

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SEFAZOLİN SODYUMUN FOTOKATALİTİK DEGRADASYONU VE  
MOLEKÜLER MODELLEMESİ**

Kimyager Korhan BAHAR

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zekiye ÇINAR (YTÜ)**

**İSTANBUL,2008**

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER.....	i
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2. HETEROJEN FOTOKATALİZ.....	3
2.1 Giriş .....	3
2.2 Fotokatalitik Sistem .....	3
2.3 Heterojen Fotokatalitik Degradasyon .....	4
2.4 Katıların Elektronik Yapıları.....	5
2.5 Band Teorisi.....	5
2.6 Yarı İletkenler.....	7
2.6.1 Öz Yarı İletkenler.....	7
2.6.2 n-Tipi Yarı İletkenler.....	8
2.6.3 p-Tipi Yarı İletkenler .....	9
2.7 Sıvı fazdaki yarı iletkenler .....	9
2.7.1 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması.....	10
3. YAPISAL YÖNTEMLER .....	12
3.1 Işınlardan Absorpsiyonu .....	12
3.1.1 Moleküler Spektrum.....	12
3.1.1.1 Giriş .....	12
3.1.1.2 Nükleer hareketler .....	12
3.1.1.3 Moleküler titreşim ve dönme hareketleri.....	13
3.1.1.4 Dönme spektrumları .....	15
3.1.1.5 Titreşim - Dönme spektrumları .....	15
3.1.1.6 Elektronik spektrumlar .....	15
3.2 Kızıl Ötesi (IR) Soğurma Spektroskopisi .....	16
3.2.1 Fourier Transform Spektrofotometreleri (FTIR) .....	17
3.3 HPLC (High Performance Liquid Chromotography) .....	18
4. HESAPSAL YÖNTEMLER.....	19
4.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri.....	19
4.1.1 Giriş .....	19
4.1.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı .....	20
4.2 Elektronik Yapı Yöntemleri.....	20
4.2.1 Giriş .....	20
4.2.1.1 Schrödinger Denklemi.....	22
4.2.1.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....	23
4.2.1.3. Varyasyon Teoremi .....	24
4.2.1.4 Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO) .....	25

4.2.1.5 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi .....	25
4.2.2 Yarı-ampirik Yöntemler.....	26
4.2.2.1 Giriş.....	26
4.2.2.3 Parametrik Yöntem Numara 3 (PM3) .....	27
4.2.3. Ab initio Yöntemler .....	27
4.2.3.1.Giriş .....	27
4.2.3.2 Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT) .....	27
5. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	29
5.1 Giriş .....	29
5.2 Kullanılan Maddeler .....	29
5.2.1 Titanyum Dioksit .....	29
5.2.2 Farmasotik Bileşik .....	29
5.2.3 Üre .....	30
5.3 Fotoreaktör .....	30
5.4 Deneyler .....	31
5.5 HPLC Analizi .....	32
5.6 FTIR Analizleri.....	32
5.7 Azot Katkılı Fotokatalizörlerin Hazırlanması.....	32
6. KURAMSAL ÇALIŞMA .....	33
6.1 Giriş.....	33
6.2 Kuramsal Yöntemler .....	33
6.2.1 Moleküler Mekanik Hesaplamaları .....	33
6.2.2 Moleküler Orbital Hesaplamaları .....	33
6.2.3 Mulliken Yük Dağılımı .....	34
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	35
7.1 Giriş.....	35
7.2 TiO <sub>2</sub> İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	35
7.2.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi .....	35
7.2.3 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi .....	36
7.2.4 Degradasyon Reaksiyonlarının Kinetiği .....	38
7.2.5 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi.....	39
7.3 Azot Katkılandırılmış TiO <sub>2</sub> Edilmiş Anataz İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi.....	40
7.4 HPLC Sonuçları .....	41
7.5 FTIR Spektrumu .....	45
7.6 Kuramsal Sonuçlar .....	46
7.6.1 Sefazolin sodyumun Optimum Geometrik Yapısı .....	47
7.6.2 Titreşim Frekansları .....	49
7.6.4 Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi.....	49
KAYNAKLAR .....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	59

**KISALTMA LİSTESİ**

CB	İletkenlik Bandı (Conduction Band)
DFT	Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (Density Functional Theory)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
IR	Infrared Spektroskopisi
LCAO	Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu
MMFF	Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı
PM3	Parametrik Yöntem Numara 3
VB	Valens Bandı
F1	Büyük Fragman
F2	Küçük Fragman
K1	Katılma 1 Reaksiyonu Ürünü
K2	Katılma 2 Reaksiyonu Ürünü

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Bir küresel yarı iletken partikülü.....	3
Şekil 2.2 Altı Hidrojen atomunun oluşturduğu enerji düzeyleri.....	6
Şekil 2.3 Bir kristalin karakteristik enerji bandları.....	7
Şekil 2.4 0 K ve oda sıcaklığında yarı iletkenler a) öz yarı iletken b) n tipi yarı iletken c) p tipi yarı iletken.....	8
Şekil 3.1 Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı.....	16
Şekil 5.1 Fotoreaktör sistemi.....	30
Şekil 7.1 Sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO <sub>2</sub> etkisi.....	35
Şekil 7.2 Sefazolin sodyumunun optimum fotokatalitik degradasyonu.....	37
Şekil 7.3 Sefazolin sodyumun saf anataz ile fotokatalitik degradasyonu.....	38
Şekil 7.4 Sefazolin sodyum başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi.....	39
Şekil 7.5 Sefazolin sodyum N katkı konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi.....	41
Şekil 7.6 Sefazolin sodyumun HPLC kromatogramı referans standart.....	42
Şekil 7.7 Sefazolin sodyumun HPLC kromatogramı dakika 0.....	42
Şekil 7.8 Sefazolin sodyumun HPLC kromatogramı dakika 10.....	43
Şekil 7.9 Sefazolin sodyumun HPLC kromatogramı dakika 20.....	43
Şekil 7.10 Sefazolin sodyumun HPLC kromatogramı dakika 30.....	43
Şekil 7.11 Sefazolin sodyumun HPLC kromatogramı dakika 40.....	44
Şekil 7.12 Sefazolin sodyumun HPLC kromatogramı dakika 50.....	44
Şekil 7.12 Sefazolin sodyumun HPLC kromatogramı dakika 60.....	44
Şekil 7.13 Sefazolin sodyumun açık formülü.....	45
Şekil 7.14 Sefazolin sodyumun FTIR spektrum.....	46
Şekil 7.15 Sefazolin sodyumun en dayanıklı konformerini.....	47
Şekil 7.16 Sefazolin sodyumun DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrisi.....	47
Şekil 7.17 Sefazolin sodyumun olası reaksiyon yolları.....	51
Şekil 7.18 Sefazolin sodyum büyük fragman F1.....	52
Şekil 7.19 Sefazolin sodyum küçük fragman F2.....	52
Şekil 7.20 Katılma 2 reaksiyon ürünü K2 nin optimum geometrik yapısı.....	53
Şekil 7.21 Katılma 1 reaksiyon ürünü K1 in optimum geometrik yapısı.....	53

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Moleküler hareketler.....	13
Çizelge 5.1 Titanyum Dioksit, Degussa P25 Anatazin Özellikleri.....	29
Çizelge 5.2 Sefazolin sodyumun özellikleri.....	30
Çizelge 5.3 Ürenin özellikleri.....	30
Çizelge 7.1 Sefazolin sodyumun başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	39
Çizelge 7.2 Fotokatalitik degradasyon hızına farklı konsantrasyonlarda hazırlanan N-TiO <sub>2</sub> fotokatalizörünün etkisi.....	41
Çizelge 7.3 Sefazolin sodyumun optimum geometrik parametreleri.....	48
Çizelge 7.4 Sefazolin sodyum'un titreşim frekansları.....	49
Çizelge 7.5 Sefazolin sodyum'un Mulliken yükleri.....	50
Çizelge 7.6 Sefazolin sodyumun olası ara ürünlerinin enerjilerinin farklı metodlarla hesaplanması.....	54
Çizelge 7.7 Sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyon reaksiyonları enerjileri.....	54

## ÖNSÖZ

Tüm yüksek lisans eğitimim süresince gerek ders gerek tez aşamalarında akademik birikimini cömertçe sunmaktan çekinmeyen ayrıca gösterdiği sabır, hoşgörü, özveri ve rehberliği sayesinde zorlukları aşmamı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zekiye Çınar'a,

Yaşadığı tüm zorluklara rağmen hem yardımlarını esirgemeyen dostluğunu benimle paylaşan ve bu tezin teorik bölümlerinin oluşmasında çok büyük katkıları olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Murat Kılıç'a,

Deneyisel çalışmalar aşamasında elinden gelen tüm yardımı karşılık beklemeden yapan hem maddi hem de manevi olarak bu çalışmanın tamamlanmasında bana büyük yardımları dokunan değerli arkadaşım Yelda Yalçın'a

Bu çalışmanın tamamlanmasında gerek deneysel aşamada gösterdikleri maddi yardım gerekse çalışma koşullarında gösterdikleri esneklik ve hoşgöründen dolayı başta genel müdür Sayın Dr. Ünsal Hekiman ve kalite operasyonları müdürü ve mesul müdür Sayın Mehmet Yeral olmak üzere tüm Pharmavision San. Tic. A.Ş. ne

Hayatımın her aşamasında aldığım her kararda beni destekleyen, bana güvenen, sevgilerini karşılık beklemeden sunan, doğrularım kadar yanlışlarımla da beni seven benim için ellerinden gelen her türlü fedakarlığı gözlerini kırpmadan yapan aileme

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

TiO<sub>2</sub> organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyonunda geniş çapta kullanılmaktadır. Son yıllarda, farmasotik ürünlerin kullanımı ve doğal kaynak sularına atılması oldukça artmıştır. Bu bileşikler metabolize olabilmeleri ve biyolojik olarak aktif olabilmeleri için suda çözünürlükleri olabildiğince yüksek ve oldukça lipofilik yapıdadırlar. Bu farmasotik bileşikler, vücuda alındıktan sonra, doğrudan ya da meatabolitler olarak vücuttan atılırlar. Bu farmasotik bileşiklerin doğal kaynak sularından, arıtma tesisleri yoluyla tamamen temizlenemediği rapor edilmiştir. Sonuç olarak bu bileşikler, yüzey veya kaynak sularında da arıtma tesislerinde olduğu gibi sıklıkla, bulunmakta ve mutlaka temizlenmek zorundadırlar. TiO<sub>2</sub> ile fotokataliz, bu zararlı ve biodegrade edilemeyen bileşiklerin bertarafında, gelecek vaad etmektedir. Bu çalışmada, akciğer, kemik, mide, kalp damar ve ürolojik enfeksiyonların tedavisinde kullanılan yarı sentetik bir antibiyotik olan sefazolin sodyumun, fotokatalitik degradasyonu incelenmiştir. Reaksiyonlar sabit sıcaklıkta bir fotoreaktörde gerçekleştirilmiş, Degussa P25 ve azot katkılı TiO<sub>2</sub> fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Reaksiyon sonucu ürünleri belirlemek amacıyla UV ve HPLC analizleri yapılmıştır. Sefazolin sodyum ve hidroksi radikalleri arasındaki reaksiyonun mekanizması modellenerek belirlenmiştir. Kuantum mekaniksel hesaplar, Yarı ampirik PM3 ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi DFT/B3LYP/6-31G\* yöntemleriyle yapılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki, sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyonunda en olası reaksiyon yolu parçalanma reaksiyonudur ki bu da HPLC analiz sonuçlarıyla oldukça tutarlıdır.

**Anahtar kelimeler:** DFT, sefazolin sodyum, fotokatalitik degradasyon

## **ABSTRACT**

TiO<sub>2</sub> is the photocatalyst used extensively in the photocatalytic degradation reactions of organic pollutants. In recent years, there has been growing interest in the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. These substances consist of small organic molecules that are moderately water soluble as well as lipophilic to be biologically active. After the administration, pharmaceuticals are absorbed, metabolized and finally excreted from the body as unchanged or as metabolites. It has been reported that some of these pharmaceuticals are not completely removed in sewage treatment plants. As a result, they are often present in effluents from wastewater treatment plants as well as in surface and groundwater, where they have to be removed. TiO<sub>2</sub> photocatalysis is a promising technique to destroy such hazardous nonbiodegradable contaminants in water.

This study deals with the photocatalytic degradation of cefazolin, a semi-synthetic antibiotic, used to treat severe bacterial infections, involving the lung, bone, stomach, heart valve and urinary tract. The reactions were carried out in a constant temperature batch-type photoreactor using commercial and N-doped TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 as the photocatalyst. The reaction products were analyzed by UV and HPLC in order to identify the reaction products. The degradation mechanism was determined by modeling the reaction between cefazolin and hydroxyl radicals. Quantum mechanical calculations were performed by means of the semiempirical PM3 and Density Functional Theory DFT/B3LYP/6-31G\* methods. The results indicate that the most probable reaction path for the photocatalytic degradation of cefazoline Na is fragmentation which is in perfect agreement with the experimental HPLC results.

**Keywords:** DFT, Cefazoline Sodium, Photocatalytic Degradation

## 1. GİRİŞ

Organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar (Verschueren vd., 1983) Bu nedenle; su kaynaklarından içme suyu elde etmek için organik kirleticilerin kesinlikle uzaklaştırılması gerekmektedir. 1976 yılından başlayarak, sulardan organik kirleticileri uzaklaştırmak için literatürde yeni bir yöntem önerilmektedir (Mills vd., 1997; Bahnemann vd., 1994; Pichat, 1997). Bu yöntem, “Heterojen Fotokatalitik Degradasyon”dur. Yöntem, düşük enerjili UV-A ışığının ve yarı iletkenlerin, suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla bir arada kullanılması ilkesine dayanır. Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar (Matthews, 1993). Heterojen Fotokatalitik Degradasyon da bu doğal olaya dayanılarak geliştirilmeye başlanmıştır. Kullanılacak yarı iletken olarak TiO<sub>2</sub> in anataz formu en uygun fotokatalizör olarak saptanmıştır (Ollis vd., 1991; Bahnemann vd., 1991).

Farmasötik ürünlerin atıkları insan sağlığı ve ekolojik dengeyi tehdit eden temel risk faktörlerinin en önemlilerinden biridir (Povyakel vd. 2008). Geçtiğimiz birkaç yıl içerisinde, raporlanan pek çok araştırmada görülmüştür ki, farmasötik bileşikler doğal su kaynaklarında ppt ya da ppb mertebesinde düşük konsantrasyonlarda geniş çapta görülmeye başlanmıştır. Diğer yandan bu farmasötik bileşiklerin toksik etkileri kayda değer şekilde artmıştır. (Cazla vd, 2006) Farmasötik ürünlerin kullanılmasının ve atılmasının kontrolü çok zor önlenmesi ise imkansızdır. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve ozonlama yöntemleri bu kimyasalların bertaraf edilmesinde kısmen başarılı olmuşlardır. Ancak, heterojen fotokataliz bu yöntemlere göre çok daha uygun bir yöntem olarak görülmektedir (Tsunelda vd, 2004).

Heterojen Fotokatalitik Degradasyon sistemlerinde, yarı iletken fotokatalizör olarak metal oksitlerin kullanımı tercih edilmektedir. Bunun nedeni, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Yarı iletkenler arasında, Heterojen Fotokatalitik Degradasyon sistemleri için en uygun fotokatalizörün TiO<sub>2</sub> in anataz formu olduğu kabul edilmektedir (Ollis vd., 1991; Bahnemann vd., 1991). TiO<sub>2</sub> in valens band boşluğunun diğer yarı iletkenlere göre daha pozitif olması, kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının çok fazla olması, toksik özelliğinin bulunmaması ve de maliyetinin düşük olması bu kabulü destekleyen önemli parametrelerdir.

n-Tipi bir yarı iletken olan  $\text{TiO}_2$  390 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip ışınlar tarafından uyarıldığında valens bandından bir elektron iletkenlik bandına sıçrar ve geride bir boşluk bırakır. Elektron-boşluk çiftleri,  $\text{TiO}_2$ 'in yüzeyinde, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları başlatabilme yeteneğine sahiptir. Sulu süspansiyon sistemlerinde, boşluklar yüzeydeki  $\text{OH}^-$  gruplarıyla reaksiyon vererek, OH radikalleri oluştururlar. OH radikalleri bilinen en iyi oksitleyicilerdir (San vd, 2001).  $\text{TiO}_2$  sahip olduğu tüm üstün özelliklerine rağmen, fotokatalitik aktivitesini düşüren iki önemli özelliğe daha sahiptir. İlk olarak,  $\text{TiO}_2$  yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.0-3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ( $\lambda < 387$  nm) veya görölür ışık ile uyarılabilir. Bu ışık tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görölür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. İkincil olarak,  $\text{TiO}_2$  partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin  $\text{TiO}_2$  katalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır.

Son yıllarda  $\text{TiO}_2$ 'nin kullanımını sınırlayan tüm engellerin aşılması amacıyla, katalizör yüzeyinin modifiye edilmesi (Ou v.d., 2005; Li v.d., 2005; Bossman v.d., 2001), katalizöre bir geçiş metalinin katkılanması (Zang v.d., 2000; Li, 2001), katalizöre metal iyonu aşılması (Zheng v.d., 2002) gibi yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Yüzey modifiye edicileri kullanılarak  $\text{TiO}_2$  nin çok yönlü uygulanabilirliği, kinetiğinin, optik ve redoks özelliklerinin iyileştirilmesi, buna bağlı olarak kimyasal etkinliğinin artırılması ve yüzey davranışının değiştirilmesi ile artırılabilir (Rajh v.d., 1999, Mert v.d. 2008). Buna karşın metal katkılanmış  $\text{TiO}_2$  'nin birtakım dezavantajları vardır. Isıl kararsızlık bunların başında gelir. Ametal katkılanmış  $\text{TiO}_2$  absorpsiyon bölgesine görölür spektrumu da dahil ederek,  $\text{TiO}_2$  'in fotokatalitik aktivitesini artırır (Xiaobo, 2005).

Bu çalışmada,  $\text{TiO}_2$  'in farmasötik bileşikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla toksik etkisi yüksek ve suda çözünebilen bir farmasötik bileşik olan sefazolin sodyum seçilmiştir. Bu etkiyi aydınlatmak amacıyla sefazolin sodyum,  $\text{TiO}_2$  ve azot ile katkılanmış  $\text{TiO}_2$  ile degrade edilmiş, reaksiyonun kinetiği ve bileşiğin özellikleri UV, HPLC analizleriyle ve teorik hesaplarla aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## 2. HETEROJEN FOTOKATALİZ

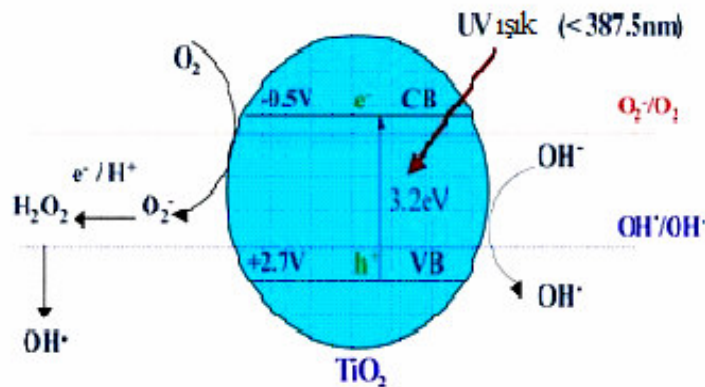
### 2.1 Giriş

“Heterojen fotokatalitik degradasyon”, organik kirleticilerin CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve HCl gibi anorganik asitlere parçalanarak suların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin esası; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır. Laboratuvar çalışmaları, organik asitler, aminler, fenol türevleri, klorlu alkan ve alkenler ve aromatik bileşikler gibi bir çok organik maddenin yakın ultraviyole ışık ve TiO<sub>2</sub> yarı iletkeni bir arada kullanılarak degrade edilebileceğini göstermiştir (Ollis vd., 1984 Hsiao vd., 1983; Matthews, 1987; A1-Ekabi ve Serpone, 1988; Suri vd., 1993).

### 2.2 Fotokatalitik Sistem

Fotokatalitik bir sistem; sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken partiküllerden ve bu suspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandına (VB) ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına (CB) sahiptir. Şekil 2.1 de küresel bir yarı iletken partikül gösterilmiştir.

