



Perflorooktansülfonikasıit Molekülünün Bozunma Reaksiyonlarının Hesapsal İncelenmesi

Şimal KURUMOĞLU*, Yelda YALÇIN GÜRKAN

*Tekirdag Namik Kemal University, Department of Chemistry, Tekirdag, Turkey

Sorumlu Yazar /Corresponding: Simal KURUMOGLU Orcid: 0000-0001-9456-5456

Yelda YALCIN GURKAN Orcid: 0000-0002-8621-2025

ÖZET

Bu çalışmada perflorlanmış moleküllerinden Perflorooktansülfonikasıit molekülünün OH radikali arasındaki meydana getireceği olası reaksiyon yolları belirlenmiştir. Optimize geometrileri Gauss View 5 ile çizilmiştir. Daha sonra, Gaussian 09 programı ile geometrik optimizasyon yapılarak en düşük enerjili halleri bulunmuştur. Geometrik yapı analizi yapılmış ve bağ uzunlukları ile bağ açıları hesaplanmıştır. Bu çalışmadaki amaç, gaz fazı ve sulu ortam içinde perflorlanmış moleküllerinden Perflorooktansülfonikasıit molekülünün ve OH radikali etkileşiminin en muhtemel reaksiyon yolu belirlemektir. Çözücü suyun etkisi, çözme modeli olarak COSMO kullanılmış ve reaksiyonlarda enerjiyi azaltıp stabilize edici bir etkiye sahiptir. En düşük enerjili molekül en kararlı yapıya sahiptir. Buna göre Perflorooktansülfonikasıit molekülünün en kararlı fragmanı F2 molekülüdür. Bu sonuçlar deneysel çalışmalara yol gösterecek olup parçalanma mekanizmasını belirlemektedir.

Anahtar kelimeler: Perflorooktansülfonikasıit, hidroksil radikali, kuantum mekaniksel yöntemler, Gaussian09

Computational Examination of Degradation Reactions of Perfluorooctansulfonicacid

ABSTRACT

In this study, the possible reaction paths between the OH radical of the Perfluorooctansulfonicacid molecule, one of the perfluorinated molecules, were determined. Optimized geometries were drawn with Gauss View 5. Then, the lowest energy states were found by geometric optimization with Gaussian 09 programe. Geometric structure analysis was made and bond lengths and bond angles were calculated. The aim of this study is to determine the most likely reaction path of Perfluorooctansulfonicacid molecule and OH radical interaction among perfluorinated molecules in gase and water phase. The effect of solvent water, COSMO was used as the dissolving model and it has a stabilizing effect by reducing the energy in reactions. The lowest energy molecule has the most stable structure. Accordingly, the most stable fragment of the Perfluorooctansulfonicacid molecule is the F2 molecule. These results will guide experimental studies and determine the fragmentation mechanism.

Keywords: Perfluorooctansulfonicacid, hydroxyl radical, DFT, Gaussian09



GİRİŞ

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

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

PFOS'lar oldukça kalıcıdır ve önemli ölçüde biyobirikim ve biyomagnifikasyon özelliklerine sahiptir; fakat yağlı dokularda birikmek yerine kandaki ve karaciğerdeki proteinlere bağlanarak klasik KOK modellerinden farklı bir yol izlerler. PFOS, uzun mesafeli taşınım kapasitesine sahiptir ve aynı zamanda Stockholm Sözleşmesi'nin toksisite kriterlerini karşılamaktadır. PFOS ve PFOS'la ilgili maddeler, üretim süreçlerinden ve endüstriyel ve tüketici uygulamalarında kullanımından olduğu kadar kimyasalların üretimi ve ürünlerinin bertarafından da çevreye salınabilirler. (2)

