

T.C.
POLİS AKADEMİSİ
ADLİ BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
DELİL BİLİMİ ANABİLİM DALI

**TNT VE PİKİRİK ASİT ENERJİK MADDELERİNİN KO-
KRİSTALLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE
PATLAYICI PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İrem TECİMAN

Danışman
Doç. Dr. Nilgün ŞEN

Ankara – 2024

TELİF HAKLARI BEYANNAMESİ

ADLİ BİLİMLER ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, bunlardan her seferinde yollama yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle beyan ederim.

Enstitü veya başka herhangi bir mercii tarafından belli bir zamana bağlı kalmaksızın, tezimle ilgili bu beyana aykırı bir durumun tespit edilmesi durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Tarih:

İmza

İrem TECİMAN

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgi birikimlerini benimle paylaşarak bana yol gösteren, gerekli tüm imkanları sağlayan, kıymetli zamanını benden esirgemeyen ve desteğini, sabrını, güler yüzünü her zaman hissettiğim çok değerli, sevgili hocam Doç. Dr. Nilgün ŞEN'e (Polis Akademisi Adli Bilimler Enstitüsü Fen Bilimleri Anabilim Dalı) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında bana destek olan, her daim bilgi birikiminden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Orhan ATAOL'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkür ederim. Çalışmamızdaki teorik hesaplamalar için TÜBİTAK/ULAKBİM'e (Yüksek Başarımlı ve Grid Hesaplama Merkezi: TRUBA), Tek Kristal X-ışını verileri için Prof. Dr. Ertan ŞAHİN'e (Atatürk Üniversitesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı), Darbe Duyarlılığı Testi için Cambridge Üniversitesi Cavendish Laboratuvar ekibine teşekkür ederim.

Çalışmanın gerçekleşmesinde mali destek sağlayan TÜBİTAK 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Burs Programı birimine teşekkür ederim.

Okulumun bana kattığı en güzel dostluklardan olan, hayatımın her evresinde yanımda olmalarını istediğim, benden desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan canım arkadaşlarım Betül, Emre, Sevilay ve Tuğçe'ye çok teşekkürler.

Beni büyüten ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen canım dedem, anneannem, dayım ve yengeme; bana kuzen olmaktan çok kardeş olan ve her gördüğümde neşemi yerine getiren Çisem ve Önder'e çok teşekkür ederim.

Her geçen gün onlara daha çok benzemek istediğim, her zaman ve her koşulda desteklerini, sevgilerini hissettiğim, canım annem Dilek TECİMAN ve canım babam Murat TECİMAN'a binlerce kez teşekkür ederim.

Son olarak Erasmus deneyiminin bana kattığı en güzel arkadaşım ve her ne kadar uzakta olsa da hep yanımdaymış gibi hissettiren sevgili dostum Manca'ya çok teşekkürler. (Special thanks to my dear cup friend Manca, who has been the greatest gift of my Erasmus experience. Even though miles may separate us, her friendship makes me feel like she is always by my side).

ÖZET

T.C.

Polis Akademisi

Adli Bilimler Enstitüsü

Delil Anabilim Dalı

Tezin adı: TNT ve Pikrik Asit Enerjik Maddelerinin Ko-kristallerinin Deneysel ve Teorik Yöntemlerle Patlayıcı Performans Özelliklerinin İncelenmesi

Hazırlayan: İrem TECİMAN

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nilgün ŞEN

2024– 97 sayfa (Ekler hariç)

Trinitrotoluen (TNT) ve pikrik asit (PA), ideal olmayan termal kararlılıkları ve darbe hassasiyetleri nedeniyle uygulama alanlarında önemli kısıtlamalarla karşılaşmaktadır. Bu çalışmada; 2-kloro-4-iyodoanilin ile ko-kristallendirmenin, TNT ve PA'nın dezavantajlı özelliklerini iyileştirme potansiyeli incelenmektedir. Ko-kristallendirme sürecinin, bu patlayıcıların performansını olumsuz yönde etkilemeden, termal ve darbe hassasiyetlerini artırma üzerindeki etkileri değerlendirilecektir. TNT ve PA'nın 2-kloro-4-iyodoanilin ile 1:1 molar oranında çözücü buharlaştırma yöntemiyle yeni enerjik ko-kristal ve tuz elde edildi. Hedef patlayıcıların kimyasal yapıları tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile aydınlatıldı ve kızılötesi spektroskopi, termogravimetrik analiz ile karakterize edildi. Tek kristal X-ışını kırınım sonuçları; TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin π - π etkileşimi, halojen ve hidrojen bağları ile oluştuğunu; PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun oluşumunda halojen ve hidrojen bağlarının etkileri olduğunu göstermiştir. Hirshfeld yüzey analizleri bu zayıf etkileşimlerin kristal istiflenmesi için önemli olduğunu vurgulamıştır. Ayrıca, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin ve Pikrik Asit:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun Hirshfeld yüzey analiz sonuçlarından O...O etkileşim değerlerine bakılarak (sırasıyla 5.6%; 6.7%) TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin darbeye karşı daha az hassasiyet gösterdiği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda, BAM düşme çekici yöntemi (TNT-ko-kristali: 85.6 J; PA tuzu için: 78.2 J) ile de deneysel olarak aynı sonuç elde edilmiştir. TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun patlama hızı ve patlama basıncı hemen hemen TNT ve PA'nın

(sırasıyla 6.77 km/s, 20.87 GPa; 7.28 km/s, 24.87 GPa) değerine yakın değerlerdir. Sonuç olarak, elde edilen yeni enerjik maddeler, düşük duyarlılığa sahip, umut vadeden alternatif patlayıcı madde olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle, duyarsız formülasyonlar için gelecekte potansiyel bir patlayıcı alternatifi sunmaktadır.

Anahtar kelimeler: Darbe Duyarlılığı, Enerjik Madde, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin, PA:2-kloro-4-iyodoanilin, Kovalent Olmayan Etkileşimler



ABSTRACT

T.C.

Police Academy

Institute of Forensic Sciences

Department of Criminalistics

Investigation of the Explosive Performance Properties of Co-Crystals of TNT and Picric Acid: A Combined Experimental and Theoretical Approach

Master's Thesis

İrem TECİMAN

Supervisor: Assoc. Prof. Nilgün ŞEN

2024–97 pages (Excluding appendices)

A novel energetic co-crystal and salt were obtained by solvent evaporation method at a 1:1 molar ratio of TNT and picric acid with 2-chloro-4-iodoaniline. The structures of the target explosives were determined and characterized using single crystal X-ray diffraction technique, infrared spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TGA/DTA). Single crystal X-ray diffraction results revealed that in the TNT:2-chloro-4-iodoaniline co-crystal structure, π - π interactions along with halogen and hydrogen bonding govern the architecture, whereas in the PA:2-chloro-4-iodoaniline salt structure, π - π interactions were absent, highlighting the role of halogen and hydrogen bonding arrangements. Hirshfeld surface analyses have underscored the critical role of these weak interactions in the crystalline stacking. Furthermore, based on the Hirshfeld surface analysis results of the TNT:2-chloro-4-iodoaniline co-crystal and PA:2-chloro-4-iodoaniline salt, it has been concluded that the TNT:2-chloro-4-iodoaniline co-crystal exhibits less sensitivity to impact, as indicated by the O...O interaction values (respectively 5.6%; 6.7%). Additionally, experimental results using the BAM fall hammer method (TNT-co-crystal: 85.6 J; PA- salt: 78.2 J) have confirmed the theoretical findings, demonstrating consistency between theoretical predictions and experimental outcomes. The detonation velocity and detonation pressure of the TNT:2-chloro-4-iodoaniline co-crystal and PA:2-chloro-4-iodoaniline salt are nearly equivalent to those of TNT and PA (respectively 6.77 km/s, 20.87 GPa; 7.28 km/s, 24.87 GPa). The decrease in detonation velocity and pressure is attributed to the absence of energetic properties in 2-chloro-4-iodoaniline. In conclusion, the

obtained new energetic materials can be considered as promising medium-energy explosives with low sensitivity. Consequently, they represent a promising alternative for the formulation of insensitive explosives in prospective applications.

Keywords: Impact Sensitivity, Energetic Material, TNT:2-chloro-4-iodoaniline, PA:2-chloro-4-iodoaniline, Non-covalent Interactions



**TNT VE PİKİRİK ASİT ENERJİK MADDELERİNİN KO-
KRİSTALLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE
PATLAYICI PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ONAY	ii
TELİF HAKLARI BEYANNAMESİ	iii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xii
TABLolar LİSTESİ	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
EK LİSTESİ.....	xviii
GİRİŞ	1

BİRİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL KAVRAMLAR

1.1. ENERJİK MALZEMENİN TANIMI	3
1.2. ENERJİK MALZEMELERİN TARİHSEL GELİŞİMİ	5
1.3. ENERJİK MADDELERİN SINIFLANDIRILMASI	14
1.3.1. Askeri Patlayıcılar.....	16
1.3.2. Ticari Patlayıcılar.....	19
1.3.2.1. İzin Verilen Patlayıcılar	20
1.3.2.2. İzin Verilmeyen Patlayıcılar.....	20
1.4. YENİ ENERJİK KO-KRİSTALLERİN TASARIM YÖNTEMLERİ.....	21
1.4.1. Çözücü-Temelli Yöntemler.....	22

	Sayfa
1.4.1.1. Çözücü Buharlaştırma	24
1.4.1.2. Soğutma Ko-kristalizasyonu.....	25
1.4.1.3. Anti-çözücü İlavesi ile Ko-kristalizasyon.....	26
1.4.1.4. Bulamaç Yöntemi	27
1.4.1.5. Rezonans Akustik Yöntemi.....	27
1.4.1.6. Çözücü-Süspansiyon Yöntemi.....	27
1.3.1.7. Kendiliğinden Düzenleme (Self-Assembly Method) Yöntemi.....	28
1.4.2. Katı Hal Temelli Yöntemler	28
1.4.2.1. Mekanokimyasal Yöntem	28
1.4.2.2. Öğütme(Grinding) Metodu.....	28
1.5. KO-KRİSTALLENME.....	29
1.6. KO-KRİSTALLENMEDE KOVALENT OLMAYAN ETKİLEŞİMLER	31
1.6.1. Ko-kristallenmede Hidrojen Bağları	31
1.6.2. Ko-kristallenmede Halojen Bağları	32
1.6.3. Ko-kristallenmede π - Bağları	34
1.7. ENERJİK MADDE KO-KRİSTALLERİ	35
1.7.1. TNT ve Ko-kristalleri.....	37
1.7.2. Pikrik Asit ve Ko-kristalleri/Tuzları	41

İKİNCİ BÖLÜM

ANALİZ YÖNTEMLERİ

2.1. YENİ ENERJİK MADDELERİN ANALİZİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER	43
2.1.1. Optik Mikroskop (OM).....	44
2.1.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi.....	44
2.1.3. Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Analiz	46
2.1.4. Tek Kristal X-ışını Kırınımı (SC-XRD).....	48
2.1.5. Darbe Hassasiyet Testi	49
2.2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	51
2.2.1. Materyal	51

	Sayfa
2.2.2. Numune Hazırlama Yöntemi.....	52
2.2.2.1. TNT'nin Sentezlenmesi	52
2.2.2.2. TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin Hazırlanması	54
2.2.2.3. PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Hazırlanması.....	54
2.2.3. Analizlerde Kullanılan Yöntemler	55
2.2.3.1. Optik Mikroskop	55
2.2.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR).....	55
2.2.3.3. Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA).....	56
2.2.3.4. Tek Kristal X-Işını Kırınımı (SC-XRD)	57
2.2.3.5. Darbe Hassasiyet Testi	57
2.2.3.6. Teorik Hesaplamalar	57

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

DENEYSEL VE TEORİK SONUÇLAR-TARTIŞMA

3.1. TNT, PA, TNT:2-KLORO-4-İYODOANİLİN VE PA: 2-KLORO-4-İYODOANİLİN MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ	60
3.2. TNT:2-KLORO-4-İYODOANİLİN KO-KRİSTALİNİN VE PA:2-KLORO-4-İYODOANİLİN TUZUNUN YAPI ANALİZİ.....	61
3.3. HIRSHFELD YÜZEY ANALİZİ	67
3.4. FTIR SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI.....	76
3.5. TGA/DTA SONUÇLARI	78
3.6. PATLAYICI PERFORMANSI	80
3.6.1. Darbe Hassasiyeti	80
3.6.2. İstiflemenin Darbe Hassasiyetine Etkisi.....	81
3.6.3. Patlama Performansının Hesaplanması	83
SONUÇ VE GELECEKTEKİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER	86
KAYNAKÇA	90
EKLER	98

KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Ångström
ADN	: Amonyum dinitramid
AN	: Amonyum Nitrat
ANFO	: Amonyum Nitrat-Yağ Yakıt
AP	: Amonyum Perklorat
BLA	: Bazik Kurşun Azit
BTF	: Benzotrifuroksan
CL-20	: 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitan
D	: Patlama Hızı
DADP	: Diaseton diperoksit
DNB	: 1,3-dinitrobenzen
EKK	: Enerjik Ko-kristal
EM'ler	: Enerjik Malzemeler
ESP	: Elektrostatik Potansiyel Haritası
FOX-7	: 1,1-diamino-2,2-dinitroetilen
FOX-12	: Guanilüre dinitramid
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HMX	: Oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin
HNS	: Heksanitrostilben
IM	: Duyarsız Mühimmat
LA	: Kurşun azit
MF	: Civa Fülminat
MNT	: Mononitrotoluen
NCI	: Kovalent Olmayan Etkileşim

NC	: Nitroselüloz
NG	: Nitrogliserin
NTO	: 5-nitro-1,2,4-triazol-3-on
ONC	: Oktanitroküban
P	: Patlama Basıncı
PA	: Pikrik Asit
PBAN	: Polibütadien Akrilonitril
PBX	: Polimer Bağlı Patlayıcılar
PETN	: Pentaeritritol Tetranitrat
PTFE	: Politetrafloroetilen (Teflon)
RDX	: 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazasikloheksan
SC-XRD	: Tek Kristal X-Işını Kırınımı
TATB	: 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen
TG-DTA	: Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz
TITNB	: 1,3,5-triiyodo-2,4,6-trinitrobenzen
TNAZ	: 1,3,3-trinitroazetidin
Vd	: Ve diğerleri
Vb	: Ve benzerleri
σ	: Sigma Boşluğu
Ω	: Oksijen Dengesi
$\Delta H^{\circ}f$	: Oluşum Entalpisi
Q	: Patlamanın Kimyasal Enerjisi
ρ	: Yoğunluk

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Hidrojen Bağlarının Sınıflandırılması	32
Tablo 1.2: Seçilen Kristallerin Fiziksel ve Enerjik Özelliklerinin Bileşenleriyle Karşılaştırılması	37
Tablo 2.1: Yeni enerjik maddelerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar.....	51
Tablo 2.2: TNT, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin, PA, PA:2-kloro-4-iyodoanilin için Hesaplanan Oluşum Entalpileri (CBS-4M Sonuçları)	59
Tablo 3.1: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin Hidrojen ve Halojen Bağ Geometrisi	62
Tablo 3.2: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Hidrojen ve Halojen Bağ Geometrisi.....	65
Tablo 3.3: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristali ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Tek Kristal X-ışını Kırınım Verileri.....	66
Tablo 3.4: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin IR Karakteristik Bağları	76
Tablo 3.5: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin IR Karakteristik Bağları.....	76
Tablo 3.6: Elde edilen Patlayıcıların ve Bileşenlerinin TG Termogram Verileri	79
Tablo 3.7: $C_aH_bO_cN_d$ Patlayıcıların N, Mave ve Q Parametrelerinin Hesaplanması İçin Stokiyometrik İlişkiler (Qui, vd., 2006).....	84
Tablo 3.8: TNT, PA, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin İçin Hesaplanan Patlama Performansları	84

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Enerjik Maddelerin Tarihsel Gelişimi	6
Şekil 1.2: Enerjik Madde Örnekleri	10
Şekil 1.3: Duyarsız Mühimmatlara (IM) Örnekler	14
Şekil 1.4: Patlayıcı maddelerin Sınıflandırılması	15
Şekil 1.5: a) Yüksek Güçlü ve b) Düşük Güçlü Patlayıcıların Yanma ve Patlama Şekillerinin Şematik Gösterimi	18
Şekil 1.6: Enerjik Ko-kristallerin Tasarım Yöntemleri	23
Şekil 1.7: Ko-kristalizasyon ve Re-kristalizasyonun Diyagram Olarak Gösterimi ...	30
Şekil 1.8: Enerjik Ko-kristal ile Sonuçlanan Enerjik Madde ve Konformerin Örneği	31
Şekil 1.9: Halojen Bağının Şematik Gösterimi	33
Şekil 1.10: (a) Halojen Üzerindeki Pozitif ve Negatif Potansiyelin Anizotropik Dağılımı (b) σ Delığının Kuvvetinin Halojen Atomu ile Değişimi	34
Şekil 1.11: Aromatik sistemlerde (a) Kenardan-yüze T-tipi, (b) Paralel kayma, (c) yüz yüze $\pi-\pi$ etkileşimleri	35
Şekil 1.12: TNT:piren Ko-kristalinin Yapısı, (a) Her İki Molekül Arasındaki Kesikli Çizgi ile π -İstiflenmesini (b) Katmanlı İstiflenmeyi Göstermektedir ...	39
Şekil 2.1: Yeni Enerjik Maddelerin Analiz Yöntemleri	43
Şekil 2.2: IR Spektrumundaki Titreşim Modları	45
Şekil 2.3: IR Spektrumundaki Fonksiyonel Grup Bölgesi	46
Şekil 2.4: TGA Cihazının Şematik Gösterimi	47
Şekil 2.5: DTA'nın Şematik Gösterimi	48
Şekil 2.6: Düşen Çekiç Testinin Şematik Gösterimi	50
Şekil 2.7: Yeni Enerjik Maddelerin Hazırlanmasında Kullanılan Bileşiklerin Molekül Yapıları.....	51
Şekil 2.8: TNT' nin Sentez Mekanizması	53
Şekil 2.9: Çözücü Buharlaştırma Yöntemi Şeması.....	53
Şekil 2.10: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin Hazırlanması.....	54
Şekil 2.11: Pikrik Asit:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Hazırlanması	54

Şekil 2.12: Optik mikroskop cihazı	55
Şekil 2.13: ATR-FTIR Cihazı.....	56
Şekil 2.14: TGA/DTA Cihazı	56
Şekil 3.1: (a)TNT (b) TNT:2-kloro-4-iyodoanilin (c) Pikrik asit ve (d) Pikrik asit:2-kloro-4-iyodoanilin Optik Mikroskop Görüntüleri	60
Şekil 3.2: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin ORTEP Çizimleri	61
Şekil 3.3: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun ORTEP Çizimleri	61
Şekil 3.4: TNT ve 2-kloro-4-iyodoanilin Arasındaki Etkileşim Haritası	62
Şekil 3.5: N-H...O Hidrojen Bağlarını ve Oksijen ile Halojenler Arasındaki Kısa Temasları Gösteren TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin X-ışını Kristal Yapısı	63
Şekil 3.6: TNT: 2-kloro-4-iyodoanilin π - π İstiflemeşi	64
Şekil 3.7: PA ve 2-kloro-4-iyodoanilin Arasındaki Etkileşim Haritası.....	64
Şekil 3.8: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzundaki O...X (Cl/I) Halojen Bağlarını Gösteren X-ışını Kristal Yapısı.....	65
Şekil 3.9: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun X-ışını Kristal Yapısı. Kırmızı Çizgiler N-H---O Hidrojen Bağlarını; Mavi Çizgiler Oksijen ve Halojenler Arasındaki Halojen Bağlarını Temsil Eder.	66
Şekil 3.10: (a) TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi (b) TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin 2-boyutlu Parmak İzi Grafiği..	69
Şekil 3.11: (a) PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Hirshfeld Yüzey Analizi (b) PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun 2-boyutlu Parmak İzi Grafiği.....	69
Şekil 3.12: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristali İçin Çeşitli Etkileşimlerin Yapıya Olan Katkılarını Gösteren Parmak İzi Grafikleri	72
Şekil 3.13: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzu İçin Çeşitli Etkileşimlerin Yapıya Olan Katkılarını Gösteren Parmak İzi Grafikleri.....	73
Şekil 3.14: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristali için (a) Eğrilik İndeksi (b)Yüzey İndeksi (c) d_e	74
Şekil 3.15: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzu İçin (a) Eğrilik İndeksi (b)Yüzey İndeksi (c) d_e	74

Şekil 3.16: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristali ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Moleküller ve Atomlar Arası Temas Popülasyonları.....	75
Şekil 3.17: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin, PA: 2-kloro-4-iyodoanilin ve 2-kloro-4-iyodoanilin IR Spektrumları.....	77
Şekil 3.18: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin TG Termogramı.....	79
Şekil 3.19: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun TG Termogramı.....	80
Şekil 3.20: (a) TNT'nin Balıksırtı İstiflenmesi ile (Şen, 2018) (b)TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin Yüz-Yüze İstiflenmesinin Karşılaştırılması .	81
Şekil 3.21: (a) Pikrik Asidin Çapraz İstiflemesi (Bozkuş ve Şen, 2019) ile (b) Pikrik asit:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Birim Hücredeki İstiflemesinin Karşılaştırılması	82

EKLER LİSTESİ

	Sayfa
EK 1: ÖZGEÇMİŞ.....	98



GİRİŞ

Son yıllarda, çeşitli yeni enerji malzemeler geliştirilmesine rağmen, bu malzemelerin kapsamlı özellikleri genellikle beklenen başarıya ulaşamamıştır. Bu yavaş evrimin nedenleri arasında C H O N elementlerinin bileşim sınırlamaları, enerji-güvenlik çelişkileri, düşük verimli tasarım ve sentez süreçleri ile kullanım için katı gereksinimler önemli rol oynamaktadır. Ancak bu zorluklar, yeni enerji malzemeler üzerindeki araştırma ve geliştirme çabalarının durdurulması gerektiği anlamına gelmemektedir.