Kullanılan ışığın  $h\nu$  enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı,  $E_g$ ' den daha büyük olduğunda, yarı iletken partikülü foton ( $h\nu$ ) ile etkileşerek valens bandında bulunan bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasını ve geride pozitif bir boşluk ( $h^+_{VB}$ ) bırakarak partikül içinde elektron/boşluk,  $e^-_{CB}/h^+_{VB}$ , çiftlerinin oluşmasını sağlar.



Şekil 2.1 Bir küresel yarı iletken partikülü

Oluşan bu elektron/boşluk çiftleri, yarı iletken yüzeyinde redoks reaksiyonlarının başlamasına neden olur. Adsorplanmış hidroksil iyonlarının (OH<sup>-</sup>) veya H<sub>2</sub>O moleküllerinin oluşan pozitif boşluklar ile oksidasyon reaksiyonları, farklı organik bileşiklerin bozunmasını sağlayacak hidroksil radikallerini (OH<sup>•</sup>) oluşturur. Hidroksil radikallerinin oksitleme gücü 2.80 eV' dur.



### 2.3 Heterojen Fotokatalitik Degradasyon

“Heterojen Fotokatalitik Degradasyon”, 1976 yılında su içinde düşük konsatrasyonlarda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak için öne sürülen bir yöntemdir (Ollis,1985). Bu yöntemin esası; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığının ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır.

Yeryüzünde nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma, güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar. 1980’li yıllardan başlayarak laboratuvar düzeyinde yapılan çalışmalar sonucunda öz yarı iletkenlerin güneş ışığı ile gerçekleştirilen bu doğal arıtmayı hızlandırdıkları bulunmuştur (Matthews, 1993). Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise; ışık etkisi ile bozunmadığından, yarı iletken olarak TiO<sub>2</sub> kullanılmıştır.

Heterojen fotokataliz proseslerinde, TiO<sub>2</sub> nin band boşluğu enerjisi olan 3,2 eV’luk bir enerjiye eşit veya daha yüksek enerjisi olan, bir ışık ile aydınlatıldığında yüzeyde e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> . Sulu elektronlar, yüzeydeki, bozunmuş bölgelerde, (Ti<sup>3+</sup>) bölgelerde tutulur ve daha sonra adsorbe olmuş O<sub>2</sub> molekülüyle, süperoksit anyon radikalini O<sub>2</sub><sup>-•</sup> meydana getirerek uzaklaşırlar. Bu arada boşluklar, adsorbe olmuş su molekülleri veya OH<sup>-</sup> iyonları ile reaksiyona girer ve OH radikallerini meydana getirirler. Işık absorpsiyonundan sonra TiO<sub>2</sub>’in temel haline bir radyasyonsuz geçiş meydana gelir. Fotokataliz işlemlerinde rol oynayan en önemli aktif tanecikler OH radikalleridir. Bu radikaller, ya çözeltiliye geçerler veya yüzeyde hareket ederler. Bu hareketleri sırasında, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> veya Peroksil radikallei gibi farklı aktif taneciklerde oluşur ancak fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında, OH radikallerinin en etkin

tanecikler olduğu belirlenmiştir (Matthews vd., 1992; Das vd., 1992; Wei, 1992). Bu radikaller organik maddelerle, reaksiyona girerek parçalanmalarına neden olurlar.

Geçtiğimiz birkaç yıl içerisinde, raporlanan pek çok araştırmada görülmüştür ki, farmasötik bileşikler doğal su kaynaklarında ppt ya da ppb mertebesinde düşük konsantrasyonlarda geniş çapta görülmeye başlamıştır. Öte yandan bu farmasötik bileşiklerin toksik etkileri kayda değer şekilde artmıştır (Cazla vd, 2006). Farmasötik ürünlerin kullanılmasının ve atılmasının kontrolü çok zor önlenmesi ise imkansızdır. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve ozonlama yöntemleri bu kimyasalların bertaraf edilmesinde kısmen başarılı olmuşlardır. Öte yandan fotokataliz bu yöntemlere göre çok daha uygun bir yöntem olarak görülmektedir (Tsunelda vd, 2004).

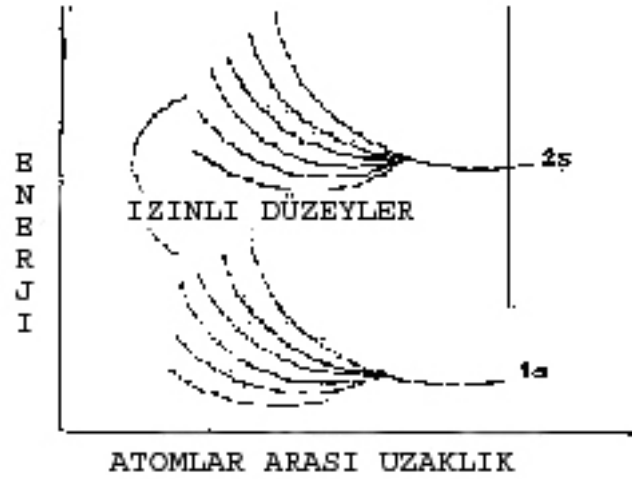
## **2.4 Katıların Elektronik Yapıları**

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

## **2.5 Band Teorisi**

Band teorisi, katıların elektronik yapısını ve iletkenlikleri farklı katıların elektronik yapılarını en iyi şekilde açıklayan teoridir. Bu teoriye göre, bir katı kristalin elektronik yapısı. Atomdaki enerji düzeylerinden farklı olarak enerji bandlarından oluşmuştur.

Katı kristallerin elektronik yapısını açıklayan band teorisi, Hartree – Fock modelinin bir uzantısıdır (Alberty, Silbey, 1992; Levine, 1988). Buna göre; bir katı kristal, çok büyük bir molekül olarak düşünülebilir. Bu büyük molekülün, moleküler orbital dalga fonksiyonları, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının doğrusal bir kombinasyonu olarak kabul edilir. Şekil 2.2 altı hidrojen atomunun bir araya gelmesi sırasında meydana gelen yeni orbitalleri göstermektedir. Altı tane 1s dalga fonksiyonu altı yeni orbital meydana getirir. Bunlardan üçü bağ yapıcı, diğer üçü ise antibağ orbitalleridir. Elektronlar bu enerji seviyelerine en düşük enerji seviyesinden başlayarak, spinleri ters olmak üzere ikişer ikişer yerleşirler.

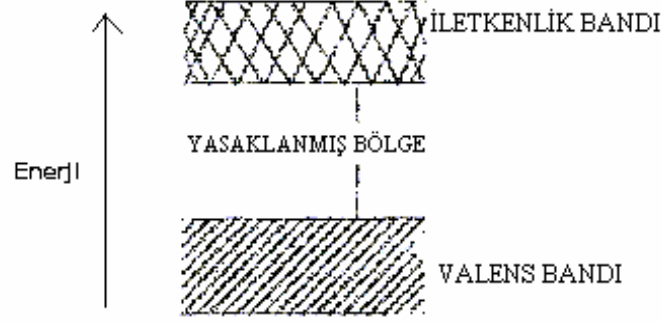


**Şekil 2.2** Altı Hidrojen atomunun oluşturduğu enerji düzeyleri (Alberty, Silbey, 1992)

İki atom birbirlerine yaklaştıkça öncelikle birbirlerini çekerler. Aralarında belirli bir denge uzaklığı oluştuğunda sistemin enerjisi bir minimuma erişir. Sonuçta; meydana gelen molekülde her atom elektronik olarak diğerinden etkilendiği için, atomların enerji düzeyleri izole hallerinden farklı olur. Örneğin; iki helyum atomu yan yana gelerek  $\text{He}_2$  molekülünü oluşturduklarında, etkileşim nedeniyle 1s enerji düzeyi iki ayrı düzeye ayrılır. Pauli eksklüzyon prensibine göre her enerji düzeyi en fazla iki elektron bulundurabileceği için  $\text{He}_2$  molekülündeki dört elektron, oluşan bu iki enerji düzeyini tamamen doldurur. Moleküldeki bu iki enerji düzeyinin ortalama enerjisi izole helyum atomundaki 1s enerji düzeyinin enerjisinden biraz daha düşüktür. Ortalama enerjideki bu azalmaya "kohezyon enerjisi" denir. Bu enerji, aynı zamanda sistemin "Van der Waals etkileşim enerjisi"dir. Bir katıyı oluşturmak üzere üç atom yan yana gelecek olursa, sonuçta oluşacak sistemde enerjisi birbirine çok yakın olan üç yeni enerji düzeyi oluşur. N atomlu bir sistemde ise, atomdaki 1s enerji düzeyi birbirine çok yakın olarak dizilmiş olan n tane yeni enerji düzeyine ayrılır. Bu yeni enerji düzeyleri topluluğuna "enerji bandı" adı verilir.

Katıdaki enerji bandları arasındaki yasaklanmış bölgenin genişliği, katıyı oluşturan atomlardaki elektronik enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına bağlıdır. Bu enerji farkı, ne kadar büyük olursa katıdaki enerji bandının genişliği de o kadar büyük olur. Bazı durumlarda özellikle yüksek enerjili bandlar birbirleri ile kısmen veya tamamen çakışırlar ve böylece yasaklanmış bölge ortadan kalkar. Bir katı kristalin makroskopik özelliklerine büyük etkisi olan yüksek enerjili karakteristik bandlar ve yasaklanmış bölgeler Şekil 2.3 de gösterilmiştir (Alberty, Silbey, 1992). Elektronlar ile tamamen dolu olan band "valens bandı" olarak isimlendirilir. Bu banddaki elektronlar serbestçe hareket edemezler, çünkü bunlar katı

kristaldeki kimyasal bağları oluşturmuşlardır. Boş olan veya kısmen dolu olan en düşük enerjili banda ise "iletkenlik bandı" denir. Bu banddaki elektronlar, katı içinde sürekli olarak serbestçe hareket edebilirler.



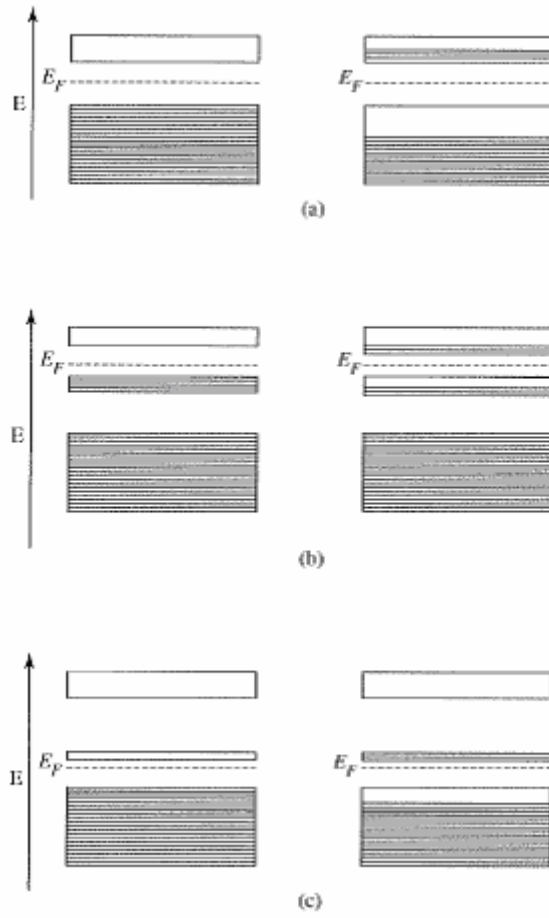
**Şekil 2.3** Bir kristalin karakteristik enerji bandları (Alberty, Silbey, 1992)

## 2.6 Yarı İletkenler

Yarı iletkenler 0 K de valens bandları tamamen dolu, iletkenlik bandları tamamen boş olan kovalent katılardır (Alberty, 1992). Bir miktar ısı enerjisi sayesinde, elektronların valens bandından iletkenlik bandına geçmesi olasıdır. Eğer bu enerji  $kT$  kadarsa bazı elektronların üst düzeye geçme olasılıkları vardır. Yani  $kT$  enerjisi verilirse bazı elektronlar, valens bandından iletkenlik bandına geçebilir. Sıcaklık arttıkça; iletkenlik elektronlarının sayısı artar, iletkenlik artar ve direnç azalır. Normal metallerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Yarı iletkenlerin iletkenliklerinin sıcaklıkla nasıl değiştiği şekil 2.4'de görülmektedir. Normal olarak iletken bir madde sıcaklık azaldıkça elektrik iletkenliği artar. Çünkü kristal örgüdeki atomların termik titreşimleri azalır ve iletkenlik elektronlarının hareketi engellenmez. Görüldüğü gibi yarı iletkenlerin iletkenlere benzeyen bir enerji bandı yapıları vardır. Valens bandı doludur, iletkenlik bandı boştur.

### 2.6.1 Öz Yarı İletkenler

Öz yarı iletkenlerde, valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasaklanmış bölge oldukça dar bir enerji aralığına sahiptir. Valens bandında bulunan elektronlar termal enerji kazanarak, iletkenlik bandına geçerler ve maddenin iletken olmasına neden olurlar. Bu elektronlar, terkettikleri valens bandında boşluklar,  $h^+$  bırakırlar. Yarı iletkende yük taşıyıcı elektron/boşluk,  $e^- / h^+$  çiftleri oluşmuş olur.



**Şekil 2.4** 0 K ve oda sıcaklığında yarı iletkenler a) öz yarı iletken b) n tipi yarı iletken c) p tipi yarı iletken (Miessler, Tarr 2003).

### 2.6.2 n-Tipi Yarı İletkenler

n-tipi yarı iletkenlerde, yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlardır. Bunu gerçekleştirmek için yarı iletkene, valens bandında, yarı iletkenin valens bandında bulunan elektronlardan daha fazla sayıda elektron içeren, farklı bir madde ilave edilir.

Örneğin; silisyum kristalinde çok az miktarda atomun, periyodik cetvelin beşinci grup elementlerinin atomları ile değiştirildiği düşünülün. Bu halde beşinci grup elementlerinin silisyum atomları gibi bağ oluşturmalarında dış elektron yapıları  $ns^2 np^3$  şeklinde olduğundan, atom başına bir tane elektronları fazla gelir. Bu elektron, bu sırada pozitif hale geçmiş olan beşinci grup elementi civarında kalmayı tercih eder. Beşinci grup atomlarının düzeyleri lokalize olmuşlardır. Bu düzeyler iletkenlik bandının az altında bulunurlar. Beşinci grup elementleri, dördüncü grup elementlerine göre bir fazla elektron içermeleri nedeniyle yabancı madde düzeyinde bir elektron bulunur. Bu yabancı madde atoma bağlıdır. İletkenlik bandı ile

yabancı düzeyler arasındaki yasak enerji bandının genişliği  $kT$  kadar olduğundan beşinci grup elementinin elektronu kolaylıkla iletkenlik bandına geçebilir. Burada yabancı madde düzeyi elektron verdiği için verici düzeyi veya donör düzeyi adını almaktadır. Yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlar olduğu için bunlara n-tipi yarı iletkenler denir.

### 2.6.3 p-Tipi Yarı İletkenler

Kovalent bağlarla birbirine bağlı silisyum atomlarından oluşan bir silisyum kristalinde yapı taşlarının çok küçük bir kesri yerine periyodik cetvelin üçüncü grubunda bulunan elementlerden birinin atomlarından konulduğu düşünülün. Bu yapıldığında, dış orbitallerine  $3s^2 3p^2$  şeklinde elektron yerleşmiş olan silisyum atomunun kristal örgüsündeki yerine, dış orbitallerine  $ns^2 np^1$  şeklinde elektron yerleşmiş olan bir üçüncü grup elementine ait atom yerleşir. Bu yabancı atomun valens elektronları, silisyum atomunkinden bir eksik olduğundan, kendisi ancak üç bağ oluşturabilecek ve dördüncü bağ için bir elektron eksik gelecektir. Kristal devamlılığın sağlanması için yapılması gerekli olan bu dördüncü bağ için, yabancı metalin komşuluğundaki bir silisyum atomundan alınan elektron kullanılır. Bunun sonucunda yabancı atom negatif bir yük, silisyum atomu da pozitif yük kazanır. Böylece bir elektriksel örgü hatası, bir pozitif oyuk oluşmuştur.

Kristale katılan üçüncü grup atomları çok az olduğu için bunların enerji düzeyleri band oluşturamazlar. Yabancı madde düzeyleri kendi atomlarında lokalize olmuşlardır ve ana kristalin tamamen dolu olan  $sp$  valens bandının az üzerinde bulunurlar. Üçüncü grup atomlarının, ana örgünün atomlarından bir elektron daha az içermeleri nedeniyle, yabancı madde düzeyleri boştur. Valens bandı ile boş yabancı madde düzeyleri arasındaki yasak enerji bandının genişliği  $kT$  kadar olduğundan valens bandındaki elektronlar termik uyarma ile kolayca yabancı madde düzeylerine geçebilirler. Yani bu tip bir kristalde yabancı madde düzeyleri elektron almaktadır. Bu nedenle buradaki yabancı madde düzeyine alıcı düzeyi veya akseptör düzeyi denir. Elektronun valens bandından alıcı düzeye geçmesiyle üçüncü grup atomu  $-1$  yüklü olur. Örgünün  $sp$  valens bandında ise  $+1$  yüklü bir oyuk oluşur. Bu oyuk dış alanın etkisi altında net bir akıma neden olur. Yük taşıyıcılar, pozitif yüklü boşluklar olduğu için, bu tip yarı iletkenlere p-tipi yarı iletkenler denir.

### 2.7 Sıvı fazdaki yarı iletkenler

Bir yarı iletken, redoks çifti içeren sıvı haldeki bir elektrolitik çözeltiye daldırıldığında; iki fazın elektron ilgilerinin farklı olması nedeniyle, yarı iletkenin enerji bandlarında bir değişim gerçekleşir. Bu değişim, yarı iletken içinde meydana gelen elektron/boşluk çiftlerinin yarı

iletken yüzeyinde kimyasal değişimleri meydana getirebilmeleri için gerekli olan ayırımlarına neden olur.

### 2.7.1 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

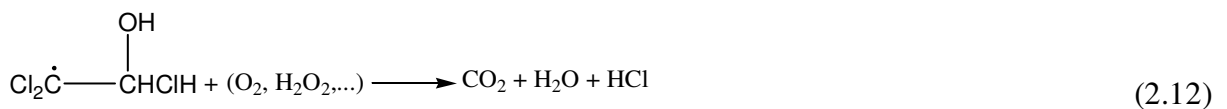
Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, yarı iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelen reaksiyonlar üç gruba ayrılır. Birinci grup aktif taneciklerin olduğu reaksiyonlardan meydana gelir. İlk aşamada yarı iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk ( $e^-/h^+$ ) çiftleri oluşturulur.



İkinci aşamada yarı iletken yüzeyinde oluşan  $e^-/h^+$  çiftleri aktif taneciklere dönüştürülür. Oluşan boşluklar ( $h^+$ )  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri ile reaksiyona girerek aktif  $\text{OH}^\cdot$  radikallerini oluşturur. İletkenlik bandındaki elektronlar ise,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2$  veya  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile reaksiyona girer (Kormann vd., 1988).



İkinci grup organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları içerir. Bu grupta yer alan reaksiyonlar esas olarak organik bileşiğin  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. İkinci grupta yer alan organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek bir aktif hidroksil radikali oluşturur.



Üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını içermektedir (Sclafani vd., 1991; Al-Sayyed vd., 1991; Kormann vd., 1991). Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, yöntem açısından oluşması istenmeyen reaksiyonlardır. Bu aşamadaki reaksiyonlar, fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan  $\cdot\text{OH}$  radikalleri harcanarak sistemdeki konsantrasyonları azalır (Peterson vd., 1991).



### 3. YAPISAL YÖNTEMLER

### **3.1 Işınlarnın Absorpsiyonu**

Katı, sıvı ve gaz halindeki geçirgen bir madde üzerine ışık düşürüldüğünde, seçimli olarak belli frekanslardaki ışınlarnın Őiddetinde bir azalma olur. Bu olaya absorpsiyon adı verilir. Burada maddeyi oluşturan atom veya moleküllere elektromanyetik enerji aktarımı olmuştur. Sonuçta bu tanecikler düşük enerjili halden (temel hal) daha yüksek enerjili hale (uyarılmış hal) geçerler. Uyarılmış taneciklerin ömrü çok kısa olup,  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  s kadardır, ve bu kısa süre içinde tekrar temel hale dönerler. Bu sırada uyarılmış tanecikler enerjilerini yitirmektedirler. Bu enerji kaybı ya soğurduğu enerjiyi bir ışın Şeklinde yayınlamakla (emisyon), ya da diğer atom ve moleküllere çarparak onlara kinetik veya ısı enerjisi olarak aktarmakla olur, bu enerji kimi zaman bir kimyasal deėiŐmede ve bir elektron koparmada da kullanılabilir. Böylelikle sürekli olarak tanecikler temel duruma dönerler ve tekrar ışından enerji soğururlar. Bunun sonucunda, sürekli olarak spektrum elde edilir.

