

İRİDİN ve TÜREVLERİNİN SULU TiO₂ SUSPANSİYONLARINDAKİ
HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Kimyager Yelda YALÇIN

FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan

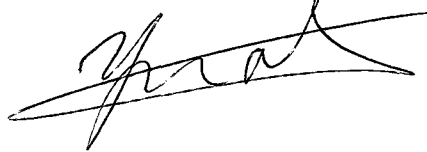
YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Dr. Zekiye ÇINAR



Prof. Dr. Yurdun FIRAT



Prof. Dr. Feridne YILMAZ
KARAMAN



İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER.....	i
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON.....	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Fotokatalitik Sistem.....	4
2.3. Yarı İletken Fotokatalizörler.....	5
2.4. Katıların Elektronik Yapıları.....	6
2.4.1 Serbest Elektron Gazı Teorisi.....	7
2.4.2 Fermi-Dirac Dağılımı.....	8
2.4.3 Band Teorisi.....	9
2.5. Katıların Sınıflandırılması.....	10
2.5.1 İletkenler.....	10
2.5.2 Yalıtkanlar.....	11
2.5.3 Yarı İletkenler.....	11
2.5.3.1 Öz Yarı İletkenler.....	12
2.5.3.2 Safsızlık Yarı İletkenleri.....	12
2.5.3.2.1 n-Tipi Yarı İletkenler.....	13
2.5.3.2.2 p-Tipi Yarı İletkenler.....	14
2.5.3.3 Sıvı Fazdaki Yarı İletkenler.....	14
2.6. Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması.....	15
3. HESAPSAL YÖNTEMLER.....	17
3.1. Elektronik Yapı Yöntemleri.....	17
3.1.1. Giriş.....	17
3.1.1.1. Schrödinger Denklemi.....	18
3.1.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	20
3.1.1.3. Varyasyon Teoremi.....	21

3.1.1.4.	Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu (L.C.A.O.).....	21
3.1.1.5.	Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi.....	23
3.1.1.6.	Hartree-Fock Eşitlikleri.....	24
3.1.1.7.	Toplam Elektronik Enerji.....	25
3.1.1.8.	Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree Fock.....	26
3.1.2.	Yarı-ampirik Yöntemler.....	26
3.1.2.1	Yarı ampirik yöntemlerin kıyaslanması.....	27
3.1.2.2	Oluşum Isıları.....	28
3.1.2.3	Geometrik parametreler.....	29
3.1.2.4	İyonizasyon potansiyelleri.....	30
3.1.2.5	Dipol Momentler.....	30
4.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	32
4.1.	Giriş.....	32
4.2.	Kullanılan Maddeler	32
4.2.1.	Titanyum Dioksit.....	32
4.2.2	Aromatik Organik Bileşikler.....	33
4.3.	Fotoreaktör.....	33
4.4.	Deneyler.....	34
4.5.	Hata Hesaplamaları.....	35
5.	KURAMSAL ÇALIŞMA.....	38
5.1	Giriş.....	38
5.2	Kuramsal Yöntemler.....	39
5.2.1	Moleküler Orbital Hesapları.....	39
5.2.1.1.	Programın Çalışma Esası.....	39
5.2.1.2.	Z-Matrisinin Yazılışı	40
5.2.2.	Geçiş Konumu Teorisi.....	43
5.3.	Hesaplamalar.....	47
5.3.1.	Reaktanlar.....	52
5.3.2.	Geçiş Konumu Kompleksleri.....	52
5.3.4.	Ürünler.....	53
5.4.	Kinetik Hesaplamalar.....	53
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	56
6.1.	Giriş.....	56
6.2.	Işık ve Fotokatalizör Etkisi.....	56
6.3.	Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi.....	57
6.4.	Degradasyon Reaksiyonlarının Kinetiği.....	57
6.5.	Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi.....	58
6.6.	Teorik Çalışma Sonuçları.....	78
6.6.1.	Giriş.....	78
6.6.2.	Reaktanlar.....	78
6.6.3.	Radikaller.....	87
6.6.4.	Geçiş Konumu Kompleksleri.....	109
6.6.5.	Aktivasyon Enerjileri.....	131
6.6.6.	Hız Sabitleri.....	131

6.6.7.	Ürün Dağılımı.....	132
6.7.	Sonuç.....	133
KAYNAKLAR.....		139
EK1	142
ÖZGEÇMİŞ	150



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Bir küresel yarı iletken partikülü.....	5
Şekil 2.2 Bazı yarı iletkenlerin enerji değerleri.....	6
Şekil 2.3 Rutil ve anatazın geometrik yapısı ve atomlar arası uzaklıklar.....	7
Şekil 2.4 Altı hidrojen atomunun oluşturduğu enerji düzeyleri.....	9
Şekil 2.5 Bir kristalin karakteristik enerji bandları.....	10
Şekil 2.6 Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması.....	11
Şekil 2.7 (a) Germanyum kristalinde arsenik ilavesi ile yük oluşumu (b) Arsenik içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri.....	13
Şekil 2.8 (a) Germanyum kristalinde bor ilavesi ile yük oluşumu (b) Bor içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri.....	14
Şekil 4.1 Fotoreaktör Sistemi.....	33
Şekil 5.1 Piridin molekülünün geometrik modeli.....	42
Şekil 5.2 Piridin + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	48
Şekil 5.3 2-HP + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	49
Şekil 5.4 3-HP + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	50
Şekil 5.5 4-HP + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları.....	51
Şekil 6.1 Piridin'in fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi.....	59
Şekil 6.2 2-HP nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi.....	60
Şekil 6.3 3-HP nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi.....	61
Şekil 6.4 4-HP nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi.....	62
Şekil 6.5 Piridin'in optimum fotokatalitik degradasyonu.....	63
Şekil 6.6 2-HP nin optimum fotokatalitik degradasyonu.....	64
Şekil 6.7 3-HP nin optimum fotokatalitik degradasyonu.....	65
Şekil 6.8 4-HP nin optimum fotokatalitik degradasyonu.....	66
Şekil 6.9 Piridin'in fotokatalitik degradasyonu.....	67
Şekil 6.10 2-HP nin fotokatalitik degradasyonu.....	68
Şekil 6.11 3-HP nin fotokatalitik degradasyonu.....	69
Şekil 6.12 4-HP nin fotokatalitik degradasyonu.....	70
Şekil 6.13 Piridin'in başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi.....	72

Şekil 6.14	2-HP nin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi.....	73
Şekil 6.15	3-HP nin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi.....	74
Şekil 6.16	4-HP nin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi.....	75
Şekil 6.17	Piridin molekülünün optimum geometrik yapısı.....	82
Şekil 6.18	2-HP molekülünün optimum geometrik yapısı.....	82
Şekil 6.19	3-HP molekülünün geometrik yapısı.....	85
Şekil 6.20	4-HP molekülünün geometrik yapısı.....	85
Şekil 6.21	2-hidroksiazosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı...91	
Şekil 6.22	3-hidroksiazosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapıları.91	
Şekil 6.23	4-hidroksiazosikloheksadienil (<i>para</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı...92	
Şekil 6.24	2,3-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>1</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı..92	
Şekil 6.25	2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>2</i> -R) radikalinin optimum yapısı.....	97
Şekil 6.26	2,5-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>3</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı ..97	
Şekil 6.27	2,6-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>4</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı...98	
Şekil 6.28	2,3-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>1</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı...98	
Şekil 6.29	2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>2</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.103	
Şekil 6.30	3,5-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>3</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.103	
Şekil 6.31	3,6-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>4</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.104	
Şekil 6.32	2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	104
Şekil 6.33	3,4-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik yapısı.....	107
Şekil 6.34	Piridin + ·OH reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	113
Şekil 6.35	Piridin + ·OH reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	113
Şekil 6.36	Piridin + ·OH reaksiyonunun <i>para</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	114
Şekil 6.37	2-HP + ·OH reaksiyonunun (<i>1</i> katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	117
Şekil 6.38	2-HP + ·OH reaksiyonunun (<i>2</i> katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	117
Şekil 6.39	2-HP + ·OH reaksiyonunun (<i>3</i> katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	120
Şekil 6.40	2-HP + ·OH reaksiyonunun (<i>4</i> katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	120
Şekil 6.41	3-HP + ·OH reaksiyonunun (<i>1</i> katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	123
Şekil 6.42	3-HP + ·OH reaksiyonunun (<i>2</i> katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	123

Şekil 6.43	3-HP + \cdot OH reaksiyonunun (3 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	126
Şekil 6.44	3-HP + \cdot OH reaksiyonunun (4 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	126
Şekil 6.45	4-HP + \cdot OH reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	129
Şekil 6.46	4-HP + \cdot OH reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	129
Şekil 6.47	Piridin + \cdot OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	135
Şekil 6.48	2-HP + \cdot OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	136
Şekil 6.49	3-HP + \cdot OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	137
Şekil 6.50	4-HP + \cdot OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	138



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması.....	16
Çizelge 3.1 ΔH_f değerlerindeki ortalama hatalar.....	28
Çizelge 3.2 Yarı ampirik yöntemlerin ortalama hatalarının karşılaştırılması.....	29
Çizelge 3.3 İyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar.....	30
Çizelge 3.4 Dipol momentlerdeki ortalama hatalar.....	31
Çizelge 4.1 Titanyum Dioksit, Degussa P25 Anatazın Özellikleri.....	32
Çizelge 4.2 Aromatik Organik Bileşiklerin Özellikleri.....	33
Çizelge 5.1 Piridin molekülünün Z-matrisi.....	41
Çizelge 6.1 Fotokatalitik degradasyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	71
Çizelge 6.2 Piridin'in başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	76
Çizelge 6.3 2-HP nin başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	76
Çizelge 6.4 3-HP nin başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	77
Çizelge 6.5 4-HP nin başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	77
Çizelge 6.6 OH Radikalinin optimum geometrik parametreleri.....	79
Çizelge 6.7 Piridin molekülünün optimum özellikleri.....	80
Çizelge 6.8 2-HP molekülünün optimum özellikleri.....	81
Çizelge 6.9 3-HP molekülünün optimum özellikleri.....	83
Çizelge 6.10 4-HP molekülünün optimum özellikleri.....	84
Çizelge 6.11 Piridin için deneysel ve teorik geometrik parametrelerin kıyaslanması.....	86
Çizelge 6.12 2-hidroksiazosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	88
Çizelge 6.13 3-hidroksiazosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	89
Çizelge 6.14 4-hidroksiazosikloheksadienil (<i>para</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	90
Çizelge 6.15 2,3-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>1</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	93
Çizelge 6.16 2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>2</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	94
Çizelge 6.17 2,5-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>3</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	95

Şekil 6.43 3-HP + \cdot OH reaksiyonunun (3 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	126
Şekil 6.44 3-HP + \cdot OH reaksiyonunun (4 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	126
Şekil 6.45 4-HP + \cdot OH reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	129
Şekil 6.46 4-HP + \cdot OH reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	129
Şekil 6.47 Piridin + \cdot OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	135
Şekil 6.48 2-HP + \cdot OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	136
Şekil 6.49 3-HP + \cdot OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	137
Şekil 6.50 4-HP + \cdot OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği.....	138



Çizelge 6.18 2,6- dihidroksiazosikloheksadienil (4 -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri	96
Çizelge 6.19 2,3-dihidroksiazosikloheksadienil (1-R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri	99
Çizelge 6.20 2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (2-R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	100
Çizelge 6.21 3,5-dihidroksiazosikloheksadienil (3-R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	101
Çizelge 6.22 3,6-dihidroksiazosikloheksadienil (4-R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	102
Çizelge 6.23 2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>orto</i> -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	105
Çizelge 6.24 3,4-dihidroksiazosikloheksadienil (<i>meta</i> -R) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri.....	106
Çizelge 6.25 Radikallerin oluşum ısıları (ΔH_f) ve enerji değerleri (E).....	108
Çizelge 6.26 Piridin + \cdot OH reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	110
Çizelge 6.27 Piridin + \cdot OH reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	111
Çizelge 6.28 Piridin + \cdot OH reaksiyonunun <i>para</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	112
Çizelge 6.29 2-HP + \cdot OH reaksiyonunun (1 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	115
Çizelge 6.30 2-HP + \cdot OH reaksiyonunun (2 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	116
Çizelge 6.31 2-HP + \cdot OH reaksiyonunun (3 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	118
Çizelge 6.32 2-HP + \cdot OH reaksiyonunun (4 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	119
Çizelge 6.33 3-HP + \cdot OH reaksiyonunun (1 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	121
Çizelge 6.34 3-HP + \cdot OH reaksiyonunun (2 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	122
Çizelge 6.35 3-HP + \cdot OH reaksiyonunun (3 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	124
Çizelge 6.36 3-HP + \cdot OH reaksiyonunun (4 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri.....	125
Çizelge 6.37 4-HP + \cdot OH reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	127
Çizelge 6.38 4-HP + \cdot OH reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri.....	128
Çizelge 6.39 En olası geçiş kompleksi için göstergeler.....	130
Çizelge 6.40 Piridin türevi + \cdot OH reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri.....	131
Çizelge 6.41 Piridin türevi + \cdot OH reaksiyonlarının 300 K deki hız sabitleri.....	132
Çizelge 6.42 Ürün Dağılımı.....	135

ÖNSÖZ

Bu günlere gelmemde büyük emeği olan, bilgisine ve tecrübesine inandığım, bana olan inancı ve güveni ile bu tez çalışmasında ve hayata karşı beni her zaman şevklendiren, bu şehirde yalnızlığımı hissettirmeyip aile sıcaklığı yaratan ve birlikte çalıştığımız için kendimi şanslı saydığım, saygıdeğer hocam Prof.Dr. Zekiye Çınar'a,

Deneysel çalışmalarında ve karşılaştığım sorunlarda bilgisini paylaşarak her zaman bana güç veren, şefkatli yaklaşımı ile sevgisini ve desteğini benden esirgemeyen sevgili hocam Yrd.Doç.Dr. Nevim San'a,

En kötü anımda bile beni rahatlamayı başaran ve her defasında yalnız olmadığımı bana hatırlatan Yrd.Doç.Dr. Arzu Hatipoğlu'na ,

Genç yaşına rağmen sahip olduğu bilgi ve deneyim ile gece gündüz demeden, her koşulda yardımına koşan, bu tezin varolmasında büyük emeği olan ve teorik kimyanın gelecekteki parlayan yıldızı olarak gördüğüm sevgili arkadaşım Araş.Gör. Murat Kılıç'a,

Daima yanımda olarak beni aileden biri gibi görüp, bana evlerinin kapılarını açan canım arkadaşlarım Araş.Gör. Hale Berber ve Araş.Gör. Dolunay Şakar'a,

Beni bugünlere getiren, maddi-manevi desteğini esirgemeyen, farklı şehirlerde olsak bile kalplerimizin birlikte attığı ve bana güven duygusunu aşılaman, sevgilerini yanımda hissettiğim, her şeyden önemlisi ailem olduğu için, sevgili aileme,

Sonsuz Teşekkürlerimi Sunarım.

ÖZET

Piridin endüstriyel açıdan yaygın olarak kullanılmakta olan bir çözücüdür. Ayrıca, türevleri pek çok pestisidin yapısında bulunur. Canlı organizmaların zararlı etkileri, sulara kötü bir koku vermeleri, dayanıklı oluşları ve çözünürlükleri nedeni ile, piridin ve türevleri önemli bir su kirletici grubunu oluşturmaktadır. Bu maddeleri sulardan uzaklaştırmak için kullanılmakta olan pek çok yöntem bulunmakla birlikte, her yöntemin kendine göre bir sakıncası vardır. Bu nedenle, yarı-iletkenlerin ucuz oluşları ve aromatik maddeleri zararsız maddelere dönüştürebildiği için, heterojen fotokataliz diğer yöntemlere kıyasla daha etkin bir yöntem olarak dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada, piridin ve hidroksi türevlerinin TiO_2 beraberinde fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun kinetiği deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Fotokatalizör ve kirletici maddelerin konsantrasyonlarının degradasyon hızına etkisi belirlenmiştir. Sonuçlar görünür-birinci mertebeden bir kinetik modelle açıklanmış, reaksiyon hızının başlangıç konsantrasyonu ile ters orantılı olduğu saptanmıştır.

Piridin'in degradasyon reaksiyonunda oluşan birincil ve ikincil ara ürünlerin belirlenebilmesi amacı ile, reaktan, ürün radikaller ve geçiş konumu komplekslerinin geometrik optimizasyonları yarı-ampirik PM3 yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Moleküler orbital hesaplamaları SCF-RHF veya UHF yöntemi ile yapılmıştır. Kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak, olası tüm reaksiyon yollarının hız sabitleri Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile hesaplanmıştır. Her reaksiyon yolu için dallanma oranı ve ürün dağılımı bulunmuş, piridin'in fotokatalitik degradasyonunda meydana gelen ara ürünün daha sonra 2,3- ve 2,5- dihidroksipiridine dönüşen 2-hidroksipiridin olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Piridin, hidroksipiridin, fotokatalitik degradasyon, PM3, hidroksil radikal

ABSTRACT

Pyridine is a widely used industrial solvent. In addition, its substituted derivatives are present in a great number of pesticides. Due to their harmful effects to living organisms, unpleasant smell, stability and solubility in water, pyridine and its derivatives constitute an important class of water contaminants. There are many conventional methods to destroy such compounds, but each method has its shortcomings. Thus, heterogeneous photocatalysis which is an advanced oxidation process seems to be more effective than the conventional methods, because semiconductors are inexpensive and capable of mineralizing aromatic compounds.

In this study, the kinetics of the photocatalytic degradation of pyridine and its hydroxy derivatives in the presence of TiO_2 have been investigated experimentally and theoretically. The effects of the catalyst loading and the initial concentration of the pollutants on the degradation rate have been examined. A pseudo-first order kinetic model has been used to describe the results. It has been found out that the rate constant is inversely proportional to the initial concentration.

With the intention of predicting the primary and the secondary intermediates forming in the degradation reaction of pyridine, geometry optimizations of the reactants, the product radicals and the transition state complexes have been performed with the semiempirical PM3 method. The molecular orbital calculations have been carried out by an SCF method using RHF or UHF formalisms. Based on the results of the quantum mechanical calculations, the rate constants of all the possible reaction paths have been calculated by means of the Transition State theory. Branching ratio and product distribution for each of the reaction paths have been calculated and the most probable intermediate forming in the photocatalytic degradation of pyridine has been determined to be 2-hydroxypyridine which then forms 2,3- and 2,5-dihydroxypyridine.

Keywords: Pyridine, hydroxypyridine, photocatalytic degradation, PM3, hydroxyl radicals

1. GİRİŞ

Organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar (Verschueren, 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 CO₂, H₂O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar (Matthews, 1993). Heterojen Fotokatalitik Degradasyon da bu doğal olaya dayanılarak geliştirilmeye başlanmıştır. Kullanılacak yarı iletken olarak TiO₂ in anataz formu en uygun fotokatalizör olarak saptanmıştır (Ollis vd., 1991; Bahnemann vd., 1991).

Günümüze dek incelenmiş bulunan fotokatalitik degradasyon reaksiyonları değişik fotoreaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaktörlerin bazılarında fotokatalizör olarak kullanılan TiO₂ ince bir film şeklinde kullanılarak hareketsiz faz haline getirilmiştir (Al-Ekabi, Serpone, 1988; Matthews, 1987). Bazılarında ise, sisteme partikül halinde ilave edilerek suspansiyonlarda çalışılmıştır (D'Oliveira vd., 1991; Matthews vd., 1992; Das vd., 1992; Wei vd., 1992). Sonuçta fazlar arası alan daha büyük olduğundan suspansiyonlarda yapılan denemelerden daha iyi sonuçlar alınmıştır. Son yıllarda; fotokatalitik degradasyona ilişkin yapılmış olan çalışmalar yöntemin sulardan eser miktardaki organik maddelerin uzaklaştırılması için uygulanabilir bir yöntem olduğunu göstermektedir (Çınar vd., 2002; Çınar vd., 2001)

Pek çok değişik organik madde ile çalışılmasına karşın, fotokatalitik degradasyon araştırmaları büyük ölçüde aromatik maddelerin degradasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Fenol ve türevleri dayanıklılıkları ve sudaki çözünürlükleri nedeniyle üzerinde en çok çalışılmış olan maddelerdir (D'Oliveira vd., 1991; Matthews vd., 1992; Das vd., 1992; Wei vd., 1992; Wei vd., 1990). Bu maddeleri sulardan uzaklaştırmak için kullanılmakta olan pek çok yöntem bulunmakla birlikte her yöntemin kendine göre bir zorluğu bulunmaktadır. Kimyasal oksidasyon oldukça pahalı bir yöntemdir ve aynı zamanda sulara başka zehirli kirleticilerin

ilave edilmesine neden olur. Ozonlama ise çok büyük enerji gerektiren bir yöntemdir. Biyodegradasyon ancak çok az miktarda kirleticinin bulunduğu küçük hacimli sulara uygulanabilmektedir. Bu nedenle heterojen fotokataliz yarı iletkenlerin çok ucuz ve aromatik maddeleri parçalayacak kapasitede oluşları nedeni ile kullanılmakta olan diğer yöntemlerden daha üstündür.

Fenol ve türevleri üzerinde yapılmış olan tüm çalışmalar maddelerin aromatik halkanın hidroksillenmesi ile tamamen CO₂ ve H₂O ya döndüğünü göstermektedir (Matthews vd., 1992; Wei vd., 1992; Wei vd., 1990; Sclafani vd., 1991). Halojenlenmiş fenollerde üzerinde çok çalışılmış olan aromatik bileşiklerdendir. Genellikle degradasyon kinetiği birinci mertebeden bir kinetik model ile açıklanmıştır. Pichat ve arkadaşları bir seri klorofenolün degradasyonunu incelemişler ve ara ürünleri UV spektrumları ve kütle spektrumları ile belirlemişlerdir (D'Oliveira vd., 1993). Tüm ara ürünlerin fenolik gruba orto/para pozisyonuna OH grubunun takılmasıyla oluştuklarını bulmuşlardır. 2- ve 3-klorofenolün fotodegradasyonunda para-hidroksillenmenin en olası reaksiyon yolu olduğu bulunmuştur (D'Oliveira vd., 1990). Stafford ve arkadaşları 4-klorofenolün fotokatalitik degradasyonuna TiO₂ ve ışık etkisini incelemiş ve birincil ara ürün olarak 4-klorokatekolün meydana geldiğini saptamışlardır (Stafford vd., 1997).

Azot içeren aromatik bileşikler sadece neden oldukları sağlık problemleri açısından değil fakat aynı zamanda katalizör aktivitesini bozduklarından dolayı araştırmacıların büyük ilgisini çeken maddelerdir. Ancak bu tür maddelerin degradasyon kinetiğine ve reaksiyon ürünlerine ilişkin literatürde çok kısıtlı bilgi bulunmaktadır (Dieckmann vd., 1996; Chen vd., 1998; Çınar vd., 2002; Çınar vd., 2001). Piridin endüstride çözücü olarak yaygın kullanılmakta olan bir maddedir. Canlılara özellikle insandaki karaciğer, böbrek, sinir sistemi ve gözler gibi en önemli organlara zarar verdiği için sulardan kesinlikle uzaklaştırılması gereken bir maddedir. Ayrıca ortalama 0.82 mg.L⁻¹ konsantrasyonunda sulara kötü bir koku vermektedir (Zhao vd., 2004). Pestisitlerin ana çekirdeğini oluşturmakta olan piridin heterojen fotokatalitik degradasyonu büyük önem taşımaktadır. Pichat ve arkadaşları piridin fotokatalitik degradasyonu sonucu birden fazla ara ürünün oluştuğunu ve reaksiyonun birden fazla reaksiyon yoluna sahip olduğunu bulmuşlardır (Pichat, 1997). Zhao ve arkadaşları ise piridin fotokatalitik degradasyonunu hızlandırmak için reaksiyon ortamına H₂O₂ eklemişler ve pH'ın reaksiyon hızı üzerindeki etkisini belirlemişlerdir (Zhao vd., 2004).

Bu çalışmada, süreksiz tip bir fotoreaktörde kirletici olarak seçilen piridin ve piridin birincil

fotokatalitik degradasyon ürünleri olan 2-, 3- ve 4-hidroksipiridin'in TiO_2 beraberinde fotokatalitik degradasyon reaksiyonları deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Denemelerde degradasyon hızları ölçülmüş, fotokatalizör ve kirletici konsantrasyonunun maddenin başlangıç degradasyon hızına etkisi belirlenmiştir. Çalışmanın teorik bölümünde ise, reaksiyonların ürün dağılımını belirleyebilmek için olası tüm reaksiyon yollarındaki reaktan, radikal ve geçiş konumu komplekslerinin geometrileri optimize edilmiş, kuantum mekaniksel yöntemlerle özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarına dayanarak her reaksiyon yolu için Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile reaksiyon hızları bulunmuş ve incelenen her maddenin fotokatalitik degradasyonu için ürün dağılımı belirlenmiştir.



2. HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON

2.1 Giriş

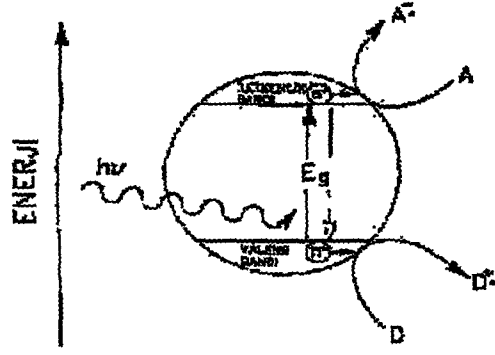
“Heterojen Fotokatalitik Degradasyon”, 1976 yılında su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak için öne sürülen bir yöntemdir (Ollis, 1985). Bu yöntemin esası; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığının ve yarı iletkenlerin bir arada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

Fotokatalitik degradasyon yarı-iletkenler ve 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 CO₂, H₂O ve diğer bazı moleküller ürünlerin oluşmasını sağlar (Matthews, 1993).

Güntümüze dek incelenmiş bulunan fotokatalitik degradasyon reaksiyonları değişik fotoreaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaktörlerin bazılarında fotokatalizör olarak kullanılan TiO₂ ince bir film şeklinde kullanılarak hareketsiz faz haline getirilmiştir (Al-Ekabi, Serpone, 1988; Matthews, 1987). Bazılarında ise, sisteme partikül halinde ilave edilerek suspansiyonlarda çalışılmıştır. Sonuçta fazlar arası alan daha büyük olduğundan suspansiyonlarda yapılan denemelerden daha iyi sonuçlar alınmıştır.

2.2 Fotokatalitik Sistem

Fotokatalitik bir sistem; sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken partiküllerden ve bu suspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Şekil 2.1 de küresel bir yarı iletken partikül gösterilmiştir. Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandı, VB'na ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandı, CB'na sahiptir. Kullanılan ışığın $h\nu$ enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, E_g 'den daha büyük olduğunda partikül içinde elektron/boşluk, e^-_{CB}/h^+_{VB} , çiftleri oluşur.

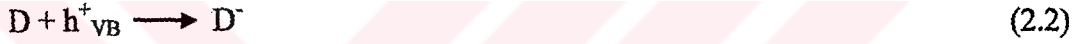


Şekil 2.1 Bir küresel yarı iletken partikülü

Uygun redoks çiftlerinin olduğu durumlarda bu yük taşıyıcılar redüksiyonları;



veya oksidasyonları;



gerçekleştirilebilir.

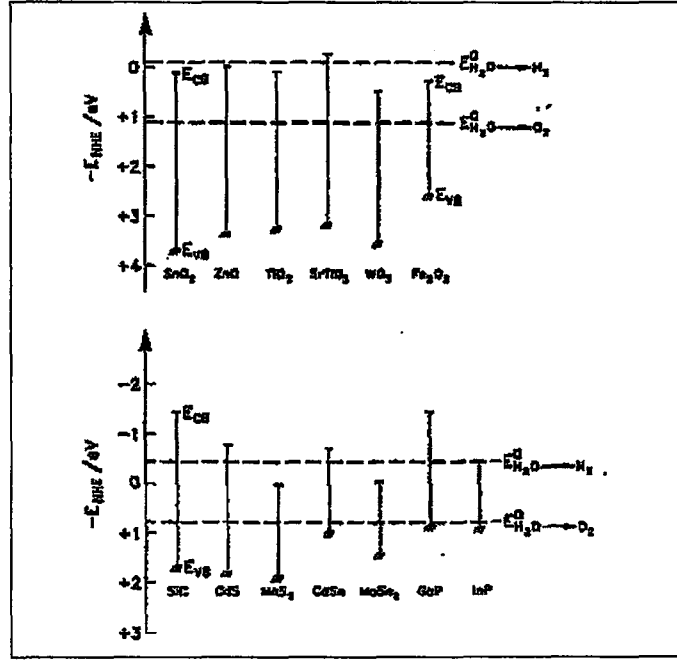
Organik bileşiklerin oksitlenmeleri, genellikle suspansiyonda yarı iletken partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar sonucunda oluşan hidroksil, $\cdot\text{OH}$, radikalleri ile açıklanabilmektedir. Bu radikaller, çok reaktif ve seçici olmayan oksitleyici maddelerdir. Bu nedenle organik bileşiklerin tamamını oksitleyerek basit ve zararsız moleküllere dönüştürürler (Stafford vd., 1997). Degradasyon reaksiyonları için sistemde oksijenin de bulunması gereklidir.

2.3 Yarı İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken olarak genellikle metal oksit fotokatalizörler kullanılır. Şekil 2.2 de görüldüğü gibi metal oksit yarı iletkenler diğer yarı iletkenlere kıyasla daha pozitif valens bandı potansiyellerine sahiptir.

Yarı iletken metal oksitlerin h^+_{VB} 'nin tamamıyla pozitif oksidasyon potansiyeline sahip oluşu ve bütün kimyasal maddeleri oksitleyici bir özellikleri vardır. Suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucunda $\cdot\text{OH}$ radikalleri meydana gelir.





Şekil 2.2 Bazı yarı iletkenlerin enerji değerleri (Bahnmann vd., 1991)

Bu reaksiyonlar da yarı iletken suspansiyonlarda aydınlatıldıkları zaman enerji açısından gerçekleşebilmektedir. Ara ürün olarak $\cdot\text{OH}$ radikalının meydana geldiği gözlenmiştir. Ancak bu radikalın çok kısa ömürlü oluşu ve radikalın reaktifliğinin çok yüksek olması nedeniyle metal oksit yarı iletkenin suspansiyonlarında $\cdot\text{OH}$ radikalının meydana gelişi ile ilgili deneysel bulgu bulunmamaktadır.

Bu yöntem, Fotokatalitik Degradasyon Yöntemi için en uygun fotokatalizör TiO_2 'dir. Titanyum dioksitin uygun olmasının değişik nedenleri vardır. Bunlardan en önemlisi; TiO_2 'in zehirsiz oluşu ve suda çözünmeyişidir (Lu, vd., 1995). TiO_2 'li ortamlarda çok kuvvetli oksitleyici tanecikler oluşur. Oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek için pahalı kimyasal maddelerin kullanımına gerek yoktur. Güneş ışığının UV bileşeni bu reaksiyonları başlatabilir ve hava oksijeni oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için yeterlidir. Yöntemin olumsuz yanı suda çözünmeyen bir fotokatalizörün kullanılmasıdır. İşlem sonunda yarı iletkeni sudan ayırmak ve daha sonra sisteme yeniden göndermek gerekir.

2.4 Katıların Elektronik Yapıları

Kuantum mekaniği prensiplerine göre bir atomda elektronların bulunabileceği belirli enerji düzeyleri vardır. Bir kristali oluşturmak üzere aynı cins pekçok sayıda atom biraraya geldiğinde ise, elektronik açıdan birbirlerine etki ederek katı maddenin elektronik enerji düzeylerinin atomdakinden farklı olmasına neden olurlar.

Serbest Elektron Gazı Teorisi'nin bu çelişkili yanı istatistiksel termodinamik prensipleri ile açıklanmıştır. Problemin ilk çözümü Sommerfeld tarafından yapılmıştır (Moore, 1983).

2.4.2 Fermi-Dirac Dağılımı

Sommerfeld'in katıların elektronik yapılarına ilişkin geliştirmiş olduğu modelde; metal kristali, kuantum mekaniğinin basit sistemlerinden olan, üç boyutlu kutu metal içinde hareket etmekte olan elektron ise, kutu içinde hareket eden serbest taneciğe benzetilmiştir (Laidler Meiser, 1982). Üç boyutu da birbirine eşit olan küb şeklindeki kutudaki taneciğin Schrodinger denkleminin çözümüne göre enerjisi;

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8ma^2} \quad (2.4)$$

dır (Levine, 1988). Bu eşitlikte: n_x , n_y ve n_z kuantum sayılarını; h Planck sabitini; m elektronun kütesini; a kutunun boyutunu göstermektedir.

Serbest Elektron Gazı Teorisi'nde. elektronlar arası etkileşim, elektronun spin hareketi ve Pauli Prensibi henüz bilinmediği için teoride yer almamıştı bu durumda; metal kristalindeki elektron düzeni, N tane elektronun Eşitlik (2.4) ile gösterilen enerji düzeylerine Boltzmann Dağılımına göre yerleşiminden ibarettir. Bu dağılım;

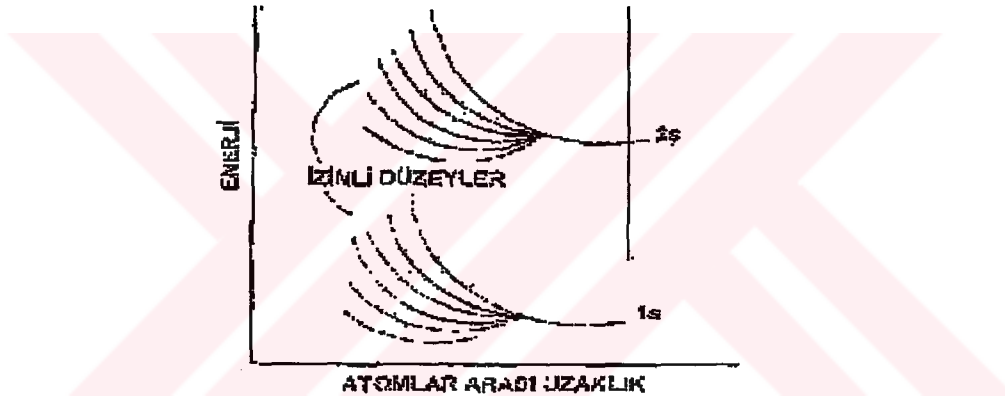
$$N_i = g_i \cdot N_0 \cdot e^{-E_i/k.T} \quad (2.5)$$

ile gösterilir. Bu eşitlikte; N_i enerjisi E_i 'ye eşit olan enerji düzeyinde bulunan elektronların sayısını, g_i 'de bu enerji seviyesinin dejenerasyon sayısını göstermektedir. Eşitlik (2.5) e göre; $0 < K$ de $i > 0$ iken $N_i = 0$ olur ve metalde bulunan tüm elektronlar $E_0 = 0$ olan en düşük enerji seviyesinde yer alırlar. Gerçekte ise, elektronların bir spin hareketleri vardır. Spin kuantum sayıları $+1/2$ veya $-1/2$ değerlerini alabilir. Pauli Eksklüzyon Prensibine göre, bir elektron düzeyinde en fazla $2g_i$ tane elektron bulunabilir. Bu nedenle; $0 < K$ sıcaklıkta dahi dolu olan enerji düzeylerinin geniş bir dağılımı olması gerekir. Gerçekten, metal kristalinde maksimum enerji düzeyine erişilinceye kadar enerjisi daha düşük olan düzeyler, ikişer elektron ile doludur. Bu maksimum enerji düzeyine Fermi Enerjisi denir ve E_F ile sembollenir. Fermi enerjisinin Boltzmann sabitine oranı, E_F/k , ise Fermi Temperaturüdür.

2.4.3 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 Band" larından 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 2.4 altı hidrojen atomunun biraraya 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 ikiye ikiye yerleşirler.

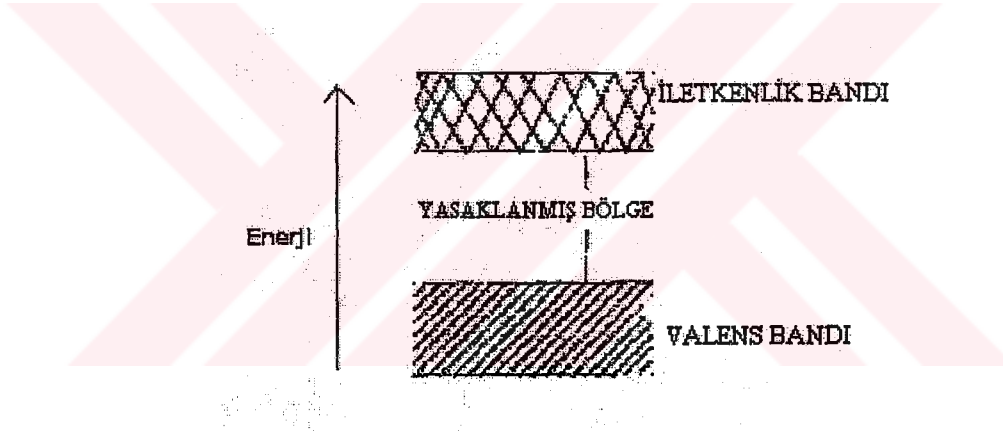


Şekil 2.4 Altı hidrojen atomunun oluşturduğu enerji düzeyleri (Alberty, Silbey, 1992)

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 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 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 2.5 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 "İletkenlik Bandı" denir. Bu banddaki elektronlar, katı içinde sürekli olarak serbestçe hareket edebilirler.



Şekil 2.5 Bir kristalin karakteristik enerji bandları (Alberty, Silbey, 1992)

2.5 Katıların Sınıflandırılması

Elektronik yapılarına göre; katılar üç ayrı gruba ayrılırlar. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenler arasındaki farklılıklar, karakteristik enerji bandları ve valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları ile açıklanabilir.

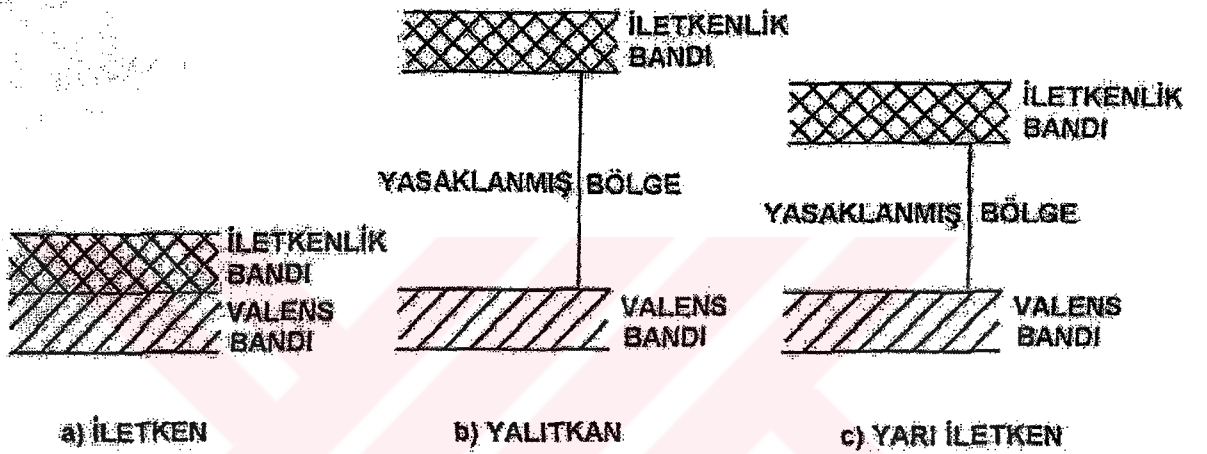
2.5.1 İletkenler

İletkenlerde, valens bandı elektron tarafından tamamiyle doldürülmüştür. Mutlak sıfır noktasında iletkenlik bandı ise tamamen boştur. Şekil 2.6(a) da görüldüğü gibi iletkenlerde bu iki band arasında bir enerji boşluğu yer almaz. Mutlak sıfır noktasından daha yüksek

sıcaklıklarda, valens bandındaki elektronlar termal enerji kazanarak iletkenlik bandının alt seviyelerindeki boş olan enerji düzeylerine geçerler. Bu elektronlar iletkenlik bandında serbestçe hareket ederek katıya, elektriksel iletkenlik özelliği kazandırır.

2.5.2 Yalıtkanlar

Bir yalıtkanın elektronik yapısı Şekil 2.6(b) de gösterilmiştir. Yalıtkan olan bu madde de valens bandı elektronlar ile doludur. İletkenlik bandı boş olmakla birlikte iki band arasındaki enerji farkı, E_g , kT ' den çok daha büyüktür. Bu nedenle; valens bandındaki elektronlar iletkenlik bandına



Şekil 2.6 Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması

geçmeye yetecek kadar enerji kazanamazlar. Sonuç olarak yalıtkanlar, yük taşıyıcılar olmadığından iletkenlik özelliği göstermezler.

