0,0588	-0,0679	-0,0473	6,0588	6,0679	6,0473	-0,0091	-0,0115	-0,0103
13C	-0,4692	-0,4726	-0,4602	6,4692	6,4726	6,4602	-0,0034	-0,0089	-0,0062

Çizelge C.7 Phosfolanmethyl (A7) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A7	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1762	1,2000	1,0784	13,8238	13,8000	13,9216	0,0238	0,0978	0,0608
2O	-0,6058	-0,5880	-0,6434	8,6058	8,5880	8,6434	0,0178	0,0377	0,0277
3O	-0,5186	-0,5113	-0,5295	8,5186	8,5113	8,5295	0,0073	0,0109	0,0091
4O	-0,5318	-0,5272	-0,5317	8,5318	8,5272	8,5317	0,0046	-0,0001	0,0023
5N	-0,5327	-0,4792	-0,6580	7,5327	7,4792	7,6580	0,0536	0,1253	0,0894
6C	-0,2346	-0,2412	-0,2144	6,2346	6,2412	6,2144	-0,0065	-0,0202	-0,0134
7C	-0,2344	-0,2385	-0,2272	6,2344	6,2385	6,2272	-0,0041	-0,0072	-0,0056
8C	-0,0258	-0,0746	-0,1758	6,0258	6,0746	6,1758	-0,0488	0,1501	0,0506
9S	0,2076	0,5466	0,0086	15,7925	15,4534	15,9915	0,3391	0,1990	0,2690
10S	0,2001	0,6269	-0,0104	15,7999	15,3731	16,0104	0,4268	0,2105	0,3187
11C	-0,4535	-0,5047	-0,4232	6,4535	6,5047	6,4232	-0,0512	-0,0302	-0,0407
12C	-0,4446	-0,5016	-0,4139	6,4446	6,5016	6,4139	-0,0570	-0,0308	-0,0439

Çizelge C.8 Mevinphos (A8) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A8	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,2534	1,2741	1,2275	13,7466	13,7259	13,7726	0,0208	0,0259	0,0233
2O	-0,5937	-0,5546	-0,6166	8,5937	8,5546	8,6166	0,0392	0,0228	0,0310
3O	-0,5236	-0,5161	-0,5265	8,5236	8,5161	8,5265	0,0076	0,0029	0,0052
4O	-0,5208	-0,4938	-0,5311	8,5208	8,4938	8,5311	0,0270	0,0103	0,0186
5O	-0,5453	-0,4609	-0,5666	8,5453	8,4609	8,5666	0,0844	0,0213	0,0528
6C	-0,2348	-0,2425	-0,2291	6,2348	6,2425	6,2291	-0,0077	-0,0057	-0,0067
7C	-0,2531	-0,2623	-0,2500	6,2531	6,2623	6,2501	-0,0093	-0,0030	-0,0061
8C	0,3881	0,4709	0,2615	5,6119	5,5291	5,7385	0,0829	0,1266	0,1047
9C	-0,2885	-0,1300	-0,3418	6,2885	6,1300	6,3418	0,1585	0,0533	0,1059
10C	-0,5363	-0,5647	-0,5076	6,5363	6,5647	6,5076	-0,0284	-0,0288	-0,0286
11C	0,6411	0,6946	0,4792	5,3589	5,3054	5,5208	0,0535	0,1619	0,1077
12O	-0,5419	-0,4312	-0,6869	8,5419	8,4312	8,6870	0,1107	0,1451	0,1279
13O	-0,4565	-0,4462	-0,4807	8,4565	8,4462	8,4807	0,0103	0,0242	0,0173
14C	-0,2329	-0,2527	-0,2025	6,2329	6,2527	6,2025	-0,0197	-0,0305	-0,0251

Çizelge C.9 Monocrotophos (A9) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A9	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,2434	1,2508	1,2245	13,7566	13,7492	13,7755	0,0075	0,0189	0,0132
2O	-0,6000	-0,5778	-0,6233	8,6000	8,5778	8,6233	0,0221	0,0234	0,0227
3O	-0,5188	-0,5144	-0,5250	8,5188	8,5144	8,5250	0,0044	0,0063	0,0053
4O	-0,5128	-0,5118	-0,5133	8,5128	8,5118	8,5133	0,0010	0,0005	0,0008
5O	-0,5850	-0,5690	-0,5966	8,5850	8,5690	8,5966	0,0159	0,0117	0,0138
6C	-0,2390	-0,2459	-0,2302	6,2390	6,2459	6,2302	-0,0069	-0,0088	-0,0078
7C	-0,2395	-0,2442	-0,2346	6,2395	6,2442	6,2346	-0,0046	-0,0049	-0,0048
8C	0,3829	0,4481	0,2545	5,6172	5,5519	5,7455	0,0652	0,1284	0,0968
9C	-0,2797	-0,2132	-0,3550	6,2797	6,2132	6,3550	0,0665	0,0754	0,0709
10C	-0,5300	-0,5476	-0,5027	6,5300	6,5476	6,5027	-0,0175	-0,0274	-0,0225

