

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METFORMİN ve GUANİDİNLER KULLANILARAK YENİ AZOTÇA ZENGİN
ENERJİK MADDELERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Yağmur Buğru ÇELİK

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2024

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METFORMİN ve GUANİDİNLER KULLANILARAK YENİ AZOTÇA ZENGİN ENERJİK MADDELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yağmur Buğu ÇELİK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nurcan ACAR

Bu yüksek lisans çalışmasında pikril klorür ve 3,5-dinitro-4-kloro benzonitril bileşikleri ile azotça zengin aminoguanidin, diaminoguanidin ve metformin arasında meydana gelen nükleofilik yer değiştirme tepkimelerin ürünleri araştırıldı. Yüksek sayıda nitro grubu yüksek elektron çekici bir grup olduğundan aromatik halkanın π sistemini deforme eder ve aromatik halka bu durumda elektrofilik yer değiştirme tepkimesi vermez, nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verir, bu hipotez ile çalışmaya başlandı ve pikril klorür ve 3,5-dinitro-4-kloro benzonitril maddeleri metanol, dioksan ortamlarında aminoguanidin, diaminoguanidin ve metformin ile etkileştirildi. Meydana gelen ürünler izole edildi ve IR spektroskopisi, Termogravimetri yöntemleri ile karakterize edildi. Uygun kristal elde edilen iki maddenin x-ışınları tek kristal kırınım yöntemleri ile moleküler modelleri belirlendi, birim hücre parametreleri belirlendi. Metformin ile 3,5-dinitro-4-kloro benzonitril arasında meydana gelen bileşiğin amino grubundan değil, imino grubundan nükleofilik yer değiştirme yaptığı belirlendi. Ayrıca MeOH içinde pikril klorür bileşiğinin pikrik aside dönüşmesinden dolayı metforminyum dipikrat kristalin olarak elde edildi ve bu maddenin x-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile birim hücre parametreleri belirlendi. Metforminyum dipikrat bileşiğinde iki kez proton almış metformin molekülünün Gaussian 09 paket programı ile elektron dağılımı belirlendi ve elektron yoğunluğunun tüm molekül üzerinde homojen olduğu tespit edildi. Ancak meydana gelen ürünlerin termogravimetrik incelenmesinde beklenen enerjik madde karakteristikleri bulunamadı. Yüksek azotlu olmalarına rağmen enerjik maddelerden beklenen termal karakteristikler bulunamadı. Karşılaştırma olması bakımından pikril klorür ve 3,5-dinitro-4-kloro benzonitril amonyak ile etkileştirildi ve teorik elektron yoğunluğu bu maddelerde de hesaplandı ve çalışmanın hedefi olan moleküllerle karşılaştırıldı. Elde edilen azotça zengin enerjik maddelerin elektron yoğunluklarının homojenliğinden dolayı tipik enerjik madde karakteristikleri vermedikleri sonucuna varıldı.

Mayıs 2024, 60 sayfa

Anahtar kelimeler: Azotça zengin madde, enerjik madde, Metformin, aminoguanidin, diaminoguanidin, termogravimetri (TG), DSC

ABSTRACT

Master Thesis

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW NITROGEN RICH ENERGETIC MATERIALS OBTAINED FROM USING METFORMIN AND GUANIDINES

Yağmur Buğu ÇELİK

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nurcan ACAR

In this master's thesis, the products of nucleophilic displacement reactions between picryl chloride and 3,5-dinitro-4-chlorobenzonitrile compounds and nitrogen-rich aminoguanidine, diaminoguanidine, and metformin were investigated. Due to the high electron-withdrawing nature of the nitro groups, which deform the π system of the aromatic ring, the aromatic ring does not undergo electrophilic substitution reactions but rather nucleophilic substitution reactions. Based on this hypothesis, picryl chloride and 3,5-dinitro-4-chlorobenzonitrile compounds were reacted with aminoguanidine, diaminoguanidine, and metformin in methanol and dioxane solvents. The resulting products were isolated and characterized using IR spectroscopy and thermogravimetry methods. Molecular models of the appropriate crystals obtained were determined using single-crystal X-ray diffraction methods, and unit cell parameters were determined. It was found that the compound formed between metformin and 3,5-dinitro-4-chlorobenzonitrile undergoes nucleophilic substitution from the imino group rather than the amino group. Additionally, metforminium dipyricrate crystals were obtained due to the conversion of picryl chloride compound to picric acid in MeOH, and the unit cell parameters of this compound were determined using single-crystal X-ray diffraction method. The electron distribution of the metforminium dipyricrate compound, where the metformin molecule has acquired two protons, was determined using the Gaussian 09 package program, and it was found that the electron density is homogeneous throughout the molecule. However, the expected energetic material characteristics were not found in the thermogravimetric analysis of the resulting products. Despite being nitrogen-rich, the expected thermal characteristics of energetic materials were not found. For comparison, picryl chloride and 3,5-dinitro-4-chlorobenzonitrile were reacted with ammonia, and the theoretical electron density was calculated for these compounds and compared with the target molecules of the study. It was concluded that the nitrogen-rich energetic materials obtained did not exhibit typical energetic material characteristics due to the homogeneity of their electron densities.

May 2024, 60 pages

Key Words: Nitrogen rich material, energetic material, metformine, aminoguanidine, diaminoguanidine, thermogravimetry (TG), DSC

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda her konuda bana destek olan her zaman yanımda olan değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen sabırlı, güler yüzlü çok değerli hocam Doç Dr. Nurcan ACAR'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim.

Bütün çalışmalarım sırasında yanımda olan beni yalnız bırakmayan desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Orhan ATAKOL'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince desteklerinden ve emeklerinden dolayı kıymetli arkadaşım sevgili Erdal EMİR'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Kübra İNAL'a, Doç. Dr. Berna DALKIRAN'a, Dr. Öğr. Üyesi Serhat KOÇOĞLU'na, Dr. Öğr. Üyesi İrem OKMAN KOÇOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Değerli laboratuvar arkadaşlarım Kübra GÜRPINAR'a, Sinecan BOZKUŞ'a ve sevgili arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her adımında yanımda olan desteklerini ve sevgilerini esirgemeyen çok sevgili babam Tefik ÇELİK'e, sevgili annem Zeynep Funda ÇELİK'e, kız kardeşim Deniz Serra ÇELİK'e sonsuz teşekkürler.

Bu çalışma, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje Numarası: 22L0430001) tarafından desteklenmiştir.

Yağmur Buğru ÇELİK

Ankara, Mayıs 2024

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tez Çalışmasının Amacı	1
1.2 Çalışmanın Önemi.....	3
1.3 Çalışmanın Hipotezi.....	4
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Enerjik Maddeler Hakkında Kuramsal Bilgiler	5
2.1.1 Enerjik madde tanımı	5
2.1.2 Enerjik maddelerin tarihsel gelişimi	5
2.1.3 Enerjik materyallerin sınıflandırılması	19
2.1.3.1 Askeri patlayıcılar	20
2.1.3.2 Kimyasal patlayıcılar	20
2.1.4 Yeni enerjik materyallerin tasarlanması	23
2.1.4.1 Sınıflandırma	23
2.1.4.2 Oksijen dengesi.....	26
2.2 Termal Analiz Yöntemleri Hakkında Kuramsal Temeller	28
2.2.1 Termogravimetri, (TG).....	29
2.2.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)	30
2.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	31
2.2.4 Bomba Kalorimetre	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar, Ekipmanlar ve Programlar	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	36
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ.....	60

SİMGELER DİZİNİ

ADN	dinitramit
AN	Amonyum nitrat
ANFO	Amonium Nitrate Fuel Oil
AP	Amonyum perklorat
BTTN	Bütan-1,2,4-trioltrinitrat
BTTN	Bütan-1,2,4-trioltrinitrat
CL-20	Hekzanitrohekzaizowurzitan
DBX-1	Bakır (I) 5-nitrotetrazolat
DHE	Dantakol
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EGA	Envolved gaz analiz
EGDN	Etilenglikoldinitrat
EGDN	Etilenglikoldinitrat
FGAN	Fertilizer Grade Amonium Nitrate
GAP	glisidilazid polimer
HMX	Oktogen
HNS	Hekzanitrostilben
IR	Infrared
KDNP	Potasyum-7-hidroksi-6-nitrobenzofuroksan
MeOH	Metil alkol
MF	Civa fulminat
MTN	Metrioltrinitrat
MTN	Metrioltrinitrat
NENA	Alkilnitrateetilnitramin
NENA	Alkilnitrateetilnitramin
NG	Nitrogliserin
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
NQ	Nitroguanidin
NS	Nitroselüloz
ONC	Oktanitrokuban
PA	Pikrik Asit
PATO	3-pikrilamino-1,2,4-triazol

PBX	Polimer bağlayıcı patlayıcılar
PETN	Pentaeritrol tetranitrat
poli-AMMO	poli(3-azidometil-3-metil-oksetan)
poli-BAMO	poli(3,3-bis-azidometil-oksetan)
poli-GLYN	poli(glisidil)nitrat
poli-NIMMO	poli(3-nitratometil-3-metil-oksetan)
PTFE	Teflon
PVC	polivinil klorür
PYX	2,6-Bis(pikrilamino)-3,5-dinitropiridin
RDX	Hekzogen
SEMTEX	RDX ve PETN bileşenlerini içeren plastik patlayıcı
TATB	Triaminotrinitrobenzen
TETRİL	Trinitrofenilmetilnitramin
TG	Termogravimetri
THF	Tetrahidrofuran
TMA	Termomekanik analiz
TNAZ	1,3,3-trinitroazetidin
TNT	Trinitrotoluen
XRD	X ışını kırınımı spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Zamanlı patlayan fûnye.....	5
Şekil 2.2 Civa fulminatın moleküler yapısı.....	7
Şekil 2.3 NG ve NS molekül yapıları.....	7
Şekil 2.4 Pikrik asit sentez reaksiyonu.....	9
Şekil 2.5 TNT sentez reaksiyonları.....	10
Şekil 2.6 Tetrilin molekül yapısı.....	11
Şekil 2.7 Nitroguanidin sentez reaksiyonu	11
Şekil 2.8 PETN molekül yapısı.....	12
Şekil 2.9 RDX molekül yapısı	13
Şekil 2.10 HMX molekül yapısı	13
Şekil 2.11 HNS ve TATB molekül yapıları	14
Şekil 2.12 PATO	15
Şekil 2.13 PYX'in molekül formülü	15
Şekil 2.14 BTDAONAB'nin molekül formülü.....	15
Şekil 2.15 BeTDAONAB şekli.....	16
Şekil 2.16 Yüksek ve düşük güçlü patlayıcıların yanma ve patlama şeması	22
Şekil 2.17 C, N ve O tek, çift ve üçlü bağlar için yaklaşık bağ enerjileri (kcal.mol ⁻¹) ...	25
Şekil 2.18 2-elektron başına ortalama bağ enerjileri (kcal.mol ⁻¹).	25
Şekil 2.19 Değişen sıcaklığa veya zamana karşı, kütle kaybı veya kütle yüzdesinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğri	29
Şekil 2.20 Diferansiyel termogram	31
Şekil 2.21 Bomba Kalorimetri şeması	33
Şekil 3.1 Kullanılan FTIR cihazı	34
Şekil 3.2 Kullanılan Termogravimetrik analiz cihazı	35
Şekil 3.3 Kullanılan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı.....	35
Şekil 4.1 Nitro grubu bakımından zengin aromatik bileşiklerin verdiği genel nükleofilik yer değiştirme tepkimesi.....	36
Şekil 4.2 Elde edilen tuzun moleküler modelinin Pluton çizimi.....	39
Şekil 4.3 Elde edilen tuzun moleküler modelinin Ortep çizimi	39
Şekil 4.4 Metformin ve pikrik asidin nötralleşme tepkimesi	40
Şekil 4.5 YBCEE-4 için moleküler modelinin Ortep çizimi.....	41
Şekil 4.6 YBCEE-4 moleküler modelinin Pluton çizimi	42

Şekil 4.7 Metformin ve 2,6-dinitro-4-siyanoklorbenzen arasında gerçekleşen nükleofilik yer değiştirme tepkimesi.....	43
Şekil 4.8 Metforminin rezonans formülleri.....	45
Şekil 4.9 Protonlanmadan önce.....	46
Şekil 4.10 Protonlandıktan sonra	46
Şekil 4.11 Dinitro-4-siyano-klorbenzen ve metformin arasında meydana gelen ürünlerdeki elektron yoğunluğunun dağılımı.	48
Şekil 4.12 Pikril amin molekülünde hesaplanan elektron dağılımı	49
Şekil 4.13 2,6-dinitro-4-siyano anilin molekülünde hesaplanan elektron dağılımı	50
Şekil 4.14 N-2,4,6-Trinitrofenilguanidin bileşiğinin Elektron Dağılımı	52
Şekil 4.15 N-2,6-Dinitro-4-siyanofenilguanidin bileşiğinin Elektron Dağılımı	53
Şekil 4.16 2,6-dinitro-4-siyano grubunun amino grubundan bağlanması durumunda meydana gelecek molekülün elektron yoğunluk dağılımı.....	54
Şekil 4.17 4- kloro-2,6-dinitro benzonitril ile metformin molekülünün olası tepkimeleri.....	55
Şekil 4.18 2 + yüklü iki proton eklenmiş metforminyum katyonunda elektron yoğunluğunun dağılımı.	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı yüksek enerjili patlayıcı formülasyonlarının bileşimi	14
Çizelge 2.2 Enerjik bileşiklerin tasarımı hakkında farklı yaklaşımlar	24
Çizelge 2.3 Bazı enerjik materyaller için oksijen dengesi	27
Çizelge 2.4 Tepkime sonrası oluşan moleküller	28
Çizelge 4.1 Sentezlenmesi tasarlanan bileşikler ve çıkış maddeleri	37



1. GİRİŞ

1.1 Tez Çalışmasının Amacı

Bu çalışmanın yapılmasındaki birinci faktör farmakolojide sıkça kullanılan bir madde olan metformin ($C_4H_{11}N_5$) ve iki farklı guanidin türevi, aminoguanidin (CH_6N_4) ve 1,3-diaminoguanidin (CH_7N_5) maddelerini pikril klorür ile ($C_6H_2(NO_2)_3Cl$) ile tepkimeye sokarak azot bakımından yeni maddelerin hazırlanmasıdır. Geçmişte hazırlanmış olan iki doktora çalışmasının devamı olan bir çalışmadır [1-4]. Daha önce hazırlanıp tamamlanmış olan doktora çalışmalarında pikril klorür ile hidrazin, diamino alkanlar, hetero halkalı bazı bileşikler tepkimeye sokulmuş ve yine azotça zengin enerjik maddeler hazırlanmış ve karakterize edilmişlerdir.

2015 Yılında tamamlanmış olan bu doktora çalışmalarında elde edilen ortak sonuç aromatik halkada nitro grubuna orto pozisyonunda azot içeren bir grup bağlı ise termal bozunma tepkimesinin veya bir başka deyişle patlama tepkimesinin iki basamaklı olarak bozunduğunun bunun da patlama tepkimesinin entalpisini düşürdüğü dolayısıyla patlamanın brizansını (tahrip gücünü) azalttığı yönünde idi [3-8]. Ancak moleküller arası hidrojen bağı olasılığı arttıkça bu durumun geçerli olmadığı, hidrojen bağlarının molekülün termal bozunma tepkimesini şiddetle etkilediği açık bir şekilde belirlenmişti ancak bulgulardaki örnek sayısı fazla değildi. Bu çalışma geçmişte tamamlanmış olan doktora çalışmalarının devamı olan çalışmadır denebilir.

Geçmişteki doktora çalışmalarında deneysel çalışmalar özellikle termal analiz üzerine ağırlıklı olarak yapılmışlardır, termal analiz verileri teorik kimyasal hesaplamalar ile desteklenmişlerdir. Bu çalışma ise geçmişte elde edilen sonucu güçlendirebilmek için hidrojen bağı yapabilme olasılığı daha yüksek olan maddeler seçilerek planlanmıştır. Geçmişte hazırlanan doktora çalışmalarında hem deneysel hem teorik hesaplamalar bulunduğu için bu çalışma konusu iki ayrı koldan yürüyecek şekilde tasarlanmıştır.

Birincisi deneysel çalışma tarafıdır, deneysel çalışmalarda enerjik maddelerin hazırlanması ve karakterizasyonu ön plandadır ve bu yüksek lisans çalışmasının amacı budur. İkinci taraf ise hazırlanan maddelerin teorik kimyasal hesaplamalarıdır. Bu kısım bir başka yüksek lisans öğrencisi tarafından bu çalışmaya paralel olarak bir başka öğrenci tarafından çalışılacaktır.

Doktora çalışmalarında hem deneysel hem teorik çalışıldığı halde bu dönemde deneysel ve teorik çalışmaların neden ayrıldığı düşünülebilir, bunun sebebi geçen zaman içinde teorik çalışma yöntemlerinin oldukça gelişmesi ve laboratuvarımızda çalışma grubunda bulunan bir öğretim üyesinin bu amaç için özel bir bilgisayar laboratuvarı geliştirmesidir. Bu sebepten dolayı hazırlanacak maddelerin termodinamik değerleri, teorik yapıları, teorik spektral verileri ve bozunma tepkimelerinde oluşabilecek ürünlerin yorumlanması tamamen ayrı bir uzmanlık içinde değerlendirileceğinden çalışmanın teorik kısmı ayrı bir yüksek lisans çalışması olarak düşünülmüş ve planlanmıştır.

Çalışmanın Materyal metot kısmında kimyasal formüllerle açıklandığı gibi pikril klorür aromatikte olsa nitro gruplarının etkisiyle nükleofilik tepkime verebilen bir maddedir ve kuvvetli nükleofillerle kolayca yer değiştirme tepkimesi verir [9-11]. Bu nedenle bu çalışmada pikril klorür azotça zengin 3 madde ile MeOH ortamında tepkimeye sokulacak ve üç yeni enerjik madde elde edilecektir [12]. Pikril klorür yanında yardımcı olması bakımından 3,5-dinitro-1-klorobenzonitrilde belirtilen maddelerle tepkimeye sokulacaktır. Toplam olarak 6 tane enerjik madde hazırlanması tasarlanmaktadır. Bu yeni hazırlanan enerjik maddelerde azot oranı %30 değerinin üzerindedir. Bu maddeler azot analizi, karbon analizi, IR spektroskopisi, ¹HNMR, ¹³CNMR ve MS yöntemleriyle karakterize edileceklerdir. Hazırlanan enerjik maddeler uygun büyüklükte kristallendirilebilirse tek kristal XRD yöntemlerine başvurularak moleküler modelleri ve birim hücre yapılarının belirlenmesi üzerinde çalışılacaktır. Birim hücredeki durumun patlama tepkimesi üzerindeki etkileri son derece önemlidir. Sürtünme hassasiyeti, darbe hassasiyeti ve az önce belirtildiği gibi moleküller arası hidrojen bağları x-ışını çalışmalarında çok daha net belirlenebilmektedir [13-17].

1.2 Çalışmanın Önemi

Enerjik maddeler günümüzde çalışılması gereken öncelikli konular arasında yer almaktadır. Patlayıcı maddelere son 20 yıldır enerjik maddeler adı verilmektedir ancak enerjik madde denince sadece patlayıcı maddeler akla gelmemelidir. Roketlerin sevk maddeleri, uçak ve uzay araçlarında kullanılan sevk malzemeleri de enerjik maddeler sınıfına girmektedir. [18,19]

İS.1200'lü yıllarda Marko Polo ile tanınmaya başlayan patlayıcı madde kavramı 18. ve 19. Yüzyılda yeni keşiflerle devam etmiş, 1970'li yılların sonuna kadar patlayıcı madde araştırmalarında nitrolanmış organik maddeler ön plana çıkmıştır. 1970'li yılların sonunda oktanitroküban'ın (ONC) sentezinin bulunmasıyla doruk noktasına ulaşmıştır. Ancak bu noktada durmak zorundadır çünkü bir C atomunun bağlayabileceği nitro grubu sayısı sonsuz değildir. Ayrıca bu organik nitro bileşikleri güvenli patlayıcı maddeler değildirler, depolanmaları esnasında farklı maddelere dönüşebilmekte ve fiziksel olarak kendiliğinden patlama tehlikesi yaratabilmektedirler. Son 10 yıldır ülkemizde Afyonkarahisar'da askeri cephanelikte ve Sakarya'da havai fişek fabrikasında meydana gelen ölümle sonuçlanmış kazalar unutulmamalıdır. Bu sebepten dolayı 1970'li yılların sonlarından itibaren patlayıcı madde çalışmaları farklı yönlere kaymıştır. Bu farklı yönlerden bir tanesi patlayıcılarda da yeşil kimyaya doğru eğilimdir. İkincisi nitro grubu dışında farklı gruplarla, oksijen dengesi sıfıra yakın patlayıcı maddelerin tasarlanması ve üretilmesidir. Bir üçüncüsü de enerjik metal kompleksleri tasarımı ve üretimidir. Her üç yönelimde de ortak noktalardan bir tanesi azotça zengin moleküller sentezlemektir [20]

Azot, patlama tepkimelerinde molekülleri farklı bir yöne götürür. Bilindiği gibi patlama tepkimeleri dışarıdan madde alışverişi olmaksızın ısı veren bir iç tepkime ile patlayıcı molekülün patlama ürünlerine dönüşmesi ve bu sırada hızla açığa çıkan gazların ortamın ısınısını absorplayarak etrafa yayılması sırasında meydana gelen şok etkileri yaratan tepkimelerdir. Bu tepkime esnasında patlayıcı molekül üzerinde bulunan azot atomları farklı gaz ürünlere dönüşür, molekülün yapısına göre NO, NO₂ veya N₂ gazlarına dönüşür. Burada arzulanan N₂ gazına dönüşmesidir. Çünkü N₂ çok kararlı bir

molekül olduğundan N_2 oluşumu esnasında termodinamik olarak Hess Yasası uyarınca açığa çıkan enerji büyüktür. Yani patlama ürünleri arasında N_2 ne kadar çok ise patlama tepkimesinin entalpisi o oranda yüksektir [19]. Aynı zamanda N_2 açığa çıkan gazlar arasında en çevre dostu olanıdır. Bu sebepten dolayı patlayıcı madde araştırmalarında başka bir deyişle enerjik madde araştırmalarında N_2 oluşumunun sağlanması ilk hedeftir.