Önemle belirtmelidir ki, enerji malzemeler ile ilgili araştırma, geliştirme ve üretim teknolojileri, Dünyanın ve Türkiye'nin savunma sanayisinin de temel teknoloji bileşenlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bu kapsamda geliştirilecek yeni nesil enerji maddelerin tasarlanmasında; yüksek enerji performans özellikleri taşıması (yüksek patlama hızı, basınç ve yoğunluk), ancak hassasiyetinin (duyarsızlık) de düşük olması, bir diğer ifadeyle sürtünme, şok ve ısı gibi öngörülemeyen dış etkilere maruz kaldığında kolayca infilak etmemesi, termal olarak kararlılık göstermesi, iyi bir oksijen dengesine (Ω) sahip olması, çevre dostu ve gaz ürünlerin yüksek N_2/CO_2 (Azot/Karbondioksit) oranına sahip olması beklenmektedir (Talawar vd., 2009; Steinhäuser ve Klapötke, 2008; Nair vd., 2010; Türker ve Varış, 2009; Swain vd., 2010).

Enerji malzemelerin geliştirilmesinde, duyarsız patlayıcıların önemi giderek artmaktadır. Bu maddeler hem güvenlik hem de enerji açısından optimize edilmiş özelliklere sahip olabilirler. Örneğin, daha düşük duyarlılıkla birlikte yüksek enerji çıkışı sağlayabilen yeni formülasyonlar, çeşitli savunma teknolojilerinde ve endüstriyel uygulamalarda önemli rol oynayabilir.

Duyarsızlık ve yüksek enerji, enerji malzemelerin en kritik özellikleri arasında yer alır ve bu özellikler performanslarını belirler. Son otuz yılda, duyarsız patlayıcılar özellikle çok çeşitli enerji malzemelerde potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Duyarsız patlayıcılar (IM), geleneksel patlayıcılara kıyasla daha az hassas olmalarıyla karakterize edilirler. Bu özellik, patlamaları tetiklemek için daha yüksek enerjiye ihtiyaç duydukları anlamına gelir, bu da onları daha güvenli hale getirir. Özellikle askeri, endüstriyel ve güvenlik uygulamalarında

kullanılmak üzere tasarlanan bu malzemeler, potansiyel riskleri azaltırken yüksek performans sağlayabilir.

Günümüze kadar ulaşılan literatür çalışmaları derlendiğinde, enerjik malzemelerin sentezi alanında sürdürülen çalışmaların yoğunluklu olarak yapısında karbon, hidrojen, azot ve oksijen içeren bileşikler ekseninde, bir diğer ifadeyle organik (aromatik, heteroaromatik, spiro ve polisiklo) nitro türevleri esas alınarak geliştirildiği görülebilmektedir. Ne var ki, bahse konu bu yapısal çerçeve içerisinde, geliştirilecek yeni malzemelerin enerjik performanslarında artış sağlayacak sınırlı sayıda strateji bulunmaktadır (Agrawal, 2010).

Yeni enerjik malzemelerin araştırılması genellikle iki ana yaklaşımı izler. Birinci yaklaşım; yüksek enerji çıkışı, düşük hassasiyet ve düşük reaktivite gibi istenen özelliklere sahip malzemeleri sentezlemek için tamamen yeni moleküller veya tuzlar oluşturmaya odaklanır. Ancak, bu özellikleri bir arada optimize etmek sınırlı bir zaman ölçeğinde oldukça zordur. İkinci yaklaşım ise son zamanlarda, ko-kristallenmenin enerjik malzemeler alanına getirilmesi; kimyasal sentez gerektirmeden yenilikçi ve güvenli enerji kaynaklarına erişim sağlamak için alternatif bir yol olarak ortaya çıkmıştır. Bu yaklaşım, karmaşık kimyasal sentezler yerine, farklı aday bileşiklerini araştırma ve değerlendirme olanağı sunar. Ko-kristallenme, farklı moleküllerin veya tuzların kendi başlarına enerji verimliliği sağlamak için yetersiz olduğu durumlarda, bunları ko-kristallendirerek daha verimli çalışmalarını sağlar. Bu süreç, enerjik malzemelerin performansını iyileştirmek ve güvenliklerini artırmak için önemli bir potansiyele sahiptir (Şen vd., 2019).

Bu tez çalışmasında enerjik olmayan 2-kloro-4-iyodoanilin, TNT ve pikrik asit ile ko-kristal oluşturmak üzere seçilmiştir. Elde edilen yeni enerjik maddelerin kristal yapı karakterizasyonu, moleküller arası etkileşim, patlama performansı, patlayıcının darbeye duyarlılığı ve moleküller arası etkileşimleri incelenmiştir.

Bu tez çalışması üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde enerjik maddelere ilişkin kuramsal bilgiler, yeni enerjik ko-kristallerin tasarım yöntemleri ve ko-kristallenme hakkında bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde yeni enerjik maddelerin analizinde kullanılan yöntemler ve maddelerin nasıl sentezlendiğine dair bilgilere yer verilmiştir. Üçüncü bölümde ise analiz sonuçları ve sonuçların yorumlanması anlatılmıştır.

BİRİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL KAVRAMLAR

1.1. ENERJİK MALZEMENİN TANIMI

Enerjik malzemeler (EM'ler) geleneksel formlarında hem yakıt hem de oksitleyici bileşenleri içeren maddeleri kapsamaktadır. Bu bileşikler, ekzotermik süreçlerin sürdürülmesinde (yanma tepkimelerinin gerçekleşmesinde) atmosferik oksijene ihtiyaç duymayan, hızlı bir yanma tepkimesi uyarınca yüksek derecede ısı ve çok yüksek hacimde gaz oluşumuna yol açan katı, sıvı ve gaz halindeki kimyasal madde ve madde karışımları olarak da tanımlanmaktadır (Klapötke, 2017; Gao vd., 2020). Yüksek enerjili maddeler gerek askeri gerekse sivil alanda yaygın kullanım potansiyeline sahip olup (ör. patlayıcı ve iticiler, roket yakıtları, havai fişekler vb.), madencilik, inşaat, uzay araştırmaları, nükleer silah, adli laboratuvar, ilaç endüstrisi (ör. nitrogliserin-kalp rahatsızlıklarının tedavisinde), savunma sanayisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Birincil patlayıcılar, ikincil patlayıcılar, roket yakıtları, propellantlar (itici gazlar), ve havai fişekler enerjik maddelere örnek gösterilebilir (Agrawal, 2010).

Enerjik maddeler, yüksek ısıyı salabilen ve genellikle katı, toz, sıvı ve jel gibi çeşitli fazlarda bulunabilen moleküllerdir. Bu malzemeler, genellikle moleküllerinde nitro, azid ve hidrazino grupları içeren organik bileşiklerdir (Badgujar vd., 2008: 290).

Enerjik maddeler için dikkate alınması gereken yanma, parlama ve patlama olmak üzere üç adet ana enerjik reaksiyon bulunmaktadır:

Yanma; bir madde veya malzemenin atmosferik oksijen ile reaksiyona girerek, saniyeler içinde malzemenin yüzeyinde ekzotermik bir kimyasal reaksiyon meydana getirmesi sürecidir. Bu süreç genellikle maddenin oksidasyonu sonucunda ortaya çıkar (GICHHD, 2021: 32).

Parlama; genellikle patlayıcı bir malzemenin patlamadan önce şiddetli bir şekilde yanmasını ifade etmek için kullanılır. Parlama; maddenin aleve, kıvılcıma, mekanik şoka, sürtünmeye veya yüksek sıcaklığa maruz kalmasıyla aniden başlar ve malzemenin yüzeyinde milisaniyeler içinde gerçekleşir. Bu süreç, malzemenin

kimyasal reaksiyon hızının hızla artması ve enerji salınımı ile karakterizedir (GICHD, 2021: 32).

Patlama ise süpersonik bir yanma sürecidir. Bu süreçte, genellikle yüksek patlayıcı maddelerin ani bir şekilde ayrışması ve bu ayrışma sonucu ortaya çıkan gazların çok yüksek hızlarda genleşmesi söz konusudur. Patlama, reaksiyonun sonucunda meydana gelen şok dalgası ile ilişkilidir. Şok dalgası, genellikle 1500 ile 9000 metre/saniye hız aralığında ilerler ve malzemenin ayrışma hızını yöneten faktörlerden biridir (GICHD, 2021: 33).

Patlamanın başlatılması ise iki özel mekanizma aracılığıyla gerçekleşmektedir:

Yanmadan patlamaya geçiş esnasında; serbest bırakılmış patlayıcılar atmosferik basınç altında normal yanma veya patlama gösterir. Ancak hapsedilmiş patlayıcılar, kapalı bir ortamda yanmaya başladıklarında yanma gazları sıkışarak iç basıncı artırır. Bu basınç artışı, yanma hızını atmosferik basınç altında gözlemlenen değerlerin üstüne çıkarabilir. Kapalı alanda tutulan ve yangına maruz kalan patlayıcılar, bu basınç artışı sonucunda ani bir şekilde infilak edebilirler. Patlayıcı malzemenin yüzeyindeki basınç artışı, yanma hızının ses hızına yaklaşmasına neden olabilir. Bu noktada, malzemenin içinde meydana gelen hızlı gaz genleşmesi ve basınç dalgaları, patlayıcı malzemenin patlamasına yol açabilir. Bu tür kapalı ortam patlamaları, ikincil veya üçüncül patlayıcıların infilak etmesi olarak adlandırılır (GICHD, 2021: 34).

Şok kaynaklı patlama; genellikle ikincil patlayıcıların başlatılmasında kullanılan bir yöntemdir. Şok dalgası patlayıcıya doğru ilerlediğinde parçacık sıkışması ve adyabatik ısınma meydana gelir. Bu süreç, patlayıcı malzemenin ayrışmasıyla serbest bırakılan enerjiyi artırarak şok dalgasını hızlandırır. Şok dalgasının hızı, patlayıcı malzemedeki ses hızını aşarsa patlama gerçekleşir. Birincil patlayıcılar (örneğin kurşun azit, civa(II) fulminat) tarafından üretilen yüksek hızlı şok dalgası, ikincil patlayıcılar (örneğin RDX, TNT) için başlatıcı görevi görmektedir (GICHD, 2021: 34).

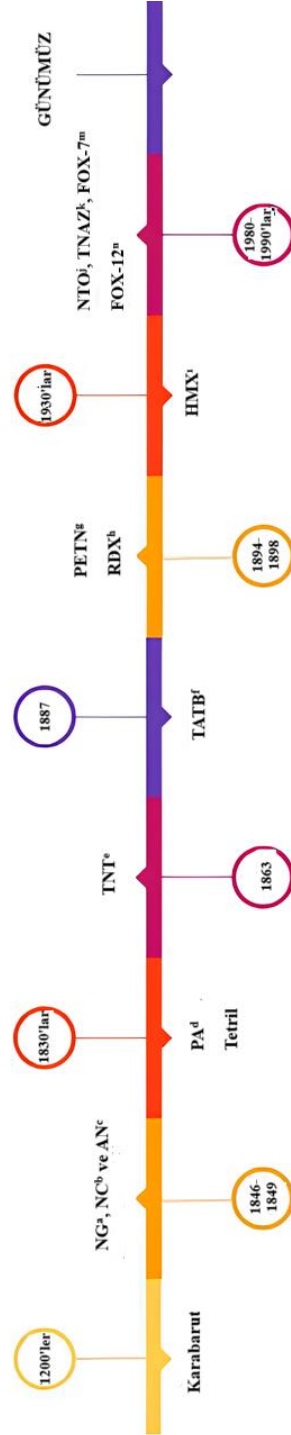
1.2. ENERJİK MALZEMELERİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Son yirmi yılda, askeri patlayıcılar ve enerjik malzemelerde önemli ilerlemeler gerçekleşmiştir. Bu malzemelerin çoğu ilk kez tesadüf eseri olarak keşfedilmiş olup, başlangıçta insani amaçlar için kullanılmış ancak daha sonra askeri uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 1.1’de enerjik malzemelerin tarihsel gelişimi özetlenmiştir (Bennion ve Matzger, 2008).

Karabarut, insanlık tarihinin en eski bilinen patlayıcı maddesidir ve keşfi Çinli simyacılar tarafından gerçekleştirilmiştir. Yedinci yüzyılda, simyacılar altın ve gümüşü ayırmak için yaptıkları deneyler sırasında düşük sıcaklıkta bir reaksiyon ile yanlışlıkla karabarutu keşfetmişlerdir (Akhavan, 2004:1). Avrupa’da karabarutun tanınması, İngiliz keşiş Roger Bacon (1249) ve Alman keşiş Berthold Schwarz’ın (1320) potasyum nitrati kullanarak deneyler yapmasıyla başlamıştır. Bu dönemlerden itibaren İngilizler, karabarutu kale savunmalarında ve savaşlarda etkin bir şekilde kullanarak bu alandaki kullanımını öncülük etmişlerdir. Karabarutun madencilik uygulamalarında yaygın olarak kullanımı ise 1870’lerden itibaren gözlemlenmiştir. 15 ve 16. yüzyıllarda ise küçük silahlar ve el bombaları gibi askeri teknolojilerde kullanımı da önemli bir yer tutmuştur. İngiltere’de karabarutun patlatma amaçlı ilk kullanımı ise 1670 yılında Cornish bakır madenlerinde gerçekleşmiştir (Akhavan, 2004: 2).

19. yüzyılın ortalarında, karabarutun patlayıcı olarak kullanımında belirli sınırlılıklar ortaya çıkmıştır. Bu dönemde İtalyan kimyager Ascanio Sobrero, 1846 yılında nitrogliserini (NG) ilk kez sentezlemiştir ve NG yüksek patlayıcılığıyla dikkat çekmiş, ancak karabarutla karşılaştırıldığında yüksek darbe hassasiyeti ve güvenilirlik tetiklenme özellikleri nedeniyle kullanımı çok riskli bulunmuştur (Klapötke, 2017: 2).

Şekil 1.1: Enerjik Maddelerin Tarihsel Gelişimi



^a: Nitrogliserin; ^b: Nitroselitloz; ^c: Amonyum nitrat; ^d: Pikrik asit; ^e: Trinitrotoluen; ^f: 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen; ^g: Pentaeritritol tetranitrat; ^h: 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazasikloheksan; ⁱ: oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin; ^j: 5-nitro-1,2,4-triazol-3-on; ^k: 1,3,3-trinitroazetidin; ^m: 1,1-diamino-2,2-dinitroetilen; ⁿ: N-guanilüre-dinitramit

1863 yılında Alfred Nobel, NG’i ürettiği küçük bir tesis kurarak NG’nin patlayıcı amaçlarla kullanımına öncülük etmiştir. Ancak NG’nin kullanımı esnasında güvenlik açısından ciddi sorunlar yaşanmıştır. Nobel, bu sorunları çözmek için NG’ye diyatumlu toprak (mineral tozu) ekleyerek daha güvenli ve kararlı bir patlayıcı olan dinamiti icat etmiştir. Dinamit, patlayıcı teknolojisindeki önemli bir dönüm noktası olmuş ve çeşitli endüstriyel ve inşaat uygulamalarında yaygın bir biçimde kullanılmaya başlanmıştır (Akhavan, 2004: 3; Klapötke, 2017: 2). Bu gelişmeler, patlayıcıların evriminde güvenlik, etkinlik ve çevresel etkilerin göz önünde bulundurulması gerektiğini vurgulayan önemli örneklerdir.

NG araştırmaları sırasında, Schönbein (Basel) ve Böttger (Frankfurt-am-Main) araştırma grupları da nitroselüloz (NC) elde etmek için selülozun nitrasyonu üzerinde çalışmaktaydılar. 1875 yılında Alfred Nobel, NC ve NG’nin karıştırılması sonucunda jelatinimsi bir madde elde edildiğini keşfetti. Bu madde, patlayıcı jelatin olarak adlandırılmış, daha sonra jelatin dinamit ve 1888 yılında ise balistit (NG, NC, benzen ve kafur karışımı) gibi ilk dumansız toz patlayıcılarının üretiminde kullanılmıştır. Alfred Nobel, hem dinamit hem de patlayıcı jelatini geliştirmesiyle madencilik sektöründe kullanılan patlayıcıların etkinliğini artırmış ve güvenlik açısından önemli iyileştirmeler sağlanmıştır (Klapötke, 2017: 3-4).

Patlayıcı endüstrisindeki devrimci etkisine rağmen dinamit, artan ölüm ve kazalar nedeniyle ciddi güvenlik tehdidi oluşturmaktaydı. Bu dezavantajları azaltmak için üreticiler, su geçirmez ve daha az tehlikeli bileşenler içeren yeni patlayıcılar geliştirmeye yönelmişlerdir. Amonyum nitrat hem maliyeti açısından avantajlı olması hem de patlayıcı endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahip olması nedeniyle dikkat çeken bir bileşen olmuş ve yeni formülasyonların gelişmesini sağlamıştır. Bu çabaların en belirgin örneği, madencilik ve taş ocakları gibi ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ANFO (Amonyum Nitrat Fuel Oil) formülasyonudur. ANFO, amonyum nitrat ve yakıt yağı içeren bir karışımdır. Bu karışım, endüstriyel kullanımlarda güvenliği artırmak ve etkinliği sağlamak amacıyla tercih edilmiştir. Bu yeni patlayıcılar, patlayıcı endüstrisindeki güvenlik standartlarının iyileştirilmesine ve maliyetlerin düşürülmesine katkıda bulunmuştur (Klapötke, 2017: 4). Şekil 1.2’ de AN, NG ve NC’nin yapısal formülü gösterilmektedir.

Güncel patlayıcılar arasında, patlayıcı endüstrisinde kara barutun yerini alan pikrik asit (PA) ve 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) bulunmaktadır. PA, ilk olarak 1742’de Glauber tarafından rapor edilmiştir. Ancak, dünya genelindeki askeri operasyonlarda patlayıcı olarak kullanılması 19. yüzyılın sonlarına kadar gelişmemiştir. PA, kısmen aşırı asidik protonlarından ($pK_a = 0,38$) kaynaklanan kimyasal kararsızlığı sebebiyle güvensiz ideal olmayan bir patlayıcı olarak tanımlanmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle, PA aşındırıcı etkiye sahip olabilmekte ve metallerle kolayca reaksiyona girerek darbeye duyarlı tuzlar oluşturma eğilimindedir. PA gibi aşırı asidik bileşikler genellikle kimyasal olarak kararsızdır ve higroskopik özellik gösterirler. Bu durum, bu tür bileşiklerin taşınması, işlenmesi ve depolanmasında önemli zorluklar yaratmaktadır (Akhavan, 2004).

Bu sorunları aşabilmek adına, PA’nın yerine daha güvenli bir alternatif olarak TNT geliştirilmiştir. Her iki patlayıcı da yapısal olarak benzerdir, ancak PA’daki -OH grubunun yerini TNT’de bir metil grubu almıştır. Bu değişiklik, TNT’nin daha az asidik ve kimyasal olarak daha kararlı olmasını sağlamıştır. Böylece, güvenli bir şekilde depolanabilmesi ve taşınabilir hale gelmesinden dolayı PA’ya alternatif olarak geliştirilmiştir (Şekil 1.2).