Çizelge C.9 (devamı)

11C	0,6122	0,6604	0,4800	5,3878	5,3397	5,5200	0,0482	0,1322	0,0902
12O	-0,6014	-0,4889	-0,7254	8,6014	8,4889	8,7254	0,1125	0,1240	0,1182
13N	-0,6231	-0,4505	-0,6480	7,6231	7,4505	7,6480	0,1726	0,0249	0,0987
14C	-0,3030	-0,3588	-0,2781	6,3030	6,3588	6,2781	-0,0558	-0,0249	-0,0404

Çizelge C.10 Dicrotophos (A10) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A10	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,2504	1,2626	1,2245	13,7496	13,7374	13,7755	0,0122	0,0259	0,0191
2O	-0,5956	-0,5789	-0,6186	8,5956	8,5789	8,6186	0,0166	0,0231	0,0198
3O	-0,5204	-0,5155	-0,5268	8,5204	8,5155	8,5268	0,0048	0,0064	0,0056
4O	-0,5194	-0,5090	-0,5298	8,5194	8,5090	8,5298	0,0104	0,0105	0,0104
5O	-0,5686	-0,5493	-0,5826	8,5686	8,5493	8,5826	0,0193	0,0140	0,0166
6C	-0,2367	-0,2424	-0,2263	6,2367	6,2424	6,2263	-0,0056	-0,0104	-0,0080
7C	-0,2698	-0,2673	-0,2679	6,2698	6,2673	6,2679	0,0025	-0,0019	0,0003
8C	0,3912	0,4393	0,2754	6,3912	5,5607	5,7246	0,0482	0,1158	0,0820
9C	-0,3231	-0,2930	-0,3770	6,3231	6,2930	6,3770	0,0301	0,0539	0,0420
10C	-0,5296	-0,5435	-0,5009	6,5296	6,5435	6,5009	-0,0138	-0,0288	-0,0213
11C	0,5833	0,6323	0,4488	5,4167	5,3677	5,5512	0,0490	0,1345	0,0917
12O	-0,5561	-0,4406	-0,6509	8,5561	8,4406	8,6509	0,1154	0,0948	0,1051
13N	-0,4069	-0,2661	-0,4053	7,4069	7,2661	7,4053	0,1409	-0,0017	0,0696
14C	-0,3255	-0,3776	-0,2951	6,3255	6,3776	6,2951	-0,0521	-0,0304	-0,0413
15C	-0,3258	-0,3778	-0,3056	6,3258	6,3778	6,3056	-0,0520	-0,0202	-0,0361

Çizelge C.11 Methocrotophos (A11) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A11	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e (N)$	$\rho_e (N+1)$	$\rho_e (N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,2618	1,2769	1,2310	13,7382	13,7231	13,7690	0,0151	0,0308	0,0229
2O	-0,5966	-0,5786	-0,6194	8,5966	8,5786	8,6194	0,0180	0,0228	0,0204
3O	-0,5103	-0,5011	-0,5207	8,5103	8,5011	8,5207	0,0092	0,0105	0,0098
4O	-0,5474	-0,5460	-0,5460	8,5474	8,5460	8,5460	0,0014	-0,0014	0,0000
5O	-0,5435	-0,5179	-0,5587	8,5435	8,5179	8,5587	0,0255	0,0152	0,0204
6C	-0,2667	-0,2659	-0,2636	6,2667	6,2659	6,2636	0,0008	-0,0032	-0,0012
7C	-0,2419	-0,2456	-0,2361	6,2419	6,2456	6,2361	-0,0037	-0,0057	-0,0047
8C	0,4093	0,4699	0,2732	5,5908	5,5301	5,7269	0,0607	0,1361	0,0984
9C	-0,2946	-0,2429	-0,3517	6,2946	6,2429	6,3517	0,0517	0,0571	0,0544
10C	-0,5499	-0,5641	-0,5234	6,5499	6,5641	6,5234	-0,0142	-0,0265	-0,0204
11C	0,5852	0,6423	0,4325	5,4148	5,3577	5,5675	0,0571	0,1527	0,1049
12O	-0,5569	-0,4515	-0,6641	8,5569	8,4515	8,6641	0,1055	0,1072	0,1063
13N	-0,2109	-0,0738	-0,2220	7,2109	7,0738	7,2220	0,1371	0,0111	0,0741
14C	-0,3152	-0,3589	-0,2950	6,3152	6,3589	6,2950	-0,0437	-0,0202	-0,0320
15O	-0,3892	-0,3161	-0,4103	8,3892	8,3161	8,4103	0,0731	0,0212	0,0471
16C	-0,2040	-0,2511	-0,1792	6,2040	6,2511	6,1792	-0,0471	-0,0248	-0,0359