1970’li yılların sonuna kadar nitrolama esaslı olan enerjik madde üretimi 1980’li yılların başından itibaren tasarım – sentez şekline dönüşmüştür [20,21] Bu tasarımlarda da ilk öne çıkan molekülün azotça zengin olmasıdır, ancak azotça zengin kavramından heteroatomlu veya -3 yüklü azot anlaşılmalı, nitro grupları anlaşılmamalıdır. Öte yandan moleküllerin katı hal yapısında birim hücre içinde istiflenmesi, moleküller arası hidrojen bağları, erime sıcaklığı patlama performansını şiddetle etkilemektedir [15] Bu sebepten dolayı azotça zengin moleküllerde araştırma sayısının artması gerek istatistik gerekse bireysel enerjik madde tasarımında yol gösterici olacaktır.

1.3 Çalışmanın Hipotezi

Çalışmada kullanılacak nükleofiller metformin, aminoguanidin, diaminoguanidindir. Üç madde molekülünün üzerinde birden fazla $-NH_2$ veya $-NH-$ grubu vardır. Bu gruplar kuvvetli nükleofillerdir, pikril klorürdeki $-Cl$ grubu ile kolaylıkla nükleofilik yerdeğiştirme yapabilirler. Bu yerdeğiştirme sonrası meydana gelen enerjik madde molekülünde azot oranı % 17’lerden % 34 gibi bir değere çıkacaktır. Ayrıca bu azotlu grupların nükleofilik güçlerinden dolayı üç nitro grubu bulunduran gergin aromatik halkaya elektron sunarak aromatik halkanın gerginliğini azaltmasından dolayı yeni meydana gelen patlayıcının termal kararlılığının artacağı açıktır. Belirtilen amin grupları hidrojen bağı yapmaya çok elverişli gruplar olduklarından moleküller arası hidrojen bağlarının artması kaçınılmazdır. Bu durumun patlama performansını nasıl etkileyeceği deneysel olarak ve bu çalışmaya paralel bir teorik çalışmada incelenecektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

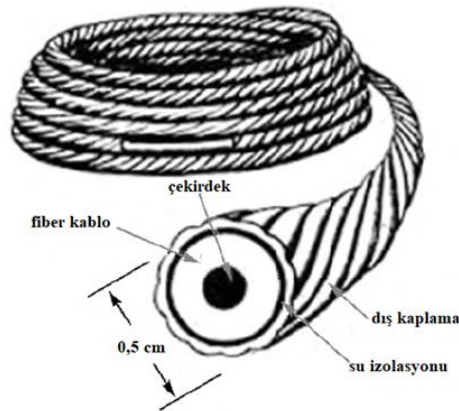
2.1 Enerjik Maddeler Hakkında Kuramsal Bilgiler

2.1.1 Enerjik madde tanımı

Enerjik (patlayıcı) maddeler, yakıtı ile oksitleyiciyi bir arada bulunduran, enerji vermek suretiyle bir iç dönüşüm tepkimesi gerçekleştirerek kararlı katı ya da gaz ürünlere dönüşebilen maddelerdir. Enerjik (patlayıcı) maddelerin aktivasyon enerjisi oldukça düşüktür, reaksiyon devam ettiği sürece atmosfer oksijenine ihtiyaç duymayan maddelerdir.

2.1.2 Enerjik maddelerin tarihsel gelişimi

Enerjik malzemelerin tarihteki gelişim süreci MÖ.220 yıllarında Çin’de kömür, kükürt ve potasyum nitrat karışımı olan kara barutun keşfi ile başlamıştır. Avrupa bu önemli keşfi, haçlı seferleri sırasında ve M. Polo’nun gezileri ile tanımıştır. Sonrasında İngiliz keşiş Roger Bacon ve Alman keşiş Berthold Shwarz’ın kara barutun özelliklerini araştırmasıyla devam etmiştir. 1425 yılında üretim yöntemleri büyük ölçüde gelişmiştir. Böylece kara barut daha küçük ve daha büyük kalibreli silahlarda bir itici güç olarak kullanılmaya başlamıştır [19,20].



Şekil 2.1 Zamanlı patlayan fûnye

1831 yılında zamanlı patlayan f nyeler icat edilmiştir ve günümüzde hala kullanılmaktadır. Barut, çekirdekte 4,7 g/m kadar bulunur ve yanmaz hızı yaklaşık 135 m/s kadardır [19,20].

Barutun arkasından patlayıcı maddeler alanında yapılan bir diğ r büyük gelişme, 1846 tarihinde İtalyan Kimyager Ascanio Sobrero tarafından nitrogliserinin (NG) sentezlenmesi olmuştur. 1863 tarihinde Immanuel Nobel ve I.Nobel'in oğlu Alfred Nobel, A. Sobrero'nun çalışmalarından esinlenerek NG sentezini Stockholm civarında olan fabrikada ticarileştirmiştir. Böylece yeni bir patlayıcı sınıfı olan zayıf patlayıcılar ortaya çıkmıştır. Bu yeni patlayıcı sınıfı, bir mermiyi itebilecek büyüklükte gaz verilerek kontrollü bir şekilde yavaşça yandığı için bu patlayıcılara itici gazlar adı verilmiştir [19,20].

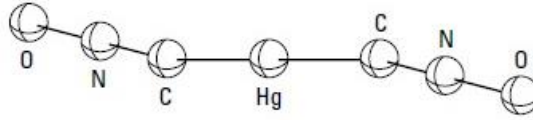
Nitrogliserinin  zelliklerine bakıldığında, renksiz bir sıvıdır. Saf halde şeffaftır. Mekanik şok ve sürtünmeye karşı oldukça hassastır. Genellikle itici bileşenlerde ve dinamitlerde yaygın olarak kullanılır [10].

Nitrogliserin, yüksek konsantrasyonlu gliserinin yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ve sülfirik asit ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) karışımı ile karıştırılması ve bu karışımın soğutulması ile elde edilir. Karışım soğutulmadığı takdirde nitrogliserinin patlamasına sebep olabilir [10].

Alfred Nobel nitrogliserini endüstriyel boyutta sentezleyen ilk kişidir. İlerleyen süreçte seri üretime geçmiştir. Avrupa'da şirketler ve fabrikalar kurmuştur. 1864'te NG'nin yüksek etki hassasiyetinden dolayı yaşanan bir patlamada Alfred Nobel'in kardeşi Emil Nobel hayatını kaybetmiştir [19,20].

Aynı yıl içerisinde Nobel, metal patlatma kapaklı kapsül icat etmiştir. Bu kapsül, tahta bir tapa yerine şok veya orta dereceli ısı ile patlayabilen civa fulminat ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$) içeren küçük metal bir başlıktan oluşur. İşve li-Alman Bilim İnsanı Johann Kunkel von L wenstern tarafından ilk kez 17. Yüzyılda civa fulminat (MF) sentezlenmiştir. Nitrik

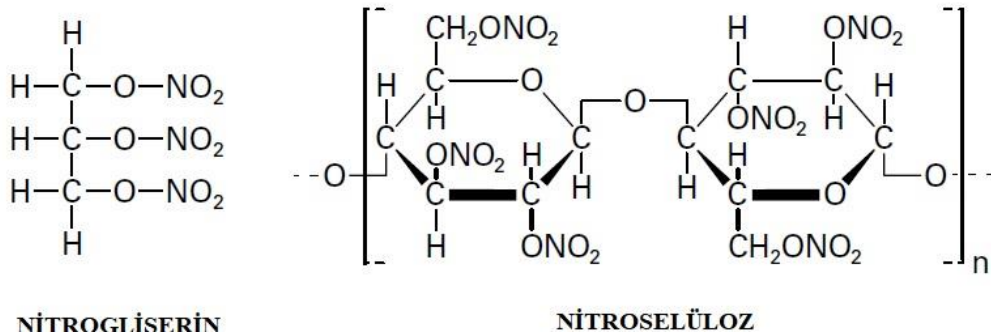
asit ve alkol karışımı civa ile reaksiyona sokularak güçlü bir patlayıcı yapılması amaçlanmıştır. Ancak kullanım alanı bulanamadığı için Edward Howard bu patlayıcıyı İngiltere’de yeniden çalışana kadar unutulmuştur. Howard bu çalışma sonucunda patlayıcı malzemenin, barutun ateşleyicisi olduğunu keşfetmiştir.



Şekil 2.2 Civa fulminatın moleküler yapısı

Nitrogliserinin keşfedildiği dönemde farklı çalışma koşullarında nitroselüloz sentezlenmiştir. 1833 yılında, Pelazo kağıt, pamuk gibi maddeleri nitrolayarak nitroelülüz elde etti ancak bunun farkında değildi. Nitroselülüzün üretilmiş olduğu bir çok fabrika kaza sonucu yıkılmıştır.

1875’te ise Nobel nitroselülüzün nitrogliserin ile karıştırıldığında bir jel oluşturduğunu keşfetmiştir. Bu jeli Kieselguhr adı verilen bir tür kil ile karıştırarak çamurumsu bir hale gelmesini sağlamıştır. Böylece daha güçlü ve daha güvenli olduğunu kanıtlayan bir patlayıcı üreterek jelatinimsi bir dinamit geliştirmiştir. Bu dinamite Guhr Dinamiti adını vererek 1867’de patentini almıştır. Bu karışımın en büyük avantajı darbe hassasiyetinin az olması sebebiyle lojistik ve depolama sırasında patlamaları engellemektir. Dinamit, sivil sektörde tercih edilse de askeri alanda kullanılmamıştır [19,20].



Şekil 2.3 NG ve NS molekül yapıları

1867’de nitrogliserin ve dinamitin, amonyum nitrat ile karıştırıldığında yüksek performans gösterdiği kanıtlanmıştır.

Amonyum nitrat ise 1865 yılında ilk olarak Glauber tarafından bulunmuştur. Ancak 19.yy başlarına kadar patlayıcı olarak kullanılmamıştır. 19. yy başlarında Grindel ve Rubin barutun içerisinde kullanılan KNO₃ yerine kullanılabilecek bir madde ararken amonyum nitratı keşfettiler. Amonyum nitratın patlama özellikleri 1849 yılında Reise ve Millon’un amonyum nitrat ve odun kömürünü ısıtması sonucu oluşan bir patlamayla anlaşılmıştır. II. Dünya Savaşı sonrası ABD hükümeti FGAN (Fertilizer Grade Amonium Nitrate) ticaretine başlamıştır. Bu madde %0,35 yağ ve %3,5 kilden oluşmaktadır. Ancak bu madde patlayıcı olarak nitelendirilmediği için 1947’deki Texas’ta gerçekleşen patlamaya kadar sevkiyat sırasında gerekli önlemler alınmamıştır. Bu patlamadan sonra amonyum nitrat ile organik ve inorganik karışımların patlama özellikleri araştırılmaya başlandı. Yapılan araştırmalar sonucunda amonyum nitratın çok tehlikeli bir madde olduğu, taşınması ve depolanması sırasında ciddi önlemler alınması gerektiği anlaşılmıştır.

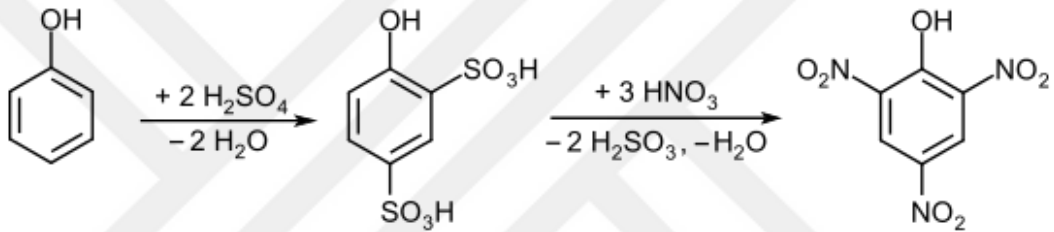
1917 yılına kadar kullanılan patlayıcıların büyük bir kısmı amonyum nitrat içermektedir. Kullanılan patlayıcıların maliyetini düşürmek amacıyla bileşiminde bazı değişiklikler yapılmıştır ancak bu da yapılan patlayıcıları suya dayanıksız hale getirmiştir.

1950 yıllarında üreticiler su geçirmez ve sadece amonyum nitrat içeren patlayıcılar geliştirmeye başlamışlardır. Bunlardan en belirgin ticari alanlarda kullanılan ve geniş kullanım alanı olan amonyum nitrat fuel oil (ANFO)’dir. 1970’lerden bu yana daha kolay patlayabilen jelatinimsi patlayıcılar üretmek için bu tür formülasyonlara alüminyum ve monometilamin eklenmiştir.

Pikrik asit (PA – 2,4,6 trinitrofenol) ilk olarak Glauber tarafından 1742 yılında rapor edilmiştir. Ancak 19. yy sonlarına kadar patlayıcı olarak kullanılmamıştır. Pikrik asit sarı kristalimsi yapıdadır. Metallerle, özellikle kurşun ile kirlendiğinde oldukça hassas

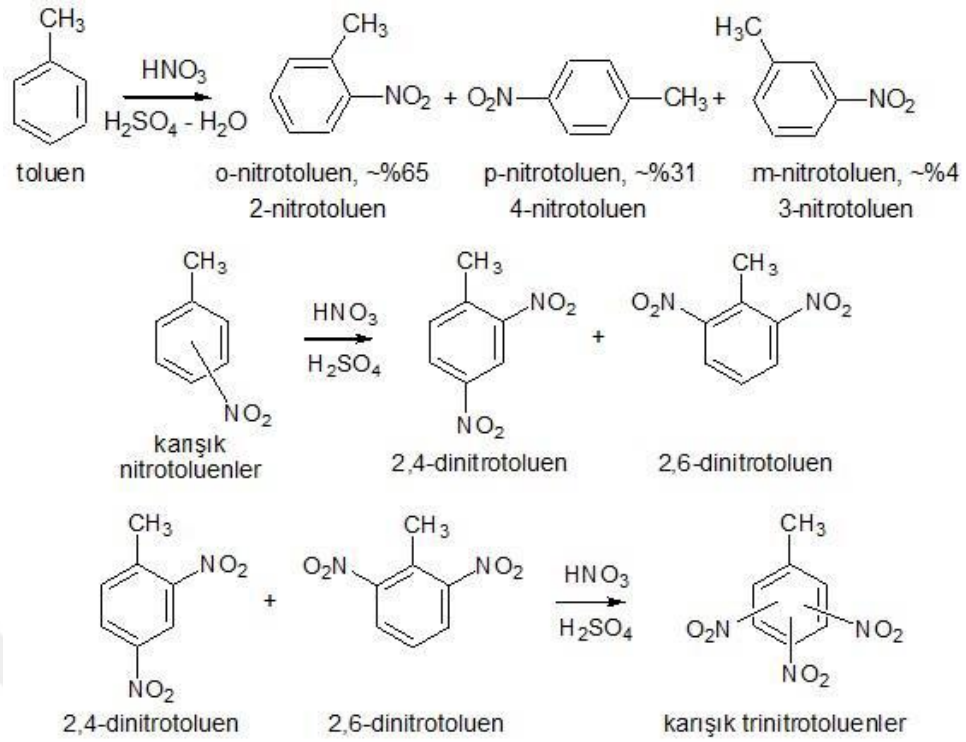
patlayıcılar oluşturur. Kurşun pikrat diğer metal pikratlardan çok daha hassastır. Pratik kullanım için oldukça tehlikelidir [19,20].

Pikrik asit fenolün sülfirik asit içerisinde çözünmesi ve ardından oluşan 2,4-disülfonik asitin nitrik asit ile nitrolanması sonucu elde edilir. Fenolün, direk nitrik asit ile reaksiyonu olası değildir. Bunun sebebi oksitleyici nitrik asit, fenol molekülünün yapısını bozar. Sülfonasyon tersine çevrilebilir olduğu için, disülfonik asitin HNO_3 içerisine aktarılmasıyla $-\text{SO}_3\text{H}$ grupları ile $-\text{NO}_2$ grupları yer değiştirir. Pikrik asit güvenli olarak sentezlenebilse de dezavantajı, darbeye karşı hassas birincil(primer) patlayıcı sınıfında olan metal tuzlarına dönüşüm eğilimidir [19,20].



Şekil 2.4 Pikrik asit sentez reaksiyonu

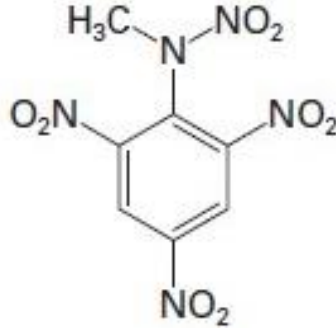
TNT (trinitrotoluen), 1863 yılında J. Wilbrand tarafından sentezlenmiştir. TNT'nin sentezlenmesinden sonra 1870 tarihinde Beilstein ve Kuhlberh tarafından detaylı çalışmalar gerçekleştirilmiş ve (izomeri) 2,4,5-trinitrotoluen'in yapısı aydınlatılmıştır. Hepp tarafından 1880 tarihinde saf TNT elde edilmiştir. 20. yy başlarında pikrik asidin yerini neredeyse tamamen TNT almıştır. En yaygın kullanılan konvansiyonel askeri patlayıcıdır. 1800'lü yıllarda boya endüstrisinde de oldukça yaygın olarak kullanılmıştır [19,20].



Şekil 2.5 TNT sentez reaksiyonları

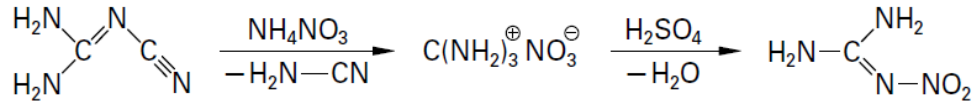
TNT, tolueenin nitrik asit ve sülfirik asit karışımı ile nitrolanması sonucu elde edilir. TNT 6'ya kadar izomer içerebilir. Askeri alanda TNT 2,4,6 izomeri haricinde başka bir izomer içermemelidir. Saf TNT, % 62'lik nitrik asitten veya organik çözücülerden yeniden kristallendirme yapılarak elde edilir.

Tetrit (trinitrofenilmetilnitramin), 19. yy sonlarında geliştirilmiştir. Nitro – amino tipinin ilk patlayıcısıdır. Mekanik darbelere karşı hassasiyeti arttırmak için TNT karışımı ile birlikte kullanılır. TNT'den daha güçlüdür. Tetritin darbe ve sürtünmeye özellikle tüfek ateşine duyarlılığı TNT'ye göre daha yüksektir ancak kararsızdır. Tetrit, değişen yoğunluklarda olduğu için farklı patlama ısılarında patlayabilir. Tetrit, monometilanilinin sülfirik asit içerisinde çözünmesi ve sonrasında soğutulması sırasında çözeltinin nitrik asit içerisine dökülmesi ile elde edilir [19,20].



Şekil 2.6 Tetrilin molekül yapısı

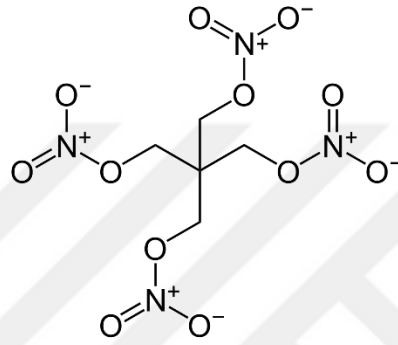
Nitroguanidin (NQ) 1877’de Jouselin tarafından sentezlenmiştir. Nitroguanidinin, I. ve II. Dünya Savaşları sırasında sadece amonyum nitrat (AN) ile yapılan formülasyonları sınırlı kullanım alanı bulmuştur. Yakın tarihlere bakıldığında nitroguanidin, nitroselüloz ve nitroglicerine ile birlikte üç tabanlı iticilerde bir bileşen olarak kullanılmıştır. Üç tabanlı iticilerin avantajı, çift tabanlı iticilerin aksine namlu ağzındaki parlamayı azaltmasıdır. Bir itici bileşime yaklaşık %50 nitroguanidin katılması aynı zamanda yanma sıcaklığında bir azalmaya ve bunun sonucunda erozyonun azalarak tabancanın kullanım ömrünün artmasına sebep olur. Nitroguanidin, disiyandiamid ve amonyum nitrattan oluşan guanidinyum nitratin, sülfirik asit ile dehidrasyonu sonucu elde edilir [10].



