ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİTRO VE AMİNO GRUPLARI İÇEREN AZOTÇA ZENGİN YENİ ENERJİK MADDELERİN SENTEZİ VE TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Kübra GÜRPINAR

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Kübra GÜRPINAR tarafından hazırlanan "**NİTRO VE AMİNO GRUPLARI İÇEREN AZOTÇA ZENGİN YENİ ENERJİK MADDELERİN SENTEZİ VE TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**" adlı tez çalışması 26/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Orhan ATAKOL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Şaziye Betül SOPACI
Ahi Evran Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdür Vekili

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

26.06.2019



Kübra GÜRPINAR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NİTRO VE AMİNO GRUPLARI İÇEREN AZOTÇA ZENGİN YENİ ENERJİK MADDELERİN SENTEZİ VE TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Kübra GÜRPINAR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY

Sunulan yüksek lisans çalışması planlanmış 3 yeni enerjik maddenin sentezi, karakterizasyonunu termal ve termokinetik incelenmesini içermektedir. Nitro grubu içeren aromatik halkalar nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri vermeye yatkın olduklarından 1,3-dikloro-4,6-dinitro benzen sırasıyla hidrazin, guanidin karbonat ve 3-aminopirazol ile tepkimeye sokuldu ve 3 yeni enerjik madde elde edildi, bu maddeler 3-kloro-4,6-dinitrofenil hidrazin, N(3-kloro-4,6-dinitrofenil)guanidin, N(3-kloro-4,6-dinitrofenil)-3-aminopirazoldür. Bu enerjik maddeler element analizi, IR spektroskopi, kütle spektroskopi, ^{1}HNMR ve ^{13}CNMR spektroskopi yöntemleriyle karakterize edildi. Bileşiklerden sadece N(3-kloro-4,6-dinitrofenil)guanidin uygun büyüklükte kristalin olarak elde edildi, x-ışınları kırınım yöntemleriyle incelendi, maddenin moleküler modeli ve birim hücre parametreleri hesaplandı. Ardından kompleksler termogravimetri yöntemi ile incelendi. Termogravimetri sonuçlarından termal parçalanmanın mekanizması hakkında bilgiler elde edildi. Literatüre paralel olarak nitro grubunun bağlandığı karbona orto durumunda azot atomu içeren gruplar varsa parçalanmanın furoksan oluşumu üzerinden yürüdüğü belirlendi. Yüksek ısıtma hızlarında gözlenemeyen bu durum ancak düşük ısıtma hızlarında gözlendi. Termogravimetri sonuçları düşük ısıtma hızlarında termal parçalanmanın iki basamaklı olduğunu gösterdi. Farklı ısıtma hızlarında çalışıldığı için termal bozunma tepkimesinin termokinetik analizi yapıldı. Nonizotermal yöntemlerden Ozawa-Flyn-Wall ve Kissinger-Akahira-Sunose yöntemleri, izotermal yöntemlerden Coats-redfern yöntemleri kullanılarak termal bozunma tepkimelerinin aktivasyon enerjileri ile Arrhenius pre-eksponansiyal faktörleri grafiksel olarak bulundu. Bu değerler yardımıyla termal bozunma tepkimelerinin termodinamik parametreleri hesaplandı. Ek olarak hazırlanan bileşikler Gaussian 09 paket programı içindeki algoritmalar kullanılarak enerjik maddelerin teorik oluşum entalpileri, Homo orbitalleri ile lumo orbitalleri arasındaki enerji farkları hesaplandı, moleküllerin elektron dağılım haritaları ve teorik dipol momentleri hesaplandı. Teorik sonuçlar termogravimetri sonuçları ile karşılaştırıldı ve yorumlandı.

Haziran 2019, 123 sayfa

Anahtar kelimeler: Azotça zengin enerjik madde, Patlama enerjisi, TG, DSC, Termal analiz, Teorik hesaplama

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NEW ENERGETIC MATERIALS CONTAINING NITRO AND AMINO GROUPS WITH THERMAL ANALYSIS METHODS

Kübra GÜRPINAR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY

The objectives of the MS thesis submitted, were the synthesis and characterization of three novel energetic compounds and the investigation their thermodynamic and thermokinetic features. Due to the fact that the aromatic rings containing nitro groups tend to give nucleophilic substitution 1,3-dichloro-4,6-dinitro benzene was reacted with hydrazine, guanidin carbonate and 3-amino pyrazole respectively obtaining three novel energetic compounds namely 3-chloro-4,6-dinitrophenyl hydrazine, N(3-chloro-4,6-dinitrophenyl)guanidin and N(3-chloro-4,6-dinitrophenyl)-3-amino pyrazole. These compounds were characterized by the use of elemental analysis, IR, mass, ^{1}HNMR and ^{13}CNMR spectra. Only N(3-chloro-4,6-dinitrophenyl)guanidin among these compounds which were obtained in suitable crystal. The compound was subjected to a through x-ray diffraction analysis determine its molecular model and unit cell dimensions. The complexes were then subjected a through thermogravimetric analysis obtaining detailed information about their decomposition mechanisms. It was observed that in the presence of the nitrogen containing groups attached ortho to the carbon atom where the nitrogen is bounded the decomposition takes place via the formation of furoxan molecule in complete compliance with the literature. However, this case is only observed at low heating rates. Termogravimetric results revealed the fact that the thermal decomposition takes place in two distinctive steps at lower heating rates. The thermo-kinetic analyses of the decomposition of the energetic compounds were investigated at different heating rates by the elucidation of the activation energies and Arrhenius pre-exponential factors of 1st and 2nd decomposition processes, employing the Ozawa-Flyn-Wall and Kissinger-Akahira-Sunose methods among the non-isothermal and Coats-redfern method in the isothermal methods. The graphically determined activation energies were employed to calculate thermodynamic parameters thermal of the decomposition steps involved. In addition to these the formation enthalpies, difference between the HOMO and LUMO energie levels, electron distribution maps and the theoretical dipole moments of the energetic compounds were computed by the use of the algorithms embedded Gaussian 09 software. The theoretical results of the compounds were compared with each other.

June 2019, 123 pages

Key Words: Nitrogen rich energetic materials, Detonation energy, TG, DSC, Thermal analysis, Theoretical calculation

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda beni yönlendiren ve her konuda bana destek olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. M. Abdülkadir AKAY'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen sabırlı, güler yüzlü ve çok değerli hocam Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim.

X-Işını kırınımı analizi için Dr. Ingrid SVOBODA'ya (Darmstadt Teknik Üniversitesi), hesaplamalı kimya çalışmaları için Doç. Dr. Hasan NAZIR'a, Kütle spektroskopisi analizleri için Dr. E. Kübra İNAL'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), mikrobiyal aktivite çalışmaları için Dr.Ş. Betül SOPACI'ya (Ahi Evran Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Nurcan ACAR'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), Dr. Nilgün ŞEN'e (Polis Akademisi Adli Bilimler Enstitüsü), Dr. Nurdane Yılmaz'a (Kastamonu Üniversitesi) ve bu tezin ortaya çıkmasında katkısı bulunan çok sevgili ve değerli laboratuvar arkadaşlarım Erdal EMİR'e, Yaprak GÜRSOY TUNCER'e, Sinecan BOZKUŞ'a ve sevgili arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Her adımımda yanımda olan ve hayatım boyunca sevgilerini, desteklerini esirgemeyen çok sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

Kübra GÜRPINAR

Ankara, Haziran 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK i

ÖZET ii

ABSTRACT iii

TEŞEKKÜR iv

SİMGELER DİZİNİ vii

ŞEKİLLER DİZİNİ ix

ÇİZELGELER DİZİNİ xiii

1. GİRİŞ **1**

1.1 Tez Çalışmasının Amacı **1**

1.2 Çalışmanın Önemi **3**

2. KURAMSAL TEMELLER **6**

2.1 Enerjik Materyaller Hakkında Kuramsal Bilgiler **6**

2.1.1 Enerjik materyal tanımı **6**

2.1.2 Enerjik materyallerin tarihsel gelişimi **7**

2.1.3 Enerjik materyallerin sınıflandırılması **24**

2.1.3.1 Askeri patlayıcılar **25**

2.1.3.2 Ticari patlayıcılar **31**

2.1.4 Yeni enerjik materyallerin tasarlanması **32**

2.1.4.1 Sınıflandırma **32**

2.1.4.2 Oksijen dengesi **35**

2.2 Termal Analiz Yöntemleri Hakkında Kuramsal Bilgi **37**

2.2.1 Termogravimetrik analiz (TGA) **38**

2.2.2 Diferansiyel termal analiz (DTA) **39**

2.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) **41**

2.3 Kaynak Araştırması **42**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **56**

3.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar, Ekipmanlar ve Programlar **56**

3.2 Çalışmada Kullanılan Yöntemler **59**

3.2.1 Kinetik hesaplamalar **59**

3.2.2 Teorik hesaplamalar **60**

3.3 Sentez İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler **61**
3.4 Azotça Zengin Materyallerin Sentezlenmesi **62**
3.4.1 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'in sentezi **62**
3.4.2 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'ün sentezi **62**
3.4.3 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in sentezi **63**
4. DENEYSEL SONUÇLAR **65**
4.1 Enerjik materyallere ait IR spektrumları **65**
4.2 Enerjik materyallere ait ^{1}HNMR ve ^{13}CNMR spektrumları **67**
4.3 Enerjik materyallere ait kütle spektrumları **71**
4.4 Enerjik materyallerin elementel analiz sonuçları **74**
4.5 Enerjik materyallerin X-ışını kırınım spektroskopisi analiz sonuçları **75**
4.6 Enerjik materyallerin TG Sonuçları **78**
4.7 Enerjik materyallerin DSC sonuçları **91**
4.8 Enerjik materyallerin termokinetik analiz sonuçları **93**
4.9 Enerjik materyallerin biyoaktivite sonuçları **102**
4.10 Enerjik materyallerin hesaplamalı kimya sonuçları **103**
5. TARTIŞMA **107**
KAYNAKLAR **114**
ÖZGEÇMİŞ **123**

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angstrom
D	Patlama hızı
ΔH_f^o	Formasyon entalpisi
Ω	Oksijen dengesi
P	Patlama basıncı
Q	Patlama enerjisi
T	Patlama sıcaklığı
σ	Sigma bağı
V	Hacim
B	Tahrip gücü
F	Özgül enerji
V	kg patlayıcı başına açığa çıkan gazın hacmi

Kısaltmalar

ADN	Amonyum dinitramit
AN	Amonyum nitrat
AP	Amonyum perklorat
BAM	Materyal Araştırmaları ve Testleri için Federal Enstitü
BP	Kara barut
CL-20	(HNIW), Hekzanitrohekzaizowurzitan
CR	Coats-redfern
DADP	Diaseton diperoksit
DADNE	Diaminodinitroeten
DBX-1	Bakır (I) 5-nitrotetrazolat
DDT	Parlamadan-patlamaya geçiş gücü
DEGDN	Dietilen glikol dinitrat
DHE	Dantakol
DINGU	Dinitroglikolüril
DNAM	Bisnitraminotriazinon
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DY	Dinamit
ESP	Elektrostatik Potansiyel
FS	Sürtünme duyarlılığı
FOX-7	Diaminodinitroeten
FOX-12	Guanilüredinitramit
GC-MS	Gaz kromatografisi- Kütle Spektroskopisi
HAN	Hidroksil amonyum nitrat

HMTD	Hekzametilen triperoksit diamin
HMX	Oktogen
HNF	Hidrazinyum nitroformat
HNS	Hekzanitrostilben
IR	Infrared
IM	Duyarsız cephane
IS	Darbe duyarlılığı
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
KDNP	Potasyum-7-hidroksi-6-nitrobenzofuroksan
LA	Kurşun azid
LLM-105	3,5-dinitro-2,6-pirazindiamin-1-oksit
LS	Kurşun stifnat
MEKP	Metil etil keton peroksit
MeOH	Metil alkol
MF	Civa fulminatı
MNT	Mononitrotoluen
MIC	Minimum inhibitör konsantrasyon
NG	Nitrogliserin
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
NS	Nitroselüloz
NQ	Nitroguanidin
NTO	5-nitro-1,2,4-triazol-3-on
OFW	Ozawa-Flyn-Wall
ONC	Oktanitrokuban
PA	Pikrik asit
PATO	3-pikrilamino-1,2,4-triazol
PBX	Polimer bağlayıcı patlayıcılar
PETN	Pentaeritrol tetranitrat
PYX	2,6-Bis(pikrilamino)-3,5-dinitropiridin
RDX	Hekzogen
TACOT	Tetranitro-dibenzo-1,3a,4,4a-tetraazapentalen
TAGNF	Triaminoguanidinyum nitroformat
TAG_zT	Triaminoguanidinyumazotetrazolat
TATB	Triaminotrinitrobenzen
TEGDN	Trietilen glikol dinitrat
TEX	4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurzitan
TG	Termogravimetri
TNAZ	1,3,3-trinitroazetidin
TNT	Trinitrotoluen
XRD	X-Ray Difraktometrisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Nitrogliserin (NG) ve nitroselülozun (NS) molekül yapıları 7
Şekil 2.2 Civa(II) fulminatın molekül yapısı 9
Şekil 2.3 Pikrik Asit'in (PA) molekül yapısı 9
Şekil 2.4 Tetril ve TNT'nin molekül yapıları 10
Şekil 2.5 Nitroguanidin ve PETN'nin molekül yapıları 11
Şekil 2.6 RDX'in molekül yapısı (1,3,5-trinitroperhidro-1,3,5-triazin) 11
Şekil 2.7 HMX'in molekül yapısı 12
Şekil 2.8 HNS ve TATB'nin molekül yapıları 13
Şekil 2.9 PATO'nun molekül yapısı 14
Şekil 2.10 PYX'in molekül yapısı 14
Şekil 2.11 BTDAONAB'nin molekül yapısı 14
Şekil 2.12 BeTDAONAB'nin molekül yapısı 15
Şekil 2.13 Dantakol DHE'nin molekül yapısı 16
Şekil 2.14 5-nitro-1,2,4-triazol-3-on (NTO), BiNTO, 1,3,3-trinitroazetidin(TNAZ), hekzanitrohekzazaizowurtzitan (CL-20), oktanitrokuban (ONC), ve 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraokza-4,10-diazaizowurtzitan (TEX)'ın molekül yapıları 17
Şekil 2.15 FOX-7 ve FOX-12'nin moleküler yapıları 18
Şekil 2.16 FOX-7'nin DSC Grafiği 19
Şekil 2.17 DINGU, SORGUYL, DNAM ve LLM-105'in molekül yapıları 20
Şekil 2.18 Triaseton triperoksit (TATP), heksametilen triperoksit diamin (HMTD), metil etil keton peroksit (MEKP) ve diaseton diperoksit (DADP)'in moleküler yapıları 21
Şekil 2.19 Kurşun Stifnat (LS), potasyum-7-hidroksi-6-dinitrobenzofuroksan (KDNP), bakır(I) 5-nitrotetrazolat (DBX-1), demir ve bakır nitrotetrazolat kompleksleri ve Bakır bis(1-metil-5-nitriminotetrazolat)'ın moleküler yapıları 22
Şekil 2.20 Amonyum dinitramid (ADN), hidrazinyum nitroformat (HNF) ve triaminoguanidinyum nitroformat (TAGNF)'ın moleküler yapıları 23
Şekil 2.21 Patlayıcıların kullanımlarına göre sınıflandırılması 24
Şekil 2.22 Patlayıcıların içeriklerine göre sınıflandırılması 25
Şekil 2.23 Yeni ikincil patlayıcıların eğilimleri 27
Şekil 2.24 Patlamanın çevresinde oluşan şok dalgasının zamana bağımlı ilerleyişi 28
Şekil 2.25 Yüksek güçlü ve düşük güçlü patlayıcıların patlama ve yanma şeklinin şematik gösterimi 30

Şekil 2.26 C—C, N—N ve O—O tek, çift ve üçlü bağlar için yaklaşık bağ enerjileri. . 34
Şekil 2.27 2-elektron bağı başına ortalama element-element bağ enerjileri 34
Şekil 2.28 Termogravimetri cihazının şematik gösterimi 39
Şekil 2.29 Termal değişimleri gösteren bir diferansiyel termogram 40
Şekil 2.30 Diferansiyel termal analiz cihazının şematik gösterimi..... 40
Şekil 2.31 Diferansiyel taramalı kalorimetri cihazının kısımları 41
Şekil 3.1 Kullanılan Shimadzu FTIR cihazının fotoğrafı 56
Şekil 3.2 Kullanılan Shimadzu DTG-60H cihazının fotoğrafı 57
Şekil 3.3 Kullanılan Shimadzu DSC-60 cihazının fotoğrafı 57
Şekil 3.4 Kullanılan Shimadzu GC-MS QP2010 Plus cihazının fotoğrafı 58
Şekil 3.5 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'in sentezine ait tepkime denklemi 62
Şekil 3.6 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'ün sentezine ait tepkime denklemi 63
Şekil 3.7 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in sentezine ait tepkime denklemi 63
Şekil 4.1 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'e ait IR spektrumu 65
Şekil 4.2 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait IR spektrumu 66
Şekil 4.3 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait IR spektrumu 67
Şekil 4.4 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait ^{1}HNMR spektrumu 68
Şekil 4.5 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait ^{13}CNMR spektrumu 68
Şekil 4.6 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait ^{1}HNMR spektrumu 69
Şekil 4.7 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait ^{13}CNMR spektrumu 70
Şekil 4.8 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait ^{1}HNMR spektrumu 70
Şekil 4.9 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait ^{13}CNMR spektrumu 70
Şekil 4.10 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait kütle fragmentleri..... 72
Şekil 4.11 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait kütle fragmentleri 73
Şekil 4.12 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in kütle fragmentleri 74
Şekil 4.13 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in Ortep programı ile çizilen moleküler modeli 75
Şekil 4.14 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in Ortep programı ile çizilen birim hücre istiflenmesi 76
Şekil 4.15 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait TG eğrisi (5°C/dak.) 78
Şekil 4.16 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait TG eğrisi (10°C/dak.) 79
Şekil 4.17 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait TG eğrisi (15°C/dak.) 79
Şekil 4.18 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait TG eğrisi (20°C/dak.) 80

Şekil 4.19 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol'e ait TG eğrisi (5°C/dak.) 80
Şekil 4.20 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait TG eğrisi (10°C/dak.) 81
Şekil 4.21 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait TG eğrisi (15°C/dak.) 81
Şekil 4.22 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait TG eğrisi (20°C/dak.) 82
Şekil 4.23 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin' e ait TG eğrisi (5°C/dak.) 82
Şekil 4.24 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin' e ait TG eğrisi (10°C/dak.) 83
Şekil 4.25 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin' e ait TG eğrisi (15°C/dak.) 83
Şekil 4.26 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin' e ait TG eğrisi (20°C/dak.) 84
Şekil 4.27 Sentezlenen üç enerjik maddenin 15°C/dak. ısıtma hızı ile alınmış termogravimetrik eğrileri, siyah: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin, mavi: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin, kırmızı: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol 85
Şekil 4.28 Sentezlenen üç enerjik maddenin DTA eğrileri, siyah: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) hidrazin, mavi: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin, kırmızı: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol. 85
Şekil 4.29 N(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'in farklı ısıtma hızlarında alınmış termogravimetrik eğrileri, siyah: 0,6°C/dak., kırmızı: 0,75°C/dak., mavi: 1 °C/dak., koyu mavi: 5°C/dak., mor: 15°C/dak. 86
Şekil 4.30 N(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'in farklı ısıtma hızlarında alınmış DTA eğrileri, siyah: 0,6°C/dak., kırmızı: 0,75°C/dak., mavi: 1°C/dak., koyu mavi: 5°C/dak., mor: 15 °C/dak. 87
Şekil 4.31 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'nin farklı ısıtma hızlarında alınmış TG eğrileri, siyah: 5°C /dak., kırmızı: 15°C/ dak. 88
Şekil 4.32 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in farklı ısıtma hızlarında alınmış TG eğrileri, siyah: 5°C /dak., kırmızı: 15°C/dak. 88
Şekil 4.33 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait farklı ısıtma hızlarında kaydedilmiş termogravimetrik eğriler, siyah: 5°C/ dak, kırmızı: 15°C/ dak. 89
Şekil 4.34 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait farklı ısıtma hızlarında kaydedilmiş termogravimetrik eğriler, siyah: 5°C/ dak., kırmızı: 15°C/ dak. 90
Şekil 4.35 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait DSC eğrisi 91
Şekil 4.36 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol' e ait DSC eğrisi 92
Şekil 4.37 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin' e ait DSC eğrisi 92
Şekil 4.38 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) hidrazin'in CR metoduyla elde edilen doğruları 93
Şekil 4.39 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) hidrazin'in KAS metoduyla elde edilen doğruları 94

Şekil 4.40 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün CR metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak) 94
Şekil 4.41 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün KAS metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak) 95
Şekil 4.42 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün OFW metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak) 95
Şekil 4.43 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün CR metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak) 96
Şekil 4.44 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün KAS metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak) 96
Şekil 4.45 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün OFW metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak) 97
Şekil 4.46 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in CR metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak) 97
Şekil 4.47 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in KAS metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak) 98
Şekil 4.48 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in OFW metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak) 98
Şekil 4.49 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in CR metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak) 99
Şekil 4.50 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in KAS metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak) 99
Şekil 4.51 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in OFW metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak) 100
Şekil 4.52 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin, *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol ve *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in elektron yoğunluk haritaları 104
Şekil 4.53 Sırasıyla *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin, *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil) -4-aminopirazol ve *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in homo-lumo görüntüleri 105
Şekil 5.1 Hazırlanan enerjik malzemelerin muhtemel ilk ayrışma reaksiyonu 110

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı önemli ikincil patlayıcıların tarihsel gelişimi 8
Çizelge 2.2 Bazı yüksek enerjili patlayıcı formülasyonlarının bileşimleri 12
Çizelge 2.3 HNS'nin yerini alması beklenen patlayıcılarda istenilen özellikler 13
Çizelge 2.4 TATB, HNS, BTDAONAB ve BeTDAONAB'ın termal ve patlayıcı özellikleri 15
Çizelge 2.5 FOX-7, FOX-12 ve RDX'in karakteristik performans ve duyarlılık verileri 18
Çizelge 2.6 Birincil ve İkincil Patlayıcıların duyarlılık ve performans verileri 26
Çizelge 2.7 Enerjik bileşiklerin tasarımı için farklı yaklaşımlara genel bakış 33
Çizelge 2.8 Bazı birincil, ikincil ve üçüncül patlayıcıların oksijen dengeleri 37
Çizelge 2.9 Patlayıcının termal analizi için kullanılan çeşitli termoanalitik teknikler ... 38
Çizelge 3.1 Yeni enerjik maddelerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal maddeler ve saflık dereceleri 61
Çizelge 4.1 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in kristal özellikleri ve veri toplama koşulları 76
Çizelge 4.2 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in bağ uzunlukları ve açıları 77
Çizelge 4.3 Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının listesi 78
Çizelge 4.4 Hazırlanan enerjik malzemelerin termoanalitik verileri 90
Çizelge 4.5 Sentezlenen yeni üç enerjik materyalin hesaplanan Ea ve A değerleri 100
Çizelge 4.6 Sentezlenen yeni üç enerjik materyalin hesaplanan hesaplanan ΔH^o, ΔS^o ve ΔG^o değerleri 102
Çizelge 4.7 7 farklı bakteriye karşı incelenen enerjik materyallerin antimikrobiyal aktivite sonuçları 103
Çizelge 4.8 Hazırlanan enerjik materyallerin en yüksek enerjik homo orbitallerinin ve en düşük enerjik lumo orbitallerinin enerji seviyeleri, hesaplanan teorik dipol momenti ve entalpi değerleri 106

1. GİRİŞ

1.1 Tez Çalışmasının Amacı

Gerçekleştirilen tez çalışmasının amacı yeni enerjik madde tasarlamak, sentezlemek ve hazırlanan enerjik maddeleri karakterize ederek yeni enerjik madde sentez ve çalışmaları için yeni fikirler üretmektir. Son 20 yıldır bilindiği gibi enerjik madde araştırmalarında azotça zengin maddelerin sentezine doğru bir yönelim olmuştur. Bu çalışma da bu bağlamda azot sayısı yüksek yeni moleküller hazırlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan temel çıkış maddesi 1,3-dinitro-4,6-diklorobenzen olup hazırlanan ve karakterize edilen enerjik maddelerin 3 farklı amino grubu içeren madde ile tepkimesi tasarlanmış, uygulanmış ve elde edilen ürünler karakterize edilmiştir.

Yaklaşık 100 yıl kadar önce keşfedilen ve bugün halihazırda teknolojik açıdan sentezi biraz güç olan ve henüz savunma sanayi alanında çok sınırlı kullanılan 2,4,6-trinitro-1-klorobenzen ya da diğer adıyla pikrilklorür maddesi ile çok sayıda amin etkileştirilerek yeni enerjik maddeler hazırlanması üzerine literatürde çok sayıda çalışma vardır. Pikril klorür üç nitro grubunun elektron çekici etkisinden dolayı oldukça dengesizleşmiş ve pikrilklorürün aromatik halkası neredeyse artık elektrofilik değil nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verecek kadar pozitifleşmiştir, bu sebepten dolayı pikril klorürün kloro grubu kendisinden daha kuvvetli nükleofiller ile kolaylıkla yer değiştirme tepkimesi verebilmektedir. Son yıllarda pikril klorür benzeri maddelerle bu düşünce doğrultusunda farklı yeni enerjik maddeler hazırlanmaktadır. Bu çalışma da bu düşünce çerçevesinde planlanarak gerçekleştirilmiştir. Pikril klorürde aromatik halkaya bağlı üç tane nitro grubu vardır ve bu sebepten dolayı nükleofilik yer değiştirme tepkimelerini kolaylıkla verebilmektedir, ancak nitro gruplarının sayısının daha az veya daha çok olduğu durumlarda tepkimenin sonucu, verimi veya gerçekleşip gerçekleşmeyeceği günümüzde netlik kazanmış bir konu değildir. Bu konuda oldukça iddialı bir araştırmacı olan J.P. Agrawal iki nitro grubunun aromatik halkaya bağlanması durumunda da nükleofilik yer değiştirme tepkimesi gerçekleştiğini eserlerinde beyan etmektedir ancak laboratuvar uygulamalarında durum Agrawal'ın dediği gibi olmamaktadır. Bu

çalışmada bu düşünce doğrultusunda iki nitro ve iki kloro grubunu komşu olarak içeren bileşikler seçilerek üç farklı amin grubu içeren bileşikle nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinin ne ölçüde gerçekleşeceği üzerine planlanmış ve çalışılmıştır.

Çalışmada yukarıda belirtildiği gibi 1,3-dinitro-4,6-diklorobenzen ile üç farklı amino grubu içeren madde seçilmiş olup bu maddeler sırasıyla, hidrazin, 3-aminopirazol ve guanidindir. Hidrazin tipik azotça zengin maddelerin ilk üyesi olduğundan dolayı, 3-aminopirazol hem amino hem heterohalkalı bir bileşik olmasından ve guanidin de üç amino grubu içeren bazik bir madde olmasından dolayı seçilmiştir. Hidrazin nükleofilik yer değiştirme tepkimelerini kolaylıkla verebilmektedir, ancak hidrazinin birinci amino grubu nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verdikten sonra ikinci amino grubunun yer değiştirme tepkimesi vermesi oldukça zorlaşmaktadır. Bunun yanı sıra 1,3-dinitro-4,6-diklorobenzen için de aynı durum söz konusudur, 1,3-dinitro-4,6-diklorobenzenin bir kloro grubundan nükleofilik yer değiştirme tepkimesine katıldıktan sonra ikinci bir nükleofilik yer değiştirmeye katılması oldukça zordur. J.P. Agrawal bu tepkimenin olabileceğini öne sürmektedir. Bu sebepten dolayı guanidin nükleofil olarak seçilmiş ve kullanılmıştır çünkü guanidin diğer organik bazlara göre bazlık kuvveti çok daha yüksek yani nükleofilik gücü daha yüksek olan bir madde olduğu için ikinci klor atomu ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verebilir düşüncesi ile kullanılmıştır.

Çalışmanın birinci basamağı sentez olup belirtilen üç farklı amin bileşeni 1,3-dinitro-4,6-diklorobenzen ile susuz çözücülerde (MeOH ve 2-propanol) ortamında tepkimeye sokulmuş, elde edilen ürünler önce spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Karakterizasyon yöntemleri arasında azot analizi, IR spektroskopi, kütle spektroskopi, ^{1}HNMR ve ^{13}CNMR yöntemleri sayılabilir. Ayrıca bir bileşik oldukça büyük tek kristal olarak elde edildiğinden X-ışınları kırınımı yöntemiyle moleküler modeli belirlenmiştir.

Son olarak hazırlanan maddelerin termal analiz yöntemleriyle (termogravimetri, diferansiyel termal analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri) karakterizasyonları yapılmış ve ek olarak termal gravimetrik analiz sonuçlarından yarı deneysel

termokinetik analiz gerçekleştirilmiş ve bu yeni hazırlanan enerjik maddelerin bazı termodinamik değerleri hesaplanmıştır.

1.2 Çalışmanın Önemi

Eski adıyla patlayıcı maddeler, günümüzdeki adıyla enerjik maddeler yüzlerce yıldır dünya tarihini genelde olumsuz yönde etkileyen madde sınıfıdır. İlk patlayıcı sayılan kara barutun keşfinden bu güne kadar tarih kitapları barutun çeşitli ülkeler kavimler, devletler arasındaki savaşları nasıl değiştirdiğine ve dünyanın akışını nasıl etkilediklerini yazar. 18. Yüzyılda $Hg(OCN)_2$ nin bulunması, 1846 yılında ilk ikincil patlayıcı sayılan trinitrogliserinin keşfi dünya tarihinin akışını şiddetle etkilemiştir. Günümüzde bazı uluslararası alanda dünya devi olmuş şirketler tarih akışı içinde incelenirse bu şirketlerin barut ve patlayıcı satışından büyüdüğü görülebilir. Trinitrogliserinin keşfinden sonra enerjik maddeler alanındaki çalışmalar çeşitli organik maddelerin nitrolanarak nitrolu patlayıcı maddeler haline getirilmesi yönünde gelişmiştir. Başlangıçta 1856 yılında trinitrotoluen, 1880'li yıllarda pikrik asit ve pikratlar, ikinci dünya savaşından önce trinitrotriazasiklohekzan gibi maddelerin keşfedilmesi ile devam eden patlayıcı araştırmaları 1970'li yılların sonunda hekzanitrowürzitat ve oktanitroküban maddelerinin keşfi ile noktalanmıştır. Her ne kadar bir aromatik halkaya üç nitro grubundan daha fazla nitro grubu eklenmesi yönünde araştırmalar devam etse de bu araştırmalar yeterince çok değildir. Artık organik moleküllerde nitro grubu ekleyebilecek boş yer kalmamıştır. Bundan dolayı 1990'lı yılların sonlarına doğru enerjik madde çalışmaları azot oranı yüksek moleküllerin hazırlanmasına yönelik olarak gelişmiştir.

Ancak günümüzde enerjik madde araştırmaları azotça zengin maddeler üzerine devam ederken 20. yüzyılın son çeyreği ile 21.yüzyılda artan dünya nüfusu yanında insanlık daha farklı bir tehlike ile karşı karşıyadır, bu tehlikede uluslararası terörizm tehlikesidir. Uluslararası terör artık dünyanın her yerinde insanları ve doğayı tehdit eder duruma gelmiştir. Kimya endüstrisinin gelişimi ile birlikte insanların gereksinimine kolaylıklar

sağlayan pek çok yeni madde hazırlanmış ve insan kullanımına sunulmuştur. Fakat bu maddelerin bazıları basit kimyasal tepkimeler sonucu oldukça tehlikeli maddelere, örneğin patlayıcılara veya kimyasal savaş maddelerine dönüştürülebilmektedir. Günümüzden 25 yıl önce insanların günlük kullanımına açık olan asetonun hidrojen peroksit ile soğukta triasetontriperoksit adını verdiğimiz patlayıcı maddeye dönüşebileceği bilinmiyordu. Bu örnekte olduğu gibi insanların emniyet altında kalabilmesi için tehlike saçan maddelerin özelliklerinin oldukça iyi bilinmesi ve envanterlerinin iyi çıkarılması gerekmektedir. Bazı maddeler terör güçlerinin elinde insan topluluklarını tehdit eden unsurlar haline dönüşebilirler. Çiftçilerin çok sık kullandığı ve kullanmak istediği azotlu yapay gübre amonyum nitratın tehlikeli bir madde olarak kullanılabileceği kimsenin aklına gelmiyordu. 16 Nisan 1947 tarihinde ABD'de Teksas limanında bulunan kuru yük gemisi Grandcamp olayı ile insanlık amonyum nitratın ne kadar tehlikeli olabileceğini öğrenmiş oldu. 1000 den fazla ev tamamen tahrip oldu, yüzlerce insan öldü, başlangıçta çıkan yangına müdahale eden 28 kişilik itfaiye ekibinden sadece 1 kişi sağ kaldı ve terörizm bu olayla amonyum nitratın bir silah olarak kullanılabileceğini öğrenmiş oldu. Ancak daha sonra terör güçlerinin eline geçmemesi içinde bazı ülkelerde amonyum nitrat üretimi durduruldu, bunun sonucu olarak çiftçiler gerçek gereksinimleri olan amonyum nitratı kullanamadılar, özetle bir çözümsüzlük ortamı ortaya çıktı.

Kimyasal maddeleri kontrol altında tutabilmek için en önemli noktaların başında o kimyasal maddenin özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekir. Enerjik maddeler insan topluluklarını tehdit eden malzemeler sınıfındadırlar ve bu yüzden özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekir. Son yıllarda ortaya çıkan azotça zengin yeni enerjik maddelerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi konusu, enerjik maddelerde azot atomlarının patlama tepkimeleri sonucunda azot gazına dönüşme eğiliminden dolayı ayrıca yeşil enerjik maddeler sınıfında da yer aldıklarından çalışmaların çoğu bu yönde gelişmiştir, ancak her üretilen yeni enerjik maddenin özellikleri kendisine özgüdür ve bu özelliklerin insan, çevre sağlığı açısından bilinmesi gerekir. Çalışma bu bağlamda literatüre bir katkı sunacaktır.

Çalışmanın özgünlüğü açısından değerlendirdiğimizde bu çalışma bilinen yöntemlerle yeni maddelerin hazırlanması ve özelliklerinin anlaşılması olarak değerlendirilebilir, yani özgünlüğü yüksek değildir ancak yaygın etkisi yüksektir çünkü sonuçlarından farklı yeni maddelerin hazırlanması söz konusu olacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Enerjik Materyaller Hakkında Kuramsal Bilgiler

2.1.1 Enerjik materyal tanımı

Enerjik materyaller, yakıtını ve oksitleyicisini aynı anda içeren ve büyük miktarlarda enerji vermek üzere hızlı bir iç dönüşüm tepkimesi ile kararlı katı ve gaz ürünlere dönüşebilen önemli bir bileşikler sınıfını temsil eder. Ayrıca enerjik materyaller aktivasyon enerjisi son derece küçük ve reaksiyonu devam ettirmek için atmosfer oksijenine ihtiyaç duymayan maddelerdir.

Patlayıcılar madencilik ve mühendislik amaçlı kullanılır ama bu alanda yapılan çoğu araştırma askeri uygulamalara yöneliktir. Örneğin patlamada açığa çıkan sıcaklık ve yüksek basınçlı gazların genleşmesinden faydalanılarak kaya veya metallerin parçalanması sağlanır. Bununla birlikte, patlayıcılar yalnızca güvenli oldukları takdirde kullanılabilirler. Gerektiğinde (bu performans olarak bilinir) öngörülebilir şekilde tepki vermeleri, ancak tüm diğer zamanlarda (güvenli olarak bilinir) sağlam ve inert kalmaları gerekir (Zukas ve Walters 1998). Son yirminci yüzyılda, enerjik madde terimi, askeri ve sivil kullanımda, patlayıcılar ve katı sevk ediciler gibi ifadelerle yerini almaya başlamıştır (Badgujar vd. 2008).

Patlayıcılar ısıtıldıkları veya mekanik olarak hakaret edildikleri gibi tepki verebilirler. Bir kimyasalın patlayıcı olması için, aşağıdaki özelliklerin tümünü göstermesi gerekir:

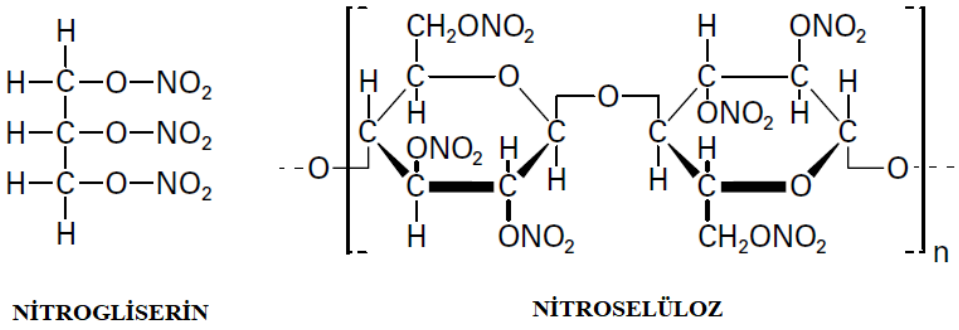
- Gaz oluşumu
- Isı verme
- Reaksiyonun hızlılığı

2.1.2 Enerjik materyallerin tarihsel gelişimi

Enerjik materyallerin gelişimi kara barutun M.Ö~200 yılında Çin'de keşfi ile başlamıştır. Bu önemli keşif Haçlı seferleri ve Marko Polo tarafından Avrupaya taşınmıştır. İngiliz rahip Roger Bacon (1249) ve Alman rahip Berthold Schwarz (1320) kara barutun özelliklerini araştırmaya başlamasıyla birlikte 13. yüzyılın sonunda askeriyeye tanıtılmıştır.

Önemli bir dönüm noktası da 1846'da nitrogliserin (NG) 'nin İtalyan Kimyager Ascanio Sobrero tarafından sentezlenmesidir. Daha sonra bu küçük ölçekli NG sentezi, 1863 yılında Immanuel Nobel ve oğlu Alfred tarafından, Stockholm yakınlarındaki küçük bir fabrikada ticarileştirmiştir. Nitrogliserin oldukça derişik ve saf gliserinin, soğutma ve karıştırma eşliğinde oldukça derişik sülfürik asit ve nitrik asit (H_2SO_4/HNO_3) karışımına dökülmesiyle elde edilir, reaksiyon sonunda NG ve asit karışımı yoğunluk farkıyla ayrılır. Daha sonra yıkama işlemi su ve alkali soda çözeltisi ile yapılarak asit kalıntıları uzaklaştırılır.

Yine aynı dönemde birçok araştırma grubu (Schönbein, Basel ve Böttger, Frankfurt-am-Main) selülozu nitrolayarak Nitroselülozu (NS) sentezlemişlerdir (Şekil 2.1).



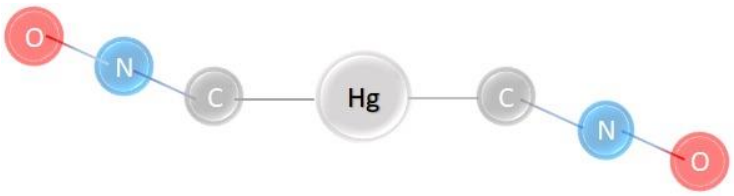
Şekil 2.1 Nitrogliserin (NG) ve nitroselülozun (NS) molekül yapıları

1875’de A. Nobel NS ile NG’nin karıştırılması ile bir jel oluşumunu gözlemiştir. Jeli diatome toprak ile karıştırarak dinamit lokumu adı verilen çamurumsu hale getirmiştir. Karışımın en büyük avantajı darbe duyarlılıkları azaltılarak taşımalar ve depolama esnasında patlamaların önüne geçilmesidir. Dinamit sivil sektördeki büyük başarısına rağmen, bu formülasyon askeri alanda hiçbir zaman önemli bir uygulama veya kullanım bulamamıştır. 1867'de, NG ya da dinamit ve amonyum nitrat (AN) karışımlarının arttırılmış performans gösterdiği kanıtlanmıştır. 1950'de üreticiler su geçirmez ve yalnızca daha az tehlikeli olan AN içeren patlayıcılar geliştirmeye başladılar. 1970'lerden bu yana daha kolay patlayabilecek jelleşmiş patlayıcılar üretmek için bu tür formülasyonlara alüminyum ve monometilamin ilave edilmiştir. Daha yeni gelişmeler, yağda bir AN çözeltisinin asılı damlacıklarını içeren emülsiyon patlayıcıların üretimini içermektedir. Bu emülsiyonlar su geçirmezdir, ancak AN ve yağ doğrudan temas halinde olduğundan kolayca patlatılır. Genel olarak, emülsiyon patlayıcıları dinamitten daha güvenlidir ve üretimi basit ve ucuzdur.

Çizelge 2.1 Bazı önemli ikincil patlayıcıların tarihsel gelişimi (Klapötke, 2017)

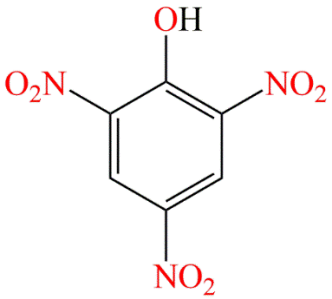
Materyal	**Kısaltma**	**Tarihsel Gelişimi**	**Uygulama**	**Yoğunluk, g.cm^{-3}**	**Patlayıcı Gücü[b]**
Kara Barut	BP	1250–1320	1425–1900	yaklaşık 1,0	
Nitrogliserin	NG	1863	Itici gazlarda	1,60	170
Dinamit	Dy	1867	Sadece sivil / ticari	Değişken	Değişken
Pikrik Asit	PA	1885–1888	1.D.S.	1,77	100
Nitroguanidin	NQ	1877	en çok TLP’lerde	1,71	99
Trinitrotoluen	TNT	1880	1.D.S.	1,64	116
Pentaeritrol tetranitrat	PETN	1894	2.D.S.	1,77	167
Heksogen	RDX	1920–1940	2.D.S.	1,81	169
Oktogen	HMX	1943	2.D.S.	1,91 (β polimorf)	169
Heksanitrostilben	HNS	1913	1966	1,74	
Triaminotrinitro-benzen	TATB	1888	1978	1,93	
HNIW	CL-20	1987		2,1 (Ɛ polimorf)	

17. yüzyılda İsveç-Alman Bilim İnsanı Johann Kunkel von Löwenstern, Civa (II) fulminatı tanımlamış olmasına rağmen, Alfred Nobel'den önce pratikte kullanılmamış, kristal yapısı ise ancak 2007'de aydınlatılmıştır (Şekil 2.2).



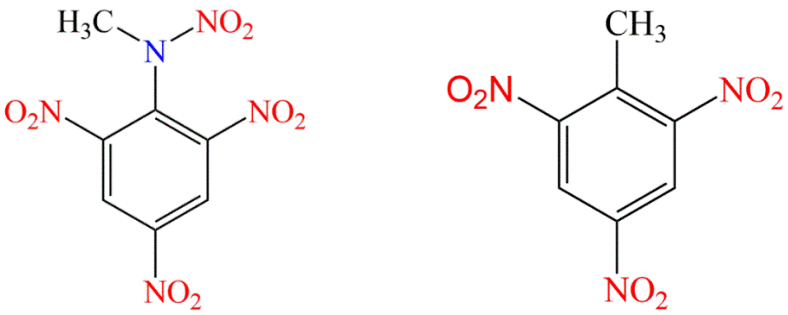
Şekil 2.2 Civa(II) fulminatın molekül yapısı

Pikrik asit (PA) 1742'de Glauber tarafından keşfedildi, ancak neredeyse 19. yüzyılın sonlarında (1885-1888) kara barutun yerini alana kadar patlayıcı olarak kullanılmamıştır (Şekil 2.3). PA, aynı zamanda mayın doldurmada ve el bombası olarak kullanılmıştır. PA en iyi şekilde, fenolün sülfürik asit içinde çözülmesi ve oluşan fenol-2,4-disülfonik asitin nitrik asit ile nitrolanmasıyla hazırlanır. Fenolün nitrik asit ile doğrudan nitrolanması mümkün değildir, çünkü oksitleyici HNO_3 fenol molekülünü ayrıştırır. Sülfonasyon geri dönüşümlü olduğu için, $-SO_3H$ grupları, disülfonik asidi derişik nitrik asit içinde geri soğutucu altında $-NO_2$ grupları ile değiştirilebilir. Saf PA güvenli olarak elde edilse de, dezavantajı darbeye duyarlı metal tuzları (birincil patlayıcılar) oluşturma eğilimidir.