Çizelge C.12 TMP (A12 Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

A12	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e (N)$	$\rho_e (N+1)$	$\rho_e (N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1951	1,2930	0,6623	13,8049	13,7070	14,3377	0,0979	0,5328	0,3154
2O	-0,6184	-0,3335	-0,6244	8,6184	8,3335	8,6244	0,2849	0,0060	0,1455
3O	-0,5125	-0,3820	-0,4588	8,5125	8,3820	8,4588	0,1305	-0,0537	0,0384
4O	-0,5125	-0,4329	-0,4588	8,5125	8,4328	8,4588	0,0797	-0,0537	0,0130
5O	-0,5125	-0,4339	-0,4588	8,5125	8,4339	8,4588	0,0786	-0,0537	0,0124
6C	-0,2345	-0,2872	-0,2442	6,2344	6,2872	6,2442	-0,0528	0,0097	-0,0215
7C	-0,2345	-0,2775	-0,2442	6,2344	6,2775	6,2442	-0,0430	0,0097	-0,0166
8C	-0,2345	-0,2750	-0,2442	6,2344	6,2750	6,2442	-0,0406	0,0097	-0,0154

Çizelge C.13 DEHP (B1) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B1	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,0235	1,0880	0,3168	13,9765	13,9120	14,6832	0,0645	0,7067	0,3856
2O	-0,6139	-0,3960	-0,5245	8,6138	8,3960	8,5245	0,2179	-0,0894	0,0642
3O	-0,5375	-0,4124	-0,4823	8,5375	8,4124	8,4823	0,1251	-0,0552	0,0350
4O	-0,5451	-0,4019	-0,5580	8,5451	8,4019	8,5580	0,1431	0,0129	0,0780
6C	-0,0560	-0,1137	-0,0697	6,0560	6,1137	6,0697	-0,0577	0,0137	-0,0220
7C	-0,0539	-0,1239	0,0453	6,0539	6,1239	5,9547	-0,0700	-0,0992	-0,0846
8C	-0,4627	-0,4769	-0,4451	6,4627	6,4769	6,4451	-0,0142	-0,0176	-0,0159
9C	-0,4624	-0,4743	-0,4640	6,4624	6,4743	6,4640	-0,0119	0,0016	-0,0052

Çizelge C.14 DEMP (B2) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B2	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1134	1,2059	0,6440	13,8866	13,7941	14,3560	0,0925	0,4694	0,2809
2O	-0,6252	-0,3861	-0,5912	8,6252	8,3861	8,5912	0,2392	-0,0340	0,1026
3O	-0,5333	-0,4124	-0,5127	8,5333	8,4124	8,5127	0,1209	-0,0206	0,0501
4O	-0,5500	-0,4563	-0,5196	8,5500	8,4563	8,5196	0,0937	-0,0304	0,0316
5C	-0,6674	-0,6832	-0,4746	6,6674	6,6832	6,4746	-0,0159	-0,1928	-0,1043
6C	-0,0447	-0,1035	0,0169	6,0447	6,1035	5,9832	-0,0588	-0,0616	-0,0602
7C	-0,0492	-0,1038	0,0166	6,0492	6,1038	5,9834	-0,0546	-0,0659	-0,0602
8C	-0,4642	-0,4769	-0,4534	6,4642	6,4769	6,4534	-0,0127	-0,0108	-0,0118
9C	-0,4608	-0,4777	-0,4405	6,4608	6,4777	6,4405	-0,0170	-0,0202	-0,0186

Çizelge C.15 DEEP (B3) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B3	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1263	1,2185	0,7073	13,8737	13,7815	14,2927	0,0922	0,4190	0,2556
2O	-0,6311	-0,4095	-0,5957	8,6311	8,4095	8,5957	0,2216	-0,0354	0,0931
3O	-0,5516	-0,4500	-0,5419	8,5516	8,4500	8,5419	0,1016	-0,0097	0,0460