2.5.3 Yarı İletkenler

Yarı iletkenler, iletkenlikleri fiziksel koşullardaki küçük değişimlerle, büyük değişimler gösteren, ancak normal koşullardaki elektriksel iletkenlikleri zayıf olan kovalent katılardır (Alberty, Silbey, 1992). Farklı katı maddelerin elektronik özelliklerine ilişkin karşılaştırmalı çalışmaların temeli 19.y.y'a dayanmaktadır. Bir elektriksel devre elemanı içerisinde iki farklı yönde elektriğin geçişi sırasında, elektriksel direncin belirgin şekilde farklı oluşu 1874 yılında keşfedilmiştir. Fotoiletkenlik ilk olarak 1873 yılında Selenyumda gözlenmiştir. Tüm bunlarla birlikte; yarı iletkenler üzerindeki deneysel araştırmaların 1940' ların ortalarında başladığı bir gerçektir. 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 mertebesinde olursa

bazı elektronların üst düzeye geçme olasılıkları vardır. Yani kT enerjisi verilirse bazı elektronlar, valens bandından iletkenlik bandına geçebilir. Sıcaklık arttıkça; iletkenlik elektronlarının sayısı artar. Bu da iletkenliğin artmasına ve direncin azalmasına neden olur. Normal metallerde ise sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. 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. Yarı iletkenler genel olarak : Öz Yarı İletkenler ve Safsızlık Yarı İletkenleri olmak üzere ikiye ayrılırlar.

2.5.3.1 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, kolaylıkla iletkenlik bandına geçerler ve maddenin iletken olmasına neden olurlar. Bu elektronlar, terkettikleri valens bandında boşluklar, h^+ bırakırlar. Sonuç olarak, yarı iletkende yük taşıyıcı elektron/boşluk, h^+/e^- çiftleri oluşmuş olur. İki yük taşıyıcının da maddenin iletkenliğine katkısı vardır. Sıcaklık arttıkça yarı iletkenin, elektriksel iletkenliği daha fazla sayıda elektronun iletkenlik bandına geçmesi nedeniyle artar. İletkenlerde ise bunun tam tersi olarak, sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik azalır. Yüksek sıcaklıklarda pozitif iyonların termal titreşimlerinin artması nedeniyle, elektronlar normal hareketinden büyük bir sapma gösterirler.

Yarı iletkenler, foto iletkenlik özelliği de gösterirler. Bir yarı iletkene ışık gönderildiğinde; gönderilen ışığın dalga boyu valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkına eşit veya büyük olduğu zaman; termal uyarılmada olduğu gibi elektronlar valens bandından iletkenlik bandına geçerler.

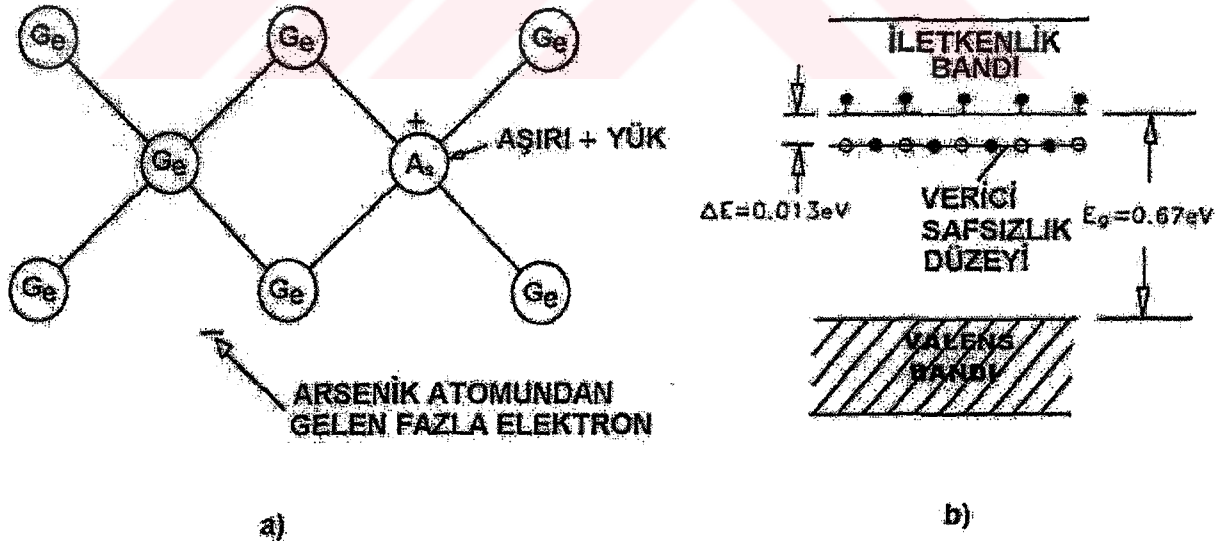
2.5.3.2 Safsızlık Yarı İletkenleri

Bir grupta yer alan yarı iletkenlerin valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkı öz yarı iletkenlerden biraz daha büyüktür. Bu maddelere, az miktarda başka maddeler ilave edilerek, yasaklanmış bölgede yeni enerji düzeyleri meydana getirilebilir. Safsızlık yarı iletkenlerinde yük taşıyıcılar, elektronlar veya boşluklardır. Yük taşıyıcının cinsine bağlı olarak safsızlık yarı iletkenleri iki ayrı gruba ayrılırlar.

2.5.3.2.1 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; germanyuma, arsenik ilave edilirse, Şekil 2.7 (a) da olduğu gibi kristal yapıdaki germanyum atomlarının bazılarının yerine arsenik atomları geçer. Arsenik atomunun en dış yörüngesinde beş, germanyumun ise dört elektronu bulunmaktadır. Arsenikten gelen fazla elektron germanyumun dolu olan valens bandına giremez.

Beşinci elektron arsenike çok zayıf bağlı olduğu için kolaylıkla iletkenlik bandına geçebilir. Bu şekilde germanyuma arsenik ilavesi ile katının elektronik yapısında, iletkenlik bandının biraz altında, Şekil 2.7 (b) de görüldüğü gibi yeni bir safsızlık düzeyi meydana gelir. Elektron verdiği için Arsenik "verici bir safsızlık" tır. Safsızlık düzeyi ile germanyumun boş olan iletkenlik bandı aralığı termal enerji büyüklüğündedir. Bu nedenle; elektronlar normal sıcaklıklarda serbestçe hareket edebilecekleri iletkenlik bandına geçebilirler. Sıcaklık arttıkça daha fazla sayıda elektron iletkenlik bandına çıkar ve katının iletkenliği de artar. Çok daha fazla sayıda arsenik atomu germanyum kristaline ilave edilecek olursa; safsızlık düzeyi bir band haline gelir ve germanyumun iletkenlik bandı ile çakışır. Bu durumda madde metalik karakter gösterir. Yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlar olduğu için bunlara n-tipi yarı iletkenler denir.



Şekil 2.7 (a) Germanyum kristalinde arsenik ilavesi ile yük oluşumu (b) Arsenik içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri

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

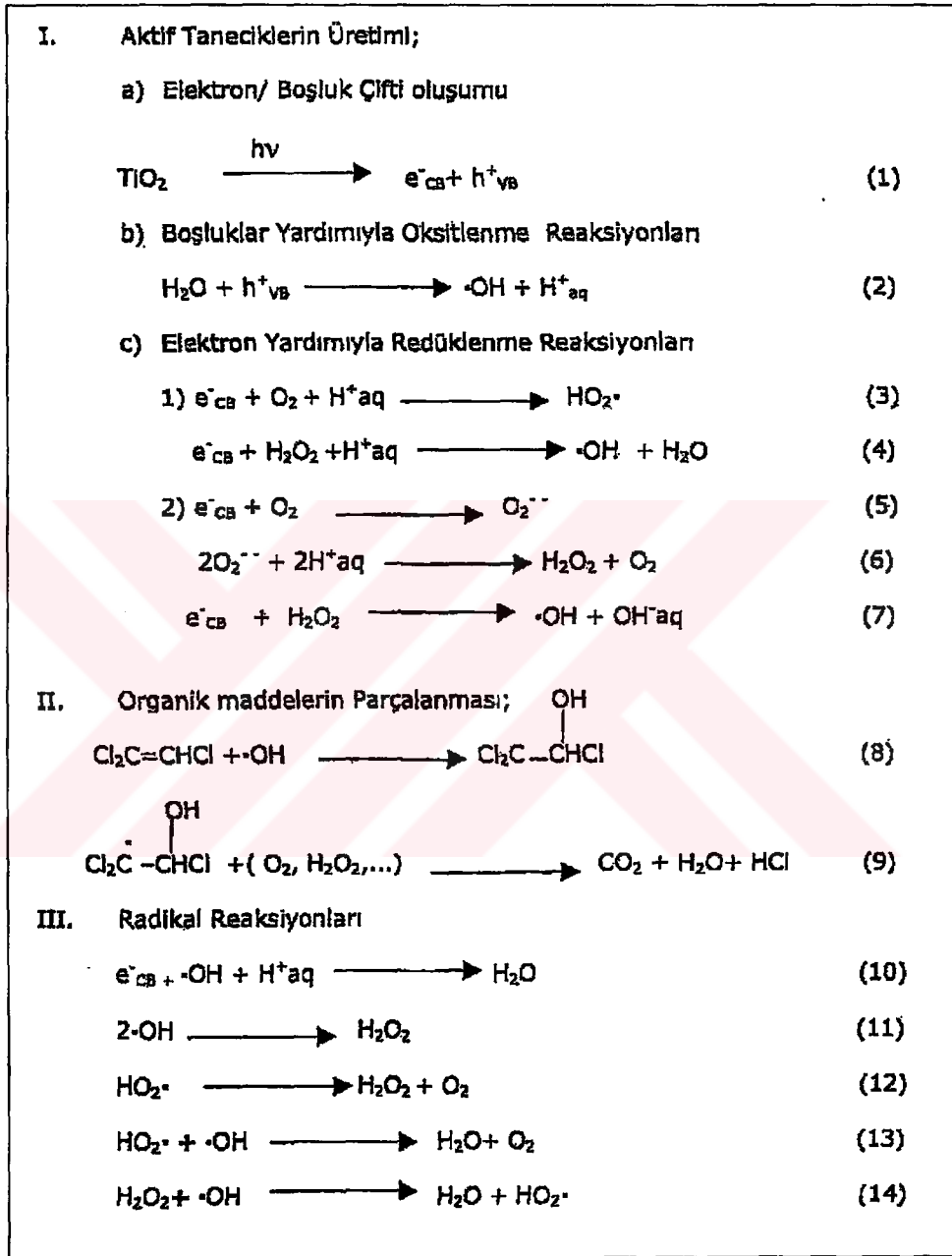
2.6 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

Fotokatalitik degradasyon işlemlerinde, gerek yarı iletken yüzeyinde ve gerekse çözeltilerde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. Bu reaksiyonlar üç gruba ayrılabilir. Birinci grup aktif taneciklerin olduğu reaksiyonlardan meydana gelir. İkinci grup organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları, üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını içermektedir (Sclafani vd., 1991; Al-Sayyed vd., 1991; Kormann vd., 1991).

Çizelge 2.1 den görüldüğü gibi birinci aşamada gerçekleşen reaksiyonlar yarı iletken yüzeyinde ışık etkisi ile meydana gelmiş olan elektron ve boşlukları aktif taneciklere dönüştürme reaksiyonlarını içermektedir. Birincil aşaması; yarı iletken partikülü yüzeyinde e^-/h^+ çiftleri oluşturmak üzere bir foton absorpsiyonudur. İletkenlik bandındaki elektronlar, H^+ , O_2 veya H_2O_2 ile reaksiyona girer (Kormann vd., 1988).

İkinci grupta yer alan reaksiyonlar organik bileşiğin esas olarak CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. Organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek bir aktif hidroksil radikali oluşturur. Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, yöntem açısından oluşması istenmeyen reaksiyonlardır. Bu aşamadaki reaksiyonlar, fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan $\cdot OH$ radikalleri harcanarak sistemdeki konsantrasyonları azalır (Peterson vd., 1991).

Çizelge 2.1-Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması



3. HESAPSAL YÖNTEMLER

3.1 Elektronik Yapı Yöntemleri

3.1.1 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.

Elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlardan birçok integraller oluşur. Seküler determinantları 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 çözerek dalga fonksiyonlarını belirler (Kılıç, 2004).

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:

Önce sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur. Daha sonra; dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur. Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için;

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

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır. Bu eşitlikte;

H : Hamilton Operatörü

ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

ψ^* : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksi

dir (Levine, 1983).

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

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

Daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için yarı ampirik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin dayanıklı bir molekülün en düşük enerjisi bu molekülün temel konumundaki yapısına karşılık gelir ve bu şekilde moleküldeki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmış olur. Ayrıca bir reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin geometrik yapıları ve enerjileri de aynı yöntemlerle bulunabilir.

3.1.1.1 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 bir özdeğer eşitliği olarak;

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

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi; ψ , 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;

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

şeklini alır (Lowe, 1993). Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için, μ ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (3.3)'deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasında itme enerjisi;

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

dir. Bu eşitlikte;

V_m : Çekirdek - çekirdek itme enerjisini,

Z : Çekirdeklerin atom numarasını,

r : Çekirdekler arası uzaklığı

göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı N'dir. μ, γ altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

3.1.1.2 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;

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (3.5)$$

yazılabilir. Burada Ψ_N , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve Ψ_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 Ψ_e kullanılabilir. Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerji;

$$E = \int \Psi^* H \Psi \cdot dt \quad (3.6)$$

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

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

3.1.1.3 Varyasyon Teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar. Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı, Eşitlik (3.6)'da ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise (3.7) eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

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

Burada,

Φ : 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)

3.1.1.4 Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

LCAO "Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu" yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılacak 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 orbitallerde buldukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir (Levine, 1983).

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

Bu eşitlikte;

ψ =Moleküler dalga fonksiyonu

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

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

Bu eşitlikte gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için C_1, C_2, \dots, C_n katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün temel haldeki enerjisi minimum değerindedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonunun katsayıları enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenir. Bunun için de önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger denklemi (3.8) eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı ψ ile çarpılır, $-\infty, +\infty$ arasında integral alınır ve enerji, E çözülür ise;

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.9)$$

olduğu bulunur. Moleküler orbital dalga fonksiyonu ψ 'nin (3.9) eşitliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu denklemleri sağlayan E değeri, katsayı determinantı sıfıra eşitlenerek bulunur.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & \dots & H_{3n} - ES_{3n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.10)$$

Eşitlik (3.10) ile gösterilen determinanta molekülün "Seküler determinantı" denir. Burada

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (3.11)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (3.12)$$

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

3.1.1.5 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.

3.1.1.6 Hartree-Fock Eşitlikleri

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

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (3.13)$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (3.14)$$

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

$$F(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\mu} (Z_{\mu} / r_{\mu 1}) + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (3.15)$$

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

$$J_j = \int \Phi^*(2)(1/r_{12})\Phi_j(2)d\tau(2) \quad (3.16)$$

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

$$K_j \Phi_i(1) = \int \Phi_j^*(2)(1/r_{12})\Phi_i(2)d\tau(2)\Phi_j(1) \quad (3.17)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik (3.17) den de görüldüğü gibi Φ moleküler orbitalleri Fock operatörünün öz fonksiyonlarıdır ve gerçekte Fock operatörü Hamilton operatöründen başka bir şey değildir. Ancak Fock operatörü, F, ile Hamilton operatörü, H, arasında çok önemli bir farklılık bulunmaktadır. Fock operatörünün kendisi Φ moleküler orbitalinin bir fonksiyonudur. "F" in yazılabilmesi için J_i ve K_i operatörlerinin bilinmesi gerekir. Fakat bu iki operatörde F'in özdeğeri olan Φ moleküler orbitalini içermektedir. Sonuç olarak F'i bulabilmek için Φ 'ye, Φ için de F'e gerek vardır. Bu problemi çözebilmek için bir iterasyon yapılır. Önce, Φ moleküler orbitallerinin bir başlangıç şekli tahmin edilir. Daha sonra bu

moleküler orbitaller kullanılarak Fock operatörü yazılır. Fock operatörünün kullanımı ile yeni, Φ^* , moleküler orbitalleri bulunur ve sonra sırasıyla yeni moleküler orbitallerin kullanılması ile, yeni bir Fock operatörü yazılır. Bu işlem iterasyonun iki aşamasında da elde edilen, Φ moleküler orbitalleri aynı kalıncaya kadar devam eder. Bu durumda çözümlere "kendince yeterli" denir ve bu nedenle yöntem de kendince yeterli olan (SCF) yöntemi olarak adlandırılır.

3.1.1.7 Toplam Elektronik Enerji

Hartree-Fock eşitliğinde yer alan ε_i

$$\varepsilon_i = \int \Phi_i^* F \Phi_i d\tau \quad (3.18)$$

integrali ile hesaplanır. Bu integralin sonucunda;

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.19)$$

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

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i J_j \Phi_i d\tau \quad (3.20)$$

$$K_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i K_j \Phi_i d\tau \quad (3.21)$$

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

Molekülün toplam elektronik enerjisinin, tek elektron enerjilerinin toplamı olduğu düşünülebilir. Ancak SCF yönteminde durum farklıdır. İki elektronlu bir sistemi örnek olarak

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

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n \left[2\varepsilon_i - \sum_{J=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (3.22)$$

3.1.1.8 Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree Fock

Kapalı-kabuklu sistemlerdeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken her çift elektrondan α spinli olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı ve β spinli elektronların da spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplamaya "kısıtlanmış Hartree-Fock", RHF hesapları denir. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise kullanılabilir olan yöntem "kısıtlanmamış Hartree-Fock" (UHF) hesaplamalarıdır. Bu durumda spin-orbital bileşenlerinin aynı olduğu kısıtlaması ortadan kaldırılır (Lowe, 1993). Özellikle radikaller ile hesap yapılırken UHF yönteminin kullanılması gerekli olmaktadır.

3.1.2 Yarı-ampirik Yöntemler

3.1.2.1 Parametrik yöntem numara 3 (PM3)

CNDO yönteminden MINDO/3 ve MNDO yöntemine gelişim gerçekleştirilirken, her seferinde daha çok sayıda parametre atomik spektrumları değil, moleküler bilgilere dayandırılmıştır. MNDO ve AM1 yönteminde sadece, iki elektron bir merkez integralleri atomik spektrumlara bağlı olarak bırakılmıştır. MINDO/3, MNDO ve AM1 yöntemlerinde parametreler elde edilirken belirli bir kimyasal bilginin kullanılmasına dikkat edilmiştir. Parametreler elde edilirken artan hızlilik, optimizasyon işleminin otomatik hale getirilmesindedir.

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.

3.1.2.2 Yarı ampirik yöntemlerin kıyaslanması

Her yöntemi kullanırken bu yöntemlerin birbirlerine göre zayıf ve kuvvetli oldukları yanları belirlemede yarar vardır. İlk ortaya çıktığında MINDO/3 çok büyük bir başarı olarak kabul edilmiştir. Sonuçlarının hassaslığı o günlerde kullanılan yarı-ampirik yöntemlerin hiçbiri ile kıyaslanmayacak kadar iyiydi. Hızlı sonuç vermesi de hesaba katıldığında MINDO/3 popüler bir yöntem olmuştu. Ancak kısa bir süre sonra daha önce akla gelmeyen bazı kısıtlamalarının olduğu görülmüştü. Bugün MINDO/3 yöntemini daha önceki yöntemlerle değil kendisinden sonra ortaya çıkmış olan MNDO, AM1 ve PM3'le kıyaslamak daha doğru olacaktır (Stewart, 1990b).

MINDO/3 yönteminde bulunan elementlerin sayısı oldukça küçüktür. (Hidrojen, bor, karbon, azot, oksijen, flor, silisyum, fosfor, kükürt ve klor) Bu küçük sayıya karşın yine de tüm bağların hesaplanması mümkün değildir. Mesela P-O bağları parametrize edilmemiştir. Diğer taraftan oluşum ısıları tahmininde MINDO/3 diğer yöntemlere kıyasla çok iyi sonuçlar vermez. 138 bileşik için MINDO/3 sonuçlarındaki hata 11 kcal/mol'ken, MNDO yöntemiyle elde edilen sonuçların ortalama hatası 6.3 kcal/mol'dur (Zerner, 1990).

Bunların tam tersine MINDO/3 karbokasyonlar ve polinitro sistemleri için MNDO ve AM1'den daha iyi sonuçlar verir. 11 tane nitro ve polinitro bileşiği üzerinde yapılan incelemede MINDO/3 yöntemi kullanıldığında ortalama hata 3.5 kcal/mol, MNDO yöntemi kullanıldığında 34.5 kcal/mol ve AM1 yöntemi kullanıldığında 13.7 kcal/mol olmaktadır (Stewart, 1990b).

MNDO, AM1 ve PM3 yöntemlerinin üçü de Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş olan NDDO teknikleridir. MNDO daha çok sayıdaki element için geliştirilmiş, AM1 ve PM3 ise

ilk geliştirildiklerinde 11-12 element için optimize edilmişlerdir. Aşağıdaki farklı parametrelere göre değişik hesaplama yöntemleri kıyaslanmıştır.

3.1.2.3 Oluşum ısıları

Genel olarak üç yöntem de gerçeğe oldukça yakın oluşum ısıları vermektedirler.

Çizelge 3.1 ΔH_f değerlerindeki ortalama hatalar

Madde Adı	MNDO	AM1	PM3
C, H, O ve N içeren organik bileşikler	11.4	7.2	4.4
Hidrokarbonlar	5.2	5.1	3.6
Siklik hidrokarbonlar	3.5	3.2	2.4
Çifte bağlı hidrokarbonlar	4.1	4.4	2.8
Üçlü bağlar hidrokarbonlar	6.1	3.0	5.6
Aromatik hidrokarbonlar	2.7	4.2	4.1
N ve O içeren organik bileşikler	35.6	14.1	5.2
Alkoller ve eterler	6.4	7.4	4.0
Organik katyonlar	9.6	7.6	9.5
F, Si, Cl, Br, I içeren organik bileşikler	6.8	5.8	5.7
S içeren bileşikler	48.9	-	12.1
Fosfor içeren bileşikler	32.9	17.8	11.5
Kapalı kabuklu anyonlar	11.4	7.1	8.8
Nötral radikaller	9.3	8.0	7.4

Çizelge 3.1'deki değerlerden de görüldüğü gibi PM3, AM1 yönteminden, AM1 yöntemi de MNDO yönteminden daha iyi sonuçlar vermektedir. MNDO yapısal olarak, sterik açıdan büyük moleküllerin çok dayanıksız olduğu sonucuna varır. Bunun tam tersine dörtlü halkalar hesaplama sonuçlarında gereğinden fazla dayanıklı gibi çıkarlar.

Çizelge 3.1'deki değerlerden de görüldüğü gibi katyonların oluşum ısıları nötral moleküllerin oluşum ısılarından daha hatalı olarak bulunmaktadır. Çok az sayıda anyon, radikal ve katyonla çalışılmış olmakla birlikte nötral radikaller ve kapalı kabuklu anyonlardan daha büyük hatalar elde edilmektedir (Zerner, 1990).

3.1.2.4 Geometrik parametreler

Üç yöntem de moleküllerin normal haldeki geometrilerini oldukça hassas olarak hesaplamaktadır. Yöntemlerdeki ortalama hata Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2 Yarı ampirik yöntemlerin ortalama hatalarının karşılaştırılması

Yöntem	Bağ Uzunlukları(A°)	Bağ Açıları(°)	Dihedral Açıları(°)
MNDO	0.054	4.3	21.6
AM1	0.050	3.3	12.5
PM3	0.036	3.9	14.9

Genelde maddelerin çoğunun geometrik yapıları hassas olarak hesaplanmakta fakat bazı moleküllerde meydana gelen hata, ortalama hatadan çok daha büyük olmaktadır. Örneğin, MNDO ve AM1 yöntemlerinde hidrojen peroksitteki O-O bağ uzunluğu 0.18 A° daha küçük olarak bulunmaktadır. MNDO yöntemi ayrıca dimetil eterdeki C-O-C açısı gerçek değer olan 111.3 A° yerine 120° olarak bulmaktadır. NDDO yöntemlerinde ortaklaşmamış elektron çiftleri arasındaki itmeler gösterildiği halde üç NDDO yöntemi de hidrazinin geometrisini yanlış bulmaktadır. Ayrıca üç yöntem de tam olarak hidrojen bağının geometrisini vermemektedir. Sadece PM3 suyun dimerindeki doğrusal O-H-O bağını tam olarak hesaplayabilmektedir. Fakat O-O uzunluğu daha küçük olarak bulunmaktadır. MNDO ile hesaplanan oksijen bağının bağ enerjisi çok düşüktür ve O-O uzaklığı da oldukça büyük bir değerdedir. AM1 dimerleşme enerjisini doğru olarak bulmakta fakat geometride hatalı sonuçlar vermektedir. Ancak enerjideki hata miktarı oldukça düşük olduğundan yöntem belirli sistemleri incelemek için kullanılabilir (Zerner, 1990).

3.1.2.5 İyonizasyon potansiyelleri

İyonizasyon potansiyelleri üç yöntemde de Koopman teoremine göre hesaplanır. Bu teoriye göre kapalı kabuklu sistemlerde iyonizasyon potansiyeli orbital enerjisinin ters işaretlisine eşittir. İyonizasyon potansiyellerindeki hata incelendiğinde belirli bir düzen gözlenmemektedir.

Çizelge 3.3 İyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar

Madde Adı	MNDO	AM1	PM3
C, H, O ve N içeren organik bileşikler	0.69	0.52	0.58
Hidrokarbonlar	0.73	0.48	0.60
Siklikhidrokarbonlar	0.70	0.47	0.62
Çifte bağlı hidrokarbonlar	0.58	0.53	0.65
Üçlü bağlı hidrokarbonlar	0.45	0.33	0.47
Aromatik hidrokarbonlar	0.55	0.49	0.65
Alkoller ve eterler	0.70	0.62	0.71
F, S, Cl, Br, I ve P içeren organik bileşikler	0.80	0.60	0.44
S içeren bileşikler	0.62	0.39	0.29
Fosfor içeren bileşikler	1.15	0.92	0.56

Çizelge 3.3'de iyonizasyon potansiyellerindeki ortalama hatalar kıyaslamalı olarak verilmiştir (Zerner, 1990). 256 bileşik için yapılan inceleme sonucunda ortalama hatalar MNDO yönteminde 0.78 eV, AM1 yönteminde 0.61 eV ve PM3 yönteminde 0.57 eV'luk ortalama hata 13.1 kcal/mol'e karşı gelir. İyonizasyon potansiyelleri nötral bir molekülden bir elektronun uzaklaştırılması için gerekli olan enerjiyi gösterir (Moore, 1983). Organik katyonlar için Çizelge 3.1'de gösterilen oluşum ısısındaki hata iyonizasyon potansiyelindeki hata ile aynı büyüklüktedir.

3.1.2.6 Dipol Momentler

İyi bir kuantum mekaniksel hesaplama moleküldeki elektron dağılımını verir, Bu dağılıma dayanılarak sistemin özellikleri uygun bir kuantum mekaniksel operatörünün kullanılması ile hesaplanabilir. Elektronik dağılımlar moleküldeki atomlara belirli yükler verilerek bulunur. Bu tümüyle yapay bir işlemdir, çünkü bir moleküldeki atomların sahip oldukları yükler doğrudan ölçülemez. Ancak molekülün diğer özelliklerini bulabilmek için böyle bir yük dağılımına gerek vardır.

Çizelge 3.4 Dipol momentlerdeki ortalama hatalar

Madde Adı	MNDO	AM1	PM3
C, H, O ve N içeren organik bileşikler	0.33	0.24	0.28
Hidrokarbonlar	0.24	0.15	0.15
Siklikhidrokarbonlar	0.19	0.13	0.12
Çifte bağlı hidrokarbonlar	0.20	0.11	0.10
Aromatik hidrokarbonlar	0.20	0.11	0.10
Alkoller ve eterler	0.19	0.15	0.23
F, S, Cl, Br, I ve P içeren organik bileşikler	0.38	0.34	0.29
S içeren bileşikler	0.18	0.29	0.42
Fosfor içeren bileşikler	0.61	0.72	0.08

Bir moleküldeki elektron yoğunluğu dağılımının ölçüsü dipoldür. Dipol momentler atomlarda elektron yoğunluklarına dayanılarak hesaplanır (Castellan, 1983). Nitro grupları içeren organik maddeler için MNDO/3 ile hesaplanan dipol momentler AM1 ile hesaplanandan çok daha doğrudur. Fakat genel olarak AM1 ile hesaplanmış olan dipol momentteki hatalar MNDO ve PM3 ile hesaplanandan daha küçüktür (Zerner, 1990). Çizelge 3.4'de yöntemler arasındaki hatalar karşılaştırılmıştır. 125 bileşik için hesaplanmış olan ortalama hatalar AM1 için 0.35 D, PM3 için 0.38 D ve MNDO için 0.45 D'dir.

4.1 Giriş

Bu çalışmanın deneysel aşamasında, sulu TiO₂ suspansiyonlarında, organik kirletici olarak seçilen piridin, 2-hidroksipiridin, 3-hidroksipiridin ve 4-hidroksipiridin'in ışık etkisi ile degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Tüm denemeler, aynı fotoreaktörde ve aynı koşullarda yapılmıştır. Optimum fotokatalizör miktarı değişik maddeler için belirlenmiş ve tüm denemelerde TiO₂ konsantrasyonu 0.2 g/100 mL olarak alınmıştır. Organik kirleticilerin suda eser miktarda buldukları göz önüne alınarak aromatik bileşiklerin hepsi için başlangıç konsantrasyonları 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ olacak şekilde suspansiyona ilave edilmiştir. Degradasyon hızları belirlendikten sonra başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

4.2 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmanın deneysel aşamasında kullanılan kimyasal maddeler, fotokatalizör, aromatik organik bileşiklerin özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

4.2.1 Titanyum Dioksit

Bu çalışmada; fotokatalizör olarak titanyum dioksit kullanılmıştır. Kullanılan titanyum dioksit "Degussa P25 Anataz"dır. Kullanılan TiO₂'in özellikleri Çizelge 4.1 de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1-Titanyum Dioksit, Degussa P25 Anatazın Özellikleri

Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama noktası	1850°C
Yoğunluk(20°C)	≈3.8 g/cm ³
Çözünürlük(suda 20°C)	Çözünmez
Zehirli bozunma ürünleri	Yok
Zehirli reaksiyonları	Yok
Termal bozunma	>10,000 mg/kg

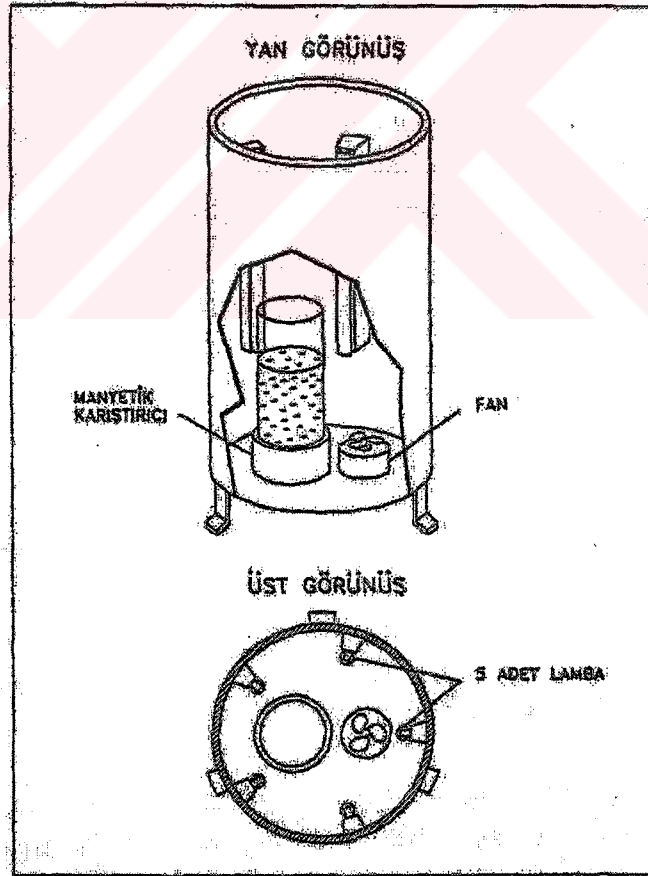
4.2.2 Aromatik Organik Bileşikler

Denemelerde suya kirletici olarak katılan aromatik organik maddelerin özellikleri toksisiteleri ile birlikte Tablo 4.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2-Aromatik Organik Bileşiklerin Özellikleri

Madde Adı	Formül	Marka ve Katolog no	Toksisit
Piridin	C_5H_5N	Merck 7462	Zehirli
2-HP	C_5H_5ON	Merck S2048 145	Zehirli
3-HP	C_5H_5ON	Merck S18941 029	Zehirli
4-HP	C_5H_5ON	Merck S36904 235	Zehirli

4.3 Fotoreaktör



Şekil 4.1 Fotoreaktör Sistemi

Denemelerde süresiz tip bir fotoreaktör kullanılmıştır. Fotoreaktör özel olarak yaptırılmıştır. Şekil 4.1 den de görüldüğü gibi fotoreaktörün dış kısmı sactan yapılmıştır ve bir silindir şeklindedir. Bu silindirin iç kısmına ışık kaynağı olarak; eşit aralıklarla 5 adet 8W lık siyah-ışık floresan lamba yerleştirilmiştir. Silindirin alt kısmına reaktörün ısınmasını engellemek için küçük bir fan konulmuştur. Tüm denemeler çift cidarlı özel olarak yapılmış bir pyrex beherde yapılmıştır. Reaksiyon kabı olarak kullanılan beher, mekanik bir karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılarak, suspansiyondaki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılımı sağlanmıştır. Sıcaklığın sabit kalması için sirkülasyonlu bir su banyosu kullanılmıştır.

4.4 Deneyler

Denemelerde organik kirletici olarak kullanılan her maddeye ait 10^{-2} M'lık stok çözeltiler hazırlanmıştır. Reaksiyon çözeltilerini hazırlamak için, belirlenen miktarda TiO_2 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 organik kirletici konsantrasyonu 10^{-4} M olacak şekilde ayarlanmış ve suspansiyon hacmi 600 mL'ye tamamlanmıştır.

Hazırlanan suspansiyonlardan, bir pipet yardımıyla 10 mL'lik örnekler alınmış ve kalan suspansiyon aydınlatılmak üzere fotoreaktöre yerleştirilmiştir. Alınan örnekler, normal süzme işlemleri yeterli olmadığından $0.45 \mu m$ çapındaki Millipore filtre sisteminden (HAWG04751) süzülerek TiO_2 partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Süzüntüler deney tüplerine alınmış ve örneklerin daha önceden bulunmuş olan λ_{max} değerlerinde Unicam UV-Visible spektrofotometrede absorbansları okunmuş, kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyonları bulunmuştur.

Deneyler sırasında sürekli olarak fotoreaktör sisteminin sıcaklığı kontrol edilmiş ve sıcaklığın bütün denemelerde $21 \pm 3 \text{ } ^\circ C$ da sabit kalmasına dikkat edilmiştir. Maddelerin doğal pH ortamında gerçekleştirilmiş olan denemelerde suspansiyonun pH'ı Metrohm E510 marka bir pH metre ile sürekli olarak ölçülmüştür. Suspansiyonların başlangıç pH ları piridin için $pH=6.57$, 2-hidroksipiridin için $pH=6.91$, 3-hidroksipiridin için $pH=6.36$ ve 4-hidroksipiridin için $pH=6.27$ olarak ölçülmüştür. Reaksiyon sonunda pH değişimlerinin sırası ile ± 0.17 , ± 0.31 , ± 0.06 ve ± 0.09 olduğu bulunmuştur. Denemeler, kırmızı fotoğraf ışığı ile aydınlatılan karanlık bir odada gerçekleştirilmiştir.

4.5 Hata Hesaplamaları

lnC-t grafiklerinden elde edilen k değerleri için hata hesaplamaları aşağıdaki formüllerin kullanımı ile yapılmıştır. k değerlerindeki standart sapma S_b ,

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (4.1)$$

eşitliği ile bulunmuştur. Bu eşitlikte;

x_i : zaman (t)

\bar{x} : zamanın aritmetik ortalaması

$S_{y/x}$: artık standart sapma

y_i göstermektedir. Artık standart sapma;

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (4.2)$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte;

y_i : Deneysel lnC değerleri

\hat{y}_i : Modelden bulunan lnC değerleri

n : Deney sayısı

m göstermektedir.

Grafikteki doğruların eğimleri olan k değerlerindeki güven sınırları;

$k \pm S_b$ dir.

Kesim noktası a'nın güven sınırlarının hesaplanması için ise kesim noktasının standart sapması; S_a 'nın hesaplanması için

$$S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (4.3)$$

formülü kullanılmıştır. %95 güven seviyesinde ve deney sayısı $n=12$ için $t=2.23$ tür. Bu durumda; kesim noktasının güven sınırları $a \pm tS_a$ şeklinde hesaplanmıştır. Bu değer eldeki spektrofotometrenin okuyabileceği en düşük konsantrasyon y nin hesabında kullanılmaktadır. Bu amaçla;

$$y - y_B = 3S_B \quad (4.4)$$

formülü kullanılmıştır. Bu formülde;

y_B : Boş deneme için $\ln C$

S_B : Boş denemenin standart sapması

dır. Boş deneme verileri olmadığından, bu değerler model parametrelerinden tahmin edilebilir. Buna göre;

$y_B \approx a$ ve $S_B = S_{y/x}$ olduğu kabul edilirse; en düşük konsantrasyon

$$y = y_B + 3S_B = a + 3S_{y/x} \quad (4.5)$$

eşitliği ile hesaplanır.

Örnek: $1,2 \times 10^{-4}$ M Piridin için hata hesaplaması;

t(dak)	$\sum (x_i - \bar{x})^2$	y_i	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0	1533.970	-8.952	0.01515
5	1167.315	-9.217	9.148×10^{-3}
10	850.655	-9.250	6.782×10^{-3}
15	583.996	-9.270	3.143×10^{-3}
20	367.335	-9.295	1.209×10^{-3}
30	84.015	-9.338	2.191×10^{-4}
40	0.695	-9.372	5.385×10^{-3}
50	117.375	-9.463	5.619×10^{-3}
60	434.056	-9.559	5.118×10^{-3}
70	950.735	-9.692	9.683×10^{-4}
80	1667.415	-9.820	1.853×10^{-5}
90	2584.096	-10.025	0.01339

$$\sum = 470 \quad \sum = 10341.657$$

$$\sum = 0.066149$$

$$\sqrt{\sum} = 101.694$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{0.066149}{10}} = 0.08133$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0.08133}{101.694} = 7.997 \times 10^{-4}$$

Hata oranı ± 0.80 olarak bulunmuştur.

Grafikten elde edilen denkleme göre;

$$\hat{y} = -9.075(a) - 0.0099263(b) \times t$$

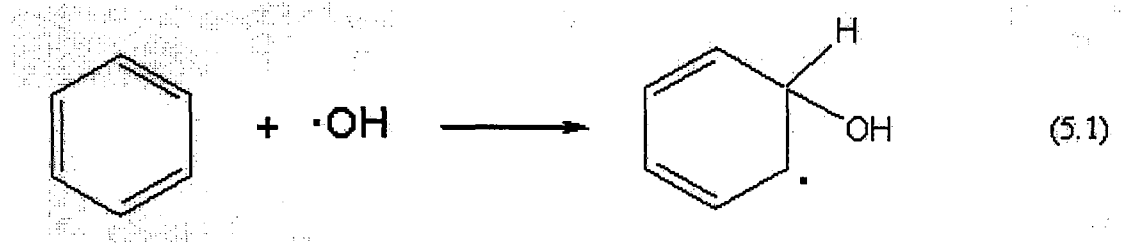
$$y = -9.075 + 3(0.08133) = -8.831$$

$C = 1.461 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ olarak bulunmuştur

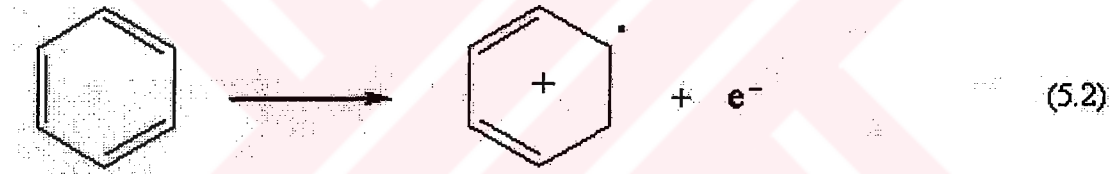
5. KURAMSAL ÇALIŞMA

5.1 Giriş

Sulu TiO₂ suspansiyonlarında, aromatik maddelerin degradasyonuna ilişkin literatürde önerilen iki mekanizma bulunmaktadır. Bunlardan birinde aromatik halka doğrudan partikül yüzeyinde oluşmuş olan hidroksil radikalleri ile reaksiyona girer (Matthews vd., 1992; Das vd., 1992; Wei, 1992),



diğinde ise önce TiO₂ e bir elektron transferi gerçekleşir daha sonra oluşan radikale su etki ederek bir proton dışarılanır (Draper, 1990; Lu vd., 1995; Cermenati vd., 1997).