Atom, molekül ve iyonlar belirli sayıda kuantlaŐmıŐ enerji düzeylerine sahiptirler. Işınlın soğurulması için temel durum ile uyarılmış durum arasındaki enerji farkına eşit enerjide fotonların olması gerekir. Her bir madde için bu enerji farklı olduğundan, soğurulan ışınlarnın frekansı incelenerek yapı aydınlatması yapılabilir. Bu amaçla ışın Őiddetindeki azalma (absorbans), dalga boyu veya frekansa karşı grafiğe geçirilerek absorpsiyon spektrumları elde edilir.

#### **3.1.1 Moleküler Spektrum**

##### **3.1.1.1 Giriş**

Bir molekülün spektrumundan, bağ uzunlukları ve bağ aları gibi geometrik parametreleri ve bağ kuvvetlerinin hesaplanabildiği enerji seviyeleri bulunabilir. Moleküler spektrum moleküldeki nükleer ve elektronik hareketlerin özelliklerine bağlıdır. Born – Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak nükleer hareketler elektronik hareketlerden ayrı olarak incelenebilir.

##### **3.1.1.2 Nükleer hareketler**

Çekirdeklerin baŐlıca üç çeşit hareketi vardır: teleme hareketi, dönme hareketi, titreşim hareketi. teleme hareketi molekülün tüm olarak ağırlık merkezinden geçen eksenler boyunca yapmış olduğu harekettir. Dönme hareketi, molekülün ağırlık merkezinden geçen eksen etrafında yapmış olduğu harekettir. Titreşim hareketi ise molekülde bulunan atom

çekirdeklerinin birbirine göre yapmış oldukları titreşimleri içerir. Molekülde bulunan bu üç hareket de birbirinden bağımsız olarak gerçekleşir.

N atomlu bir molekülde 3N tane nükleer koordinat ve 3N tane de nükleer moment bulunmaktadır. Bu nedenle, N atomlu bir molekülün 3N tane bağımsız hareketi veya 3N tane “serbestlik derecesi” vardır. Molekül her serbestlik derecesini bir bağımsız hareketi gerçekleştirmek için kullanır. Bütün moleküller 3 serbestlik derecelerini kullanarak öteleme hareketlerini gerçekleştirirler. Öteleme hareketi ile ilgili olan 3 serbestlik derecesi çıkarılır ise geriye 3N-3 serbestlik derecesi kalır. Molekül doğrusal bir yapıya sahip ise ve molekülün ekseni z-ekseni ile aynı ise, molekülün mümkün olabilen iki dönme hareketi vardır. Biri x-ekseni etrafında, diğeri y-ekseni etrafındadır. Doğrusal moleküllerde titreşim hareketlerinin sayısı;

$$3N - 3 - 2 = 3N - 5$$

dir. Doğrusal yapıda olmayan moleküllerin ise 3 bağımsız dönme hareketi vardır. Molekül üç eksen etrafında dönebilir. Doğrusal olmayan moleküllerin titreşim hareketlerinin sayısı;

$$3N - 3 - 3 = 6$$

dır. Moleküler hareketler Çizelge de özetlenmiştir. Molekülün öteleme hareketlerinin yapısı ile bir ilgisi yoktur.

**Çizelge 3.1** Moleküler hareketler

	Doğrusal	Doğrusal Olmayan
<b>Toplam serbestlik derecesi</b>	3N	3N
<b>Öteleme hareketleri</b>	3	3
<b>Dönme hareketleri</b>	2	3
<b>Titreşim hareketleri</b>	3N - 5	3N - 6

### 3.1.1.3 Moleküler titreşim ve dönme hareketleri

Moleküler titreşim hareketlerinin harmonik oldukları kabul edilir. Her titreşim hareketine ait bir m kütlesi ve bir de kuvvet sabiti k vardır. Bir titreşim hareketinin enerjisi;

$$E_s = \left( s + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 \quad s = 0, 1, 2, \dots \quad (3.1)$$

eşitliği ile gösterilir.  $\nu_0$  klasik titreşim frekansıdır. Moleküldeki her titreşim hareketinin bir  $\nu_0$  ana frekansı vardır. Titreşim hareketinin en düşük enerjisi  $E_0 = (1/2)h\nu_0$  dır. Bu seviyede dahi atomların yaptıkları bir titreşim hareketi mevcuttur.

İki atomlu moleküllerde  $3N - 5 = 6 - 5 = 1$  titreşim hareketi vardır. Bu hareket iki atomun, çekirdekleri birleştiren eksen üzerinde sağa, sola hareketlerinden kaynaklanır. Bu da atomları birleştiren bağda bir gerilme oluşturduğundan “gerilme titreşimi” olarak isimlendirilir. Atom sayısının artması titreşim hareketlerini de artırır. Atom sayısı 2 den fazla olan moleküllerde birden fazla kimyasal bağ mevcuttur. Titreşim hareketlerinin bir kısmı bağda gerilmeler oluştururken, bir kısmı da bağlar arasındaki açılarının değişmelerine neden olurlar. Bu tür titreşim hareketlerine “bükülme titreşimleri” adı verilir.

Moleküllerdeki dönme hareketleri, ağırlık merkezinden geçen eksenler etrafında gerçekleşir. Atalet momenti;

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (3.2)$$

eşitliği ile gösterilir.  $m_i$ , moleküldeki  $i$  atomunun kütlesi  $r_i$  de bu atomun dönme eksenine dik olan uzaklığıdır. Schrödinger eşitliğinin çözümüne göre dönme hareketinin açısal momentumu kuantize olmuştur ve

$$M^2 = J(J+1) \frac{h^2}{4\pi^2} \quad J = 0, 1, 2 \quad (3.3)$$

eşitliği ile gösterilir. dönme hareketinin enerjisi ise;

$$E_J = \frac{M^2}{2I} = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (3.4)$$

dönme hareketinin mümkün olan en düşük enerjisi  $E_0 = 0$  dır. Dönme hareketinin en düşük enerji seviyesinde momentum sıfırdır yani belirli bir değerdedir. Bu seviyede molekülün eksenler etrafında yaptığı hiçbir dönme yoktur. Fakat molekülün eksenlere göre hangi konumda olduğu belirli değildir. Dönme hareketleri de titreşim hareketlerinde olduğu gibi Heisenberg belirsizlik prensibine uygun olarak gerçekleşmektedir. Momentum belirlidir, fakat moleküldeki atomların yerleri, yani koordinatları belirsizdir.

#### 3.1.1.4 Dönme spektrumları

Moleküllerin dönme spektrumları, moleküldeki dönme enerji seviyelerinin birinden diğerine geçişler sonucu elde edilir. Bu geçişlerin olabilmesi için molekülün iki seviye arasındaki farka eşit miktarda enerji absorplaması veya yayması gerekir.

### **3.1.1.5 Titreşim - Dönme spektrumları**

Moleküllerin titreşim spektrumları titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler sonucu oluşur. Bu geçişlere aynı zamanda dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde eşlik ettiğinden titreşim spektrumlarının tek başına elde edilmesine olanak yoktur. Sonuç olarak, moleküler spektrumun kızıl ötesi (Infrared – IR) bölgesinde titreşim-dönme bandları oluşur. Her band birbirine yakın sıralanmış bir takım çizgiler içerir.

Moleküllerin titreşim – dönme spektrumlarına molekülün dipol momenti de etki eder. Molekülün bir titreşim veya dönme enerjisi seviyesinden bir diğer titreşim veya dönme enerji seviyesine geçişte, bir enerjinin absorplanması veya yayılması için molekülün dipol momentinin büyüklüğünde de bir değişim olması gerekir.

### **3.1.1.6 Elektronik spektrumlar**

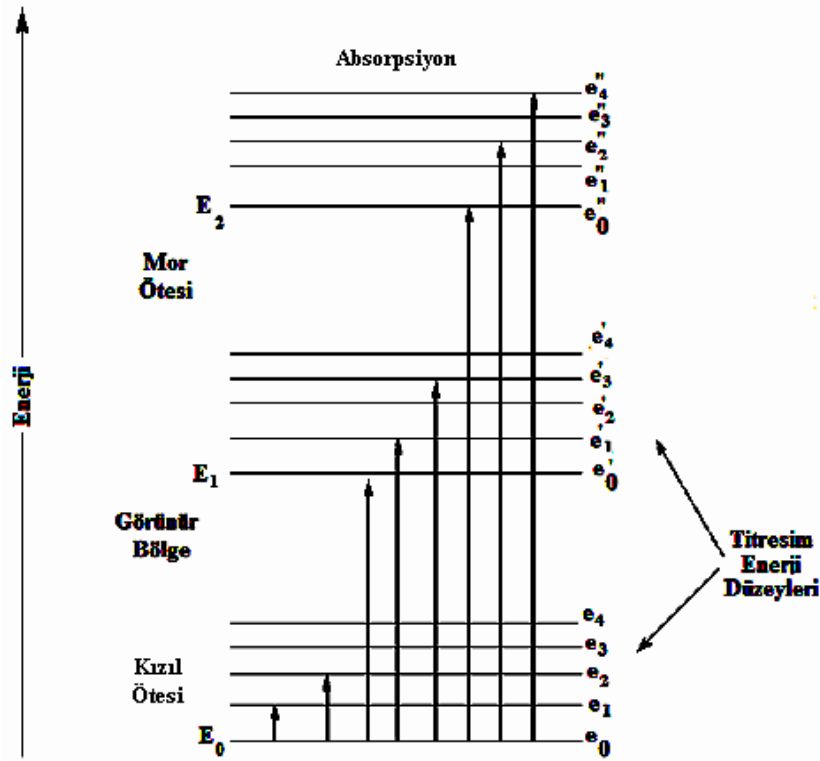
Moleküllerde bir elektronik enerji seviyesinden diğerine geçiş sırasında absorplanan veya yayılan enerji elektronik spektrumları oluşturur. Elektronik spektrumlar moleküldeki titreşim ve dönme hareketleri nedeni ile daha karmaşıktır. Atomlarda bir elektronun bir enerji seviyesinden diğerine geçmesi ile spektrumda tek bir çizgi veya birbirine çok yakın iki veya üç çizgi oluşur. Moleküllerde ise elektronik geçişler sırasında titreşim ve dönme seviyeleri de değiştiğinden, spektrumda birbirine yakın olarak sıralanmış pek çok çizgi oluşmaktadır.

Belirli bir elektronik ve titreşim seviyesi arasındaki geçiş için mümkün olabilen birden fazla dönme seviyesi arasındaki geçiş vardır. Bu nedenle; molekül tarafından birden fazla frekansa karşılık gelen enerji absorbe edilir. Sonuçta, spektrumda birbirine çok yakın olan pek çok çizgiden oluşmuş bir “elektronik band” elde edilir. Bandların topluluğuna band sistemi adı verilir. Elektronik enerji seviyelerinin de birden fazla olduğu düşünülürse bir molekülün elektronik spektrumunda birden fazla band sistemi olacağı açıktır.

Her bir elektron enerji düzeyi için olası birkaç titreşim enerji düzeyi, ve bunların her biri için de dönme enerji düzeyleri vardır. Sonuçta bir molekülde, bir atomdan farklı olarak çok sayıda olası enerji düzeyleri vardır.

Şekil 3.1 de  $E_0$ ,  $E_1$ , ve  $E_2$  ile gösterilen çizgiler sırasıyla, temel, birinci ve ikinci uyarılmış elektronik halleri,  $e_0, e_1, \dots, e_4$ ;  $e_0', e_1', \dots, e_4'$  ve  $e_0'', e_1'', \dots, e_4''$  ise her bir elektronik enerji hali için titreşim enerji düzeylerini gösterir.

Buradan görüldüğü gibi temel ve uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki fark, her bir elektronik enerji düzeyindeki titreşim enerji düzeyleri arasındaki farktan çok daha büyüktür (~10-100 kat). En büyük enerjiyi elektronik uyarılmalar ister. O nedenle molekülde elektronik uyarılmayı mor ötesi ve görünür bölgedeki ışınlar sağlar.



Şekil 3.1 Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı

Elektronik spektrumların incelenmelerinden elektronik seviyelerin enerjileri, çekirdekler arası uzaklık, bağ enerjileri ve kuvvet sabitleri gibi moleküler parametrelere bağlıdır. Elektronik geçişlerdeki enerji çok büyük olduğundan band sistemleri moleküler spektrumun görülen ışık ve ultraviyole bölgelerinde yer alır.

### 3.2 Kızıl Ötesi (IR) Soğurma Spektroskopisi

Kızıl Ötesi (Infrared, IR) spektroskopisi, temelleri 1800'lü yıllara dayanan ve William W. Coblentz' in elektromanyetik spektrumun kızıl ötesi bölgesini keşfetmesi ile geliştirilen bir yöntemdir. 1905 yılında Coblentz' in ilk IR spektrumunu çekmesiyle araştırma ve teknik alanlarında kullanılan önemli bir analitik yöntem olarak yerini almıştır.

“Kızıl Ötesi (Infrared, IR)” bölge elektromanyetik spektrumun,  $12800-10\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılı yada  $0.78-1000\text{ }\mu\text{m}$  dalga boylu bölgesidir. Bu bölge yakın IR, orta IR ve uzak IR olarak üç bölgeye ayrılır. Yakın IR:  $12800-4000\text{ cm}^{-1}$  ( $0.78-2.5\text{ }\mu\text{m}$ ); orta IR:  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5-50\text{ }\mu\text{m}$ ); ve uzak IR:  $200-10\text{ cm}^{-1}$  ( $50-1000\text{ }\mu\text{m}$ ) aralığındadır. Bu bölgelerden en çok kullanılanı  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  aralığında olan orta IR’ dir.

IR spektroskopisi nitel ve nicel analiz amaçlı olarak kullanılabilir. Bu yöntemden en çok organik bileşiklerin tanınmasında yararlanır. Nicel analizdeki uygulamaları daha azdır. Bir IR soğurma spektrumu, mor ötesi ve görünür bölge spektrumlarından farklı olarak, dalga boyu ( $\mu\text{m}$ ) yada dalga sayısına ( $\text{cm}^{-1}$ ) karşı geçirgenlik kaydedilerek alınır.

Elektromanyetik spektrumun kızıl ötesi bölgesinde, mor ötesi ve görünür bölgelerden farklı olarak elektronik uyarılmalar meydana gelmez. Titreşim ve dönme uyarılmaları için gerekli olan enerji, elektronik uyarılmalar için gerekli olan enerjiden çok daha azdır.  $4000\text{ cm}^{-1}$  den daha küçük dalga sayılarındaki (yada  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ’ den daha büyük dalga boylarındaki) ışınlarla uyarılma olmaz; bu ışınların enerjisi ancak titreşim ve dönme uyarılmalarına yetebilir. Eğer örnek gaz ise, spektrum titreşim bandlarının yanında dönme bandlarını da içerebilir. Katı ve sıvı örneklerde, dönme hareketleri engellendiği için bu bandlar kaybolur, spektrum sadece titreşim bandlarını içerir.

### **3.2.1 Fourier Transform Spektrofotometreleri (FTIR)**

IR soğurma spektrofotometrelerinde detektörlerle oluşturulan sinyal genelde zayıftır. Bu nedenle IR spektrofotometrelerinin ayırma gücü ve duyarlılığı düşüktür. Katlandırıldıklarında ardışık ortalama alınarak sinyal/gürültü (S/N) oranını iyileştirmek güç olur. Detektörde oluşan sinyali bir bilgisayar belleğinde, aynı anda çok sayıda ölçüm alarak biriktiren ve ortalamasını aldıktan sonra matematiksel Fourier dönüşümü sağlayan spektrofotometrelere Fourier Transform IR spektrofotometresi (FTIR) denir.

FTIR spektrofotometreleri daha çok orta IR bölgesinde kullanılırlar. Bu spektrofotometrelerin ayırma gücü yüksektir ( $0.1\text{ cm}^{-1}$ ), bunlarla daha doğru ve tekrarlanabilir, duyar spektrumlar kaydedilir. Spektrum alma süresi birkaç saniye mertebesinde olup, çok hızlıdır.

### **3.3 HPLC (High Performance Liquid Chromotography)**

HPLC, sabit bir faz içindeki sıvı bir fazın farklı akış oranlarından faydalanarak ayırma ilkesine dayanan bir kromatografi yöntemidir. Bu yöntemde akış oranlarının uygunluğuna göre sıvı faz basınçlandırılır ve bir çeşit moleküler elek olarak da tabir edebileceğimiz çok iyi bölmelendirilmiş bir kolon içinden geçirilir. Akış oranlarının uygunluğuna göre sıvı faz bileşenleri, kolon içinde farklı sürelerde alıkonur. Alıkonma sürelerinin farklılığından dolayı farklı zamanlarda kolondan çıkan sıvı faz bileşenleri, kolondan çıkar çıkmaz spektroskopik ilkelere göre çalışan bir dedektör tarafından tespit edilerek kromatograma işlenir. Kromatogramda bulunan alıkonma süresi bize nitel tayin imkanı sağlarken, piklerin yüksekliği, şekilleri ve taban genişlikleri gibi bilgiler ise, bize nicel tayin imkanı verir. Temellerini sıvı kromatografi prensiplerinden alan HPLC yönteminin nihai halini alması, 1960'ların sonunu bulmuştur. Ancak bu tarihlerden sonra yöntemin gerekliliklerini karşılayabilecek uygun kolon ve dedektör bileşenleri üretilebilecek teknolojiye erişilmiştir. Bu tarihlerden sonra daha sofistike cihazlar üretilerek, metot nihai halini almıştır (Skoog 1997).

## 4. HESAPSAL YÖNTEMLER

Hesapsal kimya, tüm kimyasal yapılara ve tepkimelere moleküler düzeyde bakar ve moleküler yapının en dayanıklı olduğu geometrik parametreleri kullanarak, tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bulmayı amaçlar.

### 4.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri

#### 4.1.1 Giriş

Moleküler mekanik yöntemleri, doğada belirlenebilen fizik yasaları ölçüsünde, kuantum mekaniğini kullanmaksızın, klasik fizik kanunlarına dayanarak moleküler özellik hakkında öngöründe bulunur.

Moleküler mekanik yöntemleri oldukça hızlı yöntemler olup, enzimler gibi çok büyük moleküler sistemleri dahi kolaylıkla hesaplayabilirler. Fakat genellikle normal haldeki sistemlere ilişkin parametreleri kullanırlar ve sonuç olarak bağ oluşumu-bağ kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri bulamazlar (Stewart, 1990).

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

- i) Bir molekülün potansiyel enerjisinin atomlarının pozisyonlarına göre nasıl değiştiğini gösteren bir seri denklem,
- ii) Bir elementin tüm özelliklerini belirleyen bir seri atom tipi

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

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

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

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

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

#### **4.1.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı**

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

### **4.2 Elektronik Yapı Yöntemleri**

#### **4.2.1 Giriş**

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

Temelde elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlardan

birçok integraller oluşur. Seküler determinantları çözerek dalga fonksiyonlarını belirler (Atkins, 1998).

Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir.

Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

i) Sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur.

ii) Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.

iii) Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (4.1)$$

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır. Bu eşitlikte;

H : Hamilton Operatörü

$\psi$  : Moleküler dalga fonksiyonu

$\psi^*$  : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksi

dir (Levine, 1988).

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

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

Daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için yarı ampirik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel

ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin dayanıklı bir molekülün en düşük enerjisi bu molekülün temel konumundaki yapısına karşılık gelir ve bu şekilde moleküldeki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmış olur. Ayrıca bir reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin geometrik yapıları ve enerjileri de aynı yöntemlerle bulunabilir.

#### 4.2.1.1 Schrödinger Denklemi

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

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

$$H\psi = E\psi \quad (4.2)$$

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

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left( Z_{\mu} / r_{\mu i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1/r_{ij} \quad (4.3)$$

şeklini alır (Lowe, 1993). Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için,  $\mu$  ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (3.13)'deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini,

ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasında itme enerjisi;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\gamma=\mu+1}^N (Z_{\mu}Z_{\gamma} / r_{\mu\gamma}) \quad (4.4)$$

dir. Bu eşitlikte;

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

$Z$  : Çekirdeklerin atom numarasını,

$r$  : Çekirdekler arası uzaklığı

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

#### 4.2.1.2 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. Fakat en basit molekül için bile kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” kullanılır.