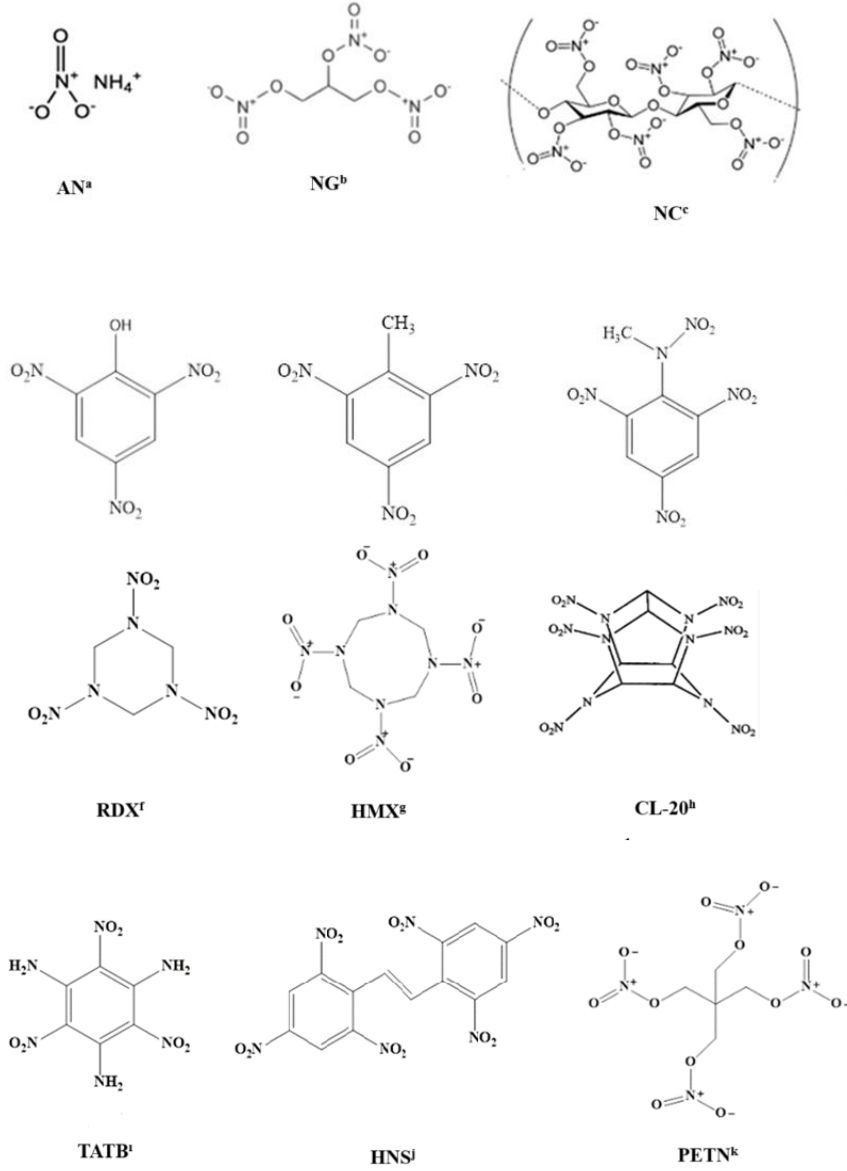
TNT’nin geliştirilmesi, patlayıcı endüstrisinde kara barut ve PA’nın yerini alarak daha güvenli ve etkin bir patlayıcı seçeneği sunmuştur. Bu moleküllerin yapısal farklılıkları, kullanımlarının ve etkilerinin anlaşılması için önemli bir bilimsel araştırma konusunu oluşturur.

TNT, 1863 yılında Hepp tarafından sentezlenmiş ve güçlü bir patlayıcı olarak önemini günümüze kadar korumuştur. Ancak, başlangıçta saf TNT’nin sınırlı üretim kapasitesi nedeniyle askeri uygulamalarda geniş çapta kullanılamamıştır. Ancak, Alman Ordusu, 1902 yılında pikrik asit yerine TNT’yi kullanmaya başlamış ve ABD Ordusu da 1912 yılında bu geçişi gerçekleştirmiştir. TNT, 1914 yılı itibarıyla Birinci Dünya Savaşı sırasında tüm ordular için standart bir patlayıcı haline gelmiştir (Akhavan, 2004: 8). Düşük performans, hassasiyet problemi ve zararlı çevresel etkiye sahip olmasına rağmen, düşük üretim maliyetleri ve eritilerek dökülebilme özelliği nedeniyle tercih edilmektedir. TNT, uzun süredir askeri tatbikatlarda kullanılmasına karşın çevreye yönelik ciddi ekolojik etkileri de bulunmaktadır. Bu etkiler,

malzemenin üretim, kullanım ve imha süreçlerinde ortaya çıkar ve genellikle toksik atıkların ve çevresel kirlilik riskinin artmasına yol açar. TNT'nin çevresel etkileri, özellikle detoksifikasyon operasyonları gerektiren ve maliyetli süreçlerdir, bu da hem ekonomik hem de zaman açısından yüksek maliyetler doğurur. Bu bağlamda, güvenli kullanım ve depolama gereksinimlerini karşılayacak, çevre dostu, toksik olmayan ve yüksek enerji potansiyeline sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi kaçınılmaz bir ihtiyaçtır (Klapötke, 2017: 4).



Şekil 1.2: Enerjik Madde Örnekleri



^a: Amonyum nitrat; ^b: Nitrogliserin; ^c: Nitroselüloz; ^d: Pikrik Asit; ^e: Trinitrotoluen; ^f: 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazasikloheksan; ^g: Oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin; ^h: 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitan; ⁱ: Triaminotrinitrobenzen; ^j: Heksanitrostilben; ^k: Pentaeritritol tetranitrat

İkinci Dünya Savaşı sırasında, TNT'nin yerini alabilecek daha az hassas, daha yüksek patlama hızına sahip yeni bir patlayıcı arayışı başlamıştır. Sonuç olarak; 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazasikloheksan (RDX) keşfedilmiştir. RDX, TNT'ye kıyasla daha yüksek bir patlama hızına sahip olmasına rağmen, darbeye karşı benzer bir duyarlılık gösterir. İlk olarak 1899 yılında Alman Henning tarafından tıbbi amaçlar için hazırlanan enerjik madde RDX, patlayıcı özellikleri ancak 1920 yılında Herz tarafından keşfedilmiştir. Ancak, yüksek miktarlarda saf RDX üretiminde yaşanan zorluklar, maddenin askeri mühimmatlarda kullanımını kısıtlamış ve bu nedenle genellikle TNT ve diğer malzemelerle karışımlar halinde tercih edilmiştir.

PA ile aynı zamanda nitroamino tipindeki ilk patlayıcıyı temsil eden tetril, Mertens tarafından geliştirilmiştir. Tetril, 1906 yılında patlayıcı olarak kullanılmaya başlanmış ve yüzyılın başlarında patlatma başlıklarının ana şarjı olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Akhavan, 2004: 36).

İkinci Dünya Savaşı boyunca, daha güçlü patlayıcılar veya patlayıcı bileşimleri geliştirmek için yoğun araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin (HMX), Torpex (TNT/RDX/alüminyum) ve siklotetrametilentetranitramin gibi bileşikler, savaşın sonunda kullanıma sunulmuştur. HMX, RDX'e kıyasla daha güçlü olmasına rağmen üretimi daha maliyetlidir ve düşük hassasiyetli bir alternatif olarak geliştirilmiştir. RDX'in sentezi için Bachmann prosesinde 1930'larda tesadüfen keşfedilen bir yan ürün olarak ortaya çıkmıştır (Klapötke, 2017:6). HMX, polimer bağlı patlayıcıların, roket yakıtlarının ve nükleer silah ateşleyicilerinin formülasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Bennion ve Matzger, 2021).

Daha güvenli patlayıcılara olan talebin artmasıyla birlikte, polikristal patlayıcıların kauçuk benzeri bir polimerik matris içine gömüldüğü polimer bağlı (veya plastik bağlı) patlayıcılar (PBX'ler) kavramı geliştirilmiştir. Bu polimer bağlayıcılar, kristalitleri darbe ve sürtünmeye karşı tamponlayarak kazara patlama olasılığını en aza indirir. Ayrıca, daha iyi işlenebilirlik ve mekanik özellikler sergilerler. PBX'in önemli bir örneği olan Semtex, RDX ve RDX/PETN bazlıdır ve 1966 yılında Çek Cumhuriyeti'nde kimyager Stanislav Brebera tarafından keşfedilmiştir. Piyasaya sürülen diğer polimer matrisler arasında poliüretan, polivinil

alkol, PTFE (Politetrafloroetilen (Teflon)), Viton, Kel-F, PBAN (polibütadien akrilonitril), HTPB (hidroksil sonlu polibütadien) ve çeşitli polyesterler bulunmaktadır (Klapötke, 2017:11).

1987 yılında Donanma Hava Harp Merkezi (NAWF) China Lake tarafından sentezlenen 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaisowurtzitan (HNIW veya CL-20), en güçlü yeni yüksek patlayıcılardan biridir. CL-20, oksitleyici olarak nitramin gruplarını içeren ve kafes yapısına sahip bir bileşik olup, RDX ve HMX ile karşılaştırıldığında daha yüksek performans göstermektedir. Ancak, nispeten yüksek hassasiyeti, olası faz geçiş sorunları ve yüksek üretim maliyetleri nedeniyle CL-20'nin geniş çapta ve yaygın bir şekilde uygulanması şu ana kadar mümkün olmamıştır (Klapötke, 2017).

1887'de keşfedilen 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB), dış uyaranlara (darbe, sürtünme, kıvılcım, ısı vb.) karşı olağanüstü bir stabiliteye sahip olmasına rağmen RDX ve TNT arasında orta düzeyde bir performansa sahiptir. Heksanitrostilben (HNS) 1966'dan beri, TATB ise 1978'den beri ticari olarak üretilmektedir. Her iki ikincil patlayıcı da mükemmel termal stabilite gösterir ve bu nedenle yakıt yangınları ve sıcak derin petrol sondajı gibi uygulamalarda büyük ilgi görmektedir. Özellikle HNS, petrol endüstrisinde ısıya dayanıklı patlayıcılar olarak kullanılan, ısı ve radyasyona karşı dirençli bir patlayıcı olarak bilinmektedir (Klapötke, 2017).

Pentaeritritol tetranitrat (PETN) ilk olarak 1894 yılında pentaeritritolün nitrasyonu ile hazırlanmıştır. İkinci Dünya Savaşı sırasında, PETN'in darbeye ve kimyasal maddelere karşı daha hassas olması nedeniyle RDX, PETN'den daha fazla tercih edilmiştir. PETN ve TNT'nin %50-%50 karışımından oluşan patlayıcı bileşimler de geliştirilmiş ve bu karışımlar el bombaları ve patlayıcı yüklemelerinde kullanılmıştır (Akhavan, 2004: 9).

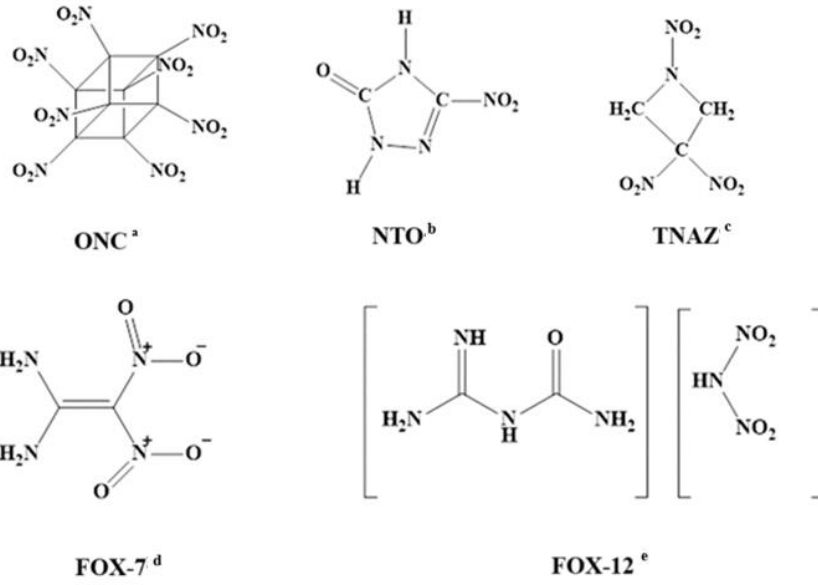
Son gelişmeler, yeni patlayıcı maddelerde şok, darbe ve termal etkilerle kazara tetiklenmeye karşı duyarlılığın azaltılması üzerine odaklanmıştır. Bu tür patlayıcı maddelere Duyarsız Mühimmat (IM) adı verilmektedir. IM'ler, kazara tetiklenmeye karşı dirençli olmalarına rağmen, uygun şekilde başlatıldıklarında yüksek performans gösterirler (Akhavan, 2004).

Araştırma ve geliştirme aşamasında olan yeni ikincil patlayıcılar arasında 5-nitro-1,2,4-triazol-3-on (NTO), 1,3,3-trinitroazetidin (TNAZ), heksanitroheksaazaisowurtzitan (HNIW veya CL-20) ve oktanitroküban (ONC) bulunmaktadır (Şekil 1.3). NTO, yüksek enerji içeriği ve düşük hassasiyetiyle dikkat çeken bir patlayıcıdır. Ayrıca, yüksek reaksiyon ısısı gösterir ve termal ayrışma sırasında otokatalitik özellikler sergiler. NTO ilk olarak 1905 yılında 1,2,4-triazol-onun nitrasyonu ile elde edilmiştir. Ancak; Lee, Chapman ve Coburn tarafından NTO'nun patlayıcı özellikleri 1987 yılına kadar rapor edilmemiştir. NTO'nun tuz türevleri de duyarsızdır ve katı roket yakıtları için enerjik balistik katkı maddeleri olarak potansiyel taşımaktadır. NTO, otomobil şişirilebilir hava yastıkları için gaz jeneratörlerinde ve bazı polimer bağlı patlayıcı formülasyonlarında çok duyarsız bir bileşik olarak kullanılmaktadır (Akhavan, 2004; Klapötke, 2017).

İsveç Savunma Teşkilatı FOI'den kimyager N. Latypov; FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroetilen) ve FOX-12 (Guanilüre dinitramit) olarak bilinen iki yeni enerjik malzeme geliştirdi ve sentezledi. FOX-7; RDX veya HMX ile benzer C/H/N/O oranına sahip olmasına rağmen, daha düşük hassasiyet gösterirken patlama hızı ve patlama basıncı açısından RDX'ten üstün olduğu görüldü (Klapötke, 2017).

Gelişmelere rağmen, mühimmatın kullanım ömrü boyunca mevcut ve gelecekteki mevzuat gereksinimlerine uyum sağlamak için hassasiyetin daha da azaltılması acil bir ihtiyaç olarak ortaya çıkmaktadır. Günümüzde, ekonomik ve verimli patlatmaların gerçekleştirilmesi amacıyla patlayıcı maddeler ve patlatma tekniklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir.

Şekil 1.3: Duyarsız Mühimmatlara (IM) Örnekler



- ^a: Oktanitroküban; ^b: 5-nitro-1,2,4-triazol-3-on; ^c: 1,3,3-trinitro azetidin;
^d: 1,1-diamino-2,2-dinitroetilen; ^e: Guanilüre dinitramit

1.3. ENERJİK MADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Patlayıcılar, sivil ve askeri uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Patlayıcıların araştırma ve geliştirme süreçleri; yüksek performansın yanı sıra güvenlik, güvenilirlik, kararlılık, maliyet etkinliği ve çevre dostu özelliklerin bir arada bulunduğu ürünlerin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Son yıllarda, bu özelliklerin bilimsel temellere dayalı olarak daha da ileriye taşınması için dünya çapında yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Patlayıcılar, kimyasal yapılarına, performanslarına ve kullanım amaçlarına göre çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Bu patlayıcı maddeler arasında nitro bileşikler, nitrik esterler, nitraminler, klorik ve perklorik asit türevleri, azidler, fulminatlar, asetilitler, tetrazen ve ozonitler gibi nitrojen açısından zengin bileşikler bulunmaktadır (Akhavan, 2004: 23).

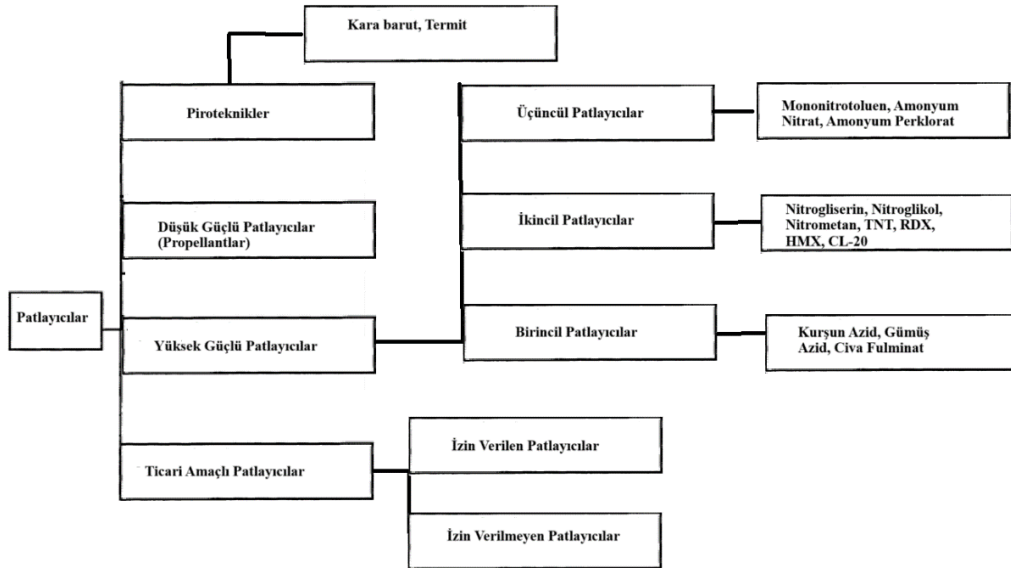
Plets'in önerdiği sistem, bir maddenin patlayıcı özelliklerinin varlığına bağlı olarak belirli yapısal gruplamaları içermesine dayanmaktadır. Bu yaklaşıma göre,

patlayıcı maddeler belirli kimyasal yapısal özelliklere sahip oldukları için sekiz farklı sınıfa ayrılmıştır (Agrawal, 2010: 13).

- $-O-$ ve $-O-O-O-$; İnorganik ve organik peroksitler,
- $-NO_2$ ve $-ONO_2$; HNO_3 ve $C_6H_3(NO_2)_3$ gibi inorganik ve organik bileşikler,
- $-OCIO_2$ ve $-OCIO_3$; $KClO_3$, $KClO_4$, NH_4ClO_4 gibi inorganik ve organik kloratlar ve perkloratlar,
- $-N-X_2$; $X=$ halojen,
- $-N=N-$ ve $-N=N=N-$; $Pb(N_3)_2$ ve CH_3N_3 gibi inorganik ve organik azitler ve diazo bileşikler,
- $-N=C$; $Hg(ONC)_2$, $HONC$ gibi fulminatlar,
- $-C \equiv C-$ asetilen ve metal asetilenler,
- $-M-C$; bazı organometaliklerde karbona bağlı metal bileşikler

Patlayıcıların performansı, sadece belirli moleküler grupların varlığına bağlı olarak değil, aynı zamanda enerjisini kimyasal bir reaksiyondan aldığına göre de belirlenir. Bu durum, nükleer reaksiyonlardan farklı olarak, patlayıcı malzemelerin Şekil 1.4' te gösterildiği gibi kullanım amaçlarına göre sınıflandırılabileceğini gösterir (Agrawal, 2010: 5; Akhavan, 2004: 25).

Şekil 1.4: Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması



Kaynak: Agrawal, (2010:5); Akhavan, (2004:25)

1.3.1. Askeri Patlayıcılar

Bombalar, mermiler, torpidolar, el bombaları, füzeler ve roketler için kullanılan patlayıcı maddeler ve bileşikler, askeri mühimmatın temel yapı taşlarıdır. Bu tür patlayıcılar, genellikle ikincil patlayıcılar olarak sınıflandırılan bir kategoriye dahil edilir. Bu patlayıcılar bir dereceye kadar duyarsız olmaları nedeniyle kullanım, depolama ve taşıma açısından güvenlidir. Askeri patlayıcıların en önemli özellikleri arasında; geniş bir sıcaklık ve nem aralığında uzun süre fiziksel ve kimyasal olarak kararlı olmaları gelmektedir. Bu özellikleri, askeri operasyonlarda güvenilirliklerini artırır (Akhavan, 2004; Agrawal, 2010).

Kimyasal patlayıcılar; yüksek güçlü patlayıcılar, düşük güçlü patlayıcılar, piroteknikler ve ticari patlayıcılar olmak üzere dört kategoriye ayrılırlar.

1.3.1.1. Yüksek Güçlü Patlayıcılar

Bu tür patlayıcılar, yüksek reaksiyon oranlarına ve patlama esnasında yüksek basınç oluşumu ile karakterize edilirler. Birincil (tetikleyici), ikincil ve üçüncül patlayıcılar olmak üzere üç ana kategoriye ayrılırlar (Agrawal, 2010).

1.3.1.1.a. Birincil (tetikleyici) patlayıcılar

Birincil yüksek patlayıcılar, aşırı derecede hassas malzemelerdir ve yangın, kıvılcım, darbe veya sürtünme gibi dış etkilerle kolayca patlayabilirler. Bu patlayıcılar, yanmadan patlamaya son derece hızlı bir geçiş yapabilme özelliğine ve patlamayı daha az hassas patlayıcılara iletebilme kabiliyetine sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı, ikincil patlayıcılar (örneğin detonatörlerde kullanılanlar) ile farklılık gösterirler ve ana patlayıcılar veya itici gazlar için başlatıcı olarak kullanılırlar. Örneğin, kurşun azit (LA), civa fulminat (MF), bazik kurşun azit (BLA) gibi maddeler birincil patlayıcılar arasında yer alır (Agrawal, 2010: 6).

1.3.1.1.b. İkincil Patlayıcılar

İkincil patlayıcılar, genellikle ısı veya şokla kolayca tetiklenmezler. Bu tür patlayıcılar, birincil patlayıcılara göre daha az hassas olup, patlamalarını genellikle birincil patlayıcının patlaması sonucu oluşan şok dalgasıyla başlatırlar. Ancak, genellikle birincil patlayıcılarla kıyaslandığında daha yüksek patlayıcı performansı gösterirler.

TNT, RDX, HMX, NG ve TATB gibi maddeler günümüzde yaygın olarak kullanılan tipik ikincil patlayıcı örnekleridir (Agrawal, 2010: 6).

Birincil ve ikincil patlayıcılar arasındaki temel fark, birincil patlayıcıların genellikle yanarak patlama eğiliminde olmaları, ikincil patlayıcıların ise genellikle şok dalgaları ile patlamaya başlamalarıdır (Agrawal, 2010: 6).