İki mekanizmada da sonuçta hidroksisikloheksadienil tipli bir radikal oluşur. Bu radikalın daha sonra birbirini takibeden hidroksillenme reaksiyonları ile aromatik madde tümü ile degrade olur.

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

Bu amaçla, çalışmanın teorik bölümünde, piridin ve piridin türevlerinin OH radikali ile yaptıkları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Çalışmalara piridinden başlanmış sırası ile, 2-hidroksipiridin, 3- hidroksipiridin, 4- hidroksipiridin moleküllerinin OH radikali

ile yaptıkları gaz fazı reaksiyonları modellenmiştir. Literatürde mevcut bulunan deneysel bulgular OH radikallerinin doymuş hidrokarbonlar ile moleküllerden hidrojen atomu koparılması, doymamış hidrokarbonlarla ve aromatik yapıdaki maddelerle OH katılması reaksiyonlarını meydana getirdiğini göstermektedir (Atkinson, 1985). Bu amaçla incelenen tüm reaksiyonlar için olası reaksiyon yolları belirlenmiş, her reaksiyon yolu için reaktan, ürün, geçiş konumu komplekslerinin kuantum mekaniksel yarı-ampirik PM3 yöntemi ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiştir. Bu çalışmada, yarı-ampirik PM3 yönteminin seçilmesinin nedeni, fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının ürün dağılımlarının en kısa ve en kolay biçimde bulunmasını sağlayan bir model geliştirmektir. Elde edilen optimum geometrik parametreler kullanılarak her yapının titreşim frekansları, termodinamik ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Daha sonra kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak her reaksiyonun ayrı ayrı hız sabiti ve aktivasyon enerjisi Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile beş farklı sıcaklık için hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar birbirleri ile kıyaslanarak her molekül için en olası reaksiyon yolu ve OH radikali ile yaptığı reaksiyonun ürün dağılımı belirlenmiştir.

5.2 Kuramsal Yöntemler

5.2.1 Moleküler orbital hesapları

Bu çalışmada incelenmiş olan tüm piridin türevi + 'OH reaksiyonlarının moleküler orbital hesaplamaları, kuantum mekaniksel yarı-ampirik PM3 yöntemi ile yapılmıştır. Hesaplamalarda MOPAC6.0 paket programı kullanılmış (Stewart, 1990b) ve tüm hesaplamalar bir Pentium 500 PC'de gerçekleştirilmiştir.

5.2.1.1 Programın çalışma esası

PM3 yöntemi, yarı-ampirik kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları gibi optimum geometrik parametrelerini, moleküler yük dağılımını, dipol momentini ve termodinamik özelliklerini hesaplamak amacı ile kullanılır.

Yarı-ampirik bir yöntem olduğundan hesaplamalarda moleküldeki her atom için deneysel verilerden elde edilen bazı parametreler kullanılmaktadır (Dewar ve Thiel, 1977). Ekonomik olması açısından günümüzde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Yarı-ampirik yöntemlere göre hesap yapan programlar özel anahtar kelimeler ile kontrol edilirler. Bu anahtar kelimeler yapılan hesaplamanın türüne göre değişir. İlk adımda anahtar

kelimeler iç parametrelere dönüştürülür. Daha sonraki adımda başlık ve moleküler geometri okunur. Moleküler geometri, iç koordinatlar cinsinden yazılan "Z-matrisi" şeklinde verilir (Clark, 1985). Z-matrisi atomların geometrik konumlarını belirleyen bir matristir. Z-matrisindeki bilgiler atomların kartezyen koordinatlarını hesaplamak için kullanılır. Atomik orbitaller farklı tipteki atomlar için ayrı ayrı belirlenir. Yarı-ampirik yöntemler önceden belirlenmiş parametreleri kullanarak hesaplama yaparlar. Program uygun bir başlangıç noktası tesbit ederek SCF iterasyonuna başlar ve minimum bir elektronik enerji buluncaya kadar hesaplamaya devam eder.

Daha sonraki adım yapılacak olan hesaplamaların cinsine bağlıdır. Atomik yük, dipol moment gibi parametreleri hesaplamak üzere program doğrudan popülasyon analizi yapar ve SCF korelasyon enerjisi hesaplar. Geometri optimizasyonu için atomik kuvvetler analitik olarak belirlenir ve minimum enerjili geometriyi hesaplamak için kullanılır. Bu işlem toplam enerji değişmeyinceye kadar tekrarlanır. Bu adımın sonunda optimizasyon tamamlanır ve optimize edilmiş parametreler kullanılarak özelliklerin hesaplanmasına geçilir (Stewart, 1990a).

5.2.1.2 Z-Matrisinin yazılışı

Tüm moleküler orbital hesaplamaları yapan programlarda giriş bilgileri Z-matrisi şeklinde bilgisayara yüklenir. Ancak programlara göre Z-matrislerinin yazılışlarında küçük farklılıklar bulunmaktadır. Z-matrisi bir moleküldeki atomların uzaydaki konumlarını bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar cinsinden tanımlayan bir matristir.

Çizelge 5.1'den de görüldüğü gibi, Z-matrisinin ilk satırına gerekli olan anahtar kelimeler yazılmıştır. Bu anahtar kelimeler ile programa hangi yönteme göre hesap yapılacağı ve neyin hesaplanması gerektiği anlatılır. Matrisin ikinci ve üçüncü satırlarına program kullanıcısı tarafından istenilen isim veya numaralar yazılabilir, ikinci ve üçüncü satır hesaplamalar sırasında program tarafından dikkate alınmaz. Dördüncü satır ve bu satırı takip eden her satır, moleküldeki atomların birbirlerine göre konumlarını anlatan satırlardır. Moleküldeki tüm atomlar tanımlandıktan sonra Z-matrisinin bittiğini belirtmek üzere son satıra sıfır yazılır.

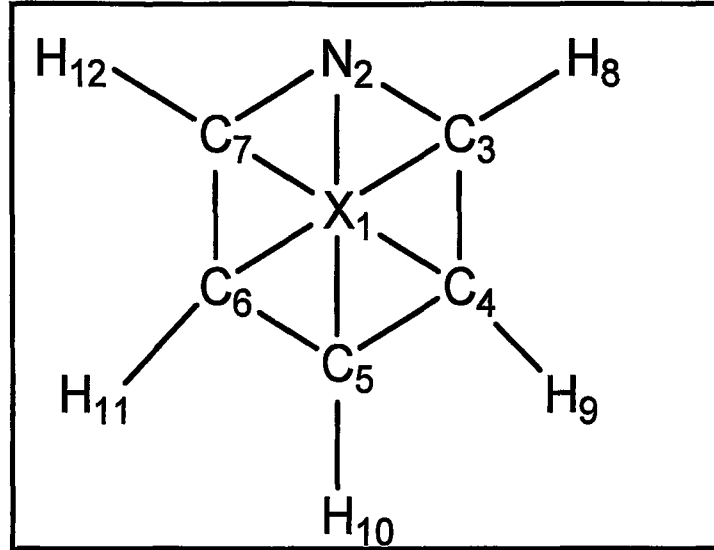
Çizelge 5.1 Piridin molekülünün Z-matrisi

PM3	PRECISE	GNORM=0.01							
PİRİDİN									
XX	0.000	0	0.0	0	0.0	0	0	0	0
N	0.677	1	0.0	0	0.0	0	1	0	0
C	1.172	1	90.0	1	0.0	0	1	2	0
C	1.822	1	50.0	1	180.0	1	1	3	2
C	2.150	1	40.0	1	180.0	1	1	4	3
C	1.822	1	40.0	1	180.0	1	1	5	4
C	1.172	1	90.0	1	180.0	1	1	2	3
H	1.100	1	120.0	1	180.0	1	3	2	4
H	1.100	1	120.0	1	0.0	1	4	3	8
H	1.100	1	120.0	1	0.0	1	5	4	9
H	1.100	1	120.0	1	0.0	1	6	5	10
H	1.100	1	120.0	1	0.0	1	7	6	11
0	0.000	0	0.0	0	0.0	0	0	0	0

Dördüncü satırdan başlayarak atomlara ait geometrik bilgiler belirli bir kurala göre yazılır. Birinci sütuna atomların sembolleri, ikinci sütuna bağlı olduğu atoma olan bağ uzunluğu, dördüncü sütuna bağ açıları, altıncı sütuna da dihedral açılar yazılır. Üçüncü, beşinci ve yedinci sütunlarda ise verilen parametrelerin optimize edilip edilmeyeceğini belirten "1" veya "0" rakamı yazılır. Sekizinci sütuna o satırdaki atomun, bağlı olduğu atomun geometrik modeldeki numarası, dokuzuncu sütuna bağ açısı yaptığı atomun numarası, onuncu sütuna ise dihedral açı yaptığı atomun numarası yazılır.

Siklik yapıdaki bir molekül için Z-matrisi yazılırken, molekülün geometrik bilgilerinin tam olarak bilgisayar tarafından tanımlanabilmesi için hayali bir X atomu tanımlanır. Bu atomun MOPAC6.0 daki sembolü XX'dir.

Aşağıda, piridin için Z-matrisinin yazılışı ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Siklik bir yapıda olduğundan, atomların geometrik konumlarını tam olarak bilgisayara verebilmek amacı ile Şekil 5.1'de gösterilen hayali bir X atomu kullanılmıştır. Bu atom halkanın orta noktasına yerleştirilmiş ve koordinatları (0, 0, 0) olarak matrisin dördüncü satırına yazılmıştır. Şekil 5.1'de gösterilen sıra numaralarına göre, sırası ile diğer atomların geometrik parametreleri (Benson, 1976) matrisin diğer satırlarına aşağıda açıklandığı şekilde yazılmıştır.



Şekil 5.1 Piridin molekülünün geometrik modeli.

Z-matrisine enerji hesaplamaları ve titreşim frekansları için FORCE anahtar kelimesi ilave edilmiş, geçiş konumu komplekslerine ait olan matrislerde moleküller için kullanılan anahtar kelimelere ek olarak NLLSQ eklenmiştir. NLLSQ doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemiyle minimizasyon yapılacağını belirten anahtar kelimedir. Bağ mertebeleri için de BONDS Z-matrisine ilave edilen diğer anahtar kelimedir. THERMO ise bazı termodinamik hesapların yapılması amacı ile Z-matrisine ilave edilir.

1. **Atom:** Molekülde tanımlanan ilk atom, XX sembolü ile gösterilen hayali atomdur. Çizelge 5.1 'den de görüldüğü gibi tüm geometrik parametreleri sıfırdır.
2. **Atom:** İkinci atom azot atomudur. Sembolü 5. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 0.677 \AA dır.
3. **Atom:** Karbon atomudur. Sembolü 6. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.172 olarak hesaplanmıştır. 2. atom ile yaptığı açı 90.0° olarak hesaplanmıştır.
4. **Atom:** Karbon atomudur. Sembolü 7. satır 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1.822 \AA dur. Hayali XX atomu ile yaptığı bu bağ ile C3 - XX bağ arasındaki açı 50.0° dir. 4. atomun konumunu tam olarak belirleyebilmek için üçüncü bir parametreye gerek vardır. Bu parametre dihedral açıdır. Bu açı moleküle XX-C3 doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C2'ye göre yapmış olduğu 180.0° lik açıdır.

5. Atom: Karbon atomudur. Sembolü 8. satır, 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 2.150 \AA dur. XX atomu ile yaptığı bağ ile C4 – XX bağı arasındaki açı 40.0° dir. 3. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0° dir.

6. Atom: Karbon atomudur. Sembolü 9. satır, 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.822 \AA dur. XX atomu ile yaptığı bağ ile C5 – XX bağı arasındaki açı 40.0° dir. 4. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0° dir.

7. Atom: Karbon atomudur. Sembolü 10. satır, 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.172 \AA dur. XX atomu ile yaptığı bağ ile C6 – XX bağı arasındaki açı 90.0° dir. 3. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0° dir.

8. Atom: Hidrojen atomudur. Sembolü 11. satır, 1. sütunda yazılıdır. 3. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.1 \AA dur. 3. karbon atomu ile yaptığı bağın, C3 – C2 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 4. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0° dir.

9. Atom: Hidrojen atomudur. Sembolü 12. satır, 1. sütunda yazılıdır. 4. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.1 \AA dur. 4. karbon atomu ile yaptığı bağın C4 – C3 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 8. hidrojen ile yaptığı dihedral açı 0.0° dir.

10. Atom: Hidrojen atomudur. Sembolü 13. satır, 1. sütunda yazılıdır. 5. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.1 \AA dur. 5. karbon atomu ile yaptığı bağın C5 – C4 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 9. hidrojen ile yaptığı dihedral açı 0.0° dir.

11. Atom: Hidrojen atomudur. Sembolü 14. satır, 1. sütunda yazılıdır. 6. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.1 \AA dur. 6. karbon atomu ile yaptığı bağın C6 – C5 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 10. hidrojen ile yaptığı dihedral açı 0.0° dir.

12. Atom: Hidrojen atomudur. Sembolü 15. satır, 1. sütunda yazılıdır. 7. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.1 \AA dur. 7. karbon atomu ile yaptığı bağın C7 – C6 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 11. hidrojen ile yaptığı dihedral açı 0.0° dir.

5.2.2 Geçiş Konumu Teorisi

Bu çalışmada incelenen reaksiyonların hız sabitleri Geçiş Konumu Teorisi ile bulunmuştur. Bu teori istatistik mekanik yöntemlere dayanan bir kinetik teoridir. İlk olarak teori 1935 yılında Eyring tarafından öne sürülmüş ve daha sonraları geliştirilmiştir (Moore, 1983).Geçiş

Konumu Teorisi, bir reaksiyondaki reaktanlar ile geçiş konumu kompleksi arasında bir dengenin var olduğu prensibine dayanır.



reaksiyonu için bu dengeye ait olan denge sabiti;

$$K_{\ddagger} = \frac{C^{\ddagger}}{C_A \cdot C_B} \quad (5.4)$$

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

$$\text{Hız} = \nu \cdot C^{\ddagger} \quad (5.5)$$

şeklinde yazılabilir. (5.4) eşitliğinden geçiş konumu kompleksinin konsantrasyonu;

$$C^{\ddagger} = K_{\ddagger} C_A C_B \quad (5.6)$$

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

$$\text{Hız} = \nu \cdot K_{\ddagger} \cdot C_A \cdot C_B \quad (5.7)$$

olarak yazılır. Diğer taraftan, reaksiyon denklemi;



olarak yazıldığında reaksiyon hızı;

$$\text{Hız} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (5.9)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte, k reaksiyon hız sabitini göstermektedir. (5.7) ve (5.9) eşitliklerinin karşılaştırılması ile;

$$k = \sqrt{K^\ddagger} \quad (5.10)$$

olduğu yazılabilir. Bu eşitliğe göre reaksiyon hızının bulunabilmesi için öncelikle denge sabitinin hesaplanması gereklidir. Denge sabiti istatistik mekanik yöntemlere göre partiyon fonksiyonlarının kullanımı ile hesaplanır (Levine, 1983). (5.4) eşitliğindeki K^\ddagger denge sabitini partiyon fonksiyonları cinsinden yazarsak;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \quad (5.11)$$

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

$$q' = q \cdot e^{-E_0/RT} \quad (5.12)$$

eşitliği ile tanımlanır. Bu eşitlikte, E_0 sıfır noktası enerjisini, q ise sıfır noktası enerjisine göre moleküler partiyon fonksiyonunu göstermektedir. (5.12) eşitliği, (5.10) eşitliğinde yerine konulursa denge sabiti;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.13)$$

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

$$q^{\ddagger} = q_{tit} \cdot q^{\ddagger} \quad (5.14)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte;

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

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

Özel titreşim hareketinin frekansı ν olduğuna göre,

$$q_{tit} = \frac{k_B T}{h \nu} \cdot e^{-h \nu / 2 k_B T} \quad (5.15)$$

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

$$q_{tit} = \frac{k_B T}{h \nu} \quad (5.16)$$

olur ve (5.12) eşitliği

$$q^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h \nu} \cdot q^{\ddagger} \quad (5.17)$$

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

$$K^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h \nu} \cdot \frac{q^{\ddagger}}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (5.18)$$

olduğu elde edilir. ;

$$K^{\ddagger} = \frac{q^{\ddagger}}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (5.19)$$

olarak tanımlanırsa,

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \quad (5.20)$$

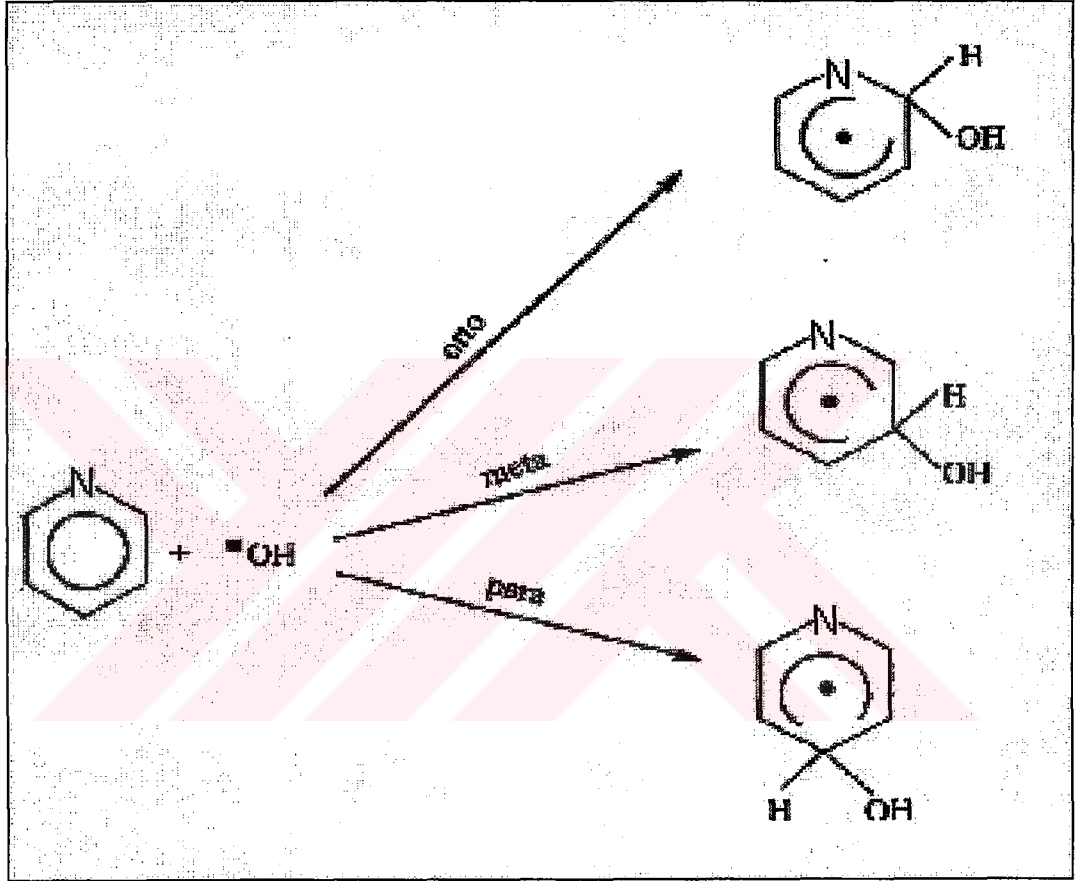
olduğu bulunur. Bu eşitlik Eyring eşitliği olarak bilinir (Alberty ve Silbey, 1992). Denge sabiti K^\ddagger , reaktanların ve aktifleşmiş kompleksin partiyon fonksiyonları yardımıyla hesaplanır. (5.19) eşitliği (5.20) eşitliğinde yerine konulursa,

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (5.21)$$

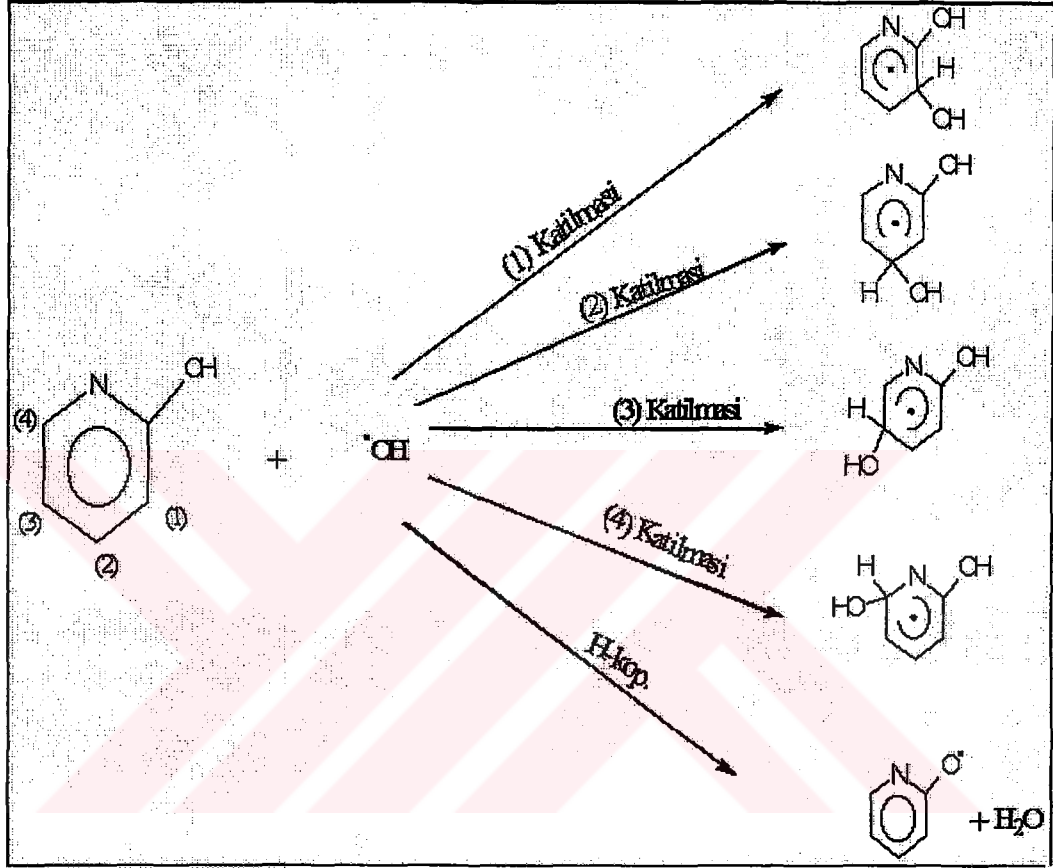
olduğu görülür. (5.21) eşitliği kullanılarak hız sabiti hesaplayabilmek için öncelikle aktifleşmiş kompleksin partiyon fonksiyonunun hesaplanması gereklidir. Bu hesabın yapılabilmesi için de kompleksin geometrisinin ve eylemsizlik momentlerinin bilinmesi gereklidir. Titreşim frekanslarının hesaplanması ise sadece kuantum mekaniksel yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Ayrıca hız sabitinin bulunabilmesi için E_a 'nın bilinmesi gerekmektedir. Aktivasyon enerjisi de titreşim frekansları gibi ancak kuantum mekaniksel olarak hesaplanabilir (Castellan, 1983).

5.3 Hesaplamalar

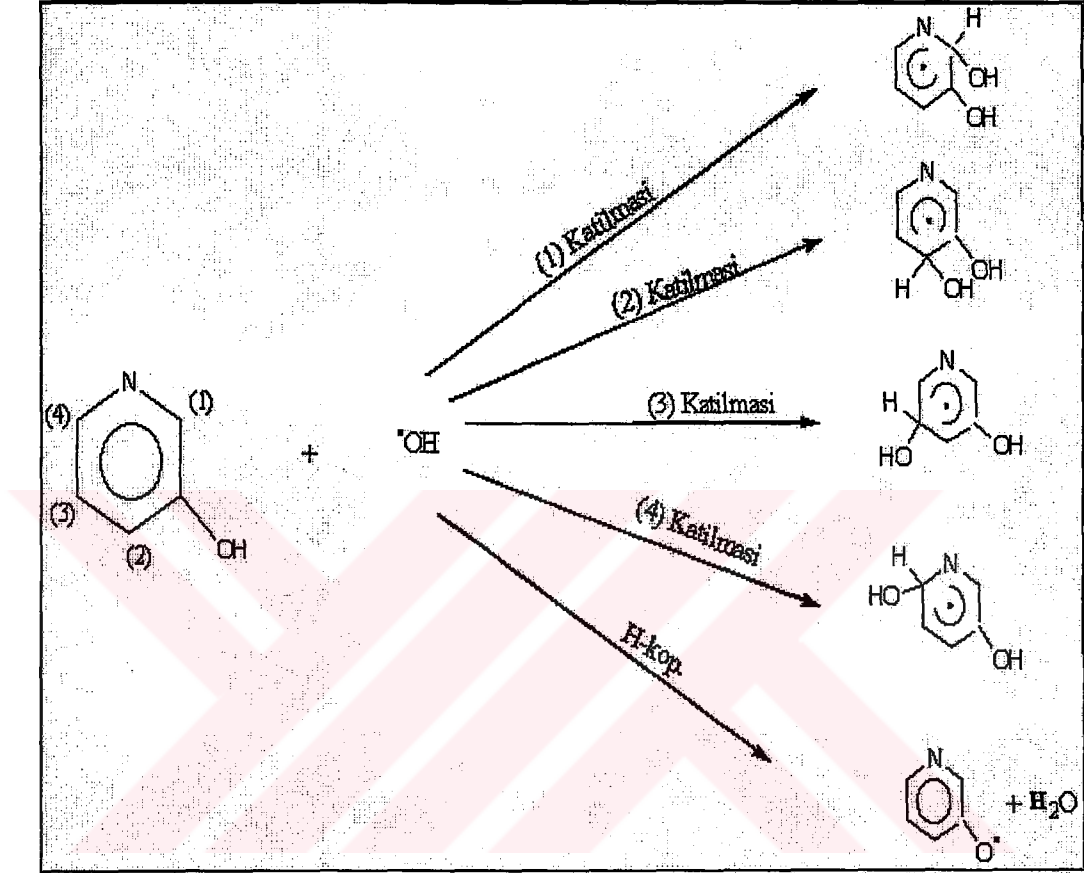
Bu çalışmada piridin ve hidroksi türevlerinin OH radikali ile yapmış oldukları reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Kinetik hesaplamaları yapabilmek için kuantum mekaniksel çalışmalarda aynen deneysel bir kinetik çalışmada olduğu gibi önce reaktan molekülleri hazırlanır. Bu hazırlık aşaması deneysel çalışmalarda bir saflaştırma işlemidir. Teorik çalışmalarda ise moleküllerin kuantum mekaniksel moleküler orbital hesapları yapılarak en düşük enerjili konumlarının bulunması işlemidir. Aynı şekilde çalışmanın ikinci aşamasında reaksiyon ürünleri için moleküler orbital hesapları yapılmış ve ürün moleküllerinin en düşük enerjili yapıları bulunmuştur. Daha sonra reaktanlar ve ürünler için elde edilen parametreler kullanılarak geçiş konumu kompleksinin geometrik yapısı ve enerjisi aynı yöntem ile hesaplanmıştır. Yarı-ampirik kuantum mekaniksel hesaplamalar, incelenen tüm reaktan, geçiş konumu kompleksleri ve ürünler için Bölüm 5.2.1.2'de açıklandığı gibi Z-matrisleri yazılarak MOPAC6.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır.



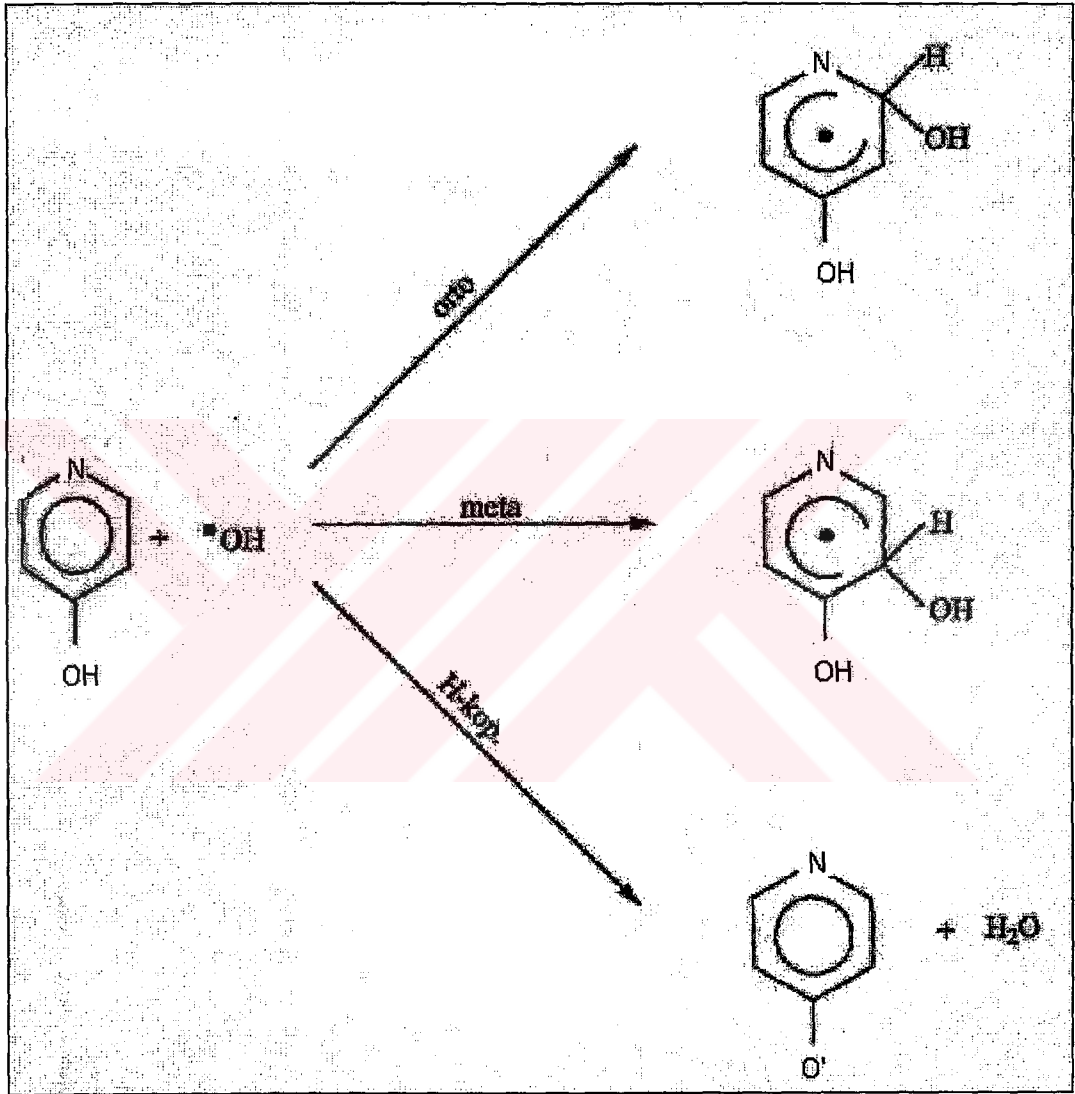
Şekil 5.2 Piridin + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



Şekil 5.3 2-HP + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



Şekil 5.4 3-HP + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları



Şekil 5.5 4-HP + $\cdot\text{OH}$ için olası reaksiyon yolları

5.3.1 Reaktanlar

Hesaplamalarda öncelikle reaktan konumunda olan piridin türevlerinin ve OH radikalının yarı-ampirik PM3 metodu kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometriler optimize edilmiştir. Optimum geometrik parametreler kullanılarak her reaktanın elektronik özellikleri bulunmuştur. Bu amaçla Bölüm 5.2.1.2’de açıklandığı gibi piridin türevleri için Z-matrisleri yazılmıştır.

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemle hesaplama yapılırken, reaktanları optimize etmek amacıyla kullanılan anahtar kelimeler sırasıyla PM3 GNORM=0.01 ve PRECISE dir. GNORM=0.01 SCF iterasyonları sonucunda elde edilen elektronik enerjiler arasındaki farkın en büyük değerinin 0.01 olması gerektiğini, PRECISE ise mümkün olduğunca hassas bir hesaplamanın yapılmasını sağlamak üzere kullanılmıştır. FORCE anahtar kelimesi ise titreşim frekanslarının hesaplanması için anahtar kelime olarak kullanılmıştır. İncelenen tüm moleküllerin enerji yüzeylerinde gerçek birer durağan nokta ve minimum olduklarından elde edilen tüm titreşim frekanslarının pozitif olmasına dikkat edilmiştir.

Organik bileşiklerin en dayanıklı konformasyonunun belirlenebilmesi amacıyla, olası konformasyonlar tek tek incelenmiş ve enerjisi en düşük olan konformasyon en dayanıklı olan konformasyon olarak belirlenmiştir. Aynı hesaplamalar ikinci reaktan olan OH radikali için de yapılmıştır. Ancak bu reaktanın bir radikal olması nedeniyle UHF anahtar kelimesi diğerlerine ilave olarak kullanılmış ve hesaplar kısıtlanmamış Hartree-Fock yöntemine göre yapılmıştır.

Reaktanlara ait yapılan tüm hesaplarda kullanılan moleküllerin en dayanıklı konformasyonuna ait olan geometrik modeller Chem 3D programı ile çizilmiştir.

5.3.2 Geçiş konumu kompleksleri

Bu çalışmada, geçiş konumu komplekslerinin bulunması amacıyla reaktanlardan yararlanılmıştır. Reaktanların optimum geometrik parametreleri kullanılarak reaksiyon yolunun cinsine göre uygun bir başlangıç geometri tahmini yapılmıştır. OH katılması ile gerçekleşen reaksiyonlar için geçiş konumu kompleksleri modellenirken reaksiyon koordinatı olarak C-O bağı seçilmiş, hesaplamalar sırasında bu bağı uzunluğu 1.995-2.664 Å arasında değiştirilmiştir. Tüm hesaplamalarda OH radikalının bağlandığı karbon atomuna ait CCH açısı 120.0° olarak alınmıştır. -OH grubundan hidrojen koparılması ile gerçekleşen reaksiyonlarda geçiş konumu komplekslerindeki kopmakta olan hidrojen atomunun geometrik konumunu

tam olarak belirleyebilmek amacıyla tüm geçiş konumu modellerinde bu hidrojen atomuna hayali bir X atomu bağlanmıştır. Reaksiyon yolu olarak oluşmakta olan OH bağ uzunluğu seçilmiş, yaklaşan OH radikalının moleküle göre yerini belirleyebilmek için de bu gruba ait olan dihedral açılar hesaplamalar sırasında değiştirilmiştir. Geçiş konumu komplekslerine ait olan Z-matrislerinde moleküller için kullanılan anahtar kelimelere ek olarak NLLSQ eklenmiştir. NLLSQ doğrusal olamayan en küçük kareler yöntemi ile minimizasyon yapılacağını belirten anahtar kelimedir.

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

Hesaplamalarda kullanılan geçiş konumu komplekslerinin Z-matrisleri Ek 1 de gösterilmiştir.

5.3.4 Ürünler

Bu çalışmada incelenen tüm OH katılması reaksiyonları sonucunda hidrosiazosikloheksadienil tipinde bir radikal oluşmaktadır. Hidrojen koparılması ile gerçekleşen reaksiyonlarda ise bir hidrosipiridinoksil radikali ve su molekülü oluşmaktadır. Meydana gelen her radikal için aynı hesaplamalar yapılmış ve moleküller özellikleri bulunmuştur.

5.4 Kinetik Hesaplamalar

Bu çalışmada incelenen piridin türevi + 'OH radikali reaksiyonlarındaki tüm reaktan, geçiş konumu kompleksi ve ürünlerin moleküler orbital hesaplamaları yapıldıktan sonra Geçiş Konumu Teorisi kullanılarak her reaksiyonun hız sabiti ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hesaplamalarda gerekli olan termodinamik parametreler optimum geometriye ait Z-matrisleri kullanılarak PM3 sonuçlarına göre belirlenmiştir. Termodinamik parametrelerin hesaplanması amacıyla Z-matrislerine THERMO, ROT=1 ve TRANS anahtar kelimeleri ilave edilmiştir.

THERMO, termodinamik parametreleri moleküler hareketlere bağlı olarak hesaplamak amacıyla kullanılmıştır. İç enerji, ısı kapasitesi partiyon fonksiyonu ve entropi gibi termodinamik parametreler THERMO anahtar kelimesinin kullanılması ile beş ayrı sıcaklık için hesaplanmıştır. Seçilen sıcaklıklar 200, 250, 300, 350 ve 400 K dir. Dönme hareketinin katkısının hesaplanabilmesi için simetri numarasının verilmesi gereklidir. Simetri numarası

ROT=1 anahtar kelimesi ile verilmiştir. Geçiş konumu kompleksi için hesaplama yapılırken TRANS anahtar kelimesi de kullanılır. Bu anahtar kelimenin kullanılması için reaksiyon koordinatına ait olan imajiner frekans, termodinamik hesaplamalara katılmaz. Buna göre, termodinamik hesaplamalara katılan titreşim hareketlerinin sayısı;

Doğrusal bir molekül için 3N-5

Doğrusal olmayan bir molekül için 3N-6

Doğrusal bir geçiş konumu kompleksi için 3N-6

Doğrusal olmayan bir geçiş konumu kompleksi için 3N-7

olur. Reaksiyonların aktivasyon enerjisi, E_a reaktan ve geçiş konumu komplekslerinin oluşum ısıları, ΔH_f değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.;

$$E_a = \Delta H_f^* - \sum_R \Delta H_f \quad (5.22)$$

Bu eşitlikte;

ΔH_f^* : Geçiş konumu kompleksinin oluşum ısısı,

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

Hız sabitleri, Bölüm 5.2.2'de açıklanmış olan Geçiş Konumu Teorisinin temel eşitliği;

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (5.21)$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte;

k_B : Boltzmann sabiti

h : Planck sabiti

T : Mutlak sıcaklık

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

Aşağıda 2-HP + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için 300 K sıcaklıkta PM3 yöntemi sonuçlarına göre hız sabitinin hesaplanması örnek olarak gösterilmiştir.



Bu reaksiyon için yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda 2-HP molekülü için partision fonksiyonu $q_{2\text{-pyr}}=1.471 \times 10^{38}$, $\cdot\text{OH}$ için $q_{\text{OH}}=7.267 \times 10^{27}$, geçiş konumu kompleksi için $q^\ddagger=1.692 \times 10^{41}$ olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon için aktivasyon enerjisinin hesaplanması ise eşitlik (5.20) de olduğu gibi;

$$E_a = -10.652 - (2.855 - 18.028)$$

$$E_a = 4.521 \text{ kcal/mol}$$

olarak bulunmuştur. Bütün bu değerler eşitlik (5.21)de yerine konulacak olursa hız sabiti;

$$k = \frac{(1.38 \times 10^{-16}) \cdot (300)}{6.63 \times 10^{-27}} \cdot \frac{(1.692 \times 10^{41})}{(7.267 \times 10^{27})(1.471 \times 10^{38})} \cdot (e^{-4521/(1.987 \times 300)})$$

$$k = 5.860 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{molekül.s}$$

olarak bulunur. OH katılması ile gerçekleşen geçiş konumu komplekslerinin dayanıklılıklarını birbiriyle kıyaslayabilmek ve olası reaksiyon yolunu belirleyebilmek amacıyla reaksiyonda oluşmakta olan CO bağlarının bağ mertebesi de moleküler orbital hesaplamaları ile PM3 yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Bu amaçla Z-matrisine BONDS ve VECTORS anahtar kelimeleri ilave edilmiştir. Bu anahtar sözcükler dalga fonksiyonlarının katsayılarını ve bu katsayıların kullanılması ile hesaplanmış olan bağ mertebelerini elde etmek için kullanılır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Giriş

Piridin (P) ve hidroksi piridin türevlerinin, 2-hidroksipiridin (2-HP), 3-hidroksipiridin (3-HP) ve 4- hidroksipiridin (4-HP) sulu TiO_2 suspansiyonlarındaki heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları Bölüm 4.3 de açıklanmış olan fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Ön denemelerde, her maddenin fotokatalitik degradasyon reaksiyonuna ışık ve fotokatalizör etkisi incelenmiştir. Daha sonra TiO_2 konsantrasyonu değiştirilerek fotokatalizör konsantrasyonunun reaksiyon hızlarına etkisi incelenmiş ve optimum TiO_2 miktarı bulunmuştur. Tüm denemeler her maddenin doğal pH ortamında gerçekleştirilmiş, fotokatalitik degradasyon hızları ölçülmüş ve maddelerin başlangıç konsantrasyonlarının reaksiyon hızına etkisi belirlenmiştir.