Şekil 2.3 Pikrik Asit'in (PA) molekül yapısı

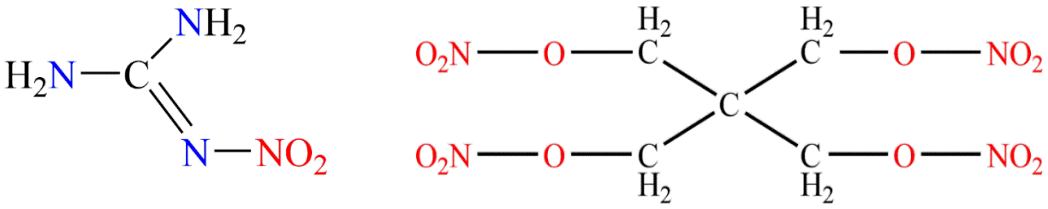
Tetril (trinitrofenilmetilnitramin), 19. yüzyılın sonunda geliştirilmiştir ve nitroamino tipi ilk patlayıcıdır. Tetril, monometilanilinin sülfürik asit içerisinde çözülüp, soğutulması ve daha sonra çözeltinin nitrik asit içine dökülmesiyle elde edilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Tetril ve TNT'nin molekül yapıları

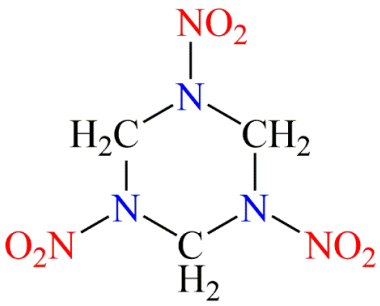
Saf TNT ilk olarak Hepp tarafından elde edilmiş ve yapısı 1883'te Claus ve Becker tarafından belirlenmiştir. 20. yüzyılın başlarında TNT, PA'nın neredeyse tamamen yerini almış ve 1.Dünya Savaşı sırasında standart patlayıcı olarak kullanılmıştır. TNT, toluenin nitrik ve sülfürik asit karışımı ile nitrolanmasıyla üretilir. Askeri amaçlar için TNT, 2,4,6-izomer dışında herhangi bir izomerden arındırılmış olmalıdır. Saf TNT organik çözücülerden veya %62'lik nitrik asitten kristallendirme yoluyla elde edilir.

Nitroguanidin (NQ) Jousselin tarafından 1887'de hazırlanmıştır (Şekil 2.5). Bununla birlikte birinci ve ikinci Dünya Savaşı sırasında, yalnızca AN ile yapılan formülasyonlarda sınırlı kullanım alanı buldu. Daha yakın günlerde NQ, NS ve NG ile birlikte üçlü yakıt iticilerinde bir bileşen olarak kullanılmıştır. Üçlü baz itici gazların bir avantajı, çift-baz itici gazların aksine namlu flaşının azaltılmasıdır. Bir itici bileşime NQ'nun yaklaşık% 50'sinin eklenmesi de yanma sıcaklığının düşmesine ve sonuç olarak erozyonun ve tabancanın kullanım ömrünün azalmasına neden olur.



Şekil 2.5 Nitroguanidin ve PETN'nin molekül yapıları

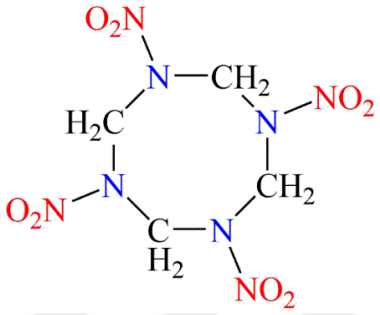
Yine ikinci dünya savaşında en yaygın kullanılan patlayıcılardan ikisi de heksogen (RDX) ve pentaeritrol tetranitrattır (PETN) (Şekil 2.5). PETN, RDX'ten daha duyarlı ve kimyasal olarak daha az duyarlı olduğundan, RDX en yaygın kullanılan patlayıcıydı. PETN güçlü patlayıcıdır ve parçalayıcı bir etkiye sahiptir. PETN saf haliyle kullanılmaz, çünkü çok duyarlıdır. %50 TNT ve %50 PETN içeren bir formülasyon "pentolit" olarak bilinir. Plastikleştirilmiş nitroselüloz ile birlikte PETN, polimer bağlı patlayıcılar (PBX) oluşturmak için kullanılır. PETN'in askeri uygulaması büyük ölçüde RDX ile değiştirilmiştir.



Şekil 2.6 RDX'in molekül yapısı (1,3,5-trinitroperhidro-1,3,5-triazin)

Georg Friedrich Henning 1899'da heksogeni (RDX) sentezlemiştir ve 1920 yılında Edmund von Herz'in araştırmaları sonucunda literatüre kazandırılmıştır (Şekil 2.6). Kısa bir süre sonra Hale (Picatinny Arsenal, NJ) %68 verimle RDX sentezlemiştir. İkinci Dünya Savaşı'nda RDX eldesi için en yaygın kullanılan iki süreç:

1. Hekzametilen tetramin dinitrat içeren Bachmann sentezi (KA işlemi); bir asetik anhidridde (AN) ve az miktarda nitrik asit ile reaksiyona girerek B tipi RDX elde edilir. Verim yüksektir ve %8-12 kadar yan ürün olarak HMX oluşturur.
2. Brockman sentezi; temelde saf A tipi RDX elde edilir.



Şekil 2.7 HMX'in molekül yapısı

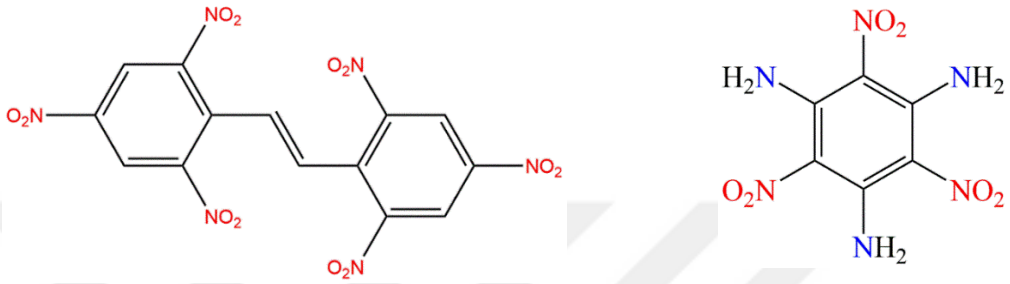
2. Dünya Savaşı'ndan sonra oktogen (HMX) kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 2.7). Başta RDX'in sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilen HMX, RDX'in nitrolanması ile elde edilir. Bugüne kadar askeri amaçlı kullanılan yüksek patlayıcı bileşimlerinin çoğu TNT, RDX ve HMX esaslı olmuştur (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 Bazı yüksek enerjili patlayıcı formülasyonlarının bileşimleri (Klapötke, 2017)

İsim	**Bileşimi**
Bileşim A	%88,3 RDX, %11,7 enerjik olmayan plastikleştiriciler
Bileşim B	%60 RDX, %39 TNT, %1 bağlayıcı (wax)
Bileşim C4	%90 RDX, %10 poliizobütilen
Oktol	%75 HMX, %25 RDX
Torpex	%42 RDX, %40 TNT, %18 aluminyum
PBXN-109	%64 RDX, %20 aluminyum, %16 bağlayıcı
Okfol	%96,5 HMX, %3,5 wax

1966'dan beri heksanitrostilben (HNS) ve 1978'den beri triaminotrinitrobenzen (TATB) ticari olarak üretilip kullanılmaktadır (Şekil 2.8). Her iki ikincil patlayıcı da mükemmel

termal kararlılık gösterir. Özellikle HNS, ısıya ve radyasyona dayanıklı bir patlayıcı olarak petrol endüstrisinde kullanılır. Yüzeye yakın olan petrol birikintileri nadir hale geldiğinden, daha derin petrol rezervleri araştırılmaktadır. Bu nedenle, HNS'den bile daha kararlı (erime noktası > 320 °C) olan patlayıcılar için araştırmalar devam etmektedir.



Şekil 2.8 HNS ve TATB'nin molekül yapıları

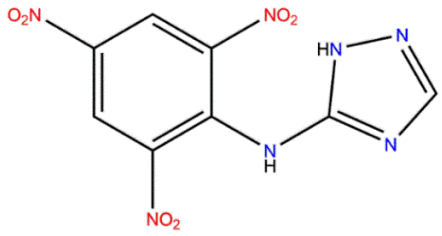
Çizelge 2.3 HNS'nin yerini alması beklenen patlayıcılarda istenilen özellikler (Klapötke, 2017)

Termal Kararlılık	260 °C'de 100 saat sonra bozunma yok
Patlama Hızı	>7500 m/s
Özgül Enerjisi	>975 kJ/kg
Darbe Duyarlılığı	>7,4 J
Sürtünme Duyarlılığı	>235 N
Fiyat	<500 Euro/kg

* Özgül enerji. $F = p_e \cdot V = n \cdot R \cdot T$

J. P. Agrawal'e göre, bu noktaların bileşikte bulunmasıyla yüksek termal kararlılığa sahip yeni enerjik malzemeler elde edilebilir:

- Tuz oluşturma,
- Amino gruplarının eklenmesi,
- Konjugasyon oluşumu,
- Triazol halkasının katılması ile.

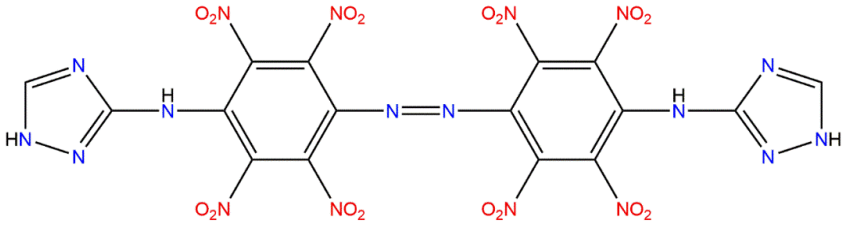


Şekil 2.9 PATO'nun molekül yapısı

Çeşitli pikril ve pikrilamino ikame edilmiş 1,2,4-triazoller, 1,2,4-triazol veya amino-1,2,4-triazolün pikril klorür ile reaksiyonuyla sentezlenmiş, Coburn ve Jackson tarafından detaylı olarak incelenmiştir. Bu moleküllerden biri, iyi bilinen, termal olarak kararlı bir patlayıcı olan PATO (3-pikrilamino-l,2,4-triazol) olup, pikril klorürün 3-amino-l,2,4-triazol ile reaksiyonuyla elde edilmiştir (Şekil 2.9). Yüksek termal kararlılığa sahip patlayıcılar için umut vaat eden bir diğer aday PYX'tir (Şekil 2.10). Hala incelenmekte olan PYX ve PATO'nun HNS'nin yerine geçmesi mümkün görülmektedir.

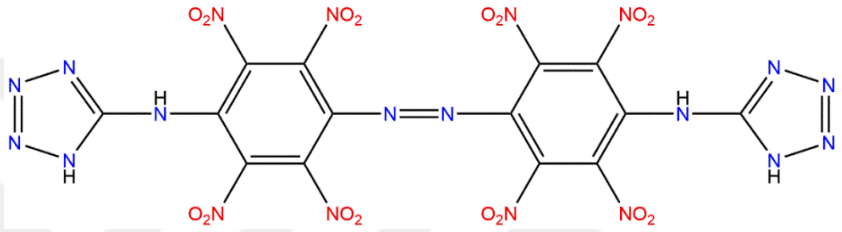


Şekil 2.10 PYX'in molekül yapısı



Şekil 2.11 BTDAONAB'nin molekül yapısı

Agrawal ve arkadaşları 550 °C'nin altında erimeyen ve TATB'den daha iyi ve termal olarak daha kararlı bir patlayıcı olarak kabul edilen BTDAONAB'ı sentezlemişlerdir (Şekil 2.11). BTDAONAB tüm nitro-aromatik bileşiklere bakılarak daha üstündür (Agrawal 2004, 2012). Ayrıca Agrawal'ın BTDAONAB'ına benzer bir başka nitro-aromatik bileşik (BeTDAONAB) Keshavaraz ve diğerleri tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.12). Bu bileşikte, terminal triazol kısımları daha enerjik (daha endotermik) tetrazol birimleri ile değiştirilmiştir (Keshavaraz 2013).



Şekil 2.12 BeTDAONAB'nin molekül yapısı

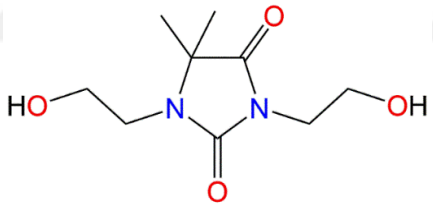
Çizelge 2.4 TATB, HNS, BTDAONAB ve BeTDAONAB'ın termal ve patlayıcı özellikleri, (Klapötke 2017)

Özellik	**TATB**	**HNS**	**BTDAONAB**	**BeTDAONAB**
Yoğunluk (gcm^{-3})	1,94	1,74	1,97	1,98
Sıcaklığa Duyarlılık (°C)	360	318	350	260
DTA (exo) (°C)	360	353	550	275
DSC (exo) (°C)	371	350		268
Ω_{CO} (%)	-18,6	-17,8	-6,8	-5,9
IS (J)	50	5	21	21
FS(N)	>353	240	353	362
VoD (ms^{-1})	7900	7600	8600	8700
P_{c-j} (kbar)	273	244	341	354

Çizelge 2.1 ve 2.4'te gösterildiği gibi, 2. Dünya Savaşı sonrasına kadar patlayıcı olarak kullanılan kimyasal bileşiklerin sayısı nispeten azdır ve en iyi performans gösteren patlayıcılar nispeten yüksek yoğunluklara sahip, molekül içinde oksitleyicisini (nitro ve nitrato grupları) ve yakıtını (C-H iskeleti) içeren materyallerdir. 2. Dünya Savaşı

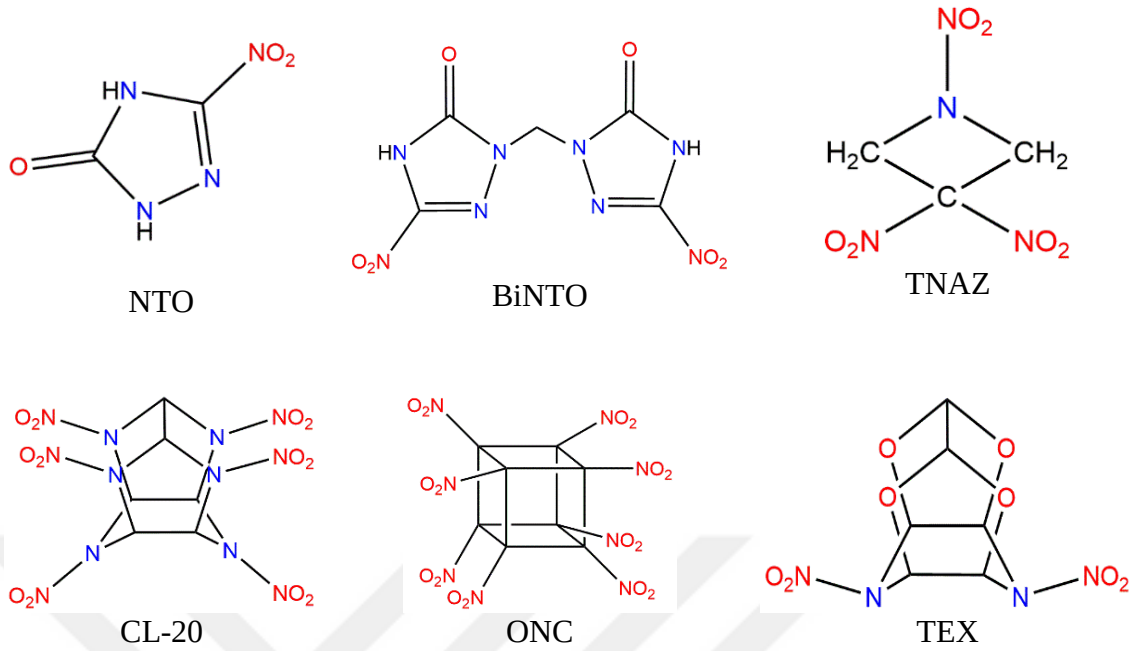
sonrasında sentezlenen yeni nesil patlayıcılar *polimer (veya plastik) bağlı patlayıcılar, yeni ikincil patlayıcılar, yeni birincil patlayıcılar ve katı roket motorları için yeni oksitleyiciler* olarak dört ana başlık altında incelenebilir.

Yaklaşık 1950'den bu yana duyarlılığı azaltmak, güvenli ve kolay kullanım için *polimer bağlı (veya plastik bağlı) patlayıcılar* (PBX) geliştirilmiştir. PBX yüksek dayanıklılık ve patlama hızı, yüksek sıcaklıklara ve şoka karşı duyarsızlık gibi mekanik özellikler göstermektedir. Bu tür malzemelerde, kristalin patlayıcı kauçuk benzeri bir polimerik matris içine gömülüdür. PBX'in bilinen örneklerinden biri olan Semtex, 1966'da Çek Cumhuriyeti'nde Stanislav Brebera tarafından sentezlenmiştir. Bununla birlikte, çoğu zaman polar patlayıcıyı (RDX), polar olmayan polimerik bağlayıcıyla (örneğin polibütadien veya polipropilen) birleştirirken sorunlar ortaya çıkabilir. Bu gibi problemlerin üstesinden gelmek için, karıştırmayı ve moleküller arası etkileşimi kolaylaştırmak için katkı maddeleri kullanılır. Bu tür polar katkılardan biri dantakol (DHE) 'dir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Dantakol DHE'nin molekül yapısı

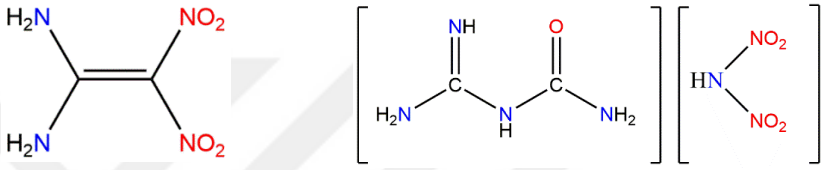
Halen araştırma, geliştirme veya test aşamasında olan *yeni ikincil patlayıcılar* arasında 5-nitro-1,2,4-triazol-3-on (NTO), oktanitrokuban (ONC) , 1,3,3-trinitroazetidin(TNAZ) ve heksanitroheksaizowurzitan (HNIW, CL-20) bulunmaktadır. NTO düşük duyarlılıkta bir bileşiktir, bu sayede hava yastıklarının şişirilmesi için gaz jeneratörlerinde ve bazı polimer-bağlı patlayıcıların bileşimlerinde kullanılmıştır. NTO'dan yola çıkılarak bir başka ilginç ve nötr patlayıcı olan BiNTO sentezlenmiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 5-nitro-1,2,4-triazol-3-on (NTO), BiNTO, 1,3,3-trinitroazetidin(TNAZ), hekzanitrohekzazaizowurtzitan (CL-20), oktanitrokuban (ONC), ve 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraokza-4,10-diazaizowurtzitan (TEX)'ın molekül yapıları

Hem C-NO_2 hem de N-NO_2 (nitramin) fonksiyonel grupları içen dört üyeli gergin halka iskeletine sahip TNAZ ilk kez 1983 yılında sentezlenmiştir. CL-20 (A.Nielsen 1987) ve ONC (Eaton 1997) kafes gerilimine sahip olan ve bilinen patlayıcılardır (Şekil 2.14). CL-20 endüstriyel tesislerde (örneğin SNPE, Fransa veya Thiokol, ABD, yaklaşık 1000 $ - /Lb) hâlihazırda 100 kg'lık miktarlarda üretilirken ONC'nin sentezi zor olduğu için yalnızca miligram veya gram miktarlarında sentezlenmektedir. CL-20'nin 20 yıl önceki keşifinden bu yana gördüğü ilgiye rağmen, bugün bile yüksek patlayıcı formülasyonların çoğunun RDX'e dayandığı belirtilmelidir (Çizelge 2.2). CL-20'nin bazı patlayıcılara göre daha yüksek performansına karşın çok kullanılamamasının nedenleri ise şu şekildedir: nispeten ucuz olan RDX'ten çok daha pahalı ve daha duyarlıdır, birçok polimorfik formda bulunur ve istenilen ε polimorf (yüksek yoğunluk ve patlama hızı) termodinamik olarak kararlı değildir.

CL-20 eldesi şu şekildedir; glikoksal ile benzilaminin asit katalizli bir reaksiyonda kondenzasyonu sonucunda heksabenzilheksaazaizowurtzitan elde edilir. Daha sonra benzil grupları, kolayca çıkarılabilir asetil sübstitüentleri ile indirgeyici koşullar (Pd-C katalizörü) altında değiştirilir. CL-20'yi oluşturmak için nitrolama son reaksiyon aşamasında gerçekleşir. Yapısal olarak CL-20 ile benzer olan ve nitraminler arasında en yüksek yoğunluğa sahip (2,008 $g.cm^{-3}$) bir diğer çok duyarsız yüksek patlayıcı, 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowurtzitane (TEX) Ramakrishnan ve arkadaşları tarafından 1990 yılında sentezlenmiştir (Şekil 2.14).



FOX-7 FOX-12

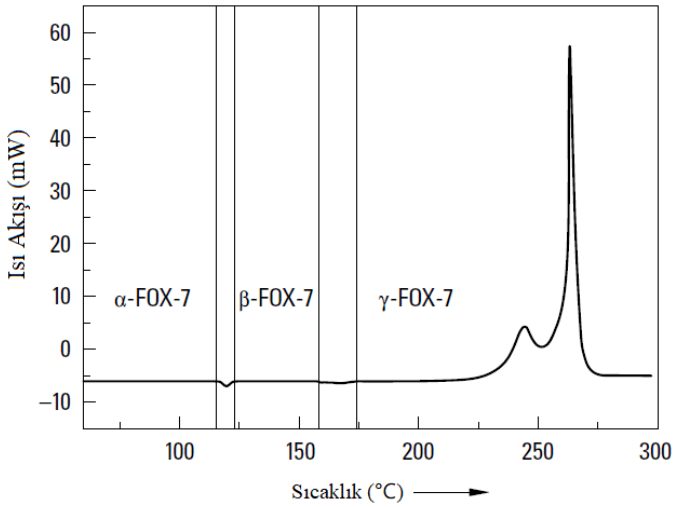
Şekil 2.15 FOX-7 ve FOX-12'nin moleküler yapıları

İsveç savunma ajansından (FOI) kimyager N. Latypov, FOX-12 (guanilüre dinitramit) ile FOX-7 veya DADNE (diamino dinitro eten) olarak bilinen patlayıcıları sentezlemiştir (Şekil 2.15). FOX-7 RDX ve HMX ile aynı C/H/N/O oranına sahip olmasına rağmen patlama hızı ve basıncına bakıldığında RDX kadar yüksek performansa sahip olmadığı görülmüştür. Her iki bileşik de RDX'ten daha az hassastır ve duyarsız cephane (IM) özelliklerinden dolayı ilgi çekici olabilir. Çizelge 2.5, FOX-7 ve FOX-12'nin RDX'e kıyasla en karakteristik performans ve hassasiyet verilerini göstermektedir.

Çizelge 2.5 FOX-7, FOX-12 ve RDX'in karakteristik performans ve duyarlılık verileri.

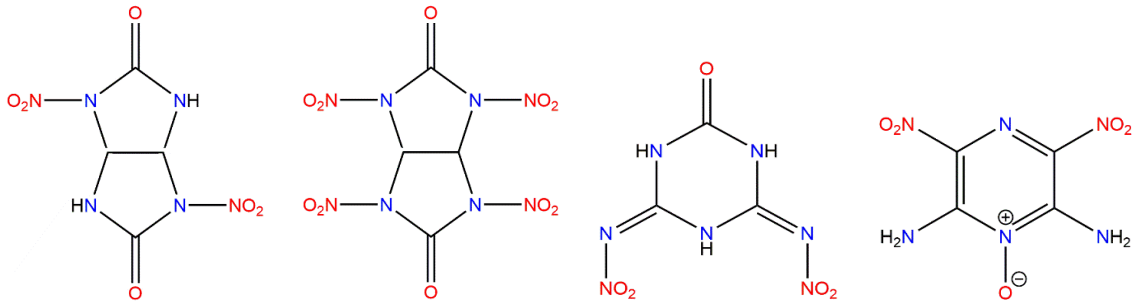
	FOX-7	**FOX-12**	**RDX**
Patlama Basıncı (p_{c-j}/kbar)	340	260	347
Patlama Hızı (D /ms^{-1})	8870	7900	8750
Darbe Duyarlılığı (J)	25	>90	7,5
Sürtünme Duyarlılığı (N)	>350	>352	120
ESD (J)	Yaklaşık 4,5	>3	0,2

FOX-7, en az üç farklı polimorfik formda (α, β ve γ) bulunmaktadır, α modifikasyonu tersinir şekilde 389 K'de β forma dönüşür (Şekil 2.19) (Evers, 2006 ve Klapötke, 2007). 435 K'de β polimorf γ fazına dönüşür ve bu dönüşüm tersinir değildir, γ formu 200 K'da söndürülebilir ve 504 K'e ısıtıldığında γ formu ayrışır. Yapısal olarak, üç polimorf birbiriyle yakından ilişkilidir ve birbirlerine oldukça benzerdir ve düzlemsel FOX-7 katmanları α üzerinden β'ya ve γ'ye yükselir.



Şekil 2.16 FOX-7'nin DSC Grafiği

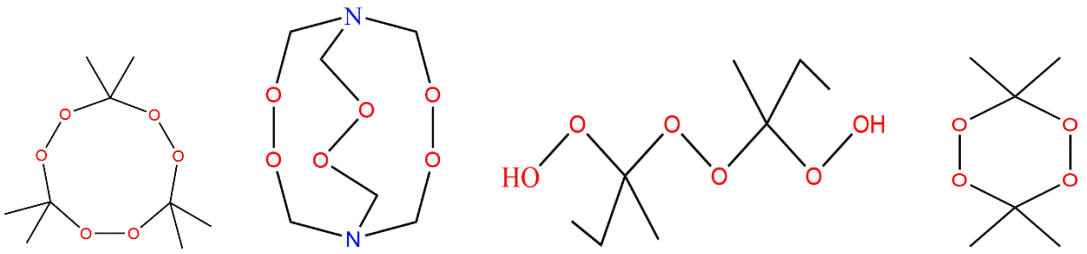
Nitramin patlayıcı madde ailesinin bir diğer üyesi ise, ilk olarak 1888 gibi rapor edilen dinitroglikolüril (DINGU) bileşiğidir. Glioksal (O═CH-CH═O) ve üre arasındaki reaksiyon ile glikoluril, glikolurilin %100'lük nitrik asitle nitrolanması sonucunda DINGU elde edilir. HNO_3 / N_2O_5 karışımı ile daha fazla nitrolanması ile SORGUYL'i verir. SORGUYL, yüksek yoğunluğu (2,01 $g.cm^{-3}$) ve yüksek patlama hızından (9150 ms^{-1}) dolayı ilgi konusudur. SORGUYL, halkalı dinitroüreler sınıfına aittir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 DINGU, SORGUYL, DNAM ve LLM-105'in molekül yapıları

İlk olarak 1951'de bahsedilen yeni bir nötr nitrimino fonksiyonlu yüksek patlayıcı Damavarapu (ARDEC) tarafından C4 ve Bileşim B'de bulunan RDX yerine önerilen bisnitraminotriazinone'dur (DNAM) (Atkinson 1951 ve Damavarapu vd. 2016)(Şekil 2.17). Bu bileşik, 228 °C erime noktasına ve oldukça yüksek 1,998 g.cm^{-3} yoğunluğa sahiptir. DNAM, yüksek yoğunluğa ve çok negatif olmamakla birlikte oluşum entalpisime ($\Delta H°_f$ = –111 kJ mol^{-1}) 9200 ms^{-1} patlama hızına sahip olmasına rağmen istenilen şekilde düşük duyarlılıklara sahiptir (IS=82,5 cm, FS=216 N, ESD=0,25 J). DNAM'nin $NaHCO_3$, CsOH ve $Sr(OH)_2.8H_2O$ ile reaksiyonu, sırasıyla karşılık gelen NaDNAM, CsDNAM ve $Sr(DNAM)_2$ tuzlarını verir.

Pirazin türevleri, halka sisteminde iki azot atomu içeren altı üyeli heterosiklik bileşiklerdir ve azotça zengin heterosiklik bileşikler olarak, enerjik malzemeler için ideal bir yapıya sahiptirler. Bir kısmı yüksek oluşum entalpisine, iyi bir termal kararlılığa sahip ve güvenlidir. Enerjik pirazin bileşiklerinin temel yapısı 3,5-dinitro-2,6-diaminopirazin ve en çok bilinen üyesi üyesi 3,5-dinitro-2,6-pirazindiamin-1-oksittir (LLM-105) (Şekil 2.17). LLM-105, 1,92 g cm^{-3} gibi yüksek yoğunluğa sahiptir ve 8730 ms^{-1}'lik patlama hızı ve RDX'inkilerle kıyaslanabilen 359 kbar bir patlama basıncına sahiptir (yoğunluk=1,80 g.cm^{-3}, patlama değerleri: VoD=8750, PC-J=347 kbar). Ayrıca LLM-105, RDX'ten daha az darbeye duyarlıdır ve elektrostatik ve sürtünmeye karşı hassas değildir (Gökçınar vd. 2010 ve Klapötke 2017).



Şekil 2.18 Triaseton triperoksit (TATP), heksametilen triperoksit diamin (HMTD), metil etil keton peroksit (MEKP) ve diaseton diperoksit (DADP)'in moleküler yapıları

Organik peroksitler, yakın zamanda araştırılan başka bir patlayıcı sınıfıdır ve aşağıdaki bileşikleri içerirler:

– H_2O_2

– Perasitler, R-C(O)-OOH

– Peresterler, R-C(O)-OO-R′

– Pereterler, R-O-O-R′

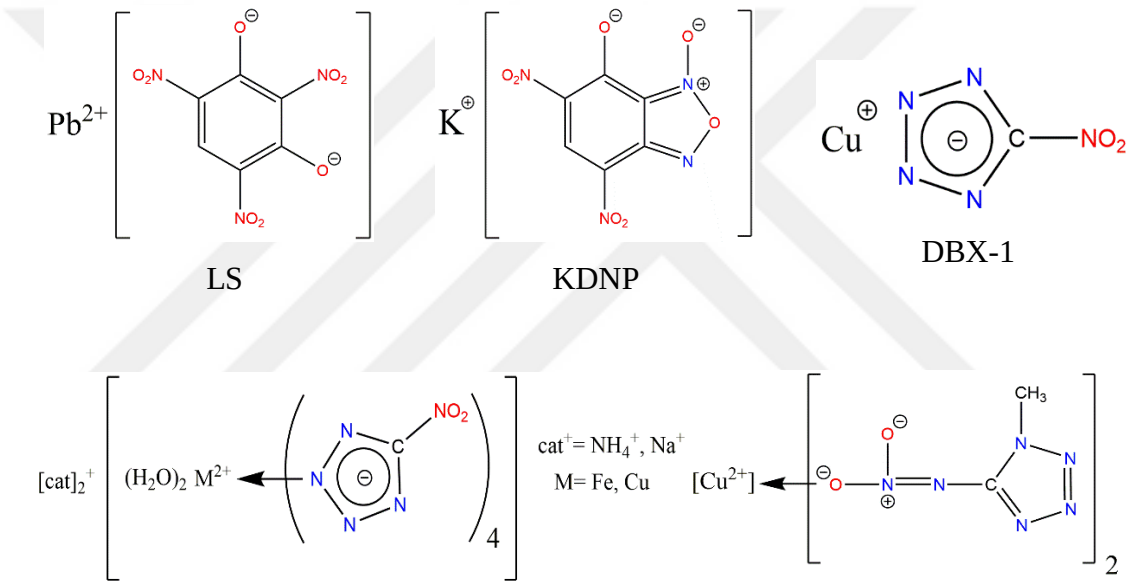
– Perasetaller, R_2'C-$(OOR)_2$

– Peroksianhidritler, R-C(O)-O-O-C(O)-R′

Bu tarz patlayıcılar teröristler tarafından kullanılmış olan organik peroksitlerdir ve ev yapımı patlayıcı maddeler olarak adlandırılırlar (HME). Bunlar: triaseton triperoksit (TATP), heksametilen triperoksit diamin (HMTD), metil etil keton peroksit (MEKP) ve diaseton diperoksit (DADP)'dir (Şekil 2.18). TATP'nin teröristler tarafından kullanılması nedeniyle, bu maddenin güvenilir ve hızlı bir şekilde tespiti arzu edilmektedir. Kütle spektrometresi ve UV spektroskopisi gibi analitik yöntemlere ek olarak, özel olarak eğitilmiş patlayıcı tespit köpekleri, organik peroksitlerin tespitinde önemli bir rol oynar (Klapötke 2011).

Yeni birincil patlayıcılar: Birincil patlayıcılar, patlamadan patlamaya çok hızlı bir geçiş gösteren ve patlamanın bir (daha az hassas) ikincil patlayıcıya aktarılmasını mümkün kılan bir şok dalgası oluşturan maddelerdir. İlk zamanlarda Alfred Nobel, civa fulminat

(MF) yerine daha güvenli ve kullanımı kolay birincil patlayıcılar olan kurşun azid (LA) ve kurşun stifnatı (LS) kullanmıştır (Şekil 2.19). Kurşun azid ve kurşun stifnat günümüzde hala yaygın olarak kullanılan patlayıcı maddelerdir. Bununla birlikte, bu bileşiklerin (toksik ağır metal kurşunu içeren) uzun süreli kullanımı, askeri eğitim alanlarında önemli miktarda kirlenmeye neden olmuştur. 2016 yılında ABD ordusunun hala yılda 2000-3000 kg LA kullanıldığı bilinmektedir. 2006 yılında Huynh ve Hiskey $[cat]^{+}_{2}\,[M^{II}\,(NT)_4\,(H_2O)_2]$ ($[cat]^{+}=NH_4^{+}$, Na^{+}; M=Fe, Cu; NT=5-nitrotetrazolat tipindeki demir ve bakır komplekslerini çevre dostu, "yeşil" birincil patlayıcılar olarak öneren bir makale yayınlamıştır (Huynh ve Hiskey 2006 ve Klapötke vd. 2008).



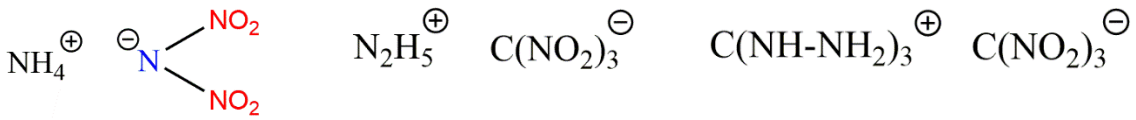
Şekil 2.19 Kurşun Stifnat (LS), potasyum-7-hidroksi-6-dinitrobenzofuroksan (KDNP), bakır(I) 5-nitrotetrazolat (DBX-1), demir ve bakır nitrotetrazolat kompleksleri ve Bakır bis(1-metil-5-nitriminotetrazolat)'ın moleküler yapıları

2007'de LMU Münih araştırma grubu, benzer ümit verici özelliklere sahip olan bileşik bakır bis (1-metil-5-nitriminotetrazolat) hakkında rapor vermişlerdir (Şekil 2.19) (Klapötke vd. 2007). Sadece son zamanlarda keşfedildikleri için yukarıda belirtilen komplekslerin hiçbiri henüz uygulama bulamamıştır, ancak kurşunsuz birincil patlayıcılar olarak önemli bir potansiyele sahip oldukları görülmüştür.

Çevreyle dostu bir diğer birincil patlayıcı bakır (I)5-nitrotetrazolat Pacific Scientific EMC tarafından DBX-1 adı altında geliştirilmiştir ve kurşun azit için uygun bir alternatiftir (Şekil 2.19). DBX-1, 325 °C'ye (DSC) kadar termal olarak kararlıdır ve DBX-1'in darbe duyarlılığı 0,04 J, kurşun azidin ise 0,05 J'dur.

Kurşun stifnatın yerine geçebilecek özellikte olan bileşik ise potasyum-7-hidroksi-6-nitrobenzofuroksandır (KDNP) ve ticari olarak eldesi mümkün olan bromo anisoldan sentezlenebilmektedir (Şekil 2.19).

Katı roket motorları için yeni oksitleyiciler: temel olarak tüm katı roket güçlendiricilerin katı yakıtları, alüminyum (Al, yakıt) ve amonyum perklorat (AP, oksitleyici) karışımına dayanmaktadır. Amonyum perklorat (AP) cephanelerde, özellikle de katı roket ve füze yakıtları için bir oksitleyici olarak uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca havai fişeklerde, tarımsal gübrelerde ve otomotiv endüstrisinde hava yastığı şişiricisi olarak, kullanılır. Bu yaygın kullanımlar ve amonyum perkloratın yüksek çözünürlüğü, kimyasal stabilitesi ve kalıcılığı sayesinde, yüzey ve yeraltı su sistemlerinde kirliliğe sebep olmuştur. Perkloratın omurgalılarda hem büyümesini hem de gelişimini etkileyen normal tiroid fonksiyonunlarına müdahale eden bir endokrin bozucu kimyasal olduğu bilinmekte ancak sudaki yaşamı nasıl etkilediği bilinmemektedir. Perklorat, tiroidlerdeki iyot bağlanma bölgeleri için rekabet ettiğinden, perklorat etkilerinin azaltılıp azaltılmayacağını belirlemek için kültür suyuna iyot eklenmesi incelenmiştir. Son olarak, perkloratın amfibi embriyolarının normal pigmentasyonunu etkilediği bilinmektedir. Yalnızca ABD'de, iyileştirme maliyetinin birkaç milyar dolar olduğu tahmin edilmektedir.



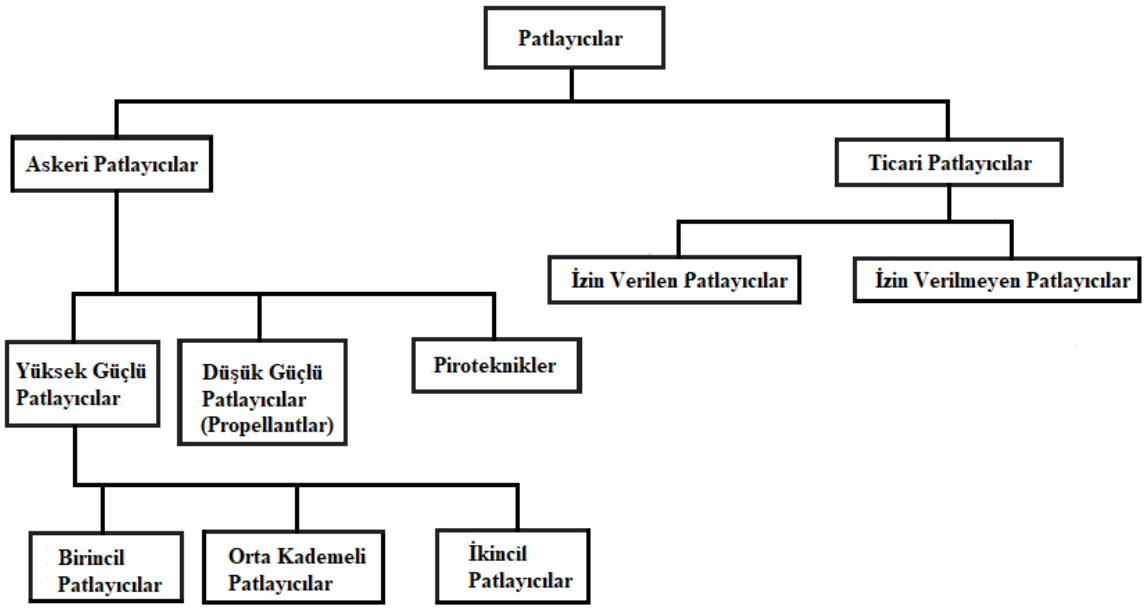
Şekil 2.20 Amonyum dinitramid (ADN), hidrazinyum nitroformat (HNF) ve triaminoguanidinyum nitroformat (TAGNF)'ın moleküler yapıları

Halen araştırılan en umut verici klorsuz oksitleyiciler, ilk kez 1971'de Rusya'da sentezlenen amonyum dinitramid (ADN), ayrıca nitroformat tuzları, hidrazinyum nitroformat (HNF, APP, Hollanda) ve triaminoguanidinyum nitroformat (TAGNF, Almanya)'dir (Klapötke ve Göbel 2007) (Şekil 2.20). Bununla birlikte, dört bileşiğin tamamı nispeten düşük bozunma sıcaklıklarına sahiptir ve TAGNF sadece CO'e göre (CO_2'e değil) pozitif bir oksijen dengesine sahiptir. Hidroksil amonyum nitrat $HO\text{-}NH_3$ + NO_3 - (HAN) da bu alanda ilgi çekmektedir.

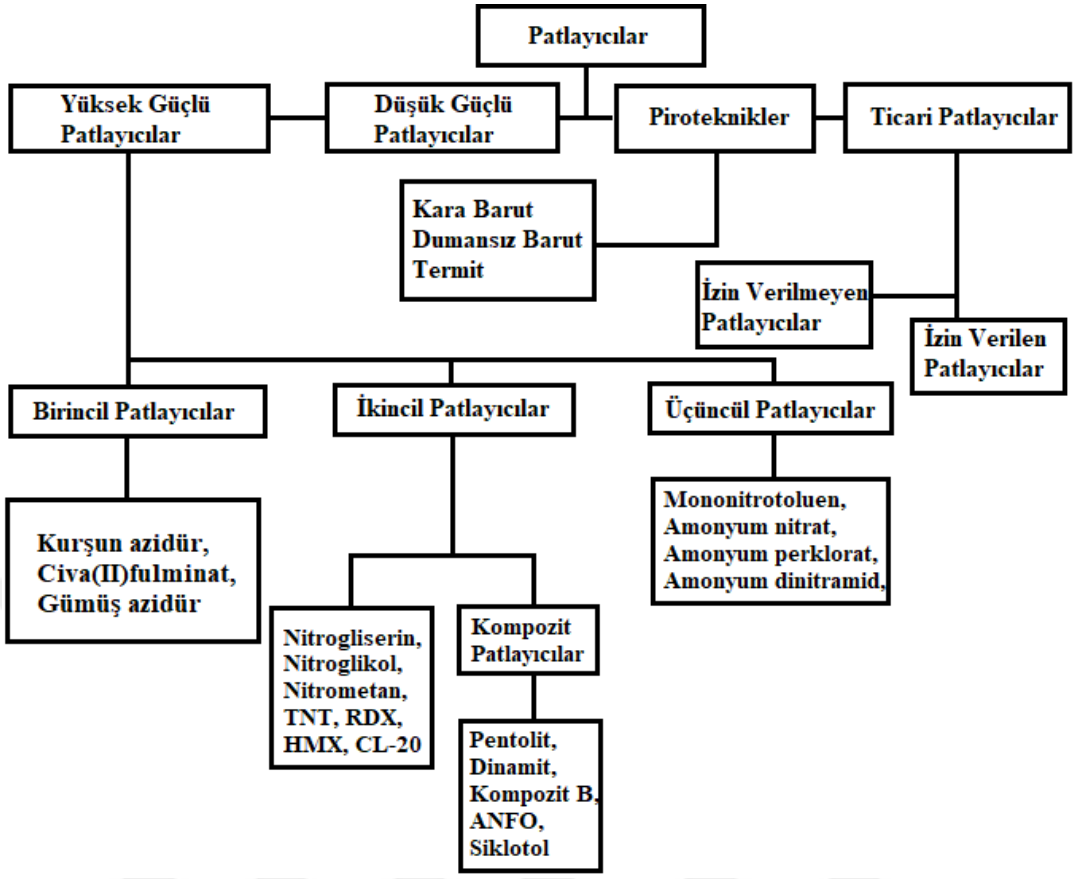
2.1.3 Enerjik materyallerin sınıflandırılması

Patlayıcı maddeler hem askeri hem de sivil uygulamalar için yapıcı ve yıkıcı amaçlar için kullanılır. Patlayıcıları sınıflandırmanın birkaç yolu vardır:

• Patlayıcıların kullanımlarına göre,
• Patlamanın niteliğine göre,
• Kimyasal yapılarına göre.