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

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

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (4.5)$$

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

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad (4.6)$$

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

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

#### 4.2.1.3 Varyasyon Teoremi

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

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \text{ 'dır.} \quad (4.7)$$

Burada,

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

$E_0$ : Molekülün temel halindeki mümkün olan en düşük enerjisi

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

#### 4.2.1.4 Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

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

$$\Psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + \dots + C_n\chi_n \quad (4.8)$$

Bu eşitlikte;

$\Psi$  : Moleküler dalga fonksiyonu

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

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

#### 4.2.1.5 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi

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

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

aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

## 4.2.2 Yarı-ampirik Yöntemler

### 4.2.2.1 Giriş

Yarı-ampirik yöntemler, moleküler mekanik yöntemleri gibi deneysel olarak belirlenmiş parametreleri kullanırlar. Ab initio yöntemleri gibi esas olarak kuantum mekaniksel yöntemlerdir. Yarı-ampirik yöntemlerle ab initio yöntemler arasındaki esas fark, yarı-ampirik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Bu yaklaşımlar sonucu, çok büyük sayıdaki terim hesaplanmaz. Yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin deneysel bilgiye dayanarak kullanılıyor olması yöntemin kimyasal açıdan kullanılabilir ve güvenilir olmasını sağlar.

Yarı-ampirik yöntemlerde integrallerin çoğu, spektroskopik veriler veya iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden faydalanarak ve belli integralleri sıfıra eşitlemek için bir dizi kural kullanılarak hesaplanır.

Daha önce açıklanmış olan hesaplama yöntemlerinin çok sayıda elektron içeren büyük moleküllere uygulanması imkansızdır. Bilgisayar teknolojisinin gelişimi, ab initio hesaplamaların yapılabilmesini sağlamış olsa da polimer ve biyolojik moleküller gibi düzinelerce atom içeren büyük moleküller için bu yöntemler hala kullanılamamaktadır. Bu nedenle yarı-ampirik yöntemlerin geliştirilmesi zorunlu olmuştur.

Yarı-ampirik yöntemler bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan parametrelere ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF yöntemi esasına dayanırlar. Yaklaşımlar yapılarak Fock matrisinin hesaplanması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği her şeyden önce parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Yarı-ampirik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan popüler yöntemler olmakla birlikte, yeterli deneysel bilginin olmaması, uygulamalarında sorunlar çıkarmaktadır. Ayrıca parametrelerin optimize edilmesi çok fazla zaman almakta, birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorluklar çıkarmaktadır. Çünkü parametrelerin bir bölümü birbirine bağlıdır. Bir parametre optimize edilirken yapılan değişiklik, diğer parametrelerinde değişmesine neden olur. Kuantum mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ilk olarak konjuge  $\pi$  sistemli moleküller için geliştirilmiştir.

### **4.2.2.3 Parametrik Yöntem Numara 3 (PM3)**

Son yıllarda parametrelerin optimize edilmesi üzerinde çalışılmış ve yeni bir yöntem elde edilmiştir (Zerner, 1990). Yöntem tüm hesaplanan değerlerin birinci ve ikinci türevlerini kullanır. Bu yeni yöntemin ilk uygulamasında, 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 on iki elementin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

### **4.2.3 Ab initio Yöntemler**

#### **4.2.3.1 Giriş**

Ab initio yöntemlerde, seküler determinanttan çıkan tüm integrallerin çözümü denenmektedir.

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

Ab initio yöntemlerle Schrödinger denklemi çözülürken, sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen temele bağlıdır.

Ab initio yöntemler sayesinde binlerce integral olabildiğince verimli bir şekilde hesaplanır. Bu şekilde, LCAO'larda kullanılan moleküler orbitaller, Gauss orbitallerinin doğrusal kombinasyonları olarak ifade edilir. Gauss Tipi Orbitallerin (GTO) gerçek orbitallere üstünlükleri, iki Gauss fonksiyonunun çarpımının, katkıda bulunan iki fonksiyonun merkezinin arasında yer alan başka bir Gauss fonksiyonu olmasıdır (Atkins,1998).

#### **4.2.3.2 Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (DFT)**

DFT teorisi kuantum mekaniğinde Slater'in çalışmalarına göre geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem elektron yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modellemektedir.

Bu yöntemler gelişimleri, 1964 yılında yayınlanan Hohenberg-Kohn Teoreminden kaynaklanmıştır. Hohenberg-Kohn Yöntemi temel haldeki enerji ve yoğunluğu tam olarak gösterebilecek tek bir fonksiyonelin olduğunu hesaplar. Fakat fonksiyonelin şekli hakkında tam bir bilgi vermez. Kohn-Sham'ın çalışmalarını takiben DFT yöntemlerinde kullanılan yaklaşık fonksiyoneller, enerjiyi bir takım değişik terimlere ayırırlar.

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilen bir yöntemdir. DFT yöntemleri çok elektronlu dalga fonksiyonu  $\psi (r_1, r_2, \dots)$ , yerine elektron yoğunluğunu  $\rho (r)$  kullanır. DFT ile HF yöntemi birbirinden çok farklı olmakla birlikte bazı bakımlardan da benzerlik göstermektedir.

DFT'nin HF yöntemi ile benzerlikleri şunlardır:

i) Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektron orbitallerinden meydana gelir.

ii) Elektron yoğunluğu ve dalga fonksiyonu SCF yaklaşımı ile bulunur.

Hohenberg, Kohn ve Sham'ın geliştirdiği DFT yöntemi, üniform bir elektron gazının “değişim” ve “korelasyon” enerjilerinin yoğunluğu ile hesaplanabileceği temeline dayanır (Foresman ve Frish, 1996).

HF teorisinde çok elektronlu bir dalga fonksiyonu bir Slater determinantı ile gösterilir. Bu determinant, moleküldeki elektron sayısına eşit sayıda, tek elektronlu dalga fonksiyonu ile kurulur. DFT tek elektronlu fonksiyonları düşünür. Fakat HF teorisi, n elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplarken, DFT sadece toplam elektronik enerji ve elektron yoğunluğu dağılımını hesaplamayı amaçlar. DFT'de temel prensip, molekülün toplam elektronik enerjisinin, toplam elektronik yoğunluğu ile bağlantılı oluşudur. Bu fikir 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un, bir sistemin temel hal ve enerjisini elektron yoğunluğu ile göstermeleri ile ortaya çıkmıştır.

Kohn-Sham formülüne göre temel halin elektronik enerjisi;

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (4.9)$$

Bu eşitlikte  $E_T$  kinetik enerji terimidir.  $E_V$  elektron-elektron etkileşimi ve çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerjiyi tanımlar.  $E_J$  elektron-elektron itme terimidir.  $E_{XC}$  ise değişim-korelasyon terimidir.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 5.1 Giriş

Bu çalışmanın deneysel aşamasında, sulu TiO<sub>2</sub> suspansiyonlarında, organik kirletici olarak seçilen farmasötik bileşik olan sefazolin sodyumun ışık etkisi ile degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Tüm denemeler, aynı fotoreaktörde ve aynı koşullarda yapılmıştır. Optimum fotokatalizör miktarı belirlenmiş ve tüm denemelerde TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu 0.2 g/100 mL olarak alınmıştır. Farmasötik kirleticilerin suda eser miktarda buldukları göz önüne alınarak sefazolinin başlangıç konsantrasyonu 1x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> olacak şekilde suspansiyona ilave edilmiştir. Degradasyon hızları belirlendikten sonra başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Ayrıca TiO<sub>2</sub> azot ile katkılandırılarak yeni bir fotokatalizör hazırlanmış, sefazolinin fotokatalitik degradasyonu yeni fotokatalizör varlığında tekrarlanmıştır. Farklı miktarlarda azot içeren fotokatalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri incelenerek birbirleri ile kıyaslanmıştır.

### 5.2 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmanın deneysel aşamasında kullanılan kimyasal maddeler, fotokatalizör ve sefazolinin özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

#### 5.2.1 Titanyum Dioksit

Bu çalışmada kullanılan fotokatalizör titanyum dioksit “Degussa P25 ”dır. Kullanılan TiO<sub>2</sub>'in özellikleri Çizelge 5.1 de özetlenmiştir.

**Çizelge 5.1** Titanyum Dioksit, Degussa P25 Anatazin Özellikleri

Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama Noktası	1850 °C
Yoğunluk (20°C)	≈3,8 g/cm <sup>3</sup>
Çözünürlük (suda 20°C )	Çözünmez
Zehirli Bozunma Ürünleri	Yok
Zehirli Reaksiyonları	Yok
Termal Bozunma	> 10.000mg/kg

#### 5.2.2 Farmasötik Bileşik

Denemelerde suya kirletici olarak katılan farmasötik madde sefazolin sodyumdur. Sefazolin sodyumun özellikleri ve toksisitesi Çizelge 5.2 de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.2** Sefazolin sodyumun özellikleri

Formül	$C_{14}H_{13}N_8NaO_4S_3$
Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Kaynama Noktası	Kaynamaya Uygun Değil
Erime Noktası	108-110 <sup>0</sup> C
Çözünürlük (Suda 15 <sup>0</sup> C)	Tam çözünür
Toksosite	B Sınıfı Zehirli

### 5.2.3 Üre

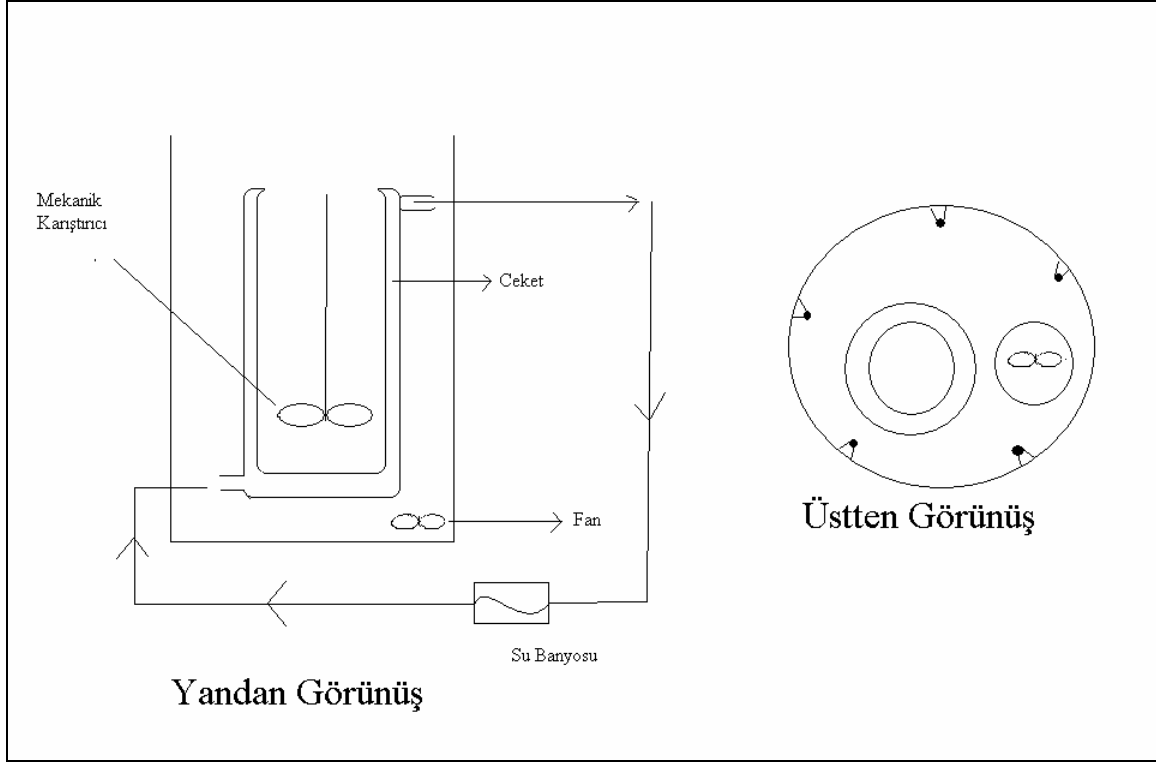
TiO<sub>2</sub> in fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla azot ile katkılandırılmış ve azot kaynağı olarak üre kullanılmıştır. Ürenin özellikleri Çizelge 5.3 de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.3** Ürenin özellikleri

Formül	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO
Şekil	Kristal
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama Noktası	Kaynamaya Uygun Değil
Erime Noktası	132.7 <sup>0</sup> C
Yoğunluk (20 <sup>0</sup> C)	1.33 g/cm <sup>3</sup>
Çözünürlük (Suda 20 <sup>0</sup> C)	108 g/100 g

### 5.3 Fotoreaktör

Denemelerde süreksiz tip bir fotoreaktör kullanılmıştır. Fotoreaktör özel olarak yaptırılmıştır. Şekil 5.1 den de görüldüğü gibi fotoreaktörün dış kısmı sacdan yapılmıştır ve bir silindir şeklindedir. Bu silindirin iç kısmına ışık kaynağı olarak; eşit aralıklarla 5 adet 8W lık siyah-ışık floresan lamba yerleştirilmiştir. Maksimum dalgaboyu  $\lambda_{max} = 350$  nm'dir. Gelen ışığın şiddeti, potasyum ferriokzalat aktinometrisi kullanılarak,  $3,1 \times 10^{-7}$  Einstein.s<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Silindirin alt kısmına reaktörün ısınmasını engellemek için küçük bir fan konulmuştur. Tüm denemeler çift cidarlı özel olarak yapılmış bir pyrex beherde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı olarak kullanılan beher, mekanik bir karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılarak, suspansiyondaki TiO<sub>2</sub> partiküllerinin homojen dağılımı sağlanmıştır. Sıcaklığın sabit kalması için sirkülasyonlu bir su banyosu kullanılmıştır.



**Şekil 5.1** Fotoreaktör sistemi.

#### 5.4 Deneyler

Denemelerde farmasötik kirletici olarak kullanılan sefazolin sodyuma ait  $1,0 \times 10^{-2}$  M' lik stok çözelti hazırlanmıştır. Reaksiyon çözeltisini hazırlamak için, belirlenen miktarda fotokatalizör tartılarak reaksiyon kabına konulmuş, üzerine saf su ilave edilerek suspansiyon hazırlanmıştır. İyi bir suspansiyon elde etmek için reaksiyon kabı ultrasonik bir banyoda 15 dakika karıştırılmıştır. Bu suspansiyonun üzerine stok çözelti ilave edilerek suspansiyondaki sefazolin konsantrasyonu  $1,0 \times 10^{-4}$  M olacak şekilde ayarlanmış ve suspansiyon hacmi 600 mL' ye tamamlanmıştır.

Hazırlanan suspansiyonlardan, belirli zamanlarda bir pipet yardımıyla 10 mL' lik örnekler alınmış ve kalan suspansiyon aydınlatılmak üzere fotoreaktöre yerleştirilmiştir. Alınan örnekler, normal süzme işlemleri yeterli olmadığından  $0,45 \mu\text{m}$  çapındaki Millipore filtre sisteminden (HAWG04751) süzülerek  $\text{TiO}_2$  partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Süzüntüler deney tüplerine alınmış ve sefazolinin maksimum dalgaboyu olan  $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$  değerinde Unicam UV –Visible spektrofotometrede absorpsanları okunmuş, kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyonları bulunmuştur. Deneyler sırasında sürekli olarak fotoreaktör sisteminin sıcaklığı kontrol edilmiş ve sıcaklığın bütün denemelerde

22 ± 3 °C da sabit kalmasına dikkat edilmiştir. Denemeler, kırmızı fotoğraf ışığı ile aydınlatılan karanlık bir odada gerçekleştirilmiştir.

### **5.5 HPLC Analizi**

Fotokatalitik degradasyon ürünlerini belirlemek amacıyla, 0, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60'ıncı dakikalarda süspansiyondan alınan örneklerin HPLC analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, Waters Alliance 2790 marka HPLC cihazı kullanılmıştır. Phenomenex 5.2 µm kolon kullanılarak yapılan ölçümler sırasında kolon sıcaklığı 45°C'de sabit tutulmuştur. Mobil faz olarak akrilonitril kullanılmış ve akış hızı 1,2 mL/dak olarak ayarlanmış ve numuneden 5 µl enjekte edilmiştir. Ölçümlerde cihazın standart ekipmanı olan UV lamba ve UV dedektör kullanılmıştır.

### **5.6 FTIR Analizleri**

Sefazolin sodyumun, kuramsal hesaplarla kıyaslanmak amacıyla karakteristik piklerinin belirlenmesi için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler, Perkin Elmer Spectrum One markalı spektrofotometre 0,5 cm<sup>-1</sup> çözünürlük ile çekilmiş, numuneler KBr pelet hazırlanarak, analiz edilmiştir. Analizler, analizler, 400 ve 4000 cm<sup>-1</sup> aralığında yapılmıştır.

### **5.7 Azot Katkılı Fotokatalizörlerin Hazırlanması**

Azot katkıli fotokatalizör daha önceki bir çalışmada hazırlanmış ve karakterize edilmiştir (Yalçın v.d. ,2007). Bu çalışmada, “yaş aşılama yöntemi kullanılmış değişik konsantrasyonlarda üre içeren sulu çözeltiler 298 K'de TiO<sub>2</sub> ile karıştırılmış, karıştırma işlemi sırasında süspansiyonların beyaz bir renk aldığı gözlenmiştir. Elde edilen fotokatalizörün 105°C da suyu buharlaştırıldıktan sonra 623 K'de 3 saat kalsine edilmiştir. Daha sonra, yeni fotokatalizör öğütülmüş ve, 0,53 µm'lik elekten geçirilmiştir.

Fotokatalizörün karakterizasyonu için FTIR, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır, XRD difraktogramları, azot katkıli fotokatalizörün anataz ve rutil fazlarına sahip olduğunu aynı zamanda, Ti-N kristali oluştuğunu göstermiştir. SEM görüntüleri yeni fotokatalizörün, TiO<sub>2</sub> Degussa P25'e kıyasla daha büyük ve farklı şekillerdeki partiküllerden oluştuğunu göstermiştir. FTIR spektrumunda ise, 720-876 cm<sup>-1</sup> parmak izi bölgesinde Ti-N pikleri elde edilmiştir. Hazırlanan fotokatalizörün, ağırlıkça %0,1 0,25 ve 0,5 azot içeren örnekleri kullanılarak sefazolinin fotokatalitik degradasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik aktivite denemeleri sonucu bulunan değerler karşılaştırılmış ve içlerinden en etkin olan fotokatalizör belirlenmiştir.

## **6. KURAMSAL ÇALIŞMA**

### **6.1 Giriş**

Organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonları sonucu meydana gelebilecek ürünler başlangıçtaki reaktandan çok daha zararlı olabilirler. Bu nedenle fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında meydana gelen ara ürünlerin çok iyi tespit edilmesi gerekmektedir. Bunun için, kuantum mekaniksel yöntemlerle yapılan hesaplamalar en güvenilir ve en doğru yöntemlerdir.

Heterojen fotokataliz sistemlerinde oluşan OH radikalleri kuvvetli elektrofilik karakterde olan radikallerdir (Brezova vd. 1991). Bu radikaller organik maddelerle hemen reaksiyona girerek parçalanmalarına neden olurlar. OH radikallerinin organik maddelerle reaksiyonları, iki farklı yoldan ilerebilir. Bunlardan ilki C-H veya O-H bağlarından H kopma reaksiyonları diğeri ise,  $\pi$  bağlarına ya da aromatik halkalara OH katılması reaksiyonlarıdır (Kılıç vd. 2008). Bu çalışmada sefazolin sodyumun OH radikali ile meydana getireceği olası reaksiyon yolları incelenmiştir. Bu amaçla sefazolin sodyumun geometri optimizasyonu yapılmış daha sonra titreşim frekansları hesaplanarak en uygun kuantum mekaniksel yöntem belirlenmiş ve olası ürünler teorik olarak tahmin edilmiştir.