6.2 Işık ve Fotokatalizör Etkisi

Heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerinde organik maddelerin degradasyonlarının gerçekleşmesi için ışık/yarı iletken/ O_2 üçlüsünün sistemde bir arada bulunması gerekir. Işığın tek başına maddelerin degradasyonuna etkisini ve her maddenin TiO_2 partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonunu görebilmek amacıyla ön denemeler yapılmıştır. Bu denemeler her madde için ayrı ayrı üç koşulda tekrarlanmıştır; sadece ışık varlığında, sadece TiO_2 varlığında ve TiO_2 +ışık varlığında. Denemelerin sonuçları Şekil 6.1-4 te gösterilmiştir.

Şekil 6.1-4 te gösterilen grafikler C/C_0 ın zamana(t) karşı değişimini göstermektedir. C_0 maddenin başlangıç konsantrasyonu, C ise t zamanındaki konsantrasyonudur. Grafiklerden de görüldüğü gibi 4 madde de tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO_2 beraberinde karanlıkta bekletildiklerinde ise adsorpsiyon nedeniyle %1-3 kadar bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO_2 ortamda aynı anda bulunduğu 4 maddenin tümünün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 90 dakika sonunda konsantrasyon değişimleri P, 2-HP, 3-HP ve 4-HP için sırası ile %81.1, %91.1, %65.2 ve %98.5 olarak hesaplanmıştır.

6.3 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi

Fotokatalizör konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla her madde için ayrı ayrı ve doğal pH larında, başlangıç konsantrasyonları $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ olan suspansiyonlarda TiO_2 konsantrasyonu 0.1-0.5 g/100 mL olarak değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.5-8 te iki ayrı ışıklandırma süresi için sunulmaktadır.

Şekillerde görülen eğrilerin ikisi de katalizör yokluğunda 4 maddenin de degrade olmadığını göstermektedir. TiO_2 konsantrasyonu arttıkça fotokatalitik degradasyon hızı TiO_2 in belirli bir limit konsantrasyona kadar artmakta daha sonra ise yavaş bir azalma görülmektedir. Maksimum degradasyon TiO_2 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_2 konsantrasyonu arttıkça partiküller arası mesafeler azalır. Partiküller bir araya gelerek kümeleri oluştururlar. Bu da; fazlar arası yüzeyin küçülmesine neden olur. Organik maddeler 'OH radikalleri tarafından TiO_2 yüzeyinde oksitlendiklerinden fazlar arası yüzeyin küçülmesi bu maddelerin oksidasyonunu, diğer bir deyişle daha küçük maddelere parçalanma olasılığını azaltır. Ayrıca; TiO_2 partikülleri sistemin ışık absorbe etmesini engeller, hatta ışığın saçılmasına da neden olurlar.

6.4 Degradasyon Reaksiyonlarının Kinetiği

Piridin ve türevlerinin sabit sıcaklıkta ve her maddenin doğal pH ında fotokatalitik degradasyon reaksiyonları incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ olacak şekilde suspansiyon hazırlanmış ve fotokatalizör olan TiO_2 miktarı Bölüm 6.3 de belirtildiği gibi 0.2g/100 mL olarak alınmıştır.

Denemelerin sonuçları Şekil 6.9-12 de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi konsantrasyonun logaritması $\ln C$ nin zamana göre değişimi 4 madde için de düzgün bir doğru vermektedir. Bu sonuç fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının birinci mertebeden olduğunu ve hız eşitliğinin de;

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (6.1)$$

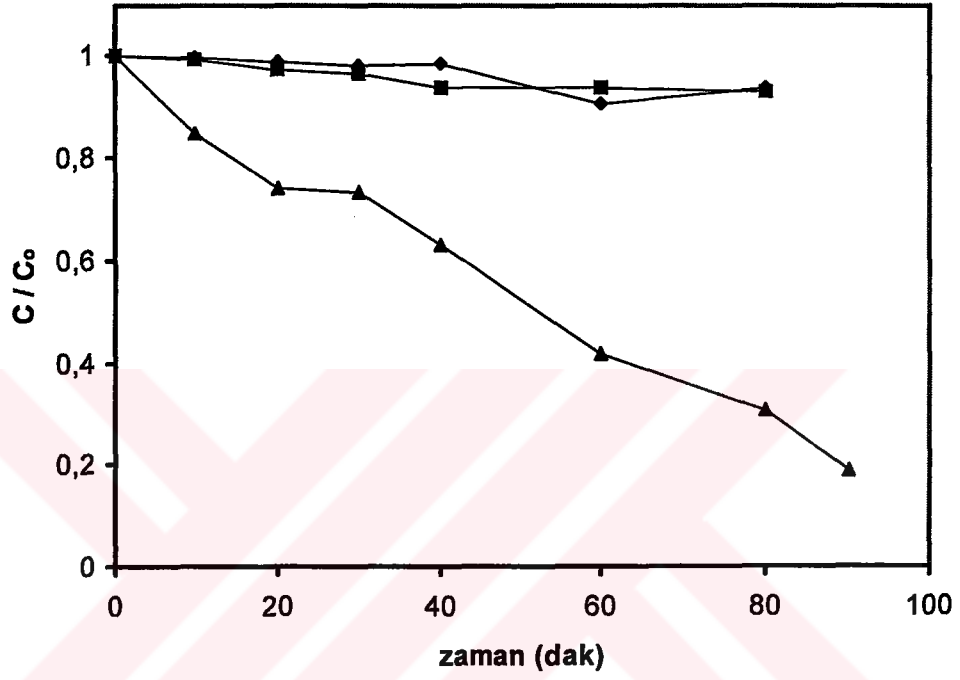
şeklinde yazılabileceğini göstermektedir. Bu eşitlikte; t zamanı, C kirletici maddenin t zamanındaki konsantrasyonunu, C_0 ise başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir.

Şekil 6.9-12 deki doğruların regresyon sonucu bulunan denklemlerinden her maddenin deney koşullarındaki k hız sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 6.1 de korelasyon katsayısı r ile birlikte listelenmiştir.

6.5 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

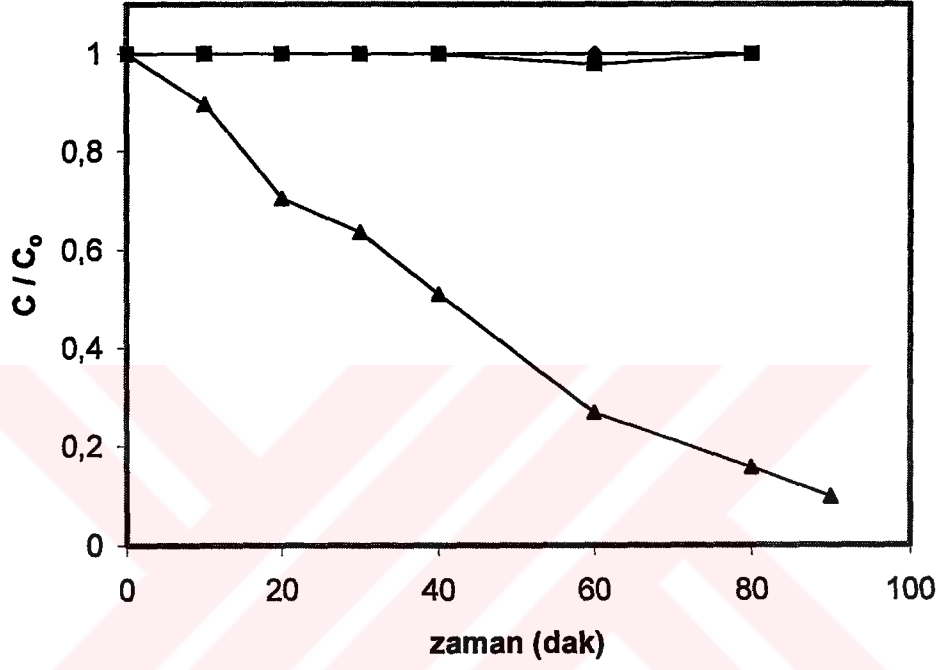
Tüm maddeler için başlangıç konsantrasyonu $(6.0-12.0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ arasında değiştirilerek başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına bir etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Deneme sonuçları Şekil 6.13-16 da gösterilmiştir. k hız sabitleri ve r regresyon değerleri Çizelge 6.2-5 de gösterilmiştir. Grafik; değişik başlangıç konsantrasyonları için organik madde konsantrasyonlarının logaritması, $\ln C$ nin zamana göre değişimini göstermektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabiti azalmaktadır. Reaksiyon hız sabiti k'nın başlangıç konsantrasyonuna bağlı olması nedeniyle; Bölüm 6.4 de birinci mertebeden olduğu belirlenen degradasyon reaksiyonunun aslında görünür-birinci mertebe reaksiyonu olduğunu söyleyebiliriz. Sistem iki fazdan oluşmaktadır. $\cdot\text{OH}$ 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 $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumunu yavaşlatır.

Bu çalışmada, piridin ve türevlerinin fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun hem birinci mertebeden olması hem de reaksiyon hızının başlangıç konsantrasyonundan etkilenmesi, reaksiyon hız sabiti k'nın organik maddenin başlangıç konsantrasyonunu da içermesinden ileri gelmektedir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabiti azalmaktadır. Ancak düşük konsantrasyonlarda, bu azalma giderek düşmektedir. 3-HP için Çizelge 6.2.4 ten de görüldüğü gibi; $(8.0-10.0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ arasındaki hız sabiti farkı $2.84 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ iken $(12.0-14.0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de ise bu fark 1.06×10^{-3} e düşmektedir.



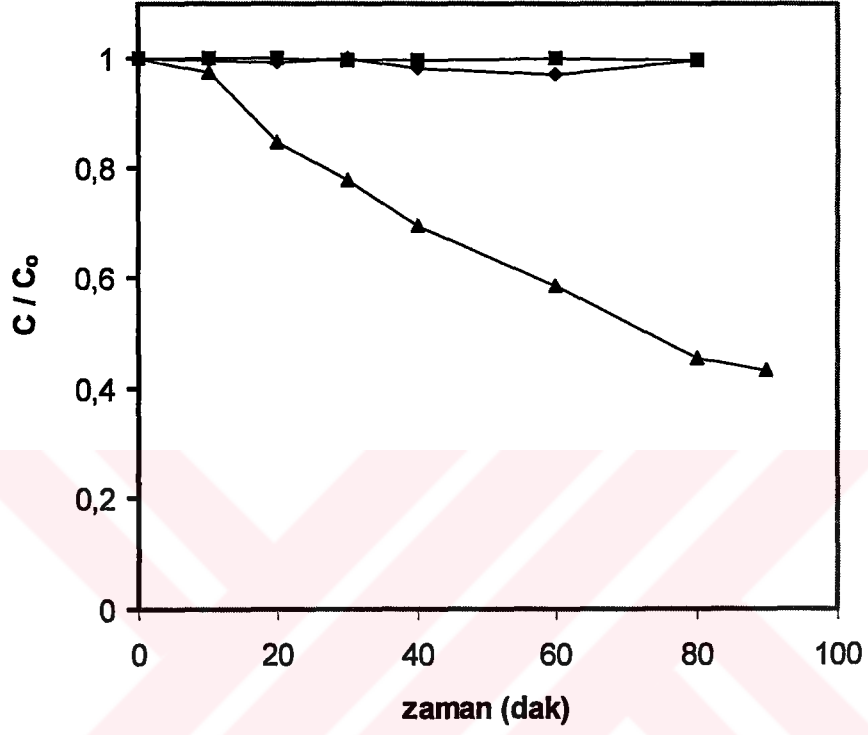
- ◆ 10x10⁻⁵ mol.L⁻¹ piridin + ışık
- 10x10⁻⁵ mol.L⁻¹ piridin + 0.2g TiO₂/100 ml
- ▲ 10x10⁻⁵ mol.L⁻¹ piridin + 0.2g TiO₂/100 ml + ışık

Şekil 6.1 Piridin'in fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO₂ etkisi



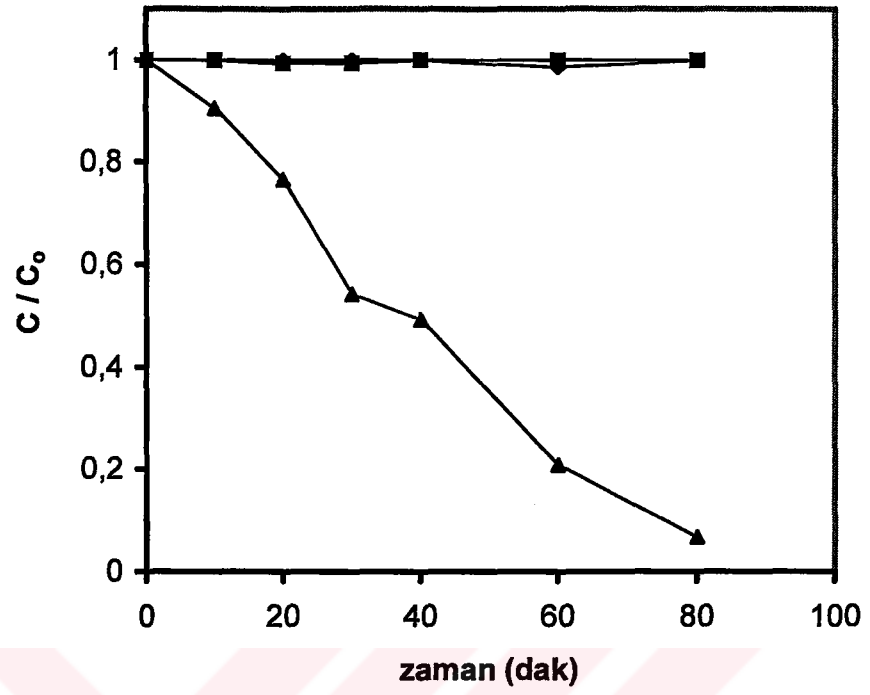
- ◆ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 2-HP + ışık
- $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 2-HP + 0.2g TiO₂/100 ml
- ▲ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 2-HP + 0.2g TiO₂/100 ml + ışık

Şekil 6.2 2-HP nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO₂ etkisi



- ◆ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 3-HP + ışık
- $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 3-HP + 0.2g $\text{TiO}_2/100 \text{ ml}$
- ▲ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 3-HP + 0.2g $\text{TiO}_2/100 \text{ ml}$ + ışık

Şekil 6.3 3-HP nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi

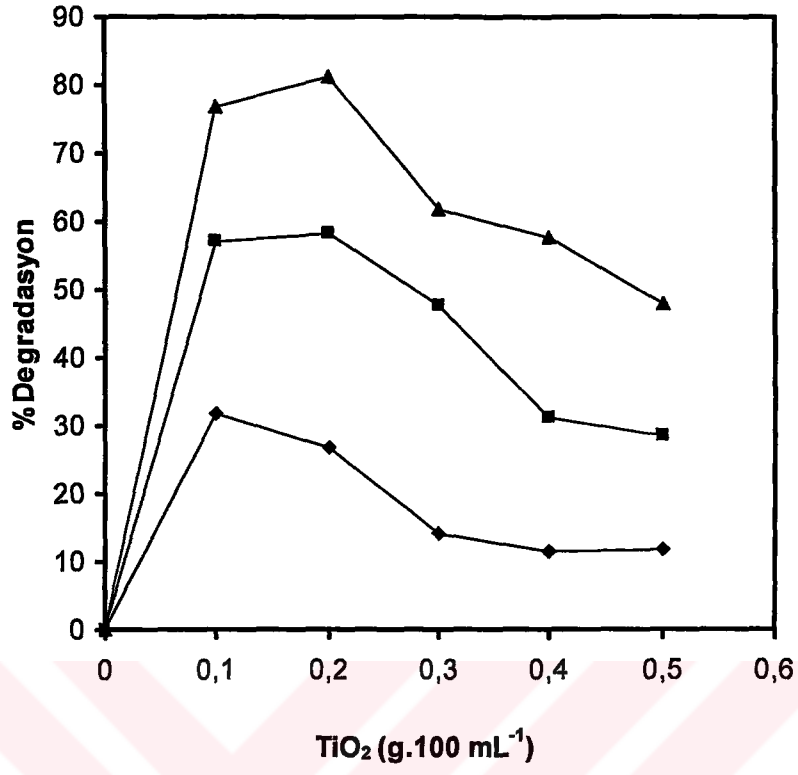


◆ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 4-HP + ışık

■ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 4-HP + 0.2g TiO_2 /100 ml

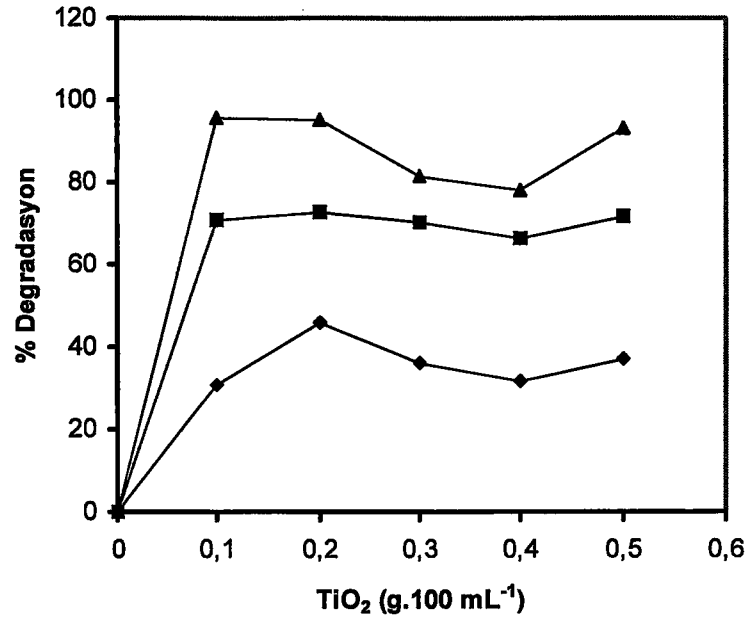
▲ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 4-HP + 0.2g TiO_2 /100 ml + ışık

Şekil 6.4 4-HP nin fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi



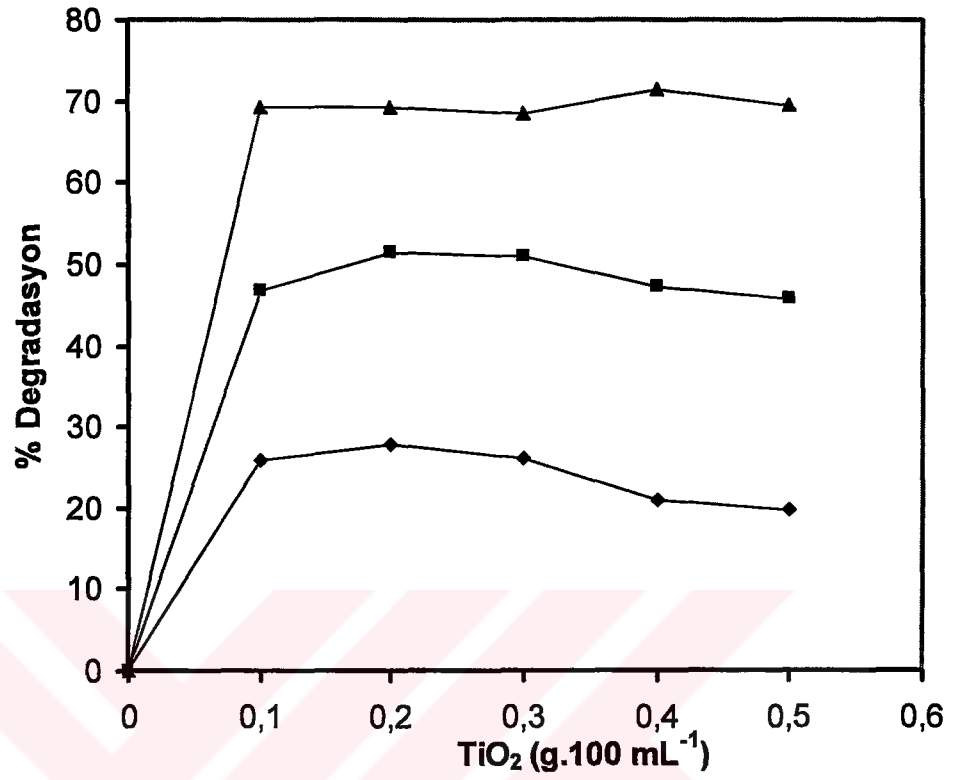
- ◆ 30 dakika
- 60 dakika
- ▲ 90 dakika

Şekil 6.5 Piridin'in optimum fotokatalitik degradasyonu



- ◆ 30 dakika
- 60 dakika
- ▲ 90 dakika

Şekil 6.6 2-HP nin optimum fotokatalitik degradasyonu

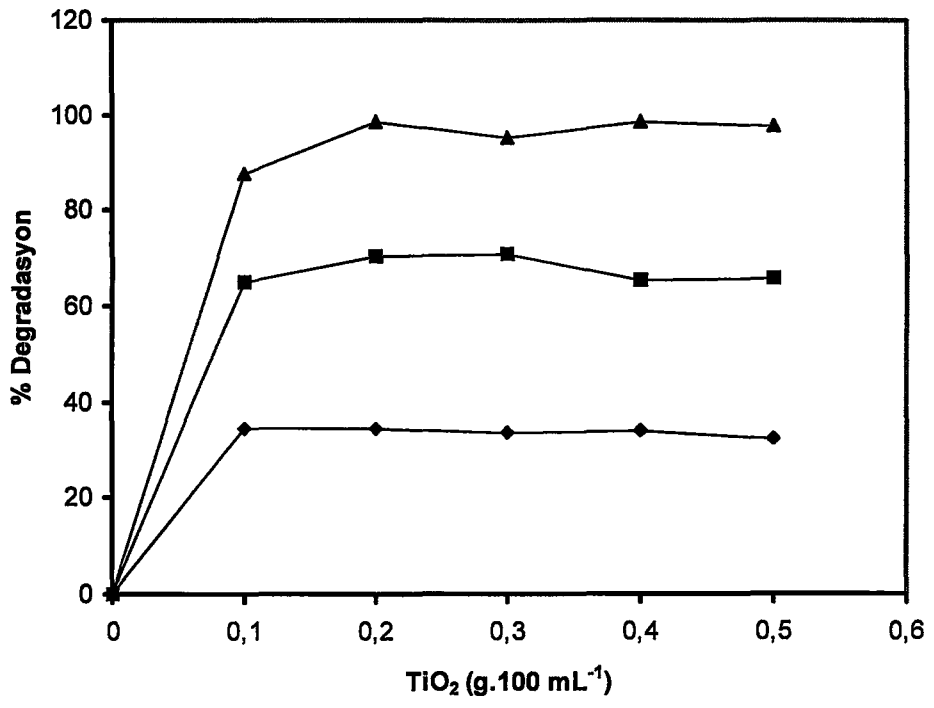


◆ 30 dakika

■ 60 dakika

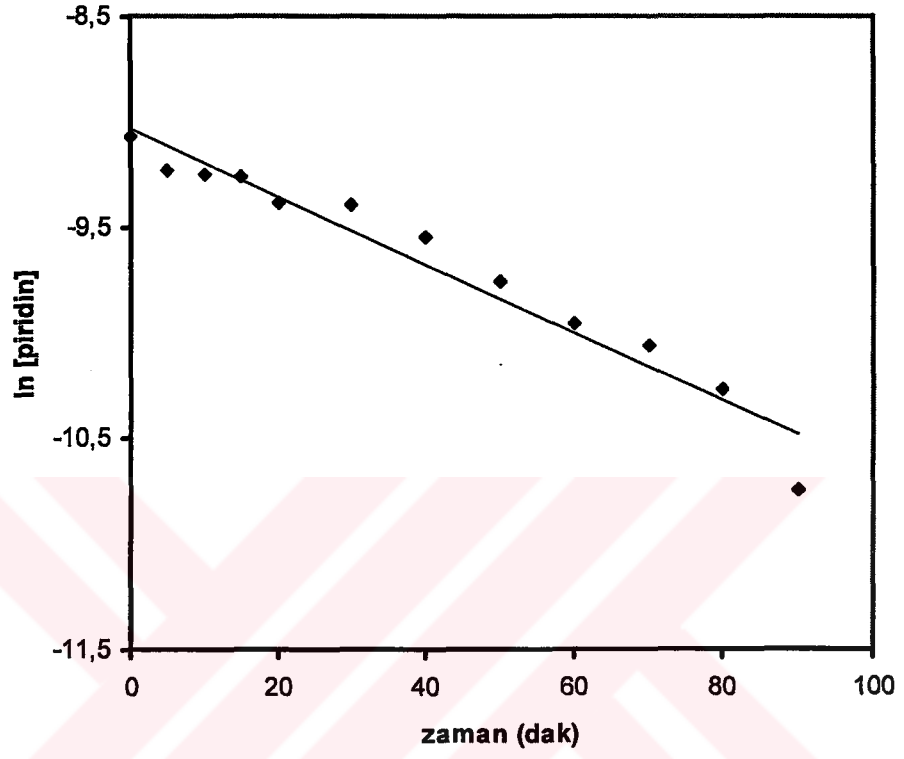
▲ 90 dakika

Şekil 6.7 3-HP nin optimum fotokatalitik degradasyonu

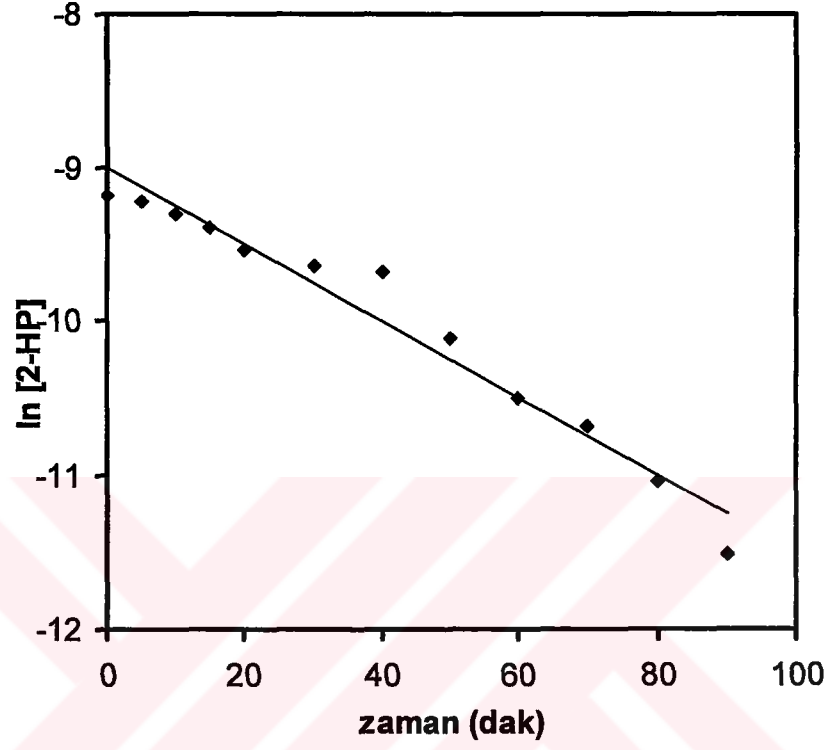


- ◆ 30 dakika
- 60 dakika
- ▲ 90 dakika

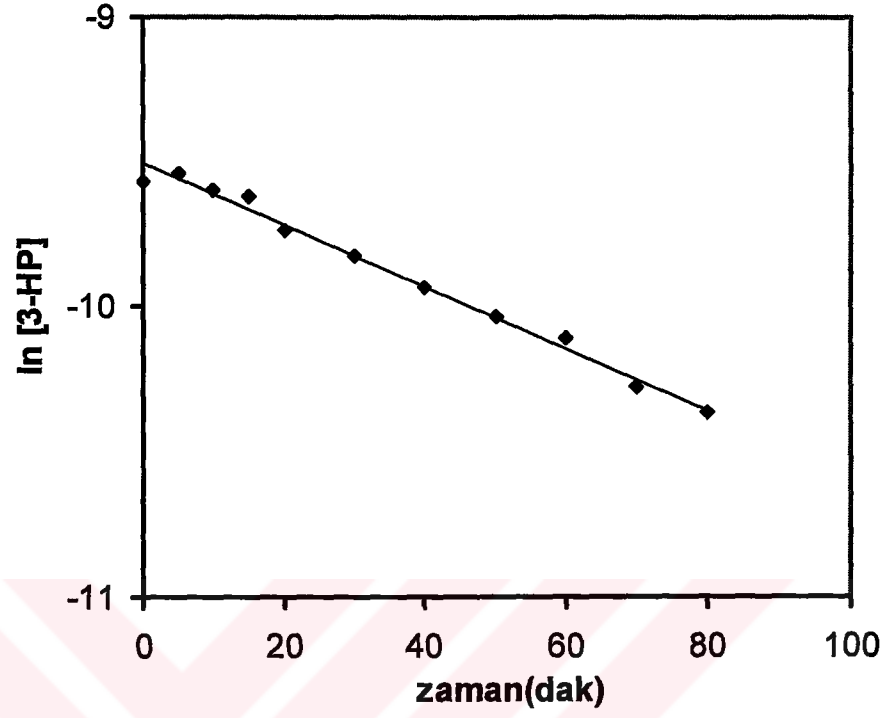
Şekil 6.8 4-HP nin optimum fotokatalitik degradasyonu



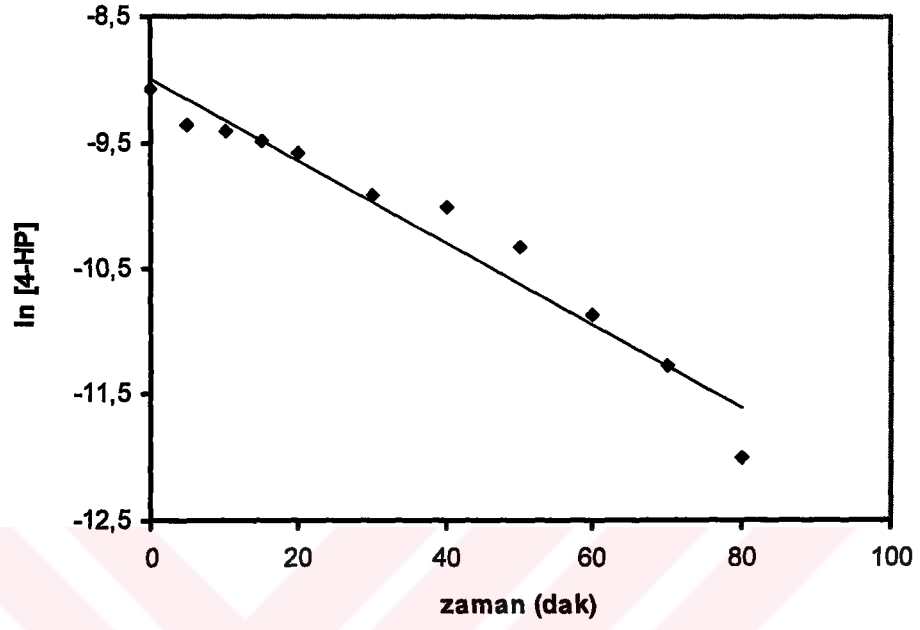
Şekil 6.9 Piridin'in fotokatalitik degradasyonu



Şekil 6.10 2-HP nin fotokatalitik degradasyonu



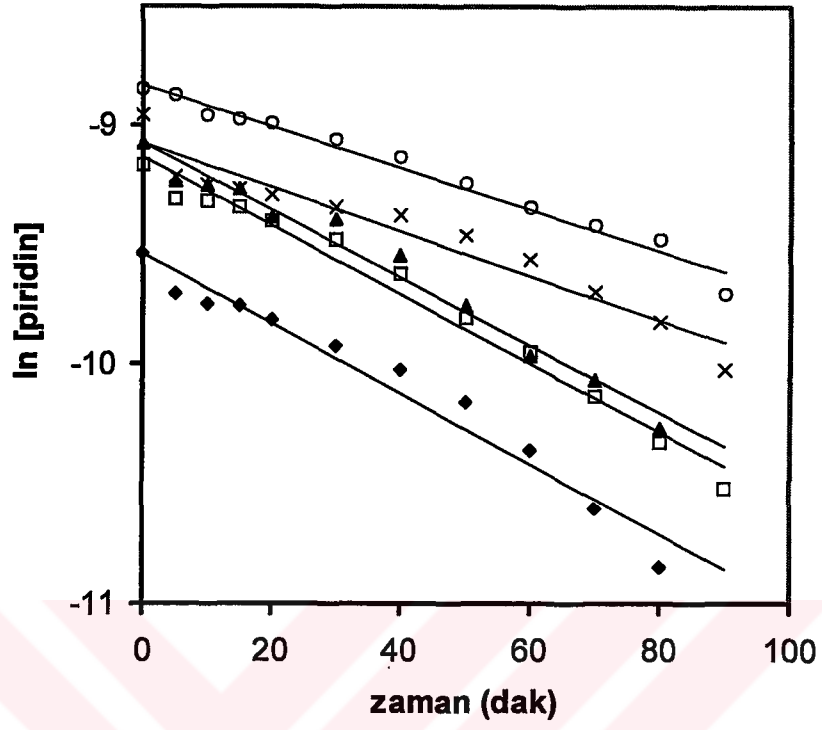
Şekil 6.11 3-HP nin fotokatalitik degradasyonu



Şekil 6.12 4-HP nin fotokatalitik degradasyonu

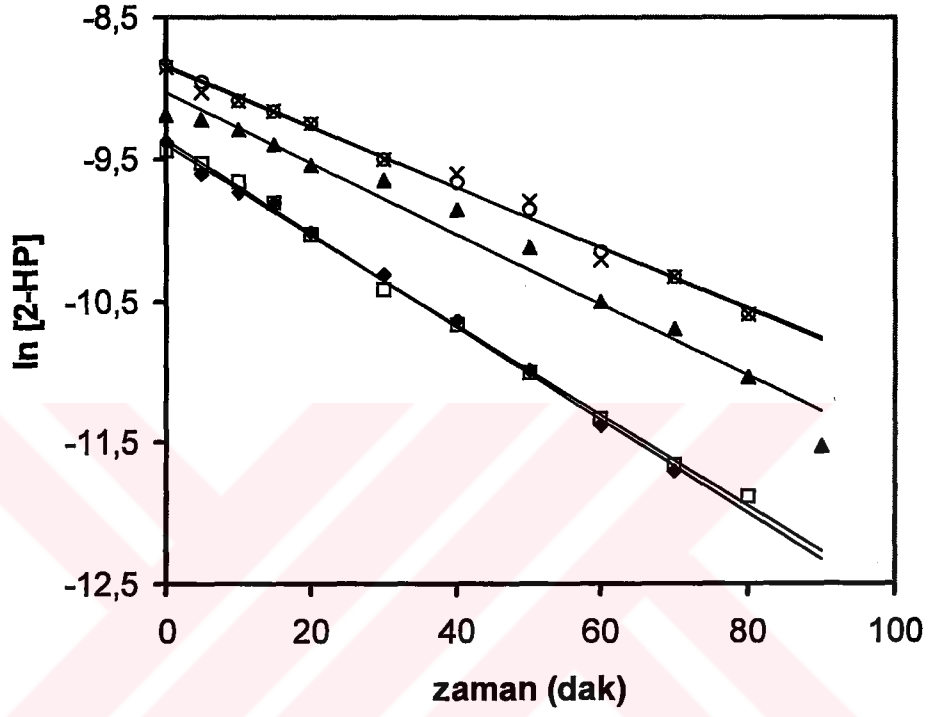
Çizelge 6.1 Fotokatalitik degradasyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Maddeler ($10 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)	k (10^{-3} min^{-1})	r
Piridin	14.13 ± 0.72	0.9860
2-HP	25.81 ± 0.91	0.9906
3-HP	10.61 ± 0.37	0.9940
4-HP	20.50 ± 0.62	0.9973



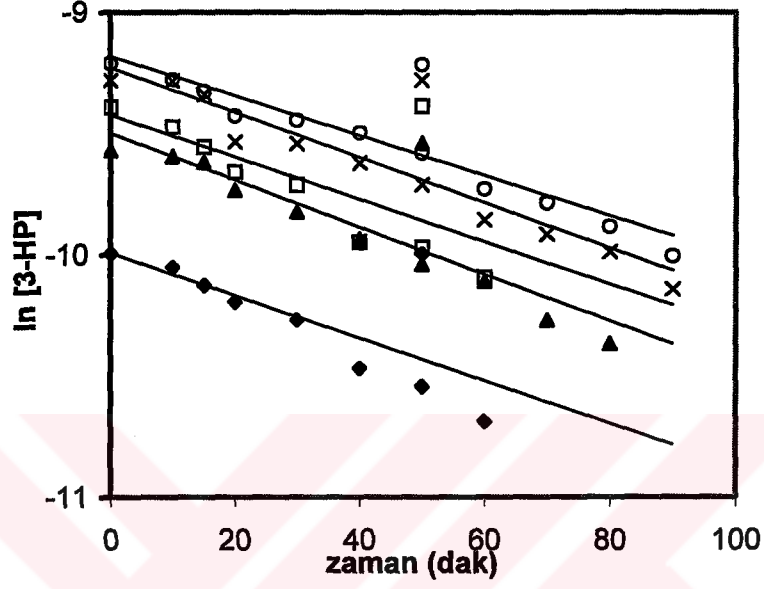
- ◆ $6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- ▲ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- × $12 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Şekil 6.13 Piridin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi



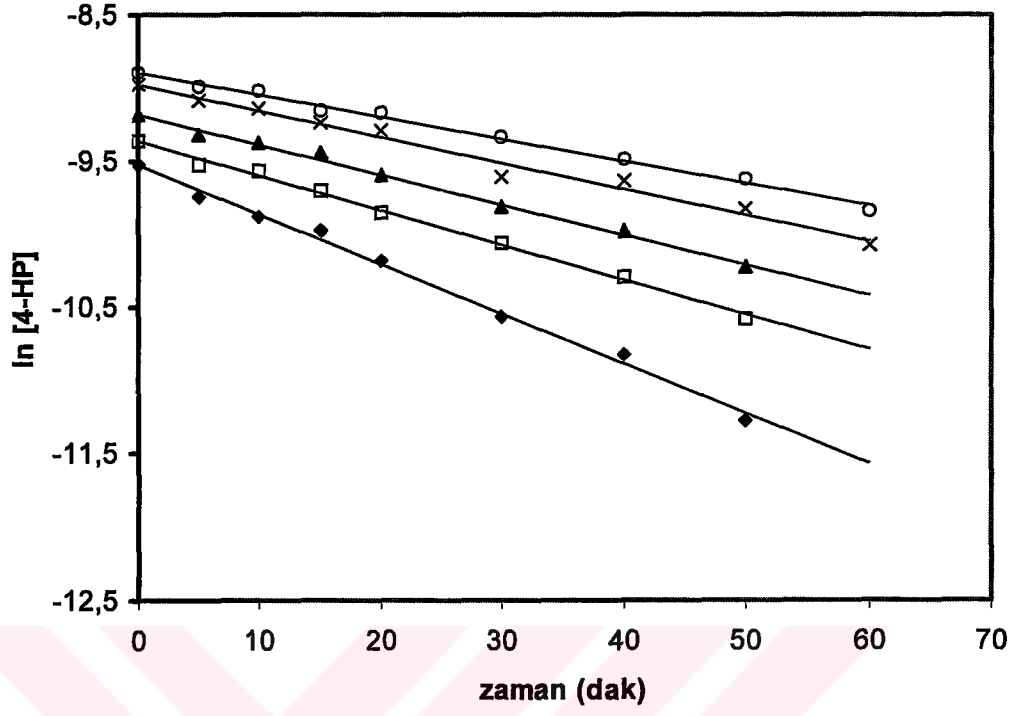
- ◆ $6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- ◻ $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- ▲ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- × $12 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Şekil 6.14 2-HP nin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi



- ◆ $6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- ▲ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- × $12 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Şekil 6.15 3-HP nin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi



- ◆ $6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- ▲ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- × $12 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Şekil 6.16 4-HP nin başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi

Çizelge 6.2 Piridin'in başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Piridin (10^{-5} mol.L $^{-1}$)	k (10^{-3} min $^{-1}$)	r
6.0	14.71 ± 0.95	0.9782
8.0	14.40 ± 0.65	0.9899
10.0	14.13 ± 0.72	0.9860
12.0	9.26 ± 0.80	0.9647
14.0	8.71 ± 0.40	0.9895

Çizelge 6.3 2-HP nin başlangıç konsantrasyonunun etkisi

2-HP (10^{-5} mol.L $^{-1}$)	k (10^{-3} min $^{-1}$)	r
6.0	32.90 ± 0.57	0.9988
8.0	31.90 ± 0.54	0.9987
10.0	25.81 ± 0.91	0.9906
12.0	21.40 ± 0.40	0.9987
14.0	16.37 ± 0.41	0.9963

Çizelge 6.4 3-HP nin başlangıç konsantrasyonunun etkisi

3-HP (10^{-5} mol.L $^{-1}$)	k (10^{-3} min $^{-1}$)	r
6.0	12.57 ± 0.33	0.9969
8.0	12.45 ± 0.72	0.9880
10.0	10.61 ± 0.37	0.9940
12.0	9.70 ± 0.44	0.9898
14.0	8.64 ± 0.31	0.9935

Çizelge 6.5 4- HP nin başlangıç konsantrasyonunun etkisi

4-HP (10^{-5} mol.L $^{-1}$)	k (10^{-3} min $^{-1}$)	r
6.0	34.20 ± 0.89	0.9975
8.0	23.70 ± 0.64	0.9978
10.0	20.50 ± 0.62	0.9973
12.0	17.70 ± 0.86	0.9918
14.0	15.10 ± 0.52	0.9959

6.6 Teorik Çalışma Sonuçları

6.6.1 Giriş

Piridin türevlerinin OH radikali ile yapmış oldukları reaksiyonların kinetiği Bölüm 5 de açıklandığı şekilde teorik olarak incelenmiştir. İncelenmiş olan moleküller P, 2-HP, 3HP ve 4-HP dir. Bu moleküllerin OH radikali ile reaksiyonlarının mekanizmalarının ve kinetiğinin belirlenmesi amacı ile öncelikle reaktan olan moleküllerin, geçiş konumu komplekslerinin ve ürünlerin yarı-ampirik PM3 yöntemi ile moleküler orbital hesaplamaları yapılarak, geometrileri optimize edilmiş, kuantum mekaniksel yöntemlerle özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarına dayanarak her reaksiyon yolu için Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile reaksiyon hızları ve ürün dağılımları belirlenmiştir.