Perflorlanmış bileşiklerin (PFC) topraklara ve sedimanlara emilimi, ortamdaki dağılımını belirler, ancak bu bileşiklerin çevresel durumunu değerlendirmek için kullanılması gereken dağıtım katsayıları konusunda çok az fikir birliği vardır. Burada laboratuvar deneylerinden elde edilen PFC'ler için sorpsiyon katsayılarını incelenmiş ve bu değerleri yüzey suları ve tortulardaki PFC konsantrasyonları arasındaki veya atık su ve kanalizasyon çamuru arasındaki brüt dağılım ile karşılaştırılmıştır. Laboratuvar tabanlı log Koç dağıtım katsayılarının uygulanması, bu nedenle, sudaki PFC konsantrasyonlarının ciddi şekilde fazla tahmin edilmesine ve sonuç olarak kirlenmiş topraklarda PFOA ve PFOS'un kalma süresinin daha az tahmin edilmesine yol açabilir. Yayılma kinetiklerinden bağımsız olarak, kirlenmiş topraklardan PFOA ve PFOS'un çoğunluğu yeraltı suyu ve yüzey suyu kütlelerine taşınacaktır.(3)



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

GEREÇ VE YÖNTEM

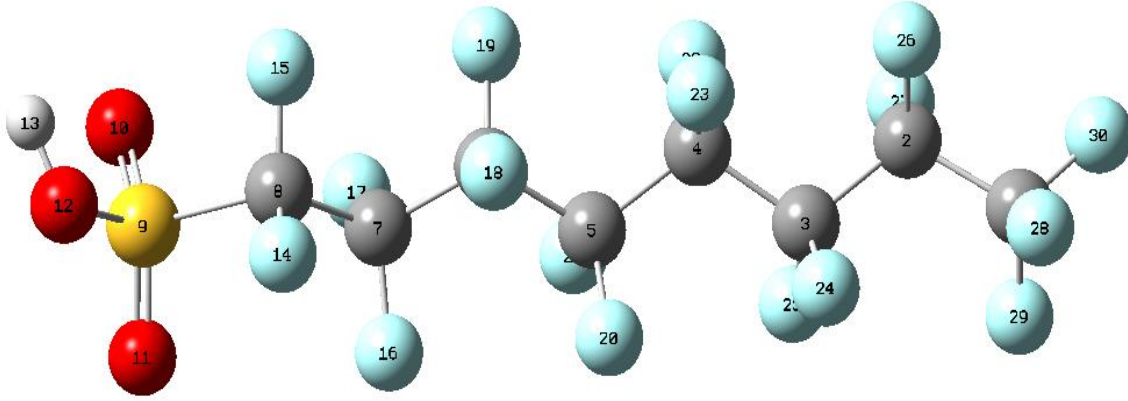
Bu çalışmada Gauss 09 programlarının Gauss serisinin son ürünü olan Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Bu elektronik yapı modelleme için state-of-the-art yetenekleri sağlamaktadır. Gauss 09 bilgisayar sistemleri geniş bir yelpazede için lisanslanmıştır. Gaussian 09W Moleküler mekanik, yarı-denel ve *ab initio* yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerji ye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına sağlar. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. (4-5)

Gauss View 5.0.8 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian çıktılarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzdür. Gauss view molekülleri görsel hale getirir onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar. Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememizi sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.(6)

BULGULAR

Moleküler mekanik yöntemiyle yapılan konformer analizine göre Perflurooktansülfonik asit molekülünün en düşük enerjili, en dayanıklı yapısı şekil 1’ de gösterilmiştir. MM hesaplamaları sonucu elde edilen Perflurooktansülfonik asit en dayanıklı geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilmiştir. DFT hesaplamaları sonucu Perflurooktansülfonik asit’in gaz fazında toplam enerjisi -1648028,693 kcal/mol, entalpisi -1648028,100 kcal/mol, gibbs serbest enerjisi -1648084,062 kcal/mol dür. Ayrıca su fazındaki toplam enerjisi, entalpisi ve gibbs serbest enerjisi sırasıyla; -1648034,993kcal/mol, -1648034,400 kcal/mol, -

1648090,781 kcal/mol. DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemleriyle optimize edilen Perflurooktansülfonikasıit geometrik yapısı şekil 1' de, geometrik parametreleri ise çizelge 1' de gösterilmiştir.