Şekil 2.21 Patlayıcıların kullanımlarına göre sınıflandırılması (Agrawal, 2010:5)



Şekil 2.22 Patlayıcıların içeriklerine göre sınıflandırılması (Agrawal, 2010:5)

2.1.3.1 Askeri patlayıcılar

Askeri patlayıcılar, patlayıcıları ve patlayıcı kompozitleri veya askeri mühimmatlarda kullanılan formülasyonları içerir. Bu gruptaki patlayıcılar (ikincil patlayıcılar) bir dereceye kadar duyarsızdır bu nedenle taşıma, depolama ve nakliye için güvenlidir. Askeri patlayıcılar, savaşta kullanılabilmesi için uzun bir süre boyunca geniş bir sıcaklık ve nem aralığında fiziksel ve kimyasal olarak kararlı olmalıdır. Çok sayıda uygulama için kullanılırlar. Bu tür patlayıcıların üretilmesi için gerekli olan hammaddelerin, savaş zamanlarında toplu halde üretim için hazır olması gerekir. Kimyasal patlayıcılar dört ana türe ayrılır: (i) patlayıcı veya yüksek güçlü patlayıcılar; (ii) deflatasyon veya düşük güçlü patlayıcılar; (iii) piroteknik ve (iv) sivil veya ticari patlayıcılar.

Yüksek güçlü patlayıcılar

Bu patlayıcılar çok yüksek reaksiyon hızı ve yüksek basınçlı patlama oluşumu ile tanımlanırlar.

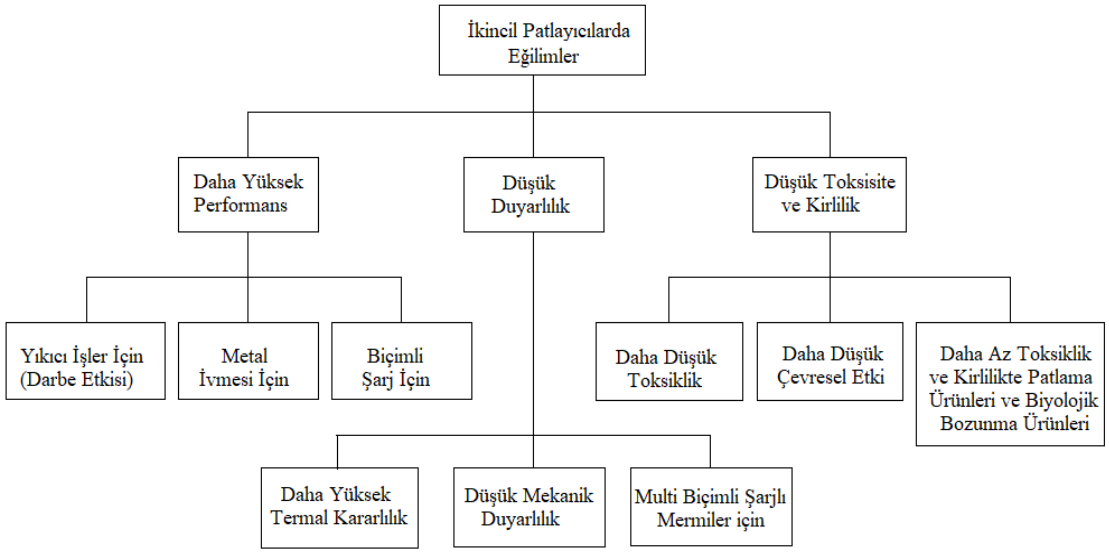
1.Birincil patlayıcılar: çok hassas malzemelerdir ve ateş, kıvılcım, darbe, sürtünme vb. ile kolayca patlarlar. Kullanımı tehlikelidir ve nispeten küçük miktarlarda kullanılırlar. Genellikle primerlerde, detonatörlerde ve vurmalı kapaklarda kullanılırlar (Kurşun azid, cıva fulminat, gümüş azid, bazik kurşun azid vb.).

2.İkincil patlayıcılar: İkincil yüksek patlayıcılar, hem mekanik şoka hem de aleve nispeten duyarsız olan ancak kendisiyle temas eden az miktarda bir birincil patlayıcıyı patlatarak elde edilen patlayıcı bir şoktan yola çıktıklarında daha fazla şiddet ile patlayan patlayıcılardır (Çizelge 2.6). Başka bir deyişle, ikincil patlayıcılar bir patlatıcı ve sık sık bir güçlendirici kullanılmasını gerektirir. PETN, bir standart patlayıcı olarak kabul edilir, PETN'den daha hassas olan patlayıcılar, birincil patlayıcı olarak sınıflandırılır. Günümüzde kullanılan tipik ikincil patlayıcılar, TNT, RDX, HMX, NQ ve TATB'dir.

Çizelge 2.6 Birincil ve İkincil Patlayıcıların duyarlılık ve performans verileri

	Birincil Patlayıcılar	**$Pb(N_3)_2$**	**İkincil Patlayıcılar**	**RDX**
Darbe Duyarlılığı (J)	≤4	2,5-4	≥4	7,4
Sürtünme Duyarlılığı (N)	≤10	<1	≥50	120
ESD (J)	0,002-0,020	0,005	≥0,1	0,2
Patlama Hızı (ms^{-1})	3500-5500	4600-5100	6500-9000	8750
Patlama Basıncı (kbar)		343	210-390	347
Patlama Isısı ($kJ\ kg^{-1}$)	1000-2000	1639	5000-6000	5277 ($H_2O_{(g)}$)

Birincil ve ikincil patlayıcılar arasındaki büyük fark, birincil patlayıcıların yanma yoluyla patlamaya başlaması, ikincil patlayıcıların ise şok dalgaları ile patlatmaya başlamasıdır. Bu nedenle, birincil patlayıcının en önemli özelliği, hızlı bir deflatasyondan (parlamadan)-patlamaya geçiş (DDT) gücüdür. DDT ne kadar hızlı olursa, birincil patlayıcılar o kadar güçlü olur. Aynı zamanda, hızlı DDT'nin bir dezavantajı vardır; deflatasyonun yanlışlıkla başlatılması patlamayla sonuçlanır.



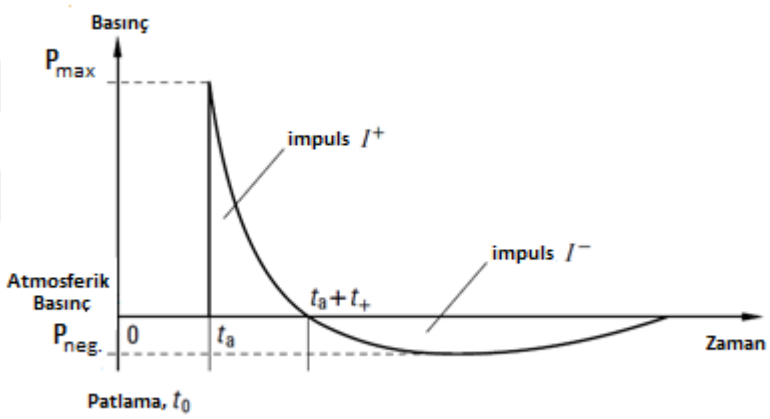
Şekil 2.23 Yeni ikincil patlayıcıların eğilimleri (Klapötke, 2017)

İkincil patlayıcılar için yüksek performans önemlidir ve her zaman istenilen bir özelliktir. Esas performans kriterleri işe şu şekildedir;

1. Patlama ısısı Q (kJ kg^{-1}),
2. Patlama hızı D (m s^{-1}),
3. Patlama basıncı P (kbar) ve daha az önemlileri;
4. Patlama sıcaklığı T (K) ve
5. kg patlayıcı başına açığa çıkan gazın hacmi V (1 kg^{-1})

Kullanıma bağlı olarak, bir parametre diğerinden daha önemli olabilir. Örneğin, bir patlayıcının performansı (veya tahrip gücü) yalnızca bir parametre ile tanımlanamaz. Tahrip gücü terimi bir patlayıcının yakın alanı çevresindeki tahrip edici parçalanma etkisini tanımlar. Şarj yoğunluğu (hacim başına enerjiye karşılık gelen) ve patlama hızı (reaksiyon hızına karşılık gelen) ne kadar yüksek olursa, patlayıcı o kadar güçlüdür (Şekil 2.24). Ayrıca, patlama hızı ve patlama basıncı yoğunluk ile doğru orantılı bir şekilde artar. Kast'a göre, tahrip gücü (*B*) ürünün yükleme yoğunluğu (ρ), özgül enerji ("patlayıcı gücü için *F*") ve patlama hızı *D* olarak tanımlanır.

Tahrip Gücü: $B = \rho \times F \times D$



Şekil 2.24 Patlamanın çevresinde oluşan şok dalgasının zamana bağımlı ilerleyişi (Klapötke, 2017).

Öte yandan bir patlayıcının (F) özgül enerjisi ("gücü"), gazların genel denklemine göre hesaplanabilir:

Özgül enerji = $F = P_e V = n R T$

Burada P_e, patlamadaki maksimum basınçtır, V, patlama sonucu oluşan gazların hacmidir (l kg^{-1} veya $m^3.kg^{-1}$), n, her bir kilogram patlayıcı için patlamanın oluşturduğu gazın mol sayısıdır, R, gaz sabitidir ve T, patlamanın sıcaklığıdır. Özgül enerji ayrıca J kg^{-1} birimi ile ifade edilir. Tahrip gücü içinse sonuç $kg.s^{-3}$ cinsinden de verilebilir.

Üçüncül patlayıcılar

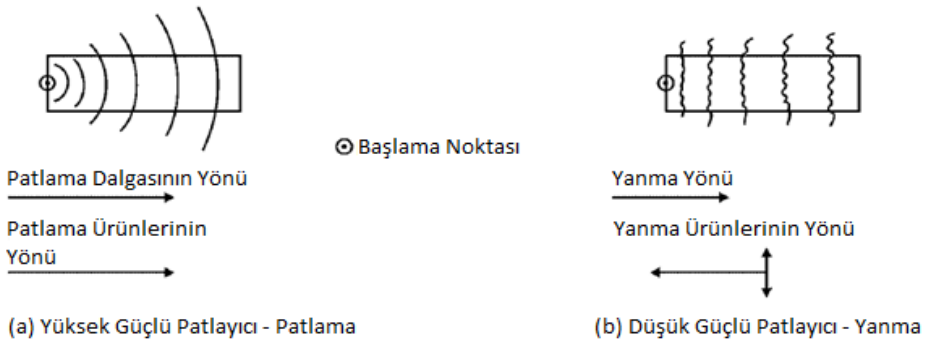
Üçüncül patlayıcılar (blasting agents olarak da bilinir), esas olarak amonyum nitrat (AN, NH_4N0_3), amonyum perklorat (AP, NH_4ClO_4), amonyum dinitramid [ADN, $NH_4N(NO_2)_2$] mononitrotoluen (MNT) vb. gibi oksitleyicilerden oluşur. AN ve AP üçüncül patlayıcıların en önemli örnekleridir. Üçüncül patlayıcıları ateşleme, darbe veya sürtünme ile başlatmak zordur ve başlatıldıklarında büyük bir çapla, patlama olayı gerçekleşir. Üçüncül patlayıcılar, darbelere karşı o kadar duyarsızdır ki, pratik miktarda birincil patlayıcılar tarafından güvenli bir şekilde patlatılamazlar ve bunun yerine ikincil patlayıcı madde için bir ara patlayıcı güçlendirici gerektirir. Bu patlayıcılar, yakıt bileşenleri olmadan saf halde, TNT'nin yalnızca üçte biri kadar düşük patlama enerjisine sahiptir. Ticari taşıma ve depolama amacıyla, hem AN hem de AP, patlayıcı olarak değil, oksitleyici olarak sınıflandırılır.

Düşük güçlü patlayıcılar (Sevk Ediciler)

Düşük güçlü patlayıcılar ve yüksek güçlü patlayıcıların parçalanmaları farklılık gösterir. Düşük güçlü patlayıcılar yavaş ve sürekli olarak yanarlar bu nedenle daha az tahribat gösterirler. Yanma durumunda kontrol edilebilir şekilde büyük hacimde gaz oluşumu gözlenir. En önemli örnekleri kara barut, dumansız barut ve sevk edicilerdir.

Başka bir deyişle, yüksek güçlü patlayıcılar hedefe yüksek tahribat sağlamak için top mermisi ve bomba doldurucu olarak idealdir öte yandan, düşük güçlü patlayıcılar mermileri silahlardan çıkarmak için itici toz olarak kullanımında idealdir. Yüksek güçlü bir patlayıcı, yüksek tepkime hızı ve kırılma etkisinden dolayı silahı patlatabilir, oysa düşük bir patlayıcı, beton takviyeleri azaltmada veya uygun kabuk parçalanmasında etkili olmaz.

Yüksek güçlü bir patlayıcının patlaması ile düşük güçlü bir patlayıcının patlaması arasındaki farkı bir şekil ile de gösterilebilir:



Şekil 2.25 Yüksek güçlü ve düşük güçlü patlayıcıların patlama ve yanma şeklinin şematik gösterimi (Agrawal)

Yüksek güçlü patlayıcı patlatıldığı zaman başlangıç noktasından itibaren fiziko-kimyasal dönüşümle hızlı bir şekilde patlama dalgalarıyla ilerlemektedir. Patlama ürünleri de (genellikle gazlar) aynı yönde ilerler, böylece dalganın arkasında düşük bir basınç alanı ve dalganın ön kısmında ise yüksek basınç oluşmaktadır. Bu patlama dalgasının hızına, patlama hızı denir; 3000-9500 ms^{-1} arasında değişebilir. Yüksek güçlü patlayıcının patlama oranı, önemli özelliklerinden biridir ve uygulama alanını kısmen belirler. TNT'nin patlama hızı yaklaşık 7000 ms^{-1}'dir ve ses hızından çok daha hızlıdır. Kurşun azid yaklaşık 3800 ms^{-1}, pentolit 7500 ms^{-1} patlama hızına sahiptir. Düşük güçlü patlayıcının yanma yönü de başlangıç noktasından uzaktır, ancak yanma ürünleri yanma yüzeyinden uzağa herhangi bir yönde hareket edebilir ve patlamada olduğu gibi düşük bir basınç durumu yaratmazlar. Yanma hızı; bağlanma derecesine, yanma yüzeyinin alanına ve patlayıcının bileşimi gibi birçok faktöre bağlıdır.

Piroteknikler

Piroteknikler yakıt ve yakıcısını bir arada bulunduran patlayıcıların aksine karışım halinde bulunup yakıt, oksitleyici ve bağlayıcıdan oluşmaktadır. Piroteknik bileşimler, amacına göre, bağlayıcı, yürütücü, boyar madde ve duman ve ses yapan katkı maddeleri ile birlikte bir yakıt ve bir oksitleyiciden oluşur. Pirotekniklerin yanma reaksiyonunda

açığa çıkan enerji genelde alev, kısmen duman, ışık ve gaz formundadır (Klapötke 2011).

Pirotekniklerde kullanılan bazı malzemeler;

Yakıtlar (Metalik / metalik olmayan): Alüminyum (Al), krom (Cr), magnezyum (Mg), manganez (Mn), titanyum (Ti), bor (B), silikon (Si) ve kükürt (S) vb.
Oksitleyiciler: Kloratlar, kromatlar, nitratlar, oksitler ve perkloratlar vb.
Bağlayıcılar: (i) Doğal (balmumu, parafinamik balmumu, küfelik ve haşlanmış keten tohumu yağı vb.) (ii) insan yapımı (Bakalit reçine, polyester reçine, polivinil klorür (PVC), klorlu kauçuk, Thiokol kauçuk ve epoksi reçine vb.)

2.1.3.2 Ticari patlayıcılar

Sivil patlayıcılar ayrıca ticari veya patlayıcı patlayıcılar olarak bilinir ve genellikle madencilik, taş ocağı, inşaat ve tünel inşaatı için kullanılır. Yüksek güçlü patlayıcılar, birincil veya güçlendiriciler veya doğrudan detonatörlerle başlatıldığında patlayan kimyasal bileşimlerdir. Şok, sürtünme veya darbeye karşı nispeten duyarsızdırlar.

Sivil patlayıcılar izin verilen ve izin verilmeyen patlayıcılar olarak ikiye ayrılmıştır.

İzin verilen patlayıcılar

İzin verilen patlayıcılar, gaz veya toz dolu kömür madenlerinde kullanılmasına izin verilen bir patlayıcıdır. Bu patlayıcılar güçlü patlama yaratırlar, ancak nispeten düşük hacimli, kısa süreli ve düşük sıcaklıkta alev alır veya hemen hemen hiç alev almazlar bu sayede metan gazı veya kömür tozlarının tutuşmasını engellerler.

İzin verilen patlayıcıların bazı örnekleri:

NG bazlı patlayıcılar: Dinamit (NG, kieselguhr), jelatin (NC, NG, KNO_3);
ANFO patlayıcıları: AN ve akaryakıt;
Emülsiyon patlayıcıları: Nitratlar;
Bulamaç patlayıcılar: Son zamanlarda kullanılan ticari patlayıcılardır inorganik nitratlar, reçine, su, duyarlaştırıcı maddeler vb. karışımlarından oluşur.

İzin verilmeyen patlayıcılar

Patlamada flaş üreten ve kömür madenlerinde çalışanlar için tehlike oluşturan patlayıcılara izinsiz patlayıcı denir. Temel olarak bu patlayıcılar alüminyum tozu bazlı bileşimleri ve negatif oksijen dengesi olan diğer HEM' leri içerir.

2.1.4 Yeni Enerjik Materyallerin Tasarlanması

2.1.4.1 Sınıflandırma

Yüksek enerjili (ikincil patlayıcılar) moleküllerin tasarımı ve sınıflandırılası üç şekildedir; *karbon iskeletinin oksidasyonu, halka veya kafes gerilmesi, azotça zengin moleküller.*

İkincil patlayıcılar (veya yüksek güçlü patlayıcılar) oksitleyici ve yakıtını molekülün içinde bulunduran kovalent veya iyonik yapıda olabilen homojen maddelerdir. Örneğin, bu, üç nitro grubunun oksitleyiciye karşılık geldiği TNT için geçerlidir ve C - H iskeleti yakıt görevi görür. Bu tür moleküller, “karbon iskeletinin oksidasyonu” madde grubuna girer (Çizelge. 2.7).

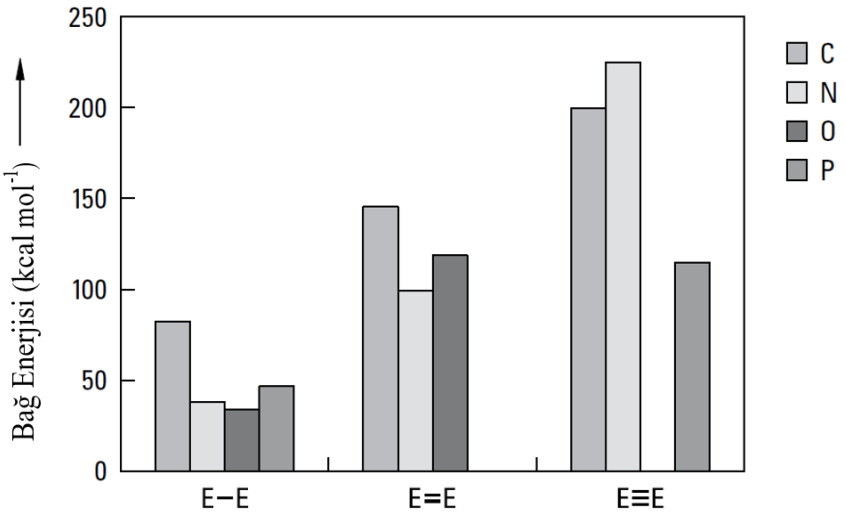
Çizelge 2.7 Enerjik bileşiklerin tasarımı için farklı yaklaşımlara genel bakış (Klapötke, 2017)

Tür	**Örnek**	**Yorumlar**	**Yapı**
Karbon iskeletinin yükseltgenmesi	TNT, PETN, RDX	Bileşikler endotermik, ekzotermik, kovalent veya iyonik olabilirler.	Şekil 2.4 Şekil 2.5 Şekil 2.6
Halka veya kafes gerginliği	CL-20, ONC	En endotermik, En kovalent	Şekil 2.17
Azotça zengin moleküller	TAGzT, Hy-At	Her zaman endotermik, Bileşikler kovalent veya iyonik olabilir	

TNT molekülünde, C atomlarını içeren tüm açıların yaklaşık 120° (C6 halka) veya 109° (CH_3 grubu) olduğu dolayısıyla bir sp_2 ve sp_3 hibritlenmiş atom için ideal açılara karşılık geldiği görülür. Gergin bir halka veya kafes yapısı göz önüne alırsa, örneğin CL-20'de, molekül enerjisi, halka veya kafes gerginliğinin bir sonucu olarak artar. Sonuç olarak, CO, CO_2, H_2O ve N_2'yi oluşturan patlayıcı bozunurken, gergin olmayan bir sistemdekinden daha fazla enerji salacaktır (Çizelge 2.7).

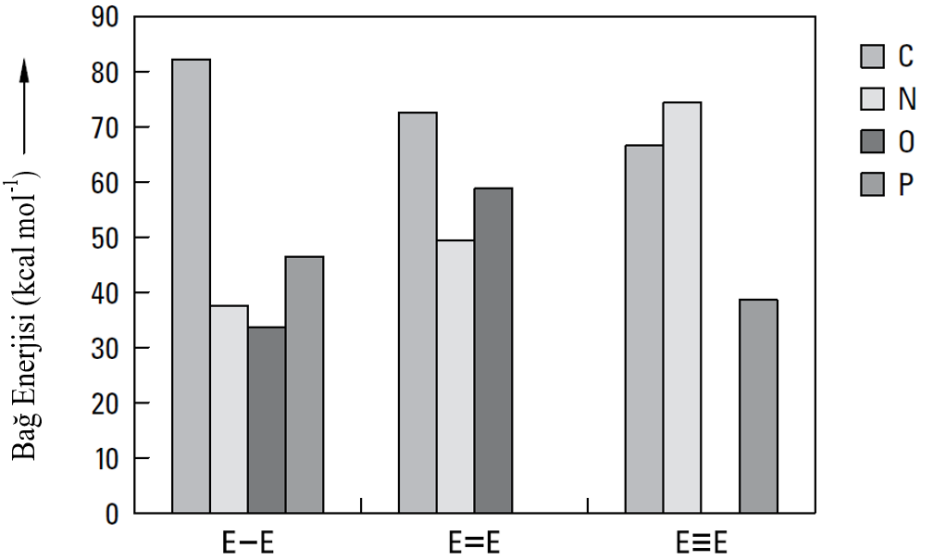
Prensip olarak, yukarıda belirtilen bileşik sınıflarının üyeleri (molekülün iskeletinin oksidasyonu ve halka ve kafes gerilmesi) ekzotermik veya endotermik bileşikler olabilir. Örneğin TNT için oluşum entalpisi $\Delta_f H^o$ = -295,5 kJ.kg^{-1} iken RDX için oluşum entalpisi $\Delta_f H^o$ = +299,7 kJ.kg^{-1}'dir.

Enerjik malzemelerin üçüncü sınıfı her zaman endotermiktir ve azot bakımından zengin moleküller olarak adlandırılır (Çizelge 2.7). Azot bakımından zengin moleküllerin, yüksek enerjili bileşikler olarak özellikle ilginç olmasının nedenleri, aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 2.26 C—C, N—N ve O—O tek, çift ve üçlü bağlar için yaklaşık bağ enerjileri (kcal.mol^{-1}) (Klapötke, 2017).

C—C, N—N ve O—O tek, çift ve üçlü bağlar için bağ enerjileri göz önünde bulundurulduğunda, bağ kuvvetinin tekli bağdan üçlü bağa doğru arttığı görülür (Şekil 2.26).



Şekil 2.27 2-elektron bağı başına ortalama element-element bağ enerjileri (kcal.mol^{-1}) (Klapötke, 2017).

Bununla birlikte önemli olan, bir element-element çift bağının tekli bağdan iki kat daha kararlı olup olmadığı ve üçlü bağın tekli bağdan üç kat daha kararlı olup olmadığı sorusudur. Bu ise, iki elektron bağı başına bağ enerjisinin ortalamasının alınması gerektiği anlamına gelir (Şekil 2.27). Bu durumda azot elementi incelendiğinde iki elektron bağı başına, bağ enerjisinin tekli bağdan üçlü bağa doğru arttığı görülür, bu yalnızca azot atomuna özgüdür.

Azot bakımından zengin ve polinitrojen bileşiklerinin N_2 verirken kuvvetli ekzotermik parçalanma göstermelerinin sebebi N≡N üçlü bağına ait şaşırtıcı derecede yüksek olan bağ enerjisidir. Ayrıca, azottan farklı olarak karbonun çift veya üçlü bağlardan daha çok tekli bağları yüksek enerjiye sahiptir. Bu termodinamik olarak, N≡N hiçbir zaman Nx'e oligomerize olmaz veya polimerleşmezken (x= 4, 6, 8) asetilen H — C≡C — H'nin ekzotermik bir reaksiyonla benzen oluşturmak için trimerize olduğu anlamına gelir.

N≡N üçlü bağının karbona kıyasla daha kararlı olmasının nedeni, N atomlarının küçük boyutta (daha iyi örtüşen) olması (kovalent yarıçap: N = 0,70 Å, C = 0,77 Å) ve ayrıca N_2'deki N'nin hibritleşmesinin, H—C≡C—H deki karbona kıyasla, N_2'deki N—N σ bağının asetilen içindeki C—C bağından çok daha yüksek bir p karakterine sahip olmasıdır. (N≡N için: σ-OE(N) %64s %36p, σ-(N—N) %34s %66p ve H—C≡C—H σ(C—C) %49s %51p, σ(C—H)C %45s %55p ve H %100s) (Klapötke 2011).

2.1.4.2 Oksijen dengesi

Bir patlayıcı ya da oksitleyici içindeki oksijen konsantrasyonu, bir patlayıcı olarak potansiyellerini tanımlamak için önemli bir parametre olan "**oksijen dengesi**" (OB veya Ω) olarak bilinen bir terimle temsil edilir. Oksijen dengesi, karbon ve metallerin (Mg, Al vb. gibi) yükseltgenmesinden (oksidasyonundan) sonra kalan oksijen miktarı olarak tanımlanabilir.

Yükseltgenme reaksiyonundan sonra ortamda aşırı oksijen kalması durumunda, patlayıcı "pozitif" bir OB'ye sahiptir. Diğer yandan oksijenin tamamen tüketilmesi ve fazla yakıt kalması durumunda ise patlayıcı "negatif" bir OB'ye sahiptir. Bununla birlikte, patlayıcı bir molekül, tüm karbonunu (C) karbon dioksite (CO_2), tüm hidrojeni suya (H_2O) ve tüm metalini metal oksite dönüştürmek için yeterli oksijen içeriyorsa, patlayıcı OB'si sıfırdır ancak bu patlayıcılar için nadir görülen bir durumdur.

Kapalı formülü $C_aH_bN_cO_d$ ve molekül kütlesi M olan bir patlayıcı madde için C → CO_2'ye ve H → H_2O'ya tamamen yükseltgenmesi için gereken oksijen yüzdesi deneysel olarak aşağıdaki ifadeyle hesaplanır:

$$\% \text{ OB} = \frac{(d-2a-b/2)}{M} \text{ x } 1600 \qquad \text{(Denklem 2.1)}$$

Patlayıcıda metal bulunuyorsa, OB'yi hesaplamak için yukarıdaki denklem biraz değiştirilir:

$$\% \text{ OB} = \frac{(d-2a-b/2-n)}{M} \text{ x } 1600 \qquad \text{(Denklem 2.2)}$$

Burada n= metal okside dönüştürülen metal atomu sayısıdır (Lothrop 1949 ve Martin 1958).

OB serbest bırakılan gaz türleri hakkında da bilgi verir. OB büyük ve negatifse, karbon dioksit oluşumu için oksijen yeterli olmaz ve sonuç olarak karbon monoksit gibi toksik gazlar salınır. Ticari patlayıcılar için bu çok önemlidir, çünkü toksik gazların minimum miktarda salınması istenmektedir. Bazı birincil, ikincil ve üçüncül patlayıcıların OB'si denklem 2.2 kullanılarak hesaplanan değerleri çizelge 2.8 'de verilmiştir.

Çizelge 2.8 Bazı birincil, ikincil ve üçüncül patlayıcıların oksijen dengeleri.

Patlayıcı	Formül	Oksijen Dengesi (%)
Birincil Patlayıcılar		
Diazodinitrofenol (DDNP/Dinol)	$C_6H_2(NO_2)_2$ O–N=N–	-61
Kurşun trinitroresorsinat monohidrat	$C_6H(NO_2)_3O_2Pb.H_2O$	-22
Civa(II)fulminat	$Hg(ONC)_2$	-11,20
Kurşun azid	$Pb(N_3)_2$	-
Bazik kurşun azid	$3Pb(N_3)_2.2PbO$	-02,85
İkincil Patlayıcılar		
Tetranitro-dibenzo-1,3a,4,4a-tetraazapentalen (TACOT)	$(C_6H_2)_2(NO_2)_4N_4$	-74,20
2,4,6-Trinitrotoluen (TNT)	$C_6H_2(NO_2)_3CH_3$	-74,00
2,2′,4,4′,6,6′-Hekzanitrostilben (HNS)	$(C_6H_2)_2$ $(CH)_2$ $(NO_2)_6$	-68,00
Trietilen glikol dinitrat (TEGDN)	$(CH_2)_6(ONO_2)_2O_2$	-66,70
1,3,5-Trinitrobenzen (TNB)	$C_6H_3(NO_2)_3$	-56,30
1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB)	$C_6(NH_2)_3(NO_2)_3$	-56,00
1,3-Diamino-2,4,6-trinitrobenzen (DATB)	$C_6H(NH_2)_2(NO_2)_3$	-55,80
2,4,6-Trinitrofenil metil nitramin (CE veya Tetril)	$C_6H_2(NO_2)_3NNO_2CH_3$	-47,39
2,4,6-Trinitrofenol (pikrik asit)	$C_6H_2(NO)_3OH$	-45,40
Dietilen glikol dinitrat (DEGDN)	$(CH_2)_4(ONO_2)_2O$	-41,00
Nitroguanidin veya Pikrit (NQ)	$HN=CNH_2NHNO_2$	-31,00
Siklotetrametilen tetranitramin (HMX)	$(CH_2)_4(NNO_2)_4$	-21,68
Siklotrimetilen trinitramin (RDX)	$(CH_2)_3(NNO_2)_3$	-21,60
Hekzanitrohekzaazaizowurtzitan (HNIW veya CL - 20)	$(CH)_6(NNO_2)_6$	-10,95
Pentaeritritol tetranitrat (PETN)	$C(CH_2)_4(ONO_2)_4$	-10,30
Etilen glikol dinitrat (EGDN) veya Nitroglikol	$(CH_2)_2(ONO_2)_2$	00,00
Gliserol trinitrat/Nitrogliserin (NG)	$C_3H_5(ONO_2)_3$	+03,50
Üçüncül Patlayıcılar		
Amonyum dinitramid (ADN)	$NH_4N(NO_2)_2$	+25,80
Hidrazinyum nitroformat (HNF)	$N_2H_5C(NO_2)_3$	+13,00
Amonyum nitrat (AN)	NH_4NO_3	+20,00
Amonyum perklorat (AP)	NH_4ClO_4	+34,04

2.2 Termal Analiz Yöntemleri Hakkında Kuramsal Bilgi

Termal analiz teknikleri, bir maddenin veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin (kütle, sıcaklık değişimi, entalpi vb.) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Genellikle, madde analiz sırasında kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur (Skoog 2016). Bir düzine termal analiz yöntemi olmasına rağmen bu tezde daha çok maddenin kimyasal özelliklerini incelemede kullanılan diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA) (veya termogravimetri), ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) metotları üzerinde durulmuştur.

Bir patlayıcının fiziksel özelliklerinin programlanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü termal analiz teknikleri çizelge 2.9'da verilmiştir:

Çizelge 2.9 Patlayıcının termal analizi için kullanılan çeşitli termoanalitik teknikler (Agrawal, 2010)

Yöntem	**Ölçülen Parametre**	**Kullanılan Aparat**
TG	Kütle değişimi	Terazi
DTA	Numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı	Termoçift
DSC	Numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını sıfıra indirmek için gereken ısı miktarı	Isı Akışlı Kalorimetri
STA	DTA, TGA, DSC (kal.) ve DTA/TGA türevleri	Eş Zamanlı Termal Analiz
Gelişmiş Gaz Analizleri	Termal analiz sırasında açığa çıkan gazın doğası ve bileşimi	Gaz Analizörü

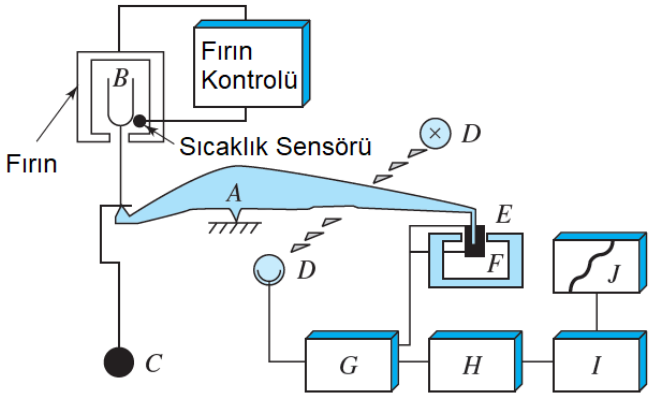
2.2.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde (TGA), numunenin kütlesindeki değişim, kontrollü bir atmosferde (zamanla doğrusal olarak) sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak sürekli olarak kaydedilir. Zamanın bir fonksiyonu olarak maddenin kütlesinin (veya kütle yüzdesinin) grafiğe geçirilmesiyle termogram veya termal bozunma eğrileri elde edilir (Skoog 2016).

Erime ve camsı geçiş gibi termal olaylar numunenin kütlesinde bir değişiklik yaratmaz, fakat bozunma, kristallenme, süblimleşme, indirgeme, desorpsiyon, absorpsiyon ve

buharlaşma gibi kütle değişimine sebep olan termal değişiklikler TG ile ölçülebilir (Hatakeyama ve Zhenhai 1998).

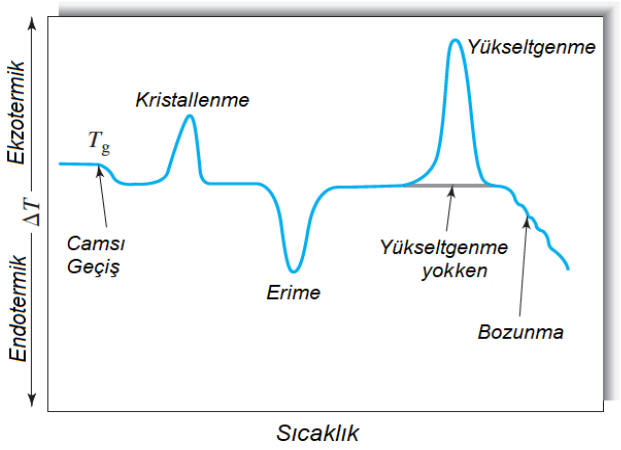
Termogravimetri cihazı hassas bir analitik terazi, fırın, inert gaz atmosferi sağlamak ve temizlik amaçlı gaz sistemi, kütle ve sıcaklık değişimini kaydeden bir bilgisayar sisteminden oluşmaktadır. A terazi kolu, B numune kabı ve tutucusu, C denge ağırlığı, D lamba ve fotodiyotlar, E manyetik bobin, F mıknatıs, G bilgisayar veri toplayıcı, H veri işleme ünitesi, I kontrol sistemi, J gösterge veya yazıcı (Şekil 2.28) (Skoog 2016).



Şekil 2.28 Termogravimetri cihazının şematik gösterimi (Skoog 2016)

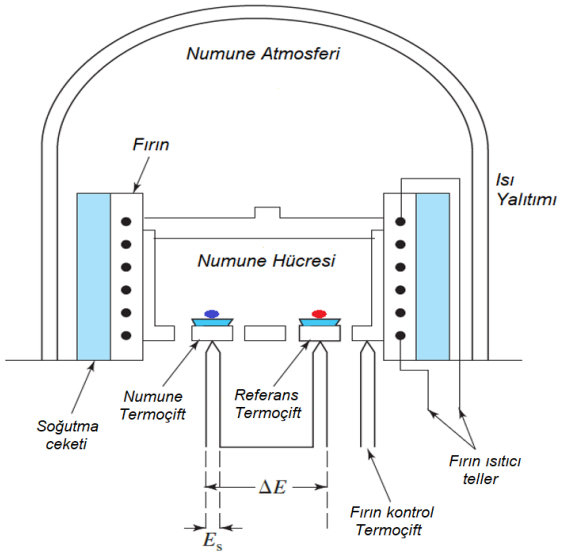
2.2.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA), kontrollü sıcaklık altında numune ve bir referans madde (inert) arasındaki sıcaklık farkının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü analiz yöntemidir. Numune ve referans maddeye sıcaklık programı uygulanırken numunenin sıcaklığı T_s zamanla doğrusal olarak artacak şekilde ısıtılır. Numune ve referans madde(T_r) arasındaki sıcaklık farkı ($\Delta T = T_s$-T_r) numune sıcaklığına karşı grafiğe alınır. Bu şekilde elde edilen diferansiyel termogram ile camsı geçiş, kristallenme, erime, yükseltgenme, bozunma gibi termal değişimler ölçülebilir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 Termal değişimleri gösteren bir diferansiyel termogram (Skoog 2016)

DTA'nın sistemi TG'den biraz farklıdır. DTA yine ısı kontrollü bir fırın içine yerleştirilmiş olan iki sabit veya hareketli küçük kefeden meydana gelir ancak bu kefelerin altında, kefelerin sıcaklığını ölçmeye yarayan termoçiftler vardır. Kefelerden bir tanesinin içine analit yerleştirilirken diğerinin içine çalışılan sıcaklık aralığında herhangi bir termik değişime uğramayan standart madde konulur. En çok kullanılan standart madde α-aluminadır (Şekil 2.30).

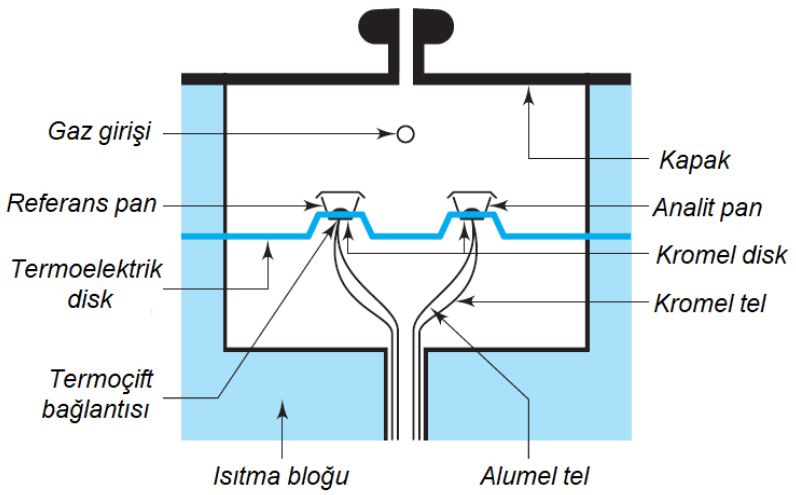


Şekil 2.30 Diferansiyel termal analiz cihazının şematik gösterimi (Skoog 2016)

2.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), hızı ve kolaylığı nedeniyle en sık kullanılan termal analiz yöntemidir. Diferansiyel taramalı kalorimetride sabit kefelerin altına termoçiftlerin yanı sıra birer tane elektrikli ısıtıcı direnç eklenmiştir. Bu dirençler iki termoçiftten gelen sinyallerin farkına bağlı olarak kefeleri ısıtırlar. Kefelerden bir tanesinin sıcaklığı diğerinden daha düşük olursa bilgisayardan senkronize olarak o kefenin altındaki elektrikli direnç devreye sokulur ve sıcaklık farkı kalmayana kadar ısıtılır. Devreden geçen akım ve gerilim belli olduğundan kefeye verilen ısı da hesaplanabilir (Şekil 2.31).

DSC cihazları iki farklı programa göre üretilirler; a) güç akışlı DSC'ler, b) ısı akışlı DSC'ler. Ancak her ikisinde de kefeleri ısıtan elektrikli dirençler vardır bu bakımdan aynı olsalar da kefelere verilen ısının hesaplanma yöntemi farklıdır.



Şekil 2.31 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri cihazının kısımları (Skoog 2016)

2.3 Kaynak Araştırması

Enerjik materyallerle ilgili çok sayıda kitap ve literatür bulunmaktadır, bu çalışmanın hazırlanmasına yardımcı olan çalışmaların özeti aşağıda verilmiştir.

Dalinger vd. (2015), heterosiklik halkanın azot atomda trinitrometil grubu taşıyan nitropirazoller maddelerden yola çıkarak yeni enerjik materyaller tasarlamışlardır. 1-asetonilpirazoller HNO_3/H_2SO_4 karışımıyla nitrolanmış yüksek enerjili 3,4-dinitro- ve 3,5-dinitro-1- (trinitrometil) pirazoller sentezlenmiştir. Bu bileşikler, NMR, tek kristal X-ışını kırınımı, IR spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Darbe duyarlılığı testleri ve termal kararlılık ölçümleri de yapılmıştır. Tüm nitropirazoller, orta derecede termal kararlılığa, pozitif oksijen dengesine, yüksek oluşum entalpilerine (RDX ve pentaeritritol tetranitrat arasında) sahip ve yüksek yoğunluk gibi istenilen fiziksel özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Dalinger vd. (2016) 3(5) numaralı karbonunda 1- veya 5-tetrazol sübstitüe eden pirazollere, nitro gruplarının regioselektif (yer seçimli) bağlanmasını incelemişlerdir. Elde edilmesi mümkün olan bütün izomerik C-mononitropirazoller sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin indirgenmesi ile 3(5)-amino-5(3)-tetrazolilpirazolleri elde edilmiştir; tetrazolilpirazollerin nitrolanmasıyla da 3(5)-nitramino-4-nitro-5(3)-tetrazolilpirazoller sentezlenmiştir. 1-(nitropirazol-3(5)il) tetrazollerin hidroksilamin-O-sülfonik asitle reaksiyonu ile ilgili N-amino türevleri sentezlenmiştir. Bu bileşikler, NMR, tek kristal X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir.

Sheremetev vd. (2018), 4,4′,5,5′-tetranitro-2*H*,2′*H*-3,3'-bipirazol'ün bromoaseton ile N-alkilasyonu ve ardından nitrolanmasıyla yeni bir oksijen bakımından zengin enerjik malzeme olan 4,4′,5,5′-tetranitro-2,2′-bis(trinitrometil)-2*H*,2′*H*-3,3'-bipirazol'ü elde etmişlerdir. Bu maddenin tek kristal X-ışını kırınımı ile yapısı aydınlatılmış ve oda sıcaklığında 2,021 $g.cm^3$'lük eşsiz bir yüksek kristal yoğunluğu ile bilinen en yoğun CHNO bileşiklerinin ilk üçüne girmiştir. Bu yüksek yoğunluklu malzeme pozitif oksijen

dengesine, kabul edilebilir duyarlılığa ve CL-20'ye benzer bir oluşum entalpisine sahiptir.

Lempert vd. (2018) CHNO, trinitrometil, nitro grubu, pirazol ve tetrazol halkaları bulunduran çeşitli bileşiklerin, katı sevk ediciler olarak etkinliklerini teorik olarak tahmin edip tasarlamışlardır. Pozisyon izomerisinin kompozit sevk edicilerin enerjileri ve özellikleri üzerinde etkisi olduğunu göstermişlerdir. Bu bileşenlerin metal içermeyen SCP bileşimlerinde kullanıldıklarında enerji ve çevresel endekslerde amonyum perklorat bazlı SCP formülasyonlarına göre daha üstün olduklarını belirtmişlerdir.

Kazakov vd. (2016) izomerik polinitropirazollerin yani 3,4 ve 3,5-dinitro-1-1-trinitrometil-1*H*-pirazollerin standart oluşum ve yanma entalpilerini oksijen atmosferinde yanma kalorimetresi ile ölçmüşlerdir. 3,4-dinitro izomerin oluşum entalpileri 3,5 izomer için karşılık gelen 19,7 kJ mol^{-1} değerini aştığını gözlemişlerdir.

Kazakov vd. (2018) izomerik nitropirazoliltetrazollerin standart oluşum ve yanma entalpilerini yanma kalorimetrisi ile ölçmüşler ve bunun sonucunda pozisyon izomerisinin termokimyasal özellikler üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermişlerdir. Bazı patlayıcı özellik gösteren grupların molekülün toplam enerjisine katkılarını belirlemişlerdir. Elde edilen bu veriler oluşum entalpisinin hesaplanmasında ve yeni enerjik bileşiklerin tasarlanmasında kullanılabilir.