6.6.2 Reaktanlar

İncelenen reaksiyonlarda reaktan konumunda bulunan aromatik moleküllerin hazırlanmış olan model ve Z-matrisleri kullanılarak PM3 yöntemi ile geometrileri optimize edilmiştir. Sübstitüent gruplar ve atomlar tek bağlar etrafında döndürülerek her bir molekülün en dayanıklı konformasyonu saptanmıştır. Moleküllerin dayanıklı konformasyonlarına ait optimum parametreleri, bu parametrelere dayanılarak hesaplanmış olan oluşum ısıları ΔH_f , toplam enerjileri Çizelge 6.6-10 da listelenmiş, geometrik yapıları ise moleküllerdeki her atomun optimum konumuna ait kartezyen koordinatları kullanılarak Chem 3D Plus (Cambridge Soft Corporation) paket programı ile çizilmiş ve Şekil 6.17-20 de gösterilmiştir.

Elde edilen geometrik parametre sonuçları piridin için Çizelge 6.11 de literatürden bulunan deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelge değerlerinden görüldüğü gibi deneysel değerlerle teorik değerler uyum içindedir. Heteroatomların yer aldığı moleküllerde geometrik parametreler gerçek değerlerinden farklı bulunabildiği halde piridin molekülünde hesapsal açıdan bir sapma gözlenmemiştir. Bundan dolayı PM3 yönteminin piridin ve türevlerinin degradasyon reaksiyonlarının modellenmesinde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.6 da verilmiş olan piridinin geometrik parametreleri benzenin geometrik parametreleri ile kıyaslandığında C-N bağ uzunluğunun benzendeki C-C bağ uzunluğundan beklenildiği gibi daha kısa olduğu görülmektedir. Benzende C₁-C₂ bağı 1.391 Å iken, piridinde N₁-C₁ bağı 1.353 Å dur Buna bağlı olarak, piridinde C₅-C₆ bağı benzene göre 0.005 Å luk kısalma göstermiştir. Bunun sebebi azot atomunun aromatik halkaya kattığı elektronegatif yapıdan kaynaklanmaktadır.

2-HP molekülünün geometrik parametreleri piridin değerleri ile kıyaslandığında; azot atomunun bağlı olduğu karbon atomu ile, oksijen atomunun bağlı olduğu karbon atomu arasındaki bağ 0.015 \AA kısalmıştır. Azot atomunun diğer karbon atomu ile yaptığı bağ ise 0.022 \AA luk uzama göstermiştir. 2-HP de C-O-H açısı 108.9° dir. Piridinde N-C-H açısı 115.8° iken C2 ye OH grubunun bağlanmasıyla 2-HP de bu açı 117.3° ye genişlemiştir. Diğer C-C-C açılarında belirgin bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Moleküldeki düzlemsellik dihedrallerden görüldüğü gibi bozulmamıştır

3-HP molekülünde, N-C bağında piridine göre büyük bir değişiklik gözlenmemiştir, bağ 0.003 \AA kısalmıştır. OH grubunun bağlı olduğu karbon ve o karbona bağlı olan C-C bağlarında ortalama 0.011 \AA luk bir uzama görülmektedir. Bunun sebebi; oksijenin elektronegatif özelliği nedeni ile C-C bağını zayıflatmış ve uzatmış olmasıdır. C-C-C ve C-C-H açılarında ise belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

4-HP molekülünde, N-C bağında piridine kıyasla 0.002 \AA luk uzama gözlenmiştir. Oksijenin bağlı olduğu C-C bağlarında elektron çekmesinden dolayı 0.010 \AA luk bir uzama görülmektedir. Açılarda C-O-H bağı 108.1° olmuş, C-C-C ve C-C-H açılarında ise belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

Çizelge 6.6 OH Radikalinin optimum geometrik parametreleri

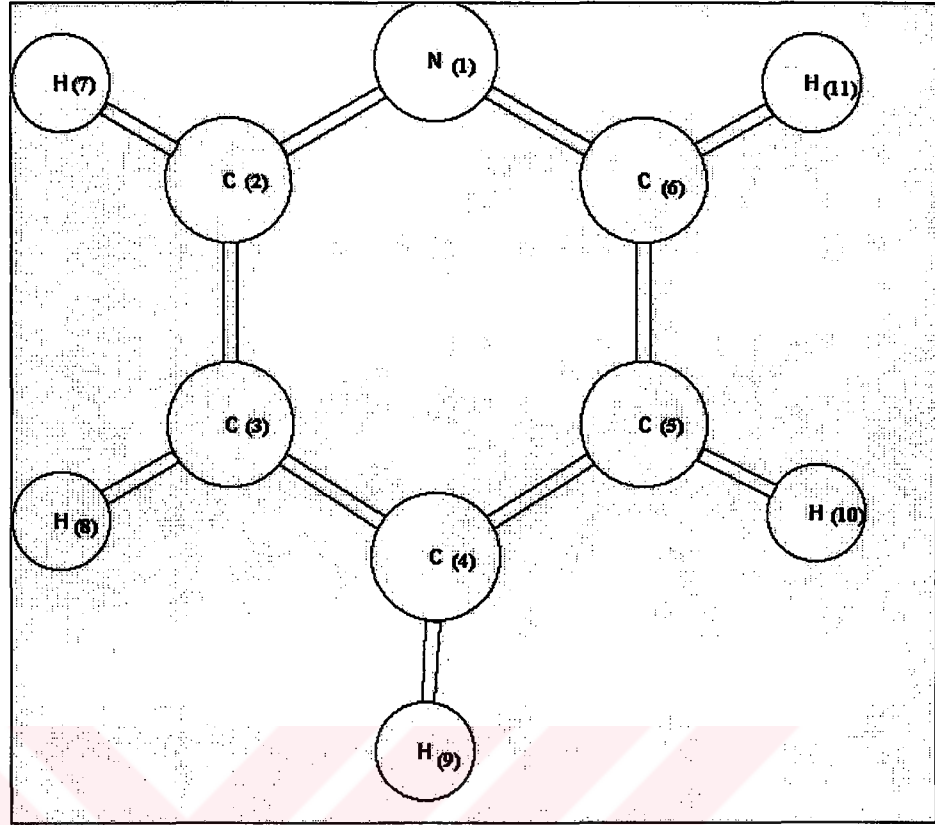
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral açılar(Å°)	
OH	0.937
Bağ açıları ($^\circ$)		Enerji	
....	ΔH_f (kcal/mol)	2.841
		E (eV)	-307.130

Çizelge 6.7 Piridin molekülünün optimum özellikleri

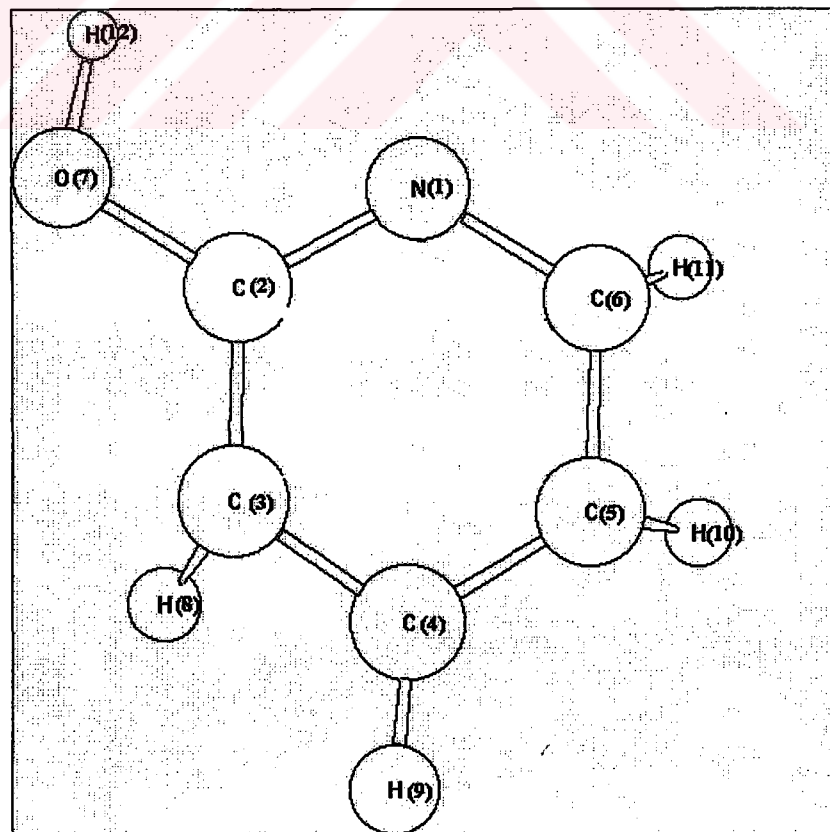
Teorik (PM3)		Benzen için	Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)			Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.353	C ₂ C ₃ H ₇ H ₈	180.0 180.0
C ₂ C ₃	1.396	1.391	C ₃ C ₄ H ₈ H ₉	180.0 180.0
C ₃ C ₄	1.391	1.391	C ₄ C ₅ H ₉ H ₁₀	180.1 180.0
C ₄ C ₅	1.392	1.391	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	180.0 180.0
C ₅ C ₆	1.395	1.391	C ₃ C ₄ C ₂ H ₈	0.0 0.0
N ₁ C ₆	1.353		
C ₂ H ₇	1.096	1.095		
C ₃ H ₈	1.094	1.095		
C ₄ H ₉	1.095	1.095		
C ₅ H ₁₀	1.094	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.096	1.095		
Bağ Açıları (°)			Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	115.8	ΔH _f (kcal/mol)	30.369
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.7	120.0	E (eV)	-830.964
H ₇ C ₂ C ₃	122.7	120.0		
H ₈ C ₃ C ₄	120.7	120.0	Benzen için	
C ₂ C ₃ H ₈	120.3	120.0	ΔH _f (kcal/mol)	23.454
H ₉ C ₄ C ₅	120.4	120.0	E (eV)	-802.820
C ₃ C ₄ H ₉	120.3	120.0		
H ₁₀ C ₅ C ₆	120.3	120.0		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.7	120.0		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.8		

Çizelge 6.8 2-HP molekülünün optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.338	C ₂ O ₇ N ₁ H ₁₂	180.0
C ₂ C ₃	1.515	C ₂ C ₃ O ₇ H ₈	180.0
C ₃ C ₄	1.501	C ₃ C ₄ H ₈ H ₉	180.0
C ₄ C ₅	1.373	C ₄ C ₅ H ₉ H ₁₀	180.0
C ₅ C ₆	1.415	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	180.0
N ₁ C ₆	1.375	C ₃ C ₄ C ₂ H ₈	0.0
C ₂ O ₇	1.347		
O ₇ H ₁₂	0.952		
C ₃ H ₈	1.095		
C ₄ H ₉	1.095		
C ₅ H ₁₀	1.094		
C ₆ H ₁₁	1.096		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	117.3	ΔH _f (kcal/mol)	-18.070
C ₂ O ₇ H ₁₂	108.9	E (eV)	-1125.087
O ₇ C ₂ C ₃	119.5		
C ₂ C ₃ H ₈	120.9		
H ₈ C ₃ O ₄	121.7		
C ₃ C ₄ H ₉	120.1		
H ₉ C ₄ C ₅	120.0		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.4		
C ₆ H ₁₁ N ₁	36.2		
H ₁₀ C ₅ C ₆	120.1		



Şekil 6.17 Piridin molekülünün optimum geometrik yapısı



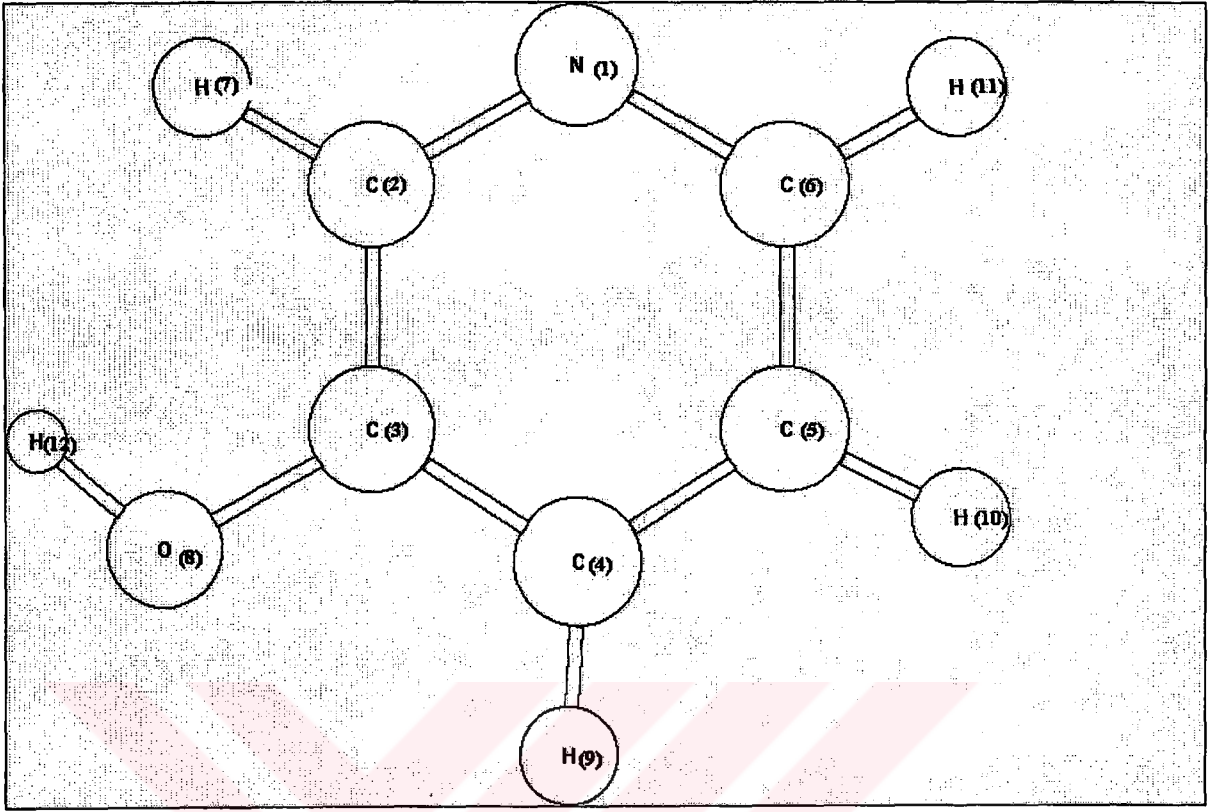
Şekil 6.18 2-HP molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.9 3-HP molekülünün optimum özellikleri

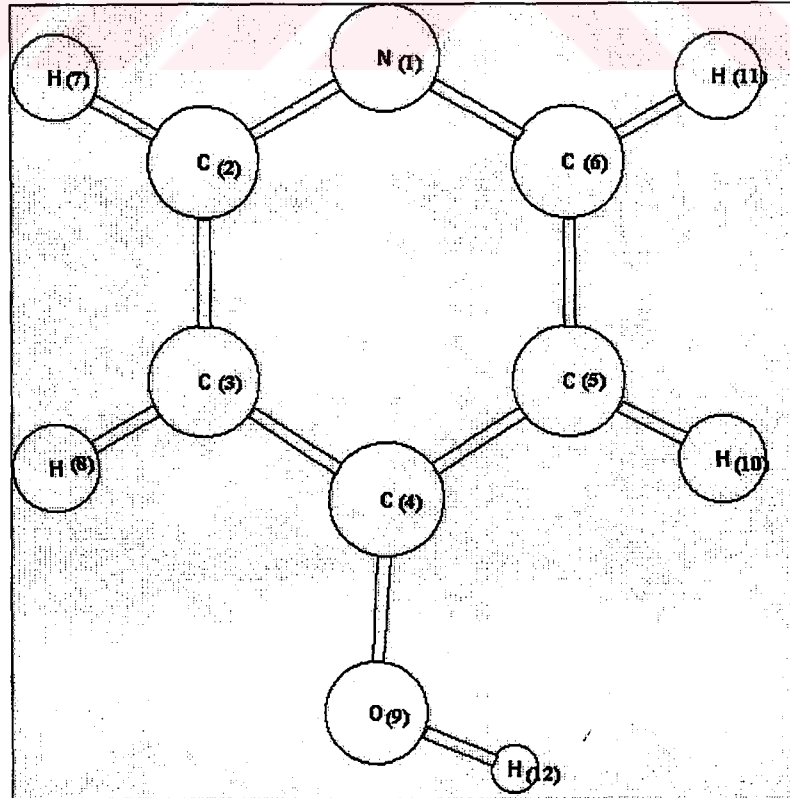
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.350	C ₂ C ₃ H ₇ O ₈	179.9
C ₂ C ₃	1.406	C ₃ O ₈ H ₇ H ₁₂	180.0
C ₃ C ₄	1.403	C ₃ C ₄ O ₈ H ₉	180.0
C ₄ C ₅	1.389	C ₄ C ₅ H ₉ H ₁₀	180.0
C ₅ C ₆	1.397	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	180.0
N ₁ C ₆	1.352		
C ₂ H ₇	1.097		
O ₈ H ₁₂	0.949		
C ₄ H ₉	1.096		
C ₃ O ₈	1.366		
C ₅ H ₁₀	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.096		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	116.0	ΔH _f (kcal/mol)	-14.217
H ₇ C ₂ C ₃	123.4	E (eV)	-1124.920
C ₃ O ₈ H ₁₂	107.8		
C ₃ C ₄ H ₉	120.7		
H ₉ C ₄ C ₅	121.0		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.3		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.6		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.8		

Çizelge 6.10 4-HP molekülünün optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.355	C ₂ C ₃ H ₇ H ₈	180.0
C ₂ C ₃	1.392	C ₂ C ₃ H ₈ O ₉	180.0
C ₃ C ₄	1.403	C ₄ O ₉ C ₃ H ₁₂	0.0
C ₄ C ₅	1.402	C ₄ C ₅ O ₉ H ₁₀	180.0
C ₅ C ₆	1.394	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	179.9
N ₁ C ₆	1.352		
C ₂ H ₇	1.096		
O ₉ H ₁₂	0.949		
C ₃ H ₈	1.095		
C ₄ O ₉	1.363		
C ₅ H ₁₀	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.096		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	115.6	ΔH _f (kcal/mol)	-15.218
H ₇ C ₂ C ₃	122.3	E (eV)	-1124.963
C ₂ C ₃ H ₈	120.9		
H ₈ C ₃ C ₄	120.9		
C ₄ O ₉ H ₁₂	108.1		
C ₄ C ₅ H ₁₀	121.6		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.3		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.7		



Şekil 6.19 3-HP molekülünün geometrik yapısı



Şekil 6.20 4-HP molekülünün geometrik yapısı

Çizelge 6.11 Piridin için deneysel ve teorik geometrik parametrelerin kıyaslanması (.)

Piridin			
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
N-C	1.353 (1.353) ^a	C-C-C	119.0 (120.0) ^a
C-C	1.393 (1.391) ^a	C-C-H	120.0 (120.0) ^a
C-H	1.095 (1.095-1.096) ^a		

(a) Nist Chemistry Webbook (www.nist.gov)

6.6.3 Radikaller

Piridin ve piridin türevlerinin OH radikalleri ile reaksiyonları sonucu değişik radikaller oluşmaktadır. OH radikali ya aromatik halkadaki karbon atomlarından birine bağlanarak katılma reaksiyonu sonucu hidroksiazosikloheksadienil tipindeki radikalleri meydana getirir veya hidroksipiridinlerdeki OH grubundan hidrojen kopararak piridinoksil radikallerini oluşturur. Bu çalışmada, daha önceki bir çalışma sonuçlarına dayanılarak hidrojen koparılması reaksiyonları modellenmemiştir (Çınar vd., 2004) Bu reaksiyonlarda oluşan geçiş konumu kompleksleri “geçiş konumları”dır ve bu nedenle enerji engelleri katılma reaksiyonlarına kıyasla çok yüksektir.

Piridin + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için mümkün olan üç ayrı reaksiyon yolu mevcuttur. Katılma reaksiyonları sonucu 2-, 3-, 4-hidroksiazosikloheksadienil radikalleri (*orto-R*, *meta-R*, *para-R*) meydana gelir. Bu radikallerin optimum geometrik parametreleri Çizelge 6.12-14 de listelenmiş ve yapıları Şekil 6.21-23 de gösterilmiştir.

2-HP molekülü için beş reaksiyon yolu belirlenmiştir. Katılma reaksiyonları sonucu oluşan 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-dihidroksiazosikloheksadienil radikalleri (*1-R*, *2-R*, *3-R*, *4-R*) ve bunların yapıları Çizelge 6.15-18 ve Şekil 6.24-27 de sunulmuştur.

3-HP molekülü için beş reaksiyon yolu belirlenmiştir. Katılma reaksiyonları sonucu oluşan 2,3-, 3,4-, 3,5-, 3,6-dihidroksiazosikloheksadienil radikalleri (*1-R*, *2-R*, *3-R*, *4-R*) ve bunların yapıları Çizelge 6.19-22 ve Şekil 6.28-31 de sunulmuştur.

4-HP molekülü için üç reaksiyon yolu belirlenmiştir. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan 2,4-, 3,4-dihidroksiazosikloheksadienil radikalleri (*orto-R*, *meta-R*) ve bunların yapıları Çizelge 6.23-24 ve Şekil 6.32-33 de sunulmuştur.

Elde edilen değerlerden görüldüğü gibi hidroksiazosikloheksadienil tipindeki radikallerin meydana geldikleri aromatik moleküllerden olan geometrik farklılıkları OH radikalinin bağlandığı karbon atomu etrafında olmaktadır. Bu karbon atomuna ait olan C-C bağlarının ortalama olarak 0.005 \AA uzadıkları, buna karşın bu bağlara komşu olan C-C bağlarının 0.019 \AA kısaldığı saptanmıştır. Bu sonuç reaksiyon merkezi olan karbon atomuna ait C-C bağlarının tek bağ, diğerlerinin ise çifte bağ karakteri taşıdığını göstermektedir. Ayrıca reaksiyon merkezi etrafındaki H-C-O açıları ortalama olarak 103.0° , C-C-C açıları ise 119.0° dir. Bu değerler de karbon atomunun sp^3 hibrid karbon atomuna dönüştüğünün en belirgin

göstergesidir. Ayrıca hidroksiazosikloheksadienil tipindeki radikallerde OH radikalının bağlandığı karbon atomunun halka düzleminde ortalama 1.0° lik saptığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.25 deki hidroksiazosikloheksadienil radikallerine ait enerji değerleri incelendiğinde; piridin için *orto*, 2-HP için (3) katılması, 3-HP için (4) katılması, 4-HP için ise *meta* pozisyonuna OH radikalının katılması sonucunda oluşan radikallerin diğer radikallere kıyasla çok daha dayanıklı oldukları görülmektedir.

Çizelge 6.12 2-hidroksiazosikloheksadienil (*orto-R*) radikalının optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

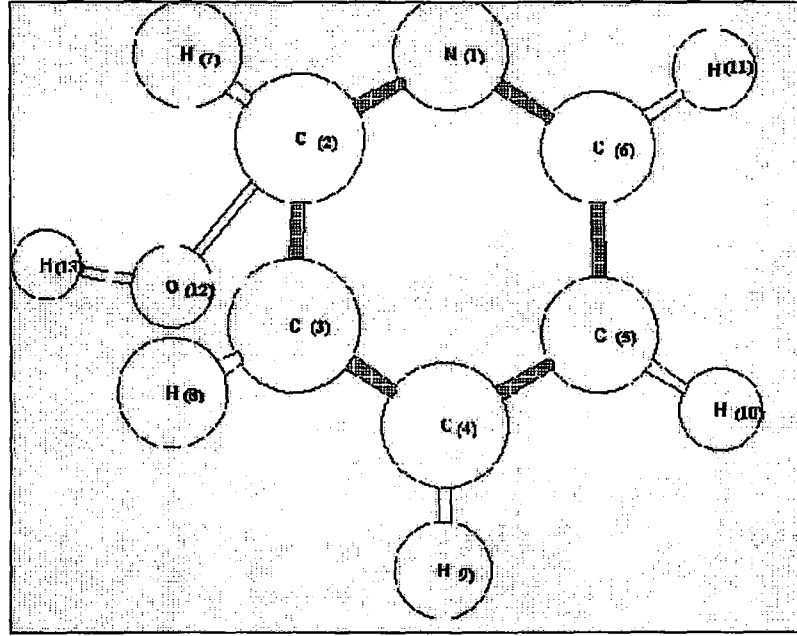
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar ($^\circ$)	
N_1C_2	1.354	$\text{H}_{10}\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_{11}$	359.9
C_2C_3	1.395	$\text{N}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_7$	180.1
C_3C_4	1.392	$\text{N}_1\text{C}_2\text{O}_{12}\text{H}_{13}$	291.5
C_4C_5	1.392	$\text{C}_3\text{H}_8\text{C}_4\text{H}_9$	188.1
C_5C_6	1.395	$\text{N}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_8$	171.2
N_1C_6	1.353	$\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_9$	176.9
C_2O_{12}	1.027	$\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{10}$	181.8
C_2H_7	1.096	$\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_{11}$	180.1
C_3H_8	1.094	$\text{N}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$	3.6
C_4H_9	1.095	$\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5$	356.4
C_5H_{10}	1.094	$\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6$	1.6
C_6H_{11}	1.096		
$\text{O}_{12}\text{H}_{13}$	0.939		
Bağ Açıları ($^\circ$)		Enerji	
$\text{N}_1\text{C}_2\text{H}_7$	115.9	ΔH_f (kcal/mol)	31.501
$\text{N}_1\text{C}_6\text{H}_{11}$	115.8	E (eV)	-1138.270
$\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_{11}$	122.6		
$\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_{10}$	120.1		
$\text{H}_{10}\text{C}_5\text{C}_4$	120.7		
$\text{C}_5\text{C}_4\text{H}_9$	120.6		
$\text{H}_9\text{C}_4\text{C}_3$	120.0		
$\text{C}_4\text{C}_3\text{H}_8$	120.1		
$\text{C}_2\text{O}_{12}\text{H}_{13}$	102.1		
$\text{O}_{12}\text{C}_2\text{H}_7$	88.9		

Çizelge 6.13 3-hidroksiazosikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

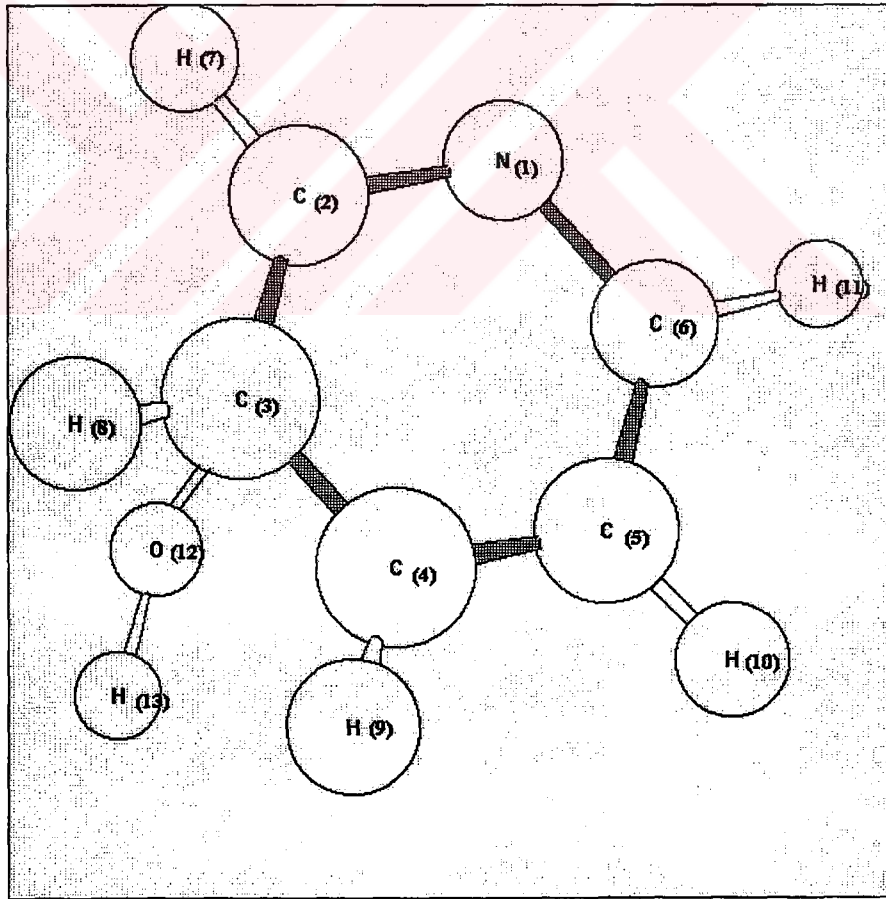
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å^o)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.353	H ₁₀ C ₅ C ₆ H ₁₁	0.6
C ₂ C ₃	1.396	N ₁ C ₂ C ₃ H ₇	180.8
C ₃ C ₄	1.393	N ₁ C ₂ O ₁₂ H ₁₃	114.9
C ₄ C ₅	1.392	C ₃ H ₈ C ₄ H ₉	188.5
C ₅ C ₆	1.395	N ₁ C ₂ C ₃ H ₈	170.5
N ₁ C ₆	1.353	C ₂ C ₃ C ₄ H ₉	176.8
C ₃ O ₁₂	1.167	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₀	1.6
C ₂ H ₇	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₁	180.2
C ₃ H ₈	1.095	N ₁ C ₂ C ₃ C ₄	3.3
C ₄ H ₉	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	356.5
C ₅ H ₁₀	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	1.6
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₂ H ₁₃	0.941		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	116.1	ΔH _f (kcal/mol)	32.236
N ₁ C ₆ H ₁₁	115.8	E (eV)	-1138.238
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.6		
H ₇ C ₂ C ₃	122.3		
H ₈ C ₃ O ₁₂	88.1		
C ₆ C ₅ H ₁₀	120.1		
H ₁₀ C ₅ C ₄	120.7		
C ₅ C ₄ H ₉	120.6		
H ₉ C ₄ C ₃	120.0		
C ₄ C ₃ H ₈	120.1		
C ₃ O ₁₂ H ₁₃	101.7		

Çizelge 6.14 4-hidroksiazosikloheksadienil (*para*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

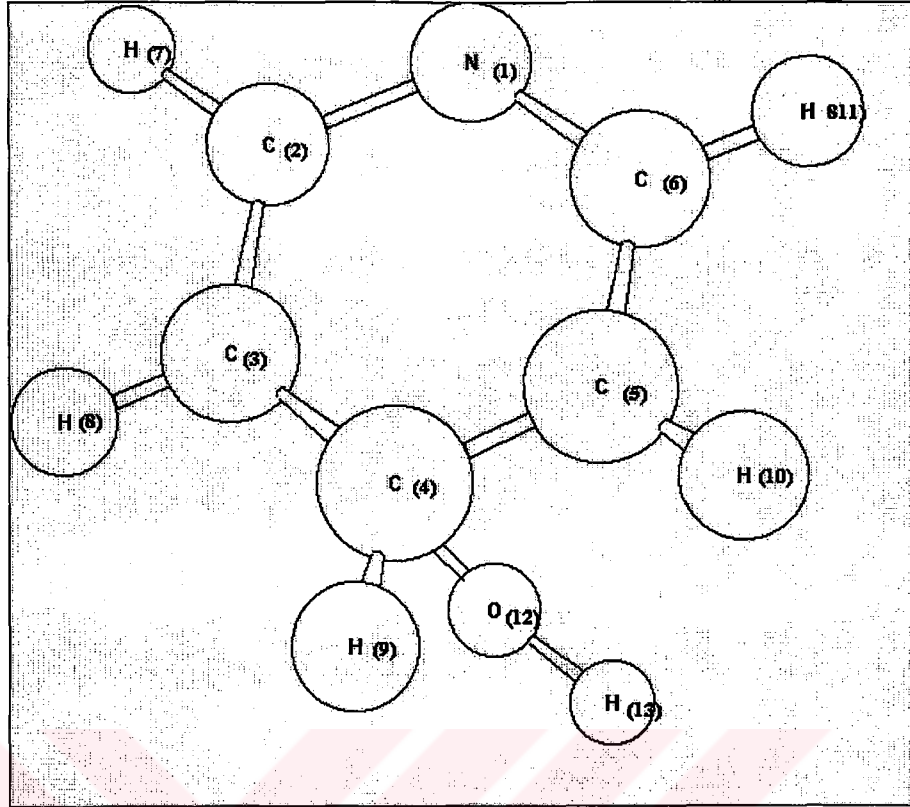
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.353	H ₁₀ C ₅ C ₆ H ₁₁	1.1
C ₂ C ₃	1.395	N ₁ C ₂ C ₃ H ₈	179.5
C ₃ C ₄	1.392	C ₄ O ₁₂ H ₁₃ H ₉	24.9
C ₄ C ₅	1.392	C ₃ C ₄ O ₁₂ H ₁₃	176.2
C ₅ C ₆	1.396	C ₆ N ₁ C ₂ H ₇	179.2
N ₁ C ₆	1.353	C ₂ C ₃ C ₄ H ₉	170.0
C ₄ O ₁₂	1.039	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₀	176.5
C ₂ H ₇	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₁	181.2
C ₃ H ₈	1.094	N ₁ C ₂ C ₃ C ₄	358.3
C ₄ H ₉	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	3.6
C ₅ H ₁₀	1.094	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	356.4
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₂ H ₁₃	0.937		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	115.7	ΔH _f (kcal/mol)	32.990
N ₁ C ₆ H ₁₁	115.7	E (eV)	-1138.205
H ₇ C ₂ C ₃	122.6		
C ₂ C ₃ H ₈	120.5		
H ₉ C ₄ O ₁₂	88.6		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.5		
O ₁₂ C ₄ H ₉	88.5		
H ₁₀ C ₅ C ₆	120.3		
C ₄ O ₁₂ H ₁₃	102.0		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.6		



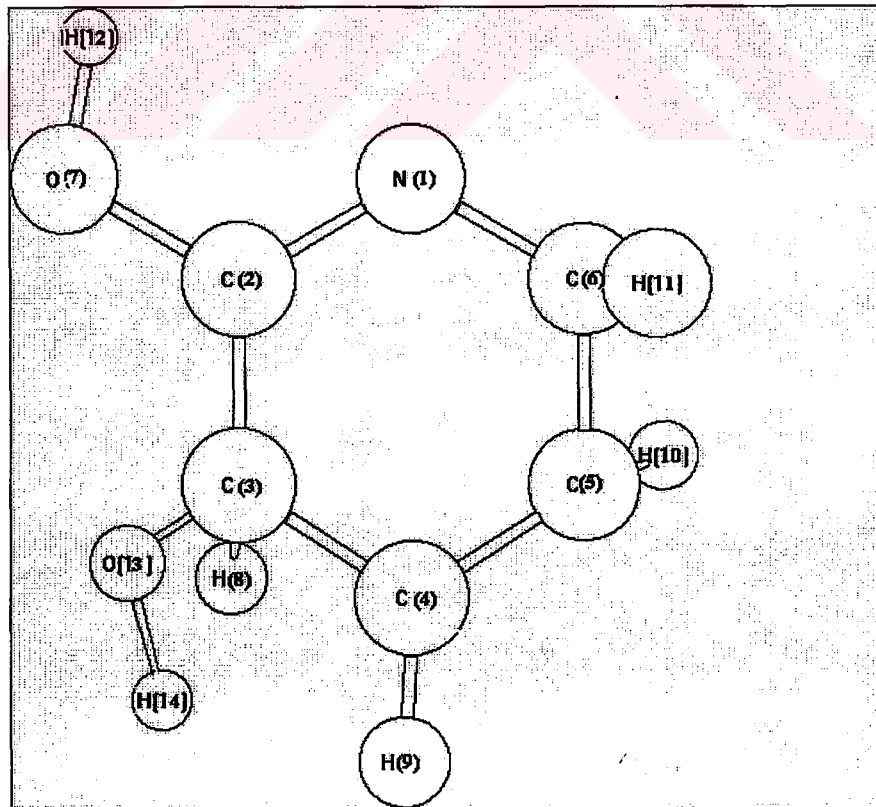
Şekil 6.21 2-hidroksiazosikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



Şekil 6.22 3-hidroksiazosikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik yapıları



Şekil 6.23 4-hidroksiazosikloheksadienil (*para-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı



Şekil 6.24 2,3-dihidroksiazosikloheksadienil (*I-R*) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.15 2,3-dihidroksiazosikloheksadienil (1 -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.359	N ₁ C ₂ O ₇ H ₁₂	4.0
C ₂ C ₃	1.518	C ₃ O ₁₃ H ₈ H ₁₄	297.6
C ₃ C ₄	1.501	C ₂ C ₃ O ₁₃ H ₁₄	114.9
C ₄ C ₅	1.372	H ₁₀ C ₅ C ₆ H ₁₁	0.7
C ₅ C ₆	1.415	N ₁ C ₂ C ₃ H ₈	174.3
N ₁ C ₆	1.374	C ₆ N ₁ C ₂ O ₇	177.9
C ₃ O ₁₃	1.407	C ₂ C ₃ C ₄ H ₉	177.4
C ₂ O ₇	1.346	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₀	180.6
O ₇ H ₁₂	0.952	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₁	180.4
C ₃ H ₈	1.118	N ₁ C ₂ C ₃ C ₄	2.9
C ₄ H ₉	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	3.6
C ₅ H ₁₀	1.095	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	356.4
C ₆ H ₁₁	1.094		
O ₁₃ H ₁₄	0.949		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	117.4	ΔH _f (kcal/mol)	-50.049
C ₂ O ₇ H ₁₂	109.2	E (eV)	-1433.731
O ₇ C ₂ C ₃	119.3		
C ₂ C ₃ H ₈	120.9		
H ₈ C ₃ O ₁₃	65.2		
C ₃ O ₁₃ H ₁₄	101.8		
C ₃ C ₄ H ₉	119.6		
H ₉ C ₄ C ₅	120.2		
H ₁₀ C ₅ C ₄	120.5		
H ₁₀ C ₅ C ₆	119.8		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.8		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.5		

Çizelge 6.16 2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (2 -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