Şekil 2.7 Nitroguanidin sentez reaksiyonu

PETN ilk olarak 1894’te pentaeritrolün nitrolanması sonucu sentezlenmiştir. Yapısal olarak nitroglicerine benzer ve oldukça hassas bir bileşiktir. PETN uygun bir şok ile kolayca patlatılabilir. El bombalarında, patlatma kapaklarında, infilak iplerinde ve güçlendiricilerde kullanılır. Yıkıcı gücü sebebiyle hem askeri hem de sivil alanda oldukça değer görmüştür. Ancak çok hassas olduğundan dolayı saf halde kullanılamaz [19,20].

%50 PETN ve %50 TNT'den oluşan formül, pentolit olarak bilinmektedir. Polimer bağlı patlayıcılar oluşturmak için, PETN ve plastikleştirilmiş nitroselüloz birlikte kullanılır. Toz olarak ya da levhalar halinde üretilir. PETN, derişik nitrik asit içine pentaeritriolün etkili bir biçimde karıştırılarak eklenmesiyle hazırlanır. Ortaya çıkan PETN tamponu asit çözeltisinden kristallendirildikten sonra kalan ürünü çöktürmek için yaklaşık % 70 HNO₃ ile seyreltilir. Yıkanan ham ürün, asetondan tekrar kristallendirilerek saflaştırılır [19,20].



Şekil 2.8 PETN molekül yapısı

RDX (heksojen) ilk olarak Henning tarafından 1899 yılında tıp alanında kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Kan damarlarını genişletmek için kullanılmıştır [22].

1920'de Herz, RDX'i hekzametilen tetraminin doğrudan nitrasyonu ile elde etmiş ve literatüre kazandırmıştır. Kısa zaman sonra, Hale bir proses geliştirerek RDX'ten %68 verim elde etmiştir. Böylece RDX patlayıcı olarak kullanılmaya başlamıştır [19,20].

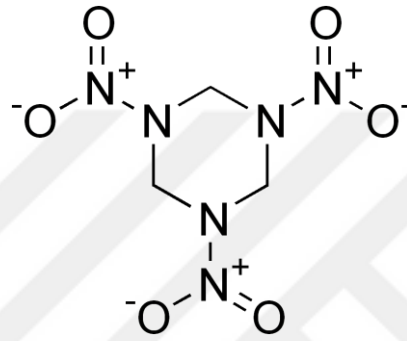
RDX, aslında Royal Demolition Explosive'in kısaltmasıdır. Genellikle patlayıcıların isimleri kimyasal adlandırmalarının kısaltması olmasına rağmen, anlaşılmasına adına için II. Dünya Savaşı sırasında İngilizler tarafından RDX olarak kısaltılmıştır [22].

RDX, PETN'ye göre kimyasal ve termal olarak daha kararlı olması ve hassasiyetinin daha düşük olması sebebiyle, II. Dünya Savaşı sırasında oldukça önem kazanmıştır. RDX patlayıcı olarak kullanılmasının anı sıra fare zehri olarak da kullanılmıştır [22].

Saf RDX darbe ve sürtünmeye karşı çok hassastır ve yüksek patlayıcı güce sahiptir.

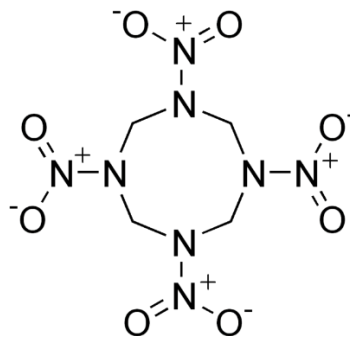
II. Dünya Savaşı sırasında RDX sentezi için kullanılan iki proses vardır:

1. Bachmann Prosesi : Verim oldukça yüksektir. Yan ürün olarak HMX oluşur. Tip B RDX olarak bilinir.
2. Brockman Prosesi : RDX saf olarak elde edilir. Tip A RDX olarak bilinir.



Şekil 2.9 RDX molekül yapısı

HMX (oktojen), RDX'e benzer yapıda bir patlayıcıdır ancak daha yüksek yoğunluğa ve çok daha yüksek erime noktasına sahiptir. Bachmann Prosesinde RDX'in yan ürünü olarak elde edilir. HMX, İngiltere'de High Melting Explosive için kullanılan bir kısaltmadır. I. Dünya Savaşından sonra kullanılmaya başlamıştır. Beyaz kristal yapıdadır ve α , β , γ , δ olmak üzere 4 polimorfik modifikasyonu bulunur. β formu en kararlı ve en hassas olanıdır. α ve γ formu oda sıcaklığında bulunur. Ancak 160°C üzerinde δ formuna dönüşürler. HMX, genellikle β formunda elde edilir [10].



Şekil 2.10 HMX molekül yapısı

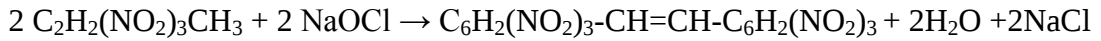
Çizelge 2.1 Bazı yüksek enerjili patlayıcı formülasyonlarının bileşimi [19,20]

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, %18alüminyum
PBXN-109		%64 RDX, %20 alüminyum, %16 bağlayıcı
Okfol		%96,5 HMX, %3,5 wax

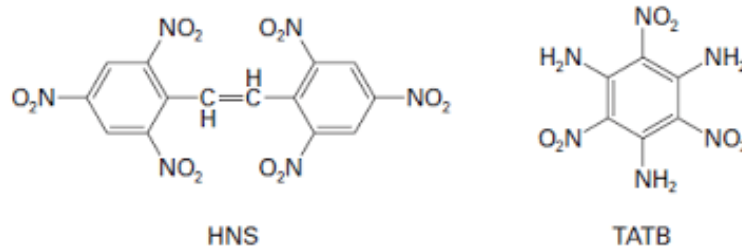
1966'dan itibaren HNS (hekzanitrostilben) ve 1978'den itibaren de TATB (triaminotrinitrobenzen) üretilmekte ve ticarete tercih edilmektedir.. Bu bileşikler mükemmel termal kararlılık gösterir. Bu sebeple de petrol sondaj uygulamalarında tercih edilirler. [19,20]

HNS'nin parçalanma gücü, RDX'ten daha düşüktür. Ancak erime noktası daha yüksektir. (yaklaşık 320°C). [19,20]

HNS, bir MeOH/THF çözeltisi içinde sodyum hipoklorit ile oksidasyon yoluyla doğrudan trinitrotoluenden hazırlanabilir. Sentez reaksiyonu aşağıda verilmiştir;



TATB, ısı direnci ve kayda değer performansı ile termal olarak oldukça kararlı ve güvenlidir. Triklorobenzenin nitrasyonu sonucu oluşan triklortrinitrobenzenin, benzen veya ksilen çözeltisi içerisinde amonyak gazı ile reaksiyonu sonucu elde edilir.

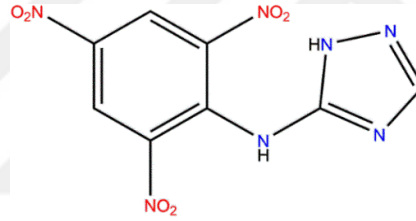


Şekil 2.11 HNS ve TATB molekül yapıları

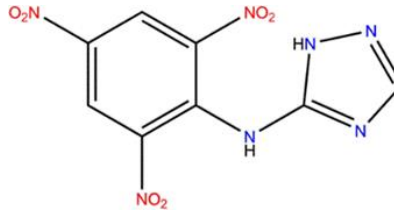
Termal kararlılık genellikle daha düşük hassasiyete sahip bileşiklerle sonuçlanır. Agrawall'ın patlayıcı moleküllere termal kararlılık kazandırmak için 4 genel yaklaşımı vardır.

- Tuz oluşturma
- Amino gruplarının katılması
- Konjugasyon oluşumu
- Triazol halkası ile kondenzasyon

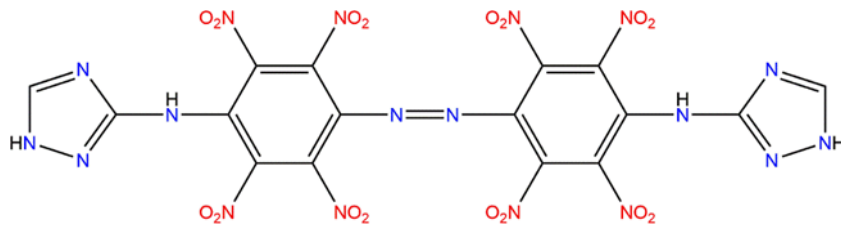
Coburn ve Jackson tarafından çeşitli pikril ve pikril amino ikameli 1,2,4 triazoller detaylı olarak araştırılmıştır. Bu moleküllerden bir tanesi termal olarak kararlı olan PATO diğeri ise yüksek termal kararlılığa sahip patlayıcılar için umut vadeden PYX'tir.



Şekil 2.12 PATO



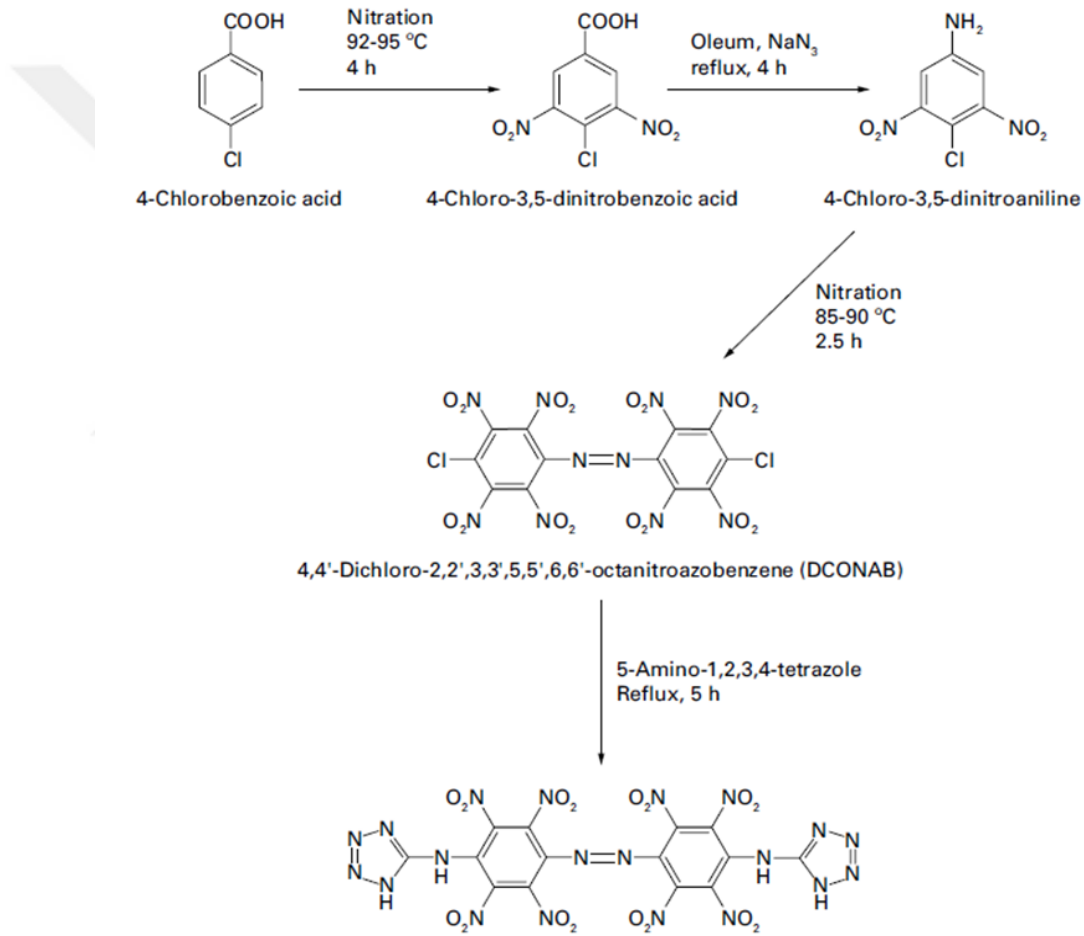
Şekil 2.13 PYX'in molekül formülü



Şekil 2.14 BTDAONAB'nin molekül formülü

Agrawall ve ekibi, 550°C’ın altında erimeyen ve TATB ile karşılaştırıldığında termal olarak kararlı bir patlayıcı olan BTDAONAB’ı sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin etkisi düşük (21 J), sürtünme hassasiyeti yok ve 550°C’ye kadar oldukça karardır. Ayrıca nitro-aromatik grubu bileşiklere bakıldığında oldukça üstündür [10].

Keshavaraz ve ekibi tarafından, Agrawall’ın bu bileşiğine benzeyen bir diğr nitro-aromatik bileşik olan (BeTDAONAB) sentezlenmiştir. Bu bileşikte, terminal triazollerin yerine daha patlayıcı olan tetrazol birimleri gelmiştir [23].



Şekil 2.15 BeTDAONAB şekli

En iyi performans gösteren yüksek patlayıcıların yoğunlukları fazladır. Yakıt ve oksitleyicileri yapılarında birlikte bulundurulur. En güçlü ve yeni yüksek patlayıcılara bakıldığında CL-20 örnek verilebilir. 1987’de Deniz Hava Harp Merkezi tarafından sentezlenmiştir. CL-20 oksitleyici olarak nitramin grubu içerir ve kafes gerilimi oldukça

iyi bir bileşiktir. Bu özelliği, HMX ve RDX ile karşılaştırıldığında neden daha üstün olduğunu açıklar. CL-20 birçok polimorfik formda bulunur. Ancak, istenilen ϵ polimorfunun nispeten yüksek duyarlılığının yanı sıra olası faz geçişleri sorunu ve yüksek üretim maliyeti sebebiyle CL-20 güçlü bir patlayıcı olmasına rağmen geniş bir kullanım alanı olmamıştır. Bunun birkaç sebebi vardır;

- CL-20, daha ucuz fakat RDX'ten pahalıdır.
- CL-20'nin duyarsızlık problemi mevcuttur.
- CL-20 birkaç polimorfik yapıda bulunur. İstenen form patlama hızı ve yüksek yoğunluğu sebebiyle ϵ polimorfudur. Ancak bu form, termodinamik olarak bakıldığında en kararlı form değildir. Başka bir polimora dönüştürülerek, daha kararlı olması sağlandığında ise performansında azalmaya ve duyarlılığında artışa sebep olacaktır.

Güvenli ve kolay kullanım için polimer bağlı patlayıcılar (PBX) geliştirilmiştir. Oldukça dayanıklıdır ancak şoka karşı duyarsızlık gibi mekanik özellik gösterirler [19,20].

İlk defa 1952'de Amerika'da bulunan Los Alamos Scientific Laboratuvarında kristal maddelerdeki duyarlılık seviyesini düşürmek için polimer benzeri kauçuk bir matriks içerisinde PBX sentezlenmiştir. Elde edilen ilk polimer bağlı enerjik madde, RDX kristallerinden oluşup, polistren içerisinde gömülü halde bulunur. PBX'in en bilinen örneklerinden biri SEMTEX'tir. 1966 yılında Çek Cumhuriyeti'ndeki Pardubice'nin bir banliyösü olan Semtin'de Stanislav Brebera tarafından sentezlenmiştir. RDX ve PETN bileşenleri içerir [19,20].

21 Aralık 1988'de İskoçya yakınlarında 270 kişinin hayatını kaybettiği bir uçak kazası yaşanmıştır. Yapılan araştırmalar sonucu uçağın, bir kaset çalar içerisine yaklaşık 300 gr SEMTEX yerleştirilerek düşürüldüğü ortaya çıkmıştır. SEMTEX bu kazadan önce çok bilinen bir patlayıcı değilken bu kazadan sonra tanınmıştır.

Polimerik matriste genellikle poli-izobütilen kullanılırken, ftalik asit n-oktilester plastikleştirici olarak kullanılır. Farklı örnekler olarak, poliüretan, polivinil alkol, PTFE (teflon) ve çeşitli polyesterler verilebilir. Genellikle polar patlayıcılar, polar olmayan polimerik bağlayıcılar ile bir araya getirildiğinde sorun ortaya çıkar. Bu sorunların önüne geçebilmek için moleküler arası etkileşimi kolaylaştırmak amacıyla dantacol (DHE) gibi katkı maddeleri kullanılır.

Birinci nesil polimer bağlı enerjik maddelerin olumsuz yanı, patlayıcı olmayan polimer ile ve plastikleştiricinin patlama gücünü düşürmesidir. Bunun önüne geçebilmek için plastikleştiriciler ve enerjik polimerler geliştirilmiştir. Patlayıcı polimerlerin en bilinenleri;

- poli- GLYN,
- poli- NIMMO,
- GAP,
- poli- AMMO,
- poli- BAMO,

Patlayıcı plastikleştiricilerden en belirgin olanları;

- NENA-türevleri, alkil nitrato-etil nitramin
- EGDN-etilen glikol di-nitrat
- MTN-metriol tri-nitrat
- BTTN-bütan-1,2,4-triol tri-nitrat

Araştırma ve geliştirme süreci devam eden yeni sekonder patlayıcılardan (ONC), (CL-20), (NTO) ve (TNAZ) bulunmaktadır. NTO otomobillerin hava yastıklarının şişirilebilmesi için gaz jeneratörlerinde ve ayrıca çok duyarsız bir bileşik olduğu için bazı polimer bağlı patlayıcı formülasyonlarda kullanılmıştır. TNAZ'ın sentezlenmesi ilk olarak 1983'te gerçekleştirilmiştir. TNAZ, hem nitramin (N-NO₂) hem de C-nitro işlevselliğinde olup, gergin dörtlü halka yapısına sahiptir. Bu bileşiğin üretimi birkaç reaksiyon basamağından oluşur. ONC (Eaton- 1997) ve CL-20 (A. Nielsen- 1987) yüksek kafes gerilimine sahip patlayıcılardır. ONC'nin sentelenmesi oldukça zordur bu

sebeple miligram ile gram ölçeğinde mevcuttur. CL-20 ise endüstriyel pilot ölçekli 100 kg kadar üretilebilir.

Yeni birincil patlayıcıların gelişimi Alfred Nobel döneminde başlamıştır. Nobel, füyelerde bulunan civa fulminatı primer patlayıcı olarak kullanmıştır. Ancak uzun zaman zarfında kullanılması, askeri alanda büyük ölçüde civa ve kurşun birikimine sebep olduğu için yeni nesil enerjik maddelerin genel prensibi olarak çevreye zararsız (yeşil kimya) primer patlayıcı araştırmalarına yönlendirmiştir. DBX-1, KDNP bileşikleri bu araştırmalar sonucunda sentezlenmiştir.

Katı yakıt motorları için oksitleyiciler, alüminyum ve amonyum perklorat karışımından oluşur. Amonyum perklorat, cephanelerde füze ve katı roket iticilerinde oksitleyici görevinde kullanılmıştır. Bununla birlikte havai fişeklerde, otomobillerin hava yastıklarını şişirmek için ve zirai gübrelerde de kullanılmıştır. Amonyum perklorat'ın kararlı olması, çözünürlüğünün yüksek olması ve de doğada zor parçalanması sebebiyle yeraltı ve yüzey sularında büyük oranda kirliliğe sebep olmuştur. Amonyum perkloratın, omurgalı canlıların büyümesi ve gelişmesini kontrol eden endokrin sistem üzerinde olumsuz etkisi bilinmesine rağmen sudaki yaşama olan etkileri hakkında fazla bilgi yoktur.

2.1.3 Enerjik materyallerin sınıflandırılması

Patlayıcılar hem sivil alanda hem de askeri alanlarda olumlu olduğu kadar olumsuz amaçlarla da kullanılmaktadır. Bu maddeleri şu şekilde sınıflandırabiliriz:

- Amaçlarına göre – örneğin askeri uygulamalar da askeri patlayıcılar, ticari amaçlar için sivil patlayıcılar
- Patlamanın doğasına göre – örneğin mekanik, kimyasal veya nükleer
- Kimyasal yapılarına göre – yani bir patlayıcının bağ özelliklerine göre

2.1.3.1 Askeri patlayıcılar

Bu gruptaki patlayıcılar taşıma ve depolamada güvenlidir. Bunun sebebi bir dereceye kadar duyarsız olmalarıdır. Bu alanda kullanılacak patlayıcıların fiziksel ve kimyasal olarak aşırı sıcakta uzun süreli dayanıklılığa sahip olması, yakın çevresine bomba düştüğünde etkilenmemesi gerekir.