Sheremetev vd. (2018) , $C(NO_2)_3$, $C(NO_2)_2F$ veya $C(NO_2)_2NF_2$ gibi oksijen bakımından zengin bileşikleri, bir nitropirazol birimi ve tetrazol halkasının birleşimi olarak yeni enerjik bileşiklerin tasarlanması için kullanmıştır. Yoğunluk, oksijen dengesi ve oluşum entalpisi, bu oksijen içeren birimlerin mevcudiyeti ile arttırılmış, sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları XRD ile aydınlatılmıştır.

Serushkin vd. (2017) düşük erime noktasına sahip oksijen bakımından zengin enerjik *N*-trinitrometil-3,4-dinitropirazol, *N*-trinitrometil-3,5-dinitropirazol, *N*-florodinitrometil-

3,5-dinitropirazol, *N*-[(difloroamino)dinitrometil]-3,5-dinitropirazol gibi düşük erime noktasına sahip enerjik bileşiklerinin yanma davranışı ve termal bozunmaları gibi fizikokimyasal özellikleri üzerinde çalışmışlardır. *N*-trinitrometil azollerin kararlılıklarının, benzer C-trinitrometil heterosikliklerin kararlılıklarından nispeten daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Trinitrometil grubundaki flor veya difloroamin gruplarının nitro grubu ile yer değiştirmesi C-NO_2 bağ uzunluğunu ve termal kararlılığını değiştirdiği görülmüştür. Bununla birlikte trinitro ve dinitrometil sübstitüe edilmiş bileşiklerin kararlığına etki eden doğrusal bir korelasyon yoktur. Nitropirazollerin yanma hızı değerleri 10 MPa'da 26,8 mm s^{-1} (*N*-trinitrometil-3,4-dinitropirazol için) ile 77,5 mm s^{-1} (*N*-[(difloroamino)dinitrometil]-3,5-dinitropirazol için) arasında değişmiştir.

Shreeve vd. (2017) amonyum-4-amino-3,5-dinitropirazolatın bromonitrometan ile reaksiyonunun ardından H_2O_2/H_2SO_4 karışımıyla yükseltgenmesi sonucu iyi bir verimle 3,4,5-trinitro-1(nitrometil)-1*H*-pirazol (TNNMP) sentezlemişlerdir. TNNMP'nin karakterizasyonu sonucunda, pozitif oksijen dengesine (+%18,3), iyi bir patlama performansına (D_v=8858 ms^{-1}; P=35,1 GPa) aynı zamanda yüksek termal kararlılığa (T_d=202 °C) ve kabul edilebilir duyarlılığa(IS=14 J, FS=120 N) sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu özellikler ve perkloratsız yüksek enerjili bir madde olması, TNNMP'yi amonyum perklorat için potansiyel bir ikame olarak göstermektedir.

Shreeve vd. (2011) 4-amino-3,5-dinitropirazolat anyonuna dayalı enerjik tuzları ve seçilen azotça zengin katyonları nötralleşme ve yer değiştirme reaksiyonları ile yüksek verimle sentezlemişlerdir. Elde edilen enerjik tuzların erime noktası, termal kararlılıkları (169-303°C), yoğunlukları (1,54- 1,84 g cm^3), darbe duyarlılıkları (> 60 J), oluşum ısıları, patlama basınçları (20,99 ila 32,55 GPa) ve hızları (7712 ila 8751 ms^{-1}) gibi temel özellikleri ölçülmüş veya hesaplanmıştır.

Shreeve vd. (2013) 4-kloro-3,5-dinitropirazolden, yüksek verimlerle 3,5-dinitropirazol türevleri hazırlamışlardır ve bu bileşikleri IR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR (bazı durumlarda ^{15}N NMR) spektroskopisi, element analizi ve DSC ile karakterize etmişlerdir. Yalnızca

iki bileşiğin yapısı tek kristal X ışını kırınımı ile doğrulanmıştır. Darbe duyarlılığı standart bir BAM yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve patlama özellikleri deneysel yoğunluklar ve hesaplanmış olan oluşum ısıları kullanılarak elde edilmiştir.

Shreeve vd. (2012) 4-nitramino-3,5-dinitropirazol seçilen katyonlarla yer değiştirme reaksiyonu sonucu 14 azotça zengin enerjik tuz sentezlemişlerdir. Bu tuzlar IR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Ek olarak, amonyum 3,4,5-triaminotriazolyum ve biguanidinyum tuzlarının yapıları, tek kristal X ışını kırınımı ile aydınlatılmıştır. Deneysel ve hesaplanmış değerlere dayanarak, 4-nitramino-3,5-dinitropirazolat tuzlarının, ayrışma sıcaklıkları (115 ila 229 °C), patlama basınçları (23,27 ila 37,42 GPa), hızları (7713 ila 9013 ms^{-1}) ve darbe duyarlılıkları (5-40 J) gibi özellikleri RDX ve TATB gibi patlayıcılara benzer olduğunu göstermiştir.

Shreeve vd. (2018) 1,1-diamino-2,2-dinitroeten (FOX-7)'i çıkış maddesi olarak kullanıp enerjik 3,5-bis(dinitrometil)-1,2,4-triazol (BDT) mono ve dianyon tuzlarını sentezlemişlerdir. Deney sonuçlarına göre yeni enerjik maddelerin yoğunlukları 1,66-1,93 $g.cm^{3}$, patlama hızları 8347-9086 ms^{-1} ve patlama basınçları 27,3-38,7 GPa arasında değişmektedir. Bu değerlerden bazılarının, 1,3,5-trinitroperhidro-1,3,5-triazin (RDX) gibi mevcut standart patlayıcılardan daha üstün olduğu görülmüştür.

Shreeve vd. (2016) çeşitli enerjik pirazol, triazol ve tetrazol tuzlarının 1- (2-bromoetil) -5-aminotetrazol ile bir faz transfer katalizörü varlığında tepkime, yeni asimetrik *N,N*-etilen-köprülü azol bazlı enerjik bileşiklerle sonuçlanmıştır. Tüm bileşikler, IR, NMR [^{1}H, $^{13}C\{^{1}H\}$, ^{15}N], elementel analizler ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile karakterize edilmiştir. Bazıları ayrıca tek kristal X ışını difraksiyon çalışmaları kullanılarak da karakterize edilmiştir. Darbe ve sürtünme hassasiyetleri ölçülmüş, oluşum ve patlama performansları hesaplanmıştır. Sonuçlar, farklı enerjik heterosikliklerin kombinasyonunun, istenilen enerjik bileşiklerin tasarımı için seçenekleri genişlettiğini göstermektedir.

Shreeve vd. (2017) 1,2,9,10-tetranitrodipirazol[1,5-d:5′,1′-f][1,2,3,4]-tetrazini, 4,4′,5,5′-tetranitro-2*H*,2′*H*-3,3′-bipirazolden N-aminasyon ve N-azo kenetlenme reaksiyonları ile sentezlemişlerdir. Tek kristal X ışını kırınım spektroskopisi ile yapısı doğrulanmıştır, oda sıcaklığında 1,995 g.cm^{-3} yoğunluğa sahiptir ve iyi bir patlama performansı sergiler. Ek oalrak 233°C'lik yüksek bozunma sıcaklığına sahiptir. Bu özellikleri ile yeni sentezlenen madde CL-20 ile karşılaştırılabilir derecede iyi patlayıcı özelliğe sahiptir.

Shreeve vd. (2016) çeşitli pirazol türevlerinin 2-haloetilaminlerle, ardından siyanojen azit ile tepkimesiyle etilen köprülü 5-aminotetrazol ve nitropirazole (yapıya birden fazla bağlanmıştır) sahip bileşiklerin eldesi ile sonuçlanmıştır. Tüm bileşikler, IR, NMR [^{1}H, ^{13}C{^{1}H}, ^{15}N], elementel analizler ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin bir kısmı tek kristalli X ışını difraksiyon çalışmaları ile de yapısal olarak karakterize edilmiştir. Tüm enerjik bileşikler için oluşum ve patlama performansları, sırasıyla Gaussian 03 ve EXPLO5 v6.01 paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmalar, enerjik bileşiklerin özelliklerinin, pirazol ve tetrazol halkaları üzerindeki enerjik grupların sayısı ve niteliğinin dikkatlice seçilmesiyle gerçekten iyi bir şekilde ayarlanabileceğini göstermiştir.

Shreeve vd. (2014) yeni bir *N,N'*-etilen köprülü bis(nitropirazol) sınıfı bileşik sentezleyip karakterize etmişlerdir. *N,N*'-etilen köprüsünün yüksek verimli oluşumu, dibromoetan ve amonyum ya da potasyum pirazolat kullanılarak gerçekleştirildi. Diaminobis (pirazol) ve diklorobis (pirazol)'in fonksiyonel grup dönüşümleri, dinitramino, diazido ve heksanitrobis (pirazol) gibi çeşitli türevlere yol açmıştır. Heksanitro ve diazido türevleri için tek kristalli X ışını kırınımı ile yapılar elde edilebilmiştir. Oluşum ve patlama performansları sırasıyla Gaussian 03 ve EXPLO5 v6.01 programları kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı gruplar bağlanmasıyla nedeniyle, elde edilen bileşiklerin etki ve sürtünme hassasiyetleri duyarsızlıktan duyarlılığa kadar değişmektedir. Bunlar arasında, hekzanitro türevi bileşik, yoğunluk= 1,84 g.cm^{-3}; bozunma sıcaklığı (Td) = 250 °C; patlama basıncı (P) = 34,1 GPa; patlama hızı (vD) = 8759 m.s^{-1}) etki duyarlılığı (IS) = 25 J; sürtünme duyarlılığı (FS) = 160 N gibi RDX ile karşılaştırılabilecek derecede umut verici özellikler göstermektedir.

Shreeve vd. (2016) çıkış maddesi 1-diamino-2,2-dinitroeten kullanılarak 3,5-bis (dinitrometil)-1,2,4-triazol monoanyon ve dianiyonu, kontrol edilebilir şekilde sentezlemişlerdir. Monohidrazinyum -3,5-bis(dinitrometil)-1,2,4- triazolat, monoamonyum ve diamonyum 3,5-bis(dinitrometil)-1,2,4-triazolat hidratın (8.H_2O) X-ışını ile yapısı doğrulanmıştır. İlginç şekilde hidrazinyum ve amonyum enerjik tuzları için sırasıyla 150 K'de 1,965 ve 1,957 g.cm^3 olarak hesaplanan yüksek kristal yoğunluklarına sahiptirler. Bu sonuçlar monohidrazinyum tuzunun (patlama hızı V_D = 9086 ms^{-1}; patlama basıncı P = 38,7 GPa) ve diamonyum tuzunun (V_D= 9271 ms^{-1}; P = 41,0 GPa) HMX ve RDX'e göre daha iyi patlama özellikleri sergilediğini göstermektedir.

Shreeve vd. (2015) 3-dinitrometil-1,2,4-triazolondan sonra hidroksilamonyum 3-dinitrometanit-1,2,4-triazolonu sentezlemişlerdir bu tuz öncü maddeye bakarak olağanüstü özellikler yani daha yüksek yoğunluk, üstün patlama performansı ve iyileştirilmiş termal, darbe ve sürtünme kararlılıkları, göstermiştir. Yeni enerjik tuzun katı hal yapı özellikleri yüksek yoğunluğa katkısı olan, π-istiflenme ve hidrojen-bağlarının etkileşimini gösteren X-ışını kırınımı ile incelenmiştir. Deneysel sonuçlara ve teorik analizlere göre, yeni tasarlanmış enerjik tuz yüksek patlama ve kararlılık göstermektedir.

Shreeve vd. (2016) 6-nitropirazolo[3,4-*d*][1,2,3]triazol-3(4*H*)-olat anyonuna dayanan enerjik tuzlar, *N*-metil ya da *N, N'*-etilen sübstitüe 4-kloro-3,5-dinitro pirazol ve hidrazin hidratın halkalaşma reaksiyonu yoluyla sentezlenmiştir. Tüm enerjik tuzlar, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), IR, çok çekirdekli NMR spektroskopisi ve elementel analizler ile karakterize edilmiştir. Yoğunluk, patlama hızı ve patlama basıncı gibi özellikler, bu azot bakımından zengin heterosiklikler için yeni enerjik malzemeler olarak değerlendirilmesine izin vermiştir.

Shreeve vd. (2014) nitroguanidil sübstitüe edilmiş, 1,3,5-triazin ve 1,2,4,5-tetrazinden türetilmiş yeni azot bakımından zengin malzemeler, 1,2,4,5-tetrazin, *N*-nitroso-*N'*-alkilguanidinler ve 1,3,5-triazin veya 1,2,4,5-tetrazinin hidrazin türevleri arasındaki

reaksiyonlarla sentezlemiştir. Bu bileşikler çok çekirdekli NMR, IR spektroskopileri, elementel analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak karakterize edilmiştir. Tüm bileşikler için oluşum ısıları, Gaussian 03 ile hesaplanmıştır. Bileşiklerin bazılarının RDX'dekine benzer enerjik bir performans sergiledikleri görülmüştür.

Shreeve vd. (2018) çeşitli nitrolama koşulları sağlanarak C-NO_2 / N-NO_2 gruplarına sahip 3,3'-bipirazol bazlı enerjik bileşikler sentezlemişlerdir. Bipirazolün bu nitro türevleri, istenen termal kararlılığı ve hassasiyeti korurken karşılık gelen benzer yapıda nitropirazollere kıyasla önemli ölçüde daha yoğun ve enerjiktir. Enerjik nitro gruplarının sayısına ve doğasına bağlı olarak (C-NO_2 / N-NO_2), yeşil birincil patlayıcılar, yüksek performanslı ikincil patlayıcılar ve ısıya dayanıklı patlayıcılar gibi farklı enerjik malzeme sınıfları elde etmişlerdir. Tüm bileşikler, IR, NMR [^{1}H, $^{13}C\{^{1}H\}$,^{15}N], elementel analiz, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve içlerinden dört yapı tek kristalli X ışını difraksiyon çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Oluşum ve patlama performansları sırasıyla Gaussian 03 ve EXPLO5 v6.01 programları kullanılarak hesaplanmıştır.

Shreeve vd. (2017) bir triazol halkası, nitramino ve dinitrometil gruplarından oluşan 3-dinitrometil-5-nitramino-1,2,4-triazolü tasarlayıp ve sentezlemişlerdir. Ardından azot bakımından zengin katyonlarla reaksiyona sokarak çeşitli tuzlar elde etmişlerdir. Teorik ve deneysel çalışmalar, bu tuzlardan biri olan hidroksilamonyum tuzunun oldukça yoğun olduğunu ve RDX'den üstün termal kararlılık ve hassasiyetle birlikte mükemmel patlama performansına sahip olduğunu göstermektedir.

Shreeve vd. (2017) gem-trinitrometil grupları ile 1,3,4-oksadiazol halkasının reaksiyonu sonucunda farklı bileşikler sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerden biri olan 2,5-Bis(trinitrometil)-1,3,4-oksadiazol 150 K'de 2,007 $g.cm^{-3}$,(293 K'de 1,941 $g.cm^{-3}$) olan yüksek kristal yoğunluğuna ve pozitif oksijen dengesine (%39,12) sahip olduğu görülmüştür. Bis(trinitrometil)-1,3,4-oksadiazolun dihidroksilamonyum(a) ve dihidrazinyum (b) tuzlarının patlama özellikleri (a, V_D = 9266 ms^{-1}, P = 38,9 GPa; b, V_D

= 8900 ms^{-1}, P = 36,3 GPa), darbe hassasiyetleri (a=20 J, b=19 J) RDX ve HMX'ten üstün sayılabilir. Bu özellikler, gem-polinitrometil grubunun ileri enerjik malzemelerin tasarımında uygulanabileceğini göstermiştir.

Shreeve vd. (2018) etilen ve/veya propilen içeren iki polinitroazolun köprü oluşturmasıyla trisiklik enerjik moleküllerin basit bir sentezini geliştirmişlerdir. Dikkat çekici bir şekilde, bu tür halka kapanma reaksiyonları daha yüksek termal kararlılığa yol açtığı görülmüştür. Ek olarak, 4,4,5,5'-tetranitro-2*H*, 2'*H*-3,3'-bipirazol ve 5,5'-dinitro-2*H*, 2'*H*-3,3'-bi-1,2,4-triazol, N,NO-alkilen köprüsünün olduğu veya olmadığı durumlarda yapısal ve elektrostatik potansiyeller (ESP) üzerinde etkisi teorik olarak belirlenmiştir. Sentezlenen maddelerin yüksek termal kararlılıkları ve iyi patlama özellikleri, trinitrotoluen(TNT) ile karşılaştırılabilir.

Klapötke vd. (2016) 3-(Pikrillamino)-1,2,4-triazol (PATO) ve 3-amino-5-(pikrilamino)-1,2,4-triazol (APATO) sentezleyip ve analiz etmişlerdir. Bileşiklerin sentezi sırasında iki ilginç yan ürün izole etmişlerdir. PATO ve APATO'nun amonyak, hidrazin, trietilamin ve triaminoguanidin gibi farklı azot bakımından zengin bileşiklerle reaksiyonları, hem triazol bileşiklerinin deprotonasyonuna hem de bunlara karşılık gelen tuzların oluşumuna yol açmıştır (katyon / anyon oranı = 1:1). Bileşikler, ikincil patlayıcıların karakteristik özelliklerine sahip saf ürünler olarak, oda sıcaklığında H_2O veya EtOH içerisinde elde edilmiştir. Bileşikler multinükleer NMR, IR, Raman spektroskopisi ve ayrıca kütle spektrometrisi ile karakterize edilmiştir. İki bileşiğin yapıları, tek kristalli X ışını kırınımı ile belirlenmiştir. Bileşiklerin termal kararlılıkları, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) duyarlılıkları ise BAM drophammer ve sürtünme testleri ile belirlenmiştir. Oluşum ısıları, CBS-4M'den atomizasyon yöntemiyle, entalpiler ve yoğunluklar X ışını kırınımı veya piknometri ile patlama basıncı, patlama hızı, patlama enerjisi ve patlama sıcaklığı gibi çeşitli patlama parametreleri ise EXPLO5 ile hesaplanmıştır.

Klapötke vd. (2015) yüksek derecede enerjik 1,5-di(nitramino) tetrazol ve tuzlarını sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşikler düşük sıcaklıkta X ışını kırınımı, IR ve Raman

spektroskopisi, multinükleer NMR spektroskopisi, element analizi ve DSC ile karakterize edilmiştir. EXPLO5 paket programı ile oluşum ısıları hesaplanmış ve X-ışını yoğunlukları 1,5-dinitraminotetrazolatların yüksek enerjik malzemeler olduklarını desteklemiştir. Darbe, sürtünme ve elektrostatik boşalmaya karşı duyarlılıkları da araştırılmıştır.

Klapötke ve Dippold (2013) 3,3′-dinitro-5,5′-bis-1,2,4-triazol-1,1′-diol ve azot bakımından zengin tuzların spektroskopik karakterizasyonunun sentez ve tam yapısal raporlarını sunmuşlardır. X ışını kristalografik ölçümlerle birlikte yapısal özellikler ve güçlü moleküller arası etkileşimler hakkında bilgi vermişlerdir. Standart oluşum entalpileri, tüm bileşikler için hesaplanmıştır; tüm bileşikler için son derece pozitif oluşum ısıları ortaya konmuştur. Tüm bileşiklerin enerjik özellikleri (patlama hızı, basınç vb.), EXPLO5.05 paket programı kullanılarak hesaplanmış iyonik türevler, N-oksit içermeyen ilgili bileşiklere kıyasla daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Bütün maddeler hassasiyetler (darbe, sürtünme, elektrostatik) ve termal kararlılık açısından karakterize edilmiş ve iyonik türevlerin, termal olarak kararlı, aşırı derecede güçlü, kullanımı ve hazırlanması güvenli olan ancak duyarsız bileşikler olduğu bulunmuştur.

Klapötke vd. (2013) amino, nitro, nitrimino ve azido gibi farklı enerjik yapıların yanı sıra asimetrik olarak da, üç bis-1,2,4-triazol sentezlemişlerdir. Ayrıca bu enerjik grupların yapısal ve enerjik özellikler üzerindeki etkilerini anlamak için sentezlenen bileşikler IR, Raman ve multinükleer NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Tek kristal X-ışını ile kristalografik ölçümler yapılarak yapı içi ve moleküller arası etkileşimlerinin yanı sıra yapısal özelliklerine de ilişkin bilgiler verilmiştir. Standart oluşum entalpileri hesaplanmıştır; tüm bileşikler için son derece pozitif oluşum ısıları ortaya konmuştur. Patlama parametreleri ise EXPLO5 paket programı kullanılarak hesaplanmış ayrıca sonuçlar ikincil patlayıcı RDX ve yakın zamanda yayınlanmış simetrik bistriazoller ile karşılaştırılmıştır Beklendiği gibi, mekanik uyarıcılara ve ayrışma sıcaklığına karşı ölçülen duyarlılıkların kuvvetle triazol halkasının enerjik kısmına bağlı olduğu görülmüştür. Tüm bileşikler, duyarlılık (darbe, sürtünme,

elektrostatik) ve termal kararlılık açısından karakterize edilmiş; iyonik türevlerin, termal olarak kararlı ve duyarsız bileşikler olduğu bulunmuştur.

Klapötke vd. (2015) yeni azot bakımından zengin bileşik olan 5-(5-amino-2*H*- 1,2,3-triazol-4-il)-l*H*-tetrazolü ticari olarak temin edilebilen kimyasallardan sentezlemişlerdir. Azido ve nitro gruplarının yanı sıra bir diazen köprüsüne sahip olan enerjik türevler de hazırlamışlardır. Enerjik bileşikler, IR, Raman, multinükleer (^{1}H, ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N) NMR spektroskopisi, kütle spektrometrisi ve diferansiyel termal analiz dahil olmak üzere kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Duyarlılıklar (darbe, sürtünme, elektrostatik boşalma) BAM standartlarına göre belirlenmiştir. Oluşum entalpileri, CBS-4M basic set ile hesaplandığında ortaya yüksek endotermik değerler çıkmıştır. Ayrıca EXPLO5 (6.02) paket programı kullanılarak patlama parametreleri hesaplanmıştır.

Klapötke vd. (2016) 4,4',5,5'-tetraamino-3,3'-bi-1,2,4-triazolün seçici nitrolanması ile 5,5'-diamino-4,4'-dinitramino-3,3'-bi-1,2,4-triazol sentezlenmişlerdir. Sübstitüe edilmiş amino ve nitramino gruplarının etkileşimi bitriazolün enerjik özelliklerini arttırır bu özelliklerin incelenmesi amacıyla çeşitli azot bakımından zengin bileşikler sentezlenmiştir. Yeni bileşikler spektroskopi (^{1}H, ^{13}C NMR, IR, Raman), elementel analiz, kütle spektroskopisi, diferansiyel termal analiz (DTA) ve X-ışını kırınımı analizi ile karakterize edilmiş, darbe (IS) ve sürtünme (FS) duyarlılıkları belirlenmiştir. X-ışını analizleri bileşiklerin kararlılıkları hakkında fikir vermiştir. Standart oluşum entalpileri, CBS-4M basic set ile enerjik performansları ise EXPLO5 V6.02 paket programı ile tüm bileşikler için hesaplanmıştır.

Klapötke vd. (2013) ticari olarak temin edilebilen kimyasallardan hem iyi verimde hem de yüksek saflıkta 5-azido-3-nitro-1*H*-1,2,4-triazolü sentezlemişlerdir. Ayrıca, sodyum, potasyum, sezyum, gümüş, kurşun, amonyum, guanidinyum ve aminoguanidinyum içeren metal ve azot bakımından zengin tuzlar basit baz reaksiyonları ile hazırlanmıştır. Tüm bileşikler, IR, Raman, çok çekirdekli (^{1}H, ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N) NMR spektroskopisi, kütle spektrometrisi ve DSC ile karakterize edilmiştir. Sadece kurşun metali içeren bileşiğin yapısı X-ışığı kırınımı ile aydınlatılmıştır. Çeşitli dış uyarıcılara karşı

bileşiklerin duyarlılıkları (darbe, sürtünme, elektrostatik boşalma) BAM standartlarına göre belirlenmiştir.

Klapötke vd. (2018) iki farklı izomerik dinitropirazol N-oksit sentezlemiş ve bu iki bileşiğin fizikokimyasal özelliklerini karşılaştırmışlardır. 3,4-Dinitropirazol-1*N*-oksit ve 3,5-dinitropirazol-1*N*-oksit kullanılarak performans ve duyarlılıklarını arttırmak için dört farklı azot bakımından zengin tuz sentezlemişlerdir. Ayrıca, iki metilen köprülü izomerik dinitropirazoller, diiyodometan kullanılarak sentezlendi. Elde edilen bileşikler tek kristalli X ışını kırınımı, IR spektroskopisi, multinükleer NMR spektroskopisi, kütle spektrometrisi, element analizi ve DSC kullanılarak karakterize edilmiştir. Köprülü bileşikler yüksek termal kararlılık gösterirler (T_{dec}: 319 °C ve 330 °C), iyonik bileşikler ise daha düşük değerler göstermiştir (T_{dec}: 131 °C – 266 °C). Ayrıca darbe, sürtünme ve elektrostatik boşalmaya karşı duyarlılık değerleri standart yöntemlere göre belirlenmiştir. Duyarlılık değerleri darbe için 5-40 J, sürtünme için 216-360 N arasındadır.

Kettner ve Klapötke (2015) çalışmasında iki yeni enerjik polinitrometil tetrazol türevinin 2-(2-nitro-2-azapropil)-5-(trinitrometil)-2*H*-tetrazol ve flor içeren 2-(2-nitro-2-azapropil)-5-(florodinitrometil)-2*H*-tetrazol sentezi, karakterizasyonu ile birlikte kimyasal ve deneysel çalışmalarının sonuçlarını detaylandırmışlardır. Yeni bileşiklerin kristal yapıları ve enerjik davranışları, başlangıç maddelerine karşılık gelen 5-(polinitrometil)-2*H*-tetrazollerin amonyum tuzları ile karşılaştırılmıştır.

Dippold ve Klapötke (2012) amino, nitro, nitrimino, azido ve dinitrometilen grupları sübstitüe edilmiş beş bis-1,2,4-triazolün sentezi ile birlikte yapısal ve spektroskopik karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmadaki temel amaç kullanılan enerjik grupların yapısal ve enerjik özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Tüm bileşiklerin IR, Raman ve multinükleer NMR spektroskopisini ile karakterize edilmiştir. Ek olarak, X-ışını kristalografik ölçümleri yapılmış moleküller arası etkileşimlerin yanı sıra yapısal özelliklere de ilişkin bir bilgi sağlanmıştır. Standart oluşum entalpileri, CBS-4M basic set ile patlama parametreleri ise EXPLO5.05 programı kullanılarak tüm

bileşikler için hesaplanmıştır. Ek olarak, elektrostatik boşalma, darbe ve sürtünme duyarlılıkları tespit edilmiştir.

Stierstorfer vd. (2018) kurşun bazlı birincil patlayıcıların yerine yeşil çevre dostu patlayılar sentezlemeyi amaç edinerek kurşun yerine potasyum kullanmış ve potasyum 1-(*N*-nitramino)-5-tetrazolat (1-KNAT) ile potasyum 2-(*N*-nitramino)-5-tetrazolatı (2-KNAT) sentezleyip karakterize etmişlerdir. Her iki izomer de üstün enerji performansı, başlatma yeteneği gösterir ve X ışını kırınımı, IR, multinükleer NMR spektroskopisi, element analizi ve DTA ile kapsamlı bir şekilde analiz edilmiştir. Darbe, sürtünme ve elektrostatik boşalmaya karşı duyarlılık belirlemeleri son derece güçlü ama aynı zamanda hassas karakterini ortaya koymuştur.

Klapötke vd. (2013) 5-(5-azido-1H-1,2,4-triazol-3-il)tetrazol-1-ol (AzTTO) 'nun gümüş, bakır(I), potasyum, sezyum, bakır(II), amonyum, hidrazinyum, guanidinyum ve aminoguanidinyum gibi çeşitli yapılarla metal ve azot bakımından zengin tuzları sentezlemiş, IR ve multinükleer (^{1}H,^{13}C,^{14}N) NMR, kütle spektrometrisi ve diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC) ile ayrıntılı bir şekilde karakterize etmişlerdir. Ek olarak, sentezlenen 4 bileşiğin yapıları, tek kristal X ışını kırınımı ile belirlenmiştir. Darbeye, sürtünmeye ve elektrostatik boşalmaya karşı duyarlılıklar, BAM (Alman Federal Malzeme Araştırma ve Test Enstitüsü) standartlarına göre belirlenmiş, böylece metal tuzlarının çoğunun yüksek oranda duyarlı olduğu ve azot bakımından zengin tuzların çoğunlukla duyarsız olduğu ortaya çıkmıştır.

Klapötke vd. (2016) (2,4,6-Trinitrofenil)guanidin sentezlemiş, termal ve enerjik özelliklerini incelemişlerdir. (2,4,6-trinitrofenil) guanidinin, nitrik, pikrik, perklorik ve hidroklorik asit gibi farklı asitlerle reaksiyonu, (2,4,6-trinitrofenil) guanidinin protonasyonu ve karşılık gelen tuzların oluşumuyla sonuçlanmıştır. (katyon: anyon oranı 1:1). Bileşikler multinükleer NMR, IR, Raman spektroskopisi ve ayrıca kütle spektrometrisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Tek kristal X-ışınım çalışmaları yapılmış ve düşük sıcaklıklarda dört farklı tuzun yapıları belirlenmiştir. Termal kararlılıklar, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) kullanılarak ölçülmüştür.

Duyarlılıklar BAM ve sürtünme testleri kullanılarak belirlenmiştir. Oluşum ısıları, CBS-4M basic set ile atomizasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Bu değerlerin yanı sıra X-ışını veya piknometrik yoğunluklar kullanarak, patlama basıncı, hız, enerji ve sıcaklık gibi çeşitli patlama parametreleri, EXPLO5 programı kullanılarak hesaplanmıştır.

Krumm vd. (2018) iki N-sübstitüe trinitroalkil azol, bir triazol ve bir tetrazolü halkalaşma reaksiyonları ile izole edilip sentezlemişlerdir. N-trinitropropil sübstitüe edilmiş tetrazol ise, ortoformat ve azit içeren trinitropropilamonyum klorürden standart bir halkalaşma reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Her iki malzeme de tamamen karakterize edilmiş ve yapıları, X-ışını kırınımı ile doğrulanmıştır.

Klapötke vd. (2016) 5-(5-amino-1,2,3-triazol-4-il)tetrazole amino grubu bir azido grubu, bir nitro grubu veya bir diazen köprüsü sübstitüe edilmiş bileşiklerin ve bunların metal tuzlarının enerjik özelliklerini incelemişlerdir. Azot bakımından zengin tuzların termal ve mekanik hassasiyetleri belirlenmiş, patlama performansları hesaplanmıştır. 5-(5-azido-1,2,3-triazol-4-il) tetrazolün metal tuzları birincil patlayıcı olarak kullanılmak için incelenmiştir.

Klapötke vd. (2013) buzlu asetik asit içerisinde 5-amino-l*H*-tetrazol, sodyum azid ve trietil ortoformatın halkalaşması ile 5-(tetrazol-1-il)-2*H*-tetrazolü (veya 1,5'-bistetrazol) sentezlemişlerdir. 1,2-metil-5-(tetrazol-1-il)tetrazol de, çıkış maddesi olarak 5-amino-2-metil-tetrazol kullanılarak yine bu yöntemle elde edilebilir. Hidroksilamonyum, triaminoguanidinyum, bakır(I) ve gümüş gibi azot bakımından zengin ve metal (alkali ve geçiş metali) katyonlar ile 1,5'-bistrazolün seçilmiş tuzları ayrıca 1,5'-bistetrazol ve 2-metil-5-(tetrazol-1-il)tetrazolün bakır(II) kompleksleri hazırlanmıştır. IR, Raman, multinükleer NMR spektroskopisi, kütle spektrometresi, DSC ve tek kristal X ışını kırınımı ile bileşikler karakterize edilmiştir. Fiziksel uyarıcılara karşı duyarlılıkları (darbe, sürtünme, elektrostatik) Bundesamt für Materialforschung (BAM) standart yöntemlerine göre belirlenmiştir. Enerjik performans (patlama hızı, basınç vb.) parametreleri EXPLO5 programı ile oluşum ısıları ise CBS-4M basic set ile hesaplanmıştır.

Klapötke vd. (2017) yüksek azot ve oksijen içeriği nedeniyle güçlü bir enerjik bileşik olan 3-trinitrometil-5-nitramino-1*H*-1,2,4-triazolü sentezlemişlerdir. Performans ve duyarlılık değerlerini istenilen değerlere getirmek için azot bakımından zengin tuzlar hazırlanmıştır. Yeni enerjik maddeler, IR, Raman, NMR spektroskopileri ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. 3-trinitrometil-5-nitramino-1*H*-1,2,4-triazolün yapısı, X-ışını kırınımı ile belirlenmiştir. Duyarlılıklar BAM standartlarına ve EXPLO5 6.03 tarafından hesaplanan enerjik performanslarına göre hesaplanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar, Ekipmanlar ve Programlar

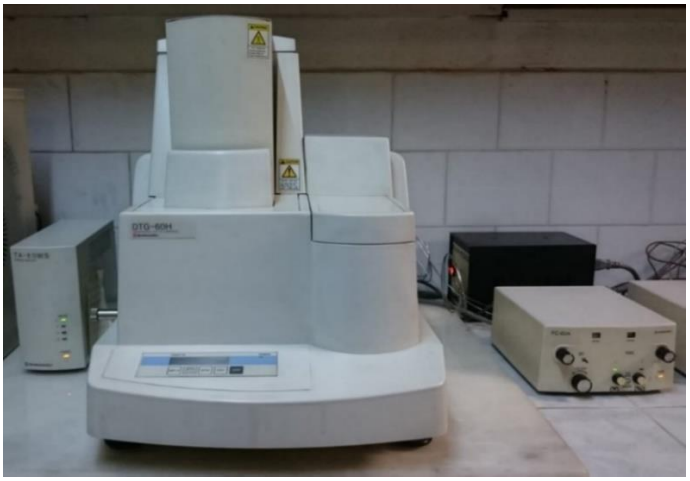
Sentezlenen yeni enerjik materyallerin karakterizasyonları için enstrümental analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır, kullanılan cihazlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Spektrumların alınmasında 3 yansımalı ATR başlıklı Shimadzu-Infinity FTIR spektrometresi kullanılmıştır ve spektrumlar 4 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir (Şekil 3.1). FTIR cihazından elde edilen sinyaller (frekanslar), bağ titreşimlerinden yararlanılarak sentezlenen yeni enerjik materyallerin fonksiyonel grupları hakkında bilgi edinmeyi mümkün kılmıştır.



Şekil 3.1 Kullanılan Shimadzu FTIR cihazının fotoğrafı

TG-DTA analizleri için Shimadzu DTG-60H kullanılmıştır (şekil 3.2) ve termogravimetrik analizler 2,00-5,00 mg numune ile pilatin pan kullanarak azot atmosferinde, 75 mL/dak. gaz akış hızında, oda sıcaklığından 650 ºC'ye kadar çıkılarak değişen (1,5,10,15,20 ºC/dak) ısıtma hızlarında yapılmıştır.



Şekil 3.2 Kullanılan Shimadzu DTG-60H cihazının fotoğrafı

Enerjik materyallerin patlama enerjilerini ve bozunma reaksiyon entalpilerini ölçmek için Shimadzu-DSC-60 cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.3). DSC analizleri 2,00-5,00 mg madde ile aluminyum pan kullanılarak azot atmosferinde, 75 mL/dak. gaz akış hızında, oda sıcaklığından 400 ºC'ye kadar çıkılarak 10 ºC/dak ısıtma hızında her bir ölçüm üçer kez tekrarlanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.3 Kullanılan Shimadzu DSC-60 cihazının fotoğrafı

Sentezlenen enerjik materyallerin MS analizleri ise Direkt Inlet ekipmanlı (DI) Shimadzu GC-MS QP2010 Plus gaz kromatografi-kütle spektrometresine numunenin direk kolona verilmesi ile yapılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Kullanılan Shimadzu GC-MS QP2010 Plus cihazının fotoğrafı

XRD analizleri ω / 2θ tarama modunda çalışan MoK_α radyasyonu (λ = 0,71073 Å) kullanan bir Sapphire CCD dedektörü ile Oxford Diffraction Xcalibur^{TM} Tek kristal X-ışını kırınımı ile yapılmıştır. Birim hücre boyutları 2,98≤θ≤27,788 aralığında 25 otomatik merkezli yansıma açısal ayarları kullanılarak belirlendi ve düzeltilmiştir. Deneysel absorpsiyon düzeltmeleri, yarı deneysel yöntemle CrysAlis CCD yazılımıyla yapılmıştır (Oxford Diffraction 2002). SHELXL97 yazılımı kullanılarak veri indirgemeleri gerçekleştirilmiş ve hücre geliştirme sonuçlarından modeller elde edilmiştir (Sheldrick 1997). Komplekslerin yapıları, SHELXS97 yazılımı kullanılarak uygulanan WinGX paketi ile direkt yöntemlerle çözülmüştür (Farrugia 1999).

^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları d_6-DMSO çözücüsü kullanılarak Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde bulunan Varian Mercury 400MHz'lik NMR ile TMS standartına göre alınmıştır. C, H, N elementel analizler Eurovector 3018 CHNS analizörü kullanılarak yapılmıştır.

Antibakteriyel aktivite için sentezlenen 3 enerjik materyal, G (-) (Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Salmonella enteritidis) ve G (+) (Enterococcus faecalis, Bacillus subtilis), Staphilococcus aureus, Bacillus licheniformis) bakteri türlerine karşı

test edilmiştir. Bakteriyel türler Hinton Müeller Agar'a (HMA) ekilmiştir ve 24 saat kültürden süspansiyonlar (106 cfu / mL) hazırlanmıştır. 3 enerjik materyal de, DMSO içerisinde hazırlanmış ve MIC (Minimum İnhibitör Konsantrasyon) tayini için agar dilüsyon testleri yapılmıştır. Agar plakalarına 10 µL bakteriyel süspansiyonlar damlatılmış ve 24 saat sonra sonuçlar kaydedilmiştir.

Entalpiler (H) ve serbest enerjiler (G), Gaussian G09 W (revizyon D.01) yazılım paketinde belirtilen CBS-4M metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2 Çalışmada Kullanılan Yöntemler

3.2.1 Kinetik hesaplamalar

Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen TG yöntemi ile sentezlenen maddelerin termal bozunmaları incelenmiştir. Elde edilen verilerden yola çıkılarak nonizotermal yöntemler olan Ozawa-Flynn-Wall (OFW) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ile isoconvertional noktalardaki sıcaklıklar dikkate alınarak termal bozunmanın aktivasyon enerjisi (Ea) ve Arrhenius preexponantial factor (A) değerleri hesaplanmıştır. Aşağıda KAS (1), FOW (2) ve CR (3) denklemleri verilmiştir:

$$ln\frac{\beta}{T^2} = ln\frac{A\,E_a}{R\,g(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \qquad (1)$$

$$ln\beta = ln\frac{0.0048\,A\,E_a}{R\,g(\alpha)} - 1.0516\frac{E_a}{RT} \qquad (2)$$

$$ln\frac{g(\alpha)}{T^2} = ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \qquad (3)$$

$\frac{2RT}{E_\alpha} \leq$ 0,1 olduğu için genellikle 3.denklem yeniden düzenlenir:

$$ln\frac{g(\alpha)}{T^2} = ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Burada, β: ısıtma hızı (°C dak^{-1}), R: evrensel gaz sabiti, A: Arrhenius pre-exponansiyel faktör, T: sıcaklık (K), g(α): ayrışma reaksiyonunun tamamlanma oranıdır.

1/T'ye karşı lnβ, ln$\frac{\beta}{T^2}$ ve ln$\frac{g(\alpha)}{T^2}$ 'nin grafikleri çizilirse, Ea ve A değerleri eğim ve bu alanların kesişimi kullanılarak kolayca hesaplanabilir. Ayrıca, Ea ve A değerleri kullanılarak, entropi, entalpi ve Gibbs gibi diğer termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Termal reaksiyondaki entropi değişimi pre-exponansiyel kullanılarak yaklaşım yapılmıştır (Abdel-Kader 2016):

$$\Delta S = 2.303\left(log\frac{Ah}{kT}\right)R \quad (5)$$

Entalpi değişimi termodinamiğin birinci yasasına göre aktivasyon enerjisinden hesaplanır:

$$\Delta H = E_a - R\Delta T \quad (6)$$

Bu değerleri kullanarak Gibbs serbest enerjisi aşağıdakilerden hesaplanabilir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

3.2.2 Teorik hesaplamalar

Entalpi ve serbest enerji Gaussian G09 (revision D.01) programı kullanılarak CBS-4M metoduyla hesaplanmıştır (Ebrahimi vd. 2010, Zianna vd. 2013, Feng vd. 2015, Sarada ve Muraleedharan 2016, Poureteda vd. 2017). CBS-4M metodu, HF/3-21G(d) ile başlatılmış ve böylece konformasyon optimizasyonu ve sıfır noktası enerjisi hesaplamaları aynı seviyede hesaplanmıştır. Sonrasında temel enerji olarak büyük temel

set SCF ve ikinci dereceden düzeltme için MP2/6.31+G ekstrapolasyon hesaplamasıyla, daha yüksek dereceden katkılarını yaklaşık olarak belirlemede MP4(SDQ)/6.31+(d,p) hesaplamasi kullanılır (Ochterski ve Petersson 1996, Montgomery vd. 2000, Politzer vd. 2004, Klapötke vd. 2010).

Patlayıcı ürünler literatürdeki verilerden ve kütle spektroskopisi sonuçları kullanılarak tahmin edilmiştir. Bu ürünlerin oluşum entalpileri literatürden belirlenmiş ve ayni metot kullanılarak hesaplanmıştır. Sonrasında bu teorik değerleri kullanarak, Hess yasasına göre 1. ve 2. termal reaksiyonların entalpileri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\Delta H^0_{Tepkime} = \sum \Delta H^0_{\text{ürünler}} - \sum \Delta H^0_{girenler}$$

Burada, $\Delta H^0_{tepkime}$ teorik tepkime entalpisi , $\Delta H^0_{\text{ürünler}}$ ürünlerin tahmini veya hesaplanan oluşum entalpileri, $\Delta H^0_{girenler}$ enerjik malzeme için hesaplanan oluşum entalpisidir.

3.3 Sentez İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1 Yeni enerjik maddelerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal maddeler ve saflık dereceleri

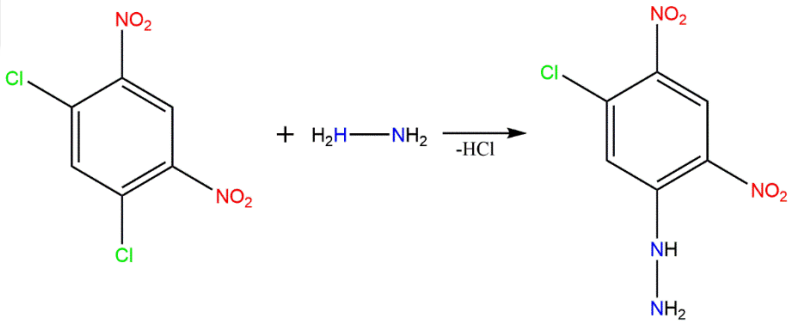
Kimyasal Madde	**Firma**	**Saflık Derecesi**
1,3-Dikloro-4,6-dinitrobenzen	Sigma Aldrich	%97
Hidrazin hidrat	Merck	>%99
3-Aminopirazol	Sigma Aldrich	%98
Guanidin karbonat	Sigma Aldrich	%99
2-Propanol	Sigma Aldrich	>%99.5
Metanol	Merck	>%99.9
Trietilamin	Merck	>%99

3.4 Azotça Zengin Materyallerin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında üç yeni azotça zengin materyal sentezlenmiştir; *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin, *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol ve *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin.

3.4.1 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'in sentezi

2,37 g (0,01 mol) 1,3-dinitro-4,6-diklorobenzen tartılıp 2 ağızlı balona alındıktan sonra 30 ml 2-propanol içinde geri soğutucu altında ısıtılarak çözünmüştür. 2,00 g hidrazin hidratın (hidrazinin aşırısı eklenmiştir. 10 ml metanoldeki çözeltisi damla damla eklenerek geri soğutucu altında 9 saat kaynatılarak sentezlenmiştir.