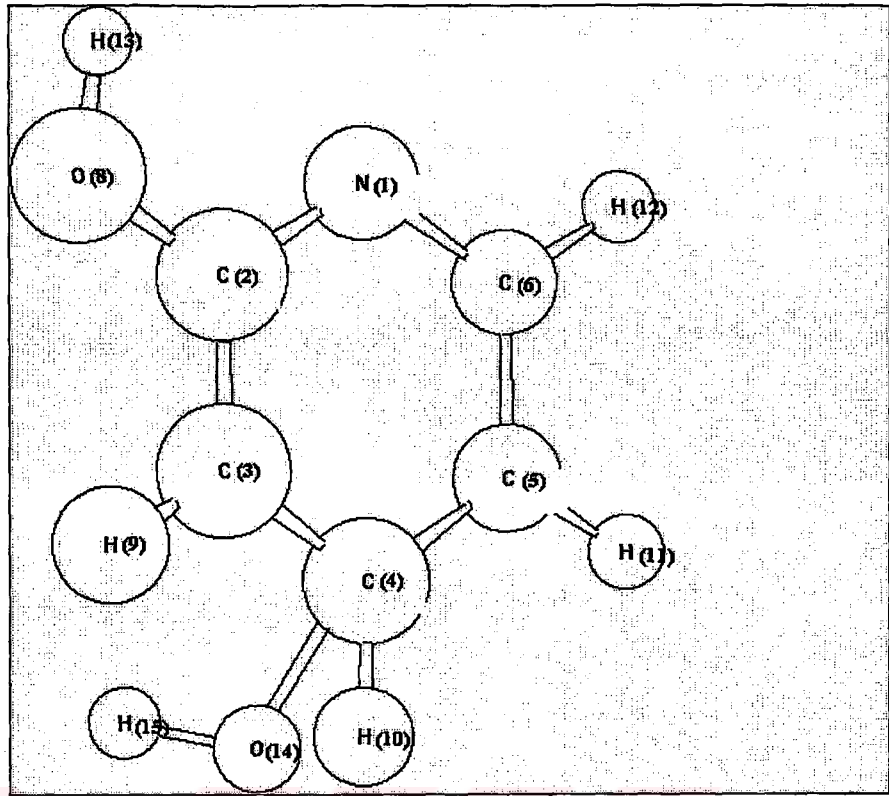
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.363	N ₁ C ₂ O ₇ H ₁₂	359.7
C ₂ C ₃	1.406	C ₄ O ₁₃ H ₁₄ H ₈	332.5
C ₃ C ₄	1.388	C ₃ C ₄ O ₁₃ H ₁₄	13.2
C ₄ C ₅	1.395	H ₁₀ C ₅ C ₆ H ₁₁	359.4
C ₅ C ₆	1.394	N ₁ C ₂ C ₃ H ₈	178.7
N ₁ C ₆	1.354	C ₆ N ₁ C ₂ O ₇	179.6
C ₄ O ₁₃	1.494	C ₂ C ₃ C ₄ H ₉	171.0
C ₂ O ₇	1.356	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₀	179.3
O ₇ H ₁₂	0.951	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₁	180.4
C ₃ H ₈	1.094		
C ₄ H ₉	1.108		
C ₅ H ₁₀	1.094		
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₃ H ₁₄	0.939		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	117.5	ΔH _f (kcal/mol)	-16.541
C ₂ O ₇ H ₁₂	108.9	E (eV)	-1432.278
O ₇ C ₂ C ₃	119.2		
C ₂ C ₃ H ₈	120.9		
H ₈ C ₃ O ₄	121.2		
C ₄ O ₁₃ H ₁₄	102.1		
C ₃ C ₄ O ₁₃	105.7		
H ₉ C ₄ O ₁₃	67.6		
H ₉ C ₄ C ₅	120.2		
C ₄ C ₅ H ₁₀	119.9		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.8		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.3		
H ₁₀ C ₅ C ₆	120.3		
C ₆ N ₁ C ₂	118.4		

Çizelge 6.17 2,5-dihidroksiazosikloheksadienil (3 -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

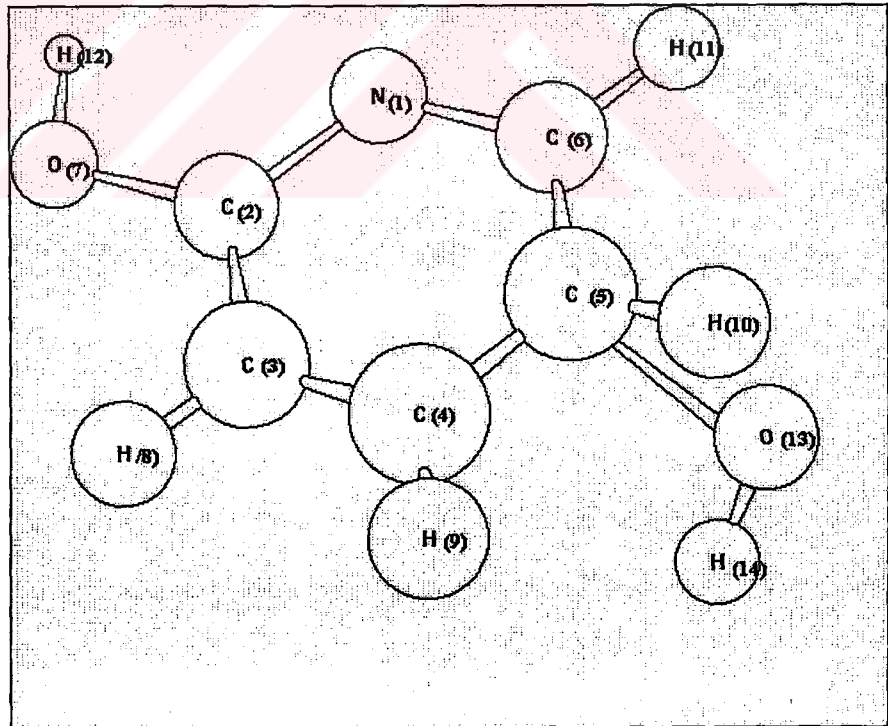
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.363	N ₁ C ₂ O ₇ H ₁₂	0.0
C ₂ C ₃	1.406	C ₄ C ₅ O ₁₃ H ₁₄	17.2
C ₃ C ₄	1.388	H ₁₀ C ₅ O ₁₃ H ₁₄	133.6
C ₄ C ₅	1.395	H ₁₀ C ₅ C ₆ H ₁₁	8.5
C ₅ C ₆	1.393	N ₁ C ₂ C ₃ H ₈	179.2
N ₁ C ₆	1.355	C ₆ N ₁ C ₂ O ₇	180.2
C ₅ O ₁₃	1.457	C ₂ C ₃ C ₄ H ₉	179.0
C ₂ O ₇	1.356	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₀	172.4
O ₇ H ₁₂	0.951	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₁	179.1
C ₃ H ₈	1.095		
C ₄ H ₉	1.095		
C ₅ H ₁₀	1.108		
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₃ H ₁₄	0.939		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	117.5	ΔH _f (kcal/mol)	-16.549
C ₂ O ₇ H ₁₂	109.1	E (eV)	-1432.278
O ₇ C ₂ C ₃	119.3		
C ₂ C ₃ H ₈	120.7		
H ₈ C ₃ O ₄	121.7		
C ₃ C ₄ H ₉	120.1		
H ₉ C ₄ C ₅	119.7		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.6		
H ₁₀ C ₅ O ₁₃	65.2		
C ₅ O ₁₃ H ₁₄	101.2		
O ₁₃ C ₅ C ₆	105.1		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.3		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.8		

Çizelge 6.18 2,6-dihidroksiazosikloheksadienil (4 -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

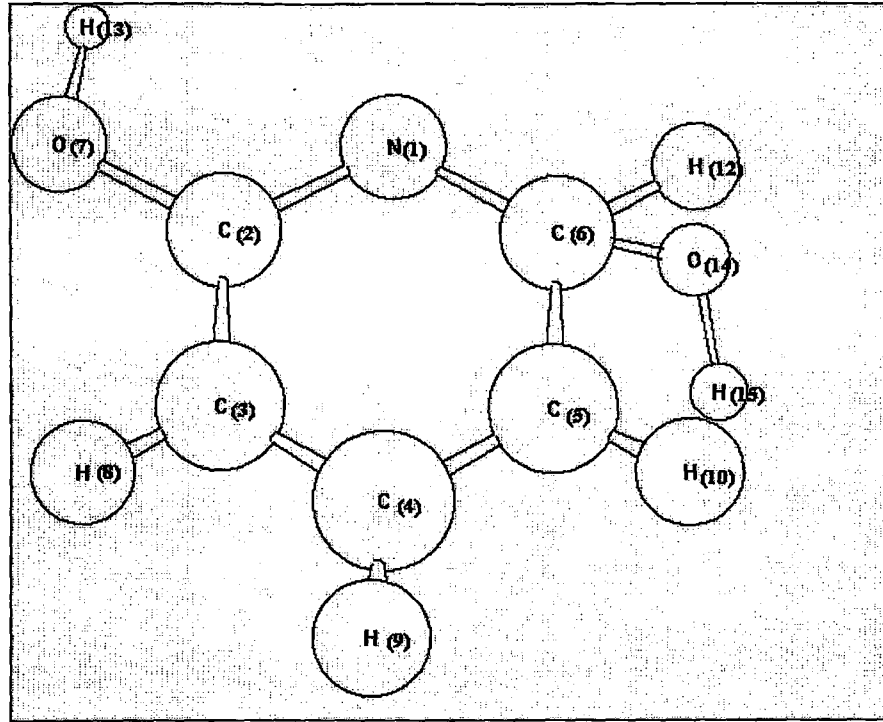
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.365	N ₁ C ₂ O ₇ H ₁₂	1.9
C ₂ C ₃	1.397	C ₂ C ₃ O ₇ H ₈	179.4
C ₃ C ₄	1.391	C ₃ C ₄ H ₈ H ₉	180.4
C ₄ C ₅	1.392	C ₄ C ₅ H ₉ H ₁₀	180.6
C ₅ C ₆	1.394	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	187.5
N ₁ C ₆	1.353	C ₆ O ₁₃ H ₁₁ H ₁₄	60.3
C ₆ O ₁₃	1.424	C ₂ O ₇ N ₁ H ₁₂	178.2
C ₂ O ₇	1.356		
O ₇ H ₁₂	0.953		
C ₃ H ₈	1.095		
C ₄ H ₉	1.093		
C ₅ H ₁₀	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.113		
O ₁₃ H ₁₄	0.937		
Bağ Açılımları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ O ₇	117.6	ΔH _f (kcal/mol)	-16.084
C ₂ O ₇ H ₁₂	109.0	E (eV)	-1432.258
O ₇ C ₂ C ₃	118.9		
C ₂ C ₃ H ₈	120.8		
H ₈ C ₃ O ₄	121.8		
C ₃ C ₄ H ₉	120.1		
H ₉ C ₄ C ₅	120.0		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.4		
H ₁₀ C ₅ C ₆	119.7		
C ₆ O ₁₃ H ₁₄	102.5		
O ₁₃ C ₆ N ₁	107.1		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.9		
H ₁₁ C ₆ O ₁₃	67.0		



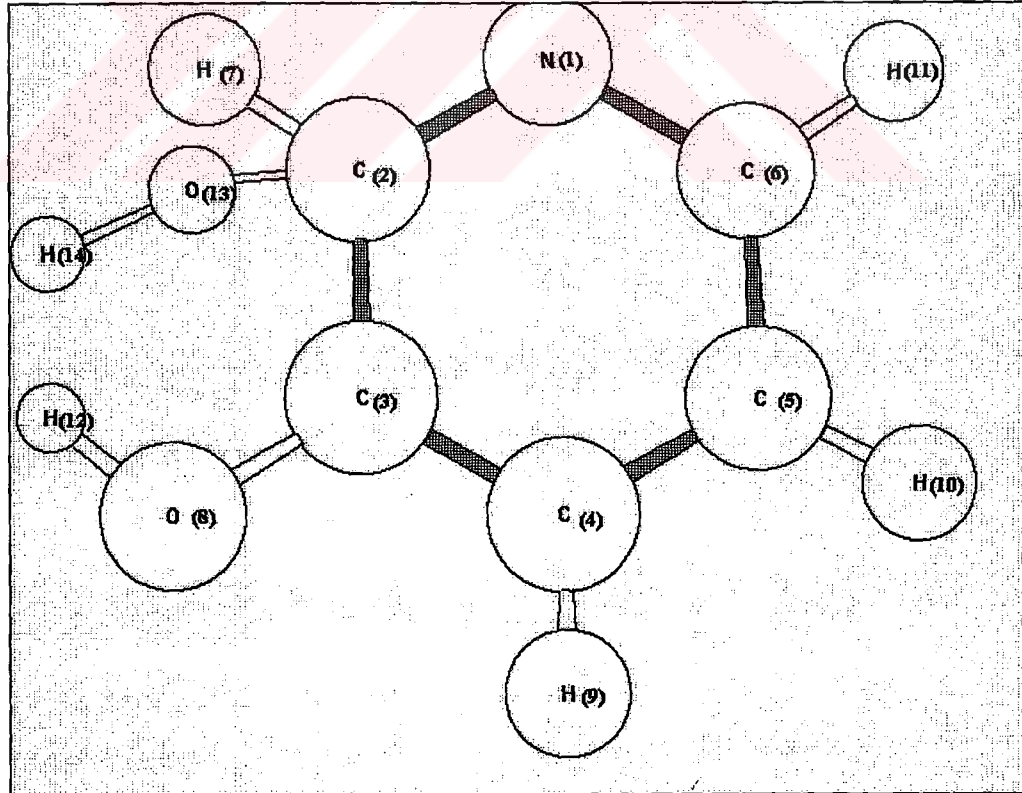
Şekil 6.25 2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (2-R) radikalinin optimum yapısı



Şekil 6.26 2,5-dihidroksiazosikloheksadienil (3-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



Şekil 6.27 2,6-dihidroksiazosikloheksadienil (4-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



Şekil 6.28 2,3-dihidroksiazosikloheksadienil (1-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.19 2,3-dihidroksiazosikloheksadienil (I-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å^o)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.349	C ₆ N ₁ C ₂ H ₇	172.2
C ₂ C ₃	1.406	N ₁ C ₂ H ₇ O ₁₃	96.3
C ₃ C ₄	1.403	N ₁ C ₂ H ₇ H ₁₄	116.1
C ₄ C ₅	1.390	C ₂ C ₃ H ₇ O ₈	172.8
C ₅ C ₆	1.397	C ₃ O ₈ H ₇ H ₁₂	174.0
N ₁ C ₆	1.353	C ₃ C ₄ O ₈ H ₉	179.1
C ₂ O ₁₃	1.485	C ₄ C ₅ H ₉ H ₁₀	179.6
C ₂ H ₇	1.110	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	180.6
O ₈ H ₁₂	0.950		
C ₄ H ₉	1.096		
C ₃ O ₈	1.365		
C ₅ H ₁₀	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.095		
O ₁₃ H ₁₄	0.939		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ O ₁₃	104.9	ΔH _f (kcal/mol)	-13.856
H ₇ C ₂ C ₃	123.9	E (eV)	-1432.161
C ₂ C ₃ O ₈	123.4		
C ₃ O ₈ H ₁₂	107.9		
O ₈ C ₃ C ₄	116.4		
C ₅ C ₄ H ₉	121.0		
C ₃ C ₄ H ₉	120.5		
O ₁₃ C ₂ H ₇	67.2		
C ₂ O ₁₃ H ₁₄	106.1		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.4		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.1		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.9		

Çizelge 6.20 2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (2-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

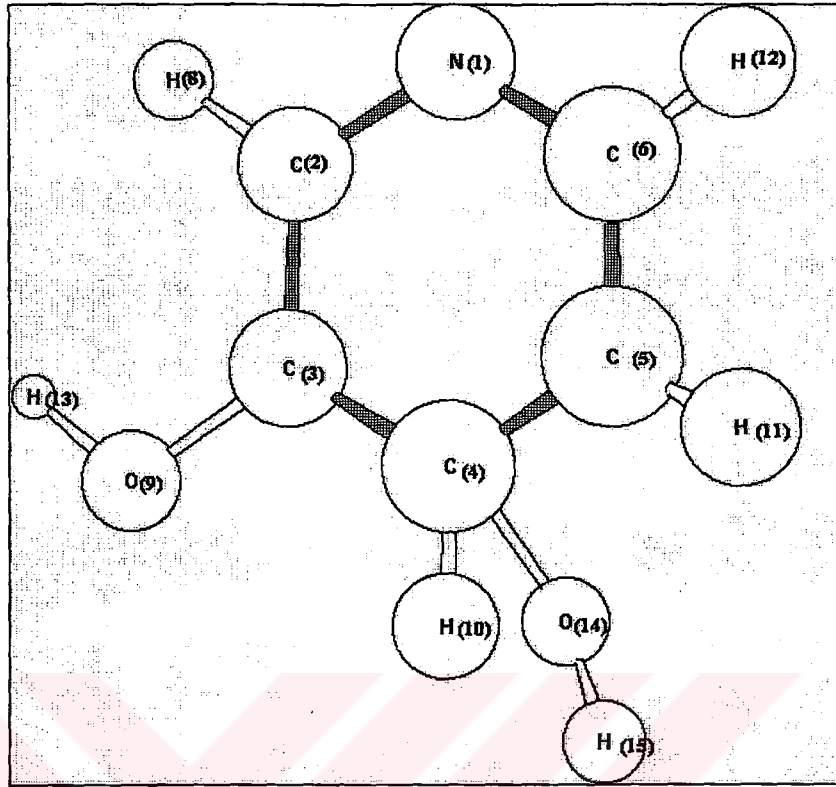
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.350	C ₂ C ₃ H ₇ O ₈	179.9
C ₂ C ₃	1.406	C ₂ C ₃ O ₈ H ₁₂	123.4
C ₃ C ₄	1.403	C ₃ C ₄ O ₈ H ₉	180.0
C ₄ C ₅	1.389	H ₉ C ₄ O ₁₃ H ₁₄	335.2
C ₅ C ₆	1.397	C ₅ C ₄ H ₁₀ O ₁₃	245.2
N ₁ C ₆	1.352	C ₅ C ₆ H ₁₁ H ₁₀	0.0
C ₄ O ₁₃	1.200		
C ₂ H ₇	1.097		
O ₈ H ₁₂	0.949		
C ₄ H ₉	1.096		
C ₃ O ₈	1.366		
C ₅ H ₁₀	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₃ H ₁₄	0.940		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	115.9	ΔH _f (kcal/mol)	-11.272
H ₇ C ₂ C ₃	123.4	E (eV)	-1432.314
C ₂ C ₃ O ₈	123.4		
C ₃ O ₈ H ₁₂	107.8		
O ₈ C ₃ C ₄	116.7		
C ₃ C ₄ H ₉	120.7		
H ₉ C ₄ O ₁₃	65.4		
C ₄ O ₁₃ H ₁₄	105.0		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.3		
H ₁₀ C ₅ C ₆	120.1		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.6		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.8		

Çizelge 6.21 3,5-dihidroksiazosikloheksadienil (3-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

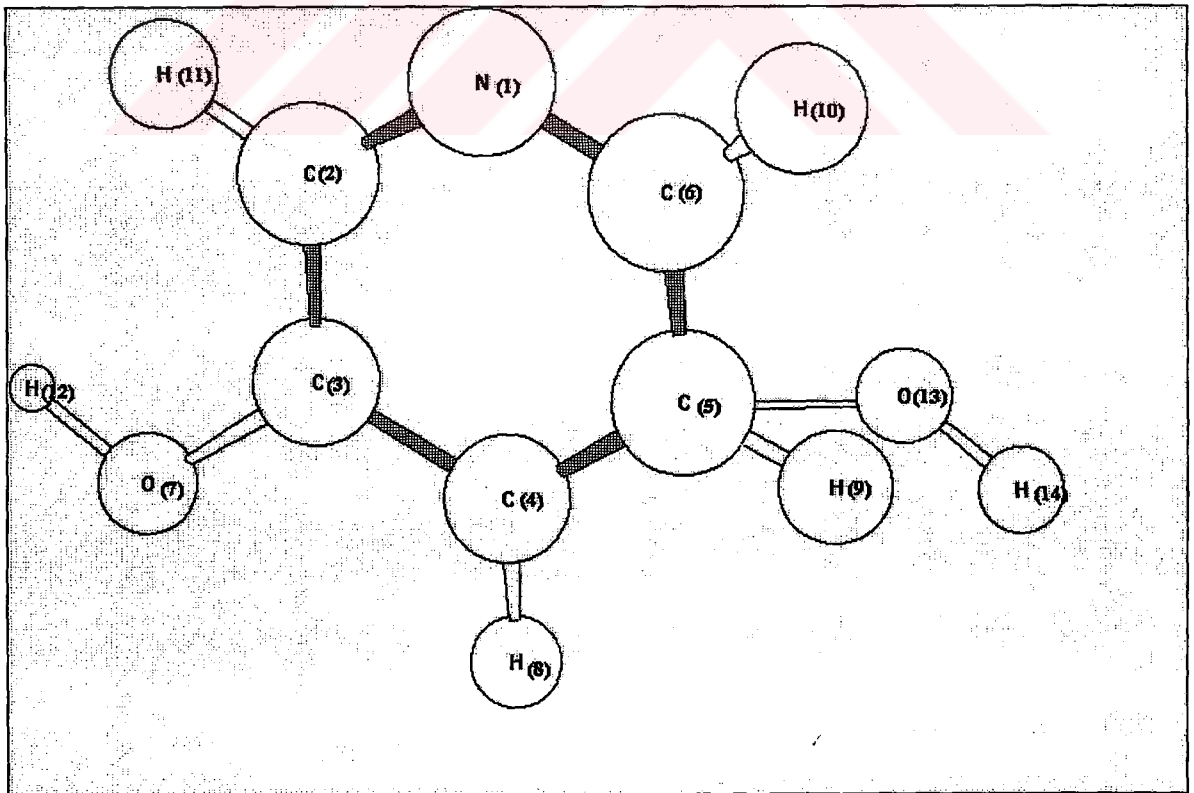
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.351	C ₆ N ₁ C ₂ H ₇	180.3
C ₂ C ₃	1.406	C ₂ C ₃ O ₈ H ₇	0.3
C ₃ C ₄	1.403	C ₃ O ₈ H ₁₂ H ₇	358.2
C ₄ C ₅	1.389	C ₃ C ₄ O ₈ H ₉	179.3
C ₅ C ₆	1.397	C ₄ C ₅ H ₉ H ₁₀	187.7
N ₁ C ₆	1.352	C ₅ O ₁₃ H ₁₀ H ₁₄	179.7
C ₅ O ₁₃	1.375	C ₅ C ₆ O ₁₃ H ₁₁	229.4
C ₂ H ₇	1.097		
O ₈ H ₁₂	0.949		
C ₄ H ₉	1.096		
C ₃ O ₈	1.366		
C ₅ H ₁₀	1.108		
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₃ H ₁₄	0.939		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	115.9	ΔH _f (kcal/mol)	-12.707
H ₇ C ₂ C ₃	123.3	E (eV)	-1432.112
C ₂ C ₃ O ₈	123.3		
C ₃ O ₈ H ₁₂	107.8		
O ₈ C ₃ C ₄	116.7		
C ₃ C ₄ H ₉	120.9		
H ₁₀ C ₅ O ₁₃	105.3		
C ₅ O ₁₃ H ₁₄	105.3		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.3		
O ₁₃ C ₅ C ₆	104.7		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.3		
H ₁₁ C ₆ N ₁	116.0		

Çizelge 6.22 3,6-dihidroksiazosikloheksadienil (4-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

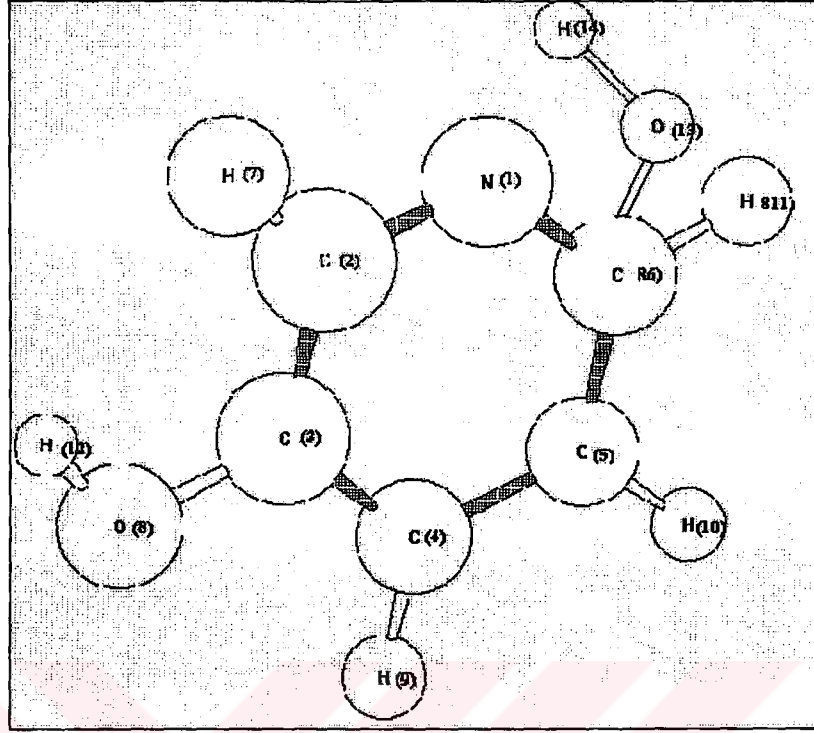
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å^o)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.355	C ₆ N ₁ C ₂ H ₇	180.3
C ₂ C ₃	1.405	C ₂ C ₃ H ₇ O ₈	180.0
C ₃ C ₄	1.403	C ₃ O ₈ H ₇ H ₁₂	179.6
C ₄ C ₅	1.388	C ₃ C ₄ O ₈ H ₉	179.9
C ₅ C ₆	1.397	C ₄ C ₅ H ₉ H ₁₀	179.6
N ₁ C ₆	1.355	C ₆ O ₁₃ H ₁₁ H ₁₄	274.9
C ₆ O ₁₃	1.286	C ₅ C ₆ H ₁₀ O ₁₃	124.6
C ₂ H ₇	1.098		
O ₈ H ₁₂	0.949		
C ₄ H ₉	1.096		
C ₃ O ₈	1.364		
C ₅ H ₁₀	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.097		
O ₁₃ H ₁₄	0.940		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	116.2	ΔH _f (kcal/mol)	-15.929
H ₇ C ₂ C ₃	123.4	E (eV)	-1432.251
C ₂ C ₃ O ₈	123.3		
C ₃ O ₈ H ₁₂	108.0		
O ₈ C ₃ C ₄	116.7		
C ₃ C ₄ H ₉	120.7		
H ₉ C ₄ C ₅	121.1		
H ₁₀ C ₅ C ₆	119.9		
C ₅ C ₆ O ₁₃	105.5		
C ₆ O ₁₃ H ₁₄	104.0		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.3		
O ₁₃ C ₆ H ₁₁	65.5		
H ₁₁ C ₆ N ₁	116.3		



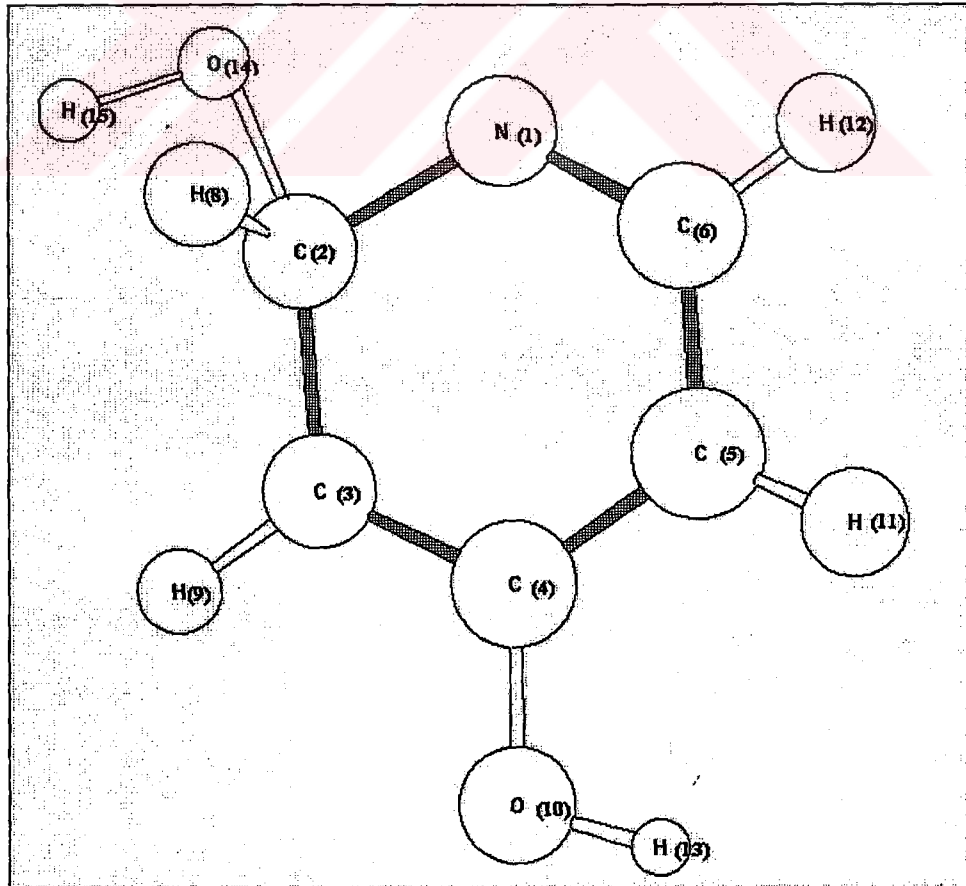
Şekil6.29 2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (2-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



Şekil 6.30 3,5-dihidroksiazosikloheksadienil (3-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



Şekil 6.31 3,6-dihidroksiazosikloheksadienil (4-R) radikalinin optimum geometrik yapısı



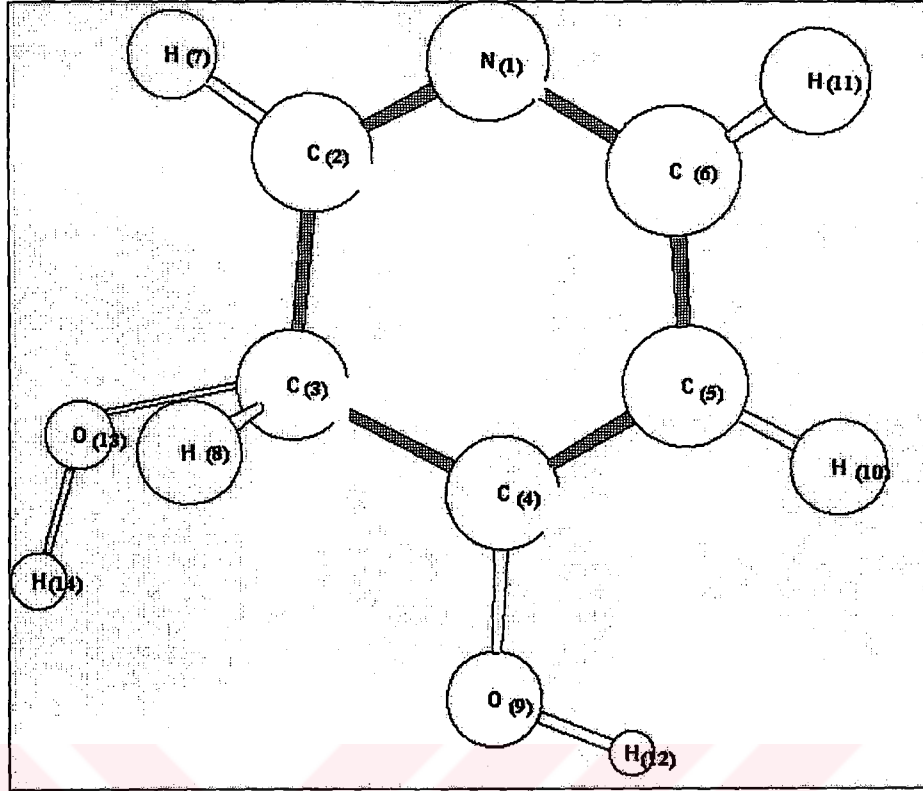
Şekil 6.32 2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (*ortho*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.23 2,4-dihidroksiazosikloheksadienil (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.462	C ₂ C ₃ H ₇ H ₈	169.9
C ₂ C ₃	1.501	N ₁ C ₂ O ₁₃ H ₁₄	175.0
C ₃ C ₄	1.392	C ₃ C ₄ H ₈ O ₉	179.4
C ₄ C ₅	1.411	C ₄ C ₅ O ₉ H ₁₀	179.1
C ₅ C ₆	1.428	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	180.8
N ₁ C ₆	1.314	C ₄ O ₉ H ₈ H ₁₂	0.4
C ₂ O ₁₃	1.406		
C ₂ H ₇	1.122		
O ₉ H ₁₂	0.949		
C ₃ H ₈	1.095		
C ₄ O ₉	1.367		
C ₅ H ₁₀	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.097		
O ₁₃ H ₁₄	0.960		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ O ₇	114.9	ΔH _f (kcal/mol)	-43.673
C ₃ C ₂ O ₁₃	94.1	E (eV)	-1433.455
C ₂ O ₁₃ H ₁₄	103.6		
H ₇ C ₂ O ₁₃	89.0		
C ₂ C ₃ H ₈	120.8		
H ₈ C ₃ C ₄	120.9		
C ₃ C ₄ O ₉	116.3		
C ₄ O ₉ H ₁₂	108.0		
O ₉ C ₄ C ₅	123.5		
C ₄ C ₅ H ₁₀	121.7		
H ₁₀ C ₅ C ₆	120.1		
C ₅ C ₆ H ₁₁	121.9		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.9		
C ₆ N ₁ C ₂	119.7		

Çizelge 6.24 3,4-dihidroksiazosikloheksadienil (*meta-R*) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å^o)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.319	C ₂ C ₃ H ₇ H ₈	189.4
C ₂ C ₃	1.508	C ₂ C ₃ H ₈ O ₁₃	94.5
C ₃ C ₄	1.512	C ₃ O ₁₃ H ₇ H ₁₄	334.9
C ₄ C ₅	1.391	C ₃ O ₁₃ H ₈ H ₁₄	247.1
C ₅ C ₆	1.404	C ₃ C ₄ O ₉ H ₈	355.9
N ₁ C ₆	1.383	C ₄ O ₉ O ₁₃ H ₁₂	83.6
C ₃ O ₁₃	1.414	C ₄ C ₅ O ₉ H ₁₀	179.2
C ₂ H ₇	1.097	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	179.6
O ₉ H ₁₂	0.950		
C ₃ H ₈	1.122		
C ₄ O ₉	1.357		
C ₅ H ₁₀	1.096		
C ₆ H ₁₁	1.094		
O ₁₃ H ₁₄	0.948		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	116.0	ΔH _f (kcal/mol)	-46.171
H ₇ C ₂ C ₃	121.8	E (eV)	-1433.563
C ₂ O ₁₃ H ₁₄	131.8		
C ₂ C ₃ H ₈	120.4		
C ₃ C ₄ O ₉	116.3		
C ₄ O ₉ H ₁₂	108.1		
C ₄ C ₅ H ₁₀	121.5		
H ₁₀ C ₅ C ₆	120.2		
C ₆ H ₁₁ N ₁	35.9		
C ₂ C ₃ O ₁₃	95.7		



Şekil 6.33 3,4-dihidroksiazosikloheksadienil (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 6.25 Radikallerin oluşum ısıları (ΔH_f) ve enerji değerleri (E)

Reaksiyon Yolu	ΔH_f (kcal/mol)	E (eV)
Piridin + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto-R</i>	31.501	-1138.270
<i>meta-R</i>	32.236	-1138.238
<i>para-R</i>	32.990	-1138.205
2-HP + $\cdot\text{OH}$		
(1)-R	-50.049	-1433.731
(2)-R	-16.084	-1432.258
(3)-R	-16.541	-1432.278
(4)-R	-16.549	-1432.278
3-HP + $\cdot\text{OH}$		
(1)-R	-13.856	-1432.161
(2)-R	-11.272	-1432.124
(3)-R	-12.707	-1432.112
(4)-R	-15.929	-1432.251
4-HP + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto-R</i>	-43.673	-1433.455
<i>meta-R</i>	-46.171	-1433.563

6.6.4 Geçiş Konumu Kompleksleri

Her geçiş konumu kompleksi için PM3 yöntemi kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış ve optimum özellikleri saptanmıştır. Geçiş konumlarına ait Z-matrisleri Ek 1 de gösterilmiştir. Hesaplama sonuçları Çizelge 6.26-38 de ve bu sonuçlara göre çizilmiş olan geometrik yapılar Şekil 6.34-46 da sunulmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre, tüm geçiş konumu komplekslerinde geometrik yapı değişikliklerinin reaksiyon merkezi olan atom etrafında yoğunlaştığı görülmektedir. OH grubunun bağlı olduğu karbon atomundan çıkan C-C bağlarının reaktana göre piridin kompleksleri için ortalama 0.015 \AA uzadıkları görülmektedir. Piridin + 'OH reaksiyonunda meydana gelen *orto* ve *para* komplekslerinde oluşmakta olan C-O bağ uzunluğu en uzun 2.664 \AA , *meta* da ise daha kısa 2.124 \AA dır.

2-HP için; katılma komplekslerinde reaktana göre N-C uzaklığı ortalama 0.025 \AA luk uzama göstermiştir. OH grubunun bağlı olduğu karbondan çıkan C-C bağları ise reaktana göre kısalmıştır. C-O bağ uzunlukları en büyük (2) katılmasında 1.357 \AA dur. C-H bağ uzaklığı değişmemiştir. O-H uzunluğu 0.940 \AA dur.

3-HP için; katılma komplekslerinde reaktana göre N-C bağ uzunluğu bir değişiklik göstermemiştir. OH grubunun bağlı olduğu karbondan çıkan C-C bağları reaktana göre 0.016 \AA luk uzamıştır. C-O bağ uzunlukları (2) katılmasında en uzun 2.020 \AA dur. C-H bağ uzaklığı değişmemiştir. O-H uzunluğu 0.941 \AA dur.

4-HP için; katılma komplekslerinde reaktana göre N-C bağ uzunluğu *orto* katılmasında 0.020 \AA luk uzama göstermiştir. OH grubunun bağlı olduğu karbonun yaptığı C-C bağları da reaktana göre 0.016 \AA luk uzamıştır. C-O bağ uzunlukları en uzun *meta* katılmasında 2.144 \AA dur. C-H bağ uzunluğu değişmemiştir. O-H uzunluğu 0.939 \AA dur.

Katılma reaksiyonlarında oluşan tüm geçiş konumu komplekslerinde OH radikali oksijen atomu aromatik halkanın dışından halkaya yaklaşmakta ve halka düzlemi ile 110.0° lik açı yapmaktadır. Radikalin hidrojen atomu ise, C-O-H açısı $100.0-110.0^\circ$ olacak şekilde halkanın dışına yönelmiştir.

Çizelge 6.39 daki değerler incelendiğinde P için *orto* katılma, 2-HP için (4) katılması, 3-HP için (4) katılması, 4-HP için *meta* katılması en olası reaksiyon yoludur. Bu reaksiyon yolları en ekzotermik, oluşan geçiş konumu komplekslerinin oluşum ısıları ve enerjileri en düşüktür.