2.1.3.2 Kimyasal patlayıcılar

Bu gruptaki patlayıcılar 4 ana gruba ayrılır;

1. Yüksek Patlayıcılar
2. Düşük Patlayıcılar
3. Piroteknik Maddeler
4. Sivil ya da Ticari Patlayıcılar

Yüksek Güçlü Patlayıcılar: Bu tarz güçlü patlayıcılar, yüksek reaksiyon hızı ve yüksek basınçlı patlama ile ayırt edilmektedir. Birincil patlayıcı, ikincil patlayıcı ve üçüncül patlayıcılar olmak üzere alt bölümlere ayrılır

Birincil patlayıcılar: Birincil patlayıcılar, yanmadan (veya alevlenmeden) patlamaya hızlıca geçiş yapan, ısıya, darbeye ve sürtünme kuvvetine karşı çok daha duyarlı maddelerdir. Bu patlayıcılar büyük miktarlarda şok dalgası veya ısı üretirler. Birincil patlayıcıların patlama basınçları, hızları, ısıları ikincillere göre genellikle azdır.

İkincil patlayıcılar: Aleve duyarsız olan bu patlayıcılar düşük miktarda birincil patlayıcı ile teması sonucu patlatılmasıyla elde edilen patlayıcı şokla tetiklendiğinde daha büyük şiddetle patlayan patlayıcılardır. PETN referans patlayıcı madde olarak bilinir.

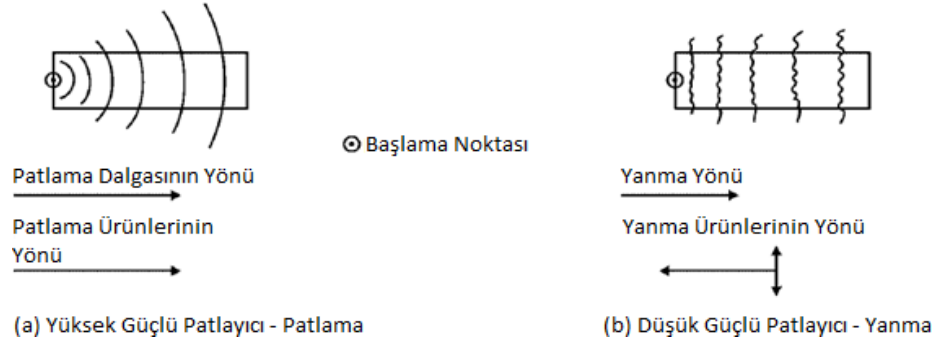
Birincil patlayıcıların yanarak, ikincil patlayıcıların ise şok dalgaları ile patlamaya başlaması aralarındaki en büyük farktır.

Üçüncül patlayıcılar: Patlatma maddeleri olarak da bilinen bu patlayıcılar, amonyum nitrat, amonyum perklorat, amonyum di-nitramit gibi oksitleyicilerden oluşur. Bu patlayıcıların darbe ile, sürtünme ile ya da ateş yoluyla başlatılması zordur. Üçüncül patlayıcılar şoka karşı çok duyarsızlardır, pratik miktarlardaki birincil patlayıcılarla güvenli halde patlatılamazlar. Bu sebeple ikincil patlayıcının ara patlatma güçlendiricisine ihtiyaç duyarlar. Üçüncül patlayıcılar, saf halde bulunan, yakıt bileşenleri içermeyen ve aynı zamanda TNT'nin 1/3'ü gibi düşük bir patlama enerjisine sahiptir. Ticaret alanında lojistik ve depolamada, amonyum nitrat ve amonyum perklorat oksitleyici olarak kullanılır.

Patlatma maddeleri olarak da bilinen bu patlayıcılar, amonyum nitrat, amonyum perklorat, amonyum di-nitramit gibi oksitleyicilerden oluşur. Bu patlayıcıların darbe ile, sürtünme ile ya da ateş yoluyla başlatılması zordur. Üçüncül patlayıcılar şoka karşı çok duyarsızlardır, pratik miktarlardaki birincil patlayıcılarla güvenli halde patlatılamazlar. Bu sebeple ikincil patlayıcının ara patlatma güçlendiricisine ihtiyaç duyarlar. Üçüncül patlayıcılar, saf halde bulunan, yakıt bileşenleri içermeyen ve aynı zamanda TNT'nin 1/3'ü gibi düşük bir patlama enerjisine sahiptir. Ticaret alanında lojistik ve depolamada, amonyum nitrat ve amonyum perklorat oksitleyici olarak kullanılır.

Düşük Güçlü Patlayıcılar: Bu patlayıcılar, yavaşça devamlı olarak yanarlar. Bundan dolayı daha az hasar verirler. Kontrol altına alınabilecek miktarlarda gaz açığa çıkarırlar. Örnek olarak kara barut, dumansız barut ve sevk ediciler verilebilir. Dumansız barut itici gaz formunda çok iyi bir düşük güçlü patlayıcıdır.

Yüksek güçlü ve düşük güçlü patlayıcıların patlaması arasındaki fark aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.16 Yüksek ve düşük güçlü patlayıcıların yanma ve patlama şeması [10]

Yüksek güçlü patlayıcılar, patlama başlangıcından itibaren fiziko- kimyasal değişimle hızlıca patlar. Bu patlamanın ürünleri de aynı yöne doğru ilerler. Bu sırada dalganın ön kısmında yüksek basınç, dalganın arka kısmında ise düşük basınç alanı oluşur. Bu patlamadaki dalganın hızı, patlama hızı olarak adlandırılır. TNT'nin patlama hızı ses hızından çok daha yüksek olup 7000 ms^{-1} civarındadır. Kurşun azidin patlama hızı 3800 ms^{-1} , pentolitinin ise patlama hızı yaklaşık 7500 ms^{-1} civarındadır.

Düşük güçlü patlayıcılarda yanma yönü 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 faktörlere bağlıdır.

Piroteknikler: Aynı molekülde yakıt ve yakıcı türleri beraber bulunduran patlayıcıların aksine piroteknikler farklı bileşiklerin karışımından oluşur. Piroteknik bileşimler, amacına göre oksitleyici ve yakıttan oluşur. Yanma reaksiyonu sonucunda açığa çıkan enerji genel olarak alev, kısmen duman, ışık ve gaz halindedir. Farklı uygulamalara yönelik piroteknik malzemeler bulunur. Fünye ve bomba fitili, havai fişek ve işaret fişegi, füze şaşırtıcı ısı yayan fişek, duman ve flaş bombaları, ısıl işaretleyici maddeler bu uygulamalara örnek olarak verilebilir.

Pirotekniklerde kullanılan malzemelere örnek olarak;

- Yakıtlar: Alüminyum, Krom, Magnezyum, Titanyum, Bor, Kükürt vb.
- Bağlayıcılar:
 - i. Doğal: Bal mumu, keten tohumu vb.
 - ii. Yapay: epoksi ve bakalit reçine vb

Ticari Patlayıcılar: Genellikle madencilik ve inşaat sektöründe kullanılır. Şok, sürtünme ya da darbelere karşı kısmen duyarsızlardır. İzinli patlayıcılar ve izinsiz patlayıcılar olmak üzere 2'ye ayrılır.

İzinli patlayıcılar genellikle kömür madenlerinde kullanılır. Bu patlayıcılar kuvvetli patlama yaratırlar fakat düşük hacimlidirler. Fazla alev almadıklarından dolayı metan ya da kömür tozlarının yanmasını önlerler. Dinamit, amonyum nitrat izin verilen patlayıcılara örnektir. İzin verilmeyen patlayıcılar ise kömür madenlerinde madenciler için tehlike yaratabilecek patlayıcılardır.

2.1.4 Yeni enerjik materyallerin tasarlanması

2.1.4.1 Sınıflandırma

Yüksek enerjili moleküllerin tasarımı ve sınıflandırılması 3'e ayrılır.

- Karbon iskeletinin oksidasyonu,
- Kafes ya da halka gerilemesi,
- Azotça zengin moleküller

Yüksek güçlü enerjik maddeler, yakıtı ve oksitleyiciyi molekülün içinde bulunduran iyonik ya da kovalent yapıdaki homojen maddelerdir. Oksitleyici olarak üç nitro grubu, yakıt olarak ise C-H iskeleti görev alır. TNT bu patlayıcılara örnek olarak verilebilir. Bu tip moleküller karbon iskeletinin oksidasyonu sınıfına girer.

Çizelge 2.2 Enerjik bileşiklerin tasarımı hakkında farklı yaklaşımlar

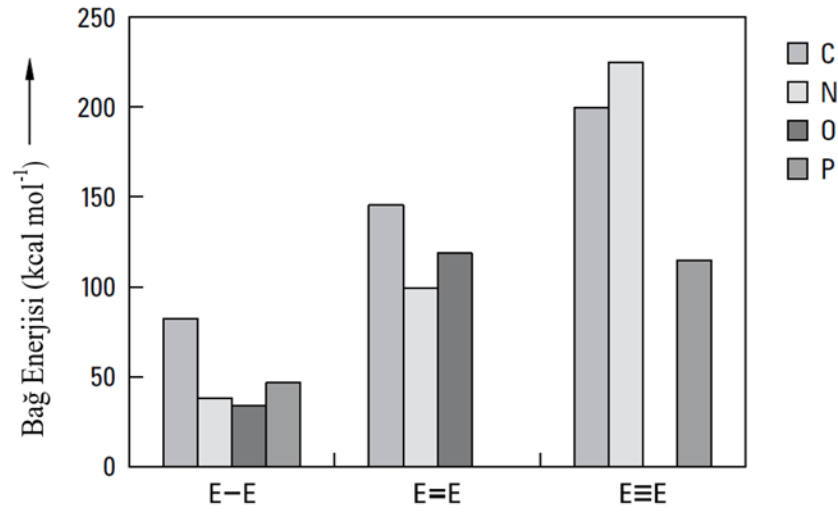
Tür	Örnek	Yorumlar	Yapı
Karbon iskeletinin yükseltgenmesi	TNT, PETN, RDX	Bileşikler endotermik, ekzotermik, kovalent veya iyonik olabilirler.	
Halka veya kafes gerginliği	CL-20, ONC	En endotermik, En kovalent	
Azotça zengin moleküller	TAGzT, Hy-At	Her zaman endotermik, Bileşikler kovalent veya iyonik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

TNT molekülünü incelediğimizde, C atomlarının aralarındaki açı 120° ya da 109° ($-\text{CH}_3$) olduğu görülür. Böylece bir sp^2 ve sp^3 hibritleşmiş atom için optimum açılara sahiptir.

Halka ya da kafes gerilemesine ise CL-20 molekülü örnek verilebilir. Gergin halkası olmayan bir patlayıcının bozunması tepkimesine göre, gergin halkası olan paylayıcının patlama enerjisi daha da yüksektir. Bu sınıflandırmaya göre bileşikler ekzotermik ya da endotermik olabilir.

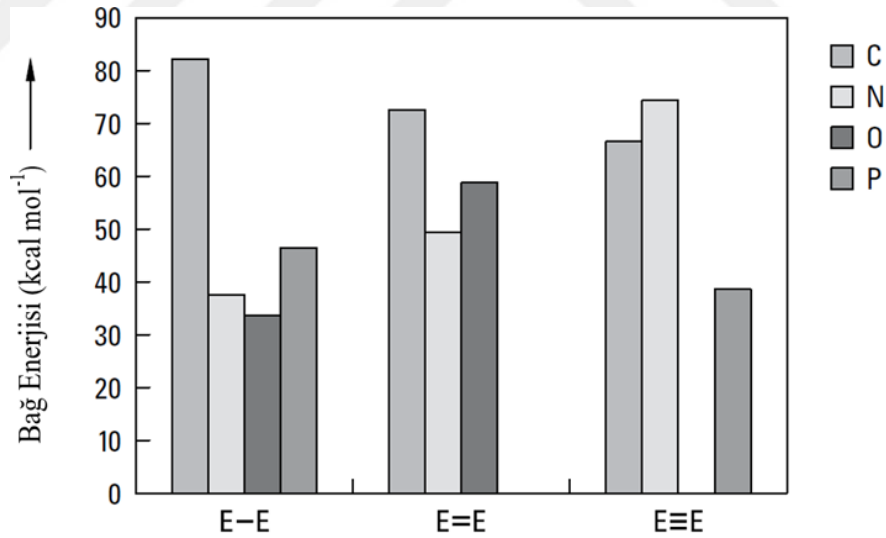
Örnek verecek olursak TNT'nin oluşum entalpisi; $\Delta_f H^\circ = -295,5 \text{ kJ.kg}^{-1}$ 'dir. RDX için oluşum entalpisi ise; $\Delta_f H^\circ = +299,7 \text{ kJ.kg}^{-1}$ 'dir.

Azot bakımından zengin olan moleküllerin standart oluşum entalpisi daima endotermiktir. Azot bakımından zengin olan moleküllerin yüksek enerjili molekül sınıfına girmesinin sebeplerinden bahsedecek olursak, C, N ve O atomlarının bağ enerjileri incelendiğinde tekli bağdan üçlü bağa doğru arttığı görülmüştür [19,20].



Şekil 2.17 C, N ve O tek, çift ve üçlü bağlar için yaklaşık bağ enerjileri (kcal.mol⁻¹) [19,20]

Ancak, azot atomu için 2-elektron başına bağ enerjisi tekli bağdan üçlü bağa doğru artar [19,20].



Şekil 2.18 2-elektron başına ortalama bağ enerjileri (kcal.mol⁻¹) [19,20].

Poliazot bileşiklerinin N₂ gazı açığa çıkarırken gösterdikleri güçlü ekzotermik bozunmanın sebebi, N üçlü bağının sahip olduğu bağ enerjisidir. Karbon atomu ise tekli, çiftli ve üçlü bağlara göre daha fazla enerjiye sahiptir. Termodinamik olarak üçlü azot bağı asla Nx(x=4, 6, 8)'e polimerize ya da oligomerize olmaz ancak asetilen,

benzen oluşturmak üzere ekzotermik bir tepkime ile trimerize olur. Karbon atomuna kıyasla N üçlü bağının sahip olduğu kararlı olmasının sebebi N atomlarının farklı hibritleşmesi ve küçük olması ile açıklanabilir. N₂'deki N tekli bağı σ bağı, asetilendeki C tekli bağından bağından daha yüksek p- karakterine sahiptir.

İkili ve üçlü bağların ortalama 2-elektron bağ enerjileri arasındaki büyük fark azot atomu için önemlidir. Azotça zengin (N>%60) ve N tekli bağ sayısı <2 veya =2 olan yeni enerjik maddelerin moleküler N₂'ye bozunması esnasında büyük oranda enerji açığa çıkaracaktır [19,20].

2.1.4.2 Oksijen dengesi

Bir patlama reaksiyonu sonucunda enerjik madde kendini oluşturan atomlardan daha kararlı CO, CO₂, H₂O, N₂ gibi küçük moleküllere hızlı bir içi dönüşüm reaksiyonu gerçekleştirerek dönüşür. Molekülün içerdiği oksijen miktarına göre reaksiyon sonucunda patlayıcı ürünler oluşur. Karbon ve metallerin yükseltgenme reaksiyonu sonucunda kalan oksijen miktarı oksijen dengesi verir. Yükseltgenme reaksiyonu sonucunda ortamda kalan fazla oksijen patlayıcının pozitif organik dengesi olduğunu gösterir. Oksijenin tamamı tükenir ve fazla yakıt kalır ise bu patlayıcının negatif oksijen dengesi var demektir. Eğer patlayıcı bir molekül, tüm karbonunu karbondioksit, tüm hidrojenini suya bütün metallerini de metal oksite çevirmek için yeteri kadar oksijen bulunduruyorsa, patlayıcının oksijen dengesi sıfır olur. Bu durum enerjik maddeler için sık karşılaşılan bir durum değildir.

Molekül kütlesi M olan, kapalı formülü ise C_aH_bN_cO_d olan bir patlayıcı için karbonun karbondioksit ve hidrojenin suya yükseltgenmesi sırasında gereken oksijen yüzdesi aşağıda verilmiştir;

$$\%OB (\Omega) = \frac{(d-2a-\frac{b}{2})}{M} \times 1600$$

Patlayıcı metal içeriyorsa, OB'yi hesaplamak için yukarıda verilen denklem aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$\%OB (\Omega) = \frac{(d-2a-b/2-n)}{M} \times 1600$$

_n= metal okside dönüştürülen metal atomu sayısını verir [23,24]

Çizelge 2.3 Bazı enerjik materyaller için oksijen dengesi [19,20]

Enerjik Materyal	Formül	Oksijen Dengesi, $\Omega_{CO_2}/\%$
Ammonium nitrate, AN	NH_4NO_3	+20.0
Nitroglycerine, NG	$C_3H_5N_3O_9$	+3.5
Nitropenta, PETN	$C_5H_8N_4O_{12}$	-10.1
RDX	$C_3H_6N_6O_6$	-21.6
HMX	$C_4H_8N_8O_8$	-21.6
Nitroguanidine, NQ	$CH_4N_4O_2$	-30.7
Picric acid, PA	$C_6H_3N_3O_7$	-45.4
Hexanitrostilbene, HNS	$C_{14}H_6N_6O_{12}$	-67.6
Trinitrotoluene, TNT	$C_7H_5N_3O_6$	-74.0

Enerjik maddelerin patlama mekanizması II. Dünya savaşı sırasında Kistiakowsky-Wilson tarafından ortaya konmuştur ve günümüzde de bu kurallardan yararlanılır. Kistiakowsky-Wilson kuralları, oksijen dengesi $-\%40$ 'ın altında ve üstünde olanlar için ayrı ayrı uygulanır.

$\Omega < -\%40$ 'tan küçük olanlar için tahmini mekanizma;

- Bütün karbon atomları, karbonmonoksite oksitlenir.
- Eğer oksijen atomları kalmış ise Hidrojen atomlarını H_2O 'ya oksitler.
- Eğer Oksijen atomu kalmış ise karbonmonoksiti karbondioksite oksitler.
- Bütün azot atomları N_2 'ye dönüştürülür.

$\Omega > -\%40$ 'tan büyük olanlar için tahmini mekanizma;

- Bütün Hidrojen atomları, H_2O 'ya oksitlenir.
- Oksijen atomu kalmışsa karbon atomlarını karbonmonoksit oksitler.
- Tüm azot atomları N_2 'ye dönüşür.

Oksijen dengesi değerinin oldukça düşük olduğu durumlarda moleküldeki oksijenin ne kadarının CO , CO_2 , ve H_2O 'ya dönüştürüleceğinin öngörülebilir olması gerekmektedir. İnfilak sırasında sıcaklık değeri 3000 K 'e kadar çıkabildiğinden oksijen dengesi değerinin sıfır olması durumunda dahi yalnızca CO_2 değil beraberinde CO 'da oluşabilir. Reaksiyon mekanizmasının hangi şekilde olacağı konusunda oksijen dengesi kurallarının yetemediği durumlarda yararlanabilmek adına bir diğer yaklaşım olarak Springall-Roberts kuralları öne sürülmüştür. Springall-Roberts kuralları aşağıda verilmiştir;

Çizelge 2.4 Tepkime sonrası oluşan moleküller

1	C atomları CO 'ya çevrilir
2	O atomları kaldı ise hidrojeni H_2O 'ya oksitler
3	O atomları kaldı ise mevcut CO 'yu CO_2 'ye oksitler
4	Tüm azotlar N_2 'ye dönüştürülür
5	Oluşan CO 'ların üçte biri C ve CO_2 'e çevrilir
6	Oluşan CO 'lerin altıda biri C ve suya çevrilir

2.2 Termal Analiz Yöntemleri Hakkında Kuramsal Temeller

Numunenin fiziksel özelliğindeki bir takım değişikliklerin sıcaklığın fonksiyonu olarak tespit edildiği yöntemlerdir.

Madde üzerine uygulanmış olan termal işlemlerle, sıcaklık değişimleri esnasında oluşan reaksiyonlar nedeni ile meydana gelen kütle ve enerji değişimlerinin bulunması için yararlanılan yöntemlere “termal analiz yöntemleri” adı verilir. Termal bir yöntemin termal analiz yöntemi olarak kabul görmesi için,

1. Analizi yapılacak maddenin fiziksel bazı özellikleri bilinmelidir,
2. Ölçüm doğrudan ve da dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu olmak zorundadır.
3. Ölçüm mutlaka belirli bir sıcaklık programı ile yapılmalıdır.

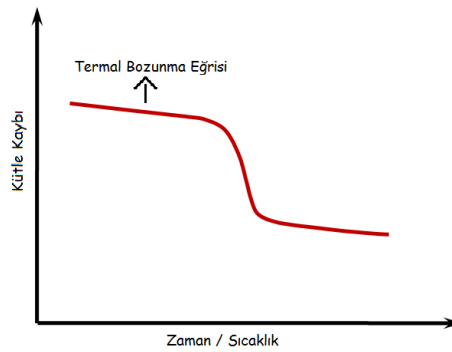
Bir patlayıcının termal analizi için kullanılan çeşitli termal analiz teknikleri;

1. Termogravimetrik analiz, (TG)
2. Diferansiyel termal analiz, (DTA)
3. Diferansiyel taramalı kalorimetri, (DSC)
4. Termomekanik analiz, (TMA)
5. Envolved gaz analiz, (EGA)

Termoanalitik yöntemler ilaç, polimer, mineraller, metaller, alaşımlar, tuzlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında ise maddenin kimyasal özelliklerini incelemek için kullanılan TG, DTA VE DSC metotları üzerinde durulacaktır.

2.2.1 Termogravimetri, (TG)

Programlı olarak sıcaklığın arttırıldığı bir ortamda numune kütlesindeki değişikliğin, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelendiği yöntemdir. Zamanın fonksiyonu olarak kütlenin veya kütle yüzdesinin değişiminin verildiği grafiklere termogram / termal bozunma eğrisi adı verilir [26,27].