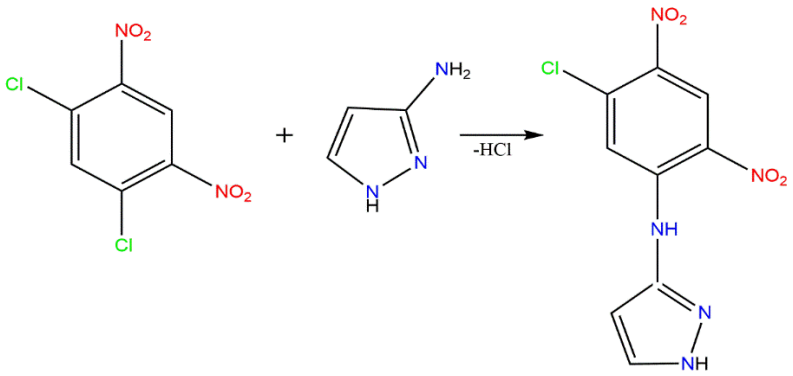
Şekil 3.5 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'in sentezine ait tepkime denklemi

9 saatin sonunda çözelti soğumaya bırakılıp süzülmüştür. Süzülen katı madde vakum etüvünde kurutulduktan sonra DMF ile yeniden kristallendirilmiştir.

3.4.2 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'ün sentezi

2,37 g (0,01 mol) 1,3-dinitro-4,6-diklorobenzen tartılıp 2 ağızlı balona alındıktan sonra 30 ml metanol içinde geri soğutucu altında ısıtılarak çözünmüştür. 0,83 g 3-

aminopirazolün 10 ml metanoldeki çözeltisi, çözeltiye damla damla eklenerek geri soğutucu altında yaklaşık 10 saat kaynatılmıştır.

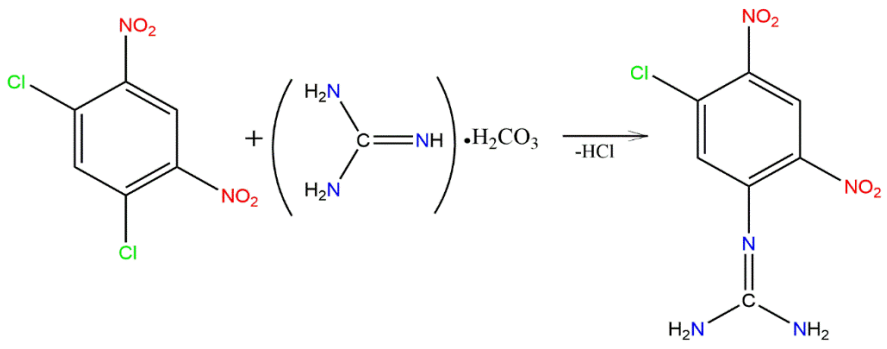


Şekil 3.6 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'ün sentezine ait tepkime denklemi

10 saatin sonunda çözelti soğumaya bırakılmış ardından süzülmüştür. Süzülen katı madde vakum etüvünde kurutulduktan sonra metanol ile yeniden kristallendirilmiştir.

3.4.3 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in sentezi

2,37 g (0,01 mol) 1,3-dinitro-4,6-diklorobenzen tartılıp 2 ağızlı balona alındıktan sonra 30 ml metanol içinde geri soğutucu altında ısıtılarak çözünmüştür. 1,80 g guanidin karbonatın 10 ml metanoldeki çözeltisi ve 1 ml trietilamin çözeltiye damla damla eklenerek geri soğutucu altında yaklaşık 8-9 saat kaynatılmıştır.



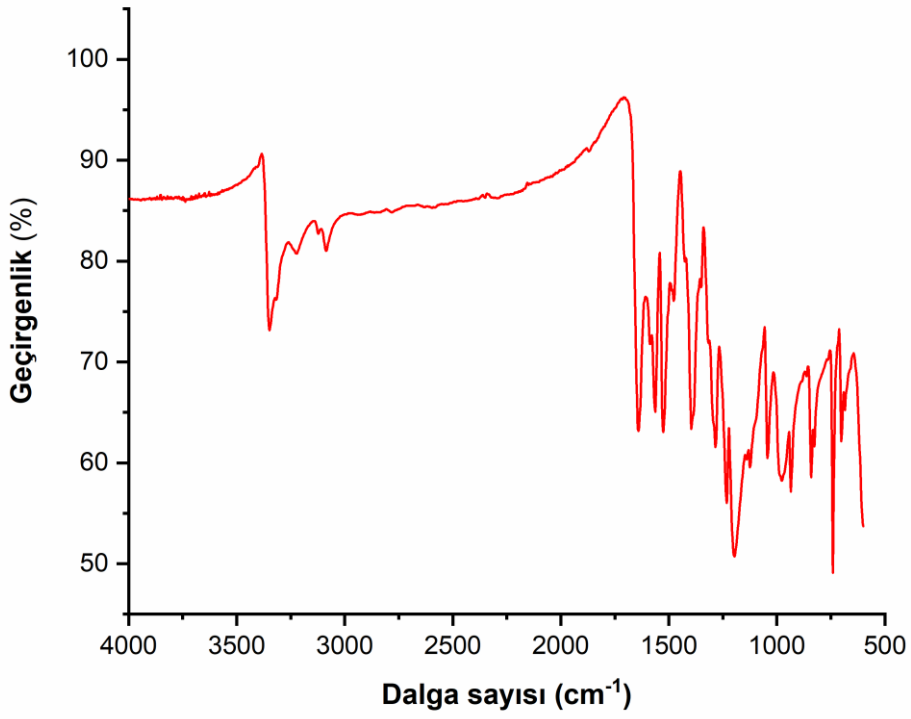
Şekil 3.7 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in sentezine ait tepkime denklemi

10 saatin sonunda çözelti soğumaya bırakılmış ardından süzülmüştür. Süzülen katı madde vakum etüvünde kurutulduktan sonra metanol ile yeniden kristallendirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Enerjik Materyallere Ait IR Spektrumları

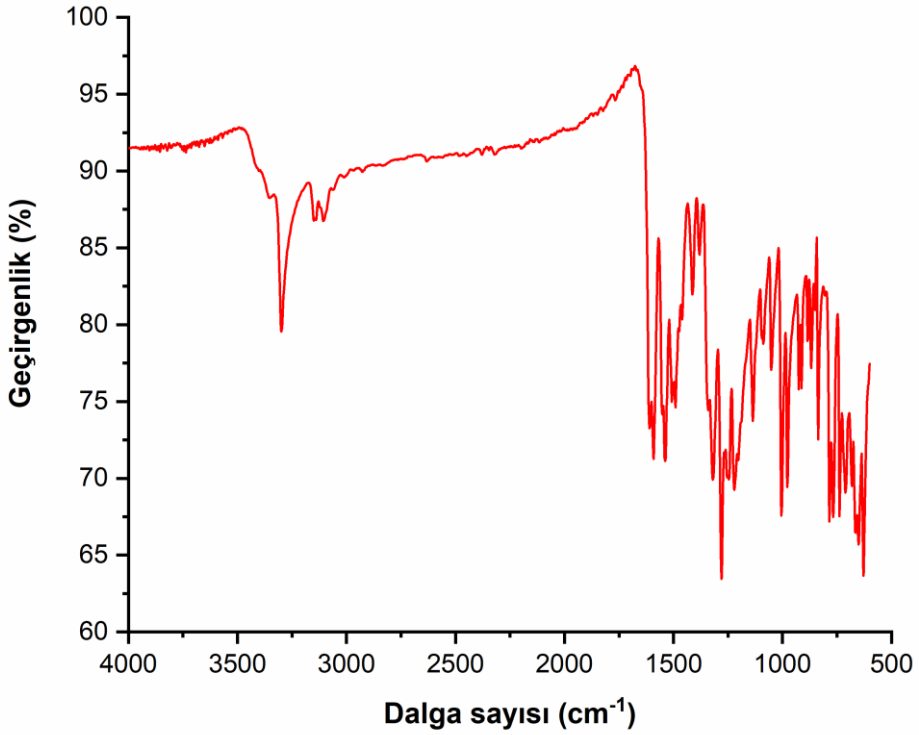
N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'e ait IR spektrumunda ν_{N-H}: 3462,22-3361,93-3265,49 cm^{-1}, $\nu_{C-H(Ar)}$: 3101,54 cm^{-1}, $\nu_{C=N(halka)}$:1636,64 cm^{-1}, $\nu_{C=C\ (Ar)}$: 1595,13 – 1550,77 cm^{-1}, $\nu_{N=O}$:1280,73 cm^{-1}, $\delta_{C-H(Ar)}$:837,11 – 738,14 cm^{-1} titreşimleri gözlenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'e ait IR spektrumu

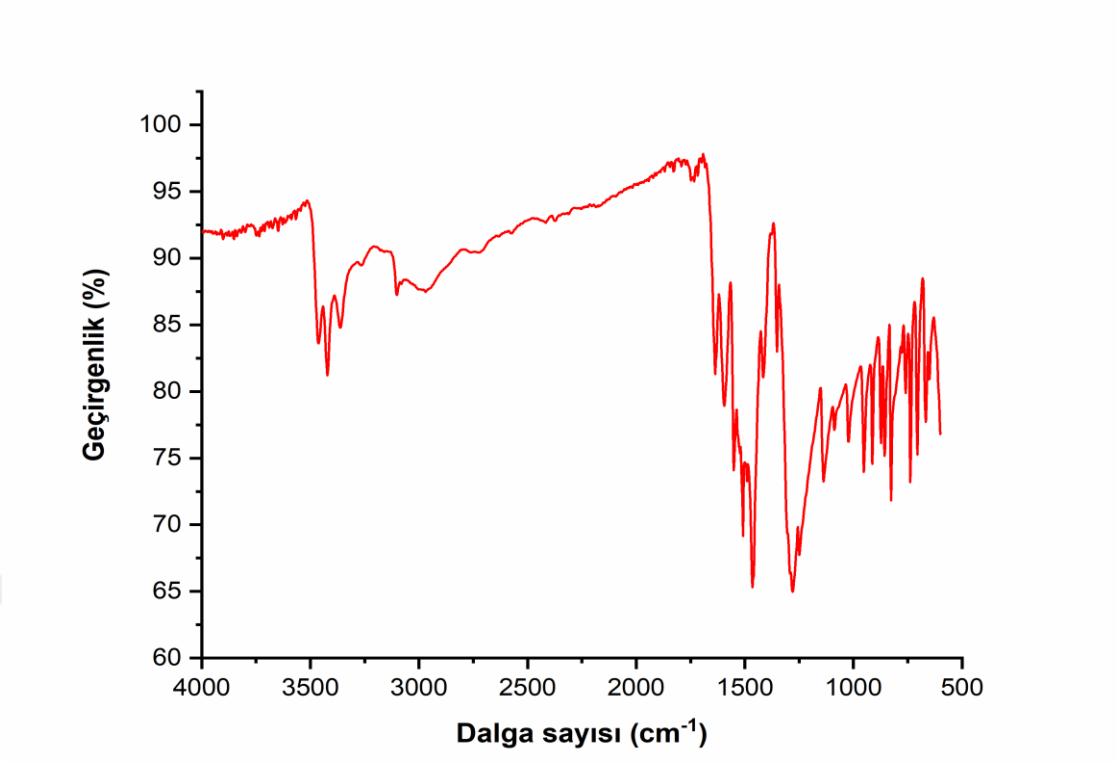
N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait IR spektrumunda ν_{N-H}: 3310,42-3298,26 cm^{-1}, $\nu_{C-H(Ar)}$: 3147,83 cm^{-1}, $\nu_{C=N(halka)}$: 1610,56 cm^{-1}, $\nu_{C=C(Ar)}$:1591,27-1552,70

cm^{-1}, $\nu_{N=O}$:1317,38-1280,73 cm^{-1}, $\delta_{C-H(Ar)}$:827,46-738,74 cm^{-1} titreşimleri gözlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait IR spektrumu

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait IR spektrumunda ν_{N-H}: 3462,22-3421,72-3381,90 cm^{-1},$\nu_{C-H(Ar)}$: 3101,54 cm^{-1}, $\nu_{C=N(halka)}$:1635,64 cm^{-1} ,$\nu_{C=C(Ar)}$:1595,13-1550,77 cm^{-1}, $\nu_{N=O}$: 1280,73 cm^{-1}, $\delta_{C-H(Ar)}$:827,44-738,79 cm^{-1} titreşimleri gözlenmiştir (Şekil 4.3).

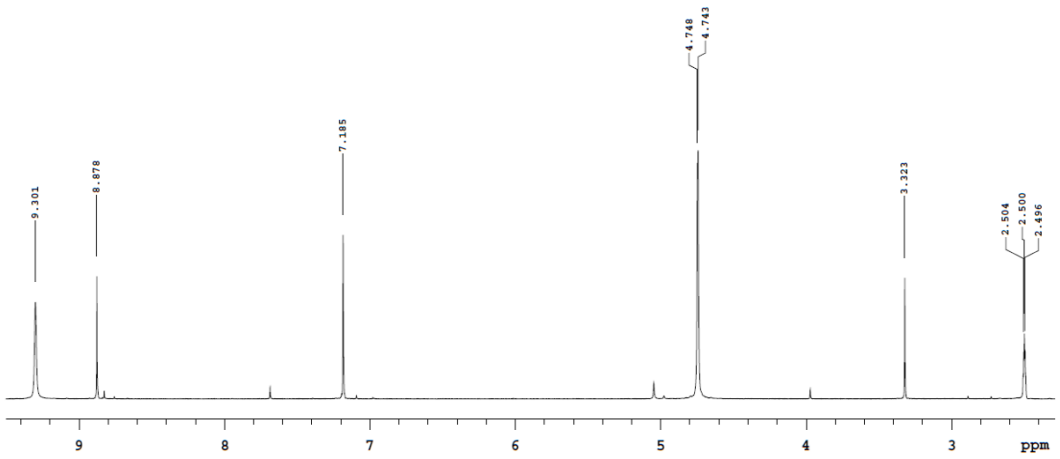


Şekil 4.3 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait IR spektrumu

4.2 Enerjik Materyallere Ait ^{1}HNMR ve ^{13}CNMR Spektrumları

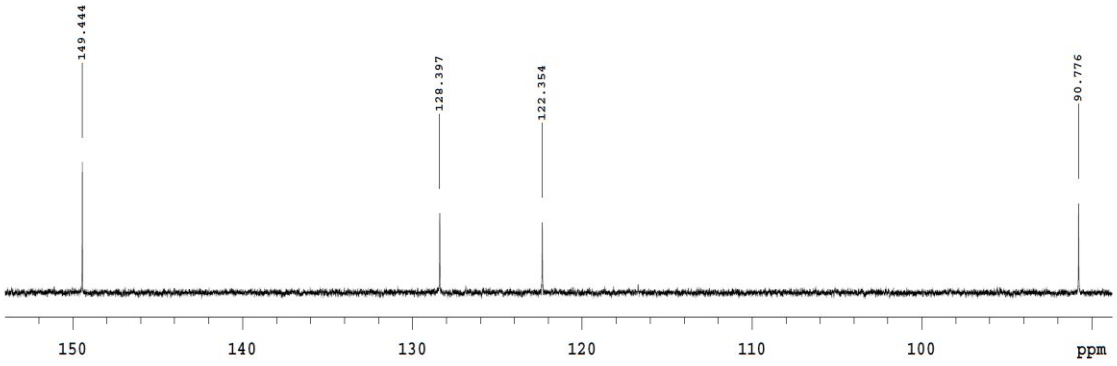
Tüm enerjik materyallerin ^{1}HNMR ve ^{13}CNMR spektrumları alınırken çözücü olarak δ_6-DMSO kullanılmıştır.

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'e ait ^{1}HNMR spektrumunda elde edilen sinyaller şöyledir; fenil halkasındaki hidrojenlere ait sinyaller 9,301 δ, 8,878 δ, 7,185 δ civarlarında, halkaya bağlı hidrazine ait NH_2 sinyali 4,748 δ civarında NH sinyali ise 3,323 δ civarında gözlenmiştir (Şekil 4.4).



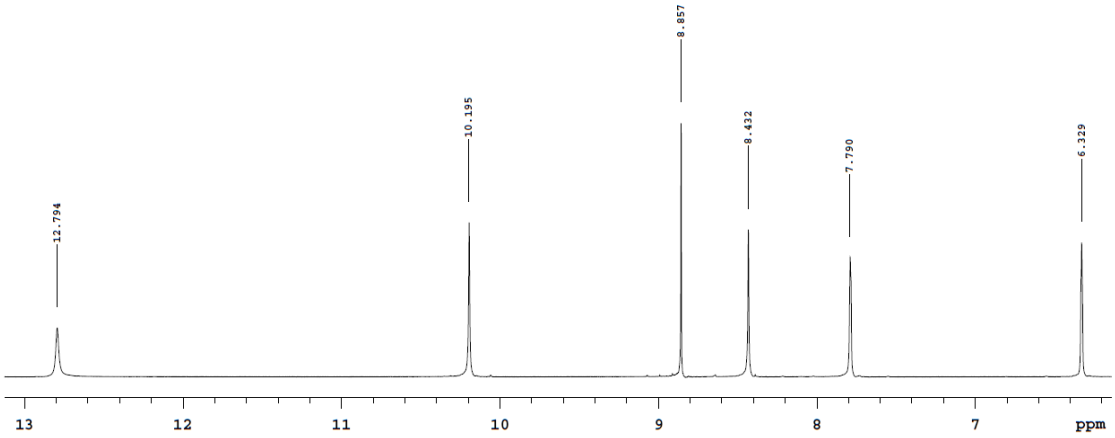
Şekil 4.4 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait ^{1}HNMR spektrumu

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'e ait ^{13}CNMR spektrumundan elde edilen sinyaller aromatik halkadaki 4 farklı karbona aittir; 149,44 *δ*, 128,39 *δ*, 122,35 *δ*, 90,776 *δ* (Şekil 4.5).



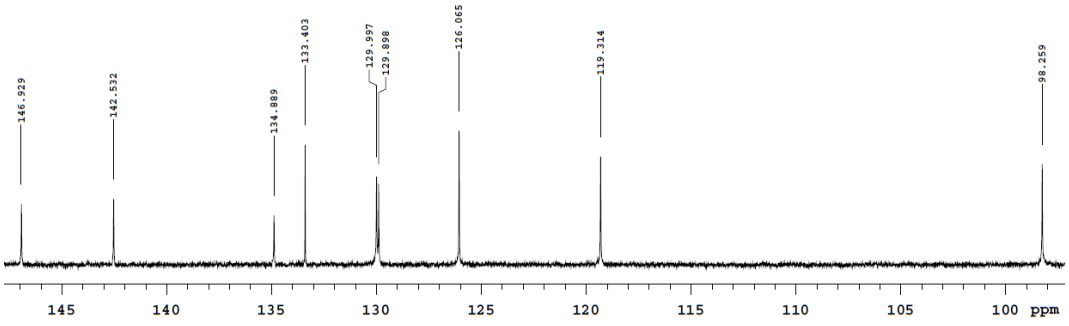
Şekil 4.5 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait ^{13}CNMR spektrumu

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait ^{1}HNMR spektrumunda elde edilen sinyaller şöyledir; fenil halkasındaki hidrojenlere ait sinyaller 10,195 *δ*, 7,790 *δ* civarlarında, pirazol halkasına ait aromatik hidrojenler 8,857 *δ*, 8,432 *δ*, 6,329 *δ*, NH sinyalleri ise 12,794 *δ* ve 6,329 *δ* civarında gözlenmiştir (Şekil 4.6).



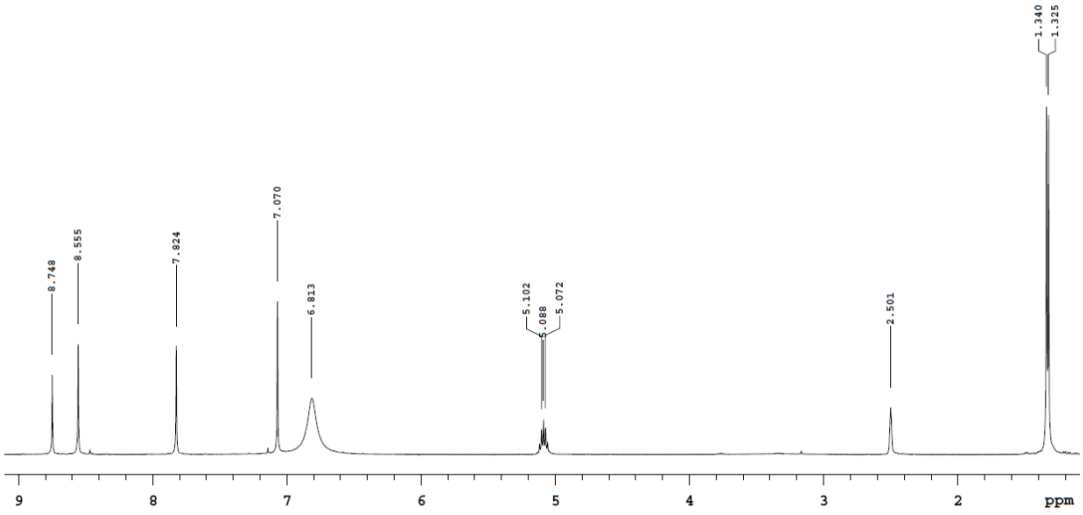
Şekil 4.6 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait ^{1}HNMR spektrumu

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait ^{13}CNMR spektrumundan elde edilen sinyaller aromatik karbonlara aittir; 146,93 δ, 142,53 δ, 134,89 δ, 133,40 δ, 129,99 δ, 129,89 δ, 126,07 δ, 119,31 δ, 98,26 δ (Şekil 4.7).



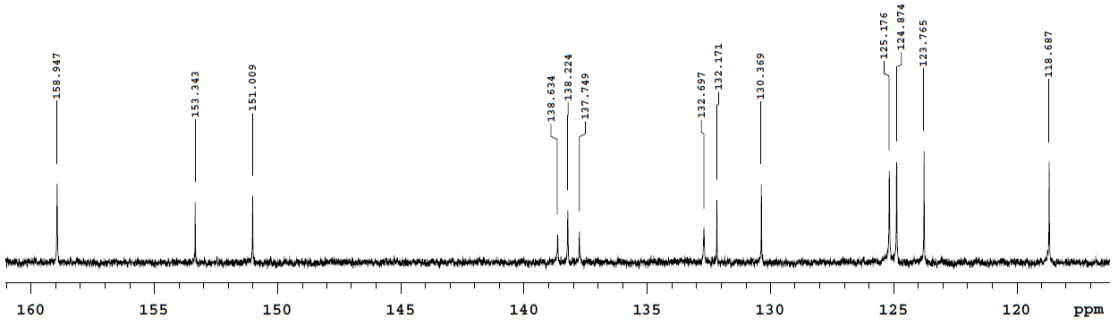
Şekil 4.7 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait ^{13}CNMR spektrumu

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait ^{1}HNMR spektrumunda elde edilen sinyaller şöyledir; fenil halkasındaki hidrojenlere ait sinyaller 8,478 δ, 7,724 δ civarlarında, guanidine ait NH sinyalleri ise 8,555 δ ve 7,070 δ civarında NH_2 sinyali ise 6,813 δ civarında gözlenmiştir (Şekil 4.8).

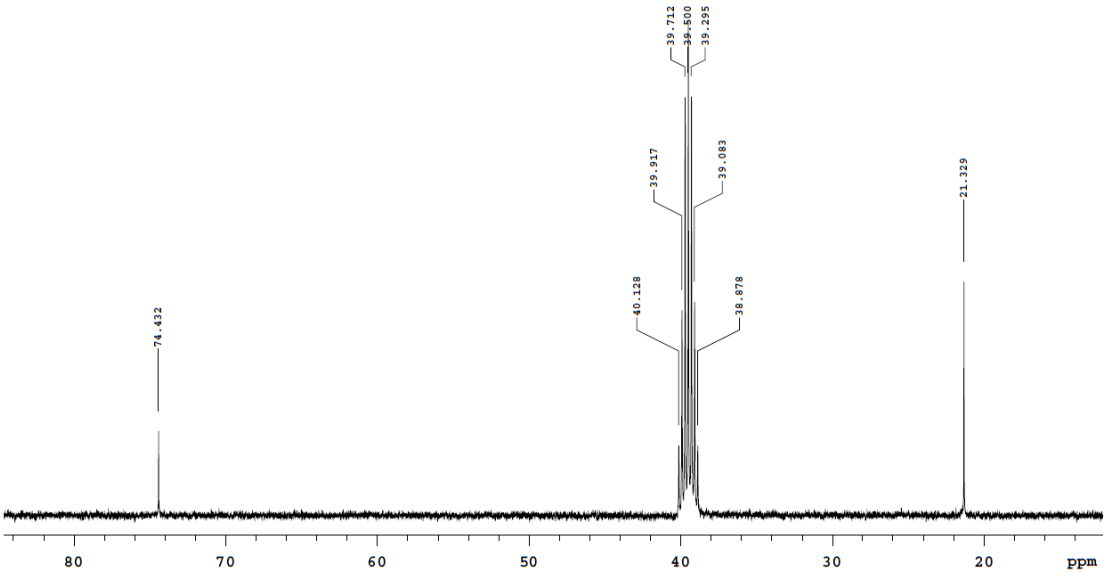


Şekil 4.8 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait ^{1}HNMR spektrumu

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait ^{13}CNMR spektrumundan elde edilen sinyaller; 158,95 δ, 153,34 δ, 151,01 δ, 138,22 δ, 132,69 δ, 124,87 δ, 118,69 δ (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait ^{13}CNMR spektrumu

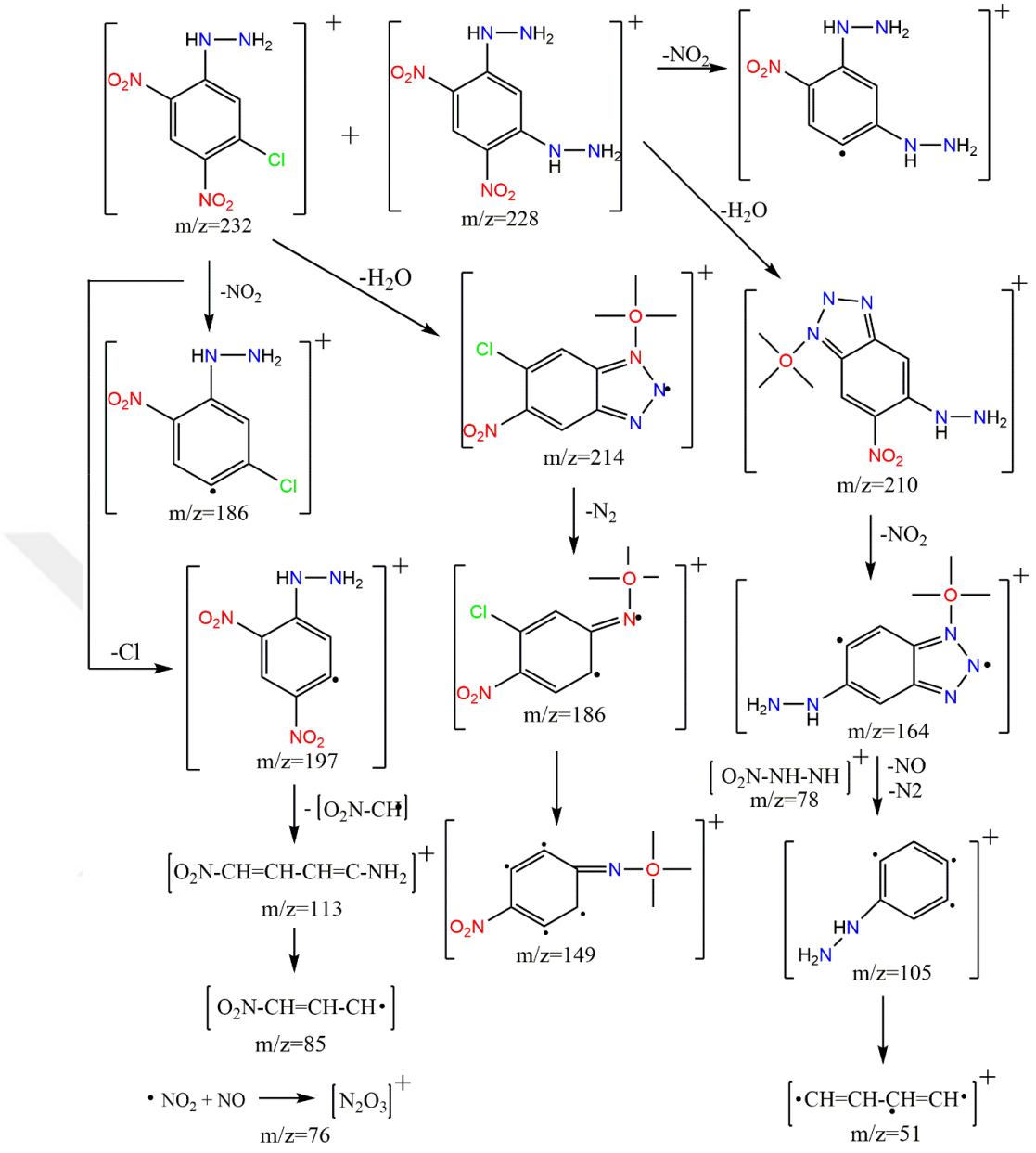


Şekil 4.9 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait ^{13}CNMR spektrumu(devam)

NMR spektrumları, tasarlanan 3 enerjik materyalin de istenilen yapıda olduğunu göstermektedir.

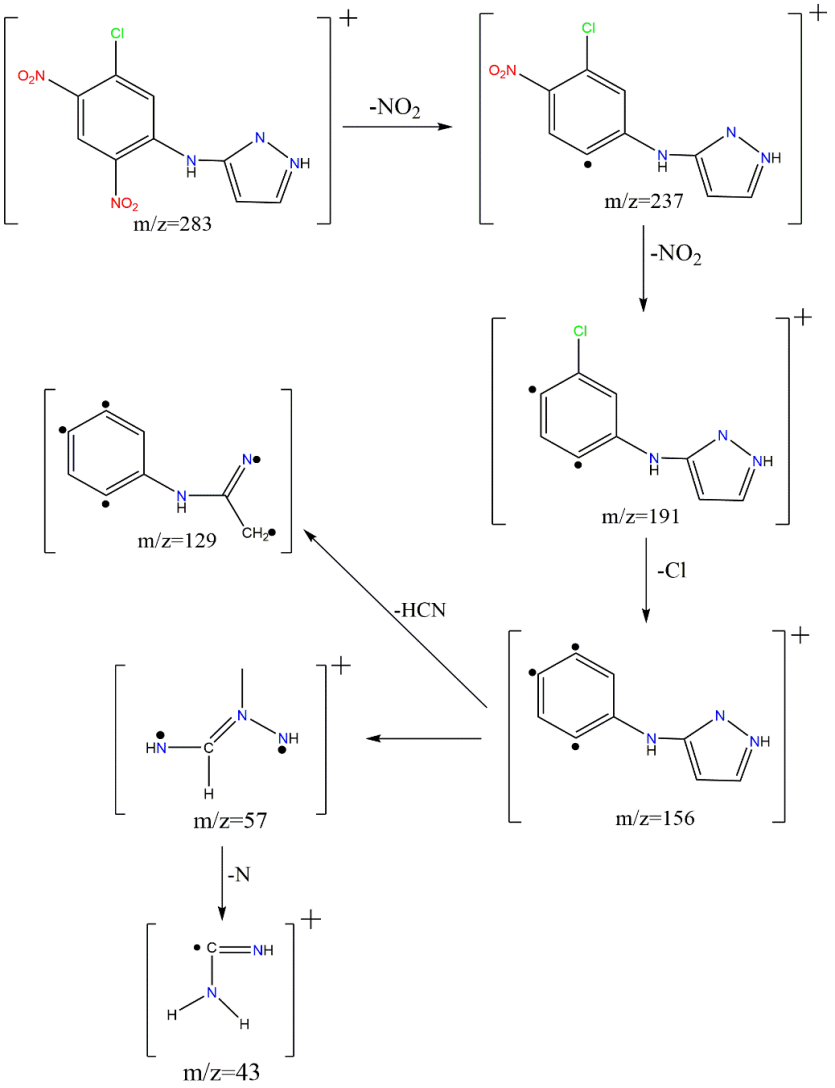
4.3 Enerjik Materyallere Ait Kütle Spektrumları

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'e ait kütle analizi sonuçları m/z: 232 (moleküler pik), 214, 149, 113, 85, 76, 57 (temel pik), 43 şeklindedir (Şekil 4.10).



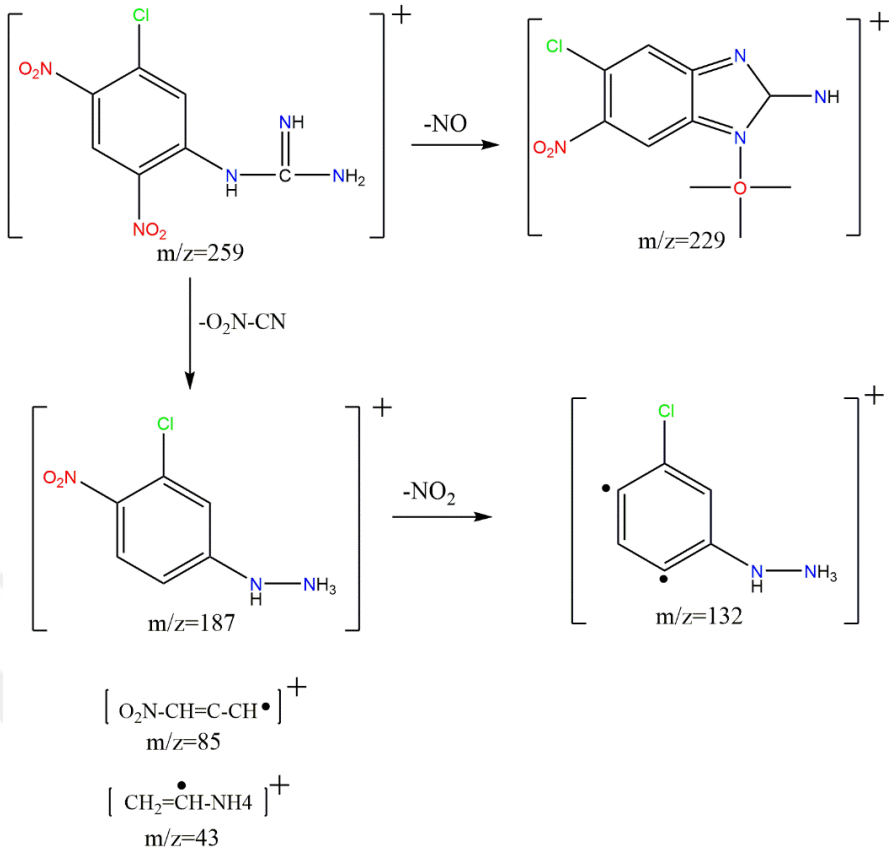
Şekil 4.10 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait kütle fragmentleri

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait kütle analizi sonuçları m/z: 283 (moleküler ve temel pik), 237, 191, 156, 129 şeklindedir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait kütle fragmentleri

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait Kütle analizi sonuçları m/z: 259 (moleküler ve temel pik), 229,187, 132, 97, 57, 43 (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in kütle fragmentleri

4.4 Enerjik Materyallerin Elementel Analiz Sonuçları

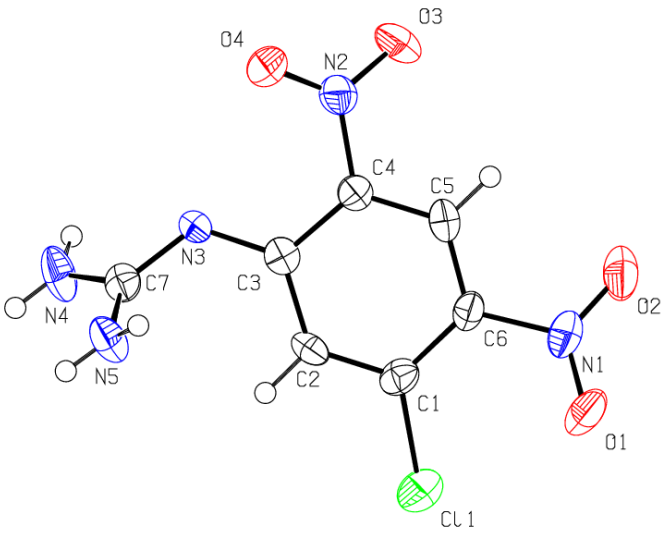
N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazinin elemental analiz sonuçlarında beklenen sonuçlar %, C: 30,98; H:2,17; N:24,08 iken bulunan; %, C: 31,34; H:2,29; N: 24,02 olduğu görülmüştür.

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait elemental analiz sonuçları şöyledir: beklenen %, C: 37,33; H:2,13; N:24,68, bulunan %, C: 36,59; H:2,45; N: 24,23.

N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait elemental analiz sonuçları şu şekildedir; beklenen %, C: 32,39; H:2,33; N:26,96, bulunan %, C: 31,81; H:2,53; N: 25,03.

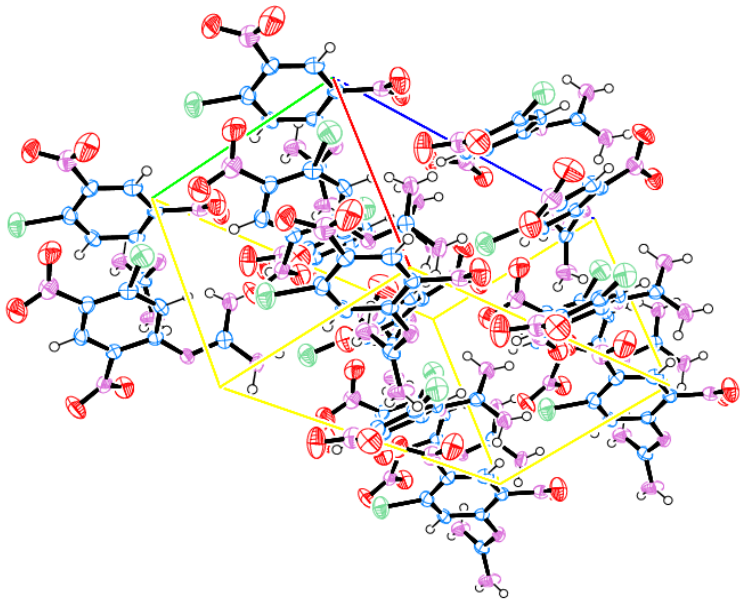
4.5 Enerjik Materyallerin X-ışını Kırınım Spektroskopisi Analiz Sonuçları

Hazırlanan enerjik materyallerden sadece *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin uygun tek kristal olarak elde edilmiştir ve X-ışını difraktometresi ile moleküler modeli, birim hücre özellikleri belirlenmiştir.



Şekil 4.13 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in Ortep programı ile çizilen moleküler modeli

Enerjik *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in veri toplama parametreleri ve kristal özellikleri çizelge 4.1'de, moleküldeki önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 4.2'de ve molekülün ortep programı ile moleküler modeli ve istiflenmesi şekil 4.13 ve 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in Ortep programı ile çizilen birim hücre istiflenmesi

Çizelge 4.1 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in kristal özellikleri ve veri toplama koşulları

Moleküler Formülü	$C_7 H_6 Cl N_5 O_4$	Mol Kütlesi (g.mol^{-1})	259,62
T (K)	293(2)	Kristal Rengi	Sarı
Kristal Boyutu (mm)	0,44 x 0,22 x 0,06	Alfa	90
Uzay Grubu	Pna2	Beta	90
a (Å)	7,3082(4) Å	Gama	90
b (Å)	7,5105(4) Å	V (Å^3)	979,82 (9)
c (Å)	17,8511(9) Å	Z	4
Hesaplanan yoğunluk (g.cm^{-3})	1,760	μ (mm^{-1})	0,404
F(000)	528	Radyasyon dalga boyu (Å)	0,71073
Kullanılan yansıma	2067	Toplanan yansıma	3687
*R*1, w*R*2 (all)	R1 = 0,0711, wR2 = 0,0991	*R*1, w*R*2 (2ó)	R1 = 0,0473 wR2 = 0,0882

Çizelge 4.1 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in kristal özellikleri ve veri toplama koşulları(devam)

Indeks aralıkları	-5<=h<=9, -2<=k<=9, -23<=l<=22		Θ aralığı (°)	2,98 – 27,788
data / parametre	2062 / 154		GOOF of F^2	1,114
Artık elektron yoğunlukları (e $Å^{-3}$)	0,367 ve -0,269		CCDC No	

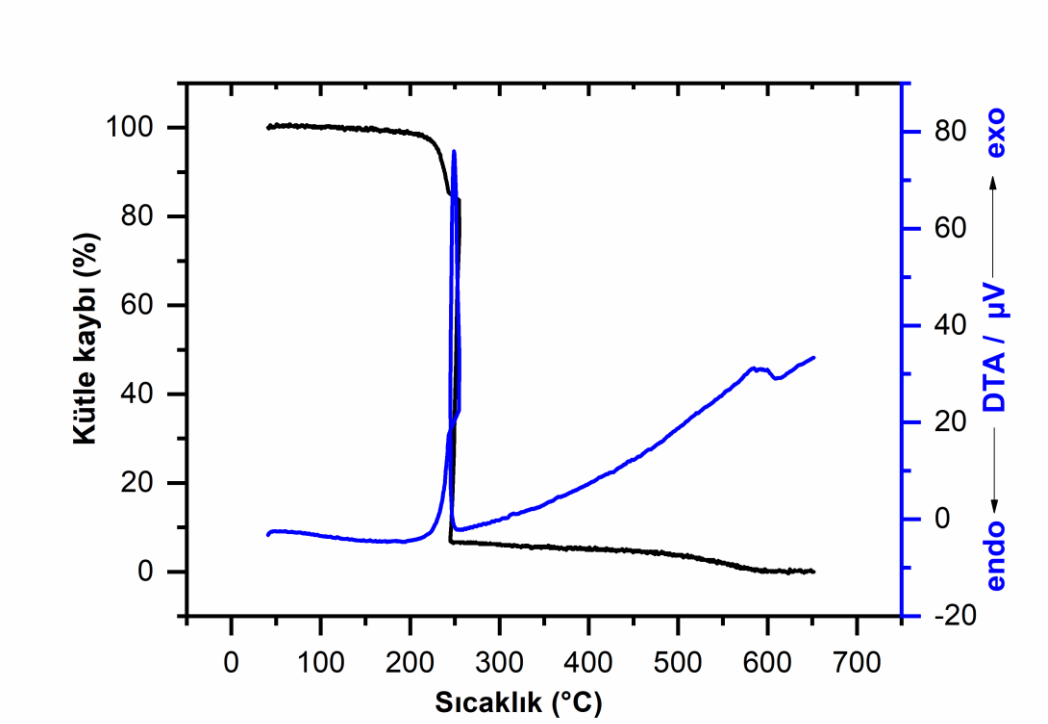
Çizelge 4.2 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in bağ uzunlukları ve açıları

Bağ Uzunlukları (Å)	Bağ Açıları (°)
Cl1 C1 1.718(5) O1 N1 1.219(6) O2 N1 1.214(6) O3 N2 1.233(5) O4 N2 1.215(5) N1 C6 1.457(6) N2 C4 1.451(7) N3 C7 1.337(6) N3 C3 1.351(6) N4 C7 1.329(6) N4 H7 0.9175 N4 H10 0.8091 N5 C7 1.317(6) N5 H11 0.8249 N5 H12 0.7817 C1 C2 1.364(7) C1 C6 1.417(7) C2 C3 1.419(7) C2 H2 0.9300 C3 C4 1.424(7) C4 C5 1.361(7) C5 C6 1.367(7) C5 H5 0.9300	O2 N1 O1 123.7(4) O2 N1 C6 117.3(5) O1 N1 C6 119.0(5) O4 N2 O3 122.5(4) O4 N2 C4 120.1(4) O3 N2 C4 117.4(4) C7 N3 C3 122.6(4) C7 N4 H7 118.3 C7 N4 H10 117.0 H7 N4 H10 124.1 C7 N5 H11 113.2 C7 N5 H12 123.3 H11 N5 H12 119.9 C2 C1 Cl1 116.4(4) C6 C1 Cl1 124.6(4) C2 C3 C4 114.3(4) C5 C4 C3 122.3(5) C5 C4 N2 116.8(5) C3 C4 N2 120.9(4) C5 C6 N1 117.7(5) C1 C6 N1 123.3(4) N5 C7 N4 119.9(4) N5 C7 N3 122.8(4) N4 C7 N3 117.1(5)

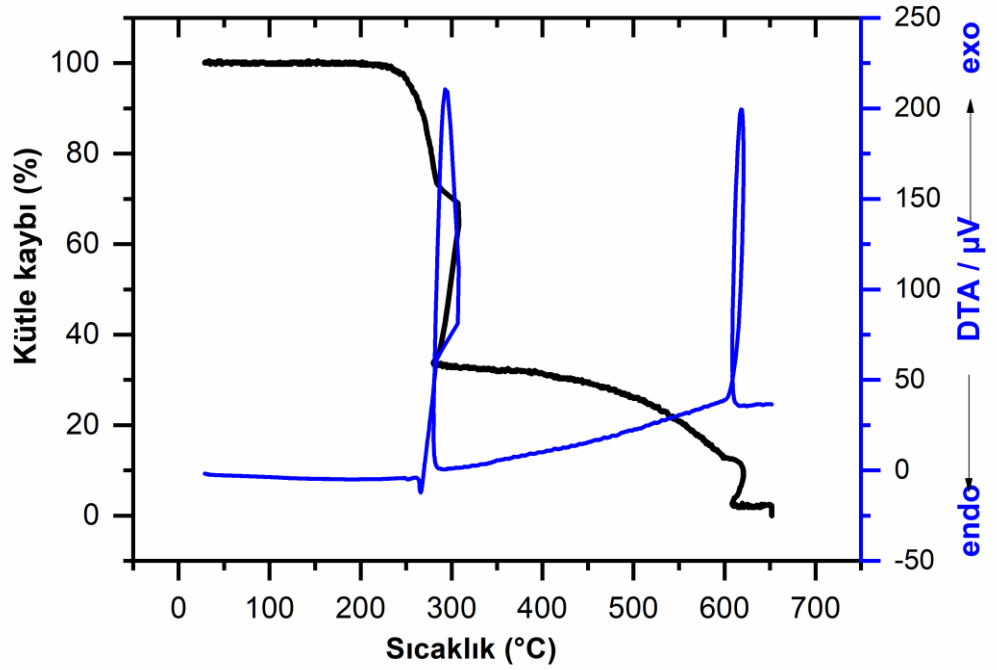
Çizelge 4.3 Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının listesi.