Çizelge C.15 (devamı)

4O	-0,5380	-0,4656	-0,5091	8,5380	8,4656	8,5091	0,0724	-0,0289	0,0218
5C	-0,4773	-0,4941	-0,3305	6,4773	6,4941	6,3305	-0,0168	-0,1469	-0,0818
6C	-0,0504	-0,1058	0,0058	6,0504	6,1058	5,9942	-0,0554	-0,0562	-0,0558
7C	-0,0438	-0,0890	0,0041	6,0438	6,0890	5,9959	-0,0452	-0,0479	-0,0465
8C	-0,4639	-0,4875	-0,3752	6,4639	6,4875	6,3752	-0,0237	-0,0887	-0,0562
9C	-0,4601	-0,4772	-0,4481	6,4601	6,4772	6,4481	-0,0171	-0,0120	-0,0145
10C	-0,4633	-0,4742	-0,4478	6,4633	6,4742	6,4478	-0,0109	-0,0155	-0,0132

Çizelge C.16 Amiton (B4) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B4	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,0635	1,0680	0,9312	13,9365	13,9320	14,0688	0,0045	0,1322	0,0684
2O	-0,6021	-0,5878	-0,6573	8,6021	8,5878	8,6573	0,0144	0,0552	0,0348
3O	-0,5413	-0,5412	-0,5345	8,5413	8,5412	8,5345	0,0002	-0,0068	-0,0033
4O	-0,5324	-0,5418	-0,5178	8,5324	8,5418	8,5178	-0,0094	-0,0145	-0,0120
5S	-0,0973	-0,0246	-0,6001	16,0973	16,0246	16,6001	0,0726	0,5028	0,2877
6C	-0,0537	-0,0588	-0,0333	6,0537	6,0588	6,0333	-0,0051	-0,0204	-0,0128
7C	-0,0509	-0,0567	-0,0463	6,0509	6,0567	6,0463	-0,0058	-0,0047	-0,0052
8C	-0,4595	-0,4915	-0,3498	6,4595	6,4915	6,3498	-0,0320	-0,1097	-0,0709
9C	-0,4635	-0,4642	-0,4539	6,4635	6,4642	6,4539	-0,0007	-0,0096	-0,0051
10C	-0,4674	-0,4680	-0,4584	6,4674	6,4680	6,4584	-0,0006	-0,0089	-0,0048
11C	-0,1221	-0,1961	-0,1065	6,1221	6,1961	6,1065	-0,0740	-0,0156	-0,0448
12N	-0,3910	-0,1605	-0,3884	7,3910	7,1605	7,3884	0,2305	-0,0027	0,1139
13C	-0,1401	-0,2104	-0,1327	6,1401	6,2104	6,1327	-0,0704	-0,0074	-0,0389
14C	-0,1411	-0,2134	-0,1203	6,1411	6,2134	6,1203	-0,0722	-0,0208	-0,0465
15C	-0,4572	-0,4785	-0,4522	6,4572	6,4785	6,4522	-0,0213	-0,0051	-0,0132
16C	-0,4707	-0,4845	-0,4700	6,4707	6,4845	6,4700	-0,0137	-0,0008	-0,0073

Çizelge C.17 Fosthietan (B5) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B5	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	ρ_e (N)	ρ_e (N+1)	ρ_e (N-1)	f⁺	f⁻	f⁰
1P	1,1851	1,2144	1,1455	13,8149	13,7856	13,8545	0,0293	0,0396	0,0345
2O	-0,6109	-0,5901	-0,6151	8,6109	8,5901	6,6151	0,0208	0,0042	0,0125
3O	-0,5248	-0,5162	-0,5315	8,5248	8,5162	8,5315	0,0086	0,0067	0,0076
4O	-0,5386	-0,5327	-0,5427	8,5386	8,5327	8,5427	0,0059	0,0041	0,0050
5N	-0,5270	-0,4636	-0,5803	7,5270	7,4636	7,5803	0,0634	0,0533	0,0584
6C	-0,0541	-0,0624	-0,0456	6,0541	6,0624	6,0456	-0,0082	-0,0085	-0,0084
7C	-0,0529	-0,0590	-0,0459	6,0529	6,0590	6,0459	-0,0062	-0,0070	-0,0066
8C	-0,0315	-0,0763	0,0014	6,0315	6,0763	5,9986	-0,0448	-0,0330	-0,0389
9C	-0,4653	-0,4661	-0,4640	6,4653	6,4661	6,4640	-0,0008	-0,0013	-0,0011
10C	-0,4643	-0,4652	-0,4631	6,4643	6,4652	6,4631	-0,0008	-0,0012	-0,0010
11S	0,2347	0,6814	-0,1241	15,7653	15,3186	16,1241	0,4467	0,3588	0,4027
12S	0,2392	0,6235	-0,2152	14,7608	15,3765	16,2152	0,3843	0,4544	0,4193
13C	-0,5888	-0,6424	-0,5315	6,5888	6,6424	6,5315	-0,0536	-0,0572	-0,0554