Şekil 2.19 Değişen sıcaklığa veya zamana karşı, kütle kaybı veya kütle yüzdesinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğri

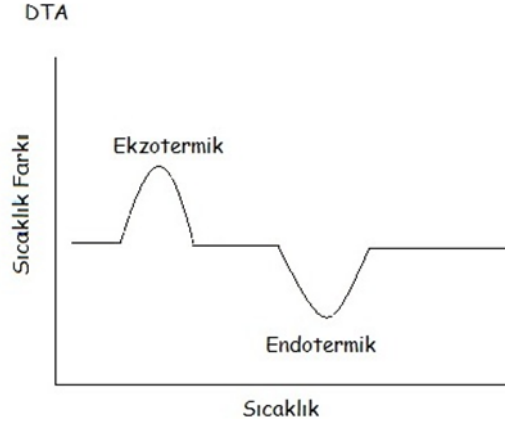
Erime ve camı geçiş gibi termal olaylar numunenin kütlesinde bir değişikliğe sebep olmaz, ancak bozunma, kristallenme, süblimleşme, indirgeme, desorpsiyon, absorpsiyon ve buharlaşma gibi kütle değişimine sebep olan termal değişiklikler TG ile ölçülebilir [28].

Termogravimetri cihazları ısı ve inert gaz (bazen de aktif gaz) atmosferi kontrollü bir fırın içinde kütlesi 1mg'dan 100g'a kadar kütle-yi ölçebilen ısı-teraziden oluşur. Buna rağmen en çok tercih edilen ısı-teraziler 5-20mg'lık kütleleri ölçen terazilerdir. Eğer terazi doğrudan sıcağa maruz kalırsa, terazinin kalibrasyonu bozulur ve sağlıklı ölçümler alınamaz. Bu nedenle terazi fırından izole edilmiştir. Isıtma / soğutma sırasında numunedeki kütle değişimi terazinin kollarında harekete sebep olur ve bu hareket manyetik bir sistem ile kütle bilgisi haline dönüştürölür.

2.2.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

Numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenir. Referans madde olarak genellikle sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmeyen maddeler kullanılır. Bunlara örnek olarak α -Al₂O₃, silisyum karbür verilebilir.

Numunenin sıcaklığı (T_s), referans maddenin (T_r) sıcaklığından çıkartılır ($\Delta T = T_s - T_r$) ve bu fark artan sıcaklığa karşı grafiğe geçirilir. Burada görölen pikler endotermik ya da ekzotermik olabilir. Sıcaklık referansın sıcaklığının altına iner ise endotermiktir ve pik aşağı doğru gözlenir, sıcaklık referansın sıcaklığının üstüne çıkar ise ekzotermik ve pik yukarıya doğru gözlenir.



Şekil 2.20 Diferansiyel termogram

TG'ye göre DTA'nın çalışma prensibi biraz daha farklıdır. DTA'da da ısı kontrollü bir fırın içine yerleştirilmiş iki adet sabit ya da hareketli küçük kefi bulunur. Bu kefielerin altında, kefielerin sıcaklığını ölçmek için termopifler bulunur. Kefilerden birine numune yerleştirilirken diğesine ise çalışılan sıcaklık aralığında termik değışime uğramayacağı bilinen bir referans madde konur. Bu referans madde için örnek olarak α -alumina verilebilir.

TG ve DTA'nın birbirinden üstün ve birbirinden zayıf oldukları yönleri vardır ancak bu iki yöntem birbirinin aynı zamanda tamamlayıcısıdır. Bu sebeple son yıllarda TG ve DTA cihazları bir arada üreilmeye başlamıştır.

DTA'nın üstünlüğünden bahsedecek olursak TG'de gözlenemeyen erime noktası, kaynama noktası, kristal yapı değışikliği gibi değışiklikler ölçülebilir. Ancak zayıf olduğu nokta ise alınıp verilen ısının net olarak ölçülememesidir. Bu sebeple DTA cihazlarında kantitatif analiz yapılamazken TG cihazları ile bu analiz mümkündür.

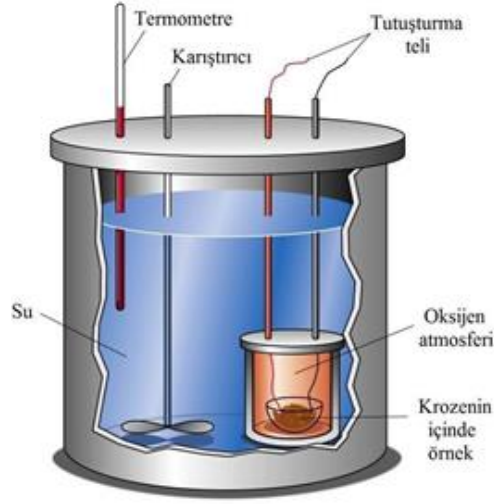
2.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, hızlı ve kolay olması sebebiyle en sık kullanılan termal analiz yöntemidir. DTA metodunda olduğu gibi numune ve referans madde kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur. Sabit kefielerinde altında termopifler bulunur. Ayrıca birer adet elektrikli ısıtıcı direnç eklenmiştir. Bu dirençler kefieleri ısıtır.

Kefelerden birinin sıcaklığı diğerinden düşük ise bilgisayardan senkronize olarak o kefenin altındaki direnç devreye sokulur. Sıcaklık farkı kalmayana dek kefe ısıtılır. Devreden geçen akım ve gerilim belirli olduğu için kefeye verilen ısı hesaplanabilir. Numune ve referans madde arasındaki enerji farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. DSC termogramları ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. Termogramda gözlenen piklerin altında kalan alan reaksiyon sırasında numune tarafından alınan ya da verilen ısıyla, piklerin yükseklikleri ise reaksiyonun oluşma hızı ile doğru orantılıdır.

2.2.4 Bomba Kalorimetre

Üst ısı değer; bir yanma tepkimesinde oluşan suyun sıvı fazında olması durumunda açığa çıkan ısı enerjisidir. Yani buharlaşma ısısı dahil olmak üzere açığa çıkan toplam ısı enerjisidir. Alt ısı değer; bir yanma tepkimesinde oluşan suyun buhar fazında olması durumunda açığa çıkan ısı enerjisidir. Bu iki değer arasında, yoğunlaşma entalpisi kadar fark vardır. Kalorimetrede yakma işleminin oda sıcaklığında yapılması nedeniyle oluşan su yoğunlaşır. Bu durumda, kalorimetrede hesaplanan ısı değer suyun yoğunlaşma ısını da içereceği için belirlenen ısı değer aslında yakıtın “üst ısı değeri”ne karşılık gelir. Hammaddenin içerdiği enerjiyi ölçmek için farklı tiplerde kalorimetreler (sabit basınç kalorimetresi, buz kalorimetresi, buhar kalorimetresi vb.) kullanılmakta olup çalışma prensipleri bu deney aşamasında kullanılan modelden farklıdır. Reaksiyondaki yanma ısını ölçmek için en çok kullanılan model ise “Bomba Kalorimetresi” olup literatürde “Kap Kalorimetresi” olarak da adlandırılmaktadır. “Bomba Kalorimetresi” aynı zamanda gıda maddelerinin ne kadar enerji sağladığını, yakıtların (sıvı ya da katı) yandığında ne kadar enerji verdiğini göstermek için de kullanılır.



Şekil 2.21 Bomba Kalorimetri şeması

Yüksek basınca dayanıklı bir kap (bomba kalorimetresi kabı) içerisinde hammadde saf oksijen ortamında yakılır. Açığa çıkan ısı, kabın çevresindeki suyu ısıtır. (Su yerine farklı bir sıvı da kullanılabilir). Su sıcaklığının değişiminin ölçülmesi ve hesaplama yönteminde belirtilen formüllerin kullanımıyla ürünün yanma ısısı/enerjisi belirlenir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar, Ekipmanlar ve Programlar

Yapılan çalışmalarda enerjik maddelerin karakterizasyonları için enstrümental analiz yöntemlerine başvurulmuştur. Çalışmalar sırasında kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir.

Hazırlanan enerjik maddelerin IR spektrumları 3 yansımali ATR başlıklı Shimadzu marka Infinity model FTIR cihazında yapılmıştır. Spektrumlar 4 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir. FTIR cihazından elde edilen sinyaller V_{H-N} esneme titreşimlerinden yararlanılarak enerjik maddelerin fonksiyonel grupları hakkında bilgi vermiştir.



Şekil 3.1 Kullanılan FTIR cihazı

TG-DTA analizleri için Shimadzu DTG-60H kullanılmıştır. Termogravimetrik analizler numuneden 2,00-5,00 mg alınarak N_2 gazı atmosferinde platin pan kullanılarak oda sıcaklığından $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar çıkılarak, 75 mL/dak. gaz akış hızında yapılmıştır.



Şekil 3.2 Kullanılan Termogravimetrik analiz cihazı

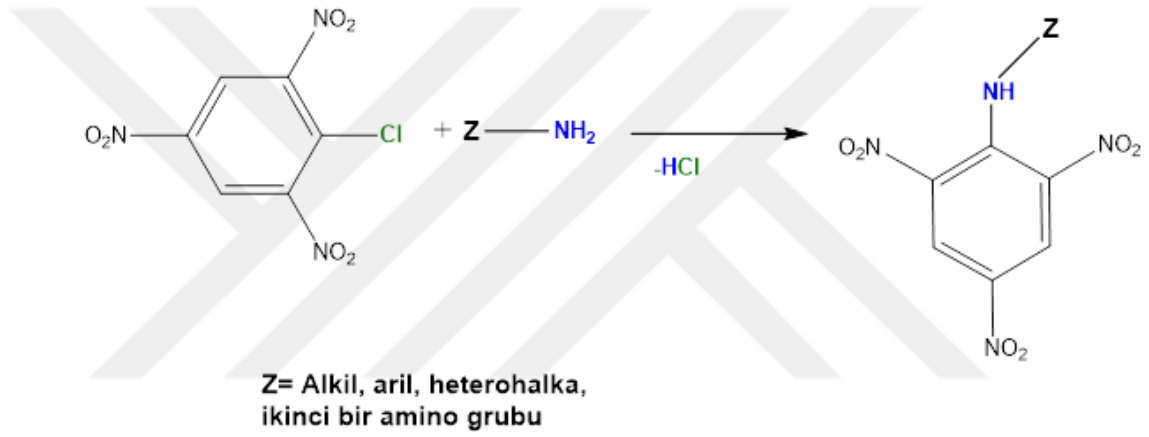
Enerjik maddelerin patlama enerjilerini ölçmek için ise Shimadzu DSC-60 cihazı kullanılmıştır. Analizler numuneden 2,00-5,00 mg alınarak alüminyum panlar ile N₂ gazı atmosferinde 75 mL/dak. gaz akış hızında, oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar çıkılarak 10 °C/dak ısıtma hızında her bir ölçüm üçer kez tekrarlanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.3 Kullanılan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması planlanırken tez önerisinde açık olarak belirtildiği gibi ana amaç metformin ve guanidin bileşikleri ile bunların türevlerinin pikril klorür ve 2,6-dinitro-4-kloro benzonitril ile verdiği azotça zengin bileşiklerin eldesi ve karakterizasyonu ve bu karakterizasyon sonunda elde edilen bileşiklerin enerjik madde olarak kullanılıp kullanılamayacaklarının ortaya çıkması idi. Elektron çekici grupların sayısının artması durumunda aromatik halkanın kolaylıkla nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri verdiği uzun zamandan beri bilinen bir olaydır.



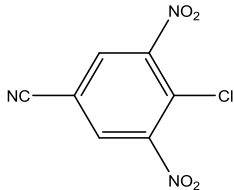
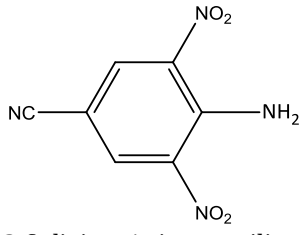
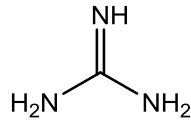
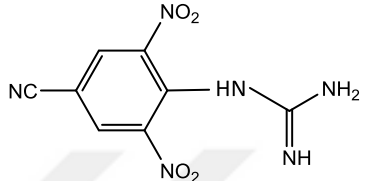
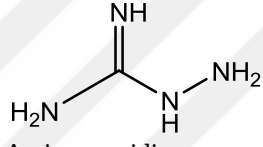
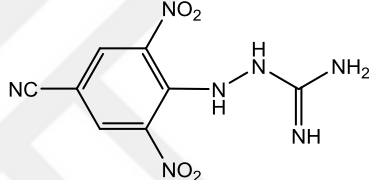
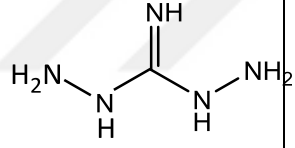
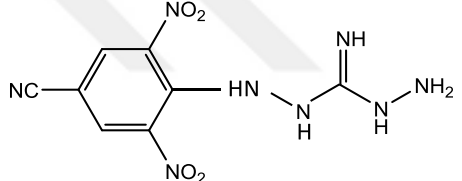
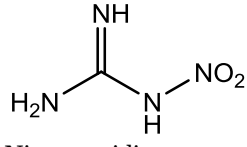
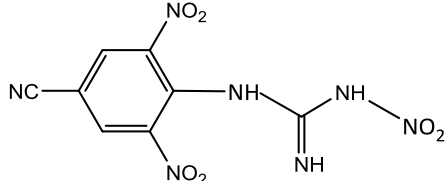
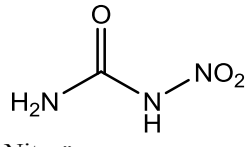
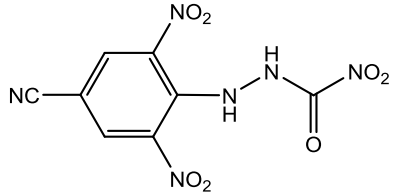
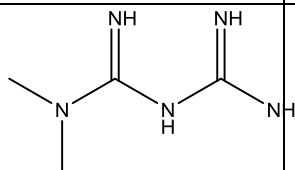
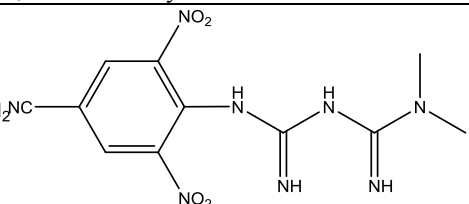
Şekil 4.1 Nitro grubu bakımından zengin aromatik bileşiklerin verdiği genel nükleofilik yer değiştirme tepkimesi

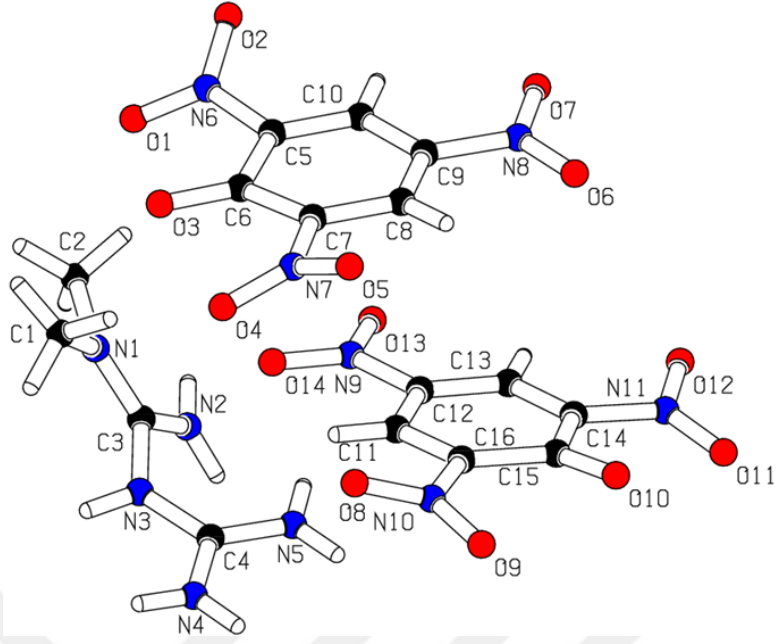
Tez çalışması planlandığı zaman elektron çekici grup bakımından zengin iki bileşik önerilmiştir, birincisi 2,4,6-trinitro klorobenzen, ikincisi ise 2,6-dinitro-4-siyano klorobenzen (diğer adıyla 2,6-dinitro-4-kloro benzonitril), nükleofil olarakta metformin ve türevleri ile guanidin ve türevleri önerilmiştir. Çıkış maddeleri olarak önerilen bileşikler ve beklenen ürünler çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Sentezlenmesi tasarlanan bileşikler ve çıkış maddeleri

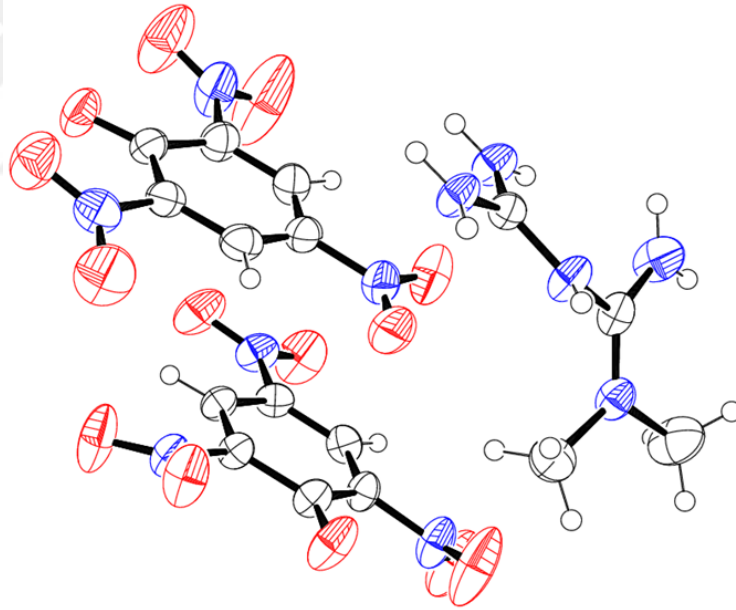
Elektron çekici grup bakımından zengin bileşik	Kullanılan Nükleofil	Beklenen azotça zengin ürün
Pikril klorür veya 2,4,6-trinitro-klorobenzen	Guanidin	Guanidinyum pikrat veya pikril guanidin
	Aminoguanidin	Aminoguanidinyum pikrat veya pikril aminoguanidin
	Diaminoguanidin	Diaminoguanidinyum monopikrat
	Nitroguanidin	Nitroguanidinyum pikrat
	Nitroüre	Nitroüronyum pikrat
	Metformin	Metforminyum pikrat

Çizelge 4.1 Sentezlenmesi tasarlanan bileşikler ve çıkış maddeleri (devam)

Elektron çekici grup bakımından zengin bileşik	Kullanılan Nükleofil	Beklenen azotça zengin ürün
 2,6-dinitro-4-siyano klorobenzen veya 2,6-dinitro-4-kloro benzonitril	NH_3 Amonyak	 2,6-dinitro-4-siyano anilin
	 Guanidin	 2,6-dinitro-4-siyanofenil guanidin
	 Aminoguanidin	 2,6-dinitro-4-siyanofenil aminoguanidin
	 Diaminoguanidin	 2,6-dinitro-4-siyanofenil diaminoguanidin
	 Nitroguanidin	 2,6-dinitro-4-siyanofenil nitro guanidin
	 Nitroüre	 2,6-dinitro-4-siyanofenil nitro üre
	 Metformin	 2,6-dinitro-4-siyanofenil metformin

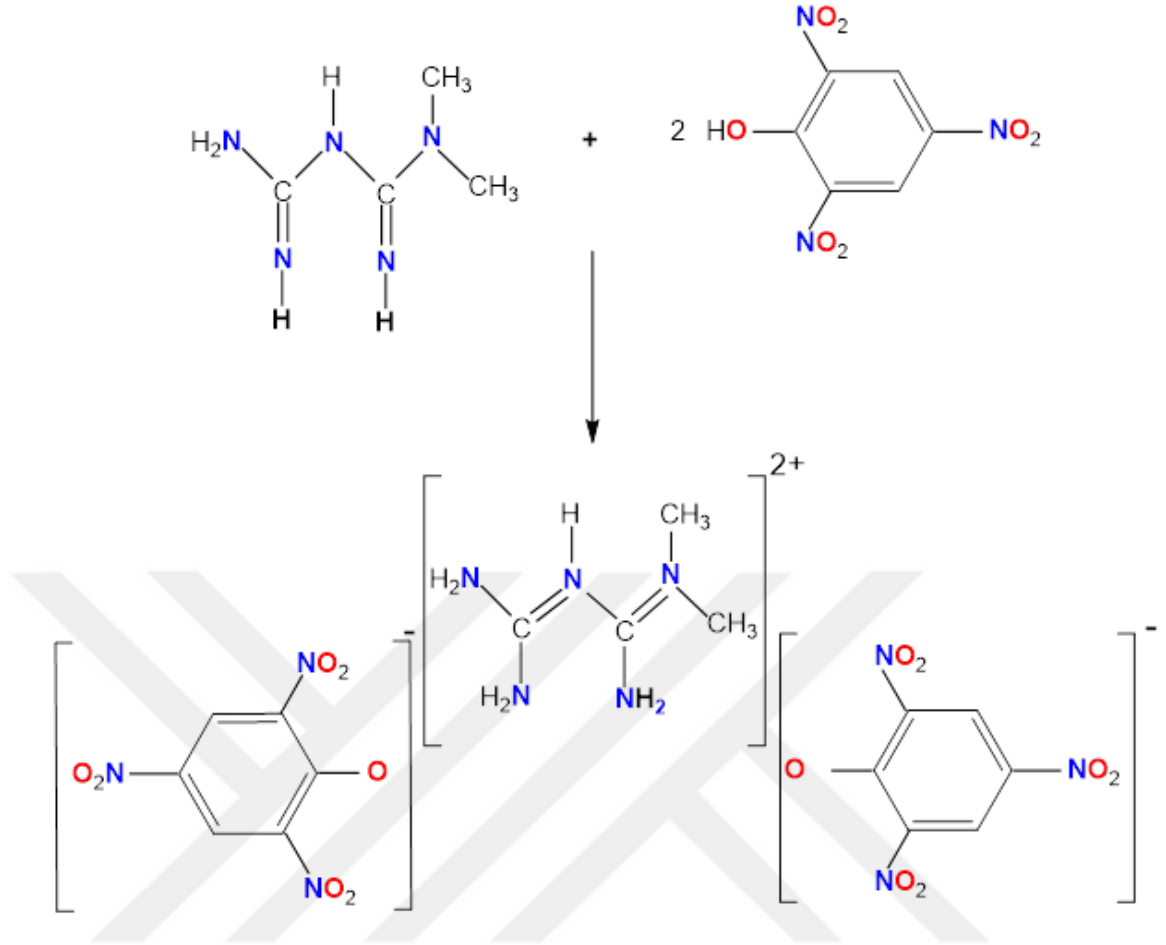


Şekil 4.2 Elde edilen tuzun moleküler modelinin Pluton çizimi



Şekil 4.3 Elde edilen tuzun moleküler modelinin Ortep çizimi

Molekülün tek kristal XRD ölçümlerinden elde edilen moleküler modeli Pluton ve Ortep çizimi olarak verilmiştir. Bu madde pikrik asit (2,4,6-trinitrofenol) ile metformin'in nötralizasyon tepkimesi sonucu elde edilmiştir.