D——H·····A	D——H (Å)	H·····A (Å)	D·····A (Å)	D——H·····A (°)
N4——H7.....N3’	0.92	2,58	2,934(6)	109
N4——H7.....O4	0.92	2,49	3,371(6)	161
N4——H10.....O1	0.81	2,27	3,063(6)	167
N5——H11.....N3’	0.82	2,10	2,911(6)	169
N5——H12.....O1	0.78	2,54	3,229(6)	148

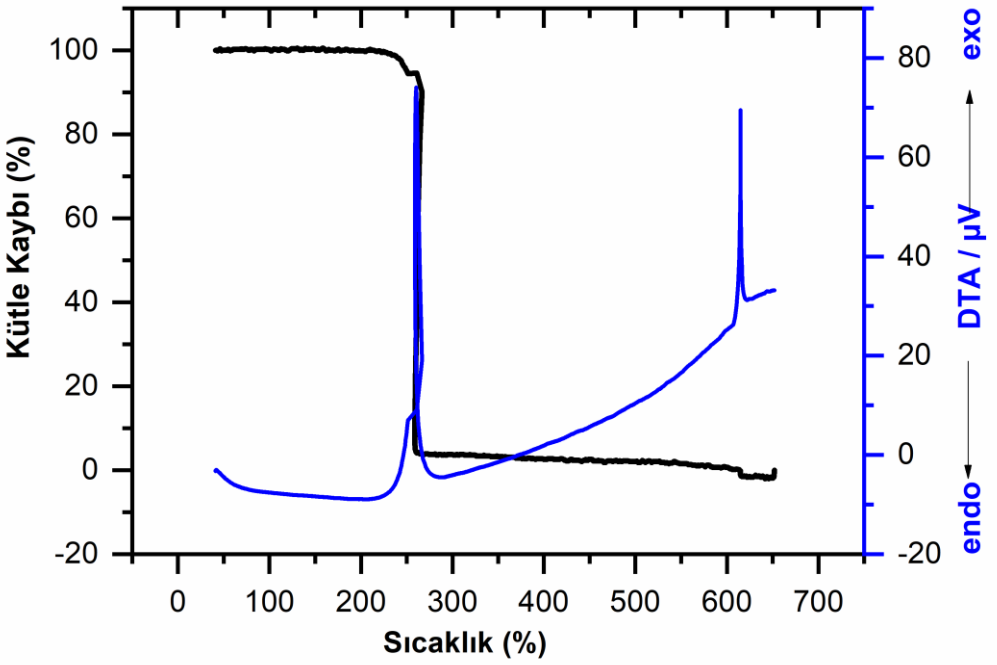
4.6 Enerjik Materyallerin TG Sonuçları



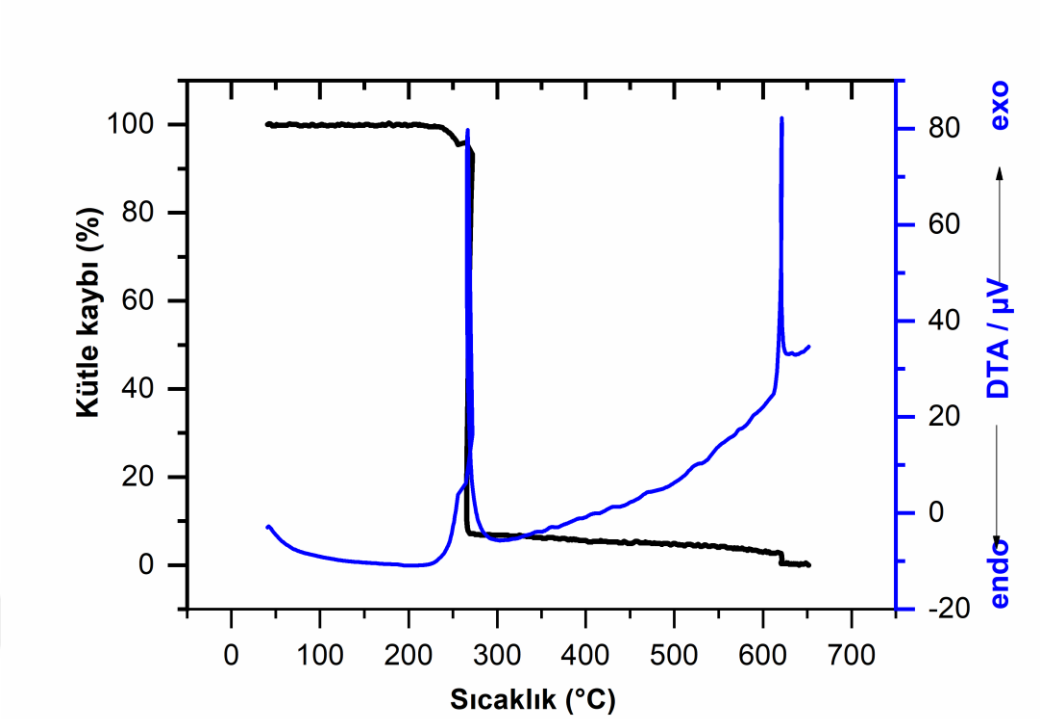
Şekil 4.15 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait TG eğrisi (5 °C/dak.)



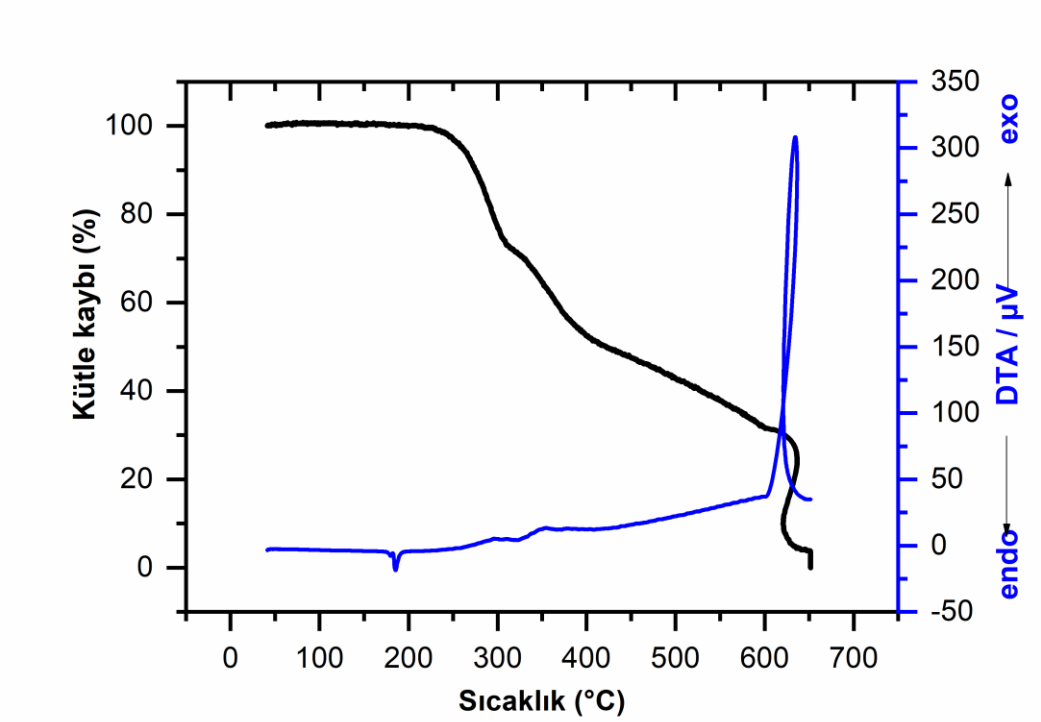
Şekil 4.16 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait TG eğrisi (10 °C/dak.)



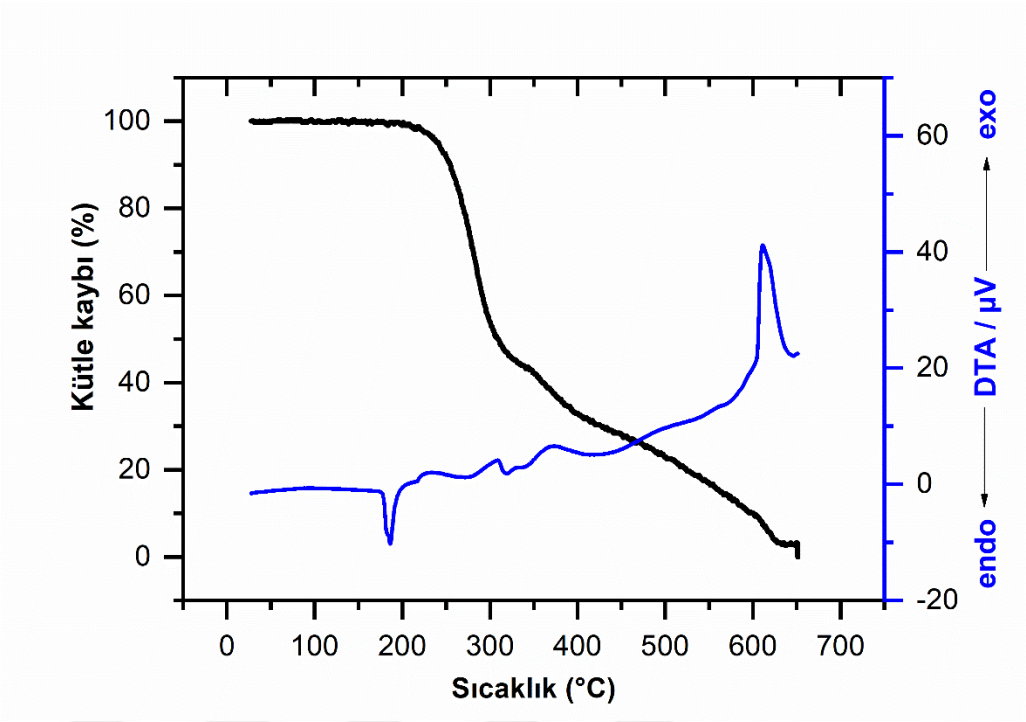
Şekil 4.17 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait TG eğrisi (15 °C/dak.)



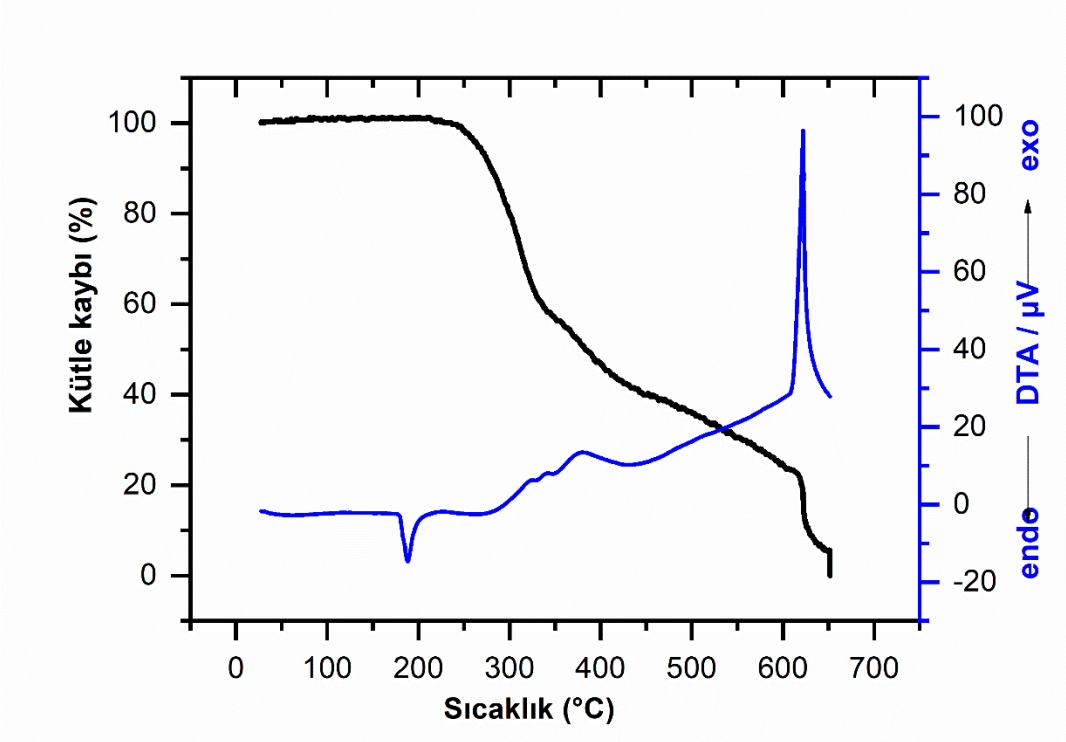
Şekil 4.18 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait TG eğrisi (20 °C/dak.)



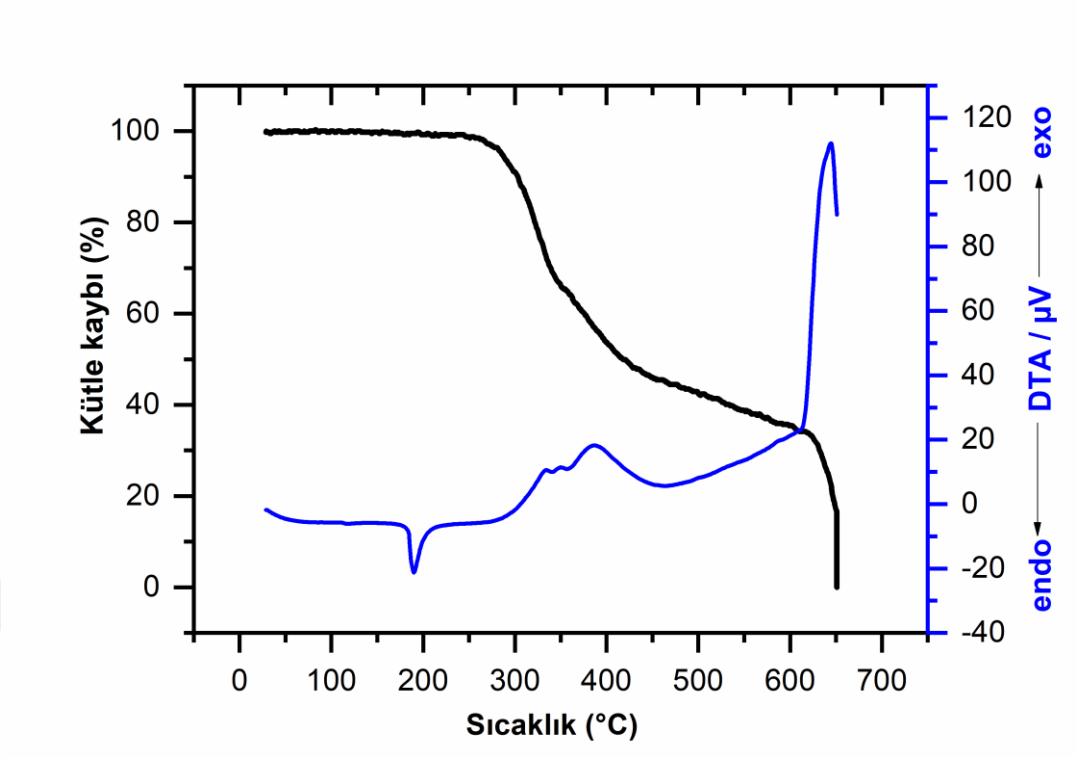
Şekil 4.19 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol'e ait TG eğrisi (5 °C/dak.)



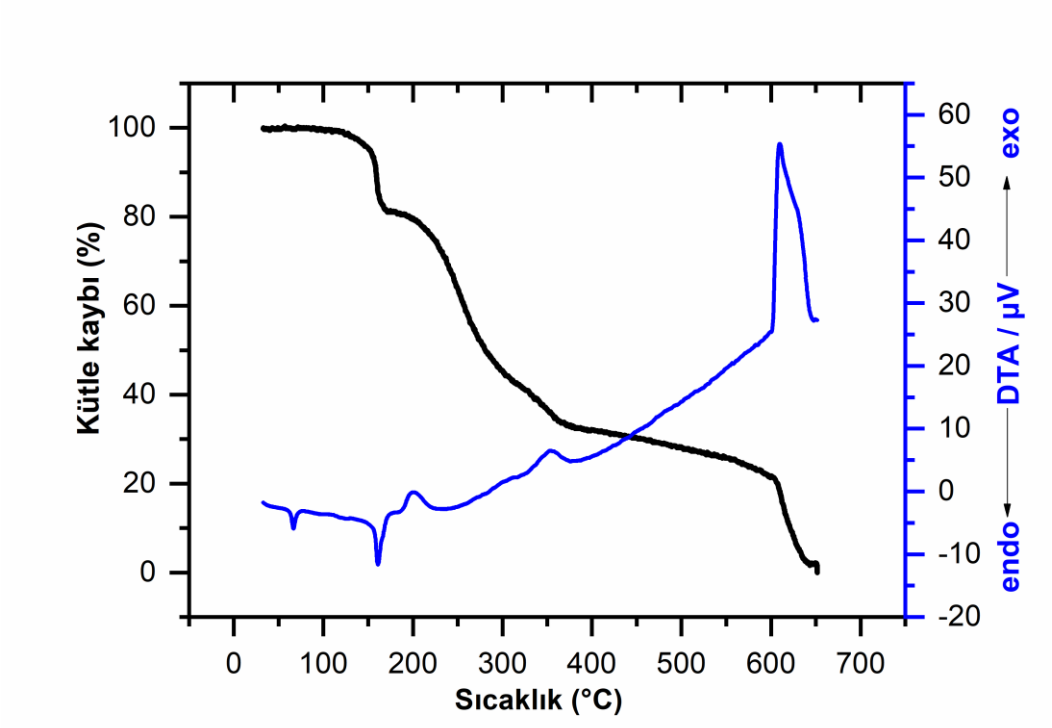
Şekil 4.20 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait TG eğrisi (10 °C/dak.)



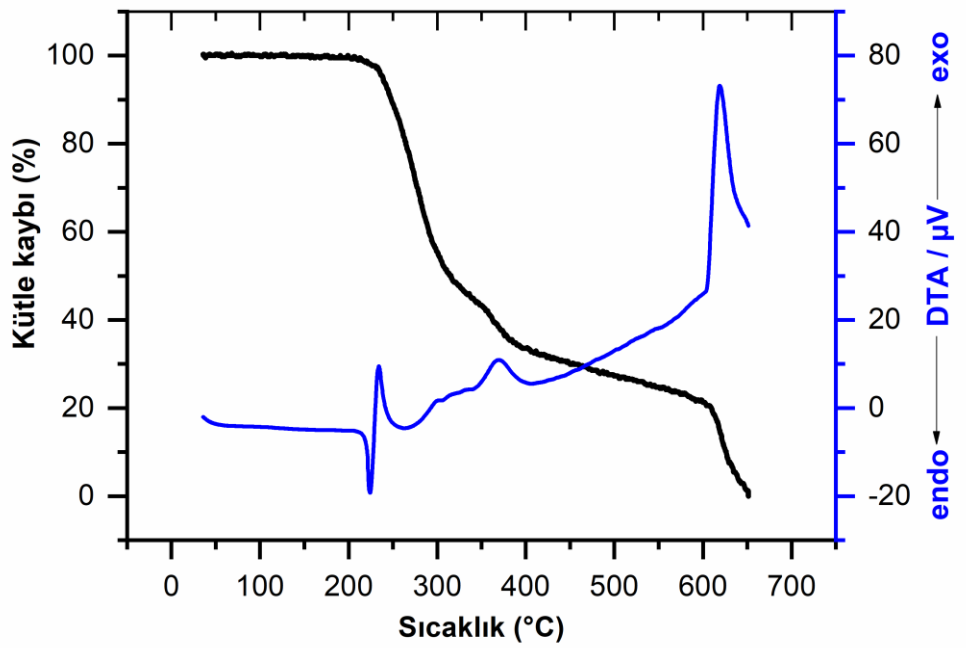
Şekil 4.21 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait TG eğrisi (15 °C/dak.)



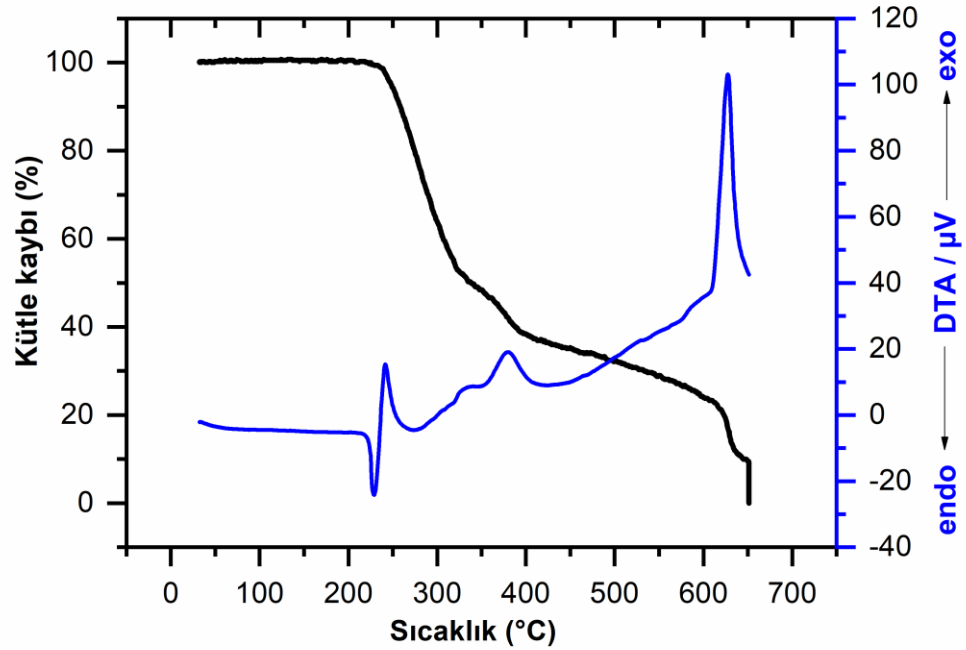
Şekil 4.22 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait TG eğrisi (20 °C/dak.)



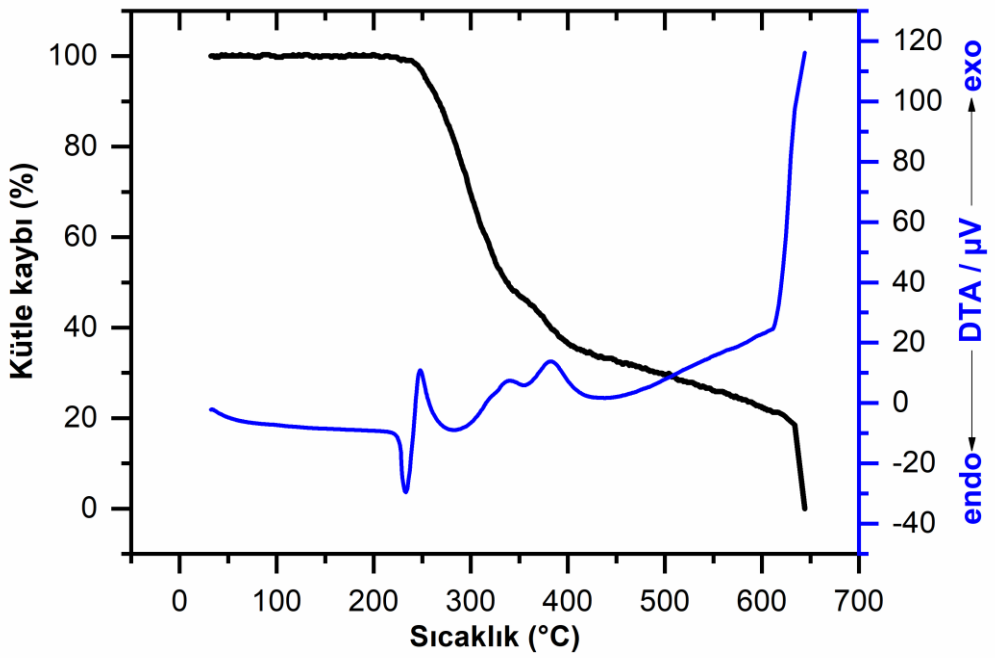
Şekil 4.23 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin' e ait TG eğrisi (5 °C/dak.)



Şekil 4.24 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin' e ait TG eğrisi (10 °C/dak.)

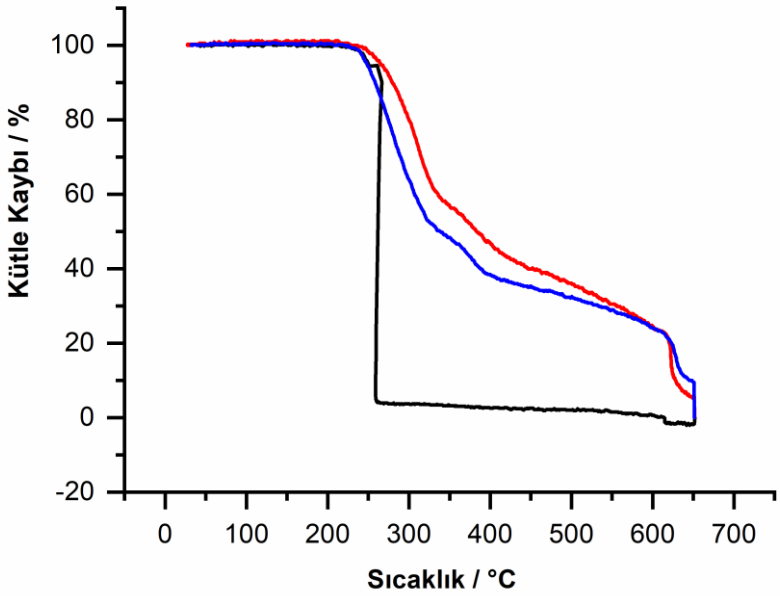


Şekil 4.25 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin' e ait TG eğrisi (15 °C/dak.)

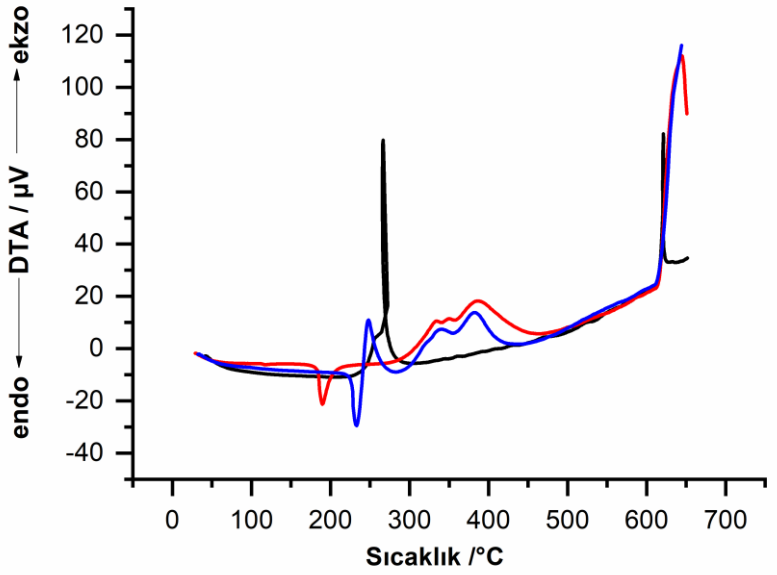


Şekil 4.26 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin' e ait TG eğrisi (20 °C/dak.)

Üç enerjik maddenin şekil 4.27'de 15 °C/dak. ısıtma hızı ile kaydedilmiş TG eğrileri bir arada verilmiştir. Termogravimetri eğrilerinden görüldüğü üzere *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin bileşiği bu ısıtma hızında 235 °C cıvarında hızla kütle kaybetmeye başlayıp ve 268 °C'de tamamlanan %97 civarında bir kütle kaybıyla bozulurak ve tipik bir patlayıcı madde gibi davranmıştır. *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin ve *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol bileşikleri ise bu ısıtma hızında iki basamaklı birer bozunma eğrisi göstermiştir.



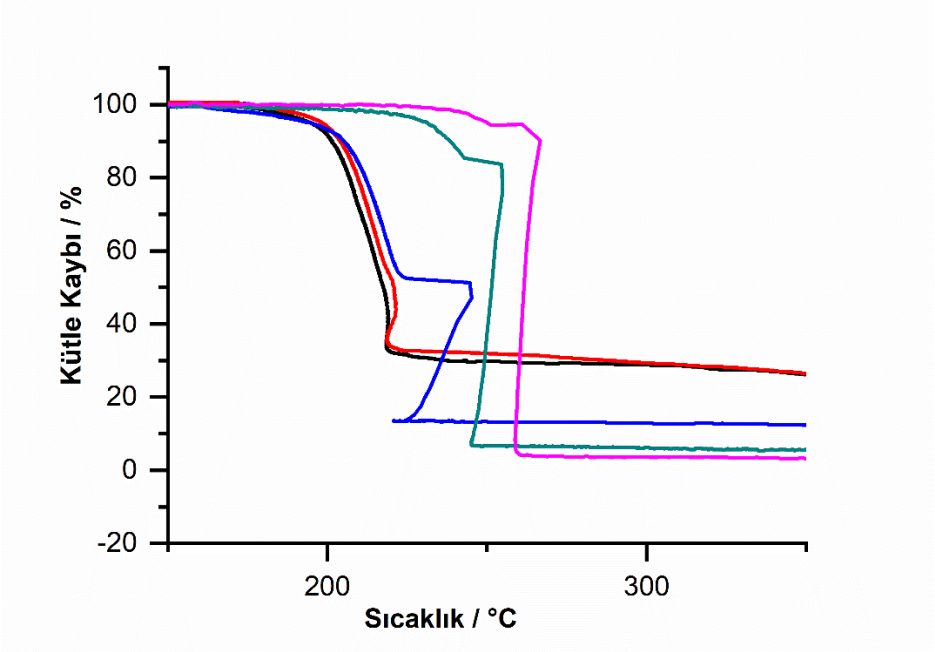
Şekil 4.27 Sentezlenen üç enerjik maddenin 15°C/dak. ısıtma hızı ile alınmış termogravimetrik eğrileri, siyah: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin, mavi: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin, kırmızı: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol



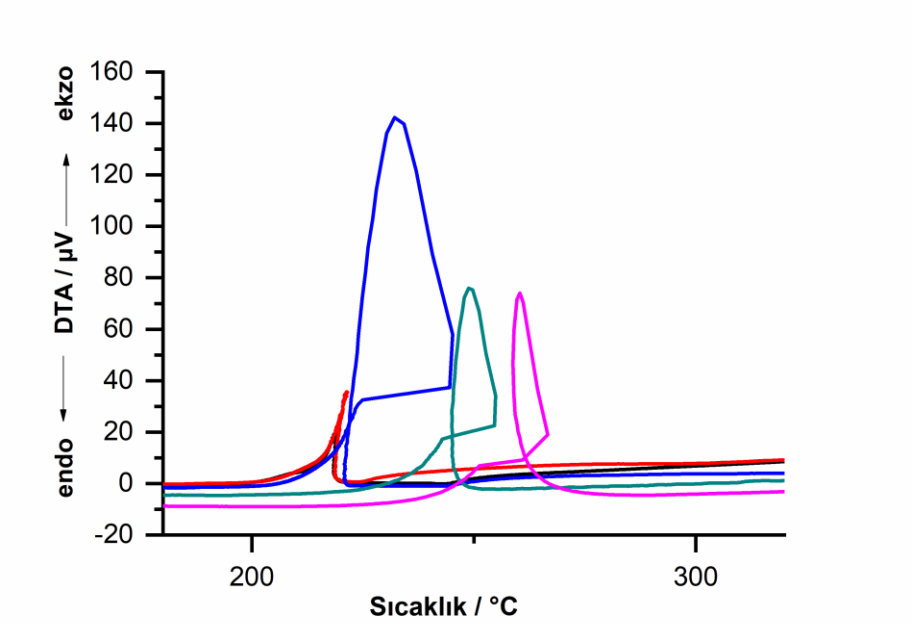
Şekil 4.28 Sentezlenen üç enerjik maddenin DTA eğrileri, siyah: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) hidrazin, mavi: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin, kırmızı: *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol.

Şekil 4.28'de ise bu maddelerin DTA eğrileri bir arada verilmiştir. Her bozunmanın ekzotermik olduğu DTA eğrilerinden anlaşılmaktadır. Bu maddelerin 15 °C/dak. ısıtma hızındaki birinci termal tepkimelerinde kütle kaybı sırasıyla %48 ve %41 olup, ikinci bozunma tepkimelerindeki kütle kaybı ise %21 ve %18 olarak ölçülmüştür.

N(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin maddesi erime olmaksızın 260 °C civarında kuvvetli bir ekzotermik sinyal vermektedir, *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin maddesi ise 215 °C sıcaklıkta erimeye başlamış ve 226 °C sıcaklıktan sonra 241,330 ve 379 °C sıcaklıklarında üç tane zayıf ekzotermik sinyal vermiştir. *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol bileşiği ise yaklaşık 189-190 °C civarında erimekte ve 351 °C ve 407 °C sıcaklıklarda iki zayıf ekzotermik sinyal vermektedir.



Şekil 4.29 N(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'in farklı ısıtma hızlarında alınmış termogravimetrik eğrileri, siyah: 0,6 °C/dak., kırmızı: 0,75 °C/dak., mavi: 1 °C/dak., koyu mavi: 5 °C/dak., mor: 15 °C/dak.

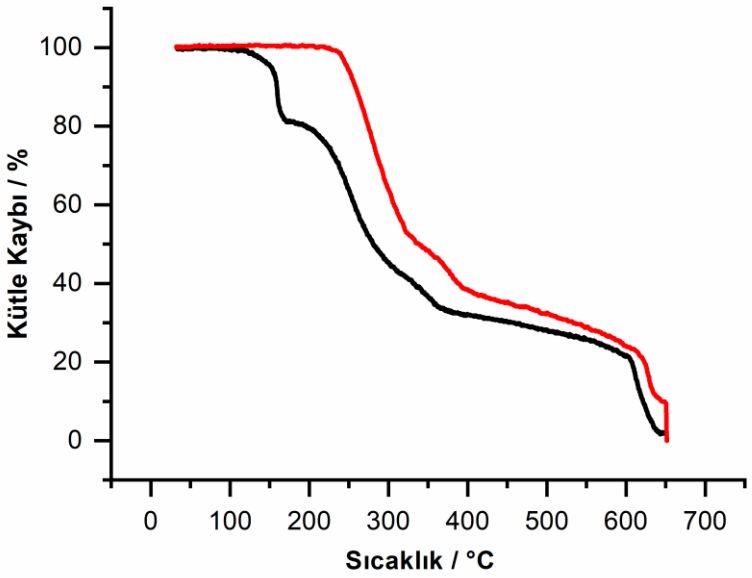


Şekil 4.30 N(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'in farklı ısıtma hızlarında alınmış DTA eğrileri, siyah: 0,6 °C/dak., kırmızı: 0,75 °C/dak., mavi: 1 °C/dak., koyu mavi: 5 °C/dak., mor: 15 °C/dak.

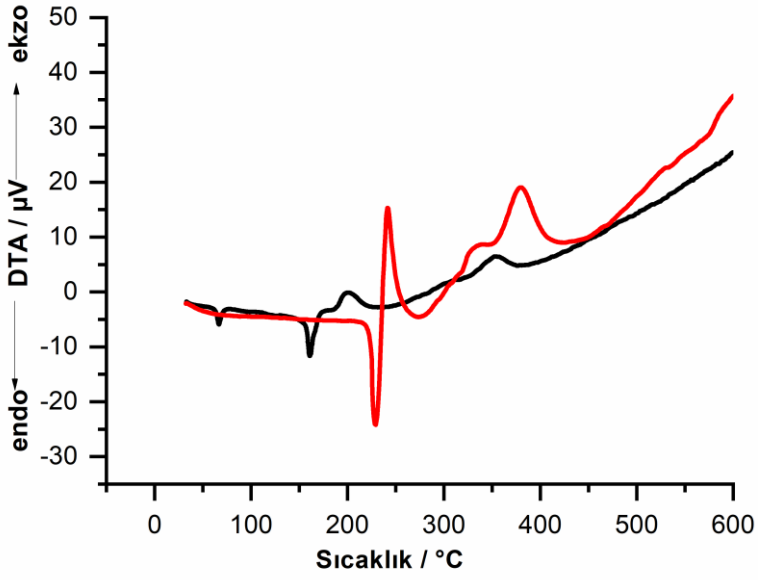
Termogramlardan görüldüğü gibi N(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin bileşiği 10 °C/dak. ve ya daha yüksek ısıtma hızlarında tek basamaklı bir termal bozunma tepkimesi vermiştir. Gerçekte ısıtma hızı azaltılırsa bu maddenin de iki basamaklı bir termal bozunma verdiği görülebilir. Şekil 4.29 ve şekil 4.30'da bu maddenin 0,6, 0,75, 1,0 ve 5,0 °C/dak. ısıtma hızlarındaki TG ve DTA eğrileri verimiştir. Şekil 4.30'a bakıldığında kütle kaybının iki farklı basamakta olduğu dört eğriden de açık bir şekilde görülmüştür. 1.basamaktaki kütle kaybı daha yavaş, ikinci basamaktaki ise tipik bir patlama tepkimesinden beklendiği gibidir (Akhavan 1998). Isıtma hızı arttıkça ikinci basamak daha net gözlenmektedir.

Şekil 4.27 ve 4.28'de verilen DTA eğrileri beklenen Gaussian tipinde sinyaller değildirler. Eğrilerde önce sıcaklık yükselmesi daha sonra sıcaklık düşmesi görülmektedir. Bunun sebebi termal bozunmanın patlama şeklinde olmasıdır. Hızla gerçekleşen patlama tepkimesinde oluşan gaz ürünler pan üzerinden uzaklaşırlar ve absorpladıkları ısıyı da hızla uzaklaştırırlar gazların uzaklaşmasıyla panın sıcaklığı

azaldığından eğriler maalesef beklendiği gibi değil Şekil 4.27 ve 4.28'de olduğu gibi anomali bir şekilde kaydedilir.

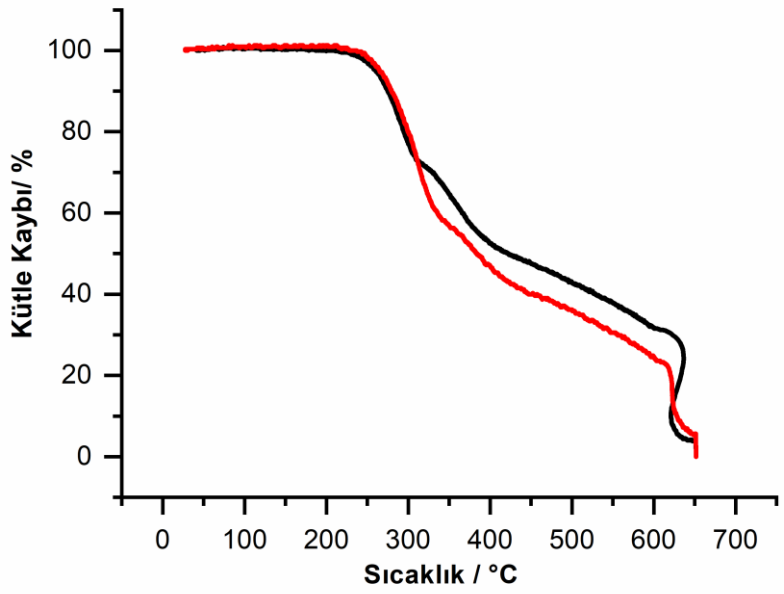


Şekil 4.31 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'nin farklı ısıtma hızlarında alınmış TG eğrileri, siyah: 5 °C /dak., kırmızı: 15 °C/ dak.

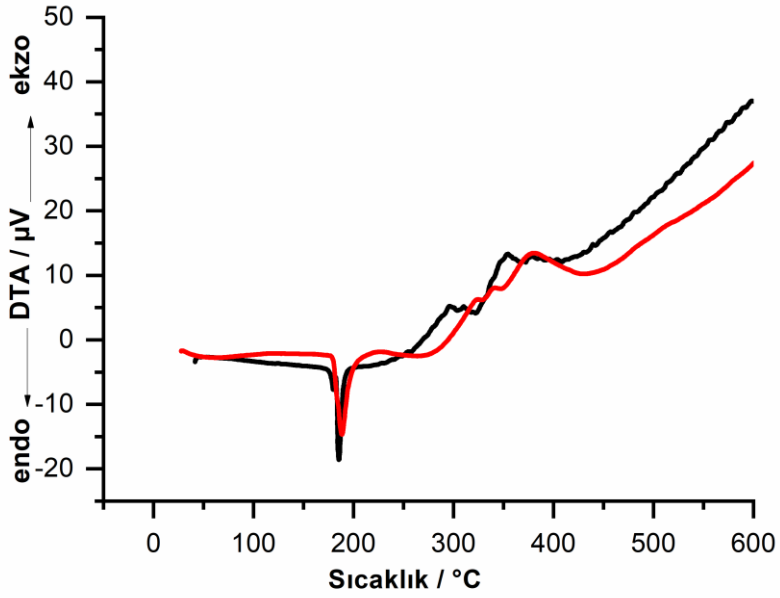


Şekil 4.32 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in farklı ısıtma hızlarında alınmış TG eğrileri, siyah: 5 °C /dak., kırmızı: 15 °C/dak.

Benzer durum *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin ve *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol enerjik maddeleri içinde geçerlidir, ısıtma hızı azaltıldığında TG eğrilerinin formu ve kütle kayıpları değişmektedir. Şekil 4.31'da *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin enerjik maddesinin iki farklı ısıtma hızında kaydedilmiş TG eğrileri görülmektedir, benzer şekilde şekil 4.33'de ise *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol maddesinin iki farklı ısıtma hızındaki TG eğrileri verilmiştir. Düşük ısıtma hızlarında eğrilerin formları değişmektedir. Hazırlanan enerjik maddelerin TG-DTA eğrilerine ait termoanalitik veriler ise Çizelge 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.33 N (2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait farklı ısıtma hızlarında kaydedilmiş termogravimetrik eğriler, siyah: 5 °C/ dak, kırmızı: 15 °C/ dak.



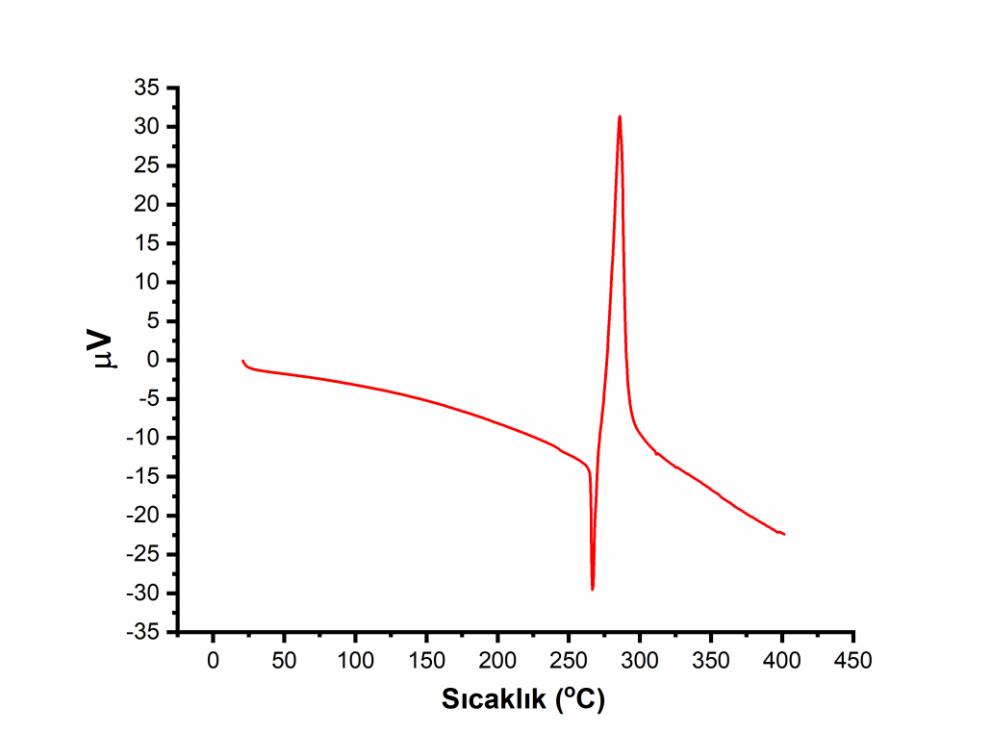
Şekil 4.34 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait farklı ısıtma hızlarında kaydedilmiş termogravimetrik eğriler, siyah: 5 °C/ dak., kırmızı: 15 °C/ dak.