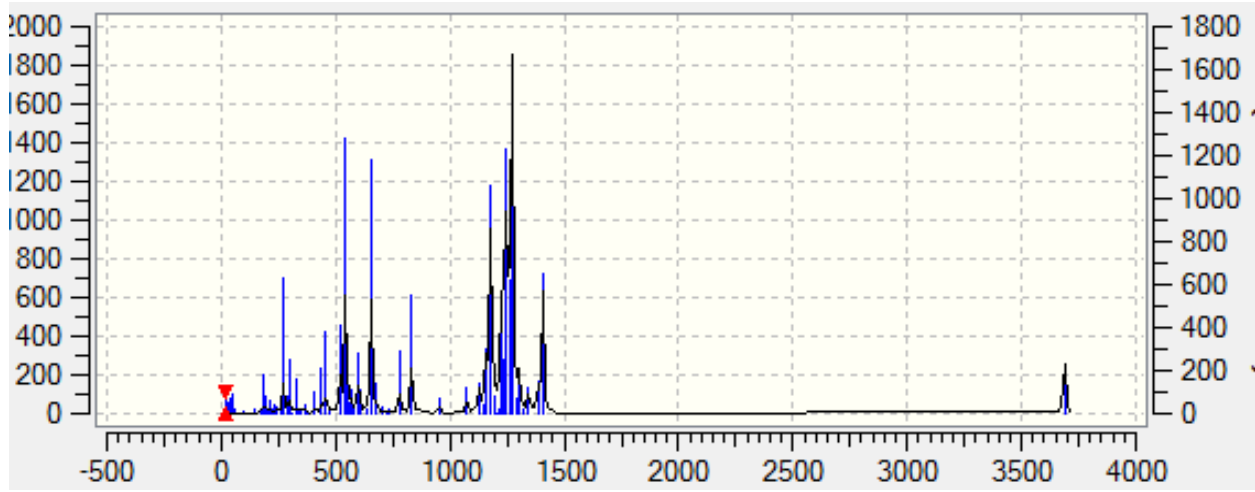


Şekil 1. Perflurooktansülfonikasıit molekülünün DFT yöntemi ile elde edilen optimum geometrik yapısı

Çizelge 1. Perflurooktansülfonikasıit optimum geometrik parametreleri

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

Perflurooktansülfonikasıit molekülünün en dayanıklı konformerinin optimum yapısının DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. Elde edilen teorik IR sonuçları şekil 2 de gösterilmiştir.