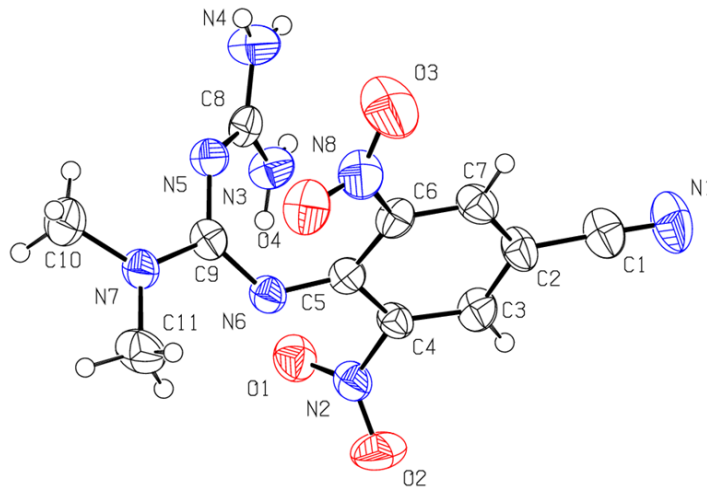
Şekil 4.4 Metformin ve pikrik asidin nötralleşme tepkimesi

Metformin farmakolojide sık kullanılan bir madde olup ticari alanda çok fazla rastlanan bir organik maddedir. Genelde hidroklorürü halinde ticari alanda kullanılır. Metforminyum hidroklorür kuvvetli bazlarla metformine çevrilebilir ama metforminin kendisi de kuvvetli baz olduğundan bu işlem kolayca bir baz muamelesiyle gerçekleşmez, NaOH gibi kuvvetli bir bazla uzun süren kaynatma sonunda serbest metformin elde edilir. Metformin bir guanidin türevidir,

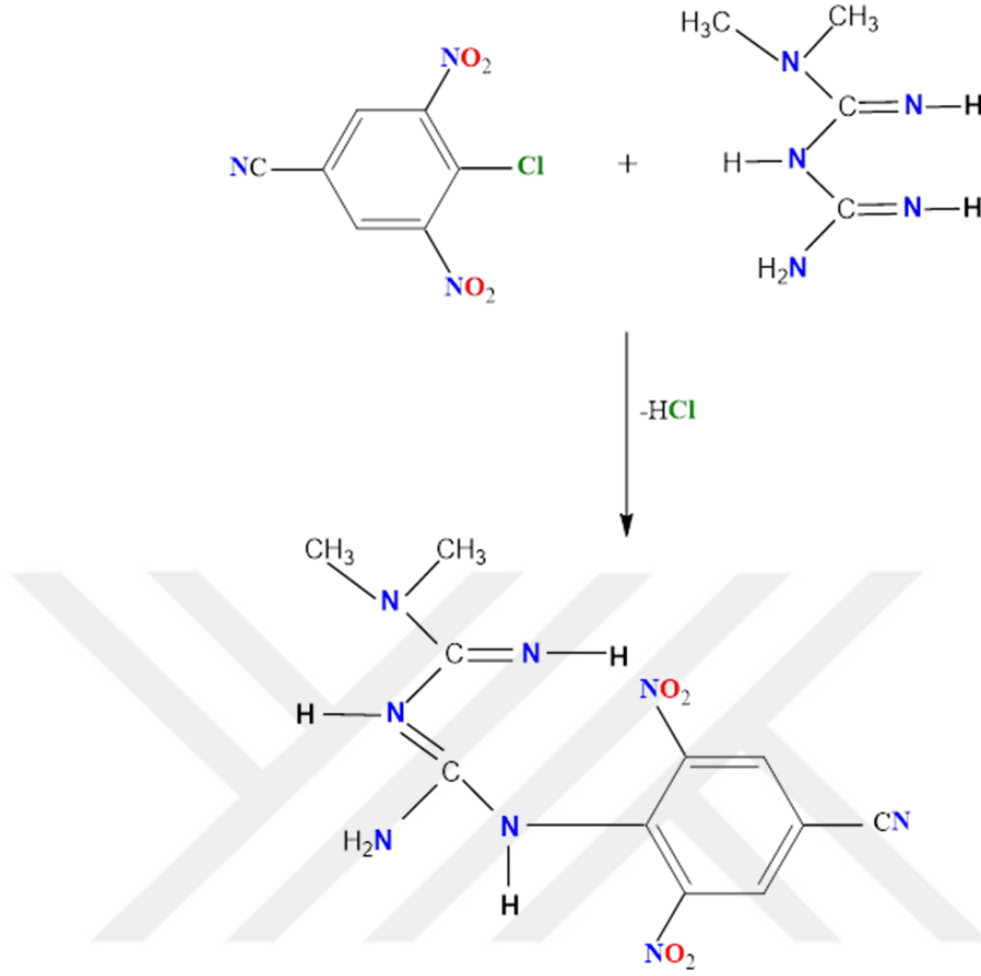
diğer adı N,N'-dimetilbiguanidindir, guanidinde gözlenen rezonans sınır açılımları metforminde de vardır, şekil 26. Protonlanmış metforminde bu rezonans çok daha net gözlenmektedir. Metforminyum dipikratın tek kristal XRD analizinden elde edilen bağ uzunlukları bu durumu net olarak ortaya koymaktadır. metil grubunun karbonu ile azot atomu arasındaki uzunluklar 1,459 Å iken (C1N1 ve C1N2 bağ uzunlukları) diğer karbon atomları ile diğer azot atomları arasındaki uzunluklar 1,300 Å civarındadır,

N1C3=1,296 , N2C3=1,317, N3C3=1,378, N3C4=1,356, N4C4=1,300 ve N5C4=1,311 Å olarak ölçülmüştür. Bu uzunluklar iki atom arasındaki bağın derecesinin bir ve iki arasında değiştiğini ortaya koymaktadır. Alifatik bir molekülde C-N tekli bağı 1,45 Å civarında buna karşın C=N ikili bağı 1,210- 1,240 Å arasındadır. Dolayısıyla metformin molekülünde metil gruplarının bağlı olduğu karbon atomu ile bu metil gruplarının karbonu arasındaki mesafe dışındaki C-N bağlarının uzunluğu 1,300-1,378 Å arasında ölçülmüş olup bu değerde metil gruplarının karbon atomları dışındaki tüm karbon ve azot atomlarının rezonansa katıldığını gösteriyor. Bu durum IR spektroskopisinde de gözleniyor. Orta IR bölgesinde C=N ikili bağı 1600 cm⁻¹ değerinin üzerinde gözlenir. C-N tekli bağı ise 1400 cm⁻¹ civarında gözlenir.

Metformin diğer adıyla N,N'-dimetilbiguanidin son derece bazik bir moleküldür , molekül üzerinde bulunan NH ve NH₂ grupları kuvvetli proton akseptörüdür. Metforminin literatürde çok sık rastlanmasa da az sayıda asitlik veya bazlık sabitine rastlanır [29]. pKa değeri 12,4 olarak verilmiş olup bu durumda su ortamında pKb₁ değeri 1,6 olmaktadır yani son derece kuvvetli bir baz gibi davranır. Öte yandan pikrik asidinde asitlik kuvveti oldukça yüksek olduğundan (Ka=0,38) ve metformin molekülü üzerinde çok sayıda azotun proton akseptörü olmasından dolayı metformin iki pikrik asitten iki proton alarak 2⁺ yüklü hale gelmiş ve buna karşın ortaya çıkan iki tane pikrat iyonu ile iyonik bir tuz oluşturmuştur.



Şekil 4.5 YBCEE-4 için moleküler modelinin Ortep çizimi



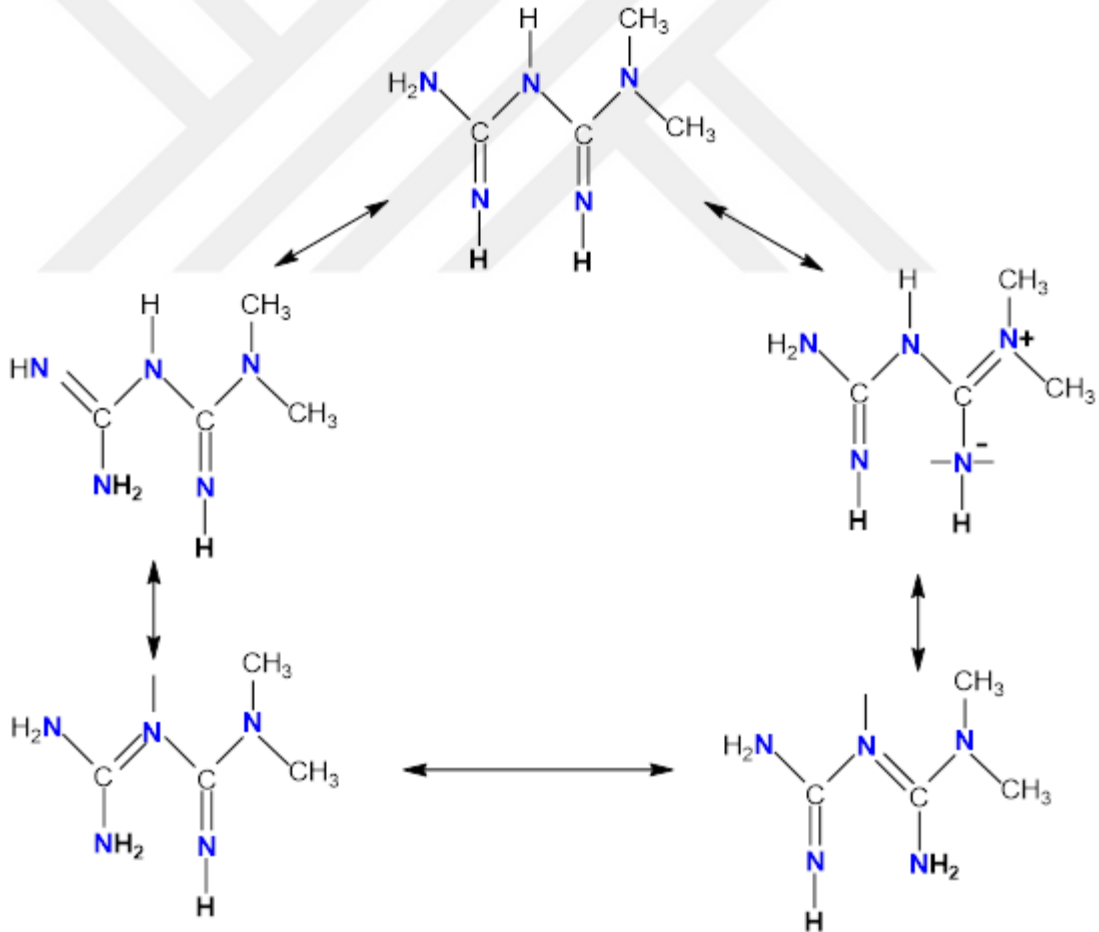
Şekil 4.7 Metformin ve 2,6-dinitro-4siyanoklorbenzen arasında gerçekleşen nükleofilik yer değıştirme tepkimesi

Burada en dikkate değeri olay nükleofilik yer değıştirmenin gerçekleştiğı azot atomudur. Metformin üzerinde 5 azot atomu bulunmakta olup bunlardan bir tanesi iki metil grubu bağlamıştır, diğeri azotlara hidrojen atomları bağlı olduğundan moleküldeki 4 azot atomunun da nükleofil olarak davranması beklenirdi, ancak metformin molekülünde bulunan en merkezi azot atomu nükleofil gibi davranmıştır, başka bir deyişle merkezi azotlardan bir tanesi en güçlü nükleofil olarak davranmıştır. Bu durum metformin molekülüne dikkatlice bakılacak olursa son derece normaldir çünkü bu azotlar rezonansın kuvvetli olduğu noktalardadır, şekil 27,28. Ortep ve Pluton programı ile yapılan çizimlerde bu azot atomu 9 numaralı karbona bağlı 6 numaralı azot atomu olarak görülmektedir. Şekil 27,28'den de görüleceğı gibi bu azot rezonans sınır formülleri yazıldığında üzerinde çifte bağ oluşumu ve açılımının en çok olası olduğu

azot atomudur. Şekil 28’de görüldüğü gibi C9 etrafında N5, N6 ve N7 atomları bulunmakta ve bunların arasındaki mesafe sırasıyla 1,358,1,342 ve 1,344 Å dır, buna karşın N5C8 mesafesi 1,324 Å olarak ölçülmüştür, yani daha kısa olmasından dolayı C9N5 uzunluğu çifte bağ olmaya daha yakın bir uzunluktadır, C9 ile N6 ve N7 arasındaki uzunluk hemen hemen aynıdır, bu durum N6 üzerinde bulunan yük yoğunluğunun diğer azotlardan daha yüksek olduğunu kısmen kanıtlamaktadır.

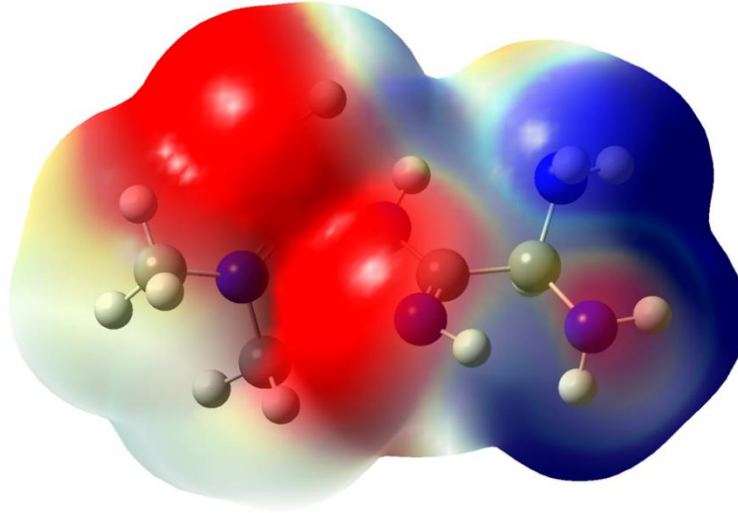
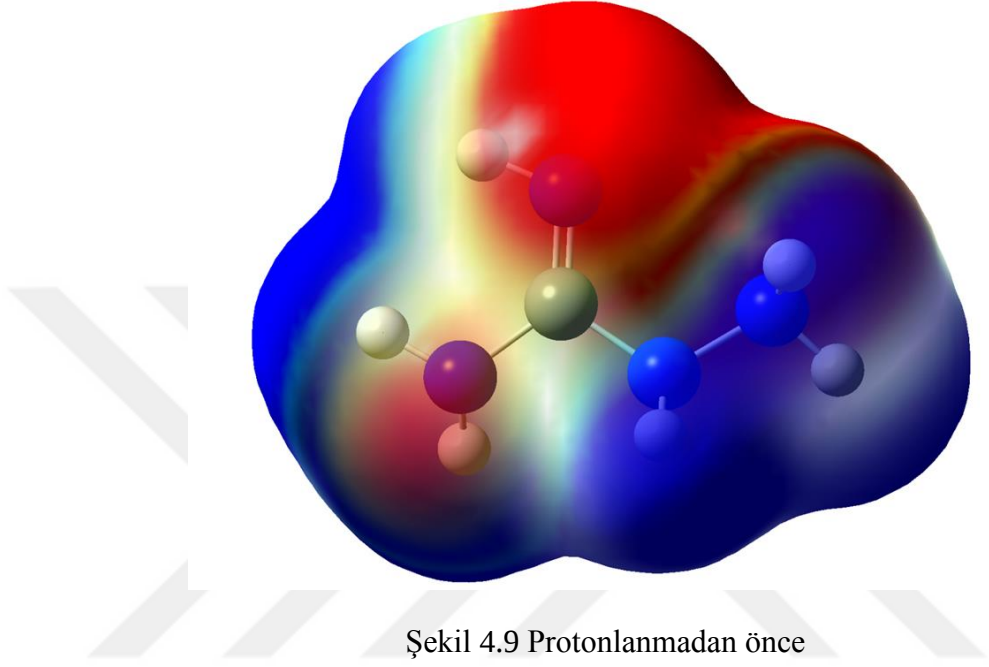
Elde edilen enerjik maddelerin organik reaksiyonlar bakımından yorumlanmasına geçecek olursak, net olarak belirtmek gerekir ki tepkimeler tamamen nükleofilik yer değiştirme tepkimeleridir. 2,4,6-trinitro klorobenzen ve 2,6-dinitro-4-siyano klorobenzende nükleofil olarak yer alan klor atomunun kendisinden daha kuvvetli nükleofil olan azotlu bazlarla yer değiştirmesidir, şekil 29’de bu tepkimeler genel olarak gösterilmiştir. Normal koşullarda aromatik halka nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri vermez, tam tersine elektrofilik yer değiştirme tepkimeleri verir, bir aromatik organik bileşiğin verdiği nitrolama tepkimeleri, sülfolama tepkimeleri, bromlama tepkimeleri hep elektrofilik yer değiştirmelerdir [30-32]. Aromatik halka üzerine birden çok sayıda nitro veya siyano gibi elektron çekici gruplar bağlı ise bu elektron çekici grupların aromatik halkanın π sistemini deforme etmesinden dolayı aromatik halkanın elektron çekici etkisi artar ve negatif yüklü ya da negatif yük yoğunluğu yüksek grupları bağlamaya şiddetle meyilli hale gelir. Üzerindeki zayıf nükleofiller kuvvetli nükleofiller ile yer değiştirebilirler. Pikril klorür kullanılarak kolayca elde edilebilen bir madde 2,4,6-trinitroanilin veya diğer adıyla pikrilamindir. Bu madde pikril klorür ve susuz NH_3 gazından MeOH veya EtOH ortamında kolayca elde edilebilir. Bu yer değiştirme tepkimeleri ilk olarak 1950 ‘li yıllarda farkedilmiştir. Pikril klorür çok kolay nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verdiğinden dolayı su içinde çözünmemesine rağmen su ortamında çok kısa bir sürede pikrik aside dönüşmektedir [4]. Pikrik asit molekülünde bulunan -OH grubu kuvvetli elektron çeken bir büyük fenil halkasına bağlı olduğundan tamamen asidik özellik gösteren bir gruptur, kolaylıkla proton verebilir, proton verdikten sonra meydana gelen pikrat anyonunda oksijen üzerindeki elektron yoğunluğu arttığından dolayı rezonans kararlılığı artar bu sebepten dolayı da pikrik asitte bulunan OH grubu kendisi kuvvetli nükleofil olmamasına rağmen klor grubu gibi kolayca nükleofilik yer değiştirme tepkimesi vermez, tam tersi sulu çözeltilerde pikrik

asit olarak kalmak eğilimindedir, şekil 26. Öte yandan pikrik asidin, asidik grubunun pKa değeri küçümsenemeyecek kadar büyük olduğundan pikrik asit, azotlu güçlü nükleofiller bir başka deyişle güçlü bazlar karşısında asit gibi davranarak protonlar ve pikrat tuzları meydana gelir. Yukarıda şekil 26'da verilen moleküler modele dikkat edilirse bu durum söz konusudur. Metforminin ve pikrik asit arasında bir pikrat tuzu oluşmuştur. Metforminin molekülü üzerinde birden fazla azot atomu mevcut olup bunların üzerindeki elektron çiftlerinden dolayı elektron yoğunlukları yüksektir. Görüldüğü üzere metforminin üzerinde bulunan iki iminik azot atomu iki pikrik asit molekülünden birer proton transfer ederek amonyum haline geçmişler ve C=NH durumundaki grup rezonansın etkisiyle çifte bağı diğer karbon atomuna doğru kaydırmıştır. Aşağıda verilen şekil x'te bu durum formülize edilmiştir.