1.3.1.1.c. Üçüncül Patlayıcılar

Amonyum nitrat (AN, NH_4NO_3), amonyum dinitramit (ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$), mononitro toluen (MNT) ve amonyum perklorat (AP, NH_4ClO_4) gibi oksitleyici maddelerden oluşmaktadır. Bu patlayıcıların; ateş, darbe veya diğer mekanizmalarla başlatılmaları daha zordur. Yakıt bileşenleri içermeyen saf formdaki bu patlayıcılar TNT'nin yaklaşık üçte biri kadar düşük patlama enerjisine sahiptirler. Ticari taşıma ve depolama amacıyla hem AN hem de AP oksitleyici maddeler olarak sınıflandırılır, yani patlayıcı değil, oksitleyici olarak işaretlenirler (Agrawal, 2010: 7).

1.3.1.2. Düşük Güçlü Patlayıcılar

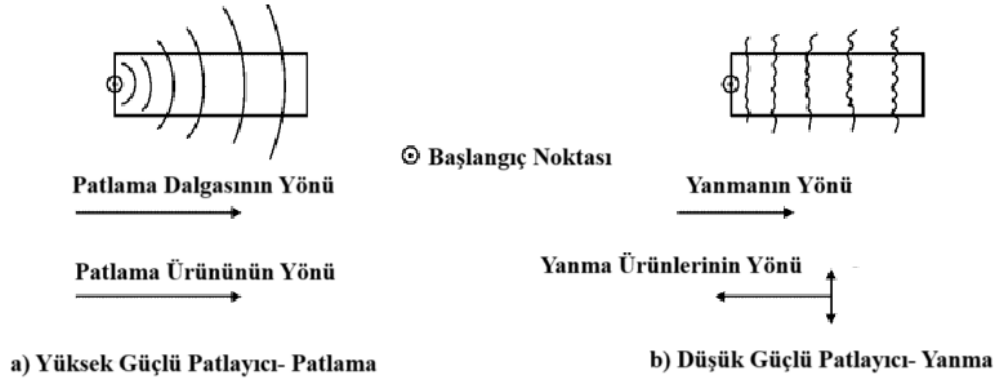
Düşük güçlü patlayıcılar, yüksek güçlü patlayıcılardan önemli ölçüde farklılık gösterirler. Bu patlayıcılar genellikle yavaş ve düzenli bir yanma sürecine sahiptirler, bu da onları daha az yıkıcı yapar. Yanma sırasında hacimleri yavaşça büyüdüğünden, bu patlayıcılar kontrol edilebilir bir şekilde kullanılabilirler. Dumansız barutlar (tek bazlı, çift bazlı, üçlü bazlı), karabarut ve propellantlar örnek gösterilir. Propellantlar, yanmaları için gerekli tüm oksijeni kendi içlerinde barındırırlar. Temel görevleri, mermi veya füzelere hareket kazandırmaktır. Propellantlar yalnızca yanar ve genellikle patlamazlar. Bunlar genellikle kıvılcımla ateşlenir ve katı haldeyken gaz haline yavaşça geçerler (Agrawal, 2010: 8).

Yüksek güçlü patlayıcının patlaması ile düşük güçlü patlayıcının alev alması veya yanması arasındaki fark Şekil 1.5'de gösterilmektedir. Yüksek güçlü patlayıcıların patlatılması sonucunda ortaya çıkan patlama dalgası, hızlı fizikokimyasal dönüşümlerle hızla ilerler. Bu süreçte, patlamanın başlangıç noktasından yayılan dalgalarla aynı yönde hareket eden gazlar da oluşur. Bu durum, patlama dalgası tarafından oluşturulan yüksek basınç alanının yanı sıra dalganın gerisinde bir düşük basınç bölgesi oluşmasına neden olur. Patlama dalgasının hızı, patlama hızı olarak adlandırılır ve genellikle 3000 ila 9500 m/s arasında değişir.

Patlama dalgasının hızı, patlayıcıların etki alanını ve hasar potansiyelini belirleyen kritik bir faktördür. Örneğin, TNT gibi tipik bir patlayıcının patlama hızı yaklaşık 7000 m/s'dir. Bu hız, ses hızından çok daha yüksektir, bu da patlamanın hızının olağanüstü derecede yüksek olduğunu gösterir (Agrawal, 2010: 8).

Düşük güçlü patlayıcılar, sıradan yanıcı maddelerden çok daha hızlı ve genellikle homojen bir şekilde yanarlar. Yanma süreci, başlangıç noktasından uzakta gerçekleşir fakat, yanma ürünleri herhangi bir yöne doğru serbestçe hareket edebilir ve genellikle patlama sürecinde olduğu gibi düşük basınç alanları oluşturmazlar. Patlama olmaksızın gerçekleşen bu yanma sürecinde, ortamda ani basınç değişimleri veya şok dalgaları oluşturmazlar. Yanma hızı, yanıcı yüzeyin alanı ve yanma sürecinin bileşimi gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterir.

Şekil 1.5: Düşük Güçlü ve Yüksek Güçlü Patlayıcıların Yanma ve Patlama Şekillerinin Şematik Gösterimi



Kaynak: Agrawal, (2010:15)

1.3.1.3. Piroteknikler

Piroteknik bileşimler, patlamayan ve kendi kendine devam eden ekzotermik kimyasal tepkimeler sonucunda ısı, ışık, ses, gaz veya duman gibi etkiler yaratmak amacıyla tasarlanmış maddeler veya madde karışımlarıdır. Bu bileşimler genellikle yakıt, oksitleyici ve bağlayıcı maddelerden oluşur ve bu bileşenlerin belirli oranlarda

karıştırılmasıyla elde edilirler. Bu tür bileşimler, hem eğlence amaçlı (piroteknik gösteriler, havai fişekler vb.) hem de endüstriyel amaçlar için (patlamadan ateşleme, sinyal verme vb.) geniş bir kullanım alanına sahiptir.

- ✓ **Yakıtlar (Metalik ve metalik olmayan):** Alüminyum (Al), Magnezyum (Mg), Mangan (Mn), Kükürt (S), Titanyum (Ti), Krom (Cr), Boran (B), Silikon (Si),
- ✓ **Oksitleyiciler:** Kloratlar, kromatlar, nitratlar, perkloratlar ve oksitler.
- ✓ **Bağlayıcılar:** Balmumu, parafin wax, cila ve keten tohumu yağı (doğal bağlayıcılar); Bakalit reçine, polyester reçine, polivinil klorür (PVC), klorlu kauçuk, Thiokol kauçuk ve epoksi reçine (sentetik)

Propellantlarda olduğu gibi, pirotekniklerin etkileri de güçlü ekzotermik reaksiyonlara dayanır. Bu reaksiyonlar sırasında patlayıcılar gibi büyük miktarda gaz açığa çıkarmak yerine, piroteknikler genellikle katı ve gaz fazlı ürünler oluştururlar. Patlayıcılarla karşılaştırıldığında, piroteknik bileşimler genellikle farklı kimyasal maddelerin dikkatlice karıştırılmış formülasyonlarıdır. Patlayıcılarda olduğu gibi, genellikle tek bir molekül içinde oksitleyici ve indirgeyici kısımların birleştiği bileşikler yerine, pirotekniklerde farklı maddelerin bir araya getirilmesiyle özel olarak formüle edilmiş karışımlar kullanılır (Akhavan, 2004).

Patlayıcının tek bir moleküler türden oluşmasına veya birkaç türün karışımı olmasına bağlı olarak “tek patlayıcı” veya “kompozit patlayıcı” olarak adlandırılır. Tekli patlayıcı örnekleri LA, MF, NG, TNT, RDX, HMX ve CL-20 tekli patlayıcı örneklerindendir. Öte yandan, kompozit patlayıcılar;

- Birkaç tekli patlayıcının bir karışımı (PETN ve TNT karışımı: Pentolit);
- Bir veya daha fazla tekli patlayıcının yakıt ve oksitleyici eklenmiş bir karışımı (Dinamit)
- Oksitleyici ve yakıt karışımı (ANFO) (Agrawal, 2010).

1.3.2. Ticari Patlayıcılar

Ticari patlayıcılar genellikle madencilik, taş ocakçılığı ve tünel inşaatı gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılırlar. Ticari patlayıcıların genel özellikleri arasında şok, sürtünme veya darbeye karşı nispeten dirençli olmaları, ancak belirli koşullar altında

güvenli bir şekilde tetiklenmeleri bulunur. Bu patlayıcıların üretimi ve kullanımı, genellikle yerel düzenlemelere ve ulusal güvenlik standartlarına sıkı sıkıya bağlıdır.

Bu önlemler, patlayıcıların güvenli bir şekilde depolanması, taşınması ve kullanılmasını sağlamak için alınır. Bu patlayıcılar, izin verilen ve izin verilmeyen olmak üzere iki ana kategoriye ayrılırlar (Agrawal, 2010: 9).

1.3.2.1. İzin Verilen Patlayıcılar

İzin verilen patlayıcılar genellikle endüstriyel kullanımlar için yasal olarak izin verilmiş maddelerdir. İzin verilen patlayıcılar genellikle güvenlik kontrolleri altında üretilir, depolanır ve kullanılır. Bu patlayıcılar, güçlü bir patlama etkisi üretebilirler ancak önemli ölçüde düşük hacimli, kısa süreli ve düşük sıcaklıkta alev üretirler veya neredeyse hiç alev oluşturmazlar. Madencilik, taş ocakçılığı gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılan dinamit buna örnektir. İzin verilen patlayıcılara örnekler:

- **NG bazlı patlayıcılar:** Dinamit, jelatin (NC, NG, KNO₃);
- **ANFO patlayıcıları:** AN ve akaryakıt;
- **Emülsiyon patlayıcılar:** Nitrat gibi oksitleyici maddeler içeren yağdaki su;
- **Bulamaç patlayıcılar:** Bunlar ticari uygulamalara yönelik en son ilavelerdir ve inorganik nitratlar, zamk, su, hassaslaştırıcı maddeler vb. karışımlarından oluşur.

1.3.2.2. İzin Verilmeyen Patlayıcılar

Bu tür patlayıcılar, alüminyum tozu ve yüksek güçlü patlayıcılardan oluşurlar ve negatif oksijen dengesine sahiptirler. Genellikle yasal düzenlemelere uymayan veya güvenlik standartlarını karşılamayan maddelerdir. Genellikle tehlikeli veya kontrol edilemez bir şekilde patlama riski taşırlar (Agrawal, 2010).

Patlamanın niteliğine göre; fiziksel, nükleer ve kimyasal olmak üzere üç tür patlama vardır. Bunlar;

- **Kimyasal Patlamalar:** Bu tür patlamada, kimyasal bir yakıtın hızlı yanması sonucu enerji açığa çıkar. Orijinal bileşiklerin (tepkimeye girenlerin) atomları, enerjinin açığa çıkmasıyla birlikte farklı bileşikler oluşturmak üzere kendilerini yeniden düzenlerler. Patlama dalgası yeterince güçlü ise ortamda hasara neden olur.

- **Nükleer Patlamalar:** Nükleer bir patlamada, atom çekirdeğinin içinde hapsolmuş olan büyük miktardaki enerji aniden açığa çıkar ve atom çekirdeğinin kendisi değişir.
- **Fiziksel Patlamalar:** Kapalı bir ortamda sıkıştırılmış durumda bulunan maddenin iç basıncı, kabın dayanma kuvvetini geçtiğinde, hızlı bir şekilde meydana gelen fiziksel dönüşümlerdir. (Agrawal, 2010).

1.4. YENİ ENERJİK KO-KRİSTALLERİN TASARIM YÖNTEMLERİ

Yüksek enerjili ve düşük hassasiyetli moleküllerin tasarımı; yoğunluğun artırılması, karbon iskeletinin oksidasyonu, halka veya kafes gerilmesi, azotça zengin moleküller, katkı maddeleri ve plastikleştirici eklenmesi ile gerçekleştirilir (Gunawardana ve Aakeröy, 2018).

Bu yöntemler arasından ko-kristalizasyonun seçilmesindeki temel amaç; bileşenlerin etkileşimlerini optimize ederek enerjik malzemelerin performansını artırmak ve güvenliğini sağlayarak kristal yapıların stabilitesini artırmaktır.

Ko-kristallendirme yöntemlerinin seçimi, enerjik madde (EM) ve konformer belirlendikten sonra kritik bir adımdır. Bu seçim genellikle deneysel verilere dayanan bir süreçtir. Literatürde birçok sentez tekniği bulunmakta olup, genellikle katı-temelli ve çözücü-temelli metotlar olarak sınıflandırılırlar.

Çözücü-temelli teknikler bazı durumlarda yüksek miktarda çözücü kullanımını gerektirebilir. Bu süreçte çözücü seçimi, EM'ler ile konformer arasındaki etkileşimleri büyük ölçüde etkileyebilir ve sonuçları önemli ölçüde değiştirebilir. Öte yandan, katı-temelli teknikler, ko-kristal sentezi sürecinde çözücü kullanımını azaltma veya tamamen ortadan kaldırma potansiyeline sahiptir. Bu teknikler genellikle çözücü tüketimini minimize ederek çevre dostu bir seçenek sunarlar ve ko-kristalleştirme sürecinde istikrarlı ürün elde etme avantajına sahiptirler (Rajendran, vd., 2020: 4). Ko-kristal sentezi yöntemlerinin bazıları Şekil 1.6'da verilmiştir.

Ko-kristalizasyon yöntemi seçiminin temel amacı; istikrarlı, ölçeklenebilir, tutarlı bir şekilde üretilen, uygun maliyetli ve istenen fizikokimyasal özelliklere sahip ko-kristal yapılar elde etmektir. Bu seçim sürecinde bir dizi önemli husus dikkate

alınmalıdır. Öncelikle, enerjik madde (EM) ve konformerin kararlılığı önemlidir. Bu bileşenlerin çözünürlüğü ve stabilitesi, seçilecek ko-kristalizasyon yöntemini belirlemede belirleyici faktörlerdir. Ayrıca, olası polimorf oluşumu, solvatlar veya amorfların meydana gelme olasılığı da göz önünde bulundurulmalıdır. Endüstriyel uygulamalar için, yöntemin ölçeklenebilirliği de kritik bir faktördür. Seçilen yöntemin laboratuvar ölçeğinden endüstriyel üretime geçiş yapabilme kapasitesi değerlendirilmelidir. Bu süreçte maliyet-etkinlik ve üretim verimliliği önemli rol oynar (Rodrigues vd., 2018; Izutsu vd., 2016).

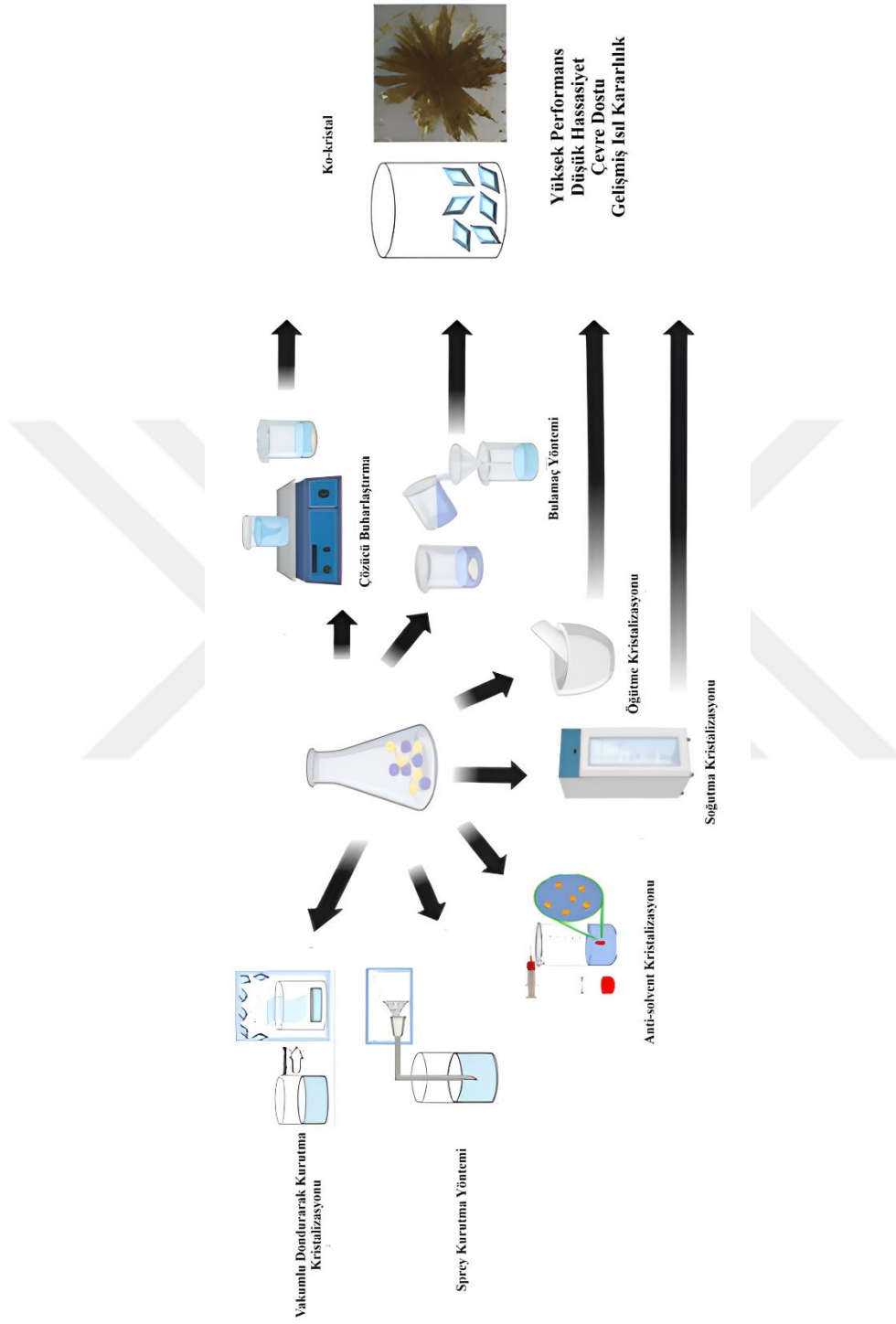
1.4.1. Çözücü-Temelli Yöntemler

Çözücü-temelli yöntemler, laboratuvar ölçeğinde en sık tercih edilen tekniklerdir. Bu tercihin arkasındaki temel nedenler arasında reaksiyonun tekrarlanabilirliği, homojenliği ve işlenme olasılıkları vardır. Bu yöntemler, çözücünün ve/veya sıcaklığın değiştirilmesi yoluyla elde edilen ürünlerin fizikokimyasal özelliklerinin izlenmesine olanak tanır (Rodrigues vd., 2018: 406).

Çözücü-temelli tekniklerin yaygın kullanımını destekleyen faktörler arasında aşırı doygunluk, çözünürlük ve sıcaklık etkileri bulunmaktadır. Bu faktörler, ko-kristalizasyon sürecinin kontrol altında tutulmasını ve istenen ko-kristal yapıların elde edilmesini sağlar. Özellikle laboratuvar ölçeğinde, çözücü-temelli yöntemler genellikle verimli ve tekrarlanabilir sonuçlar sağlar. Bu yöntemler, ko-kristal sentezinde kullanılan çözücü miktarını optimize etme, reaksiyon koşullarını ayarlama ve ko-kristal kalitesini sağlama konularında esneklik sunar (Rajendran vd., 2020: 6).

Kristal hazırlama süreçlerinde, birden fazla bileşen bulunmasından dolayı deney koşulları ve çözücü sistemi seçimi büyük önem taşır. Bu süreçlerde çözücü seçimi, ko-kristal oluşturan bileşenlerin çözünürlükleri ve konsantrasyonlarına bağlı olarak dikkatlice yapılmalıdır. Çözücü, ko-kristal oluşumunda merkezi bir rol oynar ve bu nedenle seçimi titizlikle yapılmalıdır. Çözücünün seçimi, ko-kristalin saflığı, kristal boyutu, şekli, olası polimorfik formların varlığı ve solvatların (çözücü+ çözünen madde) oluşumu gibi birçok önemli özellik üzerinde doğrudan etkili olabilir (Rodrigues vd., 2018: 406).

Şekil 1.6: Enerjik Ko-kristallerin Tasarım Yöntemleri



Kaynak: Aghara ve Dudhat, (2023)

1.4.1.1. Çözücü Buharlaştırma

Bu yöntemde, enerji madde (EM) ve konformerler farklı stokiometrik oranlarda bir çözücü içinde çözüldükten sonra, çözücü yavaşça buharlaştırılarak nihai ürün olan enerji ko-kristaller elde edilir. Bu sürecin temel prensibi, ko-kristal oluşturan bileşenlerin birbirlerine yakın çözünürlüklere sahip olmaları gerektiğidir. Ancak, bileşenler arasında büyük çözünürlük farkları varsa, düşük çözünürlüğe sahip bileşen hızla çökerek katı kristal oluşumuna yol açabilir. Bu durum, ko-kristal oluşumunu engelleyebilir ve kristal karışımı elde edilmesine neden olabilir. Bu nedenle, solvent buharlaştırma tekniği kullanılarak enerji ko-kristaller üretirken, birlikte kristalleşen bileşenlerin seçimi büyük bir dikkat gerektirir. Optimal sonuçlar elde etmek için EM ve konformerlerin çözünürlükleri dikkate alınmalı ve bu bilgiler doğrultusunda uygun çözücü seçimi yapılmalıdır (Sultan vd., 2022: 4).