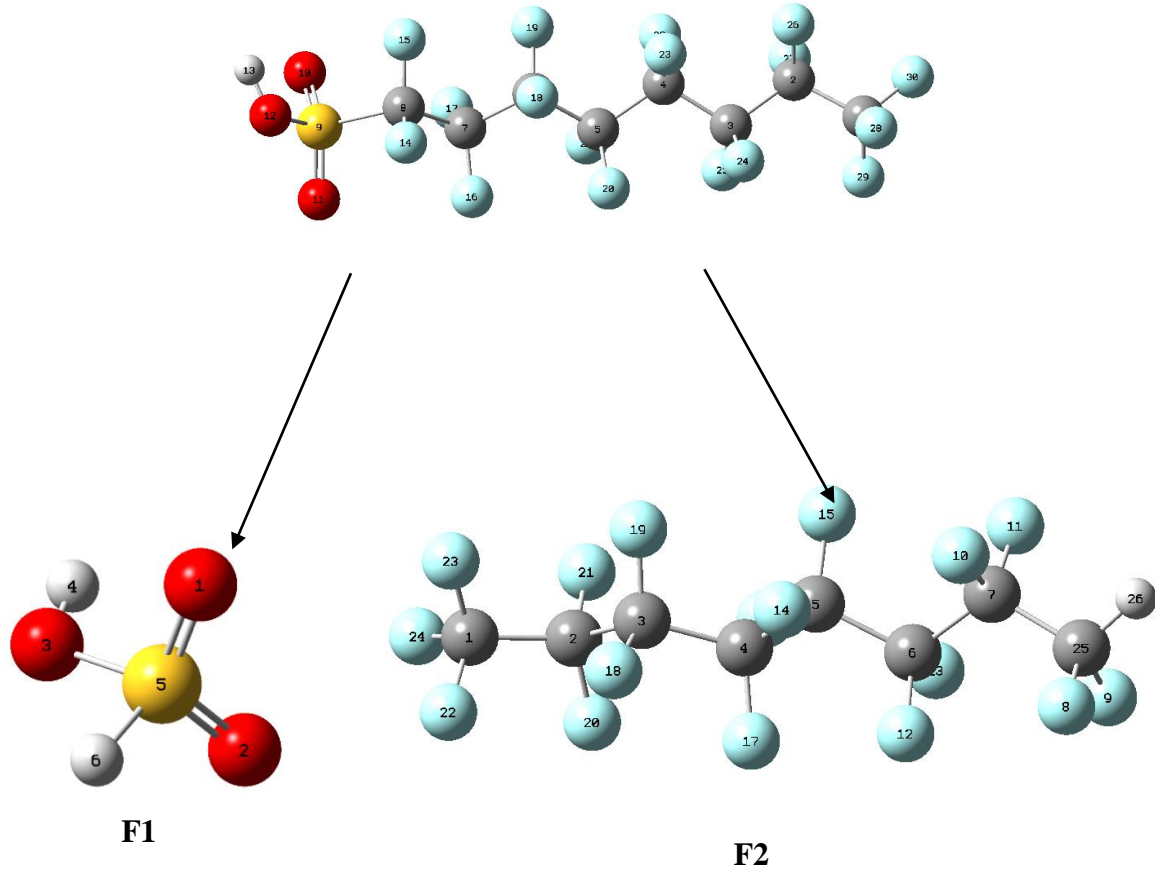


Şekil 2. Perfluorooctansülfonikasinin hesaplanan IR değerleri

Perfluorooctansülfonikasinin olası reaksiyon yolları S-C bağ kırılması olarak saptanmıştır. En uygun yöntem olarak belirlenen DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile elde edilen Perfluorooctansülfonikasinin Mulliken yükleri çizelge 2' de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Perfluorooctansülfonikasinin Mulliken yükleri

Perfluorooctansülfonikasinin Mulliken Yükleri		
9 S	1.148500	20 F -0.274427
10 O	-0.482004	21 F -0.274423
11 O	-0.481990	22 F -0.276897
12 O	-0.629546	23 F -0.276884
14 F	-0.241068	24 F -0.273902
15 F	-0.241069	25 F -0.273886
16 F	-0.253580	26 F -0.269950
17 F	-0.253580	27 F -0.269946
18 F	-0.272957	28 F -0.250990
19 F	-0.272958	29 F -0.251013
		30 F -0.251930



Şekil 3. Perflurooktansülfonikasinin olası reaksiyon yolları

Perflurooktansülfonikasin için belirlenen olası reaksiyon yolları Şekil 3’ de gösterilmiştir. Çok aktif bir tür olan hidroksil radikali kuvvetli elektrofilik karaktere sahiptir. Bu nedenle Perflurooktansülfonikasin molekülüne saldırmaya ve reaksiyon ara ürünleri oluşturmaya isteklidir. Perflurooktansülfonikasin için belirlenen parçalanma ürünlerinin mulliken yükleri; Çizelge 3-4’ de gösterilmiştir.

Çizelge 3. Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

Fragman 1 (F1) Mulliken Yükleri

1 O -0.491141

2 O -0.491121

3 O -0.620573

5 S 1.010891



Çizelge 4. Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri

Fragman 2 (F2) Mulliken Yükleri					
1	C	0.805763	11	F	-0.273830
2	C	0.495773	12	F	-0.275053
3	C	0.542653	13	F	-0.275054
4	C	0.553911	14	F	-0.278394
5	C	0.552029	15	F	-0.278390
6	C	0.541440	16	F	-0.277567
7	C	0.538309	17	F	-0.277553
8	F	-0.271790	18	F	-0.275263
9	F	-0.271790	19	F	-0.275247
10	F	-0.273830	20	F	-0.270264
21	F	-0.270262	22	F	-0.251557
23	F	-0.251581	24	F	-0.252693
25	C	0.413645	26	H	0.156595

Parçalanma ürünlerinin optimum geometrik yapıların bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5-6 de gösterilmiştir.