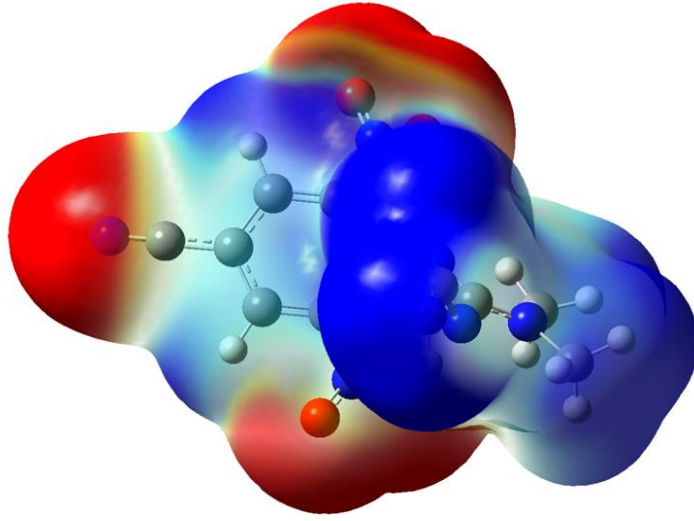
Şekil 4.8 Metforminin rezonans formülleri

Metforminin moleküler hali ile iki proton aldıktan sonraki hali hesaplamalı kimya programlarından Gaussian 09 kullanılarak incelenmiş ve metformin molekülünün protonlanmadan önceki hali ile protonlandıktan sonraki hallerinin elektron haritaları şekil 31,32de görülmektedir.



Şekil 32’de görüldüğü gibi metformin molekülünde bilgisayar yardımıyla bulunan elektron haritasında negatif yüklerin en yoğun olduğu bölge iki amino grubu üzerindedir. İki imino grubu arasında çifte bağ sürekli yer değiştirdiğinden iki imino grubu arası molekülün pozitif bölgesidir. Buna rağmen pikrik asidin protonları imino gruplarındaki azot atomlarına bağ yapmış ve çifte bağları terminal karbonlara taşımıştır. Bu durumu metforminyumda görebilmekteyiz.

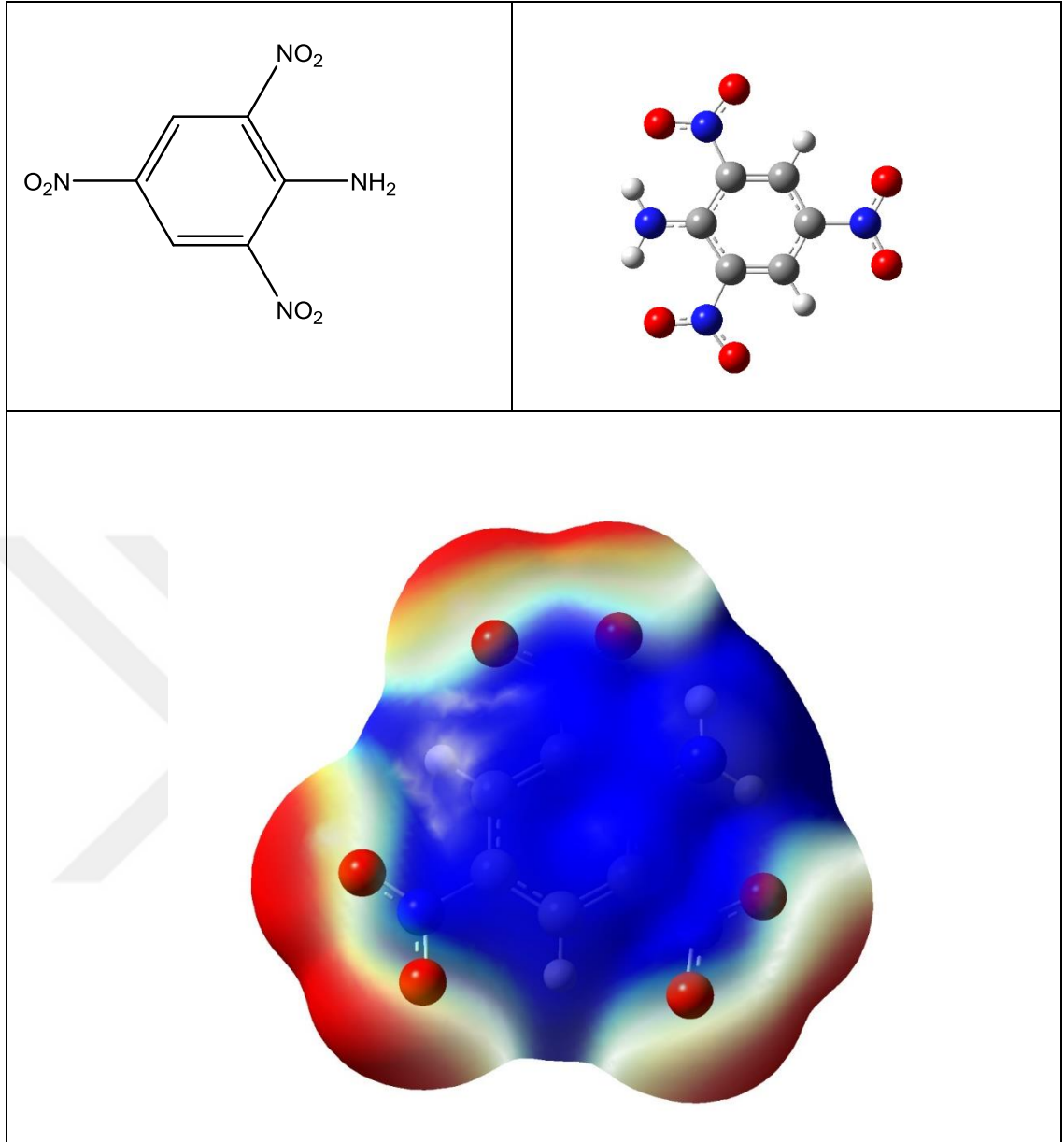
Ancak pikrik asit yerine 2,6-dinitro-4-siyano-klorobenzen kullanılırsa bu kez bu maddenin asidik protonu olmadığından direkt nükleofilik yer değiştirme tepkimesi ortaya çıkmıştır. Burada en önemli soru nükleofilik atağın nereden hangi azottan gerçekleştiğidir. Şekil 29’da görüldüğü gibi nükleofilik atak dimetil grubunun bağlı olduğu karbon atomuna komşu imin grubundaki azot tarafından yapılmıştır. Bu durum şaşırtıcıdır çünkü yukarıda metformin için hesaplanan elektron yoğunluğu haritasında bu kısım negatif yük yoğunluğu bakımından en zengin bölge değildir, bilakis pozitiflik daha ağır basmaktadır, ancak nükleofilik atak bu bölgeden yapılmıştır. Düşüncelerimize göre bu ters durum geometrik engel ile açıklanabilir. Dimetil grubunun bağlı olduğu karbondaki iminik azot ile tekli bağ mevcut olup bu bağ kendi etrafında serbest dönebilir, bu da daha hacimli olan metil gruplarının yarattığı bir sterik engel yaratır, bu sebepten dolayıda iminik bağ ikili bağ olduğundan ve kendi ekseni etrafında dönemediğinden sterik engel ortaya çıkmaz ve nükleofilik bağlanma bu azottan olur. Şekil 33’te meydana gelen molekülün elektron yoğunluk haritası verilmiştir. Dikkat edilirse nükleofilik yer değiştirme sonucu oluşan molekülde polarizasyon çok daha fazladır yani molekül tamamen polar hale gelmiştir, fenil halkası tamamen pozitifleşmiş, amino ve metil gruplarının bulunduğu metformin kısmı iyice negatifleşmiştir. Oysa metforminin ilk halinde elektron dağılımı daha homojen bir durumdaydı. Olası olarak nükleofilik atak en negatif kısımdan değil düşüncemize göre sterik engelin en az olduğu kısımda meydana geldi ancak son ürün molekülde ise molekül tamamen polar hale gelmiştir, şekil 33.



Şekil 4.11 Dinitro-4-siyano-klorbenzen ve metformin arasında meydana gelen ürünün elektron yoğunluğunun dağılımı.

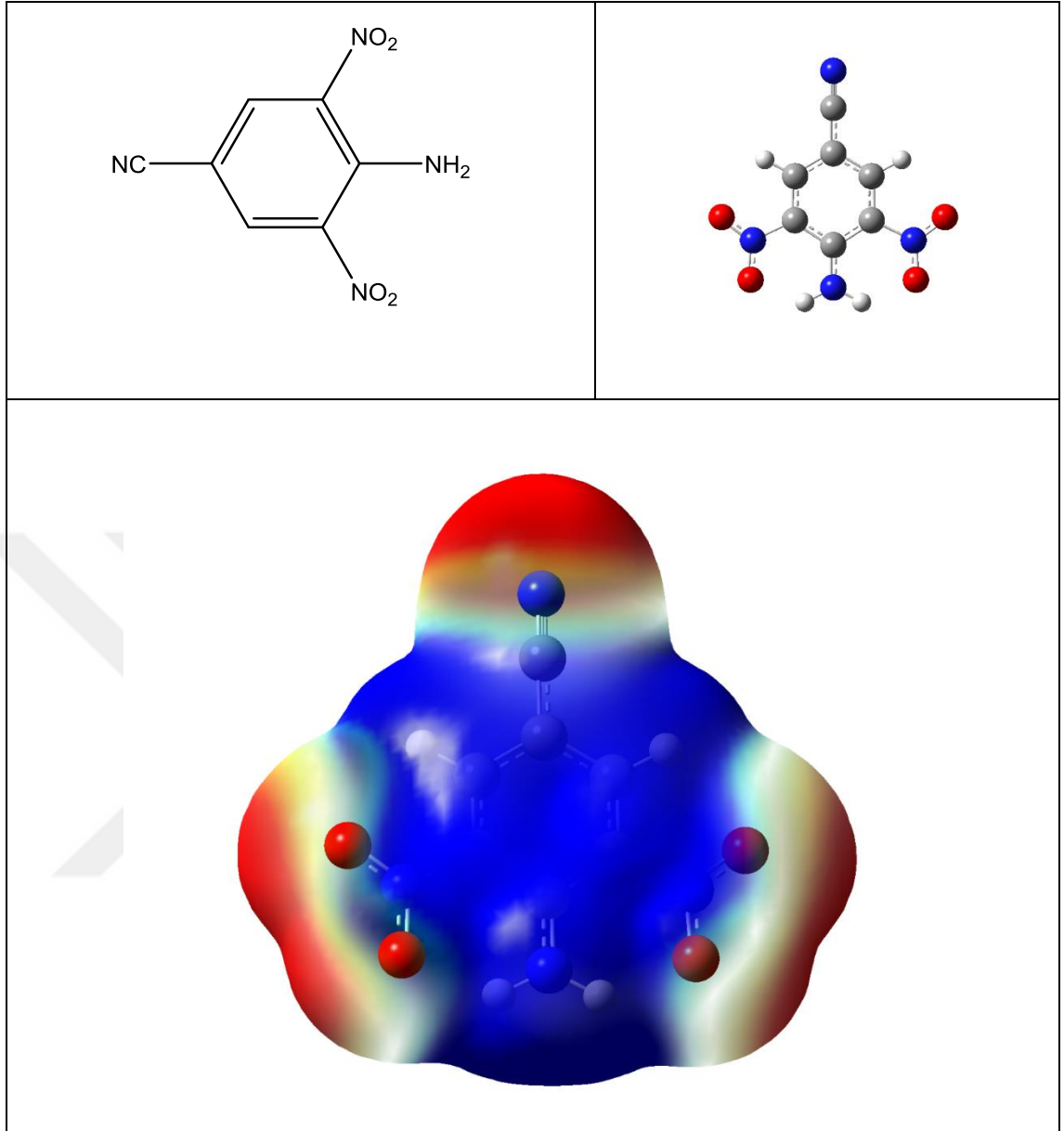
Normal organik kimya öğretisi içinde amino grupları içerdikleri ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı kolaylıkla rezonansa girebilen, rezonansı kuvvetlendiren negatif yük yoğunluğunun yüksek olduğu gruplardır. Amino ve imino grupları yani $C-NH_2$ ve $C=N-H$ gruplarının sayısı arttıkça molekülün negatif yük yoğunluğunun artması tahmin edilebilecek bir durumdur, dolayısıyla nükleofilik yer değiştirme olan bir tepkimede yer değiştiren nükleofilin yerine $-NH_2$ veya $C=N-H$ gruplarından bir tanesini geçmesi beklenir ve bu grubun nükleofil molekülünün negatif yük yoğunluğu en yüksek olduğu bölgedeki $-NH_2$ veya $C=N-H$ gruplarından bir tanesinden bağlanması beklenen bir durumdur. Basit bir nükleofilik yer değiştirmede bu durum düşünüldüğü gibi olur, örneğin pikril klorür NH_3 ile tepkimeye sokulduğunda kolaylıkla pikrilamin meydana gelir, benzer şekilde 2,6-dinitro-4-siyano-klorbenzenin NH_3 ile olan tepkimesinde klor grubu ile amino grubu yer değiştirir, bir HCl molekülü yapıdan uzaklaşır ve yer değiştirme ürünü ortaya çıkar.

Aşağıda bu maddelerin teorik olarak ortaya çıkarılmış elektron yoğunluk haritaları verilmiştir.



Şekil 4.12 Pikril amin molekülünde hesaplanan elektron dağılımı

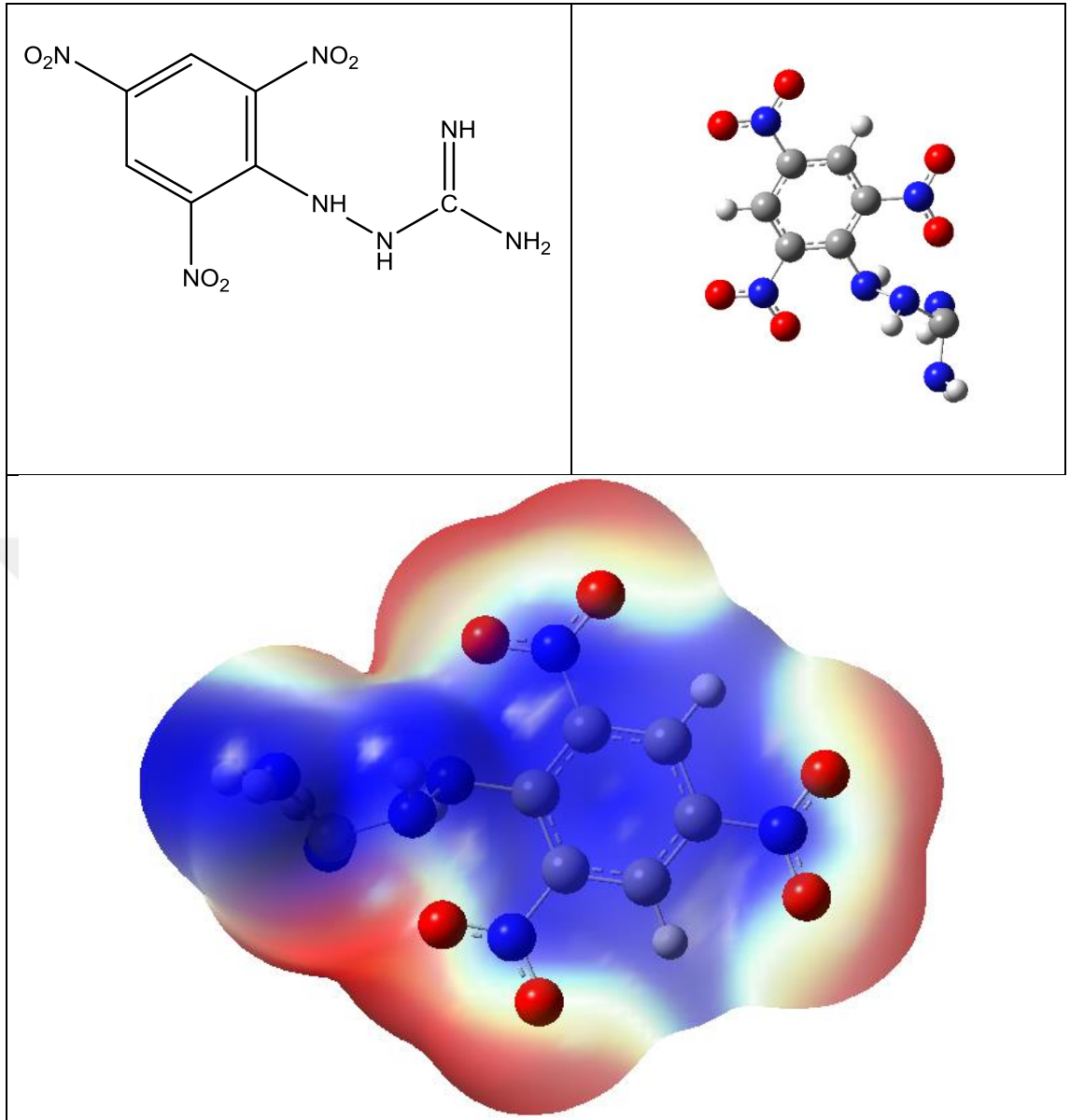
Şekil 34’de görüldüğü gibi molekülde elektron dağılımı beklendiği gibidir. Nitro gruplarının elektron çekici etkisiyle bozulan π sistemi $-\text{NH}_2$ grubundan elektron çekerek azalan elektron yoğunluğunu gidermiş ve aromatik halkanın π sistemi eski haline doğru değişmiştir. Aynı durum 2,6-dinitro-4-siyano-anilin içinde söz konusudur, şekil 35.