### **6.2 Kuramsal Yöntemler**

#### **6.2.1 Moleküler Mekanik Hesaplamaları**

Bu çalışmada fotokatalitik degradasyonu incelenen farmasötik bileşik sefazolin sodyum molekülünün, daha önce Bölüm 4.1'de açıklanmış olan moleküler mekanik MMFF Yöntemi ile konformasyon analizi yapılmış ve en dayanıklı konformer belirlenmiştir. Moleküler modelleme ve moleküler mekanik hesaplamaları için SPARTAN PRO (Wavefunction, Inc., CA, USA, 1999) paket programı kullanılmış ve tüm hesaplamalar Pentium IV 2.60 GHz işlemcili bilgisayarda gerçekleştirilmiştir.

#### **6.2.2 Moleküler Orbital Hesaplamaları**

Moleküler mekanik yöntemi sonucu bulunmuş olan en dayanıklı konformerin moleküler orbital hesaplamaları kuantum mekaniksel yarı-ampirik PM3 ve DFT/B3YLP/6-31G\* yöntemleri ile yapılmıştır. Tüm moleküler orbital hesaplamalarında Gaussian 98W (Revision 6.0, Pittsburgh, USA, 1998) paket programı kullanılmış ve tüm hesaplamalar Pentium IV 2.60 GHz işlemcili bilgisayarda gerçekleştirilmiştir.

PM3 yöntemi ile yapılan geometri optimizasyonları SCF (kendince yeterli alan) yöntemi ile yapılmıştır. Bunun için türlerin multiplisitelerine bağlı olarak kısıtlanmış (RHF) veya kısıtlanmamış (UHF) Hartree-Fock yöntemleri kullanılmıştır. Elektron korelasyonunu hesaba katabilmek için aynı yapıların geometrileri DFT yöntemi ile de yapılmıştır. DFT hesaplarını gerçekleştirebilmek için, polarize 6-31G\* temel seti kullanılarak, HF ve Becke değişim terimlerini Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyoneliyle birleştiren B3LYP hibrit fonksiyoneli kullanılmıştır. Moleküler modelleme yapılırken geometrik parametreler,  $sp^3$  hibrit karbon ve oksijen atomları için  $109,5^\circ$  olan tetrahedral bağ açıları ve ortalama bağ uzunlukları,  $sp^2$  hibrit karbon ve azot atomları için  $120^\circ$  bağ açıları ve ortalama bağ uzunlukları, aromatik yapılar için ise benzen molekülünün geometrik parametreleri kullanılmıştır (Kılıç 2007).

Elde edilen tüm yapıların potansiyel enerji yüzeğinde, birer durağan nokta ve gerçek birer minimum olduklarını kanıtlamak amacıyla, titreşim frekansları hesaplanmıştır. Tüm muhtemel durağan geometriler, tekli bağlar etrafında döndürülerek oluşturulmuştur. Durağan noktalarda enerjinin geometrik parametrelere göre birinci türevi sıfırdır (Hatipoğlu vd. 2004) . Gerçek minimumlar ise Hess matrisinin (Jurema vd. 1973) tüm özdeğerlerinin pozitif olması ile karakterize edilirler. Elde edilen titreşim frekansları IR spektrumundaki değerlerle karşılaştırılarak sefazolin sodyum için kullanılabilen en uygun kuantum mekaniksel yöntem belirlenmiştir.

### **6.2.3 Mulliken Yük Dağılımı**

Sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyonu bu molekülün OH radikali ile oluşturduğu reaksiyon sonucu gerçekleşir. OH radikalinin elektrofilik karakteri nedeni ile molekülün elektronca zengin bölgelerine saldıracağı açıktır. Bu nedenle, reaksiyon merkezlerini belirlemek amacıyla sefazolin sodyum molekülünün Mulliken yük dağılımı da hesaplanmıştır. Elektronegativiteleri farklı olan atomların molekülde yer almasından dolayı, molekülde bir elektron dağılımı oluşur. Bunun sonucunda bazı atomlar negatif yüklü bazı atomlar ise pozitif yüklü olurlar. Atomik yük, kuantum mekaniksel bir özellik olmadığından moleküllerdeki atomların yüklerini hesaplamak için kullanılmakta olan yöntemlerin tamamı, yapay ve yaklaşık yöntemlerdir. Ancak, tek tek atom yüklerini hesaplamaktan çok, hafif atomları büyük atomlarla birlikte düşünerek grup yükleri hesaplandığında, yöntemlerin tamamı birbiri ile uyumlu sonuçlar vermektedir. Bu çalışmada sefazolin sodyum molekülünün yük dağılımının bulunması için, Mulliken topluluk analizi yapılmıştır bu analiz, toplam yükü moleküldeki atomlara bölüştüren bir karakterdedir.

## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 7.1 Giriş

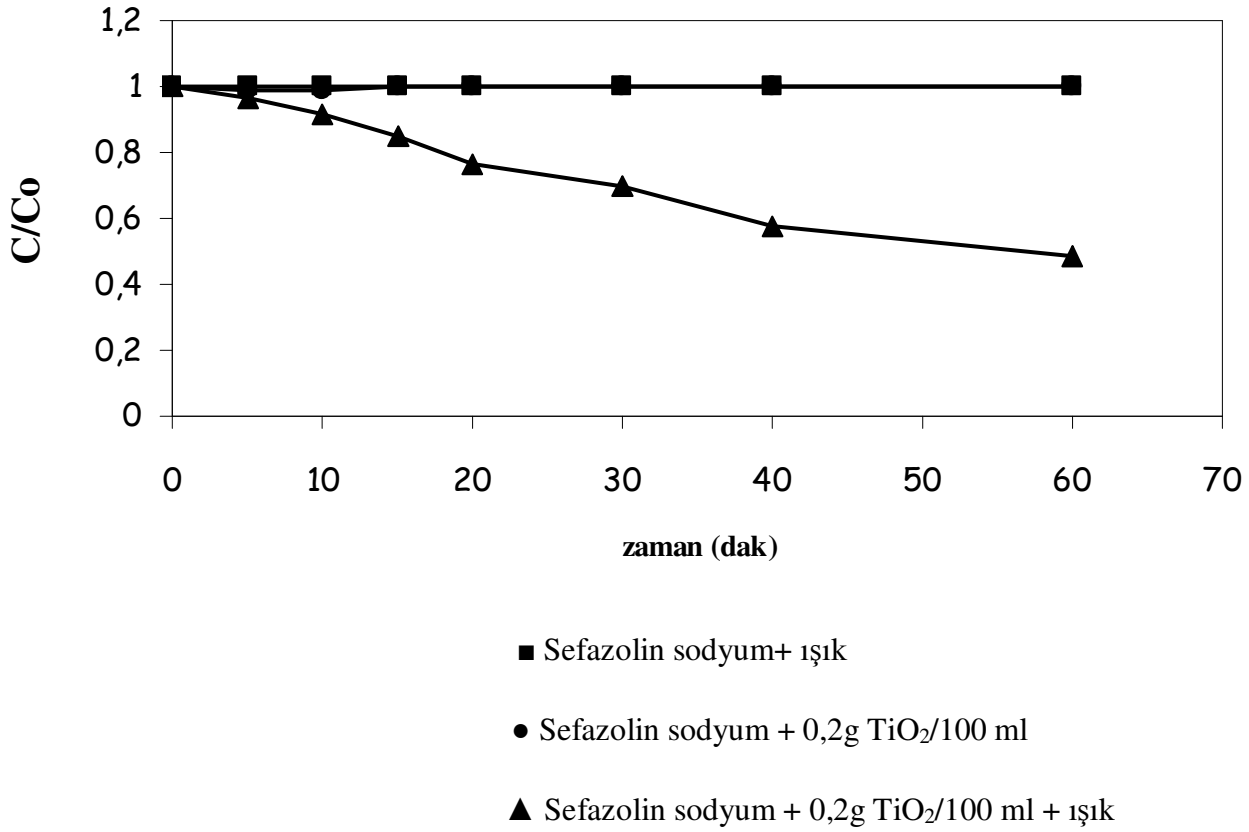
Sefazolin sodyumun sulu  $TiO_2$  suspansiyonlarındaki heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları Bölüm 5.3 de açıklanan fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deneyler iki aşamada tamamlanmıştır. Birinci aşamada, Sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyon reaksiyonuna ışığın ve fotokatalizör olarak kullanılan saf anatazin etkisini incelemek amacıyla ön denemeler yapılmış, daha sonra anataz konsantrasyonu değiştirilerek fotokatalizör konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi incelenmiş ve optimum katalizör miktarı bulunmuştur. İkinci aşamada fotokatalizörün aktivitesini arttırmak amacıyla, anataza azot dop edilerek yeni bir fotokatalizör elde edilmiştir. Elde edilen bu yeni katalizör ile degradasyon reaksiyonları yeniden incelenmiş, degradasyon hızları bulunmuştur. Denemeler sonucunda degradasyon hızları karşılaştırılarak en etkin fotokatalizör belirlenmiştir.

### 7.2 $TiO_2$ (Degussa P25) İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

#### 7.2.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi

Farmasötik bileşiklerin heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerinde degradasyonunun gerçekleşebilmesi için ışık/yarı iletken/ $O_2$  üçlüsünün sistemde bir arada bulunması gerekir. Işığın sefazolin sodyumun degradasyonu üzerindeki etkisinin ve sefazolin sodyumun  $TiO_2$  partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonunun saptanması amacıyla ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler üç farklı koşulda tekrarlanmıştır; sadece ışık varlığında, sadece  $TiO_2$  varlığında ve  $TiO_2$ +ışık varlığında. Denemelerin sonuçları Şekil 7.1 de gösterilmiştir.

Şekil 7.1 de gösterilen grafik  $C/C_0$  in zamana (t) karşı değişimini göstermektedir.  $C_0$  maddenin başlangıç konsantrasyonu, C ise t zamanındaki konsantrasyonudur. Şekil 7.1 den de görüldüğü gibi sefazolin sodyumun tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır.  $TiO_2$  beraberinde karanlıkta bekletildiğinde ise adsorpsiyon nedeniyle %0,96-1 kadar bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve  $TiO_2$  nin ortamda aynı anda bulunduğu koşulda ise sefazolin sodyumun büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 60 dakika sonunda ortamda bulunan sefazolin sodyumun konsantrasyonunun % 79,6 değiştiği saptanmıştır.



Şekil 7.1 Sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO<sub>2</sub> etkisi

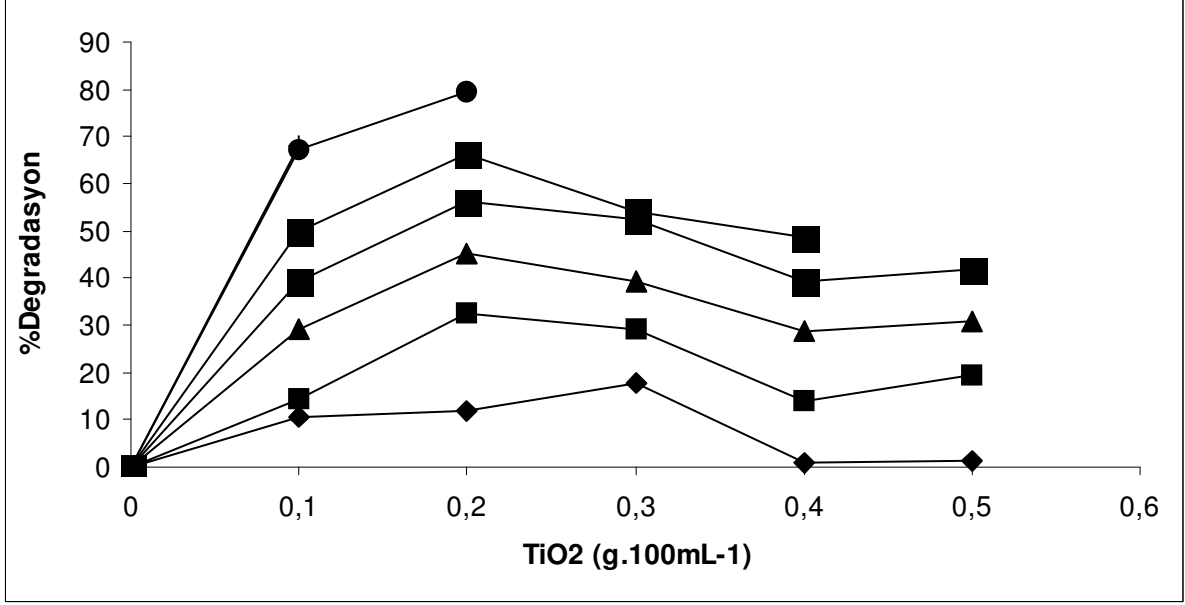
### 7.2.3 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi

Sefazolin sodyumun sulu TiO<sub>2</sub> suspansiyonlarındaki heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonuna fotokatalizör konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla, sefazolin sodyumun, başlangıç konsantrasyonu  $1,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> olan suspansiyonlarda TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu 0,1-0,5 g/100 mL aralığında değiştirilerek degradasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.2 de dört ayrı ışıklandırma süresi için sunulmaktadır.

Şekil 7.2 de görülen eğriler katalizör yokluğunda sefazolin sodyumun degrade olmadığını göstermektedir. TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça fotokatalitik degradasyon hızı TiO<sub>2</sub> in belirli bir limit konsantrasyona kadar artmakta daha sonra ise yavaş bir azalma görülmektedir. Maksimum degradasyon TiO<sub>2</sub> konsantrasyonunun 0,2 g/100 mL olduğunda elde edilmiş ve bu konsantrasyon tüm denemelerde optimum fotokatalizör konsantrasyonu olarak kabul edilmiştir.

Bu sonuçlar optimum değerden sonra kirletici maddelerin degradasyon reaksiyonlarının hızlarına etki eden başka faktörlerin devreye girdiğini göstermektedir. Sistemdeki TiO<sub>2</sub>

konsantrasyonu arttıkça partiküller arası mesafeler azalır. Partiküller bir araya gelerek kümeleri oluştururlar. Bu da; fazlar arası yüzeyin küçülmesine neden olur. Organik maddeler  $\cdot\text{OH}$  radikalleri tarafından  $\text{TiO}_2$  yüzeyinde oksitlendiklerinden fazlar arası yüzeyin küçülmesi bu maddelerin oksidasyonunu, diğer bir deyişle daha küçük maddelere parçalanma olasılığını azaltır. Ayrıca;  $\text{TiO}_2$  partikülleri sistemin ışık absorbe etmesini engeller, hatta ışığın saçılmasına da neden olurlar.



◆ 5 dakika

■ 10 dakika

▲ 15 dakika

■ 20 dakika

■ 30 dakika

● 40 dakika

I 60 dakika

Şekil 7.2 Sefazolin sodyumunun optimum fotokatalitik degradasyonu

#### 7.2.4 Degradasyon Reaksiyonlarının Kinetiği

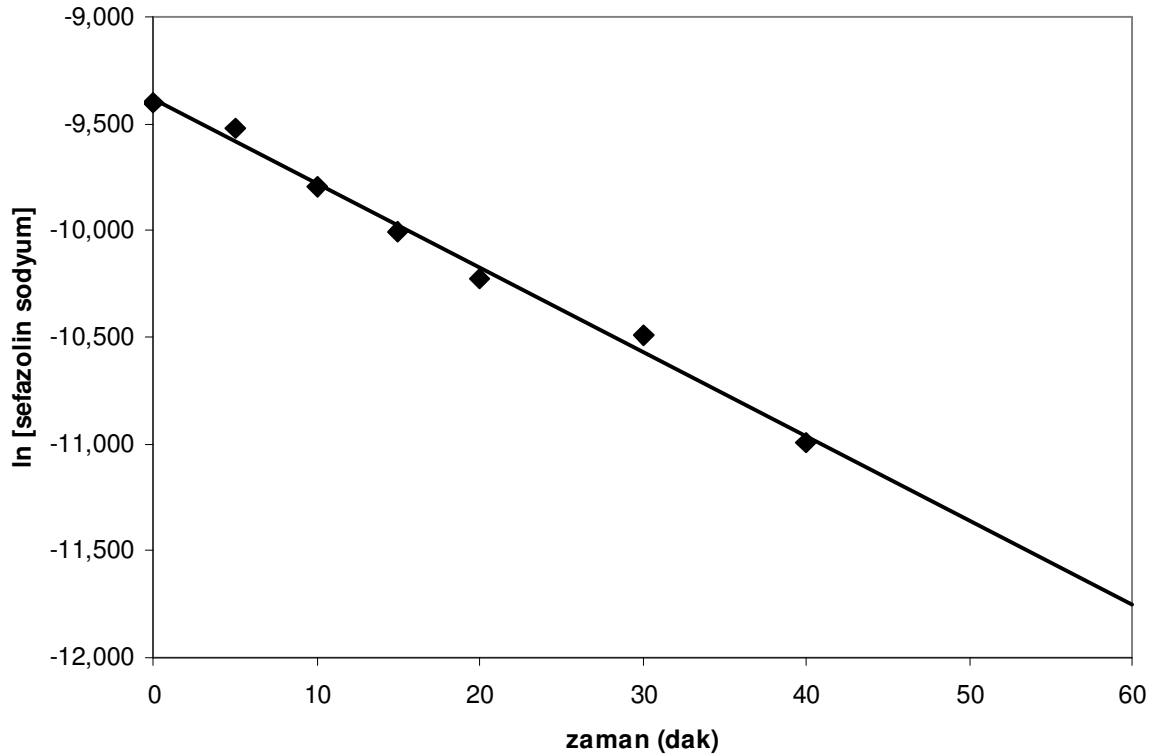
Sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun kinetiğini incelemek amacıyla sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sırasında başlangıç konsantrasyonu  $1,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> olacak şekilde suspansiyonlar hazırlanmış ve TiO<sub>2</sub> miktarı belirlenen optimum fotokatalizör konsantrasyonu olan 0,2 g/100ml olarak alınmıştır.

Yapılan denemelerin sonucu Şekil 7.3 de gösterilmiştir. Şekil 7.3 den görüldüğü gibi konsantrasyonun logaritması lnC nin zamana göre değişimi düzgün bir doğru vermektedir. Bu sonuca göre sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının kinetiği birinci mertebeden reaksiyon kinetiği mekanizmasına uyum sağlamaktadır. Hız eşitliği ise;

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (7.1)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu eşitlikte; t zamanı, C kirletici maddenin t zamanındaki konsantrasyonunu, C<sub>0</sub> ise başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir.

Şekil 7.3 deki doğrunun regresyon sonucu bulunan denkleminde sefazolin sodyumun deney koşullarındaki k hız sabiti, 0,9779 regresyon ile  $13,40 \times 10^{-3} \pm 0,0072$  dak<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.