Çizelge 5. Fragman 1 (F1) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
5S-2O	1.45	4H-3O-5S	108.51
5S-1O	1.45	2O-5S-1O	121.45
5S-3O	1.64	1O-5S-6H	109.93
5S-6H	1.35	3O-5S-6H	92.43
3O-4H	0.98	2O-5S-3O	109.62

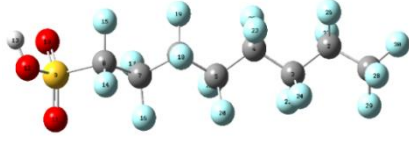


Çizelge Hata! Belgede belirtilen stilde metne rastlanmadı.. Fragman 2 (F2) optimum geometrik parametreleri

DFT		DFT	
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
1C–22F	1.34	24F–1C–22F	108.80
1C–23F	1.34	24F–1C–23F	108.89
1C–24F	1.34	22F–1C–23F	109.20
2C–21F	1.35	20F–2C–21F	109.32
2C–20F	1.35	18F–3C–19F	109.18
3C–18F	1.35	17F–4C–16F	109.32
3C–19F	1.35	14F–5C–15F	109.26
4C–16F	1.35	12F–6C–13F	109.18
4C–17F	1.35	10F–7C–11F	108.81
5C–14F	1.35	8F–25C–9F	109.36
5C–15F	1.35	9F–25C–26H	109.51

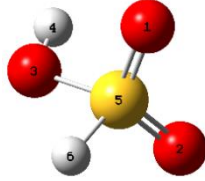
Çizelge 7. Bileşiklerin Enerji-Entalpi-Gibbs Serbest Enerjileri

Bileşikler	Faz	ΔE Enerji (kcal/mol)	ΔH Entalpi (kcal/mol)	ΔG Gibbs Serbest Enerjisi (kcal/mol)
Perfluoro ktansüfo	Gaz	-1648028.693	-1648028.100	-1648084.062



Su -1648034. 993 -1648034. 400 -1648090. 781

F1



Gaz -392151. 815 -392151. 223 -392170. 953

Su -392159. 776 -392159. 184 -392178. 935

F2



Gaz -1256617. 627 -1256617. 035 -1256666. 231

Su -1256619. 928 -1256619. 335 -1256668. 671

İtalik olan Fragmanların cosmo hesaplamalarını göstermektedir.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Çizelge 7' deki verilere bakılarak Perflurooktansülfonikasitin olası parçalanma yollarından fragman 2 (F2) en düşük enerjiye sahiptir. Diğer bir deyişle en kararlı yapıya sahiptir. Bu fragman S-C bağ kopmasıyla oluşur. Bu çalışmada. Perflurooktansülfonikasit ile OH radikali arasındaki reaksiyonda olası reaksiyon yolları belirlendi. Parçalanma reaksiyonu enerjiye gereksinim duymaktadır. Sudaki perfloranmış maddeleri degrade etmek için OH radikalleri kullanılmaktadır. Elde edilen fragmanlarda görüldüğü gibi Perflurooktansülfonikasit F2' ye kadar indirgendi ve çevreye zararsız hale geldi. Amacımız olan sulara karışan PFOS maddeleri zararsız olan en küçük maddelere kadar parçalamak ve toksik etkisini sulardan uzaklaştırmaktır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi bu parçalanma teorik olarak gerçekleşmiştir.

KAYNAKLAR

1. Mhadhbi, L., Rial, D., Fernández, P. S. ve Beiras, R., Ecological risk assessment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and Perflurooktansülfonik asit(PFOS) in marine environment using Isochrysis galbana, Paracentrotus lividus, Siriella armata and Psetta maxima. Journal of Environmental Monitoring, 14(5), 2012.



2. Anonim, Kalıcı organik kirleticilere ilişkin stockholm sözleşmesi'nde listelenen perflorooktan sülfonik asit (pfos) ve ilgili kimyasalların envanteri kılavuzu, 2020.
3. Zarei, P., Siemens, J., Hamer, M. ve Amelung, W., Perfluorooctanoic acid (PFOA) and Perflorooktansülfonik asit(PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere*, 91(6), 725-732, 2013.
4. Foresman, J. B., ve Frish, E. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods. USA, 1996.
5. Hanna M.W.. Quantum mchanics in chemistry, Massachusetts: Benjamin/Cummings Pub., 1981.
6. Lowe. J.P., Quantum chemistry (2nd Ed.). USA: Academic Press, 1993.