ECC üretimine yönelik bu yöntem etkili ve uygun maliyetlidir; ancak bu avantajlara birkaç dezavantaj pahasına ulaşılır. Dezavantajları;

- Eğer kullanılan çözücü çevre dostu değilse, uygun bertaraf sistemi kurulmadığı takdirde atmosfere tehlikeli buharlar yayabilirler.
- Sentezin daha düşük bir çözücü buharlaşma hızında gerçekleştirilmesi gerektiğinden işlem daha uzun zaman alır.
- Buharlaşma artan bir sıcaklıkta gerçekleştirildiğinden artan enerji tüketimine eşlik eder.
- Bazen buharlaştırma aşamasını kontrollü bir şekilde gerçekleştirmek zordur (Sultan vd., 2022: 4).

Çözücü buharlaştırma yöntemiyle oluşturulan ECC'lerin örneklerinden biri, karışımın yavaş buharlaşmasıyla gerçekleştirilen HMX/AP ko-kristalidir. AP'nin higroskopikliği ve HMX'in oksijen dengesi, bu prosedürün kullanılmasının bir sonucu olarak eş zamanlı olarak iyileştirilir (Sultan vd., 2022: 4).

Çözücü buharlaştırma yöntemi, güvenlik ve kalite faktörlerini artırmak için bazen vakumlu dondurarak kurutma veya püskürtmeli kurutma sistemleriyle entegre edilir.

Vakumlu dondurarak kurutma yönteminde, çözücü ko-kristalleşen bileşenlerin çözeltisinden çıkarılmak üzere çözelti dondurulur ve ardından vakum altında buharlaştırma yoluyla süblimleştirilir. Vakumlu dondurarak kurutma, özellikle ısıya duyarlı malzemeler için uygun bir seçenektir. Bu yöntem, zararlı buharların uçuculuğunun düşük olması ve kristalleşme sırasında çözücü konsantrasyonunun gözlenmemesi nedeniyle güvenli ve basit olarak değerlendirilir. Ancak, bu teknik yoğun enerji tüketimi gerektirir ve işlem süresi uzundur, bu da maliyeti artırır. Özellikle büyük ölçekte üretim için ölçeklendirilmesi zor ve ticarileştirilmesi pahalı bir yöntemdir (Sultan vd., 2022: 4).

Bir diğer yöntem ise; çift akışkanlı pnömatik bir nozül ile donatılmış bir sprej kurutucu kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yöntemde, süspansiyon çok ince bir sprej şeklinde püskürtülerek sıcak hava akımıyla karşılaştırılır veya eş zamanlı olarak temas ettirilir, böylece solvent hızla buharlaştırılır ve nihai ürün sprej kurutucunun alt kısmından toplanır. Bu işlem, vakumlu dondurarak kurutma ve diğer tekniklere kıyasla çok daha kısa sürede tamamlanabilir çünkü saflaştırma ve katı-sıvı ayırma gibi ek adımlar gerektirmez. Ancak, sprej kurutma işlemi sırasında ince partiküllerin aerosolize olması nedeniyle statik elektrik oluşabilir, bu da çevresel ve güvenlik açısından endişeleri beraberinde getirir. Buna rağmen, enerjik malzemelerin üretiminde solventin hızlı buharlaştırılmasıyla yapılan kaplamalar için sprej kurutucu tercih edilen bir yöntemdir. Örneğin, HMX etrafında TATB gibi duyarlı malzemelerin kapsüllenmesi, bu yöntemin etkin bir kullanımına örnek teşkil eder (Sultan vd., 2022: 5).

1.4.1.2. Soğutma Ko-kristalizasyonu

Bu yöntem, son derece basit ve çevre dostu bir ko-kristallenme tekniğidir. Ko-kristalizasyon, sıcaklık değişimine dayanır ve genellikle hem bileşenleri hem de çözücüyü karıştırmak için bir reaktör kullanılır. İlk olarak, sistem içindeki bileşenler çözücü içinde homojen bir şekilde dağıtılır ve ardından ısıtılarak tam olarak çözünmeleri sağlanır. Sonrasında, doygunluğa ulaşmak için sıcaklık düşürülür. Bu yaklaşım, faz diyagramları ile birlikte kullanılarak termodinamik olarak kararlı bölgelerin belirlenmesine ve olası kristal oluşumlarının tahmin edilmesine olanak tanır. Ayrıca, bileşiklerin kinetik yollarını ve aşırı doygunluk seviyelerini analiz

ederek en uygun çalışma koşullarının belirlenmesi mümkündür (Rodrigues vd., 2018: 407).

Bu yöntemde; bazen çözücü, ko-kristalleşen bileşenlerden biri olarak kullanılır. Örneğin; piridin:kinolin ko-kristali, kinolinin belirli bir hacimde piridin içinde çözünmesi ve istenen ko-kristalin oluşturulması için soğutulması yoluyla elde edilir. Bazı moleküllerin sıcaklığa duyarlı çözünürlük özellikleri bulunduğundan, soğutma kristalizasyonu kullanılabilir. Bu yöntem, kristalizasyonun kinetiğine dayalı olarak çalışma aralığının dikkatli bir şekilde tasarlanmasını gerektirir (Sultan vd., 2022: 5; Rajendran vd., 2020: 7).

1.4.1.3. Anti-çözücü İlavesi ile Ko-kristalizasyon

Çözücü/anti-çözücü yöntemi, ECC'lerin üretiminde sıkça tercih edilen bir yöntemdir, kolay uygulanabilirliği ve güvenliği nedeniyle avantaj sağlar. Bu yöntemde, öncü çözelti, ko-kristal bileşenlerinin bir çözücü içinde çalkalanmasıyla hazırlanır. Ardından, çözücü olmayan bir madde eklenerek, ko-kristallerin çökeltilmesi veya parçacıkların kristalleşmesi sağlanır. Bu işlem, basit ve etkili olmasına rağmen, kullanılan çözücü miktarının fazlalığı, nihai ürünün kalite kontrolü açısından önemli endişelere yol açmaktadır (Sultan vd., 2022: 5).

Ko-kristallerin üretiminde kullanılan çözücü/anti-çözücü karışımlarının örnekleri arasında etanol/su, etanol/asetonitril ve etanol/etil asetat bulunmaktadır. Anti-çözücü ile ko-kristalizasyon, ko-kristalin çözünürlüğünün saf çözücüye göre önemli ölçüde düşük olduğu durumlarda soğutmalı ko-kristalizasyona alternatif olarak kabul edilir.

Bu yöntemin avantajlarından biri, ortam sıcaklığına yakın koşullarda gerçekleştirilebilmesi ve daha az enerji tüketimi gerektirmesidir. Yapılan çeşitli çalışmalar; bu teknikle saflık, verim, ko-kristal boyutu, morfolojisi, polimorfizm gibi ko-kristal özelliklerinin kontrol edilebileceğini göstermektedir (Rodrigues vd., 2018: 408).

Bu teknikte, anti-çözücü içinde düşük çözünürlüğe sahip olması ve çözücülerin birbirleriyle karışabilir olması gerektiğinden dolayı çözücü seçimi kritik öneme sahiptir. Ayrıca, çözücü/anti-çözücü oranının optimal düzeyde ayarlanması da

önemlidir. Doğru oranlar, birlikte kristalleşme verimini artırabilir ve solvat oluşumunu engelleyebilir (Rodrigues vd., 2018: 408).

1.4.1.4. Bulamaç Yöntemi

Farklı çözünürlüklere sahip bileşenlerle ko-kristallenme için bir alternatif yöntem bulamaç yöntemiyle kristallendirir. Bu yöntem, işleyişi nispeten basit olan bir süreçtir. Bileşenler, belirlenmiş oranlarda, ko-kristalleşmenin gerçekleşmesini sağlayacak çözücü miktarının çok küçük bir kısmı içinde yavaşça karıştırılır. Karışım sürekli olarak karıştırılarak bulamaç haline getirilir ve ECC oluşana kadar reaksiyon devam eder. Bu yöntemde çözücü seçimi önemli olmasına rağmen, çözünürlük faktörü kritik değildir. Ayrıca, bu teknik diğer yöntemlere kıyasla daha az çözücü kullanımı gerektirdiğinden daha güvenlidir. Bu yöntemin tarama teknikleri içinde sıkça kullanıldığı gözlemlenmiştir (Rodrigues vd., 2018: 408; Sultan vd., 2022: 6).

1.4.1.5. Rezonans Akustik Yöntemi

Rezonans Akustik Yöntemi, ko-kristallenen bileşenler için yüksek verimli bir karıştırma işlemi sağlamak amacıyla rezonans prensibinden faydalanır. Bu teknoloji, hiçbir pervane veya hareketli parça içermediği için temas gerektirmeyen karıştırma imkanı sunar ve bu da daha düşük enerji tüketimi anlamına gelir. Rezonans akustik yöntemi, enerjik-enerjik ko-kristallerin üretiminde olduğu gibi ECC'lerin işlevsel gereksinimlerini ve güvenlik kriterlerini karşılamaktadır; bu yöntem kullanılarak ko-kristallenme işlemi sırasında tehlikeli uyarımlarla karşılaşma olasılığı oldukça düşüktür. Örneğin, CL-20/HMX enerjik-enerjik ko-kristalinin 2:1 stokiyometrik oranla üretimi, bu teknolojinin tipik bir örneğidir. Rezonans akustik yönteminin, karıştırma verimliliğini artırma ve nihai ürünün homojenliğini sağlama gibi ek avantajları bulunmaktadır (Sultan vd., 2022: 6).

1.4.1.6. Çözücü-Süspansiyon Yöntemi

Bu yöntemde, ko-kristalleştirme için deiyonize su gibi bir çözücü kullanılır. Bileşenler deiyonize suya eklenir ve belirli bir sıcaklıkta genellikle birkaç saat boyunca karıştırılır. Daha sonra istenen ECC'ler filtrelenir. Bu yöntem, ECC'lerin ölçeklendirilmiş üretimi için uygundur (Sultan vd., 2022: 6).

1.4.1.7. Kendiliğinden Düzenleme (Self-Assembly Method) Yöntemi

Bu yöntem, enerjik olmayan bir konformere sahip tek bir enerjik kristalin ve ECC'lerin sentezi için yakın zamanda tanıtılan yenilikçi bir yöntemdir. Her iki enerjik bileşenin çözücü aracılığıyla kendi kendine birleşmesini sağlar. Süreç, kristal parçacıklarının indüksiyonunu, düzenli bir yönelimde toplanmasını, parçacıkların yüzeylerinin entegrasyonunu ve ECC'nin oluşumunu içerir. Isı ve kütle transferi işlemlerinin etkisinin çok küçük olması nedeniyle, bu yöntem ECC'lerin ölçeklendirilmiş üretimine olanak tanır (Sultan vd., 2022: 6).

1.4.2. Katı Hal Temelli Yöntemler

1.4.2.1. Mekanokimyasal Yöntem

Mekanokimyasal yöntemler, özellikle öğütme yoluyla ko-kristal üretimi için oldukça etkilidir. Bu yöntemler, çeşitli bileşiklere uygulanabilirliği ve çözücü kullanmamasıyla önemli avantajlar sunar. Temel olarak mekanik stres uygulamasına dayanan bu yöntemler; kırılmayı teşvik eder, yüzey alanını artırır, iç içe geçmeyi kolaylaştırır ve reaksiyon sürecini hızlandırır. Ko-kristal elde etmek için öğütme yöntemi genellikle kuru öğütme ve sıvı destekli öğütme olmak üzere iki farklı teknikle gerçekleştirilir (Rodrigues vd., 2018: 411).

1.4.2.2. Öğütme (Grinding) Metodu

Bu yöntemde; enerjik ko-kristaller, bileşenlerin dengeli bir şekilde karıştırılması ve sonrasında bir bilyeli değirmen veya havanda öğütülmesiyle sentezlenir. Katı hal öğütme yönteminde EM ve konformer, ortak kristalleşmiş tozları elde etmek için birlikte öğütülür. Kuru öğütme yönteminde hiçbir çözücü kullanılmaz; ancak ıslak öğütme, ko-kristallenme için minimal miktarda çözücü eklenmesini içerir. Kuru öğütme yöntemi, yalnızca küçük miktarlarda ECC'lerin üretimi için uygunken, ıslak öğütme yöntemi reaksiyon hızını ve son kristallerin verimli üretimini artırarak çözücü destekli kristalizasyonu kolaylaştırır. Çözücü destekli öğütme yöntemi, enerjik kristal oluşumu için daha uygun olabilir, çünkü ko-kristallerin sentezi sırasında sürtünmeyi ve ısınmayı azaltarak oluşabilecek tehlikeleri minimize eder (Sultan vd., 2022: 5; Rodrigues vd., 2018: 411).

1.5. KO-KRİSTALLENME

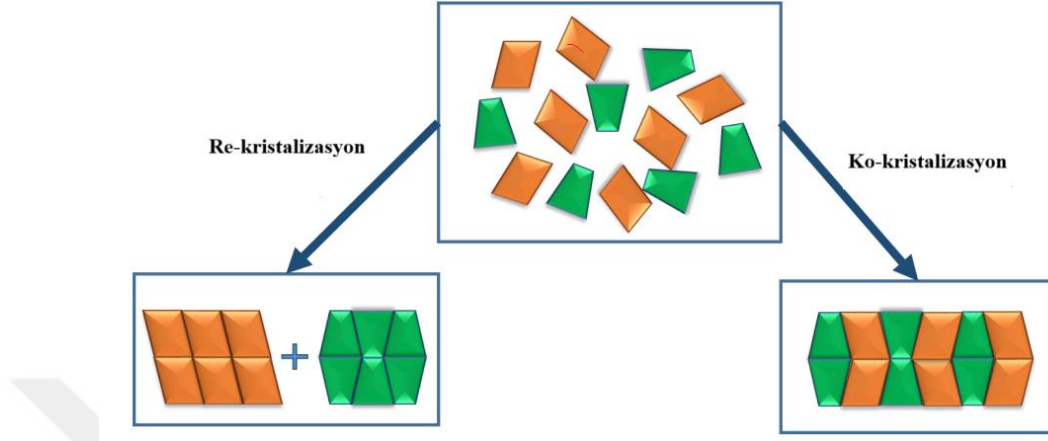
Enerjik maddelerin performans özelliklerini artırmak veya hassasiyetlerini azaltmak için son yıllarda uygulanan yöntemlerden birisi de ko-kristal oluşturma yöntemidir. İki veya daha fazla moleküler bileşenden oluşan, bir kristal kafes içinde kovalent bağlar oluşturmada veya koparmada bir araya getirilmesi işlemine ko-kristallenme denir (Perera, 2017; Gamaethige, 2018:6).

Şekil 1.7’de de gösterildiği üzere ko-kristallenme ve yeniden kristalleşme, kristal oluşum süreçlerinde paralel olarak gerçekleşebilir. Ko-kristallenme işlemi, heteromerik ürünler oluştururken; yeniden kristalleşme (re-kristalizasyon) ise homomerik bir yapı oluşturacak şekilde aynı moleküllerin yeniden kristalize olması sürecidir (Gamaethige, 2018:7). Ko-kristallendirme; stokiometrik oranda iki veya daha fazla bileşenden oluşan tek fazlı kristal bir katı olarak tanımlanan ko-kristalleri oluşturur.

Bileşiklerin pKa değerlerine bağlı olan proton transferi genellikle ko-kristal oluşumunu belirler. Eğer proton transferi gerçekleşmezse, bir ko-kristal oluşabilir; tam bir proton transferi ise tuz oluşumuna yol açar. Bu sürecin tahmin edilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntem, ΔpK_a ($\Delta pK_a = pK_a [\text{protonlanmış baz}] - pK_a [\text{asit}]$) kuralıdır. Genel kural şu şekildedir:

$\Delta pK_a < -1$ olan bir malzeme çifti ko-kristal oluşturabilirken, $\Delta pK_a > 4$ olan bir malzeme çifti tuz oluşturur. ΔpK_a değeri -1 ile 4 arasında olan malzeme çiftleri için ise sonuç belirsiz olur (Cabeza, 2012).

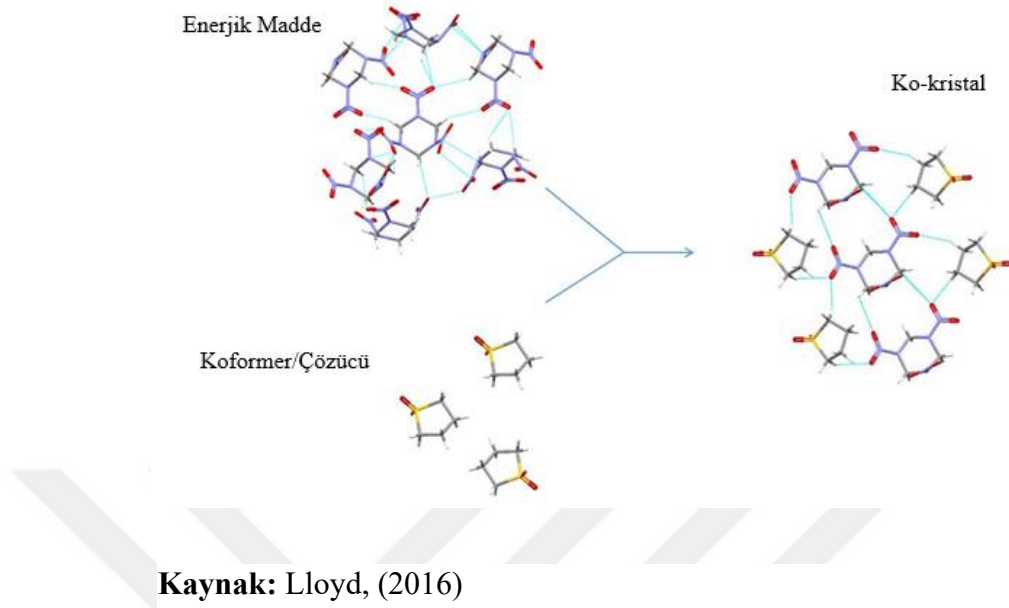
Şekil 1.7: Ko-kristalizasyon ve Re-kristalizasyonun Diyagram Olarak Gösterimi



Kaynak: Gamaethige, (2018:7)

Ko-kristalizasyon, moleküllerin bütünlüğünü korurken hedef malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde değiştirme potansiyeli sunar, bu da enerjik malzemelerin geliştirilmesinde büyük fırsatlar sağlar (Şekil 1.8). Ko-kristallenme yöntemi, farmasötik, optoelektronik ve doğrusal olmayan optik malzemeler dahil olmak üzere çeşitli alanlarda uygulama bulmuştur. Ayrıca, mevcut enerjik malzemelerin modifiye edilmesi ve geliştirilmesinin yanı sıra, sahaya sürülmemiş olumsuz özelliklere sahip enerjik malzemelerin de yeniden değerlendirilmesine olanak tanır. Bu tür malzemeler, ko-kristallendirme yoluyla stabilize edilerek potansiyel kullanımları için hazır hale getirilebilir. Ko-kristallenme; sadece ko-kristaller oluşturmaz, aynı zamanda moleküler tuzlar, iyonik sıvılar ve solvatlar gibi çeşitli bir yelpazede sonuçlar sağlayabilir (Gamaethige, 2018:7). Kovalent olmayan etkileşimler, ko-kristal oluşumu için itici güç olarak tanımlanabilir. Moleküller arası etkileşimleri anlamak, ko-kristal tasarımının anahtarıdır.

Şekil 1.8: Enerjik Ko-kristal ile Sonuçlanan Enerjik Madde ve Konformerin Örneği



1.6. KO-KRİSTALLENMEDE KOVALENT OLMAYAN ETKİLEŞİMLER

1.6.1. Ko-kristallenmede Hidrojen Bağları

Hidrojen bağı, ko-kristal tasarımı alanlarında en yoğun çalışılan moleküler etkileşimdir. Kristal mühendisliğinde, hidrojen bağı çok etkili bir tasarım ögesidir ve moleküler düzenlemelerin ve kristal yapıların oluşturulmasında önemli rol oynar. Hidrojen bağı, X-H molekülünde (X, H atomundan daha elektronegatif bir atom veya grup) bulunan hidrojen atomunun, başka bir moleküldeki veya aynı moleküldeki bir atom veya atom grubuyla oluşturduğu çekici etkileşim olarak tanımlanmaktadır (Arunan vd., 2011). Bu etkileşim, hidrojen atomunun X-H bağında donör olarak hareket etmesiyle gerçekleşir. Bu bağ, yönlü ve kuvvetli doğası sayesinde moleküller arasında belirli bir düzen sağlar.

Tablo 1.1: Hidrojen Bağlarının Sınıflandırılması

Etkileşimler	Çoğunlukla Kovalent	Çoğunlukla Elektrostatik	Elektrostatik
Bağ Uzunlukları	$D-H \approx H \cdots A$	$D-H < \underline{H \cdots A}$	$D-H \ll \underline{H \cdots A}$
$H \cdots A$ (Å)	<u>1.2 - 1.5</u>	1.5 – 2.2	2.2 – 3.2
$D \cdots A$ (Å)	<u>2.2 - 2.5</u>	2.5 – 3.2	3.2 – 4.0
Bağ Açıları (°)	<u>175 - 180</u>	<u>130 - 180</u>	<u>90 - 150</u>
Örnekler	HF kompleksleri (Proton sponges)	Asitler Alkoller/ Aminler	C-H $\cdots$ O Bağları O-H $\cdots\pi$ Bağları
	Güçlü	Orta	Zayıf

Kaynak: Lloyd, (2016:8)

En güçlü hidrojen bağları genellikle simetrik olma eğilimindedir. Bu bağlar, hidrojen atomunun bir D (hidrojene kovalent olarak bağlanan donör atom, genellikle H) ve A (elektronegatif alıcı atom) arasında konumlandırılmasıyla oluşur. Bu düzenleme, hidrojen bağının enerjetik olarak kararlı hale gelmesine ve güçlü bir etkileşim sağlamasına katkıda bulunur (Paola vd., 2004). En yaygın hidrojen bağları ise genellikle orta dereceli hidrojen bağı kategorisine girer. Bu bağlar, D-H $\cdots$ A gibi asimetrik düzenlemeler gösterir ve genellikle daha zayıf olan hidrojen bağları arasındadır. Bu tür bağlar, enerji ve geometri açısından van der Waals kuvvetlerine benzerlik gösterebilirler, ancak hidrojen bağının yöneldiği ve belirgin şekilde katıldığı özelliğiyle ayırt edilirler (Lloyd, 2016; Jeffrey, 1997).