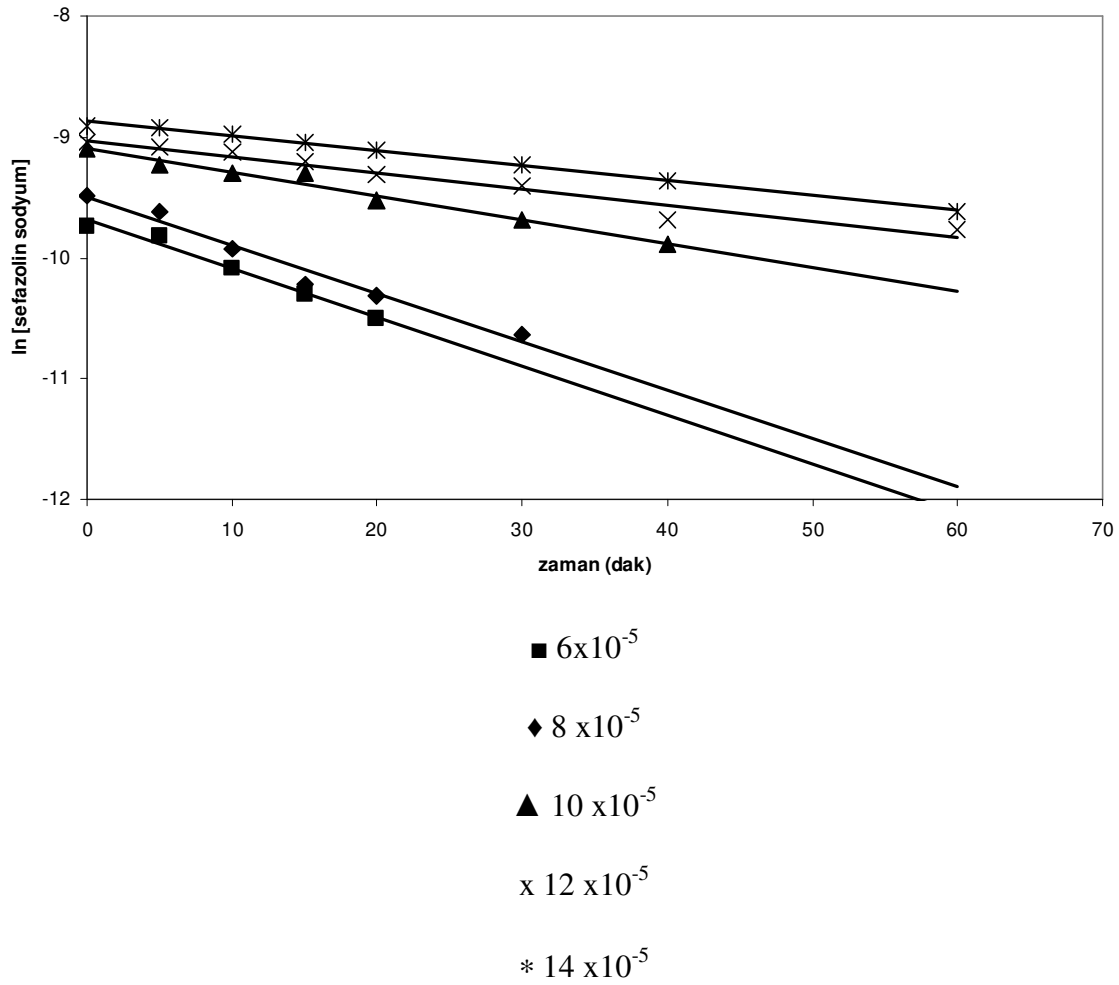
Şekil 7.3 Sefazolin sodyumun saf anataz ile fotokatalitik degradasyonu

### 7.2.5 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Sefazolin sodyumun başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisinin olup olmadığını incelemek amacıyla, başlangıç konsantrasyonu  $(6,0-14,0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  aralığında değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Bu denemelerin sonuçları Şekil 7.4 de gösterilmiştir. “k” hız sabitleri ve “r” regresyon değerleri Çizelge 7.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1 Sefazolin sodyumun başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Sefazolin sodyum ( $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )	k ( $10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ )	r
6,0	$40,20 \pm 0,1140$	0,9902
8,0	$39,80 \pm 0,0037$	0,9856
10,0	$13,40 \pm 0,0072$	0,9779
12,0	$12,90 \pm 0,0520$	0,9982
14,0	$12,20 \pm 0,0020$	0,9967



Şekil 7.4 Sefazolin sodyum başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi

Grafik; değişik başlangıç konsantrasyonları için organik madde konsantrasyonlarının logaritması,  $\ln C$  nin zamana göre değişimini göstermektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hız sabiti  $k$  azalmaktadır. Hız sabiti  $k$  nin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olması nedeniyle; Bölüm 7.2.4 de birinci mertebeden olduğu belirlenen degradasyon reaksiyonunun aslında görünür-birinci mertebe reaksiyonu olduğunu söyleyebiliriz.

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

Sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun hem birinci mertebeden olması hem de reaksiyon hızının başlangıç konsantrasyonundan etkilenmesi, reaksiyon hız sabiti  $k$  nin organik maddenin başlangıç konsantrasyonunu da içermesinden ileri gelmektedir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabiti azalmaktadır. Ancak düşük konsantrasyonlarda, bu azalma daha hızlı olmaktadır. Çizelge 7.1 den de görüldüğü gibi;  $(8,0-10,0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  arasındaki hız sabiti farkı  $26,4 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$  iken  $(12,0-14,0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  de ise bu fark  $0,7 \times 10^{-3}$  e azalmaktadır.

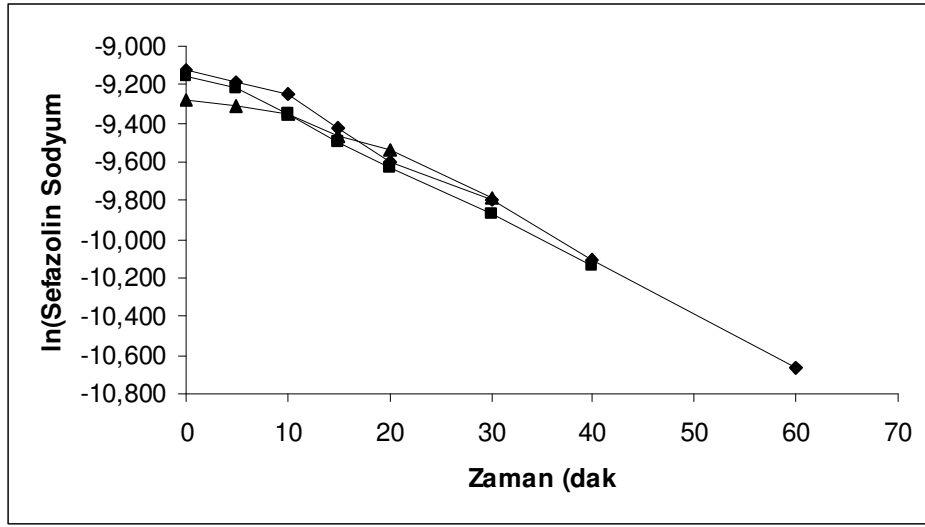
### **7.3 Azot Katkılandırılmış $TiO_2$ İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi**

Çizelge 7.2 de azot katkılandırılmış  $TiO_2$  ile gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonlarının hız sabitleri ( $k$ ) ve regresyon katsayıları ( $r$ ) verilmiştir.

Çizelge 7.2 de yer alan değerlere bakıldığında, sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyon reaksiyonları için en etkin fotokatalizörün ağırlıkça yüzde 0,10 oranında azot içeren katalizör olduğu; aktivitesi en düşük olan fotokatalizörün ise ağırlıkça yüzde 0,50 oranında azot içeren katalizör olduğu saptanmıştır. Bu durum azot ile  $TiO_2$  nin ağırlıkça oranları yüzde 0,1 olduğunda degradasyon hızının maksimuma ulaştığını göstermektedir. Ayrıca yine Çizelge 7.2 den görüleceğı gibi azot katkılanması fotokatalizörün etkinliğini arttırmaktadır.

**Çizelge 7.2** Fotokatalitik degradasyon hızına farklı konsantrasyonlarda hazırlanan N-TiO<sub>2</sub> fotokatalizörünün etkisi

% Azot	k (10 <sup>-3</sup> dak <sup>-1</sup> )	r
0,1	26,4±0.0031	0,9967
0,25	25,2±0.0120	0,9982
0,5	17,1±0.0098	0,9780
0,0	13,40 ± 0.0720	0,9779



◆ 0,1 M N TiO<sub>2</sub>

■ 0,25 M N TiO<sub>2</sub>

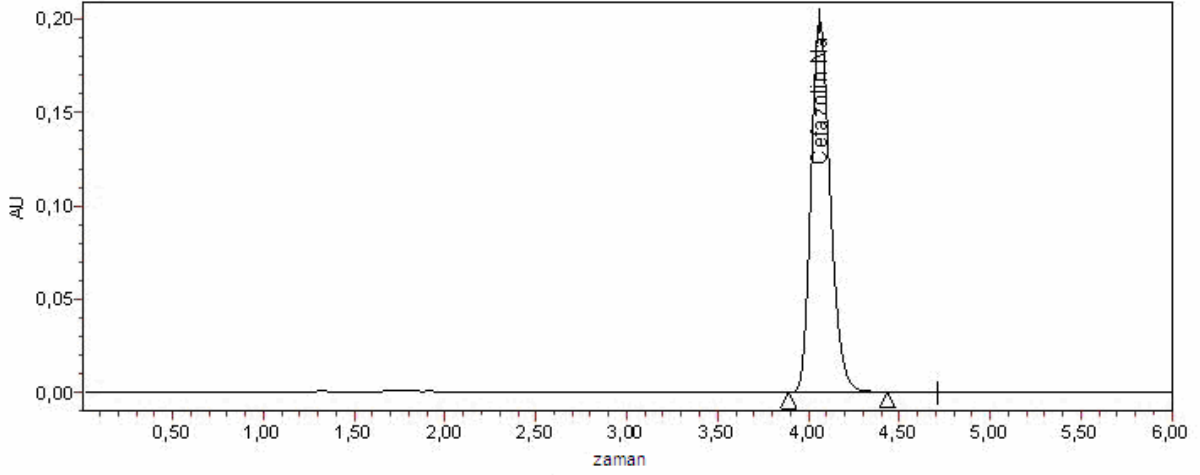
▲ 0,5 M N TiO<sub>2</sub>

**Şekil 7.5** Sefazolin sodyum N katkı konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi

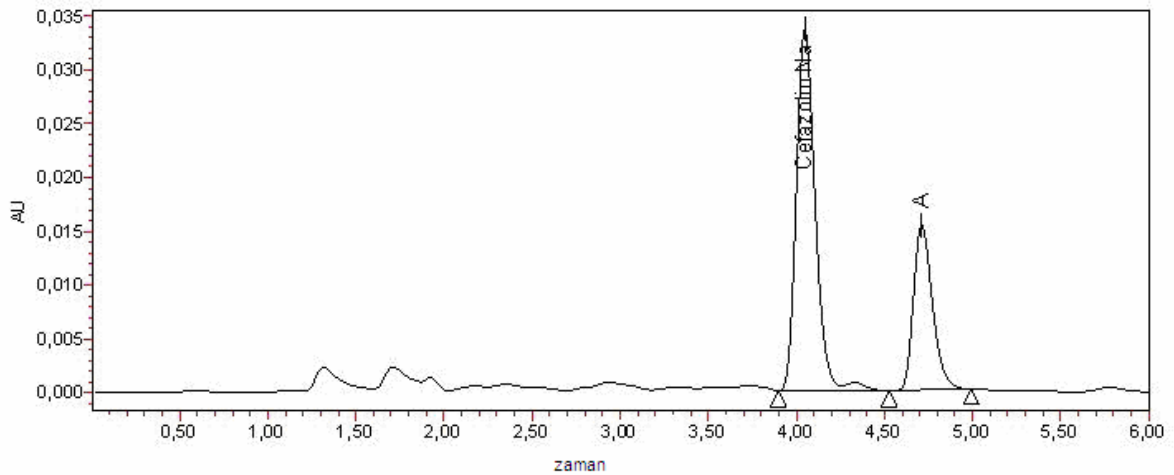
#### 7.4 HPLC Sonuçları

HPLC analizleri sonucunda pikler sefazolin sodyumun teorik alıkonma zamanı olan 4,0 ile 4,5 dak arasında çıkmış bununla beraber, pik yükseklikleri de zamanla koşut olarak azalmıştır. Pik yüksekliklerinin azalması bize çözelti içindeki sefazolin sodyum konsantrasyonunun düştüğünü ve dolayısıyla da fotokatalitik degradasyonun başarılı olduğunu verir.

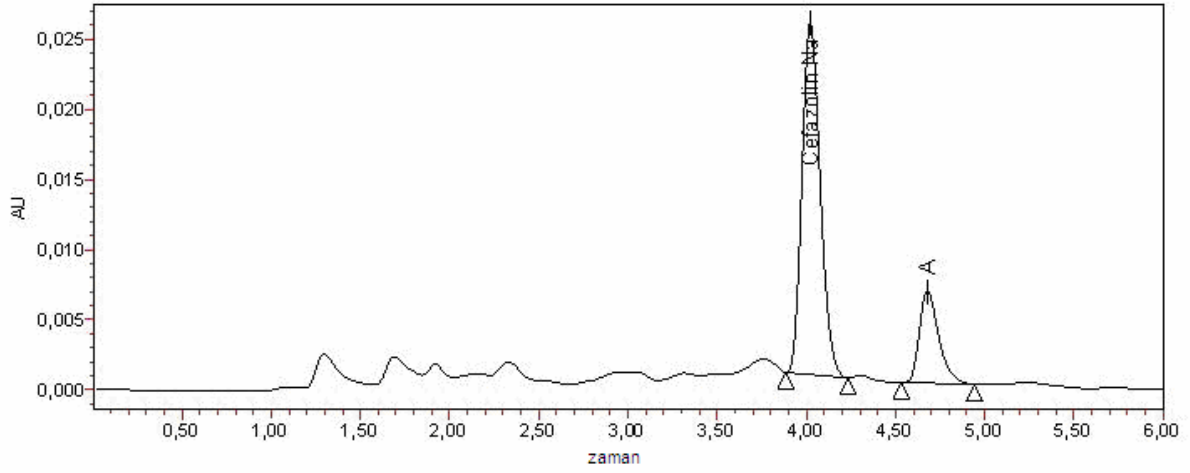
HPLC sonuçları UV spektrometre sonuçlarıyla tutarlı olup kromotogramlarda, azalan sefazolin sodyum piklerine koşut olarak yükselen başka pikler gözlenmemiştir. Bu da bize kullanılan kolonda alıkonulabilecek büyüklükte bir bozunma ürününün olmadığı sonucunu vermektedir. Sefazolin sodyum, daha küçük bozunma ürünlerine parçalanmıştır. Deneyler, Waters marka Alliance 2790 model HPLC ve Phenomenex 5.2 µm kolon kullanılarak yapılmıştır.



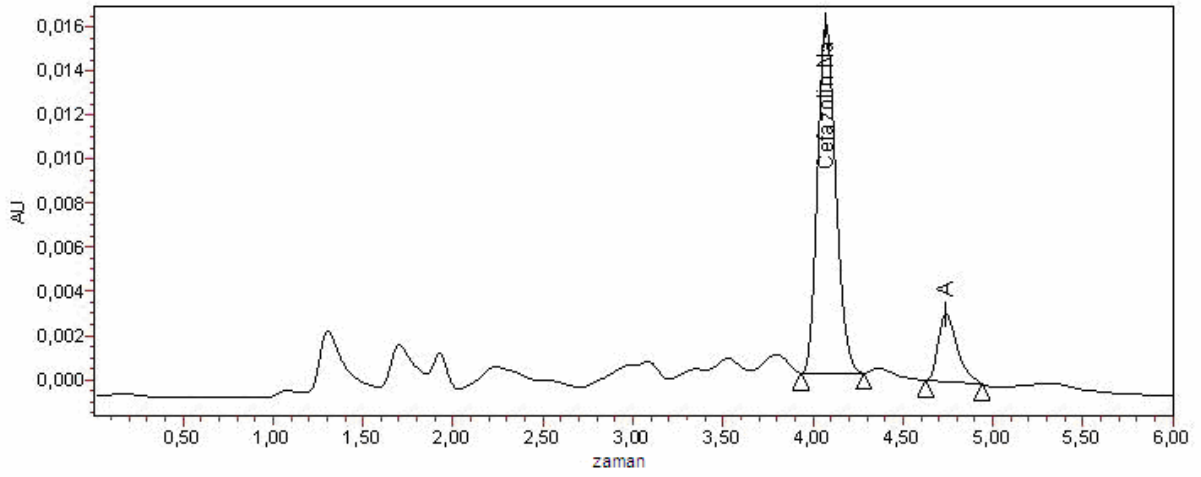
Şekil 7.6 Sefazolin sodyumun HPLC kromotogramı referans standart



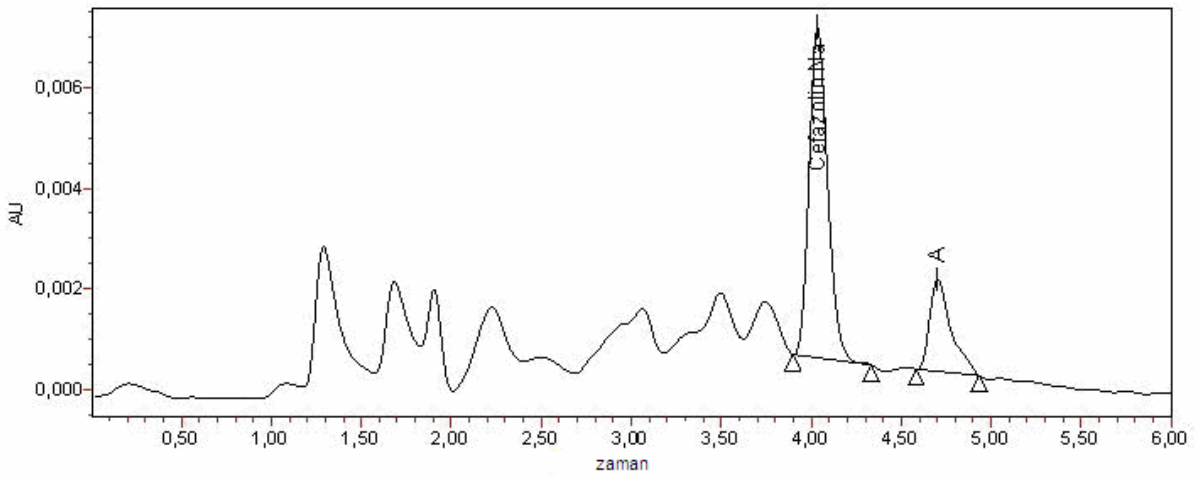
Şekil 7.7 Sefazolin sodyumun HPLC kromotogramı dakika 0



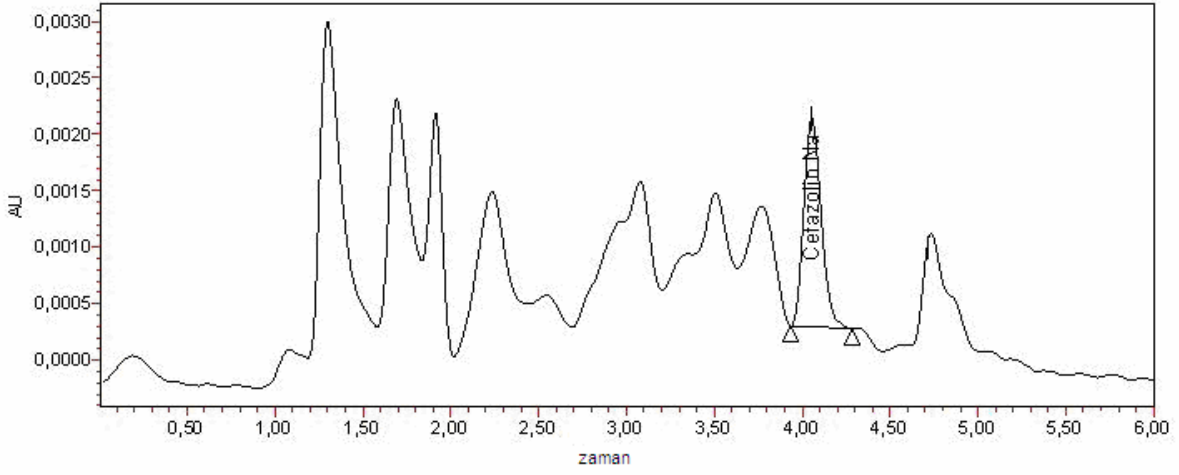
Şekil 7.8 Sefazolin sodyumun HPLC kromotogramı dakika 10



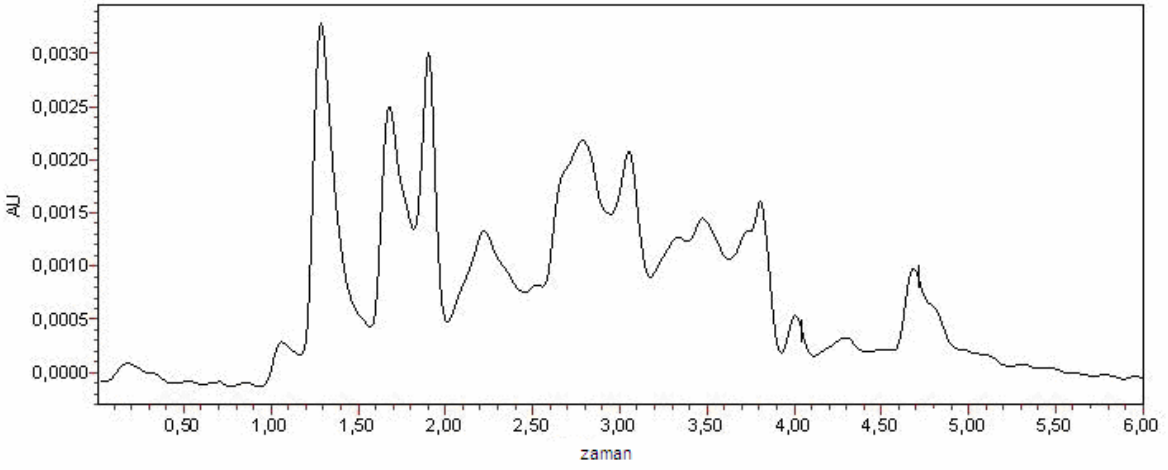
Şekil 7.9 Sefazolin sodyumun HPLC kromotogramı dakika 20