Çizelge C.18 Phosfolan (B6) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B6	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	ρ_e (N)	ρ_e (N+1)	ρ_e (N-1)	f⁺	f⁻	f⁰
1P	1,1866	1,2099	1,0740	13,8134	13,7901	13,9260	0,0233	0,1125	0,0679
2O	-0,5956	-0,5692	-0,6334	8,5956	8,5692	8,6334	0,0265	0,0378	0,0321
3O	-0,5287	-0,5213	-0,5420	8,5287	8,5213	8,5420	0,0074	0,0133	0,0103
4O	-0,5672	-0,5698	-0,5649	8,5672	8,5698	8,5649	-0,0025	-0,0023	-0,0024
5N	-0,5439	-0,4871	-0,6619	7,5439	7,4871	7,6619	0,0568	0,1181	0,0874
6C	-0,0517	-0,0606	-0,0254	6,0517	6,0606	6,0254	-0,0089	-0,0263	-0,0176
7C	-0,0494	-0,0568	-0,0356	6,0494	6,0568	6,0356	-0,0073	-0,0138	-0,0106
8C	-0,0231	-0,0712	-0,1725	6,0231	6,0712	6,1725	-0,0481	0,1494	0,0507
9C	-0,4652	-0,4659	-0,4638	6,4652	6,4659	6,4638	-0,0007	-0,0014	-0,0011
10C	-0,4670	-0,4688	-0,4636	6,4670	6,4688	6,4636	-0,0018	-0,0035	-0,0026
11S	0,2050	0,4938	0,0125	15,7950	15,5062	15,9875	0,2888	0,1925	0,2407

Çizelge C.18 (devamı)

12S	0,2025	0,6690	-0,0079	15,7975	15,3310	16,0079	0,4665	0,2104	0,3384
13C	-0,4510	-0,4978	-0,4220	6,4510	6,4978	6,4220	-0,0469	-0,0289	-0,0379
14C	-0,4464	-0,5065	-0,4148	6,4464	6,5065	6,4148	-0,0602	-0,0316	-0,0459

Çizelge C.19 Mephosfolan (B7) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B7	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,1761	1,2006	1,0789	13,8239	13,7994	13,9212	0,0245	0,0973	0,0609
2O	-0,6099	-0,5917	-0,6474	8,6099	8,5917	8,6474	0,0183	0,0375	0,0279
3O	-0,5285	-0,5209	-0,5392	8,5285	8,5209	8,5392	0,0076	0,0107	0,0091
4O	-0,5411	-0,5365	-0,5402	8,5411	8,5365	8,5402	0,0046	-0,0009	0,0019
5N	-0,5377	-0,4793	-0,6664	7,5377	7,4793	7,6664	0,0583	0,1288	0,0935
6C	-0,0509	-0,0586	-0,0283	6,0509	6,0586	6,0283	-0,0077	-0,0226	-0,0152
7C	-0,0513	-0,0567	-0,0420	6,0513	6,0567	6,0420	-0,0054	-0,0093	-0,0074
8C	-0,0234	-0,0771	-0,1661	6,0234	6,0771	6,1661	-0,0538	0,1428	0,0445
9C	-0,4650	-0,4657	-0,4617	6,4650	6,4657	6,4617	-0,0007	-0,0033	-0,0020
10C	-0,4637	-0,4644	-0,4605	6,4637	6,4644	6,4605	-0,0007	-0,0032	-0,0019
11S	0,2005	0,5161	0,0066	15,7995	15,4839	15,9934	0,3155	0,1940	0,2547
12S	0,1922	0,6261	-0,0172	15,8078	15,3739	16,0172	0,4340	0,2094	0,3217
13C	-0,2847	-0,3361	-0,2512	6,2847	6,3361	6,2512	-0,0514	-0,0335	-0,0425
14C	-0,4459	-0,5033	-0,4156	6,4459	6,5033	6,4156	-0,0573	-0,0303	-0,0438
15C	-0,4465	-0,4621	-0,4307	6,4465	6,4621	6,4307	-0,0156	-0,0159	-0,0157