1.6.2. Ko-kristallenmede Halojen Bağları

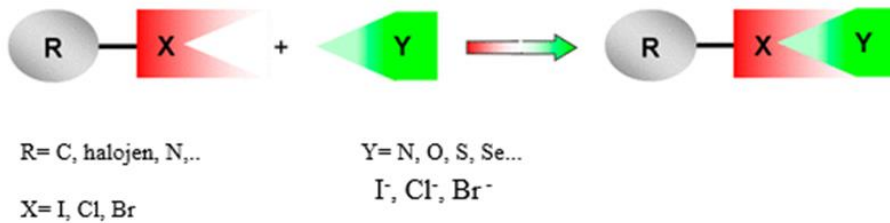
Halojen bağı (XB), supramoleküler kimyanın ve kristal mühendisliğinin yeni ve önemli bir katkısı olarak dikkat çekmektedir. Bu tür bağlar, hidrojen bağlarıyla karşılaştırılabilecek kadar güçlü ve yönlüdür, bu özellikleri sayesinde geniş bir ilgi görmektedirler. Tipik bir halojen bağı R-X $\cdots$ Y olarak gösterilebilir; burada X iyot, brom, flor veya klor gibi bir halojen bağı donörünü; Y, en az bir nükleofilik bölgeye sahip bir birim olabilen alıcıyı temsil eder (Şekil 1.7) (Gamaethige, 2018).

Halojen atomları, elektrostatik potansiyelin anizotropik dağılımı nedeniyle halojen bağı donörü veya alıcısı olarak işlev görebilirler (Şekil 1.10a) Elektropozitif bölgeye "sigma deliği" (σ -deliği) denir ve bu bölgenin yoğunluğu flor atomundan iyot atomuna doğru artış göstermektedir (Şekil 1.8b) (Gamaethige, 2018).

XB etkileşimleri üç ana tipe ayrılabilir:

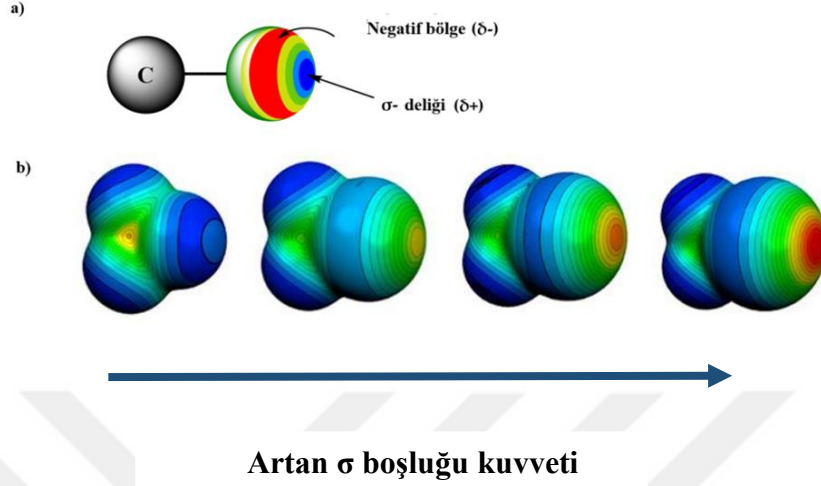
- **σ deliği:** Bir halojen atomunun (genellikle klor, brom veya iyot) elektrofilik σ deliği ile elektronegatif bir atom (örneğin N veya O) arasında geleneksel bir halojen bağı oluşumunu tanımlar. Elektrofilik σ deliği, halojen atomunun pozitif yüklü yüksek yoğunluklu bölgesidir (Gamaethige, 2018).
- **Halojen-halojen van der Waals Tip I HB:** Bu tür etkileşimler, iki halojen atomu arasındaki genel van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanır. Bu etkileşimler, tipik olarak düşük enerji ve daha zayıf bağlar oluşturur (Gamaethige, 2018).
- **Nükleofilik-elektrofilik Tip II HB:** Bu tip bağda, bir halojen atomunun nükleofilik bölgesi ile başka bir halojen atomunun elektrofilik bölgesi arasında etkileşim vardır. Bu durum, halojen atomlarının özellikle belirli geometrik konfigürasyonlarda birbirlerine yaklaşmasıyla oluşur (Gamaethige, 2018).

Şekil 1.9: Halojen Bağının Şematik Gösterimi



Kaynak: Cavallo vd., (2018: 2)

Şekil 1.10: (a) Halojen Üzerindeki Pozitif ve Negatif Potansiyelin Anizotropik Dağılımı (b) σ Deliğinin Kuvvetinin Halojen Atomu ile Değişimi



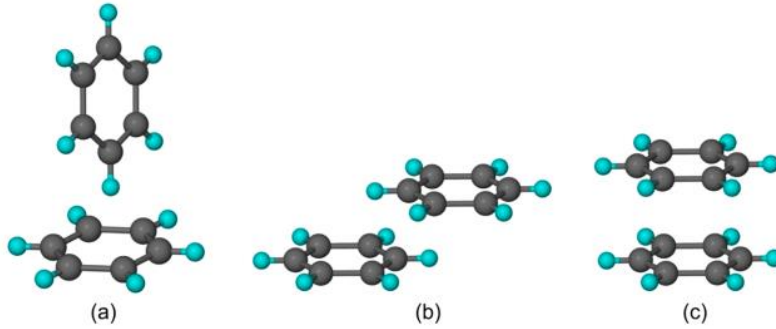
Kaynak: Gamaethige, (2018); Clark vd., (2006)

1.6.3. Ko-kristallenmede π - Bağları

Moleküller arasındaki çeşitli kovalent olmayan etkileşimler arasında, özellikle aromatik sistemlerde π - π etkileşimleri önemli bir rol oynamaktadır. Kristal mühendisliği alanının başlangıcından bu yana, π - π etkileşimi supramoleküler kimyanın odak noktasında olmuştur.

Geometrik açıdan, aromatik türler arasındaki π - π etkileşimleri genellikle kenardan yüze T şekli, paralel kayma ve yüz-yüze paralel istiflenme olmak üzere üç temel kategoriye ayrılır (Şekil 1.11). Küçük ve ikame edilmemiş aromatik bileşikler genellikle kenardan-yüze T-tipi geometri gösterirken, ikame edilmiş ve büyük çok-halkalı aromatik bileşikler genellikle paralel kayma geometrisini tercih eder Özellikle; yüz yüze π - π istifleme, en kolay kayma ve en fazla kayma oryantasyonları nedeniyle düşük hassasiyette tercih edilir. Düşük hassasiyetli veya duyarsız EM'lerin tasarlanmasında ilk olarak yüz yüze π - π istifleme dikkate alınır (Thakuria, 2018).

Şekil 1.11: Aromatik sistemlerde (a) Kenardan-yüze T-tipi, (b) Paralel kayma, (c) yüz yüze π - π etkileşimleri



Kaynak: Thakuria, (2018: B)

Karşılıklı π etkileşimlerinin gücü doğal olarak etkileşime giren π sistemlerinin, π eksikliği ve π açısından zengin karakterlerine bağlıdır. Güçlü etkileşimler genellikle 3,3 Å civarındadır, daha zayıf olanlar ise 3,6 Å ile 3,8 Å arasındadır. Bu uzaklıklar, π - π etkileşimlerinin doğrulandığı neredeyse maksimum temas mesafesini belirtir (Janiak, 2000: 3891).

1.7. ENERJİK MADDE KO-KRİSTALLERİ

Ko-kristalleşmenin, kristal yoğunluğu ve uyaranlara duyarlılık gibi özellikleri değiştirme potansiyeline sahip olduğuna dair güçlü kanıtlar mevcuttur. Enerjik malzemelerin organik tuzları ve ortak kristalleri genellikle enerjik olmayan ortak oluşturucular içermektedir. Ancak bazı durumlarda, diğer enerjik malzemelerle kristalleştirilme durumu da söz konusudur. Her iki ortak oluşturucu türü de çeşitli özelliklerin değişimine neden olabilmektedir. TNT, RDX, HMX ve CL-20 gibi yüksek enerjili malzemeler, enerjik olmayan moleküllerle birlikte kristalleştirilmiştir. Bu malzemelerin birçok geleneksel yüksek patlayıcı ile ortak bir özelliği, nitro fonksiyonel grubunun varlığıdır (Thallapally vd., 2003). Tablo 1.2’ de bazı kristallerin fiziksel ve enerjik özelliklerinin bileşenleriyle karşılaştırılması gösterilmiştir.

Bileşenleriyle karşılaştırıldığında uyaranlara karşı daha düşük hassasiyet gösteren ko-kristallerin varlığı gözlenmiştir. Örneğin; BTF:DNB, CL-20:TNT, CL-20:HMX ko-kristalleri. 1:1 oranındaki BTF:DNB ko-kristalinin darbeye karşı duyarlılığı, yüksek duyarlılığa sahip BTF ile düşük duyarlılığa sahip DNB arasında bir

değer aralığında yer almaktadır (Yang vd., 2014). CL-20/TNT ko-kristalinin, saf CL-20 ile karşılaştırıldığında darbelere karşı önemli ölçüde daha dayanıklı olduğu bildirilmiş ve bu bulgu, önemli bir dönüm noktası niteliğinde bir çalışma olarak kaydedilmiştir. Bu ko-kristal, EM'lerin güvenliğini artırırken enerji verimliliğini de iyileştiren bir başka önemli başarı olarak değerlendirilmiştir. 2012 yılında, uygulama potansiyeline sahip bir 2:1 CL-20/HMX enerjik ko-kristali sentezlenmiştir. Bu ko-kristalin, HMX ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir enerjiye ve neredeyse HMX ile eşit düzeyde bir darbe hassasiyetine sahip olduğu bildirilmiştir. Bu özellik, güvenliği korurken enerji performansında HMX'ten daha iyi bir sonuç sağlamaktadır. Dolayısıyla, bu çalışma da bir diğer önemli çalışmadır (Bennion ve Matzger, 2021: 1702).

Aşırı değişkenlik gösteren iki durum ortaya çıkmıştır. Bunlardan biri, darbe duyarlılığı bakımından iki saf bileşenden daha iyi performans gösteren ve halojen bağı (XB) içeren DADP/TITNB (Diasetondiperoksit/ 1,3,5-triiodo-2,4,6-trinitrobenzen) ko-kristalidir. Diğeri ise, her iki saf bileşenle karşılaştırıldığında daha yüksek enerjiye sahip olan ortorombik CL-20/H₂O₂ ko-kristalidir. Bu iki uç nokta, enerji güvenliği çelişkisini hafifletme ve kristal mühendisliği yoluyla istenen enerjik malzemelere ulaşma stratejilerine yönelik yeni bir yaklaşım geliştirilmesine olanak tanımıştır (Landenberger vd., 2015).

Tablo 1.2: Seçilen Kristallerin Fiziksel ve Enerjik Özelliklerinin Bileşenleriyle Karşılaştırılması

Bileşikler ^a	T _m ^b (°C)	T _d ^c (°C)	ρ^d (g/cm ³)	D ^e (km/s)	P ^f (GPa)	DH ^g (J)	Ref.
TNT:CL-20	136	205	1.84	-	-	/99	Bolton & Matzger, 2011
TNT:ATL	103.6	194.5	1.52	7.08	18.5	79.4	Şen, 2019
TNT:PYRN	167	292	1.49	5.29	9.48	70.8	Şen vd, 2024
NTO:TNTZ	157	178	1.66	7.45	23.5	11	Zhang, 2016
PA:4IANL	140	284	1.91	5.58	17	89.1	Şen, 2022
PA:VANT	121	231	1.51	5.63	10	31.6	Şen, vd, 2020
ϵ -CL-20	145	227	2.03	9.4	44.6	4	Zhang & Shreeve, 2014
TNT	80	283	1.65	6.88	19.5	15	Zhang, vd, 2015
PA	121	>300	1.81	7.83	27.2	22.4	Kurtay & Şen, 2022
NTO	273	-	1.9	8.44	33	Duyarsız	Zhang, vd, 2015
TNTZ	144	197	1.57	7.27	21.6	6	Zhang, vd, 2015
TNT:2-kloro-4-iyodoanilin	71.7	231.6	1.877	6.77	20.87	85.6	Bu çalışma
PA:2-kloro-4-iyodoanilin	132.1	134.5	1.985	7.28	24.87	78.2	Bu çalışma

^a: [Bileşiklerin kısaltmaları] TNT: 2,4,6-trinitrotoluen; ATL: 2,6-diaminotoluen; NTO: 3,5-nitrotriazolon PA: pikrik asit; 4IANL: 4-iyodoanilin, VANT: 9-vinilantrasen, ϵ -CL-20: 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaiso-wurtzitan. ^b: Erime Noktası, ^c:Ayrışma Sıcaklığı (başlangıç). ^d:Yoğunluk. ^e: Patlama Hızı. ^f: Patlama Basıncı. ^g: Darbe Hassasiyet

1.7.1. TNT ve Ko-kristalleri

TNT (Trinitrotoluen), 1863 yılında Alman kimyager Hepp tarafından sentezlenmiş ve patlayıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır. O zamandan beri askeri ve sivil alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Darbelere karşı duyarsız ama aynı zamanda nispeten mütevazı bir performansa sahip olmasına rağmen TNT, düşük üretim maliyetleri ve eriyik dökülebilme yeteneği nedeniyle tercih edilmiştir. TNT, güçlü hidrojen bağı donörleri veya alıcılara sahip olmasa da son derece polarize bir π -sistemine sahip olmasından dolayı donör-alıcı kimyasına son derece uygun bir yapıya sahiptir. Ancak, modern bilimsel araştırmalar TNT'nin çevresel ve sağlık açısından potansiyel risklerini ortaya çıkarmıştır (Şen, 2019; Landenberger, 2013).

TNT'nin çevresel etkileri oldukça ciddidir. Özellikle toksik ve biyoakümülyasyon potansiyeli yüksektir, yani uzun süre çevrede kalabilir ve canlı organizmalar üzerinde olumsuz etkiler yapabilir. Bu durum, toprak ve su kaynaklarının kirlenmesine, ekosistemlerde dengesizliklere ve biyolojik çeşitliliğin

azalmasına yol açabilir. Ayrıca, TNT'nin üretimi ve imhası da ciddi çevresel maliyetler gerektirir. Detoksifikasyon operasyonları zaman alıcı ve pahalı olabilir.

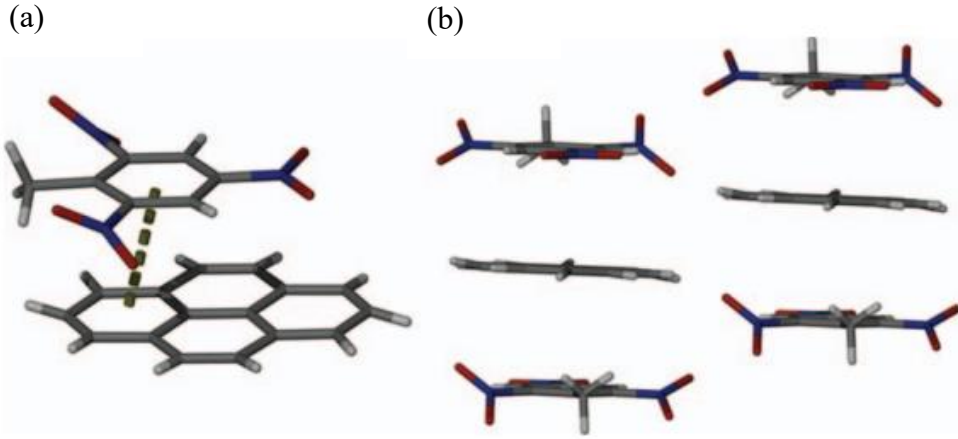
Enerjik malzemelerin özelliklerini geliştirmenin etkili bir yolu, TNT'yi daha duyarsız enerjik malzemeler veya enerjik olmayan maddelerle birlikte yeni bir kristal yapı oluşturmak üzere kristalleştirmektir. Son yıllarda, araştırmacılar enerjik materyallerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirmek için bu yaklaşımı başarıyla uygulamışlardır. Enerjetik malzemelerde daha yüksek enerji çıkışı genellikle düşük güvenlik riskiyle ilişkilidir. Bu nedenle; bu tez çalışmasında, TNT gibi malzemelerin hassasiyet sorunlarını önemli ölçüde azaltmak ve güvenlik profilini artırmak için ko-kristalizasyon yöntemi alternatif bir yaklaşım olarak uygulanacaktır.

Ko-kristalizasyonun uygulanması, enerjetik malzemelerin stabilitesini artırabilir ve istenmeyen patlama riskini azaltabilir. Böylece, TNT gibi geleneksel patlayıcıların güvenlikle ilgili endişeleri ciddi şekilde azaltabilir.

TNT ve konformerler arasındaki moleküler etkileşimler genellikle TNT'nin pozitif yüklü benzen halkası ile negatif yüklü konformer halkaları arasında π - π istiflenmesine dayanır. Bilimsel literatürdeki çalışmalar, bu tür ko-kristal oluşumlarının, malzemelerin stabilitesini artırarak ve patlama riskini azaltarak enerjetik malzemelerin güvenliğini artırabileceğini göstermektedir (Bennion ve Matzger, 2021).

1987 yılında rapor edilen ilk TNT/piren ko-kristalidir. TNT moleküllerinin piren ile π -istiflenme etkileşimleri aracılığıyla bir araya gelerek kristal yapı oluşturduğunu göstermiştir (Şekil 1.12). Bu ko-kristal, TNT'nin diğer aromatik sistemlerle arasında kovalent olmayan etkileşimlerin oluşabileceğini göstermiştir. Ayrıca; bu yapısal karakterizasyon, TNT gibi patlayıcıların fiziksel özelliklerini anlamak ve modifiye etmek için tasarım süreçlerine katkı sağlamaktadır. Ancak, TNT-piren 1:1 kompleksinin enerjik özellikleri hakkında herhangi bir yorumda bulunmamışlardır (Barnes ve Golnazarians, 1987).

Şekil 1.12: TNT:piren Ko-kristalinin Yapısı, (a) Her İki Molekül Arasındaki Kesikli Çizgi ile π -İstiflenmesini (b) Katmanlı İstiflenmeyi Göstermektedir



Kaynak: Kennedy ve Pulham, (2018)

2023 yılında, TNT:piren ko-kristalinin temel olarak moleküller arası güçlü π - π istifleme etkileşimleri ve zayıf hidrojen bağı ($C-H \cdots O$) etkileşimleri tarafından oluştuğunu ve ayrıca bu kovalent olmayan etkileşimleri incelemek için Hirshfield analizlerini, NCI (kovalent olmayan etkileşim hesaplamaları) ve ESP (elektrostatik potansiyel haritası) analizlerini kullanıldı. Bu analizler sonucunda, ko-kristal yapısı ve hassasiyet arasındaki bağlantı bulundu. Ayrıca, TNT:piren enerjik ko-kristalinin, orta düzeyde bir oluşum ısısı değeri, 197 °C ile yüksek erime noktası, yüksek ayrışma sıcaklığı, orta düzeyde patlama performansı sergilediğini ($Dv=5.29 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=8.48 \text{ GPa}$) ve dış uyaranlara karşı düşük hassasiyeti nedeniyle duyarsız bir patlayıcı olma potansiyelini ortaya çıkardığını gösterdi (Şen vd., 2023).

2010 yılında Landenberger ve Matzger; naftalin, antrasen, 4-aminobenzoik asit ve tetratiafulvalen dahil olmak üzere enerjik olmayan konformerlere sahip 17 yeni TNT ko-kristali rapor edildi. Bu malzemelerin oluşumu büyük ölçüde TNT'nin elektron açısından fakir halkası ile enerjik olmayan malzemelerin elektron açısından zengin halkaları arasındaki verici-alıcı π - π etkileşimlerine dayanıyordu. Bu da yapıların stabilizasyonunda π - π etkileşimlerinin önemini vurgulamaktadır. Sonuç olarak, TNT'nin kendisinde bulunan kenardan yüze etkileşimlerin aksine, tüm yaygın kristallerde yüz yüze π -istiflenme gözlemlenmiştir (Landenberger ve Matzger, 2010).

Ayrıca, 1,2-fenilendiamin ve 4-aminobenzoik asit gibi aminler içeren TNT ko-kristalleri üzerinde yapılan çalışmalar, amin-nitro etkileşimlerinin önemini

vurgulamaktadır. TNT'nin bu aminlerle birlikte kristalleştirilmesi, ko-kristalin yoğunluğunda önemli değişikliklere yol açmaktadır. Enerjik bir malzemenin yoğunluğu, patlama hızı ve patlama basıncını doğrudan etkileyerek büyük önem taşır. Daha yüksek yoğunluktaki malzemeler, genellikle daha yüksek patlama hızları ve basınçları sağlarlar, dolayısıyla daha güçlü patlayıcı özellik gösterirler.