Çizelge 4.4 Hazırlanan enerjik malzemelerin termoanalitik verileri.

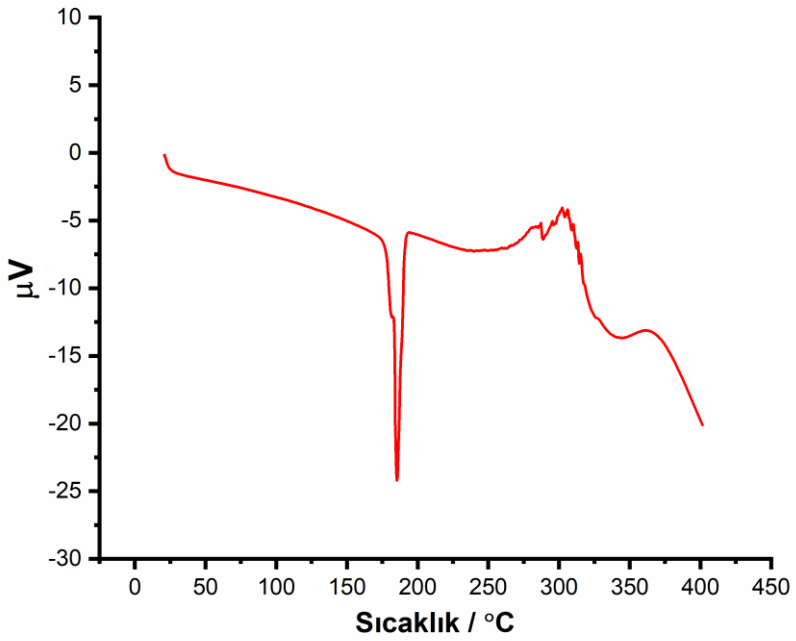
Enerjik Materyal	E.N.(°C)	Isıtma Hızı (°C/dak.)	1.Termal Reaksiyon		2.Termal Reaksiyon	
			Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
N(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin	-	5°C/dak.	211 – 240 DTA pik: 216	94.73±0.87	-	-
		15°C/dak.	236 – 268 DTA pik: 261	96.76±0.48	-	-
N(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin	-	5°C/dak.	144 – 173 DTA pik: 162	16.89±0.46	201 – 384 DTA pik: 353	49.20±3.45
		15°C/dak.	228 – 347 DTA pik: 241	48.2±2.64	347 – 426 DTA pik: 379	17.23±2.92
N(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol	188	5°C/dak.	221 – 307 DTA pik: 293	25.76±1.08	311 – 407 DTA pik: 351	26.15±1.23
		15°C/dak.	235 – 338 DTA pik: 322	41.13±3.19	338 – 420 DTA pik: 379	15.23±2.07

4.7 Enerjik Materyallerin DSC Sonuçları

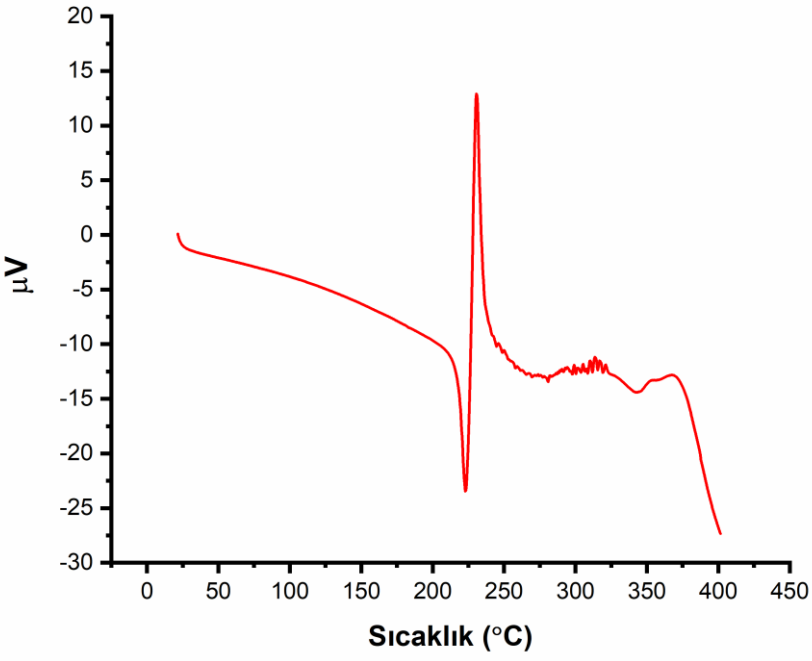
N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin'in DSC'de verdiği ekzotermik pikin ortalama enerjisi 301,09 kJ mol^{-1}, *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil))-3-aminopirazol'ün 64,56 kJ mol^{-1} ve *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in ise 76,72 kJ mol^{-1} olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.35 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazine ait DSC eğrisi



Şekil 4.36 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol'e ait DSC eğrisi

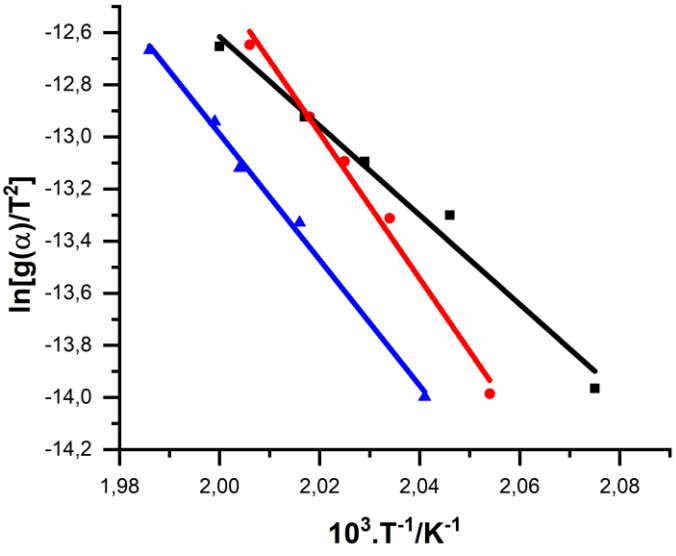


Şekil 4.37 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'e ait DSC eğrisi

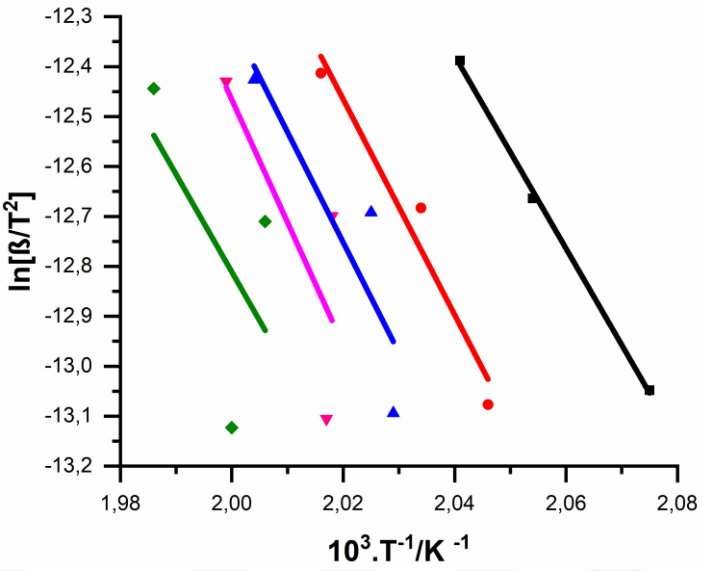
4.8 Enerjik Materyallerin Termokinetik Analiz Sonuçları

Aktivasyon enerjisi (Ea) ve Arrhenius pre-eksponansiyel faktör (A) değerleri OFW KAS ve CR metotları kullanılarak grafiksel olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.5'de hesaplanan Ea ve A değerleri ve Çizelge 4.6'da bu veriler kullanılarak hesaplanan ΔH^o, ΔS^o ve ΔG^o değerleri verilmiştir.

Termokinetik analiz N(2,4-dinitro-5-klorofenil) hidrazin için sadece düşük ısıtma oranlarında mümkün olmuştur. Bu bileşik daha yüksek ısıtma oranlarında hızlı bir patlama verdiği için kısa süre sonra termogramda bir sıcaklık düşüşü görülür, bu düşüş eğrilerin eğimlerini pozitifleştirir. Bu problemin üstesinden gelmek için kinetik çalışmalar 0,4, 0,5, 0,6, 0,75 ve 1,0 °C/dak. ile yapılmıştır ancak, bu OFW için yeni bir problemin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Ancak 1.0'dan küçük olan tam sayıların logaritmaları negatif sonuç verir Böyle bir durumda, OFW yöntemi kullanılamaz bu nedenle, bu bileşiğin termokinetik incelemesinde sadece KAS metodu kullanılmıştır.

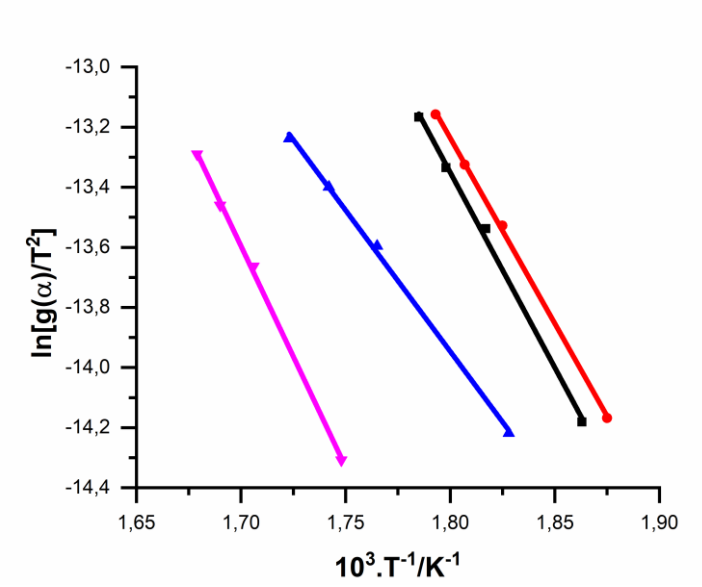


Şekil 4.38 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) hidrazin'in CR metoduyla elde edilen doğruları

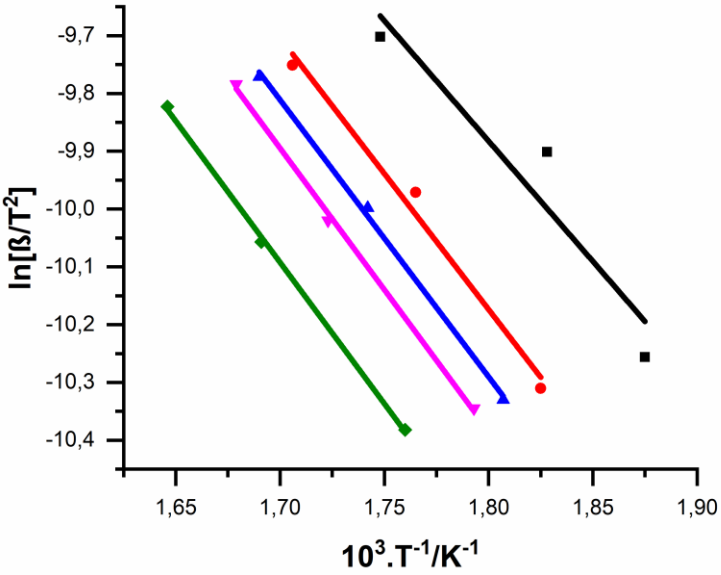


Şekil 4.39 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) hidrazin'in KAS metoduyla elde edilen doğruları

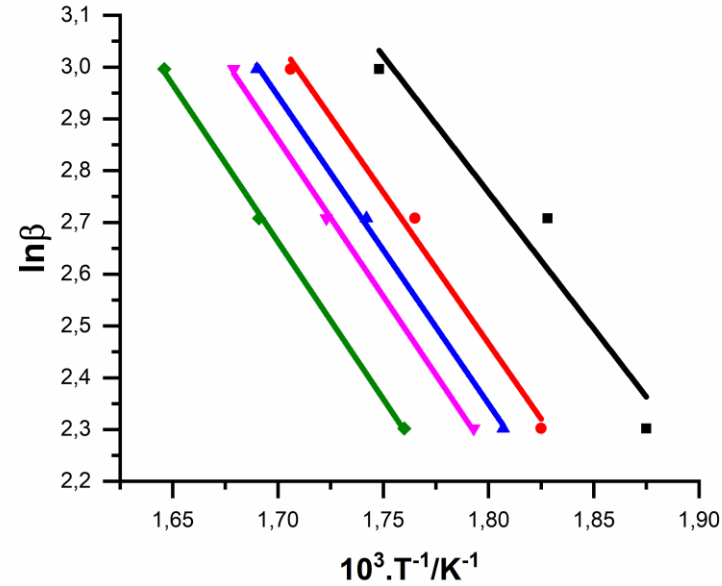
Diğer iki enerjik malzemelerin kinetic hesaplamaları için böyle bir problem yoktur ve bu bileşiklerin termal bozunmaları iki aşamalı olarak hesaplanarak Ea ve A değerleri ayrı ayrı belirlenmiştir.



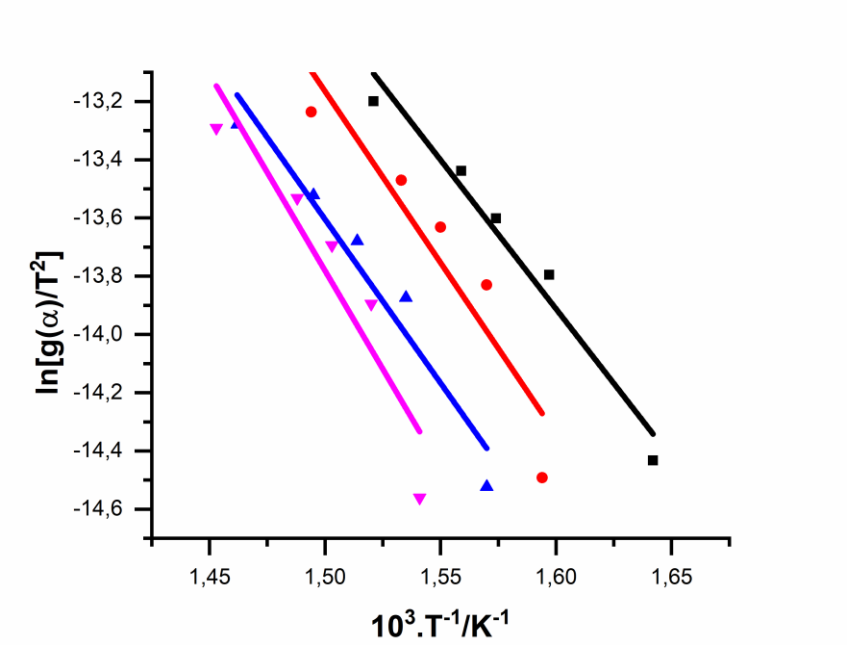
Şekil 4.40 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün CR metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak)



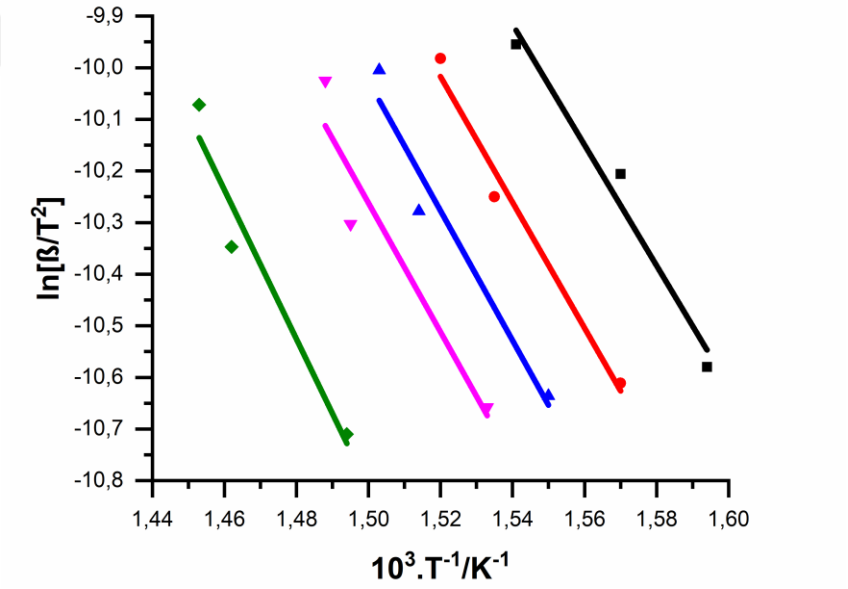
Şekil 4.41 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün KAS metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak)



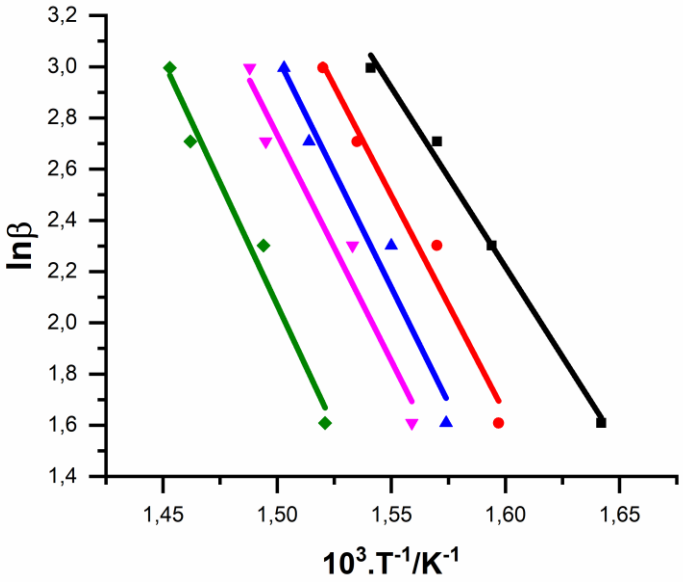
Şekil 4.42 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün OFW metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak)



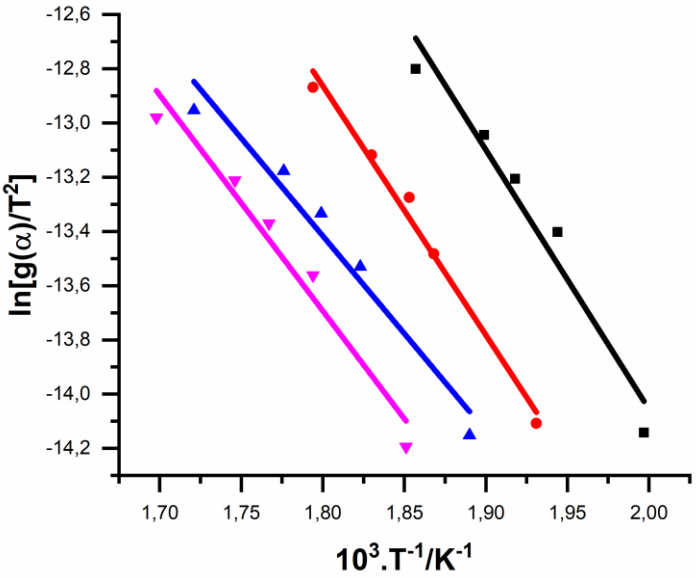
Şekil 4.43 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün CR metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak)



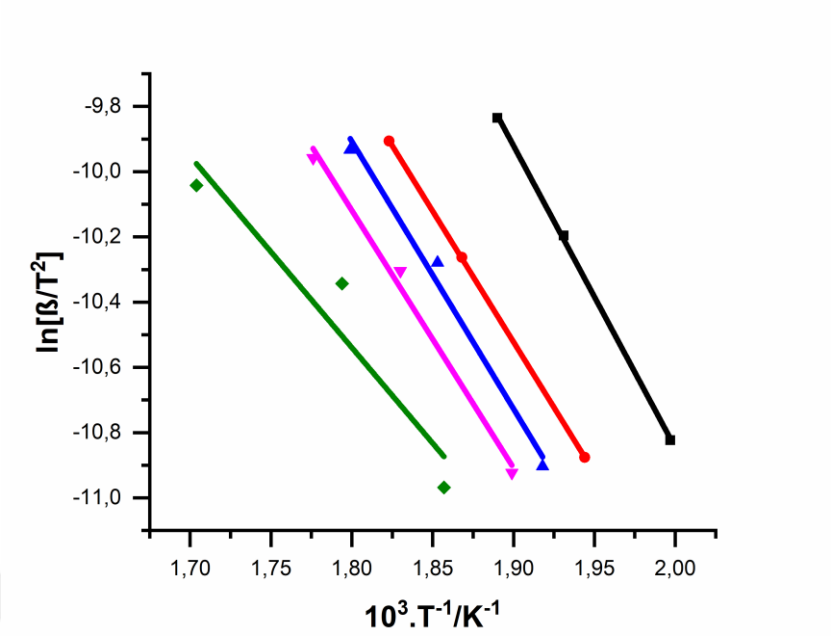
Şekil 4.44 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün KAS metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak)



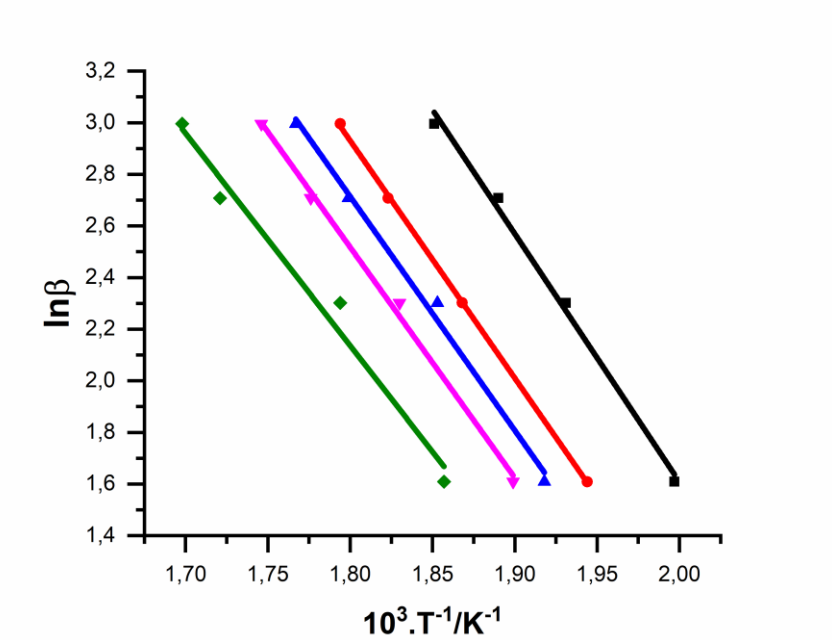
Şekil 4.45 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-amino pirazol'ün OFW metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak)



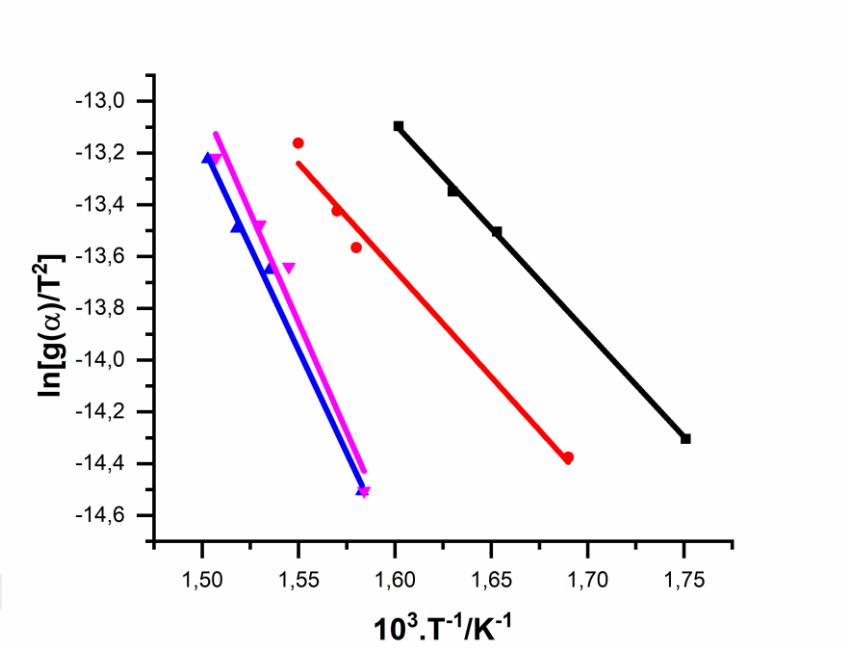
Şekil 4.46 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in CR metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak)



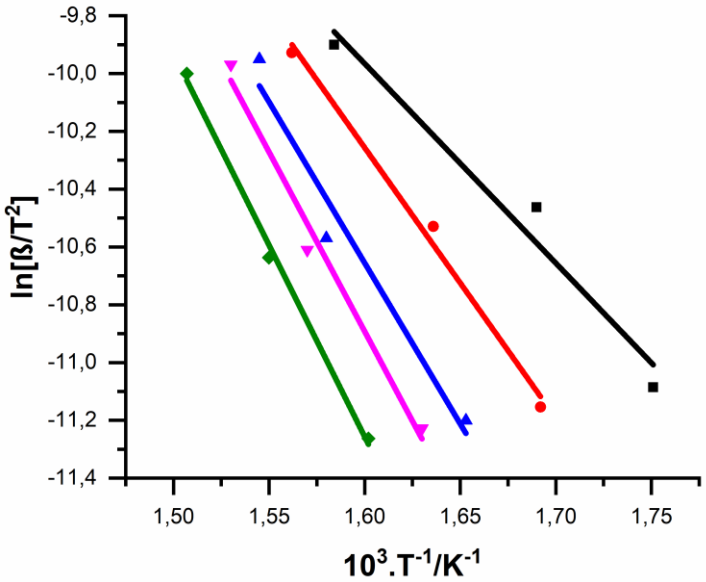
Şekil 4.47 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in KAS metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak)



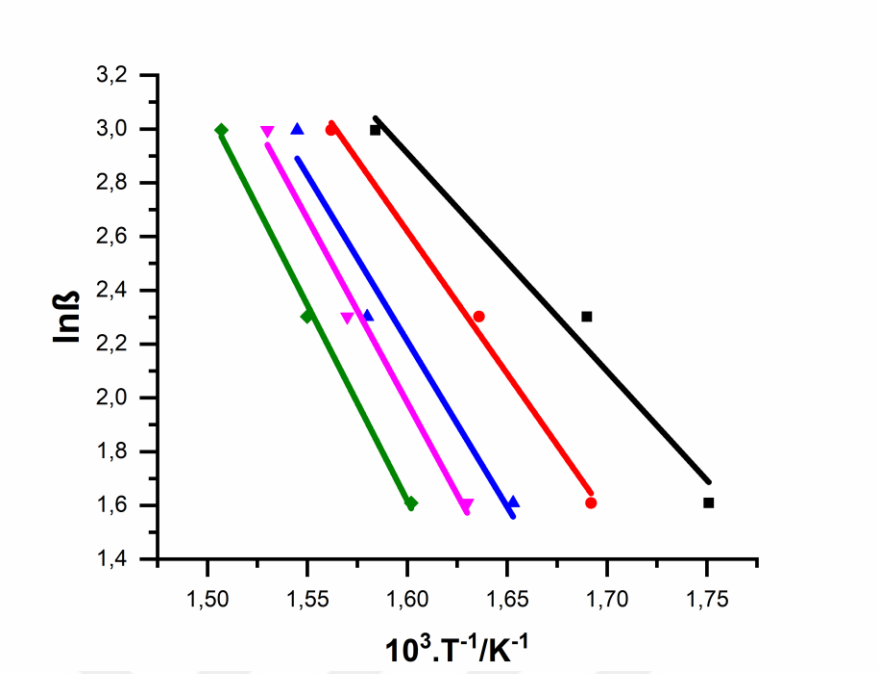
Şekil 4.48 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in OFW metoduyla elde edilen doğruları (1.basamak)



Şekil 4.49 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in CR metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak)



Şekil 4.50 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in KAS metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak)



Şekil 4.51 *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil) guanidin'in OFW metoduyla elde edilen doğruları (2.basamak)

Çizelge 4.5 Sentezlenen yeni üç enerjik materyalin hesaplanan Ea ve A değerleri

	Method					
	OFW		KAS		CR	
	Ea (kJ.mol^{-1})	A (dak.$^{-1}$)	Ea(kJ.mol^{-1})	A (dak.$^{-1}$)	Ea(kJ.mol^{-1})	A (dak.$^{-1}$)
$C_5H_5N_4O_4Cl$ N(2,4-dinitro-5-klorofenil) hidrazin			g(α)=0.2 160.50±1.26 R=0.9967 g(α)=0.4 179.33±8.74 R=0.9027 g(α)=0.5 183.14±21.63 R=0.5551 g(α)=0.6 204.27±41.17 R=0.1955 g(α)=0.8 162.44±43.88 R=-0.3130 **Ortalama: 177.94±17.79**	5.53±0.90. 10^{9} 5.99±0.59. 10^{11} 1.55±0.37. 10^{12} 2.06±0.84. 10^{14} 1.04±0.56. 10^{10}	Θ=0.5 142.29±1.86 R=0.9770 Θ=0.75 231.97±3.79 R=0.9864 Θ=1.0 200.69±1.86 R=0.9941 **Ortalama: 191.65±45.52**	2.09±0.06. 10^{10} 1.44±0.08. 10^{20} 5.11±0.09.10^{16}
$C_9H_6N_5O_4Cl$ N(2,4-dinitro-5-klorofenil) -3-aminopirazol 1. termal basamak	g(α)=0.2 41.63±0.55 R=0.8807 g(α)=0.4 46.13±0.25 R=0.9828 g(α)=0.5 47.00±0.09 R=0.9977	1.72±0.04 .10^{6} 6,44±0.06 .10^{6} 8.57±0.03 .10^{6}	g(α)=0.2 34.60±0.46 R=0.8138 g(α)=0.4 39.08±0.22 R=0.9725 g(α)=0.5 39.83±0.08 R=0.9961	0.52±0.01 0.47±0.01 0.55±0.01	Θ=5.0 107.99±0.50 R=0.9962 Θ=10.0 102.62±0.23 R=0.9990 Θ=15.0 78.06±0.19 R=0.9979	1.47±0.01. 10^{6} 9.80±0.04. 10^{5} 2.70±0.01. 10^{3}

Çizelge 4.5 Sentezlenen yeni üç enerjik materyalin hesaplanan Ea ve A değerleri (devam)

	g(α)=0.6 47.92±0.09 R=0.9978 g(α)=0.8 48.00±0.07 R=0.9989 **Ortalama: 46.14±2.63**	1.13±0.01 .10^{7} 1.26±0.01 .10^{7}	g(α)=0.6 40.70±0.08 R=0.9969 g(α)=0.8 40.63±0.05 R=0.9985 **Ortalama: 38.97±2.53**	0.59±0.01 0.97±0.01	Θ=20.0 122.28±0.41 R=0.9984 **Ortalama: 102.74±18.42**	2.64±0.02 10^{7}
$C_9H_6N_5O_4Cl$ N(2,4-dinitro- 5-klorofenil) -3-amino pirazol 2. termal basamak	g(α)=0.2 110.88±0.89 R=0.9894 g(α)=0.4 135.06±2.70 R=0.9572 g(α)=0.5 142.48±3.70 R=0.9412 g(α)=0.6 139.67±3.63 R=0.9375 g(α)=0.8 150.98±3.18 R=0.9642 **Ortalama: 135.81±15.09**	1.60±0.02. 10^{11} 1.97±0.06. 10^{13} 6.98±0.28. 10^{13} 3.70±0.14. 10^{13} 2.00±0.06. 10^{14}	g(α)=0.2 97.15±1.92 R=0.9444 g(α)=0.4 101.25±1.76 R=0.9600 g(α)=0.5 104.44±2.94 R=0.9045 g(α)=0.6 103.80±4.13 R=0.8157 g(α)=0.8 120.11±4.13 R=0.8927 **Ortalama: 105.35±8.73**	55.20±0.17 160.48±0.04 268.45±0.11 228.05±0.14 2.87±0.14. 10^{3}	Θ=5.0 85.05±0.94 R=0.9545 Θ=10.0 97.85±2.53 R=0.8310 Θ=15.0 93.43±1.49 R=0.9241 Θ=20.0 112.23±3.37 R=0.8278 **Ortalama: 97.14±11.37**	595,95±0.10 1.05±0.04. 10^{4} 4.35±0.11. 10^{3} 1.74±0.08. 10^{5}
$C_7H_6N_5O_4Cl$ N(2,4-dinitro- 5-klorofenil) guanidin 1. termal basamak	g(α)=0.2 76.01±0.37 R=0.9924 g(α)=0.4 72.75±0.07 R=0.9996 g(α)=0.5 71.66±0.36 R=0.9911 g(α)=0.6 70.65±0.27 R=0.9946 g(α)=0.8 65.01±0.56 R=0.9675 **Ortalama: 71.22±4.01**	5.11±0.05. 10^{9} 2.78±0.01. 10^{9} 2.22±0.02. 10^{9} 1.76±0.01. 10^{9} 4.84±0.07. 10^{8}	g(α)=0.2 76.98±0.14 R=0.9992 g(α)=0.4 66.69±0.02 R=0.9999 g(α)=0.5 68.17±0.62 R=0.9756 g(α)=0.6 65.65±0.48 R=0.9833 g(α)=0.8 48.78±5.76 R=0.8244 **Ortalama: 65.25±10.24**	46.35±0.02 5.59±0.01 7.81±0.13 4.56±0.06 0.14±0.00	Θ=5.0 79.51±0,95 R=0.9407 Θ=10.0 76.39±0.47 R=0.9826 Θ=15.0 59.88±0.49 R=0.9494 Θ=20.0 66.17±0.60 R=0.9498 **Ortalama: 70.49±9.08**	7.63±0.17. 10^{3} 3.63±0.04. 10^{3} 68.75±0.10 299.93±0.05
$C_7H_6N_5O_4Cl$ N(2,4-dinitro- 5-klorofenil) guanidin 2. termal basamak	g(α)=0.2 64.12±0.81 R=0.9530 g(α)=0.4 83.82±0.70 R=0.9874 g(α)=0.5 97.50±2.45 R=0.9204 g(α)=0.6 108.21±1.71 R=0.9735 g(α)=0.8 115.08±0.92 R=0.9940 **Ortalama: 93.75±20.34**	4.28±0.09. 10^{7} 2.64±0.04. 10^{9} 3.01±0.12. 10^{10} 2.26±0.06. 10^{11} 7.91±0.10. 10^{11}	g(α)=0.2 57.39±0.74 R=0.9334 g(α)=0.4 77.84±0.66 R=0.9835 g(α)=0.5 92.60±2.03 R=0.9254 g(α)=0.6 103.17±1.62 R=0.9687 g(α)=0.8 110.17±0.87 R=0.9929 **Ortalama: 88.23±21.11**	0.085±0.0 4.81±0.07 58.09±0.20 377.51±0.09 1.26±0.01. 10^{3}	Θ=5.0 66.93±0.10 R=0.9990 Θ=10.0 68.57±0.50 R=0.9765 Θ=15.0 132.12±1.31 R=0.9885 Θ=20.0 140.74±3.22 R=0.9472 **Ortalama: 102.09±39.81**	32.69±0.01 130.04±0.02 1.03±0.02. 10^{7} 8.09±0.28. 10^{7}

Çizelge 4.6 Sentezlenen yeni üç enerjik materyalin hesaplanan hesaplanan ΔH^o, ΔS^o ve ΔG^o değerleri

	Methods								
	OFW			KAS			CR		
	ΔH / kJ mol^{-1}	ΔS J K^{-1}	ΔG kJ mol^{-1}	ΔH / kJ mol^{-1}	ΔS J K^{-1}	ΔG kJ mol^{-1}	ΔH/ kJ mol^{-1}	ΔS J K^{-1}	ΔG/ kJ mol^{-1}
$C_5H_5N_4O_4Cl$				176.27	-15.82	184.17	189.98	136.74	121.74
$C_9H_6N_5O_4Cl$ 1. termal basamak	44.05	-117.29	108.54	36.88	-255.01	177.10	100.65	-135.32	175.06
$C_9H_6N_5O_4Cl$ 2.termal basamak	133.09	13.96	124.36	102.63	-204.60	230.54	94.42	-174.11	203.27
$C_7H_6N_5O_4Cl$ 1.termal basamak	69.21	-70.93	107.49	63.24	-232.79	192.65	68.48	-181.72	166.55
$C_7H_6N_5O_4Cl$ 2. termal basamak	91.04	-50.46	122.52	85.52	-217.31	221.10	99.38	-210.61	230.78

4.9 Enerjik Materyallerin Biyoaktivite Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerde biyoaktivitenin belirlenmesi için 512-8 mg / L derişimlerde *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin(I), *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol(II) ve *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin(III)'e karşı G (-)(*Escherichia coli –ATCC 25922, Pseudomonas aeruginosa – ATCC 27853, Salmonella enteritidis – ATCC35311*) ve G (+)(*Enterococcus faecalis, Bacillus subtilis -DSM 1971, Staphilococcus aureus - ATCC 25953, Bacillus licheniformis – DSM 13*) bakteri türleri test edilmiştir (Montezerozohari vd. 2015, Rotaru vd. 2015, Agwara vd. 2016, El-Halim vd. 2017).

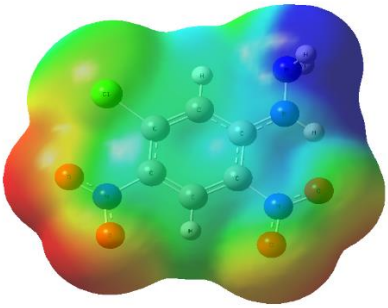
Çizelge 4.7 7 farklı bakteriye karşı incelenen enerjik materyallerin antimikrobiyal aktivite sonuçları

Derişim (mg/L)	*E. coli*			*E. faecalis*			*B. subtilis*			*S. aureus*			*P. aeruginosa*			*S. enteritidis*			*B. licheniformis*		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
512	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-
256	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-
128	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-
64	+	+	+	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-
32	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

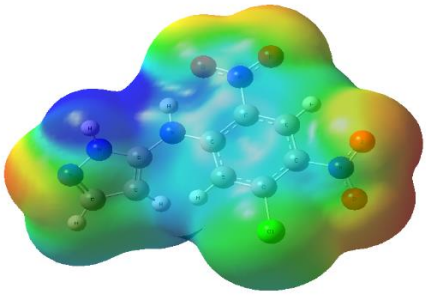
I, II ve III'ün özellikle G (-) türlerine karşı etkili olduğu ve bunların arasında III'ün, G (+) türlere karşı tek etkili ajan olduğu ve G (-) türler için 16 mg/mL MIC (minimum inhibitör konsantrasyonu) değerlerinde antibakteriyel aktivite açısından en etkili bileşik olduğu görülmüştür. *B. licheniformis*'in, test edilen kimyasal bileşikler için en duyarlı bakteri türü olduğu da bulunmuştur.

4.10 Enerjik Materyallerin Hesaplamalı Kimya Sonuçları

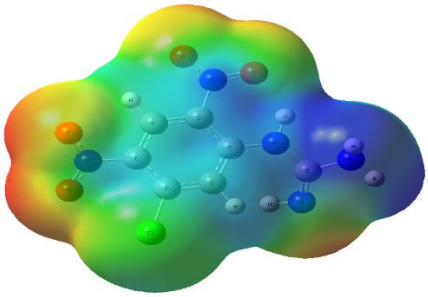
Elektron yoğunluk haritaları ve homo-lumo örtüşen görüntüleri Şekil 4.52 ve 4.53'de gösterilmektedir. Hesaplanan formasyon entalpileri (kJ/mol olarak) ve homo - lumo enerji farklılıkları (eV) Çizelge 4.7'de listelenmiştir.



N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin



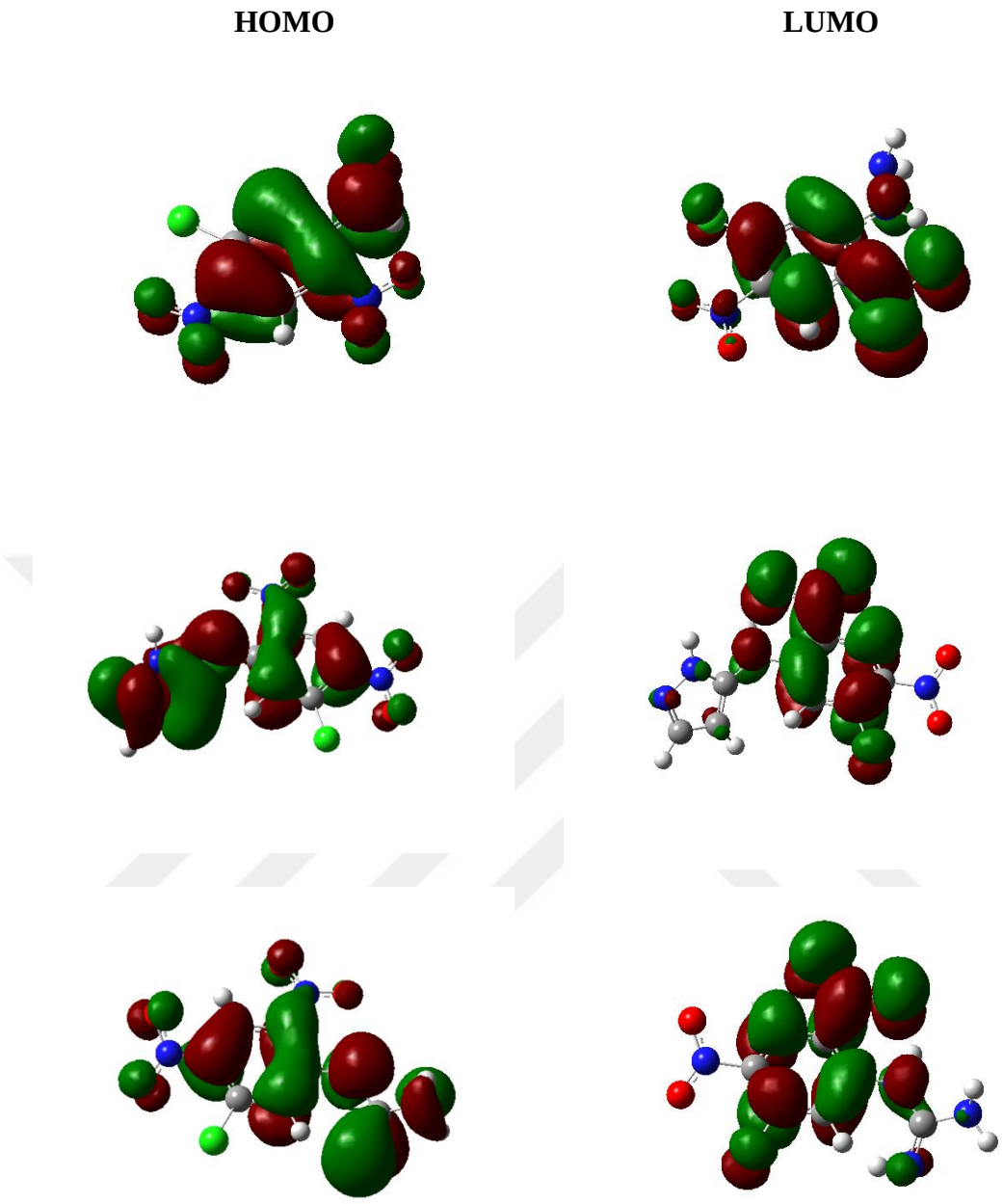
N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol



N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin

Şekil 4.52 *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin, *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol ve *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in elektron yoğunluk haritaları

Elektron yoğunluğu haritalarında mavi alanlar elektron bakımından zengin, kırmızı alanlar ise elektron bakımından zayıf bölgelere karşılık gelir.