Çizelge C.20 TEP (B8) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B8	$q_{(N)}$	$q_{(N+1)}$	$q_{(N-1)}$	$\rho_e(N)$	$\rho_e(N+1)$	$\rho_e(N-1)$	f^+	f^-	f^0
1P	1,2348	1,3289	0,6636	13,7652	13,6711	14,3364	0,0941	0,5712	0,3326
2O	-0,6107	-0,3798	-0,5890	8,6107	8,3798	8,5890	0,2310	-0,0217	0,1046
3O	-0,5356	-0,4713	-0,4994	8,5356	8,4713	8,4994	0,0643	-0,0362	0,0141
4O	-0,5528	-0,4320	-0,5218	8,5528	8,4320	8,5218	0,1208	-0,0310	0,0449

Çizelge C.22 (devamı)

5O	-0,5258	-0,4320	-0,4669	8,5258	8,4320	8,4669	0,0938	-0,0589	0,0174
6C	-0,0507	-0,0919	-0,0255	6,0507	6,0919	6,0255	-0,0411	-0,0252	-0,0332
7C	-0,0526	-0,1215	-0,0045	6,0526	6,1215	6,0045	-0,0689	-0,0482	-0,0585
8C	-0,0520	-0,1030	-0,0538	6,0520	6,1030	6,0538	-0,0510	0,0018	-0,0246
9C	-0,4645	-0,4747	-0,4482	6,4645	6,4747	6,4481	-0,0102	-0,0164	-0,0133
10C	-0,4643	-0,4756	-0,4463	6,4643	6,4756	6,4463	-0,0113	-0,0179	-0,0146
11C	-0,4657	-0,4749	-0,4404	6,4657	6,4749	6,4404	-0,0092	-0,0253	-0,0172

Çizelge C.21 DIMP (B9) Molekülüne ait Mulliken yük yoğunlukları, elektron yoğunlukları ve Fukui fonksiyonları.

B9	q_(N)	q_(N+1)	q_(N-1)	ρ_e (N)	ρ_e (N+1)	ρ_e (N-1)	f⁺	f⁻	f^o
1P	1,1304	1,1944	0,8456	13,8696	13,8056	14,1544	0,0639	0,2849	0,1744
2O	-0,6314	-0,4103	-0,6179	8,6314	8,4103	8,6179	0,2211	-0,0135	0,1038
3O	-0,5438	-0,4116	-0,5488	8,5438	8,4116	8,5488	0,1322	0,0050	0,0686
4O	-0,5640	-0,4679	-0,5441	8,5640	8,4679	8,5441	0,0961	-0,0199	0,0381
5C	-0,6677	-0,6905	-0,5735	6,6677	6,6905	6,5735	-0,0228	-0,0943	-0,0585
6C	0,1227	0,0617	0,2202	5,8773	5,9383	5,7798	-0,0610	-0,0975	-0,0793
7C	0,1204	0,0622	0,2095	5,8796	5,9379	5,7905	-0,0583	-0,0891	-0,0737
8C	-0,4558	-0,4653	-0,4366	6,4558	6,4653	6,4366	-0,0095	-0,0192	-0,0144
9C	-0,4559	-0,4700	-0,3894	6,4559	6,4700	6,3894	-0,0141	-0,0666	-0,0403
10C	-0,4554	-0,4678	-0,4382	6,4554	6,4677	6,4382	-0,0123	-0,0173	-0,0148
11C	-0,4618	-0,4692	-0,4067	6,4618	6,4692	6,4067	-0,0074	-0,0551	-0,0312

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hüseyin DEDEOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 26.11.1985 / Ardahan – Merkez
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : dedeoglu_h@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul / Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Mustafa Kemal Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Sarıyer Vehbi Koç Vakfı Lisesi (Y.D.A)	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma / Kurum	Görevi
2012-2013	Üsküdar İlçe Milli Eğitim Müdürlüğü	Kimya / Uzman Öğretici
2011-2012	Yıldız Teknik Üniversitesi	Asistan Öğrenci
2009-2010	Beşiktaş İlçe Milli Eğitim Müdürlüğü	Kimya / Uzman Öğretici
2008	Tarım ve Köyişleri Bakanlığı İstanbul İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü / Florya	Stajyer