Ayrıca, enerjik malzemelerin birçok uygulaması hacimle sınırlı olduğundan, daha yüksek yoğunluklu malzemelerin kullanılması avantajlıdır. TNT ko-kristallerinin çoğunun, saf bileşenleri arasında bir yoğunluğa sahip olduğu bulunmuştur. Tezimde yer alan ko-kristalin (TNT:2-kloro-4-iyodoanilin) 1.877 g/cm^3 olduğu bulunmuş ve bu değerinde saf bileşenlerinin arasında bir yoğunluğa sahip olduğu saptanmıştır. Ancak bu durum her zaman geçerli değildir. Örneğin, TNT ve tetratiafulvalen ko-kristalinin, her iki bileşeninden daha yüksek bir yoğunluğa sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu durum, tetratiafulvalenin farklı formlarıyla TNT'nin ortorombik formunun etkileşimlerine dayanmaktadır (Kennedy ve Pulham, 2018: 236-237).

TNT ko-kristallerinin çoğu, TNT'nin saf halinden daha düşük yoğunluklar sergilese de birçok ko-kristalde TNT'nin paketleme katsayısının belirgin şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, moleküller arasında güçlü ve tamamlayıcı ilişkilerin varlığına işaret etmektedir.

Enerjik-enerjik ko-kristalin ilk örneği, 2011 yılında Bolton ve Matzger tarafından rapor edilmiştir. Bu ko-kristal, TNT ve CL-20'nin 1:1 oranında yer aldığı bir yapıya sahiptir. Ko-kristal öncelikle TNT'nin elektronca fakir halka sistemi ile CL-20'nin nitro grupları arasındaki nitro- π etkileşimleri yoluyla oluşur; ayrıca daha zayıf C-H...nitro etkileşimleri de katkı sağlar (Bolton, Matzger; 2021). CL-20/TNT, saf CL-20'ye kıyasla önemli ölçüde darbelere karşı daha dayanıklıdır. Bolton ve Matzger, ko-kristalin yoğunluğunun iki saf bileşeninin ortasında bir değerde olmasından dolayı ($1,84 \text{ g/cm}^3$) kayda değer bir patlayıcı performans gösterdiğini açıklamıştır. Ko-kristal, TNT'nin düşük hassasiyetini CL-20'nin yoğunluğu ve gücü ile birleştirerek yüksek patlayıcı güce ve mükemmel duyarsızlığa sahip homojen bir enerjik malzeme sunar (Bolton ve Matzger, 2011).

Dikkate değer bir örnek olarak, 1-nitronaftalin ile oluşturulan 1:1 oranındaki ko-kristaldir. Ko-kristalin darbe duyarlılığının ve termal stabilitesinin, saf TNT'ye

kıyasla belirgin şekilde arttığını ve ko-kristalin TNT'ye göre daha düşük bir erime noktasına sahip olduğunu göstermişlerdir (Hong vd., 2015).

TNT ve 1,3,5-trinitrobenzen (TNB) ile oluşturulan 1:1 ko-kristal bir diğer örnektir. Bu ko-kristalde, TNT'nin nitro grupları ile TNB'nin benzen halkası arasında C-H...O hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri gibi çeşitli kovalent olmayan etkileşimler bulunmaktadır. Gao vd. ko-kristalin hem TNT hem de TNB'ye kıyasla daha düşük bir duyarlılığa sahip olduğunu bulmuştur (Guo vd., 2013).

1.7.2. Pikrik Asit ve Ko-kristalleri/Tuzları

Pikrik asit ilk olarak 1742 yılında Glauber tarafından sentezlenmiş olup 1830 yılında patlayıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Pikrik asit güçlü bir asittir ve aynı zamanda toksiktir. Pikrik asit, patlama gücü ve patlama hızı açısından TNT'den biraz daha üstündür (Akhavan, 2004).

Pikrik asit, tarih boyunca el bombaları ve mayın dolgularında yaygın olarak kullanılmıştır ve bu tür uygulamalarda darbeye duyarlı metal tuzları (pikratlar) oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle, yüksek patlayıcı formülasyonlarda yaygın olarak kullanılmaz (Şen, 2022). Pikrik asidin erimesi için yüksek sıcaklıklar gerektiğinden, mayınların ve el bombalarının doldurulması potansiyel olarak tehlikeli bir süreçtir (Akhavan, 2004).

Pikrat iyonu (-OH) hızlı bir deprotonasyona uğrayarak enerjik tuzlar için çok yönlü bir anyon haline gelir. Pikrat anyonundaki -NO₂ grupları, güçlü bir H bağlama ağı oluşturarak performansı artırır ve yerleşik bir oksijen kaynağı olarak görev yapar. Fenoksit anyonu, rezonans stabilizasyonu ve üç elektron çeken nitro grubunun varlığı nedeniyle güçlü bir asittir (pKa:0.38). Bu özellikleri, fenoksit anyonunu nötr bir taşıyıcı donör molekülü için etkili bir π alıcı yapar (Şen, 2022). Pikrik asit gibi aşırı asidik bileşikler genellikle kimyasal kararsızlık ve higroskopisite gösterirler, bu da taşıma, işleme ve depolama süreçlerinde önemli zorluklar doğurabilir.

2015 yılında, 1-nitronaftalinin TNT, pikrik asit ve MHN ile 1:1 mol oranında çözücü buharlaştırma yöntemiyle o-kristaller oluşturabildiği bulunmuştur. 1-nitronaftalin ko-kristallerinin hassasiyetinin ve termal stabilitesinin; saf TNT, pikrik asit ve MHN ile karşılaştırıldığında büyük ölçüde geliştirildiği gözlenmiştir. Düşük erime noktası, duyarsızlık ve üstün patlayıcı özellikler, 1-nitronaftalin ko-kristallerinin

eriyik döküm patlayıcıları olarak potansiyel kullanımını desteklediğini öne sürmüşlerdir (Hong vd., 2015).

2022 yılında yapılan bir çalışmada geleneksel EM tuzlarıyla halojen bağının ilk örneği gösterilmiş olup $\text{NO}_2 \cdots \text{X}$ etkileşimi, yeni enerjik tuzların ileri düzeyde geliştirilmesi için uygulanabilir durumda olduğu kanıtlanmıştır (Şen, 2022). Bu çalışmada, 3-kloroanilin, 4-kloroanilin, 3-bromoanilin ve 4-iyodoanilin enerjik olmayan konformerleriyle Pikrik asitin 1:1 molar oranından oluşan dört yeni enerjik tuzu sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Tuzların darbe hassasiyetinin pikrik aside kıyasla daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum, tuz oluşumunun hedeflenen maddenin nihai enerji davranışını olumsuz etkilemeden, depolama, taşıma ve işleme süreçleri için kritik öneme sahip özelliklerin ayarlanmasına olanak tanıdığını göstermektedir (Şen, 2022).

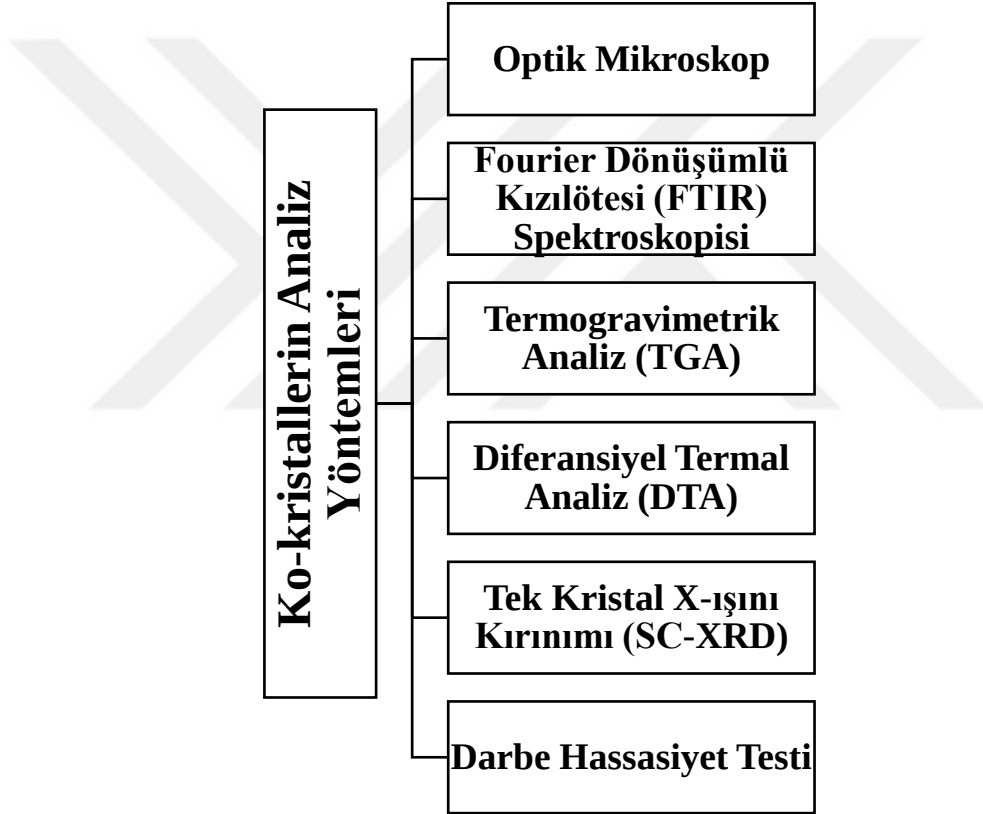
İKİNCİ BÖLÜM

ANALİZ YÖNTEMLERİ

2.1. YENİ ENERJİK MADDELERİN ANALİZİ İÇİN KULLANILAN YÖNTEMLER

Şekil 2.1’de ko-kristallerin karakterizasyonu için kullanılan yöntemler gösterilmektedir.

Şekil 2.1: Yeni Enerjik Maddelerin Analiz Yöntemleri



2.1.1. Optik Mikroskop (OM)

Optik mikroskop; küçük nesneleri görmemizi sağlayan, merceklerden oluşan bir optik sistemdir. Bu sistem, görünür ışığı kullanarak nesneleri büyütür ve detaylı incelememizi sağlar. Modern optik mikroskopi teknikleri, gelişmiş görüntüleme sistemleriyle birlikte gelir ve tüm biyolojik araştırmalarda, endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır.

Optik mikroskopi teknikleri, tarama elektron mikroskopisi gibi ileri seviye tekniklerle birleştirilerek, geniş bir büyütme aralığında (400-1000 katı arasında) detaylı görüntüler elde edilmesini sağlar. Elde edilen veriler, görüntü işleme ve nicelik belirleme yöntemleriyle analiz edilerek yorumlanır (Zhou vd., 2006).

2.1.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

Spektroskopisi, madde ile ışık arasındaki etkileşimin incelenmesine dayanmaktadır. FTIR, ışığın infrared yoğunluğuna karşılık gelen dalga sayısını matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ölçen bir titreşim spektroskopisidir. Bu teknik, bir bileşiğin fonksiyonel gruplarını ve moleküler yapısını belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir analiz tekniğidir (Skoog vd., 2018).

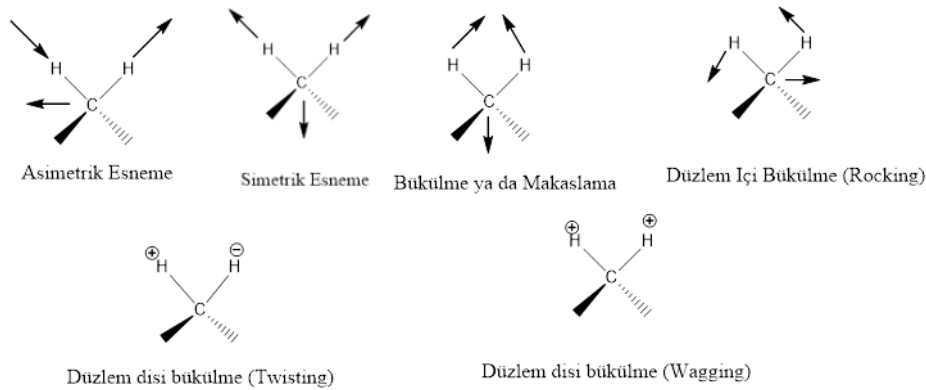
FTIR spektrumundaki karakteristik pikler, maddenin infrared bölgesindeki absorpsiyon özelliklerini yansıtan frekanslardır. Bu pikler, molekül içindeki farklı fonksiyonel grupların ve moleküler iskeletin varlığını veya yokluğunu gösterir. Her bir fonksiyonel grup, belirli dalga sayılarında (cm^{-1}) absorpsiyon gösterir ve bu özellikler molekülün kimyasal bileşimini ve yapısını belirlemek için kullanılır (Bunaciu vd., 2010).

Malzemelerin moleküler yapısını anlamak için kullanılan hızlı ve tahribatsız bir analitik yöntem olması nedeniyle avantajlıdır. Bu teknik, akademik laboratuvarlardan ilaç, kimya ve polimer endüstrilerine kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir (Skoog vd., 2018).

FTIR'ın diğer spektroskopik tekniklerden önemli bir farkı, tüm bileşiklerin kızılötesi bölgede absorpsiyon göstermesidir. Bu özellik, hem niteliksel (fonksiyonel grupların tespiti) hem de niceliksel (bileşiklerin miktarının belirlenmesi) analizler yapılabilmesini sağlar.

IR spektrumunda moleküllerin absorpsiyon özellikleri, moleküllerin titreşim modlarına bağlıdır. Bir molekülün IR spektrumunda gözlemlenebilmesi için titreşim sırasında dipol momentinde bir değişiklik olması gereklidir. Bu kurala göre, IR spektrumunda gözlemlenen bantlar, molekülün belirli titreşim modlarına (titreşim frekanslarına) karşılık gelir. Moleküllerin IR spektrumunda genellikle iki temel titreşim modu bulunur: bağ uzunluğunun değişmesine (esneme) ve bağ açısının değişmesine (bükülme) bağlı olanlar (Şekil 2.2). Bağ esneme titreşimleri, bağın uzunluğunun değişmesiyle gerçekleşir ve bu titreşimler, bağ bükme titreşimlerine göre daha yüksek enerjiye (ve dolayısıyla daha yüksek frekanslara) sahiptir. Bir moleküldeki esneme ve bükülme titreşimleri, molekülün kimyasal yapısına ve atomlar arasındaki bağların doğasına özgüdür. Her molekülün kendine özgü bir IR spektrumu vardır ve bu spektrum, molekülün içerdiği titreşim modlarının bir kombinasyonunu yansıtır (Skoog vd., 2018).

Şekil 2.2: IR Spektrumundaki Titreşim Modları

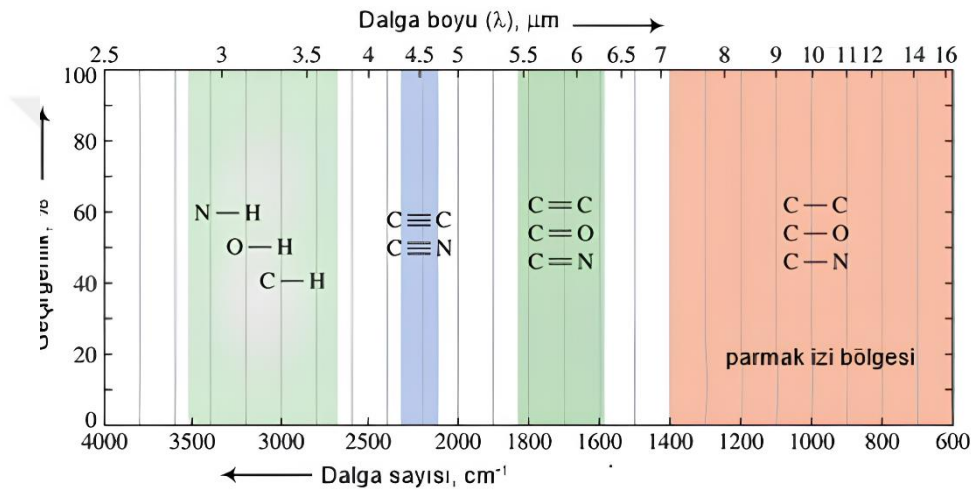


Kaynak: Skoog vd., (2018:392)

Kızılötesi (IR) bantlar, spektrumdaki yoğunluklarına göre genellikle güçlü (s), orta (m) veya zayıf (w) olarak sınıflandırılır. Bu sınıflandırma, bantların y eksenindeki göreceli yoğunluklarına dayanmaktadır. Güçlü bir bant genellikle y ekseninin büyük bir kısmını kapsar. Orta şiddetteki bir bant, genellikle y ekseninin yaklaşık yarısına denk düşer. Zayıf bir bant ise genellikle y ekseninin yaklaşık üçte birine veya daha azına karşılık gelir (Şekil 2.2).

IR spektrumunu yorumlamak için kullanılan bilgilerin çoğu fonksiyonel grup bölgesinden elde edilir. Kovalent bağlar için tipik IR absorpsiyon aralığı 600- 4000 cm^{-1} 'dir. Fakat, IR spektrumunun karşılaştırılması ve analizinde, moleküllerin tanımlanması için genellikle "parmak izi bölgesi" kullanılır. Bu bölge, 600-1400 cm^{-1} arasındaki frekans aralığını ifade eder. Bu bölge, moleküllerin kimyasal bağ yapısına ve yapısal özelliklerine dair kritik bilgiler içerir. Bu alan birçok bandın sıklıkla birbiriyle örtüştüğü karmaşık bir alandır (Hunt, ty.).

Şekil 2.3: IR Spektrumundaki Fonksiyonel Grup Bölgesi



Kaynak: Beşergil, (t.y.)

2.1.3. Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA)

Termogravimetri, maddelerin ısıtılırken tartılması bilimi ve sanatı olarak kabul edilmektedir. Termogravimetrik analiz (TGA) veya termogravimetri (TG) numunenin kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken bir numunenin kütlesinin sıcaklığın ve/veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. Zamanın bir fonksiyonu olarak kütle veya kütle yüzdesinin grafiğine termogram veya termal ayrışma eğrisi denir. (Prime vd., 2009: 241).

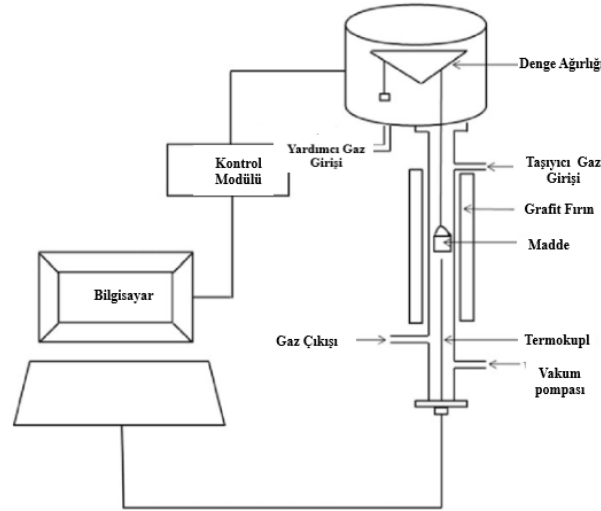
Termogravimetrik analiz, kütle değişiminin niceliksel bir ölçümünü sağlar ancak kaybedilen malzemenin doğasını göstermez. Belirli bir sıcaklığa ısıtılan bir numunenin kaybettiği ağırlık, inorganik veya analitik kimyagerin bir bileşiğin bileşimini belirlemesine ve bu bileşiğin ayrışma reaksiyonlarını izlemesine yardımcı olur. Ayrıca, analitik kimyagerin bilinmeyen bir bileşimin kristal yapısını

tanımlamasına veya belirli bir bileşiğin bir karışımdaki yüzdesini belirlemesine olanak sağlar (Robinson vd., 2005: 1004).

Modern TGA ekipmanı, numune ağırlığını sürekli olarak ölçmek için genellikle bir mikro terazi olmak üzere hassas bir teraziye, numune tutucuyu çevreleyen bir fırına ve inert veya reaktif atmosferler sağlamak için bir temizleme gazı sistemine sahiptir (Skoog vd., 2018).

TGA, analitik kütle değişimini sıcaklıkla izleyerek sağladığı bilgilerle, ayrışma ve oksidasyon gibi kimyasal reaksiyonların yanı sıra buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemleri de kapsayan niceliksel veriler sağlar (Skoog vd., 2018).

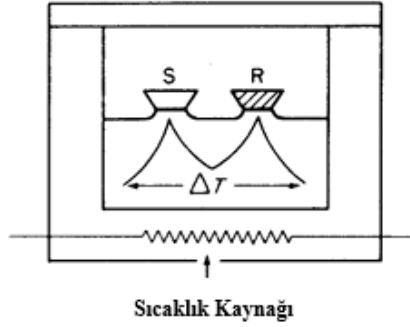
Şekil 2.4: TGA Cihazının Şematik Gösterimi



Kaynak: Yang vd., (2012)

Diferansiyel termal analiz (DTA), madde ve referans malzeme kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken, bir madde ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir (Şekil 2.5). Genel olarak DTA'daki numune ve referans odası, nitrojen gibi bir inert gazın veya oksijen gibi reaktif bir gazın dolaşımına izin verecek şekilde tasarlanmıştır. Bazı sistemler yüksek ve düşük basınçlarda çalışma özelliğine de sahiptir (Skoog vd., 2018).