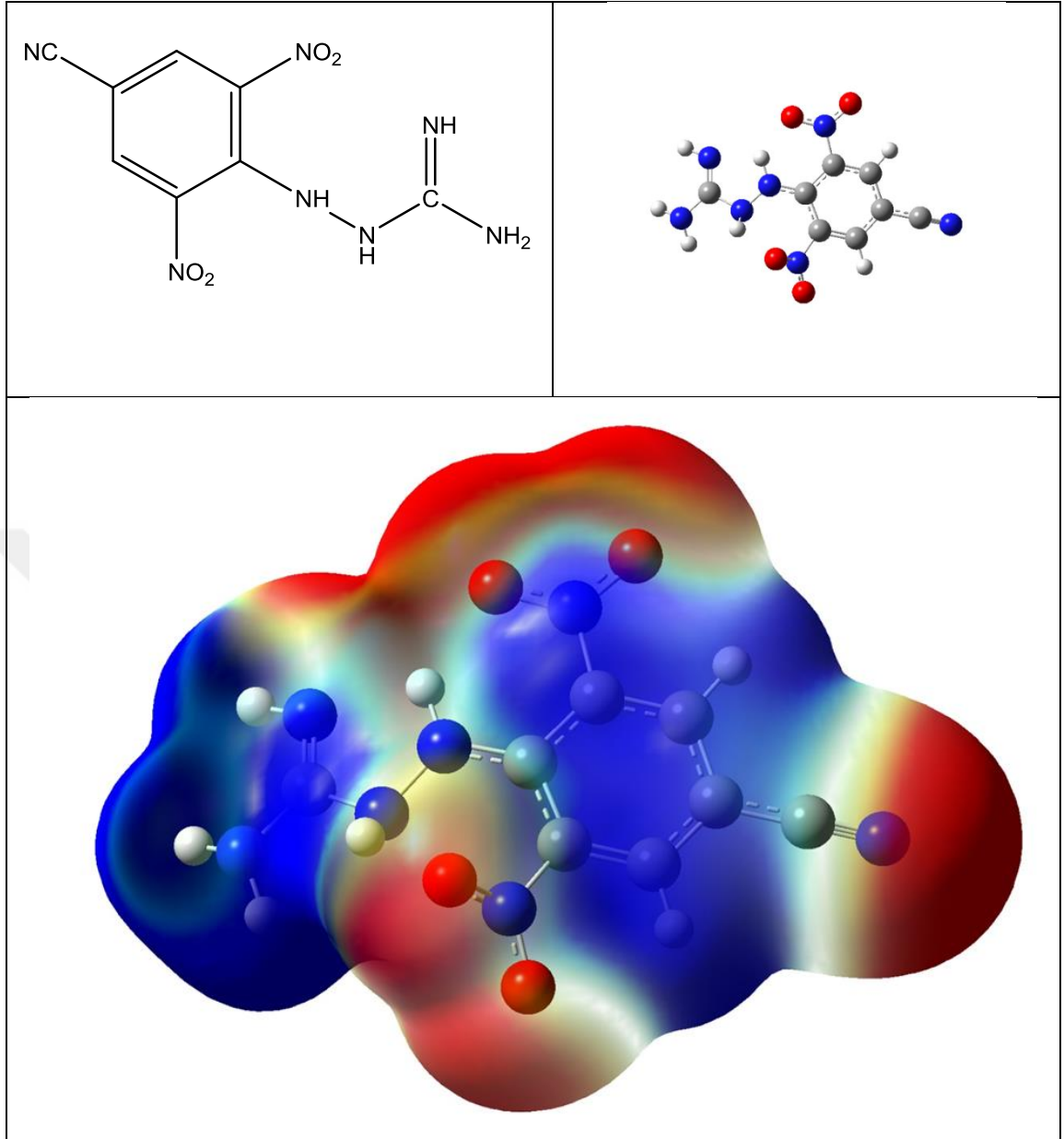
Şekil 4.13 2,6-dinitro-4-siyano anilin molekülünde hesaplanan elektron dağılımı

Şekil 34 ve 35’te verilen basit moleküller için durum düşünüldüğü gibidir ancak $-NH_2$ ve $C=N-H$ sayısı arttıkça işin rengi biraz değişmektedir. Şekil 36 ve 37 de sırasıyla guanidin ve pikril klorür, 2,6-dinitro-4-siyano-klorbenzen arasında olası meydana gelebilecek moleküllerin hesaplanan elektron dağılımları verilmiştir. Her iki molekül incelenirse nitro ve siyano gruplarının etkilerinin birbirinden farklı olduğu net olarak ortaya çıkmaktadır. Nitro grubu grup elektronegativitesi olarak ise Pauling elektronegativitelerine karşılık gelmektedir. Ama siyanonun aynı zamanda aromatik halkaya verecek bir π elektron çifti vardır, nitroda bu durum söz konusu değildir, bu

yüzden moleküllerdeki elektron dağılımı aynı değildir. C=N-H gruplarında π elektron çifti içerdiğinden ve bunları rezonansa ortak edebileceklerinden dolayı aromatik halkanın π sistemi ile kolaylıkla etkileşebilir ve elektron dağılımını beklediği gibi yapmaz. Yukarıdaki hesaplamalarda biz guanidin molekülünün nükleofilik yer değiştirmesinin -NH_2 grubu üzerinden olduğunu varsayarak bu elektron dağılımlarını elde etmiş bulunuyoruz, ancak deneysel sonuçlar beklenen gibi olmayabilir. Guanidin ile tek bir kristal elde edemedik ve meydana gelen molekülün yapısına dair net bir sonuç çıkaramadık, guanidin ile elde edilen enerjik maddelerde sadece IR spektroskopi sonuçları ve TG sonuçları ile yorum yapmaya çalıştık. Ama metformin molekülü ile yapılan çalışmalarda durum beklediğimiz gibi çıkmadı metformin tahmini yerinden değil bir başka bölgeden imino grubu üzerinden nükleofilik yer değiştirme verdi. Bu sonucu yukarıda belirtildiği gibi ancak sterik serbestlik ile açıklayabiliyoruz. Ama sonuçta tamamen polar bir molekül oluştu. Polar moleküllerde moleküller arası çekim kuvvetleri dipol-dipol çekimleri olduğundan bu durum düşüncelerimize göre ancak katı hal termodinamiği Born-Haber döngüsü gibi bir yaklaşımla açıklanabilir.



Şekil 4.14 N-2,4,6-Trinitrofenilguanidin bileşiğinin Elektron Dağılımı

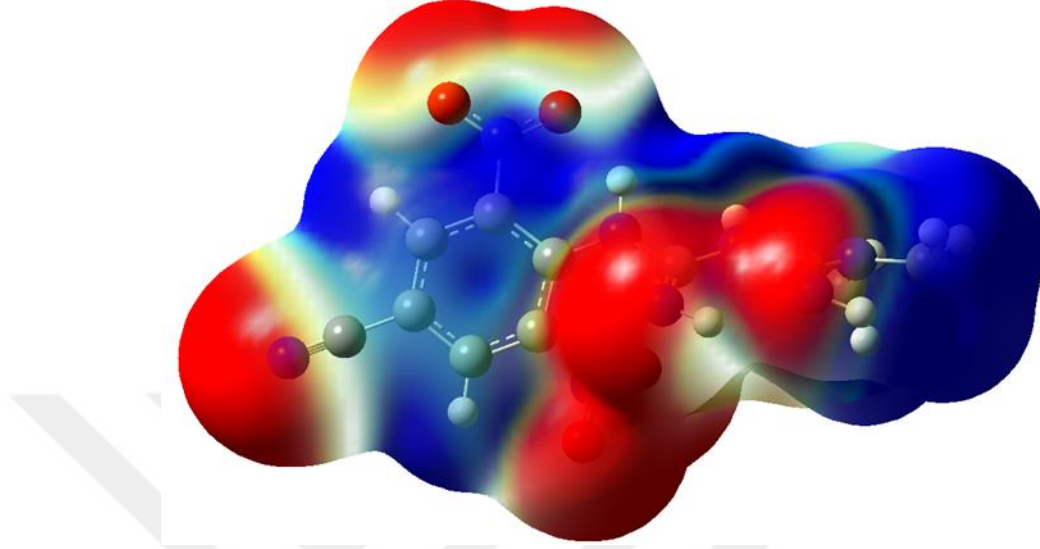


Şekil 4.15 N-2,6-Dinitro-4-siyanofenilguanidin bileşiğinin Elektron Dağılımı

Şekil 34 ve 37 Pikril klorür ve 2,6-dinitro-4-klorobenzonitril ile guanidin arasındaki yer değiştirme tepkimelerinde yer değişiminin amino (-NH₂) grubu üzerinden olduğunu varsayıldığında meydana gelen moleküllerin elektron yoğunluk haritaları.

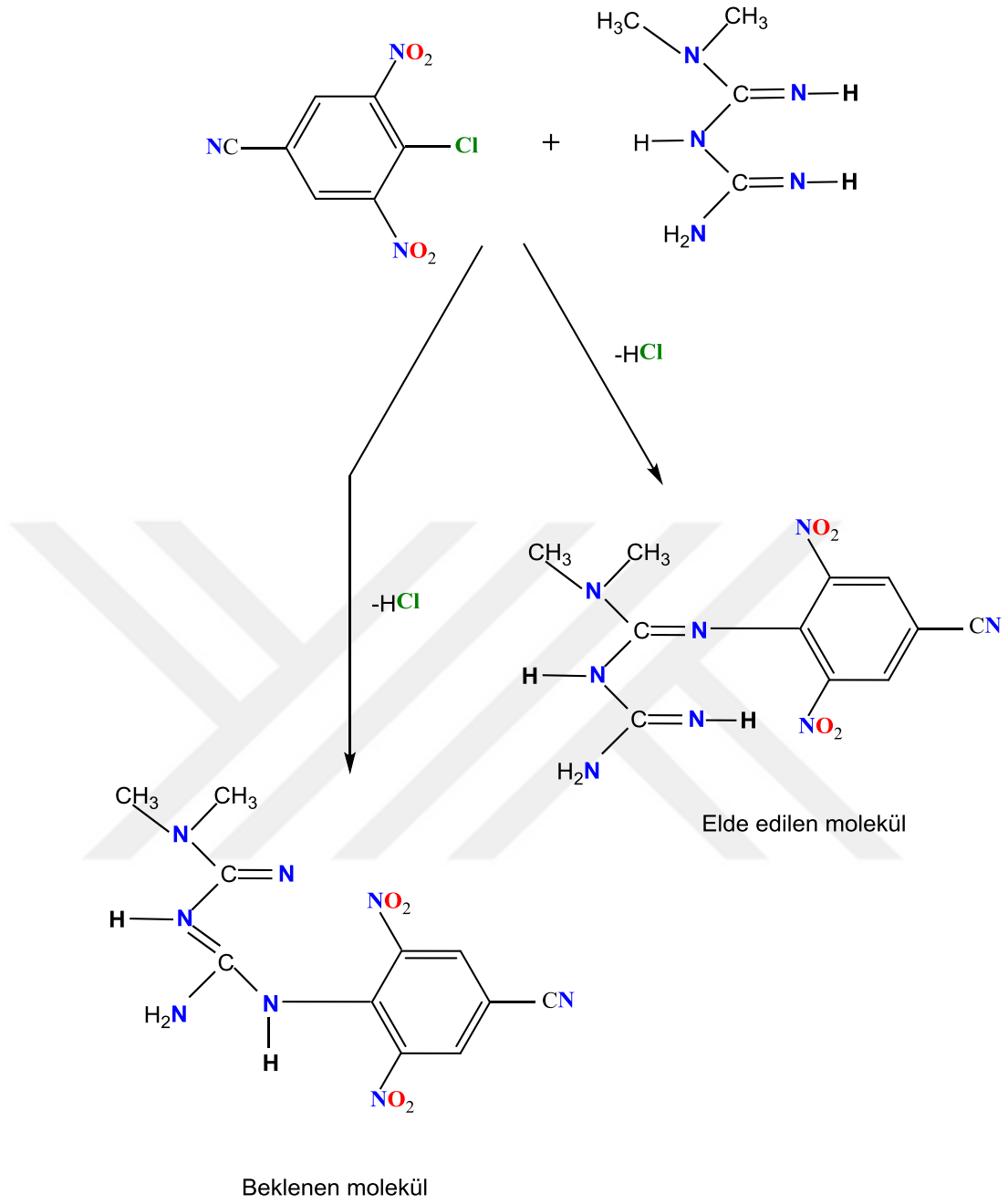
Gaussian 09 programını kullanarak metformin ile 2,6-dinitro-4-klorobenzonitril tepkimesinden elde ettiğimiz moleküldeki elektron yoğunluk dağılımı şekil x'te verilmiştir, tepkimeden beklediğimiz bağlanmanın imino grubu yerine amino grubundan

olması durumunda ise elde edilecek molekülün elektron yoğunluğu dağılımı şekil 10'da görülmektedir, bu tamamen teorik olarak hesaplanmıştır.

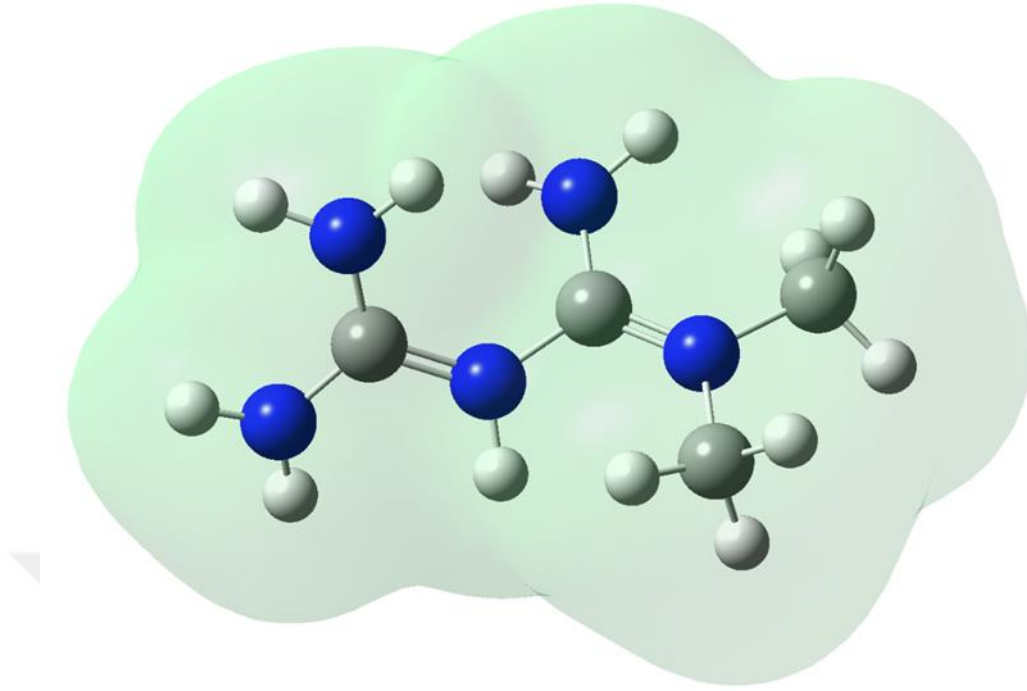


Şekil 4.16 2,6-dinitro-4-siyano grubunun amino grubundan bağlanması durumunda meydana gelecek molekülün elektron yoğunluk dağılımı.

Şekil 38'de görüldüğü gibi molekülde negatif ve pozitif yük yoğunlukları moleküle olduğu gibi yayılmış çeşitli bölgelerde yoğunlaşmışlardır, yani molekülün bir ucu pozitif bir ucu negatif olmuş değildir oysa şekil 5 dikkatlice incelenirse gerçekte elde edilen molekülün bir ucunun pozitif, diğer ucunun negatif yük yoğunluğuna sahip olduğu görülecektir. Bu durumun moleküllerarası çekim kuvvetlerini etkileyeceği, daha güçlü bir intermoleküler etkileşim oluşturacağı gerçektir. Buda yukarıda belirtildiği gibi Born-Haber döngüsündeki gibi katı hal termodinamiği ile açıklanabilir. İntermoleküler etkileşim ne kadar yüksekse oluşacak katının kristal enerjisi o denli yüksek olacak ve molekülün meydana gelmesinde açığa çıkan serbest enerjinin o denli negatif olacaktır, yani katı hale geçiş entropinin pozitifleşmesi anlamına gelmesine rağmen aynı zamanda ΔH tepkime entalpisinin yükselmesi anlamında gelir. Elektron yoğunluğu verilen tüm moleküllere bakılırsa hepsinde negatif ve pozitif yüklerin molekülün belli bir bölgesinde toplanmasının ve molekülün polar olmasının moleküle kararlılık kazandırdığı bulunacaktır.



Şekil 4.17 4- kloro-2,6-dinitro benzonitril ile metformin molekülünün olası tepkimeleri



Şekil 4.18 2 + yüklü iki proton eklenmiş metforminyum katyonunda elektron yoğunluğunun dağılımı.

Yukarıda elde edilen 2+ yüklü metforminyum iyonuna bakacak olursak , aynı program yardımıyla metforminyum (2+) katyonunun elektron yoğunluğu dağılımı çıkarılırsa çok ilginç bir sonuç görülmektedir, şekil 4.18.

Metformin molekülü iki proton alınca molekülün yapısı tamamen homojen bir hale gelmektedir. 2+ yük molekülün tamamına yayılmakta ve elektron dağılımı molekülün hemen hemen her noktasında aynı olmaktadır. Gerçekten de metformin molekülüne iki proton eklendiğinde çifte bağların tüm molekül geneline yayıldığı, bunda moleküle rezonanstaki dolay büyük bir kararlılık kazandırdığı görülebilir.

Sonuç olarak bu çalışma nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri yardımı ile yeni azotça zengin enerjik maddelerin sentezine yönelik olarak planlanmıştı ve nükleofilik yer değiştirmenin moleküllerin negatif yük yoğunluğunun en yüksek olduğu yerden olacağı şeklinde bir düşünce mevcuttu çünkü azotlu nükleofillerde elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu yer amino grupları idi, ancak bu çalışma bize nükleofilik yer değiştirme

tepkimelerinde her zaman beklenen tepkimenin olmayacağını gösterdi. Sterik engeller, meydana gelecek olan molekülün elektron dağılımı gibi faktörler ve termodinamiğin meydana gelecek molekülün yapısını etkilediğini göstermiş oldu. Bu arada teorik kimyasal hesaplamaların önemi de bir kez daha ortaya çıkmış oldu. Deneysel çalışmalara mutlaka teorik çalışmaların eşlik etmesi gerektiği, her iki çalışma yönteminin birbirlerini desteklemekte etkili olduğu anlaşıldı.



KAYNAKLAR

- Agrawal J.P. (2010). High Energy Materials. Wiley-VCH Verlag GmbH . 93-95.
- Ahmad, S. (2008). Fundamentals of Organic Chemistry including Reaction Mechanisms
- Atakol M. (2015). Amino, Nitro ve Azido Grupları İçeren Tek ve İki halkalı Aromatik Enerjik Maddelerin Kromatografik Yöntemlerle Analizlerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Ankara.
- Atakol M., Atakol A, Yiğiter AÖ, Svoboda I, Atakol O. (2017). Investigation of energetic materials prepared by reactions of diamines with picrylchloride. J.Therm. Anal. Cal. 127:1931-40.
- Badgujar D.M, Talawar M.B, . Harlapur S.F, Asthana S.N, Mahulikar P.P. (2009). Synthesis, characterization and evaluation of 1,2-bis(2,4,6-trinitrophenyl)hydrazine. J. Hazard. Mat. 172:276-279.
- Becker, N. M. (1995). Fate of selected high explosives in the environment: A literature review. Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory.
- Cardillo P, Gigante L, Lunghi A, Zanirato P. (2010). Revisiting the thermal decomposition of five ortho-substituted phenyl azides by calorimetric technics, J. Therm. Anal. Cal. 100:191-198.
- Chiato ZL, Klapötke TM, Mieskes F, Stierstorfer J, Weyrauther M. (2016). (Picrylamino)-1,2,4-triazole Derivatives-Thermally stabile explosives, Eur. J. Inorg. Chem. 956-62.
- Chioato Z.L., Klapötke T.M., Mieskes F., Stierstorfer J., Weyrauther M. (2016). (Picrylamino)-1,2,4-Triazole derivatives, Eur. J. Inorg. Chem., 956-962
- Gündüz, T.2007. İnrümentel Analiz, Gazi Kitapevi, 1357, Ankara.
- Hatakeyama, T., & Liu, Z. (1998). Handbook of thermal analysis.
- Hathaway, B. A. (1992). Organic Chemistry, (Solomons, TW Graham)
- İnal E.K., Acar N., Sopacı Ş.B., Yıldız C., Nazır H., Atakol O., Öz S. (2020) The Thermal Investigation, Thermokinetic Analysis and Antimicrobial Activity of Two New Energetic Materials Obtained from Nucleophilic Substitution of Nitro Pyridine Ring, SDÜ Fen Dergisi, 15: 177-193.
- Keshavaraz et al., Central Europ. J. Energ. Mat. 2013, 10(4), 455; Keshavaraz et al., Propellants, Explos. Pyrotech., DOI: 10.1002/prep.201500017
- Klapötke T.M. (2012). Chemsitry of High-Energy Materials. Walter de Gruyter, 180-183
- Klapötke T.M. (2012). Chemsitry of High-Energy Materials. Walter de Gruyter, 142 - 164.
- Kubota N. (2007). Propellants and Explosives. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 446.

- Lothrop, W.C. and Handrick, G.R. 1949. The Relationship between Performance and Constitution of Pure Organic Explosive Compounds. *Chemical Reviews*. 44 , 419.
- Ma Y., Xue X., Jiang D., Zhu Y., Zhang C. (2014). Crystal Packing of Impact sensitive high energy explosives, *Crystal Growth and Design*, 14:6101-6114.
- 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.
- McIntosh, J. M. (2022). *Organic chemistry: fundamentals and concepts*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Özkaramete, E, Şenocak N, K. İnal E.K, Öz S. Svoboda I, Atakol O. (2013) Experimental and computational studies on the thermal degradation of nitroazidobenzenes, propellants, explosives, *pyrotechnics*. 38:113-119.
- Politzer P, Murray J. S. (2003). *Decomposition, Crystal and Molecular Properties. Energetic Materials*. Amsterdam, 1:411-416.
- Reddy G.O, Murall B.K.M, 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.
- Rice B.M., Hare J.J. A. (2002). Quantum mechanical investigation of the relation between impact sensitivity and charge distribution in energetic molecules, *J. Phys. Chem. A*, 106:1770-1783.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Harcourt Brace & Company, 849s, USA.
- Şen N, Özkaramete E, Yılmaz N, Öz S, Svoboda I, Akay A, Atakol O. (2014). Thermal decomposition of dinitro-chloro-azido benzenes. *J. Energ. Mat.* 32:75-9.
- Thallapaty P.K., Katz A.K., Carrel H.L., Desiraju G.R. (2003). C-H...O Hydrogen bonds in molecular complexes of 1,3,5-trinitrobenzene with N-heterocycles, *Cryst. Eng. Comm.*, 5:87-92.
- Tilley J, Grimsby J, Erickson S, Berthel S (2010). "Diabetes Drugs: Present and Emerging". *Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery*. pp. 1–38. doi:10.1002/0471266949.bmc198
- Wu B., Yang H., Wang Z., Lin Q., Ju X., Lu C., Cheng G. (2014). Synthesis and Characterization of new Energetic Derivatives containing a high Nitrogen Content moiety and Picryl Group, *RSC Advances*, 4: 53282-53290.
- Yiğiter AÖ, (2015). *Trinitrofenil Grubu İçeren Heterohalkalı Enerjik Maddelerin Kromatografik Yöntemlerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Ankara.*
- Yiğiter AÖ, Atakol MK, Aksu ML, Atakol O. (2017). Thermal characterization and theoretical and experimental comparison of picryl chloride derivatives of heterocyclic energetic compounds. *J. Therm. Anal. Cal.* 127:2199-2123.