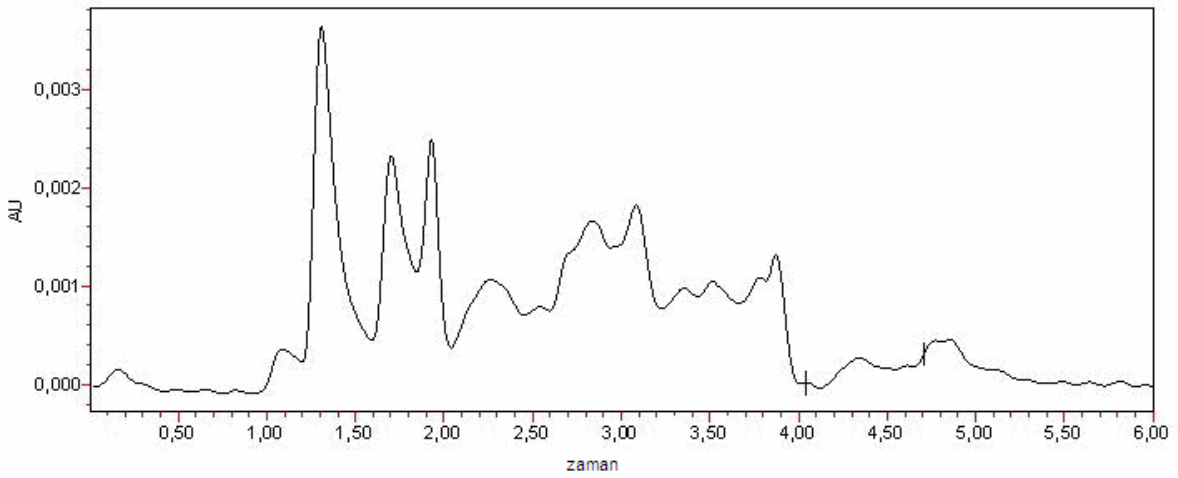
Şekil 7.10 Sefazolin sodyumun HPLC kromotogramı dakika 30



**Şekil 7.11** Sefazolin sodyumun HPLC kromotogramı dakika 40



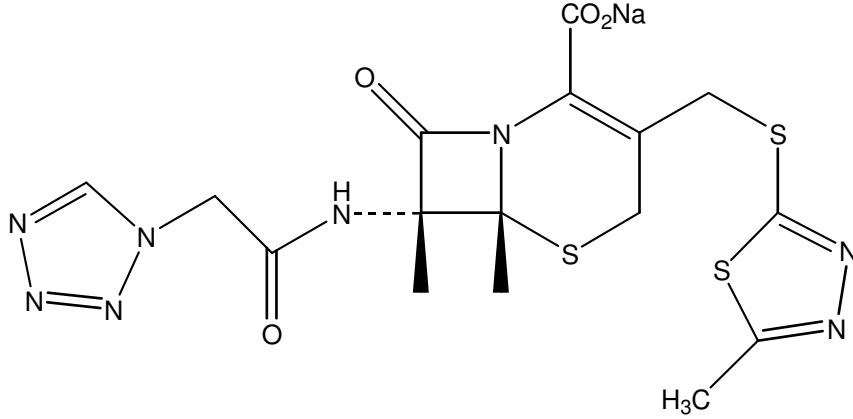
**Şekil 7.12** Sefazolin sodyumun HPLC kromotogramı dakika 50



**Şekil 7.12** Sefazolin sodyumun HPLC kromotogramı dakika 60

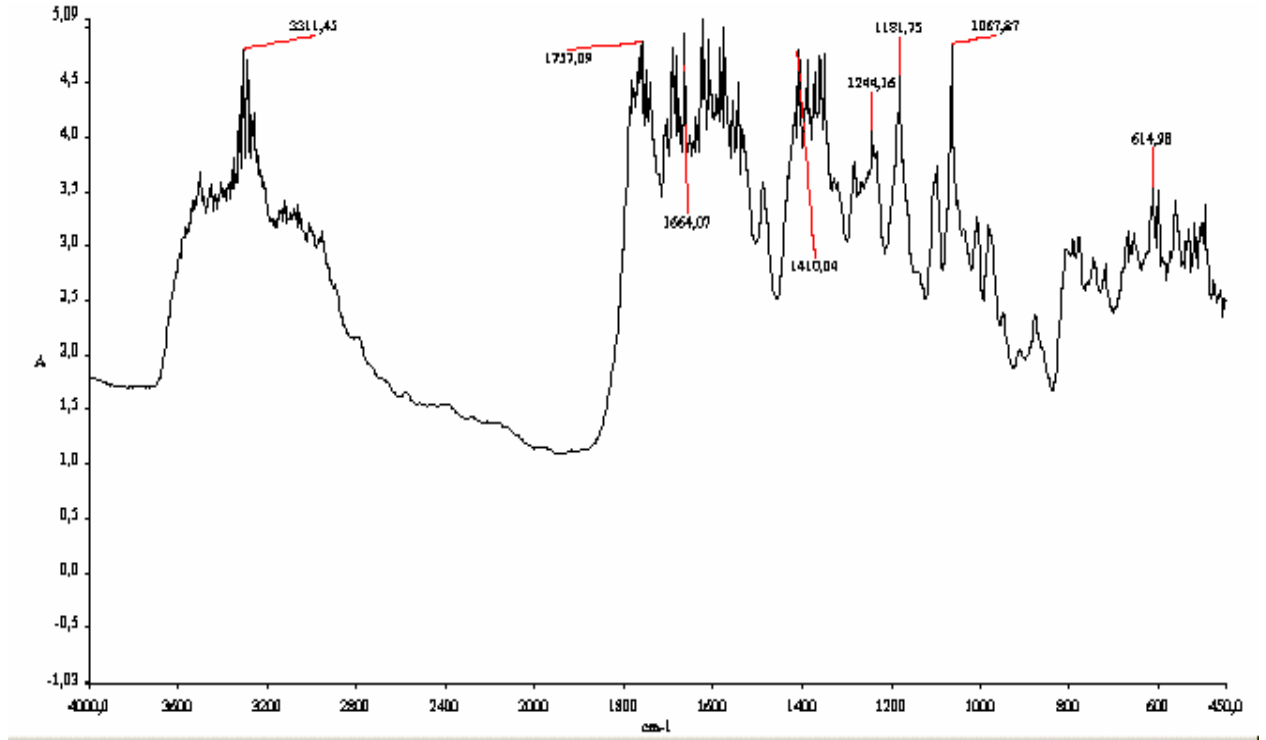
## 7.5 FTIR Spektrumu

Sefazolin sodyuma ait FTIR spektrumu Şekil 7.13 de gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde,  $3500\text{ cm}^{-1}$  larde görülen pikler, O-H gerilme pikleridir. Bu piklerin varlığı maddenin nem kapmış olabileceğini göstermektedir. Sefazolin sodyumun, nem adsorpsiyon yüzdesi yüksek bir tuz olması nedeniyle bu sonuç son derece doğaldır.  $3311\text{ cm}^{-1}$  de görülen karakteristik pik N-H gerilme titreşimi olup aminlerde gözlenir.  $1780\text{ cm}^{-1}$  civarında halkalı ketonlardan ileri



Şekil 7.13 Sefazolin sodyumun açık formülü.

gelen karbonil bir pik çok az miktarda gözlenmektedir. Keton karbonil grubuna ait gerilme titreşimlerine ait pikler  $1700\text{ cm}^{-1}$  civarına gözlenirler. Fakat Şekil 7.14 deki spektrumdan da görüldüğü gibi bu pik sefazolin sodyum molekülünde,  $1757\text{ cm}^{-1}$  e kaymıştır. Bu enerji artışının nedeni karbonil grubunun da içinde yer aldığı amid grubundaki azotun elektronegativitesinden kaynaklanmaktadır. Daha sonraki,  $1660\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki pikler ise sodyum tuzundaki karbonil grubuna aittir.  $1600\text{ cm}^{-1}$  ve  $1590\text{ cm}^{-1}$  deki pikler ise, C=N ve N=N çift bağlarındaki titreşimleri göstermektedir.  $1410\text{ cm}^{-1}$  civarındaki bant C-C düzlem içi gerilmelerinin bandı olabileceği gibi aynı zamanda halkalı azot gruplarının sahip oldukları eşleşmemiş elektron çiftleri de, C=N gerilme bantlarını bu bölgelere kaydırmış olabilirler.  $1244\text{ cm}^{-1}$  civarında tipik C-C gerilme bantları görülmektedir.  $1181\text{ cm}^{-1}$  de görülen bant tipik C-H bantlarıdır.  $1067\text{ cm}^{-1}$  aromatik halka kaynaklı C-C-H düzlem içi bükülmeleri.  $614\text{ cm}^{-1}$  civarında görülenler ise C-C-H düzlem dışı bükülmeleri göstermektedir (Scholl, 1981).



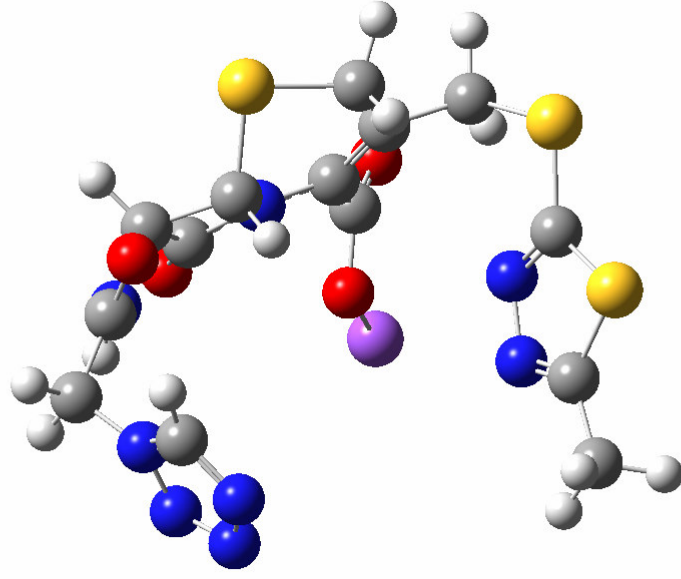
Şekil 7.14 Sefazolin sodyumun FTIR spektrum

## 7.6 Kuramsal Sonuçlar

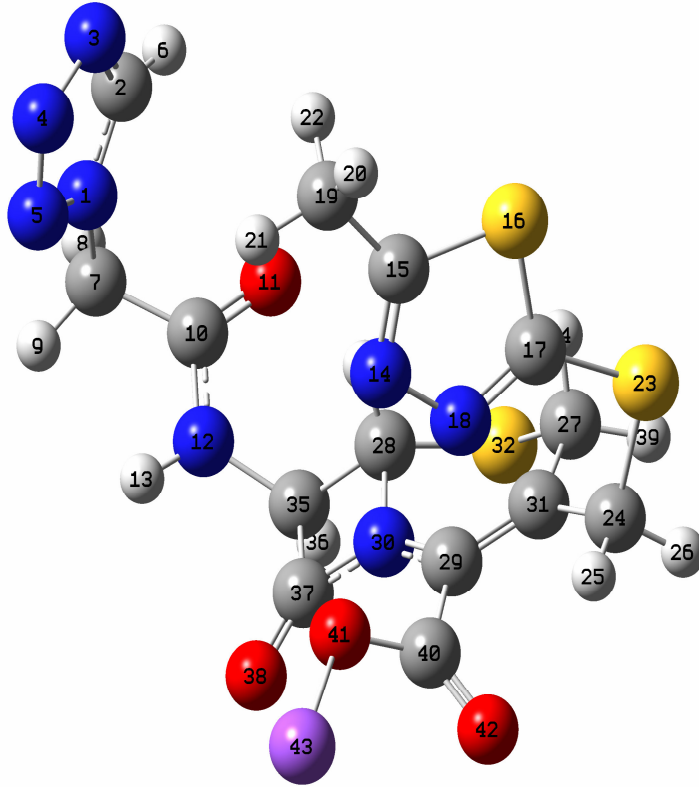
### 7.6.1 Sefazolin sodyumun Optimum Geometrik Yapısı

Moleküler mekanik MMFF yöntemiyle yapılan konformer analizi sefazolin sodyum molekülünün en düşük enerjili, diğer bir deyişle en dayanıklı konformerini Şekil 7.15 de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi geometrik yapı düzlemsel bir yapıdan oldukça uzak bir konfigürasyona sahiptir.

MMFF hesaplamaları sonucu elde edilen en dayanıklı konformerin geometrik yapısı PM3 ve DFT/B3LYP/6-31G\* yöntemleri ile optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu bulunan optimum geometrik yapı Şekil 7.16 da, optimum geometrik parametreler ise karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.3 de gösterilmiştir.



Şekil 7.15 Sefazolin sodyumun en dayanıklı konformeri



Şekil 7.16 Sefazolin sodyumun DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrisi.

**Çizelge7.3** Sefazolin sodyumun optimum geometrik parametreleri

	<b>PM3</b>	<b>DFT</b>
<b><i>Bağ Uzunlukları (Å)</i></b>		
N1-C7	1,473	1,437
C10-O11	1,225	1,228
C10-N12	1,409	1,376
N12-C35	1,469	1,497
C37-O38	1,197	1,207
C37-N30	1,466	1,344
N30-C29	1,420	1,361
O41-Na43	1,884	1,951
C29-C31	1,356	1,358
C24-S23	1,844	1,822
C28-S32	1,827	1,811
C17-S16	1,771	1,714
C17-N18	1,347	1,314
C15-N14	1,337	1,316
<b><i>Bağ Açıları (°)</i></b>		
N1-C2-N3	109,4	108,2
N1-C7-C10	113,1	110,1
O11-C10-N12	116,9	122,3
N12-C35-C28	116,3	117,1
C37-N30-C29	126,7	137,8
N30-C29-C31	122,4	120,6
C40-O41-Na43	156,7	113,9
C31-C24-S23	114,7	112,4
C17-S16-C15	87,0	87,3
C17-N18-N14	114,2	112,3
N14-C15-S16	112,9	114,1
<b><i>Dihedral Açılar (°)</i></b>		
N5-N1-C7-C10	101,2	-102,7
C7-C10-N12-C35	19,1	179,1
C35-C37-N30-C28	2,1	-6,4
C28-N30-C29-C40	-173,6	168,5
C29-C40-O41-Na43	179,5	-179,5
C29-C31-C24-S23	105,9	-123,3
C24-S23-C17-N18	0,1	7,5
C17-N18-N14-C15	0,1	-0,7
N18-C17-S16-C15	0,1	-0,7
<b><i>Toplam Enerji (a.u.)</i></b>		
	0,07324	-2637,02

Çizelge 7.3 den görüldüğü gibi PM3 ve DFT yöntemleriyle yapılan hesaplar sonucu bağ uzunlukları ve bağ açıları değerleri birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur. Dihedral açılarda ise iki yöntemin sonuçlarında daha büyük da farklılıklar olduğu görülmektedir. DFT yöntemi ile yapılan hesaplarda bağ uzunlukları görece daha kısa ve bağ açıları da görece daha dar olduğu görülmektedir. Ancak, DFT yönteminin elektron korelasyonu yaptığından ve PM3 yöntemindeki gibi deneysel parametrelere dayanmadığından daha doğru sonuçlar verdiği bilinmektedir. Yapılan enerji hesaplarında da sefazolin sodyumun enerjisi DFT yöntemi ile yapılan optimizasyon sonucu PM3 yöntemine kıyasla çok daha düşük çıkmaktadır.

### 7.6.2 Titreşim Frekansları

Sefazolin sodyum molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının PM3 ve DFT/B3LYP/6-31G\* yöntemleri ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel FTIR sonuçları ile birlikte Çizelge 7.4 de listelenmiştir.

**Çizelge 7.4** Sefazolin sodyum'un titreşim frekansları

FTIR	PM3	DFT	BAĞ
3311,45	3346,24	3536,33	N-H (amin)
1757,09	1926,52	1762,27	C=O (amid)
1664,07	1826,57	1751,09	C=O (sodyum tuzu)
1410,04	1475,1	1464,5	C=N (halka)
1244,16	1254,46	1246,93	C-C
1181,75	1188,05	1173,11	C-H
1067,87	1072,74	1072,25	C-C-H (aromatik düzlem içi)
614,98	613,88	607,15	C-C-H (düzlem dışı)

Çizelge 7.4 deki değerlerden de görüldüğü gibi, DFT yöntemi ile yapılan hesaplarda elde edilen frekanslarla Sefazolin sodyum'un karakteristik özelliklerini belirleyen piklerin frekanslarının birbirlerine çok daha yakın oldukları görülmektedir. Bu bağlamda, DFT yönteminin beklenildiği gibi yarı-empirik PM3 yöntemine göre daha uygun bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

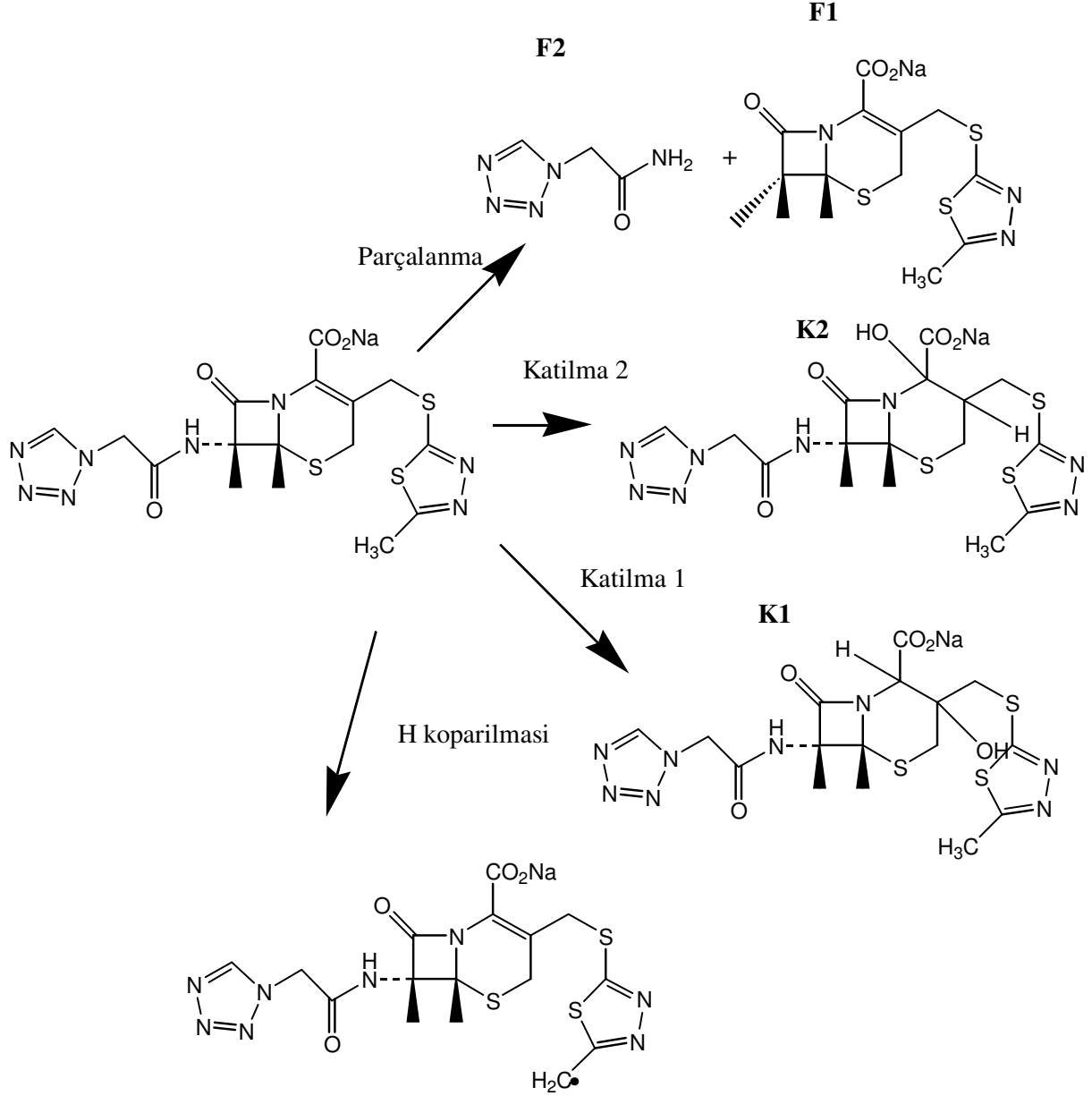
### 7.6.4 Olası Reaksiyon Yollarının Belirlenmesi

Sefazolin sodyum'un fotokatalitik degradasyon reaksiyonunda olası reaksiyon yolları C-H bağlarından hidrojen koparılması, C=C bağlarına OH katılması ve N-C bağ kırılması olarak saptanmıştır. Reaksiyon merkezleri, molekülün Mulliken yük dağılımına göre saptanmıştır. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G\* yöntemi sonuçları Çizelge 7.5 de gösterilmiştir.