Çizelge 6.26 Piridin + [•]OH reaksiyonunun *orto*-kompleksinin optimum özellikleri

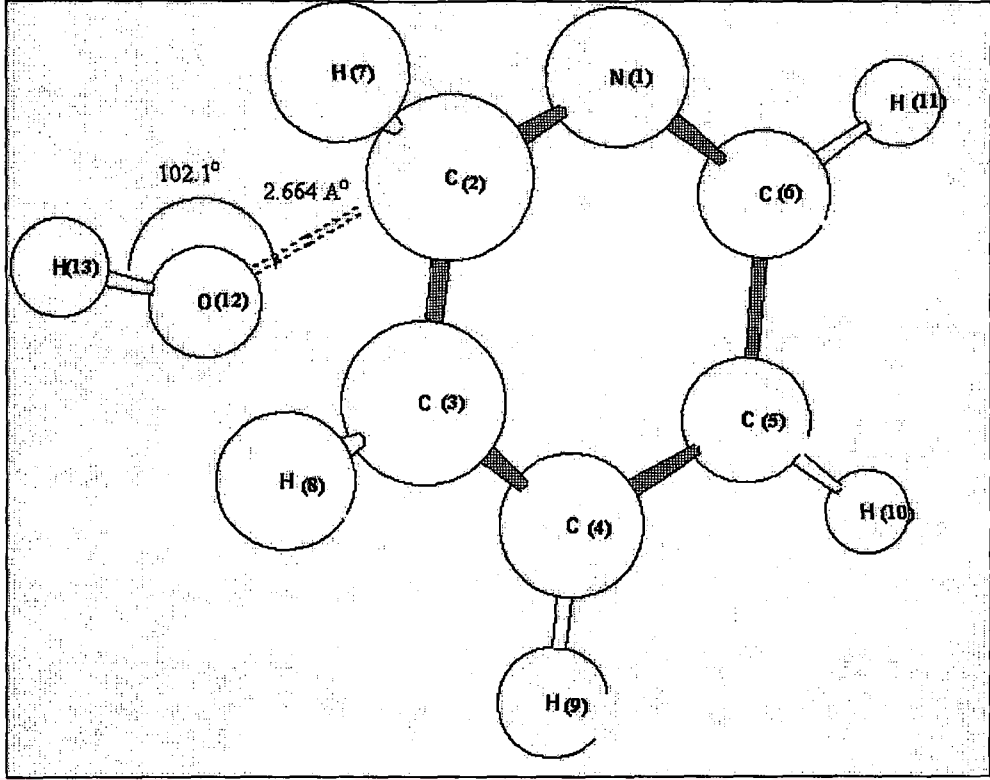
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å^o)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.352	H ₁₀ C ₅ C ₆ H ₁₁	359.9
C ₂ C ₃	1.411	N ₁ C ₂ C ₃ H ₇	180.1
C ₃ C ₄	1.407	N ₁ C ₂ O ₁₂ H ₁₃	291.5
C ₄ C ₅	1.391	C ₃ H ₈ C ₄ H ₉	188.1
C ₅ C ₆	1.401	N ₁ C ₂ C ₃ H ₈	171.2
N ₁ C ₆	1.357	C ₂ C ₃ C ₄ H ₉	176.9
C ₂ O ₁₂	2.664	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₀	181.8
C ₂ H ₇	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₁	180.1
C ₃ H ₈	1.099	N ₁ C ₂ C ₃ C ₄	3.6
C ₄ H ₉	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	356.4
C ₅ H ₁₀	1.094	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	1.6
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₂ H ₁₃	0.939		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	115.9	ΔH _f (kcal/mol)	38.470
N ₁ C ₆ H ₁₁	115.8	E (eV)	-1137.968
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.6		
C ₆ C ₅ H ₁₀	120.1		
H ₁₀ C ₅ C ₄	120.7		
C ₅ C ₄ H ₉	120.6		
H ₉ C ₄ C ₃	120.0		
C ₄ C ₃ H ₈	120.1		
C ₂ O ₁₂ H ₁₃	102.1		
O ₁₂ C ₂ H ₇	88.9		

Çizelge 6.27 Piridin + 'OH reaksiyonunun *meta*-kompleksinin optimum özellikleri

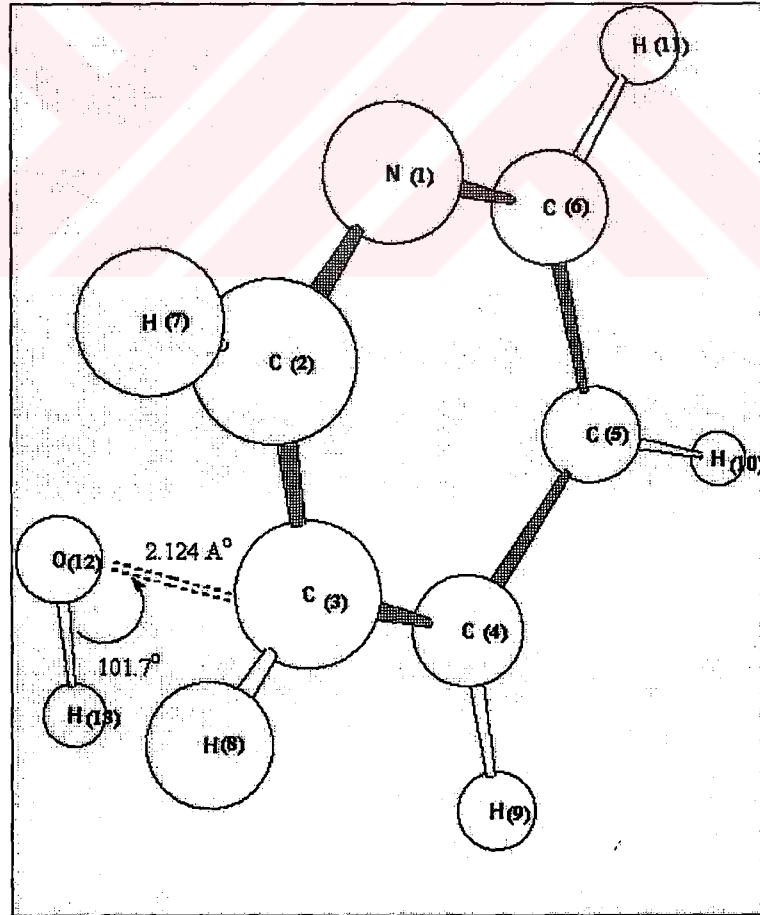
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.351	H ₁₀ C ₅ C ₆ H ₁₁	0.6
C ₂ C ₃	1.412	N ₁ C ₂ C ₃ H ₇	180.8
C ₃ C ₄	1.406	N ₁ C ₂ O ₁₂ H ₁₃	114.9
C ₄ C ₅	1.391	C ₃ H ₈ C ₄ H ₉	188.5
C ₅ C ₆	1.400	N ₁ C ₂ C ₃ H ₈	170.5
N ₁ C ₆	1.356	C ₂ C ₃ C ₄ H ₉	176.8
C ₃ O ₁₂	2.124	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₀	1.6
C ₂ H ₇	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₁	180.2
C ₃ H ₈	1.099	N ₁ C ₂ C ₃ C ₄	3.3
C ₄ H ₉	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	356.5
C ₅ H ₁₀	1.094	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	1.6
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₂ H ₁₃	0.939		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	116.1	ΔH _f (kcal/mol)	38.554
N ₁ C ₆ H ₁₁	115.8	E (eV)	-1137.964
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.6		
H ₇ C ₂ C ₃	122.3		
H ₈ C ₃ O ₁₂	88.1		
C ₆ C ₅ H ₁₀	120.1		
H ₁₀ C ₅ C ₄	120.7		
C ₅ C ₄ H ₉	120.6		
H ₉ C ₄ C ₃	120.0		
C ₄ C ₃ H ₈	120.1		
C ₃ O ₁₂ H ₁₃	101.7		

Çizelge 6.28 Piridin + 'OH reaksiyonunun *para*-kompleksinin optimum özellikleri

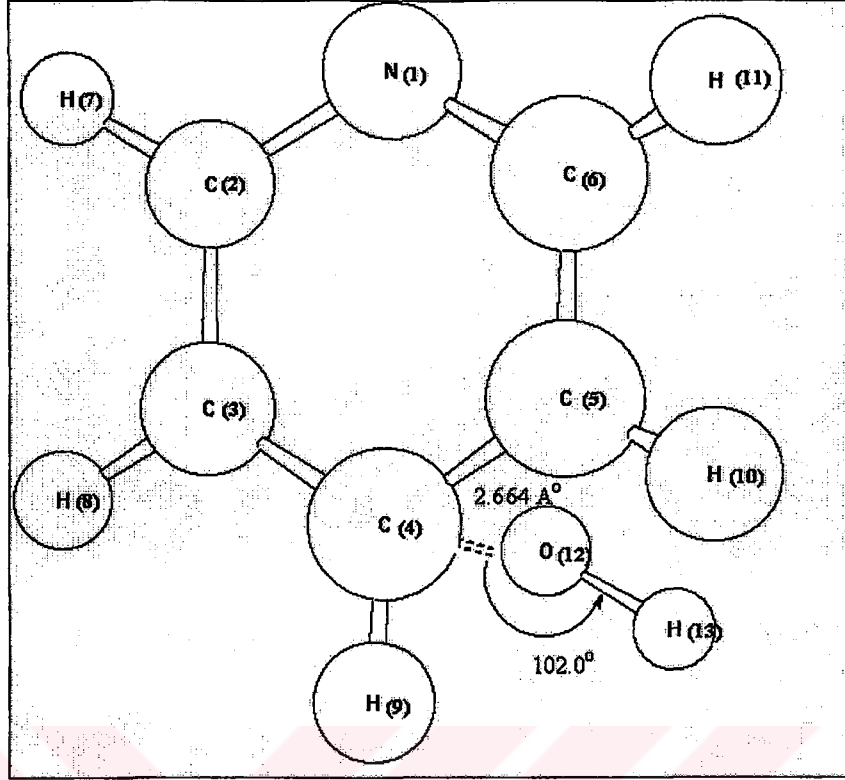
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.357	H ₁₀ C ₅ C ₆ H ₁₁	1.1
C ₂ C ₃	1.397	N ₁ C ₂ C ₃ H ₈	179.5
C ₃ C ₄	1.408	C ₄ O ₁₂ H ₁₃ H ₉	24.9
C ₄ C ₅	1.408	C ₃ C ₄ O ₁₂ H ₁₃	176.2
C ₅ C ₆	1.397	C ₆ N ₁ C ₂ H ₇	179.2
N ₁ C ₆	1.357	C ₂ C ₃ C ₄ H ₉	170.0
C ₄ O ₁₂	2.664	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₀	176.5
C ₂ H ₇	1.096	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₁	181.2
C ₃ H ₈	1.094	N ₁ C ₂ C ₃ C ₄	358.3
C ₄ H ₉	1.099	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	3.6
C ₅ H ₁₀	1.094	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	356.4
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₂ H ₁₃	0.939		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	115.7	ΔH _f (kcal/mol)	38.984
N ₁ C ₆ H ₁₁	115.7	E (eV)	-1137.945
H ₇ C ₂ C ₃	122.6		
C ₂ C ₃ H ₈	120.5		
H ₉ C ₄ O ₁₂	88.6		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.5		
O ₁₂ C ₄ H ₉	88.5		
H ₁₀ C ₅ C ₆	120.3		
C ₄ O ₁₂ H ₁₃	102.0		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.6		



Şekil 6.34 Piridin + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *ortho*-kompleksinin optimum özellikleri



Şekil 6.35 Piridin + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *meta*-kompleksinin optimum özellikleri



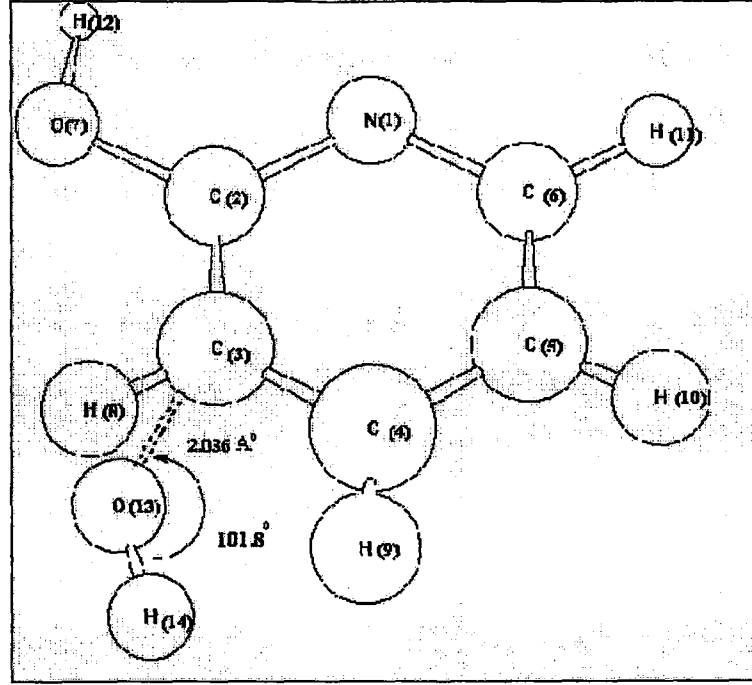
Şekil 6.36 Piridin + ⁻OH reaksiyonunun *para*-kompleksinin optimum özellikleri

Çizelge 6.29 2-HP + [•]OH reaksiyonunun (I katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

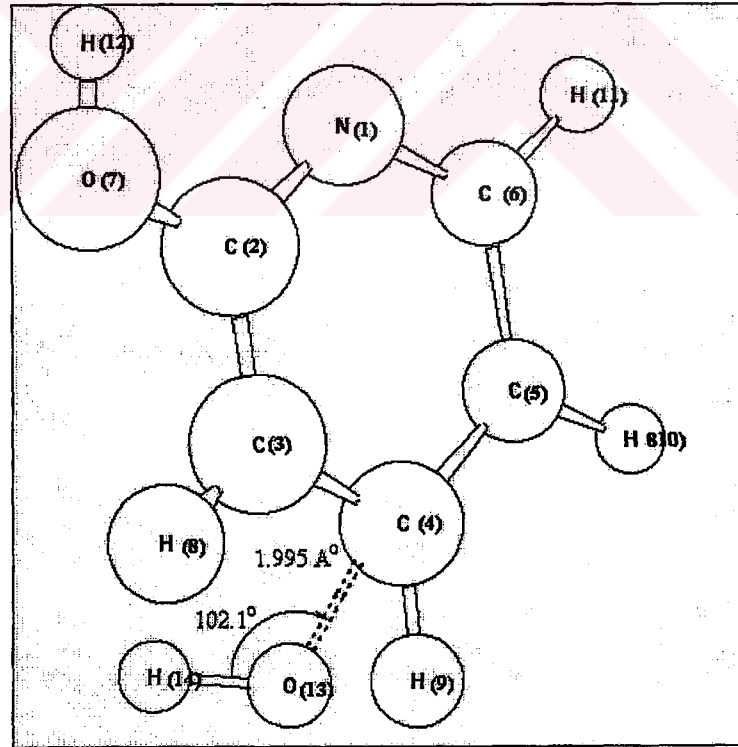
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å^o)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.364	N ₁ C ₂ O ₇ H ₁₂	4.0
C ₂ C ₃	1.422	C ₃ O ₁₃ H ₈ H ₁₄	297.6
C ₃ C ₄	1.406	C ₂ C ₃ O ₁₃ H ₁₄	114.9
C ₄ C ₅	1.392	H ₁₀ C ₅ C ₆ H ₁₁	0.7
C ₅ C ₆	1.401	N ₁ C ₂ C ₃ H ₈	174.3
N ₁ C ₆	1.355	C ₆ N ₁ C ₂ O ₇	177.9
C ₃ O ₁₃	2.036	C ₂ C ₃ C ₄ H ₉	177.4
C ₂ O ₇	1.350	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₀	180.6
O ₇ H ₁₂	0.952	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₁	180.4
C ₃ H ₈	1.106	N ₁ C ₂ C ₃ C ₄	2.9
C ₄ H ₉	1.095	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	3.6
C ₅ H ₁₀	1.094	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	356.4
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₃ H ₁₄	0.940		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	117.4	ΔH _f (kcal/mol)	-10.712
C ₂ O ₇ H ₁₂	109.2	E (eV)	-1432.025
O ₇ C ₂ C ₃	119.3		
C ₂ C ₃ H ₈	120.9		
H ₈ C ₃ O ₁₃	65.2		
C ₃ O ₁₃ H ₁₄	101.8		
C ₃ C ₄ H ₉	119.6		
H ₉ C ₄ C ₅	120.2		
H ₁₀ C ₅ C ₄	120.5		
H ₁₀ C ₅ C ₆	119.8		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.8		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.5		

Çizelge 6.30 2-HP + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun (2 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N_1C_2	1.367	$\text{N}_1\text{C}_2\text{O}_7\text{H}_{12}$	359.7
C_2C_3	1.407	$\text{C}_4\text{O}_{13}\text{H}_{14}\text{H}_8$	332.5
C_3C_4	1.408	$\text{C}_3\text{C}_4\text{O}_{13}\text{H}_{14}$	13.2
C_4C_5	1.413	$\text{H}_{10}\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_{11}$	359.4
C_5C_6	1.396	$\text{N}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_8$	178.7
N_1C_6	1.358	$\text{C}_6\text{N}_1\text{C}_2\text{O}_7$	179.6
C_4O_{13}	1.995	$\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_9$	171.0
C_2O_7	1.357	$\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{10}$	179.3
O_7H_{12}	0.951	$\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_{11}$	180.4
C_3H_8	1.095		
C_4H_9	1.106		
C_5H_{10}	1.095		
C_6H_{11}	1.096		
$\text{O}_{13}\text{H}_{14}$	0.941		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
$\text{N}_1\text{C}_2\text{H}_7$	117.5	ΔH_f (kcal/mol)	-10.078
$\text{C}_2\text{O}_7\text{H}_{12}$	108.9	E (eV)	-1431.998
$\text{O}_7\text{C}_2\text{C}_3$	119.2		
$\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_8$	120.9		
$\text{H}_8\text{C}_3\text{O}_4$	121.2		
$\text{C}_4\text{O}_{13}\text{H}_{14}$	102.1		
$\text{C}_3\text{C}_4\text{O}_{13}$	105.7		
$\text{H}_9\text{C}_4\text{O}_{13}$	67.6		
$\text{H}_9\text{C}_4\text{C}_5$	120.2		
$\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{10}$	119.9		
$\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_{11}$	122.8		
$\text{H}_{11}\text{C}_6\text{N}_1$	115.3		
$\text{H}_{10}\text{C}_5\text{C}_6$	120.3		
$\text{C}_6\text{N}_1\text{C}_2$	118.4		



Şekil 6.37 2-HP + \cdot OH reaksiyonunun (1 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri



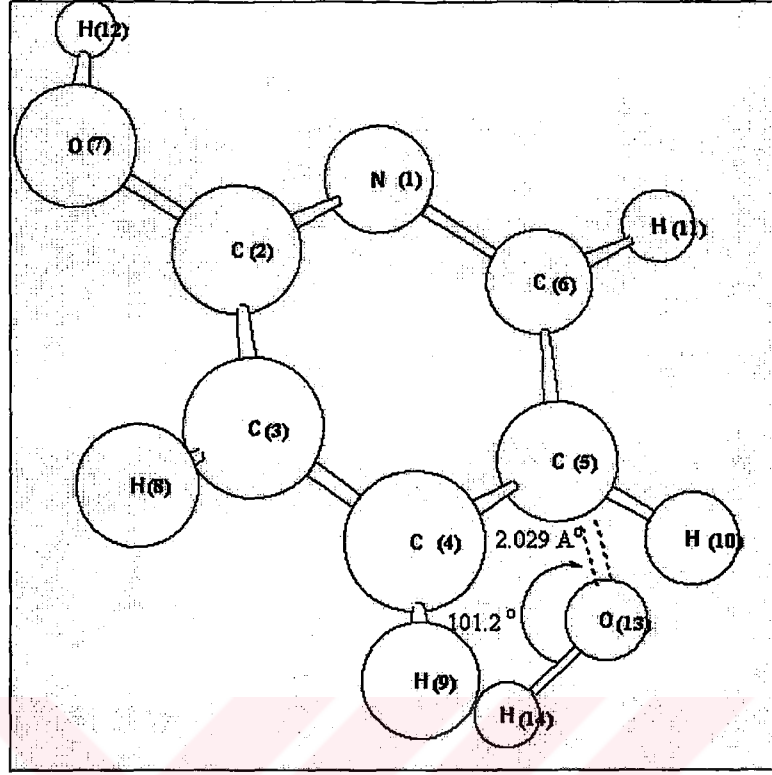
Şekil 6.38 2-HP + \cdot OH reaksiyonunun (2 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

Çizelge 6.31 2-HP + [•]OH reaksiyonunun (3 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

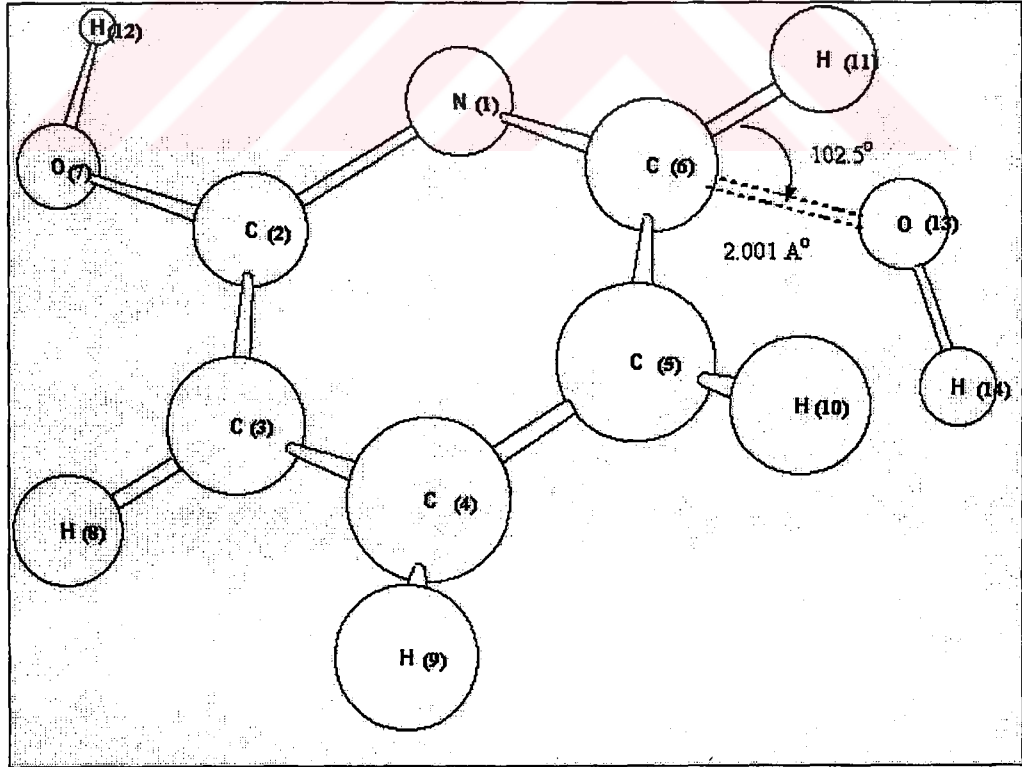
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å^o)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.369	N ₁ C ₂ O ₇ H ₁₂	0.0
C ₂ C ₃	1.411	C ₄ C ₅ O ₁₃ H ₁₄	17.2
C ₃ C ₄	1.387	H ₁₀ C ₅ O ₁₃ H ₁₄	133.6
C ₄ C ₅	1.410	H ₁₀ C ₅ C ₆ H ₁₁	8.5
C ₅ C ₆	1.413	N ₁ C ₂ C ₃ H ₈	179.2
N ₁ C ₆	1.350	C ₆ N ₁ C ₂ O ₇	180.2
C ₅ O ₁₃	2.029	C ₂ C ₃ C ₄ H ₉	179.0
C ₂ O ₇	1.353	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₀	172.4
O ₇ H ₁₂	0.952	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₁	179.1
C ₃ H ₈	1.095		
C ₄ H ₉	1.095		
C ₅ H ₁₀	1.106		
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₃ H ₁₄	0.940		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	117.5	ΔH _f (kcal/mol)	-11.291
C ₂ O ₇ H ₁₂	109.1	E (eV)	-1432.050
O ₇ C ₂ C ₃	119.3		
C ₂ C ₃ H ₈	120.7		
H ₈ C ₃ O ₄	121.7		
C ₃ C ₄ H ₉	120.1		
H ₉ C ₄ C ₅	119.7		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.6		
H ₁₀ C ₅ O ₁₃	65.2		
C ₅ O ₁₃ H ₁₄	101.2		
O ₁₃ C ₅ C ₆	105.1		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.3		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.8		

Çizelge 6.32 2-HP + \cdot OH reaksiyonunun (4 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å⁰)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.355	N ₁ C ₂ O ₇ H ₁₂	1.9
C ₂ C ₃	1.417	C ₂ C ₃ O ₇ H ₈	179.4
C ₃ C ₄	1.391	C ₃ C ₄ H ₈ H ₉	180.4
C ₄ C ₅	1.397	C ₄ C ₅ H ₉ H ₁₀	180.6
C ₅ C ₆	1.413	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	187.5
N ₁ C ₆	1.375	C ₆ O ₁₃ H ₁₁ H ₁₄	60.3
C ₆ O ₁₃	2.001	C ₂ O ₇ N ₁ H ₁₂	178.2
C ₂ O ₇	1.356		
O ₇ H ₁₂	0.952		
C ₃ H ₈	1.095		
C ₄ H ₉	1.095		
C ₅ H ₁₀	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.108		
O ₁₃ H ₁₄	0.941		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ O ₇	117.6	ΔH_f (kcal/mol)	-9.295
C ₂ O ₇ H ₁₂	109.0	E (eV)	-1431.964
O ₇ C ₂ C ₃	118.9		
C ₂ C ₃ H ₈	120.8		
H ₈ C ₃ O ₄	121.8		
C ₃ C ₄ H ₉	120.1		
H ₉ C ₄ C ₅	120.0		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.4		
H ₁₀ C ₅ C ₆	119.7		
C ₆ O ₁₃ H ₁₄	102.5		
O ₁₃ C ₆ N ₁	107.1		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.9		
H ₁₁ C ₆ O ₁₃	67.0		



Şekil 6.39 2-HP + \cdot OH reaksiyonunun (3 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri



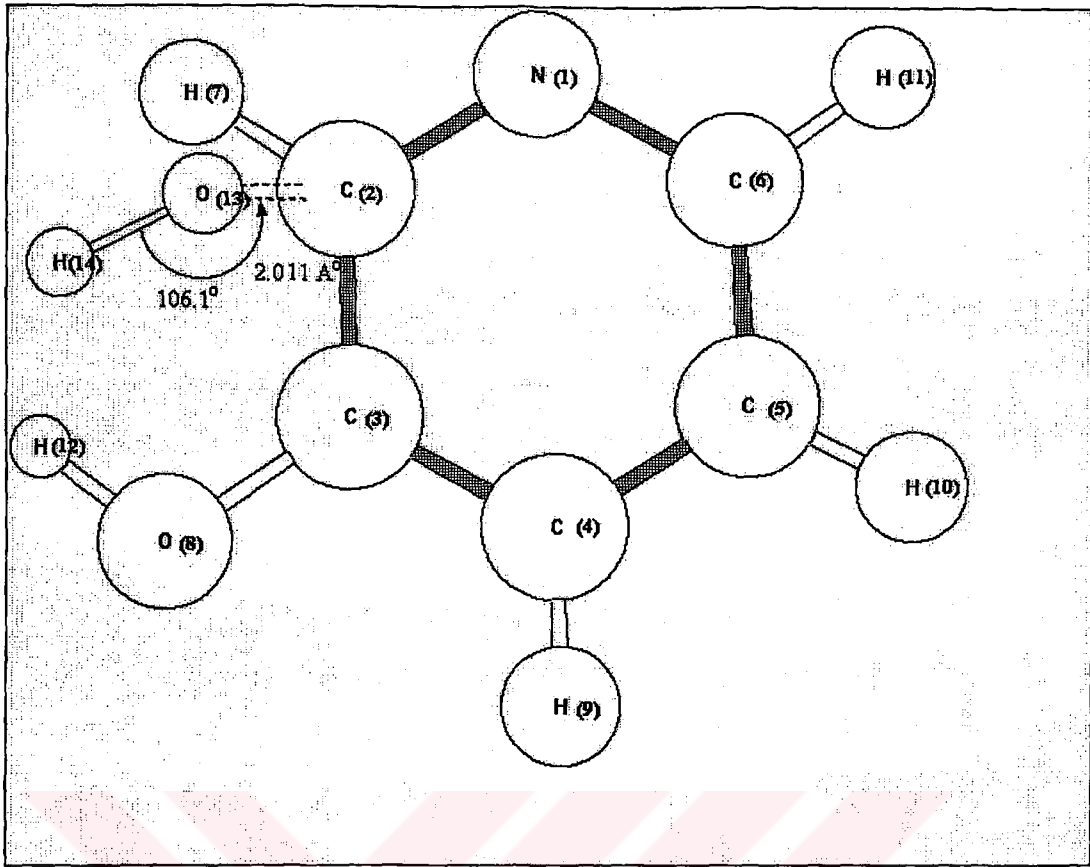
Şekil 6.40 2-HP + \cdot OH reaksiyonunun (4 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

Çizelge 6.33 3-HP + 'OH reaksiyonunun (1 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

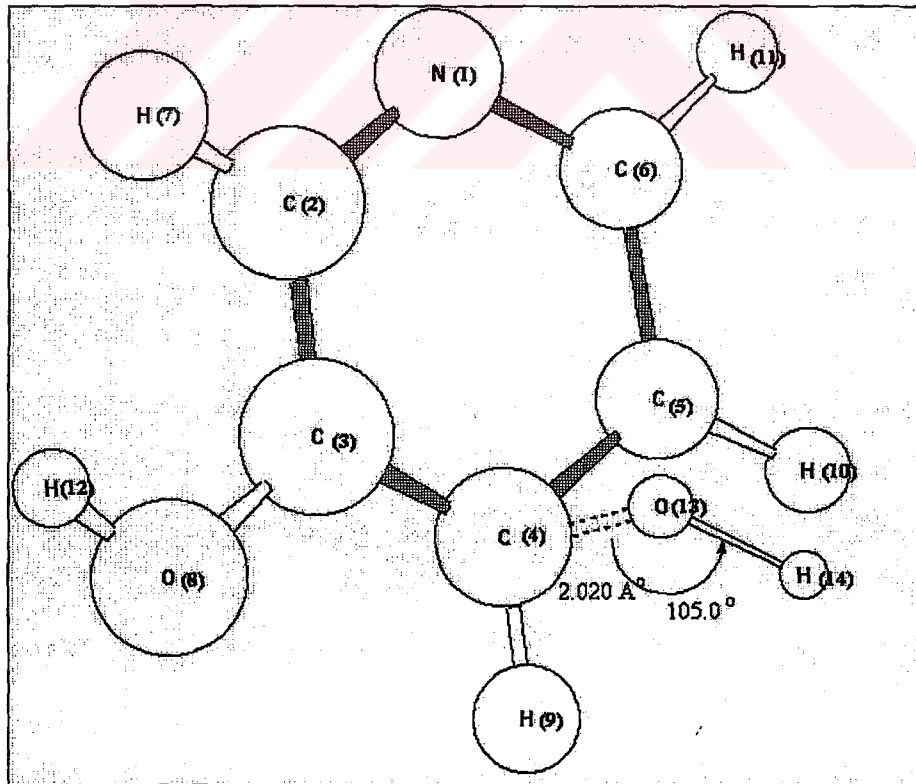
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.372	C ₆ N ₁ C ₂ H ₇	172.2
C ₂ C ₃	1.422	N ₁ C ₂ H ₇ O ₁₃	96.3
C ₃ C ₄	1.408	N ₁ C ₂ H ₇ H ₁₄	116.1
C ₄ C ₅	1.389	C ₂ C ₃ H ₇ O ₈	172.8
C ₅ C ₆	1.408	C ₃ O ₈ H ₇ H ₁₂	174.0
N ₁ C ₆	1.344	C ₃ C ₄ O ₈ H ₉	179.1
C ₂ O ₁₃	2.011	C ₄ C ₅ H ₉ H ₁₀	179.6
C ₂ H ₇	1.108	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	180.6
O ₈ H ₁₂	0.949		
C ₄ H ₉	1.096		
C ₃ O ₈	1.362		
C ₅ H ₁₀	1.094		
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₃ H ₁₄	0.941		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ O ₁₃	104.9	ΔH _f (kcal/mol)	-4.363
H ₇ C ₂ C ₃	123.9	E (eV)	-1431.749
C ₂ C ₃ O ₈	123.4		
C ₃ O ₈ H ₁₂	107.9		
O ₈ C ₃ C ₄	116.4		
C ₅ C ₄ H ₉	121.0		
C ₃ C ₄ H ₉	120.5		
O ₁₃ C ₂ H ₇	67.2		
C ₂ O ₁₃ H ₁₄	106.1		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.4		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.1		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.9		

Çizelge 6.34 3-HP + 'OH reaksiyonunun (2 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.350	C ₂ C ₃ H ₇ O ₈	179.9
C ₂ C ₃	1.412	C ₂ C ₃ O ₈ H ₁₂	123.4
C ₃ C ₄	1.418	C ₃ C ₄ O ₈ H ₉	180.0
C ₄ C ₅	1.407	H ₉ C ₄ O ₁₃ H ₁₄	335.2
C ₅ C ₆	1.395	C ₅ C ₄ H ₁₀ O ₁₃	245.2
N ₁ C ₆	1.360	C ₅ C ₆ H ₁₁ H ₁₀	0.0
C ₄ O ₁₃	2.020		
C ₂ H ₇	1.097		
O ₈ H ₁₂	0.949		
C ₄ H ₉	1.106		
C ₃ O ₈	1.360		
C ₅ H ₁₀	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₃ H ₁₄	0.941		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	115.9	ΔH _f (kcal/mol)	-5.332
H ₇ C ₂ C ₃	123.4	E (eV)	-1431.814
C ₂ C ₃ O ₈	123.4		
C ₃ O ₈ H ₁₂	107.8		
O ₈ C ₃ C ₄	116.7		
C ₃ C ₄ H ₉	120.7		
H ₉ C ₄ O ₁₃	65.4		
C ₄ O ₁₃ H ₁₄	105.0		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.3		
H ₁₀ C ₅ C ₆	120.1		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.6		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.8		



Şekil 6.41 3-HP + \cdot OH reaksiyonunun (1 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri



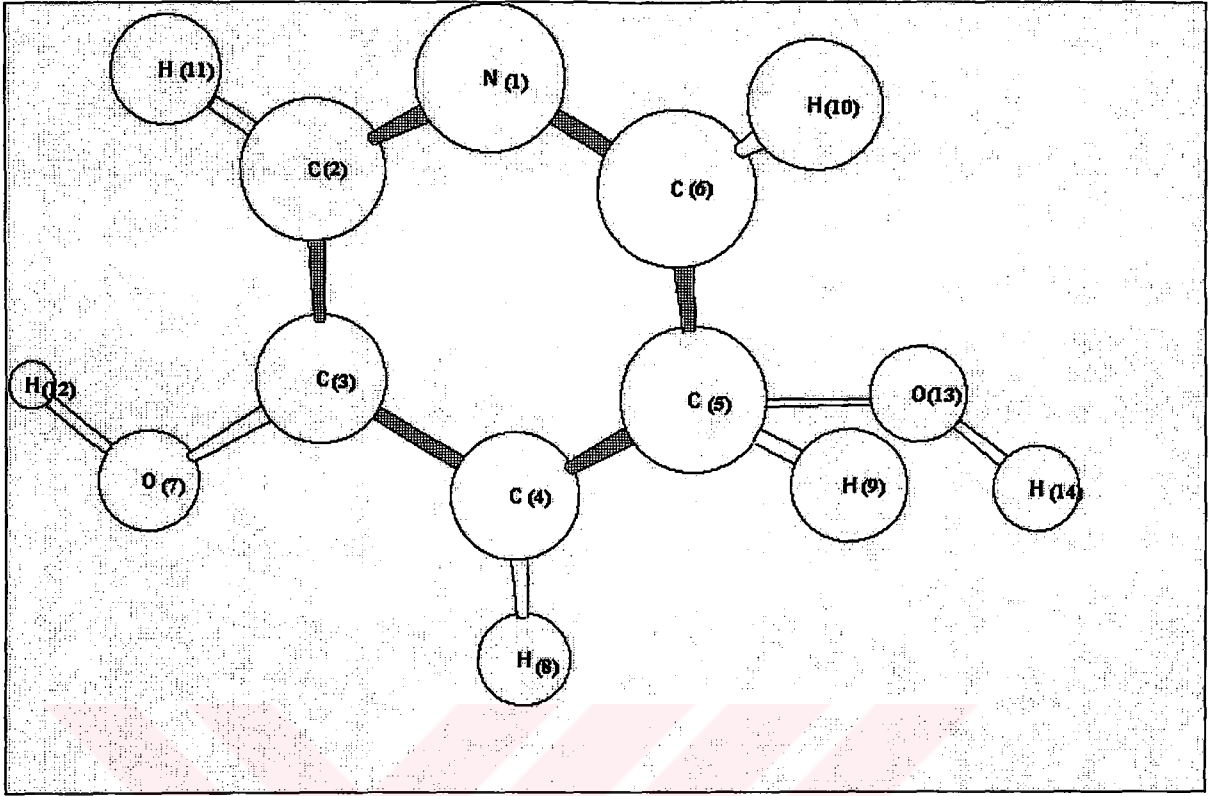
Şekil 6.42 3-HP + \cdot OH reaksiyonunun (2 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

Çizelge 6.35 3-HP + [•]OH reaksiyonunun (3 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

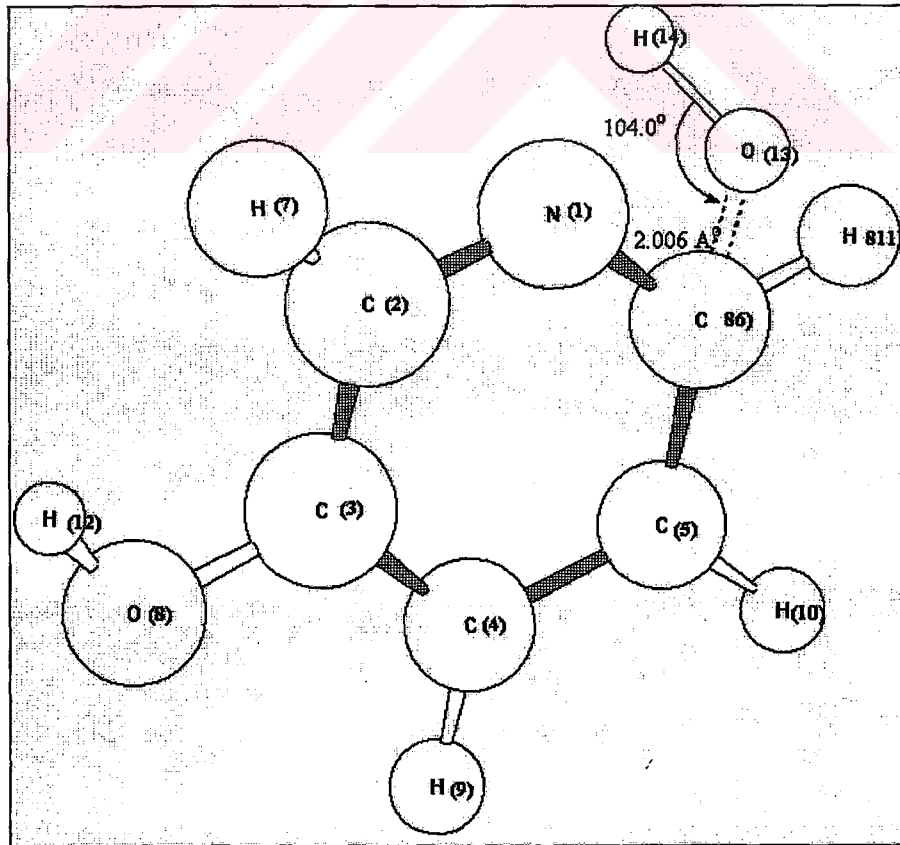
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å^o)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.355	C ₆ N ₁ C ₂ H ₇	180.3
C ₂ C ₃	1.413	C ₂ C ₃ O ₈ H ₇	0.3
C ₃ C ₄	1.403	C ₃ O ₈ H ₁₂ H ₇	358.2
C ₄ C ₅	1.406	C ₃ C ₄ O ₈ H ₉	179.3
C ₅ C ₆	1.415	C ₄ C ₅ H ₉ H ₁₀	187.7
N ₁ C ₆	1.351	C ₅ O ₁₃ H ₁₀ H ₁₄	179.7
C ₅ O ₁₃	2.013	C ₅ C ₆ O ₁₃ H ₁₁	229.4
C ₂ H ₇	1.097		
O ₈ H ₁₂	0.949		
C ₄ H ₉	1.095		
C ₃ O ₈	1.365		
C ₅ H ₁₀	1.105		
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₃ H ₁₄	0.941		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	115.9	ΔH _f (kcal/mol)	-5.868
H ₇ C ₂ C ₃	123.3	E (eV)	-1431.793
C ₂ C ₃ O ₈	123.3		
C ₃ O ₈ H ₁₂	107.8		
O ₈ C ₃ C ₄	116.7		
C ₃ C ₄ H ₉	120.9		
H ₁₀ C ₅ O ₁₃	105.3		
C ₅ O ₁₃ H ₁₄	105.3		
C ₄ C ₅ H ₁₀	120.3		
O ₁₃ C ₅ C ₆	104.7		
C ₅ C ₆ H ₁₁	122.3		
H ₁₁ C ₆ N ₁	116.0		

Çizelge 6.36 3-HP + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun (4 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N_1C_2	1.344	$\text{C}_6\text{N}_1\text{C}_2\text{H}_7$	180.3
C_2C_3	1.416	$\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_8$	180.0
C_3C_4	1.408	$\text{C}_3\text{O}_8\text{H}_7\text{H}_{12}$	179.6
C_4C_5	1.389	$\text{C}_3\text{C}_4\text{O}_8\text{H}_9$	179.9
C_5C_6	1.414	$\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_9\text{H}_{10}$	179.6
N_1C_6	1.375	$\text{C}_6\text{O}_{13}\text{H}_{11}\text{H}_{14}$	274.9
C_6O_{13}	2.006	$\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{13}$	124.6
C_2H_7	1.097		
O_8H_{12}	0.949		
C_4H_9	1.096		
C_3O_8	1.362		
C_5H_{10}	1.095		
C_6H_{11}	1.110		
$\text{O}_{13}\text{H}_{14}$	0.941		
Bağ Açılı (°)		Enerji	
$\text{N}_1\text{C}_2\text{H}_7$	116.1	ΔH_f (kcal/mol)	-7.297
$\text{H}_7\text{C}_2\text{C}_3$	123.0	E (eV)	-1431.877
$\text{C}_2\text{C}_3\text{O}_8$	123.3		
$\text{C}_3\text{O}_8\text{H}_{12}$	108.0		
$\text{O}_8\text{C}_3\text{C}_4$	116.8		
$\text{C}_3\text{C}_4\text{H}_9$	120.6		
$\text{H}_9\text{C}_4\text{C}_5$	121.1		
$\text{H}_{10}\text{C}_5\text{C}_6$	119.5		
$\text{C}_5\text{C}_6\text{O}_{13}$	105.5		
$\text{C}_6\text{O}_{13}\text{H}_{14}$	104.0		
$\text{C}_4\text{C}_5\text{H}_{10}$	120.1		
$\text{O}_{13}\text{C}_6\text{H}_{11}$	65.5		
$\text{H}_{11}\text{C}_6\text{N}_1$	116.1		



Şekil 6.43 3-HP + ·OH reaksiyonunun (3 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri



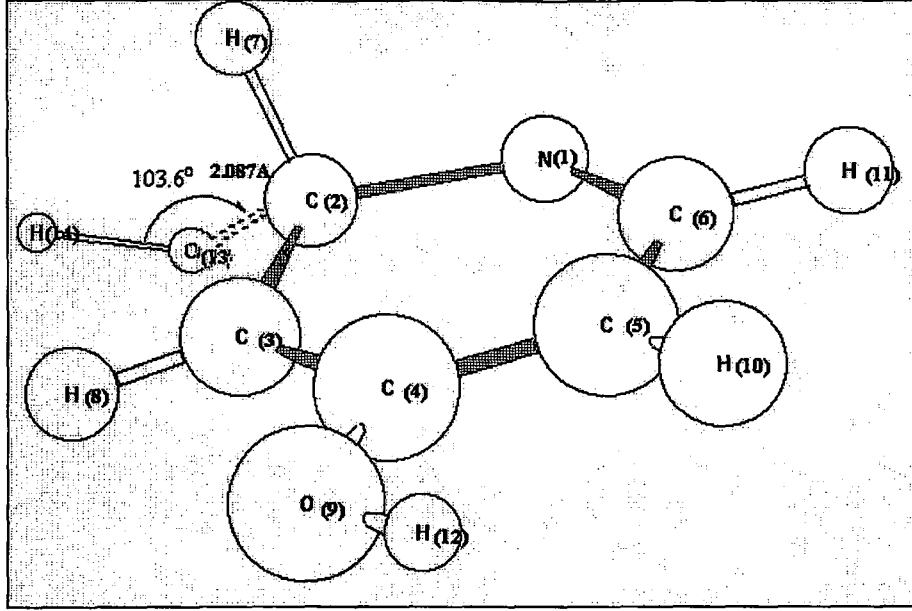
Şekil 6.44 3-HP + ·OH reaksiyonunun (4 katılması)-kompleksinin optimum özellikleri

Çizelge 6.37 4-HP + ⁻OH reaksiyonunun *orto*-kompleksinin optimum özellikleri

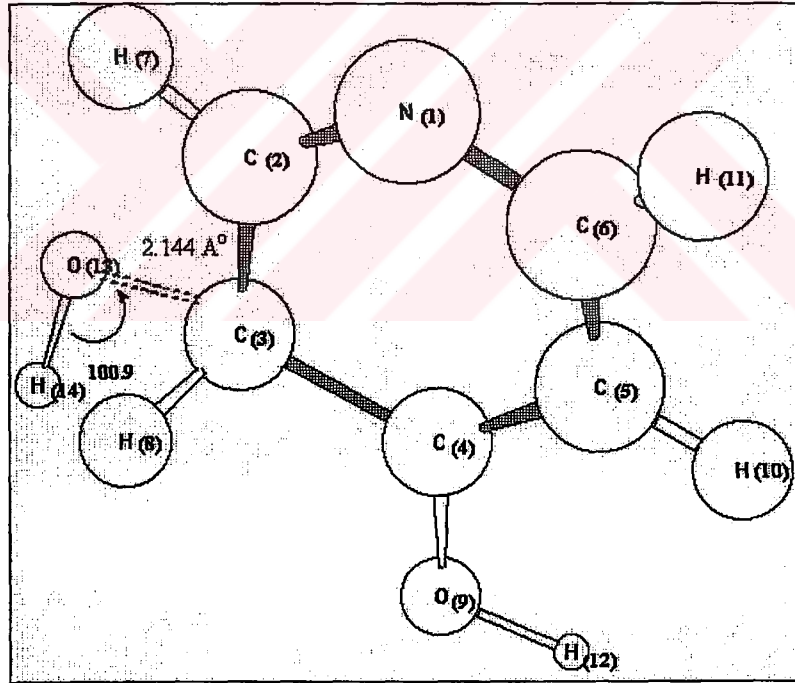
Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.375	C ₂ C ₃ H ₇ H ₈	169.9
C ₂ C ₃	1.408	N ₁ C ₂ O ₁₃ H ₁₄	175.0
C ₃ C ₄	1.407	C ₃ C ₄ H ₈ O ₉	179.4
C ₄ C ₅	1.403	C ₄ C ₅ O ₉ H ₁₀	179.1
C ₅ C ₆	1.404	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	180.8
N ₁ C ₆	1.346	C ₄ O ₉ H ₈ H ₁₂	0.4
C ₂ O ₁₃	2.087		
C ₂ H ₇	1.101		
O ₉ H ₁₂	0.949		
C ₃ H ₈	1.095		
C ₄ O ₉	1.364		
C ₅ H ₁₀	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₃ H ₁₄	0.939		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ O ₇	114.9	ΔH _f (kcal/mol)	-5.650
C ₃ C ₂ O ₁₃	94.1	E (eV)	-1431.806
C ₂ O ₁₃ H ₁₄	103.6		
H ₇ C ₂ O ₁₃	89.0		
C ₂ C ₃ H ₈	120.8		
H ₈ C ₃ C ₄	120.9		
C ₃ C ₄ O ₉	116.3		
C ₄ O ₉ H ₁₂	108.0		
O ₉ C ₄ C ₅	123.5		
C ₄ C ₅ H ₁₀	121.7		
H ₁₀ C ₅ C ₆	120.1		
C ₅ C ₆ H ₁₁	121.9		
H ₁₁ C ₆ N ₁	115.9		
C ₆ N ₁ C ₂	119.7		

Çizelge 6.38 4-HP + 'OH reaksiyonunun *meta*-kompleksinin optimum özellikleri

Teorik (PM3)		Teorik (PM3)	
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
N ₁ C ₂	1.352	C ₂ C ₃ H ₇ H ₈	189.4
C ₂ C ₃	1.409	C ₂ C ₃ H ₈ O ₁₃	94.5
C ₃ C ₄	1.415	C ₃ O ₁₃ H ₇ H ₁₄	334.9
C ₄ C ₅	1.404	C ₃ O ₁₃ H ₈ H ₁₄	247.1
C ₅ C ₆	1.396	C ₃ C ₄ O ₉ H ₈	355.9
N ₁ C ₆	1.358	C ₄ O ₉ O ₁₃ H ₁₂	83.6
C ₃ O ₁₃	2.144	C ₄ C ₅ O ₉ H ₁₀	179.2
C ₂ H ₇	1.096	C ₅ C ₆ H ₁₀ H ₁₁	179.6
O ₉ H ₁₂	0.949		
C ₃ H ₈	1.099		
C ₄ O ₉	1.363		
C ₅ H ₁₀	1.095		
C ₆ H ₁₁	1.096		
O ₁₃ H ₁₄	0.939		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
N ₁ C ₂ H ₇	116.1	ΔH _f (kcal/mol)	-7.813
H ₇ C ₂ C ₃	121.8	E (eV)	-1431.899
C ₂ O ₁₃ H ₁₄	100.9		
C ₂ C ₃ H ₈	120.4		
C ₃ C ₄ O ₉	116.3		
C ₄ O ₉ H ₁₂	108.1		
C ₄ C ₅ H ₁₀	121.5		
H ₁₀ C ₅ C ₆	120.2		
C ₆ H ₁₁ N ₁	35.9		
C ₂ C ₃ O ₁₃	95.7		



Şekil 6.45 4-HP + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *ortho*-kompleksinin optimum özellikleri



Şekil 6.46 4-HP + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun *meta*-kompleksinin optimum özellikleri

Çizelge 6.39 En olası geçiş kompleksi için göstergeler

Reaksiyon Yolu	ΔH_f (kcal/mol)	E (eV)
Piridin + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto-kompleksi</i>	38.470	-1137.968
<i>meta- kompleksi</i>	38.554	-1137.964
<i>para- kompleksi</i>	38.984	-1137.945
2-HP + $\cdot\text{OH}$		
<i>(1)-kompleksi</i>	-10.712	-1432.025
<i>(2)- kompleksi</i>	-9.295	-1431.964
<i>(3)- kompleksi</i>	-10.078	-1431.998
<i>(4)- kompleksi</i>	-11.291	-1432.050
3-HP + $\cdot\text{OH}$		
<i>(1)- kompleksi</i>	-4.363	-1431.749
<i>(2)- kompleksi</i>	-5.332	-1431.814
<i>(3)- kompleksi</i>	-5.868	-1431.793
<i>(4)- kompleksi</i>	-7.297	-1431.877
4-HP + $\cdot\text{OH}$		
<i>orto- kompleksi</i>	-5.650	-1431.806
<i>meta- kompleksi</i>	-7.813	-1433.563

6.6.5 Aktivasyon Enerjileri

Piridin türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının kinetik parametrelerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Olası reaksiyon yolları incelenmiş hesaplamalar 5.19 eşitliği ve Çizelge 6.39 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 6.40 da sunulmuştur.

Çizelge 6.40 Piridin türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri

Reaksiyon Yolu	E_a (kcal/mol)	Reaksiyon Yolu	E_a (kcal/mol)
Piridin + $\cdot\text{OH}$		3-HP + $\cdot\text{OH}$	
<i>orto-kompleksi</i>	5.264	(1)- <i>kompleksi</i>	7.044
<i>meta-kompleksi</i>	5.348	(2)- <i>kompleksi</i>	6.048
<i>para-kompleksi</i>	5.778	(3)- <i>kompleksi</i>	6.030
2-HP + $\cdot\text{OH}$		(4)- <i>kompleksi</i>	4.082
(1)- <i>kompleksi</i>	4.521	4-HP + $\cdot\text{OH}$	
(2)- <i>kompleksi</i>	5.937	<i>orto-kompleksi</i>	6.733
(3)- <i>kompleksi</i>	5.155	<i>meta-kompleksi</i>	4.570
(4)- <i>kompleksi</i>	3.941		

En düşük aktivasyon enerjisi P için *orto* katılması, 2-HP ve 3-HP için (4) katılması, 4-HP için ise *meta* katılması reaksiyonlarına aittir.

6.6.6 Hız Sabitleri

İncelenmiş olan piridin türevi + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri Geçiş Konumu Teorisi ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar Çizelge 6.41 de gösterilmiştir. Bu reaksiyon hızları 200, 250, 300, 350, 400 K olmak üzere beş ayrı sıcaklıkta hesaplanmış ve her reaksiyon için elde edilmiş olan Arrhenius grafikleri Şekil 6.47-50 de gösterilmiştir.

Çizelge 6.41 Piridin türevi + 'OH reaksiyonlarının 300 K deki hız sabitleri

	k_{orto}	k_{meta}	k_{para}	$k_{(1)}$	$k_{(2)}$	$k_{(3)}$	$k_{(4)}$
P	3.79×10^{-15}	1.44×10^{-15}	4.22×10^{-16}				
2-HP				5.86×10^{-16}	6.12×10^{-17}	2.45×10^{-16}	2.02×10^{-15}
3-HP				3.58×10^{-18}	3.81×10^{-17}	8.57×10^{-17}	6.54×10^{-16}
4-HP	2.57×10^{-16}	1.72×10^{-15}					

.Hız sabitlerinin birimi ($\text{cm}^3 \cdot \text{molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$)

En hızlı gerçekleşen reaksiyon yolu P için *orto*, 4-HP için *meta*, 2-HP ve 3-HP için (4) katılmasıdır.

6.6.7 Ürün Dağılımı

İncelenmiş olan her maddenin olası reaksiyon yollarına ait hız sabiti değerleri kullanılarak reaksiyon ara ürünlerinin bağıl miktarları hesaplanmıştır. Ürün dağılımları Çizelge 6.42 de sunulmaktadır. Çizelge değerlerinden de görüldüğü gibi, piridin fotokatalitik degradasyon reaksiyonunda birincil ara ürünler 2- ve 3-hidroksipiridindir. Bu iki madde de daha sonra tekrar hidrosillenerek 2,5-, 2,3-, 3,6- ve 3,5-dihidroksipiridine dönüşmektedir.

Teorik çalışma sonuçları literatürde verilen deneysel sonuçlarla tam bir uyum içindedir. Pichat piridin TiO_2 beraberindeki fotokatalitik degradasyon reaksiyonunu incelemiş ve GC/MS ile ürün analizi yapmıştır (Pichat, 1997). Reaksiyon ürünlerini tam olarak belirleyemediğini bildirmekle beraber, gözleyebildiği tek birincil ara ürünün 2-hidroksipiridin olduğunu belirtmektedir. Bu gözleme dayanarak, bir mekanizma önermiştir. Önerdiği bu mekanizmada, birincil ara ürünün daha sonra ikincil ara ürünler olan 2,3-dihidroksipiridin ve 2,5-dihidroksipiridine dönüştüğünü ve sonra, aromatik halkanın açılarak asetat ve format iyonlarının meydana geldiğini açıklamaktadır.

Bu çalışmada gerçekleştirilen teorik model sonuçları deneysel sonuçlarla bire bir örtüştüğünden, aynı modelin ve hesaplama tekniğinin fotokatalitik degradasyon reaksiyonları incelenmemiş olan diğer aromatik maddelere de kolaylıkla uygulanabileceğini göstermektedir. Böylece, yöntemin uygulamasına geçmeden önce ara ürünlerin neler olduğu saptanmış olacak ve başlangıç maddeden daha zararlı ürünlerin oluşup oluşmayacağı kesinlik kazanacaktır.

Çizelge 6.42 Ürün Dağılımı

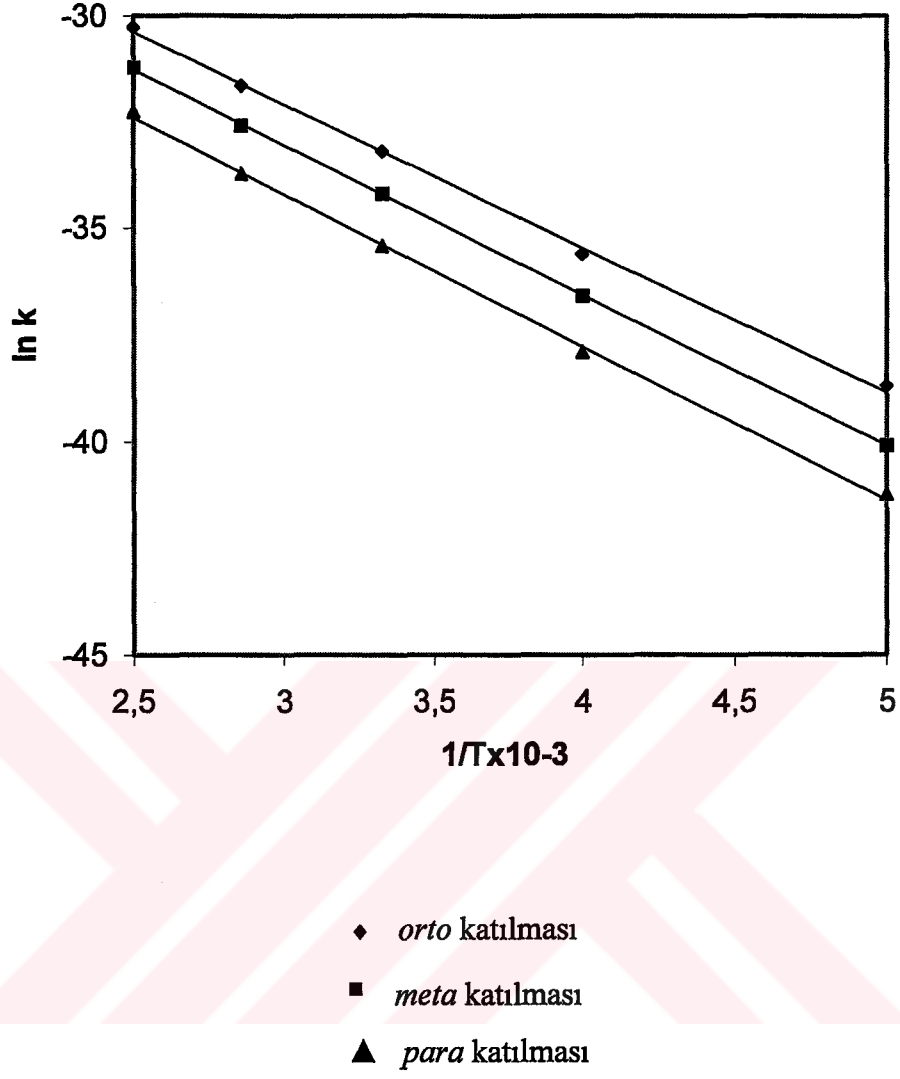
Reaksiyon Yolu	Teorik(%)
Piridin + 'OH	
2-hidroksipiridin	65.99
3-hidroksipiridin	25.48
4-hidroksipiridin	7.47
2-HP + 'OH	
2,3-dihidroksipiridin	20.12
2,4-dihidroksipiridin	8.41
2,5-dihidroksipiridin	69.36
2,6-dihidroksipiridin	2.10
3-HP + 'OH	
2,3-dihidroksipiridin	0.46
3,4-dihidroksipiridin	4.87
3,5-dihidroksipiridin	10.96
3,6-dihidroksipiridin	83.71
4-HP + 'OH	
2,4-dihidroksipiridin	13.0
3,4-dihidroksipiridin	87.0

6.7 Sonuç

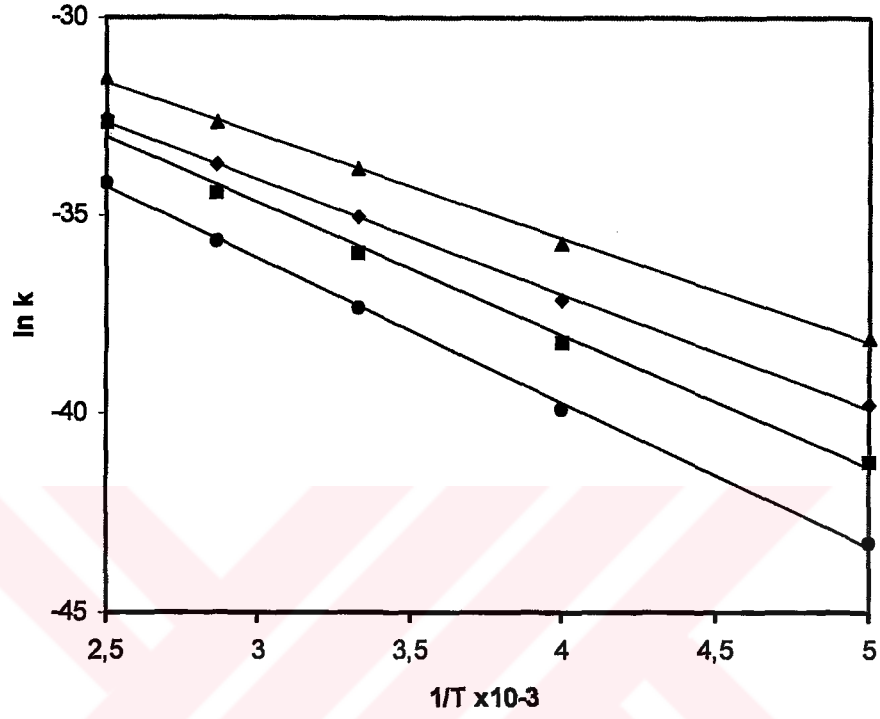
Bu çalışmada elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda özetlenmiştir.

- 1) Piridin ve türevlerinin sulu TiO₂ suspansiyonlarındaki fotokatalitik degradasyonu görünür birinci mertebededir.
- 2) Degradasyon hız sabitleri piridin ve türevlerinin başlangıç konsantrasyonlarına bağlıdır.
- 3) Piridin ve türevlerinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça hız sabitleri azalmaktadır.
- 4) Piridin(P) için *orto* konumuna OH grubunun katılmasıyla oluşan radikal en kararlı yapıdır.
- 5) En düşük aktivasyon enerjisi P için *orto* katılması, 2-HP ve 3-HP için (*4*) katılması, 4-HP için ise *meta* katılması reaksiyonlarına aittir.

- 6) En hızlı gerçekleşen reaksiyon yolu P için *orto* katılması, 2-HP ve 3-HP için (4) katılması, 4-HP için ise *meta* katılmasıdır.
- 7) Piridin'in fotokatalitik degradasyon reaksiyonunda meydana gelen en olası birincil ara ürün 2-hidroksipiridindir. Bu madde daha sonra 2,3- ve 2,5-dihidroksipiridine dönüşmektedir.
- 8) Hidroksi türevlerine kıyasla piridin daha hızlı degrade olmaktadır. Piridini sırası ile 2-HP, 4-HP ve 3-HP takip etmektedir.

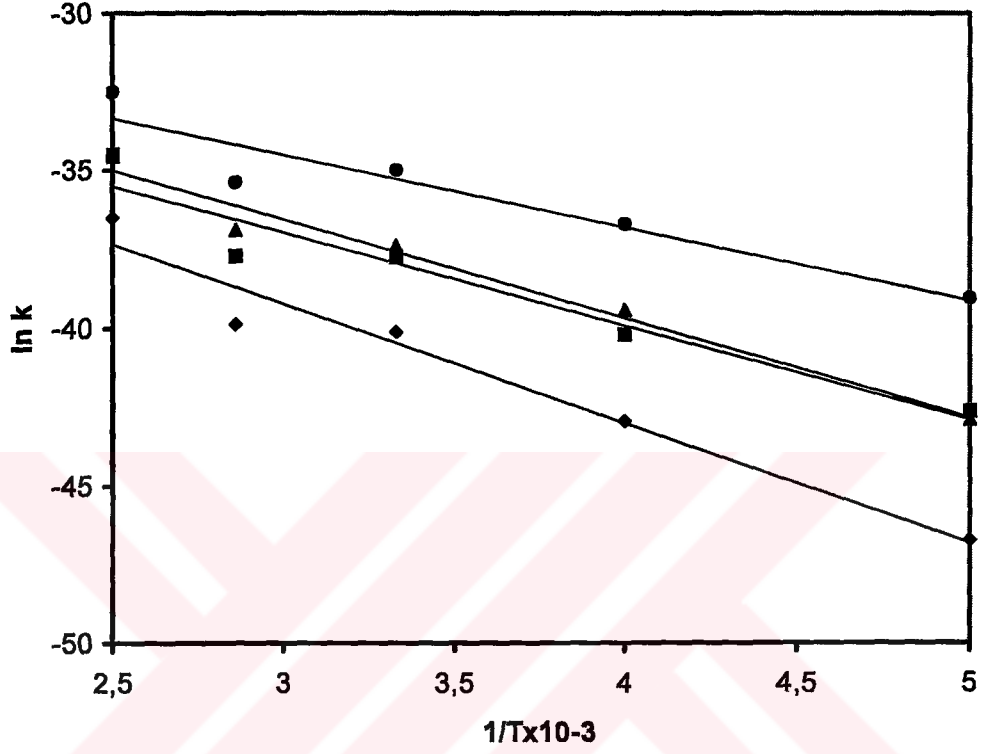


Şekil 6.47 Piridin + [•]OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği



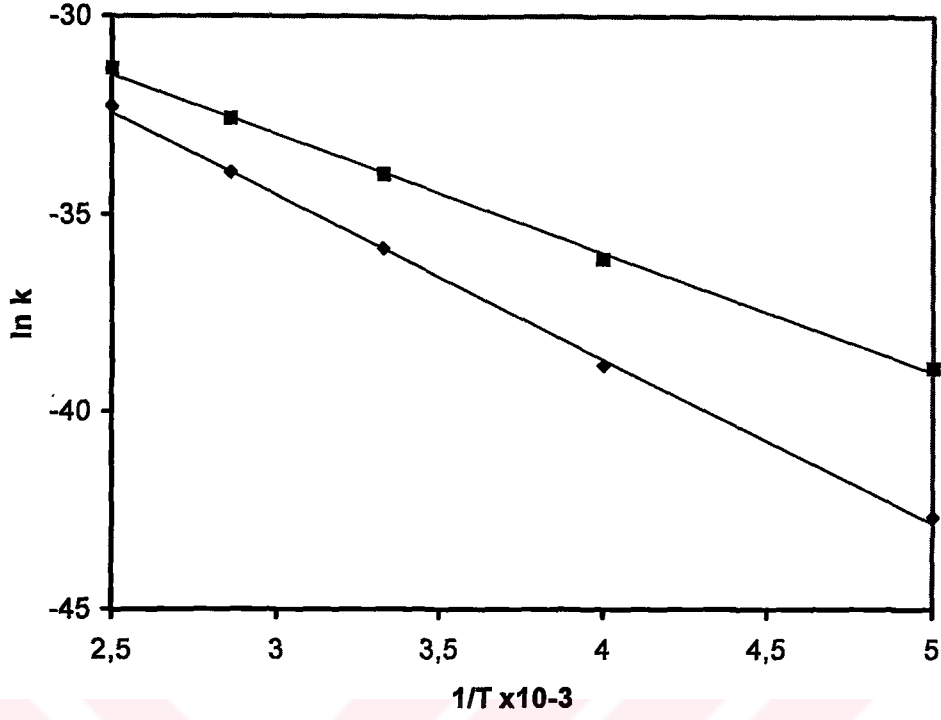
- ◆ (1) katılması
- (2) katılması
- ▲ (3) katılması
- (4) katılması

Şekil 6.48 2-HP + \cdot OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği



- ◆ (1) katılması
- (2) katılması
- ▲ (3) katılması
- (4) katılması

Şekil 6.49 3-HP + \cdot OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği



◆ *orto* katılması

■ *meta* katılması

Şekil 6.50 4-HP + \cdot OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği

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 TiO₂ 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
- Atkinson, R.(1985), "Kinetics and Mechanism of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions", Chem. Rev., 85:69-201
- Atkins,P.W. ve Friedman, R.S.(1997), Molecular Quantum Mechanics, 3rd Ed., Oxford Univertsity Pres Inc., New York
- Bahnemann, D.W., Bockelmann, D., and Goshch, R., (1991) "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions" Solar Energy Materials, 91:564-583
- Bahnemann, D., Cunnigham, J.,Fox, M.A., Pelizetti, E., Pichat, P. Ve Serpon, N., in: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds) (1994), Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis, Baco Raton, F.L., 261
- Benson, S.W., (1976), "Thermochemical Kinetics" Second Ed. John Wiley and Sons, 302, USA
- Clark, T.(1985), A Handbook of a Computational Chemistry, John Wiley and SonsInc.,USA
- Castellan, G.W., (1983), Physical Chemistry, 3rd Ed., Addison –Wesley Publishing Company Inc., USA
- Cermanati L., P. Pichat, C. Guillard, A. Albini, (1997), J.Phys. Chem. B 101:2650
- Chen, D., A.K. Ray, (1998), Wat. Res. 32:3223
- Çınar, Z., (1988), "Kuantum Kimyası", Çağlayan Kitabevi, 2.Baskı, Beyoğlu, İstanbul
- Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., (2002), "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates", J.Photochem. Photobiol. A: Chem, 146:189-197
- Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., (2001), "Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO₂ suspensions, J.Photochem. Photobiol. A: Chem, 139:225-232

- Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., (2004), "An experimental and theoretical investigation of the photocatalytic degradation of meta-cresol in TiO₂ suspensions: a model for the product distribution, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 139:225-232
- Das, S., Munerr, M., Gopidas, K.R., (1992), *J.Photochem. Photobiol. A.*, 64:231
- D'Oliveria, J.C., Minero, C., Pelizetti, E., Pichat, P., (1993) *J.Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72:261-D'Oliveria, J.C., Al-Sayyed, G., Pichat, P., (1990), *Environ. Sci. Technol.*, 24:990
- Draper, R.B., Fox, M.A., (1990), *Langmuir*, 6:1396
- Dieckmann, M.S., Gray, K.A., (1996), *Wat. Res.*, 30:1169
- Dewar, M.J.S. ve Thiel, W. (1977), "Grand States of Molecules 38. 'The MNDO Method Approximations and Parameters'", *J.Am.Chem.Soc.*, 99:4899-4907
- Foresman J.B. ve Frish E., (1996); *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., USA
- Hanna, M.W. (1981), *Quantum Mechanics in Chemistry*, 3rd Ed., Benjamin/Cummings Pub. Co., Massachusetts.
- Kılıç, M., (2004) "Siyano Grubu İçeren Sıvı Kristal Moleküllerin Elektronik Yapıları ve Mezomorfik Özelliklerinin Moleküler Mekanik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi", Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, İstanbul
- Kormann, C., Bahnemann, D.W., and Hoffmann, M.R., (1988), "Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂, ZnO and Desert Sand" *Environ. Sci. Technol.*, 22:798
- Kormann, C., Bahnemann, D.W., and Hoffmann, M.R., (1991), "Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions" *Environ. Sci. Technol.*, 25:494
- Laidler, K.J. and Meiser, J.H. (1982), *Physical Chemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., California
- Levine, I.N.(1983), *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon Inc., Boston
- Levine, I.N., (1988) "Physical Chemistry", McGraw Hill Book Company, Third Ed., Singapore
- Lowe, J.P.(1993) *Quantum Chemistry*, 2nd Ed., Academic Press, USA
- Lu, G., Linsebigler, A., Yates, J.T., (1995), *J. Phys. Chem.* 99:6726
- 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
- Mills, A., Le Hunte, S., (1997), J.Photochem. Photobiol. A108:1
- Moore, W.J.(1983), Basic Physical Chemistry, Prentice Hall Inc.,USA.
- 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
- Pichat, P., (1997), "Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water:By-products, pathways and mechanisms", Wat.Sci.Tech.,35:73-78
- Sclafani, A., Palmisano, L., Davi, E., (1991), J.Photochem. Photobiol. A., 56:113
- Stafford, U., Gray, K.A., Kamat, P., (1997), J. Catal. 167:25
- Stewart, J.J.P.; (1990a) Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz, K.B.,Boyd,D.B., VCH Publishersa Inc., USA.
- Stewart, J.J.P.; (1990b), "MOPAC6.00 Release Notes", USA
- Verschueren, K., (1983), "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals" Second Ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York
- 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
- Zhao, H., Xu, S., Zhong, J., Bao, X., (2004), "Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ Suspension systems", J. Catalo.93-95:857-861
- Zerner, M.C.(1990)Reviews in Computational Chemistry, edited by Lipkowitz, K.B, Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA



EK 1

Ek 1.1 Piridin + 'OH reaksiyonu için *orto*-kompleksi Z-matrisi

PM3	UHF	NLLSQ	PRECISE	GNORM:0.1					
PIRIDIN ORTO KATILMASI									
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
N	.6795633	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.1668981	1	90.242795	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.8403034	1	49.298979	1	-179.987979	1	1	3	2
C	2.0996155	1	40.694731	1	-179.992047	1	1	4	3
C	1.8430693	1	40.686233	1	-179.994910	1	1	5	4
C	1.1713037	1	89.895386	1	179.987092	1	1	2	3
H	1.0958616	1	115.772459	1	-179.998248	1	3	2	4
H	1.0943078	1	120.289363	1	.001033	1	4	3	8
H	1.0947849	1	120.345564	1	.001020	1	5	4	9
H	1.0942962	1	120.687788	1	-.001069	1	6	5	10
H	1.0958938	1	122.715899	1	.000309	1	7	6	11
O	2.3	1	109.5	1	110.0	1	3	2	8
H	0.96	1	109.5	1	109.5	1	13	3	4
O	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0	0	0

Ek 1.2 Piridin + 'OH reaksiyonu için *meta*-kompleksi Z-matrisi

PM3	UHF	PRECISE	NLLSQ	GNORM:0.1					
PIRIDIN META KATILMASI									
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
N	.6795633	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.1668981	1	90.242795	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.8403034	1	49.298979	1	-179.987979	1	1	3	2
C	2.0996155	1	40.694731	1	-179.992047	1	1	4	3
C	1.8430693	1	40.686233	1	-179.994910	1	1	5	4
C	1.1713037	1	89.895386	1	179.987092	1	1	2	3
H	1.0958616	1	115.772459	1	-179.998248	1	3	2	4
H	1.0943078	1	120.289363	1	.001033	1	4	3	8
H	1.0947849	1	120.345564	1	.001020	1	5	4	9
H	1.0942962	1	120.687788	1	-.001069	1	6	5	10
H	1.0958938	1	122.715899	1	.000309	1	7	6	11
O	2.1	1	95.0	1	95.0	1	4	3	9
H	0.96	1	100.0	1	60.0	1	13	4	5
O	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0	0	0

Ek 1.3 Piridin + 'OH reaksiyonu için *para*-kompleksi Z-matrisi

PM3	UHF	NLLSQ	PRECISE	GNORM:0.1
PIRIDIN PARA KATILMASI				
X	0.0	0	0.0	0 0.0 0 0 0 0
N	0.677	1	0.0	0 0.0 0 1 0 0
C	1.172	1	90.0	1 0.0 0 1 2 0
C	1.822	1	50.0	1 180.0 1 1 3 2
C	2.15	1	40.0	1 180.0 1 1 4 3
C	1.822	1	40.0	1 180.0 1 1 5 4
C	1.172	1	90.0	1 180.0 1 1 2 3
H	1.1	1	120.0	1 180.0 1 3 2 4
H	1.1	1	120.0	1 0.0 1 4 3 8
H	1.1	1	120.0	1 0.0 1 5 4 9
H	1.1	1	120.0	1 0.0 1 6 5 10
H	1.1	1	120.0	1 0.0 1 7 6 11
O	2.1	1	95.0	1 95.0 1 5 4 10
H	0.96	1	100.0	1 65.0 1 13 5 6
O	0.0	0	0.0	0 0.0 0 0 0 0

Ek 1.4 2-HP + 'OH reaksiyonu için (1)-kompleksi Z-matrisi

PM3	UHF	NLLSQ	PRECISE	GNORM:0.1
2-PIRIDINOL (1) KATILMASI				
X	0.0	0	0.0	0 0.0 0 0 0 0
N	0.677	1	0.0	0 0.0 0 1 0 0
C	1.172	1	90.0	1 0.0 0 1 2 0
C	1.822	1	50.0	1 180.0 1 1 3 2
C	2.15	1	40.0	1 180.0 1 1 4 3
C	1.822	1	40.0	1 180.0 1 1 5 4
C	1.172	1	90.0	1 180.0 1 1 2 3
O	1.36	1	120.0	1 180.0 1 3 2 4
H	1.1	1	120.0	1 0.0 1 4 3 8
H	1.1	1	120.0	1 0.0 1 5 4 9
H	1.1	1	120.0	1 0.0 1 6 5 10
H	1.1	1	120.0	1 0.0 1 7 6 11
H	0.96	1	109.5	1 0.0 1 8 3 2
O	1.6	1	109.5	1 60.0 1 4 3 9
H	0.96	1	109.5	1 30.0 1 14 4 5
O	0.0	0	0.0	0 0.0 0 0 0 0

Ek 1.5 2-HP + 'OH reaksiyonu için (2)-kompleksi Z-matrisi

PM3	UHF	NLLSQ	PRECISE	GNORM:0.1			
2-PIRIDINOL (2) KATILMASI							
X	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0 0 0
N	0.677	1	0.0	0	0.0	0	1 0 0
C	1.172	1	90.0	1	0.0	0	1 2 0
C	1.822	1	50.0	1	180.0	1	1 3 2
C	2.15	1	40.0	1	180.0	1	1 4 3
C	1.822	1	40.0	1	180.0	1	1 5 4
C	1.172	1	90.0	1	180.0	1	1 2 3
O	1.36	1	120.0	1	180.0	1	3 2 4
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	4 3 8
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	5 4 9
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	6 5 10
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	7 6 11
H	0.96	1	109.5	1	0.0	1	8 3 2
O	1.9	1	109.5	1	60.0	1	5 4 10
H	0.96	1	109.5	1	240.0	1	14 5 6
O	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0 0 0

Ek 1.6 2-HP + 'OH reaksiyonu için (3)-kompleksi Z-matrisi

PM3	UHF	NLLSQ	PRECISE	GNORM:0.1			
2-PIRIDINOL (3) KATILMASI							
X	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0 0 0
N	0.677	1	0.0	0	0.0	0	1 0 0
C	1.172	1	90.0	1	0.0	0	1 2 0
C	1.822	1	50.0	1	180.0	1	1 3 2
C	2.15	1	40.0	1	180.0	1	1 4 3
C	1.822	1	40.0	1	180.0	1	1 5 4
C	1.172	1	90.0	1	180.0	1	1 2 3
O	1.36	1	120.0	1	180.0	1	3 2 4
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	4 3 8
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	5 4 9
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	6 5 10
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	7 6 11
H	0.96	1	109.5	1	0.0	1	8 3 2
O	1.9	1	109.5	1	60.0	1	6 5 11
H	0.96	1	109.5	1	240.0	1	14 6 7
O	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0 0 0

Ek 1.7 2-HP + 'OH reaksiyonu için (4)-kompleksi Z-matrisi

PM3	UHF	NLLSQ	PRECISE	GNORM:0.1				
2-PIRIDINOL (4) KATILMASI								
X	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0	0
N	0.677	1	0.0	0	0.0	0	1	0
C	1.172	1	90.0	1	0.0	0	1	2
C	1.822	1	50.0	1	180.0	1	1	3
C	2.15	1	40.0	1	180.0	1	1	4
C	1.822	1	40.0	1	180.0	1	1	5
C	1.172	1	90.0	1	180.0	1	1	2
O	1.36	1	120.0	1	180.0	1	3	2
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	4	3
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	5	4
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	6	5
H	1.1	1	120.0	1	0.0	1	7	6
H	0.96	1	109.5	1	0.0	1	8	3
O	1.9	1	109.5	1	60.0	1	7	6
H	0.96	1	109.5	1	240.0	1	14	7
O	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0	0

Ek 1.8 3-HP + 'OH reaksiyonu için (1)-kompleksi Z-matrisi

PM3	NLLSQ	UHF	PRECISE	GNORM=0.1				
3-PIRIDINOL (1) KATILMASI								
XX	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0
N	0.6732832	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0
C	1.1686651	1	90.136085	1	0.000000	0	1	2
C	1.8386553	1	49.851007	1	-179.981917	1	1	3
C	2.1185475	1	40.760605	1	-179.992450	1	1	4
C	1.8500943	1	40.261183	1	-179.995572	1	1	5
C	1.1719548	1	90.008216	1	179.985356	1	1	2
H	1.0968712	1	115.981511	1	-179.998707	1	3	2
O	1.3660707	1	123.404346	1	0.009070	1	4	3
H	1.0956330	1	120.695043	1	-0.002484	1	5	4
H	1.0945500	1	120.345973	1	-0.004300	1	6	5
H	1.0956243	1	122.607842	1	-0.002161	1	7	6
H	0.9493136	1	107.793836	1	-0.017528	1	9	4
O	2.0000000	1	105.000000	1	70.000000	1	3	2
H	0.9600000	1	110.000000	1	60.000000	1	14	3
O	0.0000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0

Ek 1.9 3-HP + 'OH reaksiyonu için (2)-kompleksi Z-matrisi

PM3 PRECISE GNORM=0.1 NLLSQ UHF 3-PIRIDINOL (2) KATILMASI									
KX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
N	0.6732832	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.1686651	1	90.136085	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.8386553	1	49.851007	1	-179.981917	1	1	3	2
C	2.1185475	1	40.750605	1	-179.992450	1	1	4	3
C	1.8500943	1	40.261183	1	-179.995572	1	1	5	4
C	1.1719548	1	90.008216	1	179.985356	1	1	2	3
H	1.0968712	1	115.981511	1	-179.998707	1	3	2	4
O	1.3660707	1	123.404346	1	0.009070	1	4	3	8
H	1.0956330	1	120.695043	1	-0.002484	1	5	4	9
H	1.0945500	1	120.315973	1	-0.004300	1	6	5	10
H	1.0956243	1	122.607842	1	-0.002161	1	7	6	11
H	0.9493136	1	107.793836	1	-0.017528	1	9	4	3
O	2.0	1	105.000000	1	70.000000	1	5	4	10
H	0.94	1	105.000000	1	95.000000	1	14	5	6
O	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0	0	0

Ek 1.10 3-HP + 'OH reaksiyonu için (3)-kompleksi Z-matrisi

PM3 UHF PRECISE GNORM=0.1 NLLSQ 3-PIRIDINOL (3) KATILMASI									
XX	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
N	0.6732832	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.1686651	1	90.136085	1	.0000000	0	1	2	0
C	1.8386553	1	49.851007	1	-179.981917	1	1	3	2
C	2.1185475	1	40.750605	1	-179.992450	1	1	4	3
C	1.8500943	1	40.261183	1	-179.995572	1	1	5	4
C	1.1719548	1	90.008216	1	179.985356	1	1	2	3
H	1.0968712	1	115.981511	1	-179.998707	1	3	2	4
O	1.3660707	1	123.404346	1	0.009070	1	4	3	8
H	1.0956330	1	120.695043	1	-0.002484	1	5	4	9
H	1.0945500	1	120.315973	1	-0.004300	1	6	5	10
H	1.0956243	1	122.607842	1	-0.002161	1	7	6	11
H	0.9493136	1	107.793836	1	-0.017528	1	9	4	3
O	2.0	1	105.000000	1	60.000000	1	6	5	11
H	0.96	1	110.000000	1	120.000000	1	14	6	7
O	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0	0	0

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi 09.10.1981

Doğum Yeri Tekirdağ

Lise 1995-1998

Hayrabolu Lisesi

Lisans 1998-2002

Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2003-2005

Yıldız Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