Şekil 4.53 Sırasıyla *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin, *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol ve *N*-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin'in homo-lumo görüntüleri

Hesaplanan formasyon entalpileri (kJ/mol olarak) ve en küçük homo - lumo enerji farklılıkları (eV) Çizelge 4.8'de listelenmiştir.

Çizelge 4.8 Hazırlanan enerjik materyallerin en yüksek enerjik homo orbitallerinin ve en düşük enerjik lumo orbitallerinin enerji seviyeleri, hesaplanan teorik dipol momenti ve entalpi değerleri.

Enerjik Materyal	E_{homo} (eV)	E_{lumo} (eV)	ΔE (eV)	μ/D	ΔH_f^o (kj/mol)
1,3-dikloro-4,6-dinitro-benzen	-7.948	-3.193	4.755	3.55	458.832
N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin	-6.905	-2.902	4.003	7.66	386.290
N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)-4-aminopirazol	-7.073	-3.215	3.858	5.01	372.217
N-(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin	-6.711	-3.203	3.508	4.10	338.506

5. TARTIŞMA

Hazırlanan enerjik maddelerden sadece N(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin uygun kristal olarak elde edilmiştir ve bu enerjik maddenin x-ışını kırınımı yöntemleriyle moleküler yapısı ve birim hücre özellikleri belirlenmiştir. Kristal özellikleri ve veri toplama şartları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.13'de ortep programı yardımı ile çizilmiş moleküler model verilmiştir, bu model üzerinde hesaplanan bağ açıları ve bağ uzunlukları Çizelge 4.2'de birim hücre içinde olası molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ise Çizelge 4.3'de görülüyor. 7. Numaralı C atomu üzerine 2 tane NH_2 grubu bağlı gibi gösteren bir model bulunmuştur. Gerçekte aynı karbona bağlı iki NH_2 grubu bulunamaz (Erlenmayer kuralı), fakat guanidin grubu N3 atomu üzerinden aromatik halkaya bağlanmıştır, bu durumda N3, N4 ve N5 üzerindeki hidrojen atomları rezonans olasılığından dolayı sürekli yer değiştirdiğinden karşımıza böyle bir model çıkmıştır (Beyer 1980). Çok yakın zamanda literatürde benzer bir örnek yayınlanmıştır, pikrilguanidin bileşiğinin x-ışınları çalışmasında da bu durum gözlenmiştir (Smith vd. 2007, Klapötke vd. 2016). Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi guanidin grubundaki C-N ve N-H bağlarının uzunlukları bu rezonansı destekler, N4 ve N5 atomlarına bağlı hidrojenlerden bir tanesinin N-H bağ uzunluğu kısa diğerininki rezonanstan dolayı daha uzundur, benzer şekilde C-N bağları beklenen değerden daha kısadır, bu durum çifte bağın C7 etrafında sürekli değiştiğini gösterir.

Çizelge 4.3'te olası hidrojen bağları verilmiş fakat dikkate değer bir molekül içi veya moleküller arası hidrojen bağı bulunmamıştır. En kuvvetli hidrojen bağı N5-H11 ile komşu molekülün N3 atomu arasında oluşan hidrojen bağıdır, açı 169° uzunluk ise 2,911 Å olarak ölçülmüştür, kuvvetli bir hidrojen bağı denilemez çünkü kuvvetli hidrojen bağlarında uzunluğun biraz daha kısa olması gereklidir (Desiraju 1996, 2003, Steiner 2002).

Bu çalışmada *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin bileşiği uygun kristal olarak elde edilememiştir ancak yakın zamanda pikrilhidrazin bileşiğinin X-ışını çalışması yayınlanmıştır ve bu bileşikte molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları daha

fazla ve daha kısadır, bu molekülde moleküller arası kuvvetler daha fazladır (Atakol 2017).

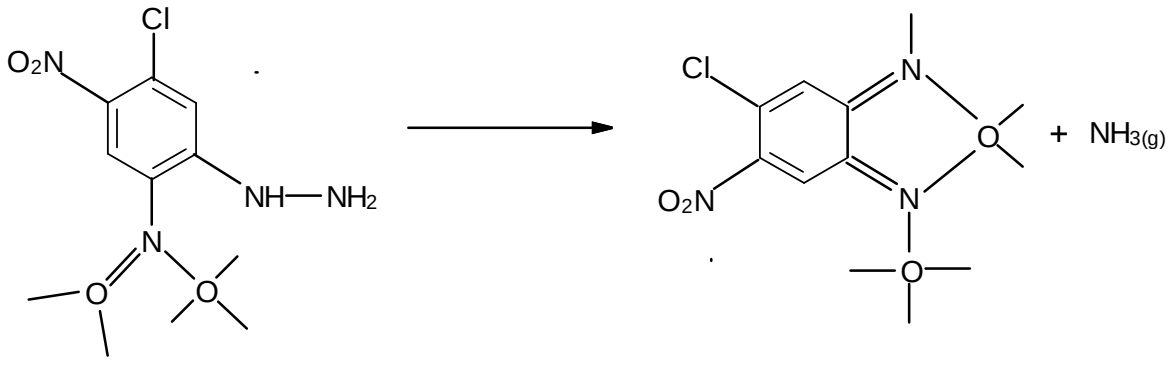
Çizelge 4.4'de üç enerjik maddenin 5-15 °C/dak. ısıtma hızlarında TG eğrilerinden elde edilmiş termoanalitik veriler verilmiştir.

Şekil 4.27'de verilen TG eğrilerine bakılırsa 15 °C/dak. ısıtma hızında *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin bileşiği yaklaşık 250-260 °C civarında bir patlayıcı madde gibi termal olarak bozunmaktadır ve tek basamaklı bir termal bozunma tepkimesi ile hemen hemen tüm kütle kaybolmaktadır. Şekil 4.27'de diğer iki enerjik maddenin 15 °C/dak. ısıtma hızlarında iki basamaklı olarak bozunduğu gözlenmiştir. Fakat düşük ısıtma hızlarında bu maddelerin TG eğrileri değişmektedir, *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin maddesinin 5 °C/dak. değerinden küçük ısıtma hızlarında iki basamakta termal olarak bozunduğu Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'dan görülmektedir.

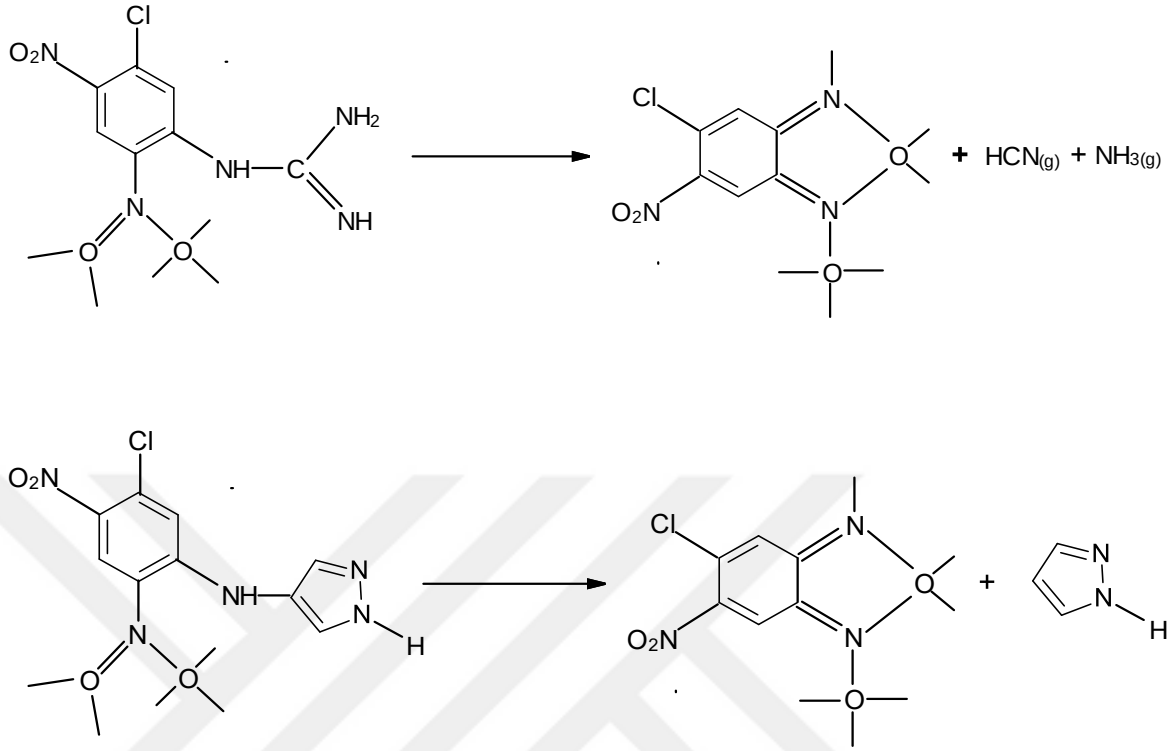
N(2,4-dinitro-5-klorofenil)guanidin (II) ve N(2,4-dinitro-5-klorofenil)-3-aminopirazol (III) maddelerinin düşük ısıtma hızlarında TG eğrilerinin değiştiği Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'dan açıkça görülmektedir. (II) ve (III) numaralı maddeler iki basamaklı olarak termal bozunmaya uğramaktadırlar, bu bozunmanın sınırları 5 °C/dak. ısıtma hızında net ancak daha yüksek ısıtma hızlarında şekil 4.31 ve şekil 4.33'de verildiği gibi net değildir. (II) Bileşiğinde termal bozunma sonucu toplam % 65, III bileşiğinde ise %56 kütle kaybı olmuştur.

1958 yılından beri enerjik maddelerde bilinen bir gerçek, aromatik halkada nitro gruplarına komşu bir azotlu grup varsa termal bozunmanın furoksan halkası üzerinden gerçekleşmesidir (Bailey ve Case 1958, Reddy vd. 1983, Dahl vd. 1996, Cardillo vd. 2010, Sheremetev vd. 2012). Özellikle pikrilazit bileşiğinde bu durum gayet net gözlenmektedir. Azit grubunun birinci azot atomu ile komşu nitro grubunun oksijeni bir furoksan halkası oluşturmakta ve azit grubunun iki azotu N_2 halinde ayrılmaktadır (Özkaramete vd. 2013). Isıtmaya devam edilirse furoksan bileşiği de bozunmaktadır. Bu

maddeler için benzer bir durum söylenebilir. Burada incelenen bileşikler için de benzer bir durum söz konusudur. Aşağıdaki şekil 5.1'de hazırlanan bileşiklerin furoksan dönüşüm reaksiyonları gösterilmektedir. Bozunma sonunda 5-kloro-6-nitro furoksan meydana geldiği ve küçük bir grubun yapıdan gaz halinde ayrıldığı düşünülmüştür. Çizelge 4.4'de TG sonuçlarından elde edilen termoanalitik veriler verilmiştir. 5°C/dak. ısıtma hızında birinci termal tepkime için bulunan kütle kaybı değerleri sırasıyla (II) ve (III) maddeleri için 16,89±0,46 ve 25,76±1,08 dir. Aşağıda şekil 5.1'de (II) ve (III) numaralı enerjik maddelerin termal bozunma tepkimelerinde teorik kütle kayıpları ise sırasıyla %16,95 ve %24'tür. Bu sonuçlar (II) ve (III) maddelerinde birinci termal tepkimenin aşağıda yazıldığı gibi meydana geldiğini göstermektedir. Fakat I numaralı enerjik maddenin termal bozunma tepkimesi (II) ve (III) maddelerine oranla çok daha hızlı olduğundan düşük ısıtma hızlarında bile bu maddenin birinci ve ikinci termal bozunmasında kütle kaybı net olarak belirlenememiştir. Şekil 4.29'da bu tepkimenin de iki basamaklı gerçekleştiği fark edilmiştir fakat tüm düşük ısıtma hızlarında kütle kaybı sürekli değişmektedir. Özellikle 2. termal bozunma tepkimesi çok hızlı olduğundan TG eğrileri ve DTA eğrilerindeki anomali de göze çarpmıştır. Bununla birlikte gerek 5°C/dak. gerekse 15 °C/dak. ısıtma hızlarında TG eğrilerinin durumuna bakılırsa bu eğrilerden bile tepkimenin iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.29'da 5 °C/dak. ısıtma hızında ve Şekil 4.27'de verilen 15 °C/dak. ısıtma hızında başlangıçta küçük bir kütle kaybı olduğu görülmüştür. Başlangıçtaki kütle kaybı ısıtma hızına bağlı olarak sürekli değişmektedir bu sebepten *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin için bir hesaplama yapmak mümkün değildir.



Şekil 5.1 Hazırlanan enerjik malzemelerin muhtemel ilk ayrışma reaksiyonu



Şekil 5.1 Hazırlanan enerjik malzemelerin muhtemel ilk ayrışma reaksiyonu (devam)

Termokinetik analiz çalışmasında *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin için bulunan sonuçlar Çizelge 4.5'ten görüldüğü gibi memnun edici değildir. Zaten 1 °C/dak. ısıtma hızlarının altında bulunan verilerden grafiksel hesaplama yapıldığından OFW yöntemi ile bir sonuç alınamamıştır çünkü 1'den küçük sayıların logaritması negatif bir değerdir ve bu durumda Ea aktivasyon enerjisinin hesaplanması mümkün değildir. KAS ve CR yöntemleri ile hesaplama mümkündür ancak bu durumda da sonuçlar güvenilir değildir. Isıtma hızı arttıkça TG eğrisinin şekli değiştiğinden yüksek g(α) değerlerinde elde edilen doğruların regresyon katsayıları kabul edilemez değerlerdir.

Çizelge 4.5'te *N*(2,4-dinitro-5-klorofenil)hidrazin(I) için verilen değerler istatistik olarak güvenilir değerler değildir. II ve III numaralı maddeler için verilen değerler ise

karşılaştırılabilir değerlerdir, özellikle II numaralı enerjik maddenin OFW ve KAS yöntemleri ile hesaplanan sonuçları oldukça yakındır. Bu durum ICTAC'ın 2011 yılında belirttiği termokinetik hesaplamalarda nonisotermal-isokonversiyonel hesaplamaların daha güvenilir olduğunu gösterir (Vyazovkin 2011). III numaralı enerjik maddenin OFW ve KAS sonuçları karşılaştırılabilir değerlerdir. III numaralı enerjik maddenin CR ile bulunan sonucu OFW ve KAS sonuçlarından farklıdır. OFW ve KAS nonisotermal grafik yöntemler olduğundan yakın sonuç bulunması beklenen bir durumdur, ancak CR yöntemi isotermal bir yöntemdir ve literatürde genellikle CR ile nonisotermal metotların sonuçları farklı bulunur (Mohanty vd. 2018, El-Halim vd. 2017). Çizelge 4.6'da hazırlanan enerjik maddelerin termal bozunma tepkimelerinde entalpi değişimleri verilmiştir (ΔH^0) I enerjik maddesi için çok düşük ısıtma hızlarında çalışıldığından OFW yöntemi ile hesaplama yapılamamıştır. Ayrıca I maddesi için birinci ve ikinci termal bozunma tepkimelerinin sınırları belirlenemediği için bu parçalanma tek bir tepkime gibi kabul edilmiş ve kinetik hesaplama tek bir tepkime için çok düşük ısıtma hızlarında (0,6, 0,75 ve 1,0 °C/dak) çalışılmıştır. Bununla birlikte I numaralı enerjik maddenin tek basamak için hesaplanan ΔH^0 değeri II ve III enerjik maddelerinin iki basamak için bulunan ΔH^0 değerleri toplamı ile karşılaştırılabilir büyüklüktedir. Bu yaklaşımın kötü olmadığını gösterir. Fakat yinede enerjik maddelerin termal bozunma tepkimelerinde termokinetik çalışmanın zorluğu burada ortaya çıkmaktadır. Çok hızlı tepkimelerde grafik çalışma için çok düşük ısıtma hızlarında çalışmak gerekebilir ama II ve III enerjik maddelerinde olduğu gibi termal bozunma tepkimelerinde TG eğrileri beklenen eğriler olduğundan anlamlı sonuçlar bulunmaktadır. Enerjik maddeler için termokinetik çalışma ne kadar anlamlıdır? Bu soru tartışılabilir çünkü günümüzde Kissinger eşitliğinin geçerliliği tartışılmaktadır (Sestak 2014).

Teorik hesaplamalarda bulunan sonuçlar çizelge 4.8'de verilmiştir. I, II ve III numaralı maddelerin ΔH_f^0 formasyon entalpileri sırasıyla 386,290 , 372,217 ve 338,506 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler aynı zamanda enerjik maddelerin kararlılık sırasını gösterir. ΔH_f^0 değeri en küçük olan III numaralı bileşik aynı zamanda en kararlı bu bileşiktir. III numaralı bileşikte ise iki aromatik halka birbirine bağlı olduğundan bu

durum normal karşılanabilir. Teorik hesaplanan dipol moment değerleri bu bulguya paraleldir.

Dipol moment elektron dağılımının ölçüsü olduğundan elektron dağılımının homojenliği dipol moment değerlerine ve ΔH_f^0 formasyon entalpi değerlerine parallel olarak değişmesi beklenen bir durumdur. Teorik hesaplamalarda beklenmeyen tek bulgu homo–lumo enerji seviyeleri arasındaki farktır. Homo – lumo enerji farkı enerjik maddelerde termal duyarlılığın bir ölçüsüdür (Chen vd. 2014). Bu fark ne kadar küçük ise enerjik maddenin termal duyarlılığı o kadar düşüktür. Bu durumda termal duyarlılığın en yüksek olduğu bileşik III numaralı enerjik maddedir. Buna karşın termal bozunma sıcaklığı en yüksek bu bileşiktedir. Bu çelişki olası olarak moleküller arası etkileşimlerden dolayıdır. Dipol momentleri dikkate alınırsa moleküller arası kuvvetler I bileşiğinde en yüksek olmalıdır. Bu kuvvetlerin etkisiyle molekül belli bir sıcaklığa kadar katı hal özelliklerini koruyabilir ama sonra birden termal parçalanmaya uğrar, literatürde benzer öneriler bulunmaktadır (Klapötke 2017). Bu sebepten dolayı I numaralı bileşik II ve III numaralı bileşiklerden farklı davranarak hızlı bir termal tepkime ile parçalanır.

Çizelge 4.7'de üç enerjik maddenin antimikrobiyal etkileri başka bir deyişle üç enerjik maddeye karşı 7 bakterinin davranışları çizelge halinde verilmiştir. Bu çalışmada antimikrobiyal aktivite ölçümünün iki bakımdan önemi vardır, bunlardan birincisi enerjik moleküllerin bakteriler üzerinde tahrip etkilerinin olup olmadığının araştırılmasıdır. İkincisi ise tam tersi bakterilerin bu maddeleri besin olarak kullanabileceklerinin araştırılmasıdır. Çizelge 4.7'de verilen sonuçlar sentezlenen maddeler içinde I numaralı enerjik maddenin özellikle düşük konsantrasyonlarda bakteriyel büyümeyi stimule edici etki göstermiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise üremeyi baskılayıcı bir etki göstermemiştir. Özellikle I numaralı enerjik madde hemen hemen tüm bakteriler karşısında besin maddesi gibi davranmıştır. Hazırlanan enerjik maddeler azotça zengin bileşiklerdir. Moleküller üzerindeki nitro gruplarında

azotun (+) ve amino gruplarında ise (-) yüklü hali bulunmaktadır. Bu sebepten dolayı kültür ortamında üretilen 7 bakteri, özellikle I numaralı enerjik maddeyi azot kaynağı olarak kullanmış olabilir. II ve III numaralı enerjik maddelerin 32-64 mg/mL derişim üzerinde antimikrobiyal etkileri gözlenmiştir ve II numaralı enerjik madde antimikrobiyal etkisi en yüksek olan enerjik maddedir. Bunun sebebi olası olarak bağlı bulunan guanidin grubudur. Guanidinlerin gastro sistemlerde antiseptik olarak uzun zamandır kullanıldığı bilinmektedir (Fieser ve Fieser 1954).

Ek olarak antimikrobiyal aktivite çalışmasının çevresel açıdan değerlendirilmesi de önemlidir. Günümüzde ekonomik ömrünü doldurmuş enerjik maddelerin özellikle mühimmat içinde bulunan enerjik maddelerin bertarafı bir problemdir. Bugün bu problem ömrünü doldurmuş enerjik maddelerin yakılması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Fakat bu yöntem biraz tehlikeli bir yöntemdir ve mikrobiyel parçalanma son derece tehlikesiz ve çevreye en az zarar veren yöntemdir. Bu sonuçlar bu bakış açısından dolayı önemlidir.

KAYNAKLAR

Abd El-Halim, H.F., Omar, M.M. and Anwar, M.N. 2017. Preparation, characterization, antimicrobial and anticancer activities of Schiff base mixed ligand complexes. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 130, 1069-1083.

Abd El-Halim, H.F., Mohamed, G.G. and Khalil, E.A.M. 2017. Synthesis, spectral, thermal and biological studies of mixed ligand complexes with newly prepared Schiff base and 1,10-phenanthroline ligands. Journal of Molecular Structure. 1146, 153-163.

Abdel-Kader, N. S., Amin, R. M., & El-Ansary, A. L. 2016. Complexes of Schiff base of benzopyran-4-one derivative. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 123(2), 1695-1706.

Agrawal, J.P., Sikder, A.K. and Sikder, M.N. 2004. N,N'-Bis(1,2,4-triazol-3-yl-)-4,4' diamino-2,2',3,3',5,5',6,6 octanitroazo-benzene (BTDAONAB): A new thermally stable insensitive high explosive. Indian Journal of Engineering and Materials Sciences. 11, 516–520.

Agrawal, J.P. 2012. Past, Present & Future of Thermally Stable Explosives. Central European Journal Energetic Materials. 9(3), 273–290.

Akhavan, J. 1998. The Chemistry of Explosives, Royal Society of Chemistry. Royal Society of Chemistry, 110 s. Cambridge.

Atakol, M., Atakol, A., Yiğiter, A.Ö., Svoboda, I. and Atakol O. 2017. Investigation of energetic materials prepared by reactions of diamines with picryl chloride. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 127, 1931-1940.

Badgujar, D.M., Talawar, M.B., Asthana, S.N. and Mahulikar, P.P. 2008. Advances in science and technology of modern energetic materials. Journal of Hazardous Materials 151: 289-305.

Bailey, A.S. and Case, J.R. 1958. 4:6-dinitrobenzofuroxan, nitrobenzodifuroxan and benzotrifuroxan: A new series of complex-forming reagents for aromatic hydrocarbons. Tetrahedron. 3, 113-131.

Beyer, H. 1980. Lehrbuch der Organischen Chemie, 18th Edition, S. Hirzel Verlag, 107 s. Stuttgart.

Bolter, M.F., Klapötke, T.M., Kustermann, T., Lenz, T. and Stierstorfer J. 2018. 'Improving the Energetic Properties of Dinitropyrazoles by Utilization of Current Concepts'. European Journal Of Inorganic Chemistry. 37, 4125-4132.

Cardillo, P., Gigante, L., Lunghi A. and Zanirato, P. 2010. Revisiting the thermal decomposition of five ortho-substituted phenyl azides by calorimetric techniques. Journal of Thermal. Analysis and Calorimetry. 100, 191-198.

Chioato, Z.L., Klapotke, T.M., Mieskes, F., Stierstorfer, J. and Weyrauther, M. 2016. '(Picrylamino)-1,2,4-triazole Derivatives - Thermally Stable Explosives'. European Journal Of Inorganic Chemistry. 7, 956-962.

Crawford, M. J., Evers, J., Göbel, M., Klapötke, T. M., Mayer, P., Oehlinger, G., & Welch, J. M. 2007. γ-FOX-7: Structure of a High Energy Density Material Immediately Prior to Decomposition. Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials, 32(6), 478-495.

Dalinger, I. L., Vatsadze, I. A., Shkineva, T. K., Kormanov, A. V., Struchkova, M. I., Suponitsky, K. Y., ... & Sheremetev, A. B. 2015. Novel Highly Energetic Pyrazoles: N-Trinitromethyl-Substituted Nitropyrazoles. Chemistry–An Asian Journal, 10(9), 1987-1996.

Dalinger, I. L., Kormanov, A. V., Vatsadze, I. A., Serushkina, O. V., Shkineva, T. K., Suponitsky, K. Y., ... & Sheremetev, A. B. 2016. Synthesis of 1-and 5-(pyrazolyl) tetrazole amino and nitro derivatives. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 52(12), 1025-1034.

Dalinger, I. L., Kormanov, A. V., Suponitsky, K. Y., Muravyev, N. V., & Sheremetev, A. B. 2018. Pyrazole–Tetrazole Hybrid with Trinitromethyl, Fluorodinitromethyl, or (Difluoroamino) dinitromethyl Groups: High-Performance Energetic Materials. Chemistry–An Asian Journal, *13*(9), 1165-1172.

Dalinger, I. L., Suponitsky, K. Y., Shkineva, T. K., Lempert, D. B., & Sheremetev, A. B. 2018. Bipyrazole bearing ten nitro groups–a novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions. Journal of Materials Chemistry A, 6(30), 14780-14786.

Desiraju, G.R. 1996. The C−H···O Hydrogen Bond: Structural Implications and Supramolecular Design. Accounts of Chemical Research. 29, 441-449.

Dharavath, S. and Shreeve, J.M. 2018. A Safer Synthesis of 3,5-Bis(dinitromethyl) 1,2,4- triazole (BDT) and Its Mono and Di Salts: High-Performance Insensitive Energetic Materials Propellants Explos. Pyrotech. 43, 48–53.

Dippold, A.A., Klapötke, T.M. and Oswald, M. 2013. 'Asymmetrically substituted 5,5 '-bistriazoles - nitrogen-rich materials with various energetic functionalities'. Dalton Transactions. 42, 31, 11136-11145.

Dippold, A.A. and Klapötke, T.M. DEC 2012. 'Nitrogen-Rich Bis-1,2,4-triazoles-A Comparative Study of Structural and Energetic Properties'. Chemistry-A European Journal. 18, 52, 16742-16753.

Dippold, A.A. and Klapötke, T.M. JUL 3 2013. 'A Study of Dinitro-bis-1,2,4-triazole-1,1 '-diol and Derivatives: Design of High-Performance Insensitive Energetic

Materials by the Introduction of N-Oxides'. Journal Of The Amerıcan Chemıcal Socıety. 135, 26, 9931-9938.

Ebrahimi, H. P., Hadi, J. S., Abdulnabi, Z. A., & Bolandnazar, Z. (2014). Spectroscopic, thermal analysis and DFT computational studies of salen-type Schiff base complexes. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 117, 485-492.

Evers, J., Klapötke, T. M., Mayer, P., Oehlinger, G., & Welch, J. 2006. α-and β-FOX-7, Polymorphs of a High Energy Density Material, Studied by X-ray Single Crystal and Powder Investigations in the Temperature Range from 200 to 423 K. Inorganic chemistry, 45(13), 4996-5007.

Farrugia, L.J. 1999. WinGX Program for Crystallography Package. Journal of Applied Crystallography. 32, 837-838.

Feng, Y., Hu, T., Pu, Z., Wu, M., & Mi, J. 2015. Non-isothermal decomposition kinetics of $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ prepared by solid-state method aiming at the formation of Fe_2O_3. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 122(2), 947-953.

Fieser, L.F. and Fieser, M. 1954. Lehrbuch der Organischen Chemie, Verlag Chemie GMBH, übersetz H. R. Hensel. 1176-1178 s. Weinheim.

Fischer N., Karaghiosoff, K., Klapötke, T.M. and Stierstorfer J. 2010. 'New Energetic Materials featuring Tetrazoles and Nitramines - Synthesis, Characterization and Properties', Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie. Volume: 636:5, 735-749.

Fischer, N., Hull, K., Klapötke, T.M. and Stierstorfer, J. Jan 2014. 'Synthesis and Characterization of the New Heterocycle 5-(4-Amino-1,2,4-triazol-3-on-5'-yl)-1H-tetrazole and Some Ionic Nitrogen-Rich Derivatives', Journal Of Heterocyclic Chemistry. 51, 1, 85-95.

Fischer, D., Klapötke, T.M., Stierstorfer, J. 2015. '1,5-Di(nitramino)tetrazole: High Sensitivity and Superior Explosive Performance'. Angewandte Chemie-International Edition. 54, 35, 10299-10302.

Fischer, N., Joas, M., Klapötke, T.M. and Stierstorfer, J. Dec 2 2013.'Transition Metal Complexes of 3-Amino-1-nitroguanidine as Laser Ignitible Primary Explosives: Structures and Properties'. Inorganic Chemistry, 52, 23, 13791-13802.

Fischer, N., Izsak, D., Klapotke, T.M. and Stierstorfer, J. Jul 2013. 'The Chemistry of 5-(Tetrazol-1-yl)-2H-tetrazole: An Extensive Study of Structural and Energetic Properties'. Chemistry-A European Journal. 19, 27, 8948-8957.

Gaelle, D.S.Y., Yufanyi, D.M., Jagan, R. and Agwara, M.O. 2016. Synthesis, characterization and antimicrobial properties of cobalt(II) and cobalt(III)

complexes derived from 1,10-phenanthroline with nitrate and azide co-ligands. Cogent Chemistry. 2, 1253201.

Ganeshan, G., Shandangi, K.P. and Mohanty, K. 2018. Degradation kinetic study of pyrolysis and co-pyrolysis of biomass with polyethylene terephthalate (PET) using Coats–Redfern method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 131, 1803-1816.

Geisberger, G., Klapötke, T. M., & Stierstorfer, J. 2007. Copper Bis (1-methyl-5-nitriminotetrazolate): A Promising New Primary Explosive. European Journal of Inorganic Chemistry, 2007(30), 4743-4750.

Gökçınar, E., Klapötke, T. M., & Bellamy, A. J. 2010. Computational study on 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine and its 1-oxide and 1, 4-dioxide derivatives. Journal of Molecular Structure: Theochem, 953(1-3), 18-23.

Göbel, M., & Klapötke, T. M. 2007. Potassium-, Ammonium-, Hydrazinium-, Guanidinium-, Aminoguanidinium-, Diaminoguanidinium-, Triaminoguanidinium-and Melaminiumnitroformate–Synthesis, Characterization and Energetic Properties. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 633(7), 1006-1017.

He, C., Zhang, J., Parrish, D.A. and. Shreeve, J.M. 2013. 4-Chloro-3,5-dinitropyrazole: a precursor for promising insensitive energetic compounds. J. Mater. Chem. A. 1, 2863–2868.

Hermann, T.S., Klapötke, T.M., Krumm, B. and Stierstorfer, J. 2017. 'The energetic 3-trinitromethyl-5-nitramino-1H-1,2,4-triazole and nitrogen-rich salts', New Journal Of Chemistry. 41, 8, 3068-3072.

Hermann, T.S., Klapötke, T.M., Krumm, B. and Stierstorfer, J. 2017. 'The energetic 3-trinitromethyl-5-nitramino-1H-1,2,4-triazole and nitrogen-rich salts', new journal of chemıstry. 41, 8, 3068-3072.

Huynh, M. H. V., Hiskey, M. A., Meyer, T. J., & Wetzler, M. 2006. Green primaries: Environmentally friendly energetic complexes. Proceedings of the National Academy of Sciences, 103(14), 5409-5412.

Izsak,, D., Klapötke, T.M. and Pfluger, C. 2015. 'Energetic derivatives of 5-(5-amino-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-1H-tetrazole'. Dalton Transactions. 44, 39, 17054-17063.

Izsak, D., Klapötke, T.M. and Reuter, S. NOV 4 2013. 'Salts of 5-(5-Azido-1H-1,2,4-triazol-3-yl)tetrazol-1-ol: From Highly Sensitive Primary Explosives to Insensitive Nitrogen-Rich Salts'. European Journal Of Inorganıc Chemistry. 32, 5641-5651.

Izsak, D., Klapötke, T.M., Scharf, R. and Stierstorfer, J. AUG 2013. 'Energetic

Materials Based on the 5-Azido-3-nitro-1,2,4-triazolate Anion'. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. 639, 10, 1746-1755.

Kazakov, A. I., Dalinger, I. L., Zyuzin, I. N., Lempert, D. B., Plishkin, N. A., & Sheremetev, A. B. 2016. Enthalpies of formation of 3, 4-and 3, 5-dinitro-1-trimethyl-1H-pyrazoles. Russian Chemical Bulletin, 65(12), 2783-2788.

Kazakov, A. I., Kurochkina, L. S., Nabatova, A. V., Lempert, D. B., Dalinger, I. L., Kormanov, A. V., ... & Sheremetev, A. B. 2018, January. Pyrazolyltetrazoles—a High-Enthalpy Backbone for Designing High-Energy Compounds: An Experimental Study of the Enthalpy of Formation. In Doklady Physical Chemistry (Vol. 478, No. 1, pp. 15-18). Pleiades Publishing.

Kehler, J., Püschl, A. and Dahl, O. 1996. Improved Syntheses of 1-Hydroxy-4-nitro-6 trifluoromethylbenzotriazole and 1-Hydroxy-4, 6 dinitrobenzotriazole. Acta Chemica Scandinavica. 50, 1171-1173.

Keshavarz, M.H., Esmailpour, K., Zamani, M. and Roknabadi, A.G. 2015. Thermochemical Sensitivity and Detonation Characteristics of New Thermally Stable High Performance Explosives. Propellants Explosives Pyrotechnics. 40, 886-891.

Mousavi, S., Esmaeilpour, K., & Keshavarz, M. H. 2013. A New Thermally-stable Insensitive High Explosive: N, N′-Bis (1, 2, 3, 4-tetrazol-5-yl)-4, 4′-diamino-2, 2′, 3, 3′, 5, 5′, 6, 6′-octanitroazobenzene (BTeDAONAB). Central European Journal of Energetic Materials, 10(4), 455-465.

Kettner, M.A. and Klapötke, T.M. 2015. 'New Energetic Polynitrotetrazoles', Chemistry-A European Journal. 21, 9, 3755-3765.

Klapötke, T. M., Sabaté, C. M., & Welch, J. M. 2008. Alkali metal 5-nitrotetrazolate salts: prospective replacements for service lead (II) azide in explosive initiators. Dalton Transactions, (45), 6372-6380.

Klapötke, T.M., Krumm, B., Reith, T. and Unger, C.C. 2018. 'Synthetic Routes to a Triazole and Tetrazole with Trinitroalkyl Substitution at Nitrogen'. Journal Of Organic Chemistry. 83,17, 10505-10509.

Klapötke, T.M., Mieskes, F., Stierstorfer, J. and Weyrauther, M. 2016. 'Studies on Energetic Salts Based on (2,4,6-Trinitrophenyl) guanidine', Propellants Explosives Pyrotechnics. 41, 2, 217-222.

Klapötke, T.M., Leroux M., Schmid P.C. and Stierstorfer J. 2016. 'Energetic Materials Based on 5,5-Diamino-4,4-dinitramino-3,3-bi-1,2,4-triazole'. Chemistry-An Asian Journal. 11, 6, 844-851.

Klapötke, T.M., Mieskes, F., Stierstorfer, J. and Weyrauther, M. 2016. (Picrylamino)-1,2,4-triazole Derivatives – Thermally Stable Explosives. European Journal of Inorganic Chemistry. 41,217-222.

Klapötke, T.M. 2017. Chemistry of the Energetic Materials, Walter de Gruyter, 4th Edition, 7 s. Berlin.

Klapötke, T.M. 2011. Chemistry of High-Energy Materials. De Gruyter, 233, Germany.
Kraynikova, A., Rotaru, A., Györyova, K., Homzova, K., Manolea, H.O., Kavarova, J. and Hudecova, D. 2015. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 120, 73-83.

Kumar, D., Tang, Y., He, C., Imler, G.H., Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2018. Multipurpose Energetic Materials by Shuffling Nitro Groups on a 3,3' Bipyrazole Moietyv. Chemistry European A Journal. 24, 17220 – 17224.

Kumar, D., Imler, G.H., Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2017. 3,4,5-Trinitro-1-(nitromethyl)-1H-pyrazole (TNNMP): a perchlorate free high energy density oxidizer with high thermal stability. Journal of Materials Chemistry A. 5, 10437–10441.

Kumar, D., Mitchell, L.A., Parrish, D.A. and. Shreeve, J.M. 2016. Asymmetric N,N'-ethylene-bridged azole-based compounds: Two way control of the energetic properties of compounds. Journal of Materials Chemistry A. 4, 9931–9940.

Kumar, D., He, C., Mitchell, L.A., Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2016. Connecting energetic nitropyrazole and aminotetrazole moieties with N,N'-ethylene bridges: A promising approach for fine tuning energetic properties. Jouranl of Materials Chemistry A. 4, 9220–9228.

Lempert, D. B., Kazakov, A. I., Soglasnova, S. I., Dalinger, I. L. and Sheremetev, A. B. 2018. Russian Chemical Bulletin, International Edition. 67 (9), 1580—1588, September.

Liu, X., Su, Z., Ji, W., Chen, S., Wei, Q., Xie, G., Yang, X. and Gao, S. 2014. Structure, Physicochemical Properties, and Density Functional Theory Calculation of High- Energy-Density Materials Constructed with Intermolecular Interaction: Nitro Group Charge Determines Sensitivity. The Journal of Physical. Chemistry C. 118, 23487 – 23498.

Lothrop, W.C. and Handrick, G.R. 1949. The Relationship between Performance and Constitution of Pure Organic Explosive Compounds. Chemical Reviews. 44 , 419.

Martin, A. R., & Yallop, H. J. 1958. Some aspects of detonation. Part 1.—Detonation velocity and chemical constitution. Transactions of the Faraday Society, 54, 257-263.

Montazerozohori, M., Jahromi, S. M., Masoudiasl, A., & McArdle, P. 2015. Nano structure zinc (II) Schiff base complexes of a N3-tridentate ligand as new biological active agents: Spectral, thermal behaviors and crystal structure of zinc azide complex. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 138, 517-528.

Montgomery Jr, J. A., Frisch, M. J., Ochterski, J. W., & Petersson, G. A. 2000. A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method. The Journal of Chemical Physics, 112(15), 6532-6542.

Ochterski, J. W., Petersson, G. A., & Montgomery Jr, J. A. 1996. A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms. The Journal of chemical physics, 104(7), 2598-2619.

Oxford Diffraction CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Version 1. 170. 14. 2002. Oxford Diffraction, Oxfordshire, England.

Özkaramete, E., Şenocak, N., İnal, K.E., Öz, S., Svoboda, I. and Atakol, O. 2013. Experimental and Computational Studies on the Thermal Degradation of Nitroazidobenzenes. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 38, 113-119.

Politzer, P., Lane, P., & Concha, M. C. 2004. Computational determination of nitroaromatic solid phase heats of formation. Structural Chemistry, 15(5), 469-478.

Pouretedal, H.R., Damiri, S., Ravanbond, M., Haghdost, M. and Masoudi, S. 2017. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 129, 521-529.

Reddy, G.O., Murall, B.K.M. and Chotterjee, A.K. 1983. Thermal study on picryl azide (2-azido-1,3,5-trinitrobenzene) decomposition using simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry. Propellants Explosives Pyrotechnics. 8, 29-33.

Sarada, K. and Muraleedharan, K. 2016. Effect of addition of silver on the thermal decomposition kinetics of copper oxalate. Journal of Thermal Analysis Calorimetry. 123, 643-651.

Serushkin, V.V., Sinditskii, V.P., Hoang, T.H., Filatov, S.A, Shipulina, A.S., Dalinger, I.L., Shakhnes, A.K .and Sheremetev, A.B. 2018. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.132:127–142.

Sestak, J. 2014. Is the original Kissinger equation obsolete today: not obsolete the Entire non-isothermal kinetics? Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 117, 3-7.

Sheldrick, G.M. 1997. SHELXS97 and SHEXL97 Program for Crystal Structure Solution and Refinement. University of Göttingen, Germany.

Shremetev, A.B., Aleksandrova, N.S., Ignat, N.V. and Schulte, M. 2012. Straightforward one-pot synthesis of benzofuroxans from o-halonitrobenzenes in ionic liquids. Mendeleev Communications. 22, 95-97.

Smith, G., Vermuth, U.D. and White, J.M. 2007. (2,4,6-Trinitrophenyl)guanidine. Acta Crystallographica Section E.63, 3759.

Steiner, T. 2002. The Hydrogen Bond in the Solid State. Angewandte Chemie International Edition. 41,48-76.

Szimhardt, N., Wurzenberger, M.H.H., Spiess, P., Klapotke, T.M. and Stierstorfer, J. 2018. 'Potassium N-Nitramino-5H-Tetrazolates- Powerful Green Primary Explosives with High Initiation Capabilities'. Propellants Explosives Pyrotechnics. 43: 12, 1203-1209.

Tang, Y., He, C., Imler, G.H., Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2018. Ring closure of polynitroazoles via an N,N'-alkylene bridge: towards high thermally stable energetic compounds. Journal of Materials Chemistry. A, 6, 8382–8387.

Tang, Y., Kumar, D., and Shreeve, J.M. 2017. Balancing Excellent Performance and High Thermal Stability in a Dinitropyrazole Fused 1,2,3,4-Tetrazine J. Am. Chem. Soc. 139, 13684−13687.

Tang, Y., Dharavath, S., Imler, G.H., Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2017. Nitramino- and Dinitromethyl-Substituted 1,2,4-Triazole Derivatives as High-Performance Energetic Materials. Chem. Eur. J. 23, 9185 – 9191.

Thallapally, P.K., Katz, A.K., Carrel, H.L. and Desiraju, G.R. 2003. C-H…O Hydrogen Bonds In Molecular Complexes Of 1,3,5-Trinitrobenzene With Some N-Heterocycles. Cryst. Eng. Comm. 5, 87-92.

Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., PerezMagueda, L.A., Popescu, C. and Sbirazzuoli, N. 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochim. Acta. 520:1-19.

Yin, P., Zhang, Q. and Shreeve, J.M. 2016. Dancing with Energetic Nitrogen Atoms: Versatile N-Functionalization Strategies for N-Heterocyclic Frameworks in High Energy Density. Materials Acc. Chem. Res. 49, 4−16.

Yin, P., Zhang, J., Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2014. Energetic N,N'-Ethylene-Bridged Bis(nitropyrazoles): Diversified Functionalities and Properties. Chem. Eur. J. 20, 16529 – 16536.

Yin, P., He, C. and Shreeve, J.M. 2016. Fused heterocycle-based energetic salts: alliance of pyrazole and 1,2,3-triazole. J. Mater. Chem. A, 4, 1514–1519.

Yu, Q., Yin, P., Zhang, J., He, C., Imler, G.H., Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2017. Pushing the Limits of Oxygen Balance in 1,3,4-Oxadiazoles. J. Am. Chem. Soc. 139, 8816−8819.

Zhang, Y., Huang, Y., Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2011. 4-Amino-3,5-dinitropyrazolate salts—highly insensitive energetic materials J. Mater. Chem. 21, 6891.

Zhang, Y., Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2012.4-Nitramino-3,5-dinitropyrazole Based Energetic Salts. Chem. Eur. J. 18, 987 – 994.

Zhang, J., Dharavath, S., Mitchell, L.A., Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2016. Energetic Salts Based on 3,5-Bis(dinitromethyl)-1,2,4-triazole Monoanion and Dianion: Controllable Preparation. Characterization, and High Performance J. Am. Chem. Soc. 138, 7500−7503.

Zhang, J., Zhang, Q., Vo, T.T., Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2015. Energetic Salts with π-Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions Lead the Way to Future Energetic Materials. J. Am. Chem. Soc. 137, 1697−1704.

Zhang, Q, He, C., Yin, P. and Shreeve, J.M. 2014. Insensitive Nitrogen-Rich Materials Incorporating the Nitroguanidyl Functionality. Chem. Asian J. 9, 212 – 217.

Zianna, A., Vecchio, S., Gdaniec, M., Czapik, A., Hatzidimitriou, A., & Lalia-Kantouri, M. 2013. Synthesis, thermal analysis, and spectroscopic and structural characterizations of zinc (II) complexes with salicylaldehydes. Journal of thermal analysis and calorimetry, 112(1), 455-464.

Zukas, J.A. and Walters, W.P., editors. 1998. Explosives development and fundamentals of explosives technology, chapter 2. Springer.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:Kübra Gürpınar
Doğum Yeri	:Ankara
Doğum Tarihi	:15.04.1993
Medeni Hali	:Bekar
Yabancı Dili	:İngilizce

Eğitim Durumu

Lise	: Ankara Yıldırım Beyazıt Anadolu Meslek ve Kız Meslek Lisesi (2007-2011)
Lisans	: Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (2012-2017)