**Çizelge 7.5** Sefazolin sodyum'un Mulliken yükleri

Atom No	Atom	Mulliken Yükleri
1	N	-0,239037
2	C	0,261695
3	N	-0,306904
4	N	-0,096220
5	N	-0,073023
6	H	0,212852
7	C	-0,251348
8	H	0,207022
9	H	0,196626
10	C	0,621274
11	O	-0,499891
12	N	-0,632913
13	H	0,353898
14	N	-0,254900
15	C	0,105003
16	S	0,251961
17	C	-0,073502
18	N	-0,254542
19	C	-0,509044
20	H	0,176546
21	H	0,196021
22	H	0,186555
23	S	0,167412
24	C	-0,500893
25	H	0,236847
26	H	0,192542
27	C	-0,502255
28	C	-0,095296
29	C	0,331997
30	N	-0,461466
31	C	0,081196
32	S	0,132947
33	H	0,206764
34	H	0,203266
35	C	-0,084026
36	H	0,201987
37	C	0,572320
38	O	-0,475361
39	H	0,182660
40	C	0,597700
41	O	-0,664925
42	O	-0,545240
43	Na	0,643695

Çizelge 7.5 deki değerlere göre, molekülün nükleofilik merkezleri N12, C29, C31 ve C19 dur. OH radikalının N12 ile reaksiyonu sonucu molekül iki fragmana parçalanır, C29 ve C31 ile reaksiyonu sonucu hidroksillenmiş iki ürün, C19 ile reaksiyonu sonucu ise karbon merkezli bir radikal meydana gelir. Sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyon reaksiyonu için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 7.17 de gösterilmiştir.

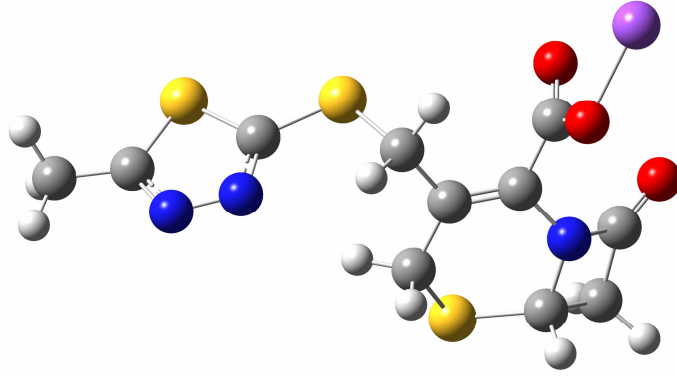


Şekil 7.17 Sefazolin sodyumun olası reaksiyon yolları

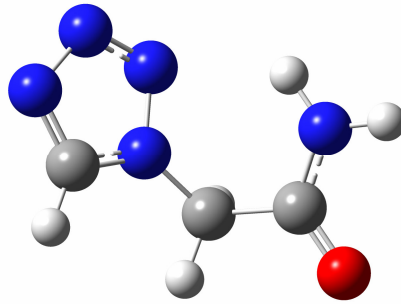
H-koparılması sonucu oluşan karbon merkezli radikal bir başka radikalle birleşerek sefazolin sodyum molekülünden çok daha büyük poliaromatik moleküllere dönüşür. Ancak, bu çalışmanın deneysel bölümünde elde edilen HPLC sonuçları sefazolin sodyum molekülünden

daha büyük ürünlerin oluşmadığını göstermiştir. Bu nedenle, H-koparılması reaksiyonunun olması söz konusu değildir.

Parçalanma reaksiyonu OH radikalinin N12 ye saldırması ile gerçekleşir. Sefazolin sodyum'un nükleofilik merkezinden biri olan N12'de herhangi bir OH katılma reaksiyonunun gerçekleşmesi de söz konusu değildir. Çünkü bu merkezde bu katılmaya uygun bir çifte bağ mevcut değildir. Bu durumda molekülün iki fragmana ayrılması söz konusudur. Büyük fragman (F1) ve küçük fragman (F2) DFT/B3LYP/6-31G\* yöntemi ile optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucu elde edilen geometriler, Şekil 7.18 ve Şekil 7.19 da görülmektedir. Ürünlerin toplam enerjileri F1 için -2010,24388 a.u.; F2 için; -466,26500 a.u. olarak hesaplanmıştır.



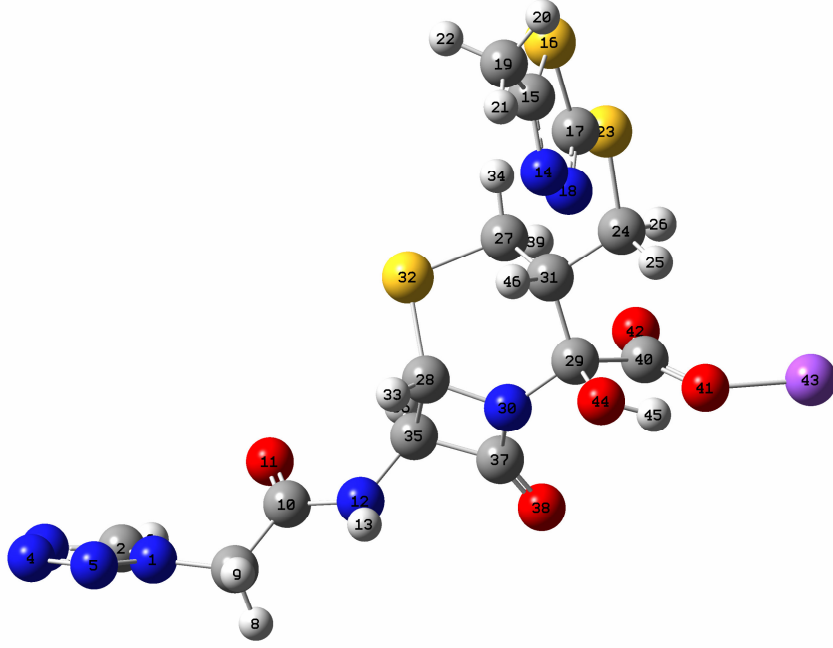
**Şekil 7.18** Sefazolin sodyum büyük fragman F1



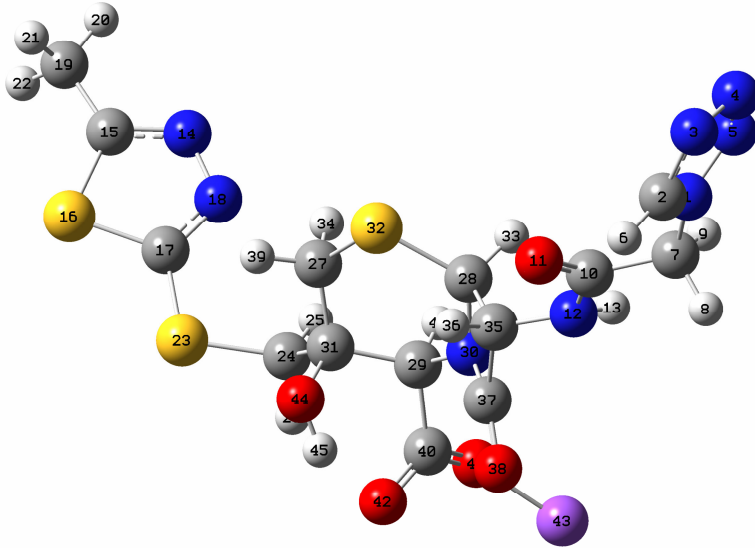
**Şekil 7.19** Sefazolin sodyum küçük fragman F2

Sefazolin sodyum'un fotokatalitik degradasyon reaksiyonunda olası diğer iki reaksiyon yolu OH katılma reaksiyonlarıdır. Bu katılma reaksiyonlarında reaksiyon merkezleri ise C29 (K2) ve C31 (K1)'dir. İki katılma ürününün DFT/B3LYP/6-31G\* yöntemi ile elde edilen optimum

geometrik yapıları Şekil 7.20 ve şekil 7.21 de görülmektedir. Ürünlerin toplam enerjileri ise, K1 için; -2729,416352 a.u. K2 için ise; -2729,11133 a.u. olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.20 Katılma 2 reaksiyon ürünü K2 nin optimum geometrik yapısı



Şekil 7.21 Katılma 1 reaksiyon ürünü K1 in optimum geometrik yapısı

Bu veriler ışığında Sefazolin sodyum'un olası bozunma ürünlerinin enerjileri E farklı yöntemlerle hesaplanmış ve sonuçlar çizelge 7.6 da özetlenmiştir.

Çizelge 7.6 Sefazolin sodyumun olası degradasyon ara ürünlerinin enerjileri

Bileşik	E (a.u.)	
	PM3	DFT
Sefazolin Na	0,073244	-2637,0197
F1	-0,02217	-2010,2439
F2	0,33315	-466,2650
K2	0,615225	-2729,1113
K1	0,44345	-2729,4164

Bu veriler ışığında, en dayanıklı ürün K1'dir bunu K2 ve F1 takip etmektedir, en dayanıksız ürün ise F2 olarak görülmektedir.

Reaktanların toplam enerjilerini bulabilmek için OH radikalının, geometrisi aynı yöntemle optimize edilmiş ve toplam enerjisinin -75,7234548 a.u. olduğu bulunmuştur. Ürünlerin toplam enerjilerinden reaktanların toplam enerjileri çıkarılarak, olası her reaksiyon yolu için, enerji değişimi  $\Delta E$  hesaplanmıştır. Bu değerler çizelge 7.7 de gösterilmiştir.

**Çizelge 7.7** Sefazolin sodyumun fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarındaki enerji değişimi

	$\Delta E$ (a.u.)
Parçalanma	236,2342548
Katılma 1	-16,6732
Katılma 2	-16,3681

Çizelge 7.7 den görüldüğü gibi parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymakta, katılma reaksiyonunda ise enerji açığa çıkmaktadır. Sefazolin sodyum, fotokatalitik degradasyon reaksiyonunda düşük enerjili reaksiyon yolunu tercih edeceğinden dolayı katılma reaksiyonlarının gerçekleşme ihtimali daha yüksektir. Fakat katılma reaksiyonu sonucu meydana gelen ürünler reaksiyonun nihai ürünleri olamaz. HPLC analizleri göstermiştir ki sefazolin sodyum daha küçük bozunma ürünlerine parçalanmıştır. Bu durumda katılma reaksiyonları bir dizi fotokatalitik degradasyon reaksiyon dizisinin ilk basamağıdır. Meydana gelen ürünler daha sonra tekrar reaksiyonlara girerek, daha küçük bozunma ürünlerine dönüşmüşlerdir.

## KAYNAKLAR

Alberty, R.A. ve Silbey, R.J. (1992), Physical Chemistry, 1st Ed., John Wiley and Sons Inc., Canada

Al-Ekabi, H., Serpone, N., (1988), "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO<sub>2</sub> Supported on a Glass Matrix" J. Phys. Chem., 92:5726-5731

Al-Sayyed, G., D'Oliveria, J.C. ve Pichat, P. (1991), "Semiconductor-Sensitized Photodegradation of 4-Chlorophenol in Water", J.Photochem.Photobiol a:Chem., 58:99-114

Atkins, P.W. ve Friedman, R.S.(1997), Molecular Quantum Mechanics, 3rd Ed., Oxford University Press Inc., New York

Bahnemann, D.W., Bockelmann, D., and Goslich, R., (1991) "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions" Solar Energy Materials, 91:564-583

Bahnemann, D., Cunningham, J., Fox, M.A., Pelizzetti, E., Pichat, P. Ve Serpon, N., in: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds), (1994), Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis, Boca Raton, F.L., 261

Bossmann, S.H., Gob, S., Siegenthaler, T.B., Andre, M., Ranjit, K.T., Willner, I., (2001), "An N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium-modified-titanium dioxide Photocatalyst for Water Remediation-observation and Application of Supramolecular Effects In Photocatalytic Degradation of Donor Organic Compounds", Fres. J. Anal. Chem. 371, 621-628

Brezova, V., Ceppan, M., Brandsteterova, E., Breza, M., Lapcik, L., (1991), "Photocatalytic hydroxylation of benzoic acid in aqueous titanium dioxide suspension", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 59 (3), 385-391.

Calza P., Sakkas V.A., Medana C., Baiocchi C., Dimou A., Pelizzetti E., Albanis T., (2006) Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Applied Catalysis B: Environmental. 67, 3-4, 197-207

Castellan, G.W., (1983), Physical Chemistry, 3rd Ed., Addison -Wesley Publishing Company Inc., USA

Cazla P., Medana C., Pazzi M., Baiocchi C., Pelizzetti E., (2004), Photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide. Applied Catalysis B: Environmental, 53, 1, 15, 63-69

Cazla P., Medana C., Pazzi M., Baiocchi C., Pelizzetti E., (2004), The photocatalytic process as a tool to identify metabolic products formed from dopant substances: the case of buspirone. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 35, 1, 1, 9-19

Çınar, Z., (1988), "Kuantum Kimyası", Çağlayan Kitabevi, 2.Baskı, Beyoğlu, İstanbul

- Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., (2001), "Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions", *J.Photochem. Photobiol. A: Chem*, 139:225-232
- Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., (2002), "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Theoretical prediction of the intermediates", *J.Photochem. Photobiol. A: Chem*, 146:189-197
- Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., (2004), "An experimental and theoretical investigation of the photocatalytic degradation of meta-cresol in TiO<sub>2</sub> suspensions: a model for the product distribution, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 139:225-232
- Das, S., Muneer, M., Gopidas, K.R., (1992), *J.Photochem. Photobiol. A.*, 64:231
- Foresman J.B. ve Frish E., (1996); *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc.,USA
- Gaussian 98W (Revision 6.0, Pittsburgh, USA, 1998 )
- Hanna ,M.W. (1981), *Quantum Mechanics in Chemistry*, 3rd Ed., Benjamin/Cummings Pub. Co., Massachusetts
- Hatipoğlu, A., San N., Çınar Z., (2004), "An experimental and theoretical investigation of the photocatalytic degradation of meta-cresol in TiO<sub>2</sub> suspensions: a model for the product distribution", *J.Photochem. Photobiol. A: Chem*, 165: 119-129
- Hsiao C.Y., Lee C.L., Ollis D.F., (1983), "Heterogenous Photocatalysis: Degradation of Dilute Solutions of Dichloromethane, Chloroform and Carbontetra chloride With Illuminated TiO<sub>2</sub>", *Photocatalyst. J Catal.* 82, 418-423
- Kılıç M., Çınar Z., (2008) Hydroxyl radical reactions with 4-chlorophenol as a model for heterogeneous photocatalysis *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 851,1-3, 263-270
- Kılıç M., Koçtürk G., San N., Çınar Z., (2007), "A model for prediction of product distributions for the reactions of phenol derivatives with hydroxyl radicals", *Chemosphere*, 69, 9, 1396-1408
- Kormann, C., Bahnemann, D.W., and Hoffmann, M.R., (1991), "Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions", *Environ. Sci. Technol.*, 25:494
- Levine, I.N., (1988), "Physical Chemistry", McGraw Hill Book Company, Third Ed., Singapore
- Li, X.Z. Li, F.B.,(2001), "Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Towards Visible Photo-oxidation for Water and Waste Water Treatment" , *Environ. Sci. Technol.* 35, 2381-2387

Li, S., Zheng, F., Liu, X., Wu, F., Deng, N., Yang, J., (2005), "Photocatalytic Degradation of p-nitrophenol on Nanometer Size Titanium Dioxide Surface Modified With 5-sulfosalicylic Acid", *Chemosphere* 61, 589-594

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

Jurema, M.W., Shields, G.C., (1973), *J. Comput Chem* 14 (1) 89

Matthews, R.W., (1987), "Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide", *J. Phys. Chem.*, 91:3328-3333

Matthews, R.W., Mcevoy, S.R., (1992), *J.Photochem. Photobiol. A: Chem*, 64:251

Matthews, R.W., Ollis, D.F., Al-Ekabi, H., (1993), "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air:in ", Elsevier Science Publishers, 121-138

Mert, E.H., Yalçın, Y., Kılıç, M., San, N., Çınar, Z., (2008), "Surface Modification of TiO<sub>2</sub> with Ascorbic Acid for Heterogeneous Photocatalysis: Theory and Experiment", *J. Adv. Oxid. Technol.*, 11, 2, 199-207

Miessler L. G., Tarr D. A. (2003), *Inorganic Chemistry* 3<sup>rd</sup> Ed., Prentice Hall Publishing, New Jersey

Mills, A., Le Hunte, S., (1997), *J.Photochem. Photobiol. A*108:1

Ollis D.F., Hsiao C.Y., Budiman L., Lee C.L., (1984), "Heterogenous Photoassisted Catalysis: Conversion of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes", *J.Catal.* 88, 89-96

Ollis, D.F., (1985), "Contaminant Degradation in Water", *Environ. Sci. Technol.*, 19:480

Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N., (1991) *Environ. Sci. Technol.*, 25:1523

Ou Y., Lin J., Zou H., Liao D., (2005), *Journal of molecular photocatalysis A: Chemical* 241 59-64

Peterson M.W., Turner J.A. , Nozik A.J., (1991), "Mechanistic studies of the photocatalytic behavior of TiO<sub>2</sub>. Particles in a photoelectrochemical slurry cell and the relevance to photodetoxification reactions", *J. Phys. Chem.* 95, 221–225.

Pichat, P., (1997), "Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water:By-products, pathways and mechanisms", *Wat.Sci.Tech.*,35:73-78

Povyakel, L., Bobyllova, O., Snoz, S., Bardik, Y., (2008), "Pharmaceutical preparations as environmental pollutants", *Toxicology Letters*, 197

Rajh T., Nedeljkovic J.M., Chen L.X., Poluektov O., Thurnauer M.C., (1999), *J. Phys. Chem.B*, 103,3515-3519

Scholl, F., (1981), "Atlas of Polymer and Plastic Analysis," Volume 3, Carl Hanser Verlag, Munchen and Verlag Chemie. Weinheim, p. 139

Sclafani, A., Palmisano, L., Davi, E., (1991), *J.Photochem. Photobiol. A*, 56:113

Skoog, West, Holler Analytical Chemistry 7<sup>th</sup> edition Saunders College Publishing 1997

Stewart, J.J.P.; (1990a) *Reviews in Computational Chemistry*, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA

Stewart, J.J.P.; (1990a) *Reviews in Computational Chemistry*, Edited by Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA.

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

Suri RPS, Liu J, Hand DW, Crittenden JC, Perram DL, Mullins ME.(1993) "Heterogenous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water", *Water Environ Res*; 65:665-73

Tusnelda E. D., Fritz H. F., (2004), "Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents", *Water Research*, 39, 2-3, 403-411

Tusnelda E. D., Fritz H. F., (2004), "Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO<sub>2</sub> materials—determination of intermediates and reaction pathways", *Water Research*, 38, 955-964

Wei, Y.T., Wan, C., (1992) *J.Photochem. Photobiol. A* , 69:241

Wei, Y.T., Wang, Y.Y., Wan, C., (1990) *J.Photochem. Photobiol. A* , 55:115

Verschueren, K., (1983), "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals" Second Ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York

Xiaobo, C., (2005) "Synthesis and Investigation of Novel Nanomaterials for Improved Photocatalysis" *J.Hazardous Materials* 26, 367-375

Zang, L., Macyk, w., Lange, C., Maiser, W.F., Antonius, C., Meissner, D., Kisch, H., (2000), "Visible-Light Detoxification And Charge Generation By Transition Metal Chloride Modified Titania", *Chem.-Eur.J.* 2, 379-384

Zerner, M.C., (1990) *Reviews in Computational Chemistry*, edited by Lipkowitz, K.B, Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA

Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C., Shen, R., (2002), "Improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by Sn implantation", *Vacuum* 65, 155-159

## ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	07.07.1981	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1995-1998	Ataköy Cumhuriyet Lisesi
Lisans	1998-2005	AİBÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2005-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı
Çalıştığı Kurumlar	2008-	Pharmavision San. Tic. A.Ş.