Şekil 2.5: DTA'nın Şematik Gösterimi



Kaynak: Skoog vd., (2018)

2.1.4. Tek Kristal X-ışını Kırınımı (SC-XRD)

Tek Kristal X-ışını kırınımı, kristal yapının belirlenmesinde en güçlü ve yaygın olarak kullanılan tekniktir. X-ışını kırınımı, kristal yapıların ve atomik mesafelerin incelenmesi için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemin prensibi, monokromatik X-ışınlarının kristal bir numune tarafından kırınımına ve bu kırınımın açı veya enerji çözümlemeli tespitine dayanmaktadır. Bu sayede kristal yapıdaki atomik düzenlemelerin ayrıntılı analizi mümkün olmaktadır (Teipel, 2006).

Gelen ışınların numuneyle etkileşimi, koşullar Bragg yasasını karşıladığında yapıcı girişim (ve kırınımlı ışın) üretir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

n = tam sayı,

d = kırınımı oluşturan düzlemler arası aralık,

λ = X ışınlarının dalga boyudur,

θ = kırınım açısıdır

Bu yasa, elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu, kristal bir numunedeki kırınım açısı ve kafes aralığı ile ilişkilendirir. Numune, 2θ açı aralığı boyunca tarandığında, toz halindeki malzemenin rastgele yönelimi nedeniyle kafesin tüm olası kırınım yönlerine ulaşılması sağlanır. Her bileşik, kendine özgü bir d aralığına sahip olduğundan, kırınım tepe noktalarının d aralıklarına dönüştürülmesi, bileşiğin

tanımlanmasına olanak tanır. Bu işlem genellikle, elde edilen d aralıklarının standart referans modelleriyle karşılaştırılması yoluyla gerçekleştirilir (Clegg, 2015).

X-ışını difraktometreleri, bir X-ışını tüpü, bir numune tutucu ve bir X-ışını detektörü olmak üzere üç temel unsurdan oluşur. X-ışınları, katot ışın tüpünde elektron üretmek amacıyla bir filamentin ısıtılması, ardından bir voltaj uygulanarak elektronların bir hedefe doğru hızlandırılması ve hedef materyalin elektronlarla bombardıman edilmesi yoluyla üretilir. Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuğundaki elektronları yerinden çıkaracak yeterli enerjiye sahip olduklarında, karakteristik X-ışını spektrumları meydana gelir (Clegg, 2015).

Bu spektrumlar, numunenin atomik yapısı hakkında bilgi sağlayarak, X-ışını kırınımı tekniklerinin uygulandığı pek çok alanda önemli bir rol oynamaktadır. Bu yöntem, malzeme bilimi, kimya ve fizik gibi disiplinlerde, kristal yapılar ve bileşenlerin analizi için vazgeçilmez bir araçtır.

2.1.5. Darbe Hassasiyet Testi

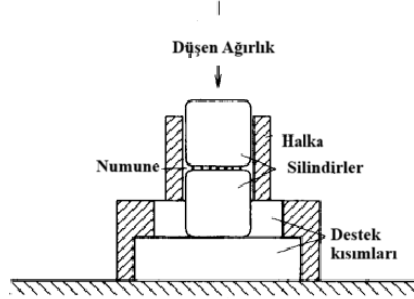
Enerjik malzemelerin uyarılara duyarlılığı, bu malzemelerin güvenli bir şekilde taşınması, depolanması ve kullanılması açısından kritik bir özellik olarak değerlendirilmektedir. Bu duyarlılık, malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleriyle doğrudan ilişkilidir ve kazara meydana gelebilecek patlamaların önlenmesi için de büyük önem taşımaktadır (Şen, 2018). Düşen çekiç yöntemi, daha iyi tekrarlanabilir veriler elde etmek amacıyla Alman Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) tarafından değiştirildi.

Darbe hassasiyeti, genellikle Düşen Çekiç Testi ile belirlenmektedir. Darbe hassasiyeti, yani düşme enerjisi (h_{50}), 50% oranında patlama meydana getirebilmek için belirli bir kütlenin numune üzerine düşürülmesi gereken yükseklik ile tanımlanır (Meyer vd., 2007).

Bu test, bir çekicinin belirli bir yükseklikten malzeme üzerine düşürülmesiyle gerçekleştirilir. Çekiç, malzemenin darbe enerjisini temsil eder ve malzemenin bu tür bir darbe karşısında nasıl tepki verdiğini ölçmeyi amaçlar. Test edilen patlayıcı numune, iki düz ve paralel sertleştirilmiş çelik yüzey arasına yerleştirilir ve farklı boyutlardaki ağırlıkların düşme etkisine maruz bırakılır. Patlayıcının ateşlenmesini sağlayan düşme yüksekliği darbe hassasiyetinin ölçüsüdür (Meyer vd., 2007). Birincil

patlayıcıların darbe duyarlılığı testi için kütlesi 1; ikincil ve düşük hassasiyete sahip patlayıcılar için 2, 5 veya 10 kg olan düşme ağırlıkları kullanılır (Agrawal, 2010).

Şekil 2.6: Düşen Çekiç Testinin Şematik Gösterimi



Kaynak: Agrawal, 2010

2.2. MATERYAL VE YÖNTEM

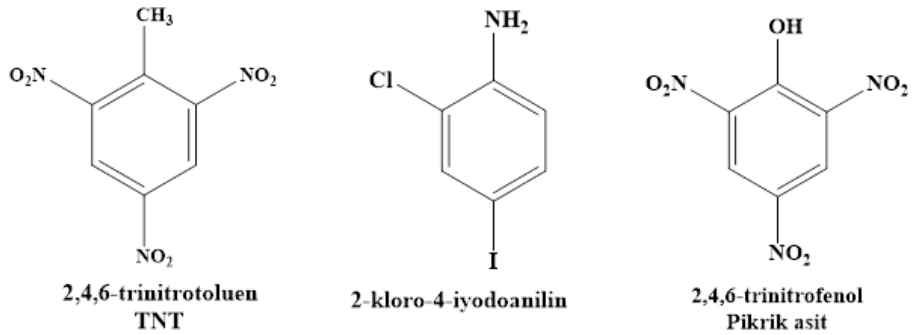
2.2.1. Materyal

Tez kapsamında, enerjik maddelerin sentezlenmesi, ko-kristal ve tuzlarının hazırlanması sırasında kullanılan kimyasal maddeler, saflık dereceleri ve satın alındıkları firma Tablo 2.1’de gösterilmiştir. Ko-kristal ve tuzların elde edilmesinde kullanılan EM’ler ve konformer Şekil 2.7’de gösterilmektedir.

Tablo 2.1: Yeni Enerjik Maddelerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar

Kimyasal Maddeler	Saflık Derecesi	Satın Alındığı Firma
Toluen	99.8%	Sigma Aldrich
Sülfürik asit	70%	Sigma Aldrich
Nitrik asit	70%	Sigma Aldrich
Pikrik asit	$\geq 98\%$ (su ile nemlendirilmiş)	Sigma Aldrich
2-kloro-4-iyodoanilin	97%	Sigma Aldrich
Etanol	99 %	Sigma Aldrich

Şekil 2.7: Yeni Enerjik Maddelerin Hazırlanmasında Kullanılan Bileşiklerin Molekül Yapıları

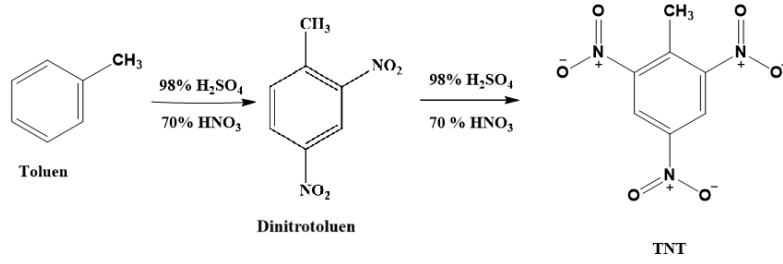


2.2.2. Numune Hazırlama Yöntemi

2.2.2.1. TNT'nin Sentezlenmesi

TNT, toluenin karışık nitrik ve sülfürik asitlerle gerçekleştirilen çok aşamalı nitrasyon işlemi ile sentezlenir. Bu süreçte, toluen öncelikle mononitrotoluen (MNT) nitrasyona tabi tutulur. Ardından, elde edilen mononitrotoluen, dinitrotoluen (DNT) üretmek için nitrasyon işlemi uygulanır. Son olarak, dinitrotoluen, ham trinitrotoluen (TNT) elde etmek amacıyla nitrasyona tabi tutulur. Bu aşamalı nitrasyon süreci, istenen patlayıcı özelliklere sahip TNT üretimi için kritik öneme sahiptir (Akhavan, 2004). 38,20 gram 70%'lik nitrik asit bir beherin içine koyulur ve üzerine yavaş yavaş 84,04 gram 98%'lik sülfürik asit eklenir. Daha sonra beher soğuk su banyosuna içinde 10 ila 15 °C'ye kadar soğutulur. Asit karışımı yaklaşık istenilen sıcaklığa ulaştığında, karışımın yaklaşık 19,10 mililitresi temiz, ayrı bir behere dökülür ve ardından soğuk su banyosu ile tekrar aynı işlem uygulanır. Asit karışımının 19,10 mililitrelik kısmının sıcaklığı 10 ila 15 °C'ye ulaştığında, sıcaklık korunarak asit karışımına 4 saatlik bir süre boyunca yavaş yavaş karıştırılarak 9,20 gram toluen eklenir. Toluenin eklenmesinden sonra, reaksiyon sıcaklığını 10 ila 15 °C'de tutarak reaksiyon karışımını 2 saat daha karıştırmaya devam edilir. Daha sonra işlemin başında elde edilen geri kalan asit karışımı reaksiyon karışımına eklenir ve ekleme sonrasında reaksiyon karışımının sıcaklığını 70 °C'ye yükseltilir ve reaksiyon karışımını 2 saat boyunca karıştırılarak bu sıcaklığı korunur. 2 saat sonra sıcaklığı 80 °C'ye yükseltilir ve reaksiyon karışımı 2 saat boyunca 80 °C'de ısıtılır. Daha sonra reaksiyon karışımının oda sıcaklığına soğumasını beklenir. Reaksiyon karışımının tamamı 50 mililitre soğuk suya eklenir ve çöken TNT ürünü süzülür. Bu aşamadan sonra, TNT çökeltisi 200 mililitre suyla yıkanır ve ardından TNT çökeltisi vakumla veya havayla kurutulur. Daha sonra bir behere 16 gram 70% sülfürik asit koyulur ve ardından kuru TNT ürünü eklenir. Daha sonra karışım bir bulamaç oluşturacak şekilde karıştırılır. Bulamaç oda sıcaklığında 2 saat karıştırmaya devam edilir ve ardından TNT ürününü filtreden geçirilir, 150 mililitre 5% sodyum bikarbonat çözeltisi ve ardından 200 mililitre soğuk su ile yıkanır. En son vakum ya da havayla kurutulur (Ledgard, 2014:185).

Şekil 2.8: TNT' nin Sentez Mekanizması



Kaynak: Ledgard, (2014:185)

Tez çalışmasında Şekil 2.9 şematik olarak gösterilen çözücü buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır.

Şekil 2.9: Çözücü Buharlaştırma Yöntemi Şeması

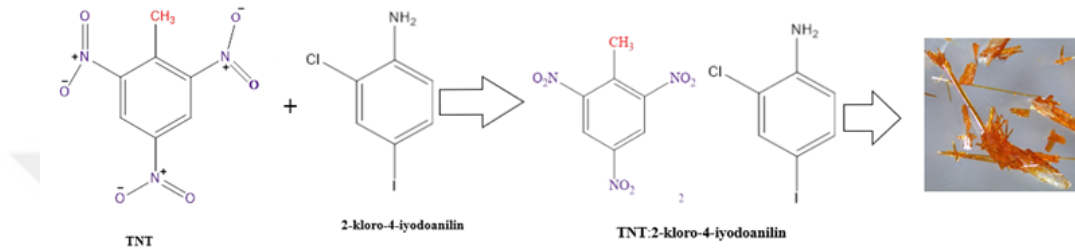


Kaynak: Biscaia vd., (2021)

2.2.2.2. TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin Hazırlanması

1:1 molar oranında TNT (103 mg) ve 2-kloro-4-iyodoanilin (112 mg) yaklaşık 10 mL etanol çözücüsünde karıştırılarak çözündürülmüştür. Madde oda sıcaklığında birkaç gün bekletilerek çözücü buharlaştırılmıştır. Ko-kristallenme sonucunda Şekil 2.10'da görüldüğü üzere koyu turuncu iğne uçlu blok şeklinde ko-kristaller elde edilmiştir.

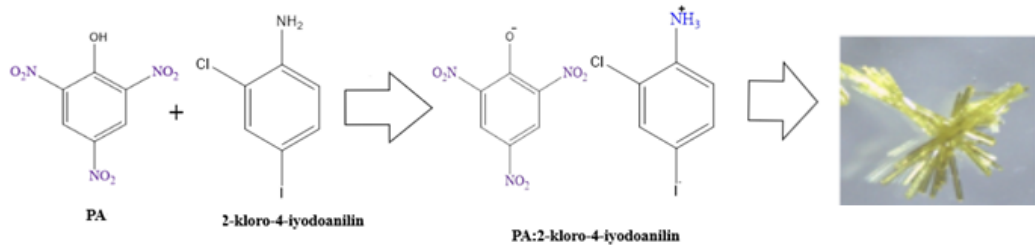
Şekil 2.10: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin Hazırlanması



2.2.2.3. PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Hazırlanması

1:1 molar oranında Pikrik asit (102 mg) ve 2-kloro-4-iyodoanilin (110.8 mg) yaklaşık 5-10 mL etanol çözücüsünde 50°C'de maksimum 1 saat karıştırılarak çözündürülmüştür. Çözücü oda sıcaklığında birkaç gün bekletilerek buharlaştırılmıştır. Ko-kristallenme sonucunda Şekil 2.11' de görüldüğü üzere sarı iğne şeklinde kristaller elde edilmiştir.

Şekil 2.11: Pikrik Asit:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Hazırlanması



2.2.3. Analizlerde Kullanılan Yöntemler

Sentezlenen maddelerin analizlerinde; Optik mikroskop, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA), Tek Kristalli X-Işını Kırınımı (SC-XRD), BAM düşme çekiç cihazı ve hesaplamalı yöntemler kullanılmıştır.

2.2.3.1. Optik Mikroskop

Pikrik asit, TNT, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ve Pikrik asit:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristallerinin optik mikroskop görüntüleri Şekil 2.12'deki SK2005A polarizasyon mikroskobu ile alınmıştır.

Şekil 2.12: Optik Mikroskop Cihazı



Kaynak: Skoog, 2018

2.2.3.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizleri yapılırken, sentezlenen yeni enerjik maddelerin fonksiyonel özelliklerinin ve yapısal bilgilerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapılan analizde Şekil 2.13'deki Shimadzu-Infinity model 3 yansımalı ATR başlıklı FTIR spektrometresi kullanılmıştır.

Şekil 2.13: ATR-FTIR Cihazı



Kaynak: Shimadzu, (2018)

2.2.3.3. Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

TG-DTA analizleri, sentezlenen maddelerin kontrollü atmosfer ve belirli sıcaklık aralığında kütle kaybının ölçülerek maddeleri karakterize etmek; ayrıca patlama reaksiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini saptamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmada Shimadzu DTG-60H (Şekil 2.14) kullanılarak; Al panlarda 2,50-4,50 mg arasında numuneler ile N₂ atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızlarında, 100 mL/dk gaz akış hızı ile oda sıcaklığından 450 °C'ye çıkılarak termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar cihazın software programı olan TA-60WS Version 2.01 ile değerlendirilmiştir.

Şekil 2.14: TGA/DTA Cihazı



2.2.3.4. Tek Kristal X-Işını Kırınımı (SC-XRD)

Ko-kristalin tek kristal X ışını kırınım verileri, Oxford Cryo sistemiyle donatılmış Agilent Technologies Süper Nova difraktometresi kullanılarak toplanmıştır. Veri toplama işlemi, kristalin 173.15 K sıcaklıkta tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yapı, Olex2 yazılımı (Sheldrick, 2015:3) aracılığıyla Intrinsic Phasing Solution (içsel aşamalı çözüm) yöntemiyle ShelXT (Sheldrick, 2015:3) programı kullanılarak çözüldü. Model, ShelXL'in 2017/1 sürümü ile en küçük kareler minimizasyonu yöntemiyle optimize edildi.

2.2.3.5. Darbe Hassasiyet Testi

Darbe hassasiyeti, BAM düşme çekici cihazı (BFH-12) kullanılarak ölçüldü. Darbe testi, Cambridge'deki Cavendish Laboratuvarı'nda, 40 mm³'lük bir numunenin iki koaksiyel çelik silindirden oluşan bir örs cihazına yerleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Örs cihazları, testin ardından numuneyle birlikte atılmıştır. Yükseklikleri 10 cm ile 100 cm arasında değişen bir numune üzerine 10 kg'lık bir yük düşürülmüştür. Her iki numune için sınırlayıcı darbe enerjisi elde etmek amacıyla "altıda bir" test prosedürü uygulanmıştır. Test süreci, baştan sona Bruceton yöntemine dayanan 30 deneme ile gerçekleştirilmiştir (Kosanke vd., 2012).

2.2.3.6. Teorik Hesaplamalar

Bu çalışmada, tüm ab initio hesaplamaları Gaussian 09 (Revision-D.01) yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar GaussView 5.0.9 ile görselleştirilmiştir. Oluşum enerjileri ve bileşiklerin patlama parametreleri, atomize enerji yöntemi ile entalpiler (H) hesaplanarak belirlenmiştir. Girdi dosyası olarak X-ışını verileri kullanılmıştır. Hesaplamalarda, Gaussian programına dahil olan CBS-4M temel seti kullanılmıştır. Yapı optimizasyonları, DFT-B3LYP metodu ve 6-31G(d,p) temel seti ile gaz fazında yapılmıştır. Optimize edilen yapıların stabilitesi, aynı teorik düzeyde hesaplanan moleküllerin molar hacimleri ve frekans analizi ile, görüntü frekansları (NIMAG) sayısı ile kontrol edilmiştir. Teorik değerleri kullanarak, Hess yasasına göre denklem 1 kullanılarak oluşum entalpileri hesaplanmıştır.

Pikrik Asit, TNT, 2-kloro-4-iyodoanilin, Pikrik asit:2-kloro-4-iyodoanilin, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin bileşikleri için hesaplanan molar entalpileri Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

$$\Delta H_f^\circ(\mathbf{g}, \mathbf{M}) = H_{(molecule)}^\circ - \Sigma H_{(atoms)}^\circ + \Sigma \Delta H_f^\circ(atoms) \quad (1)$$

$\Delta H_f^\circ(\mathbf{g}, \mathbf{M})$: Molekül oluşumunun gaz fazı entalpisini,

$H_{(\mathbf{M})}$: Molekül M'nin hesaplanan entalpi CBS-4M'yi (H_{298}),

$\Sigma H_{(atomlar)}^\circ$: Bireysel atomlar (H, C, N, O) için CNS-4M ile hesaplanan entalpilerini ($1a.u = 2623.7 \text{ kJ/mol}$) temsil etmektedir.

$\Sigma \Delta H_f^\circ(atomlar)$: H, C, N, O atomlarının deneysel değerlerini temsil eder.



Tablo 2.2: TNT, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin, PA, PA:2-kloro-4-iyodoanilin için Hesaplanan Oluşum Entalpileri (CBS-4M Sonuçları)

Maddeler	<u>p.g.^a</u>	<u>NIMAG^b</u>	<u>-H²⁹⁸/a.u.^c</u>	<u>-ΔH^of (kj/mol)</u>
TNT	C ₁	0	883.954543	25.557620
TNT:2-kloro-4-iyodoanilin	C ₁	0	1642.739715	86.69
PA	C ₁	0	919.866928	130.88
PA:2-kloro-4-iyodoanilin	C ₁	0	1678.672768	49.88
H		0	0.500991	217.100
C		0	37.786156	716.682
N		0	54.522462	472.679
O		0	74.991202	249.178
Cl		0	459.6746	-
I		0	10.22421	-

^a: Grup Numarası

^b: Görüntü Frekanslarının Sayısı

^c: CBS-4 M hesaplanan entalpi

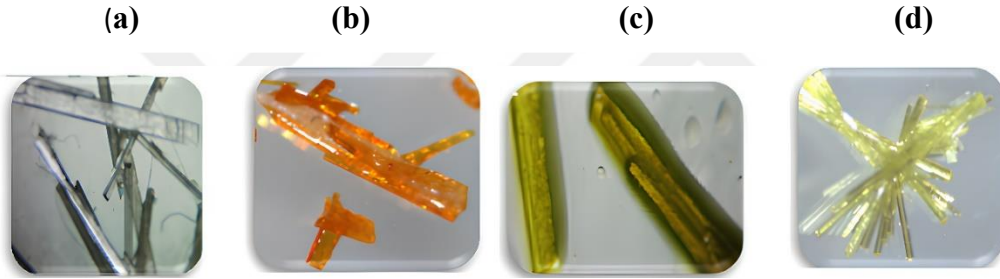
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

DENEYSEL VE TEORİK SONUÇLAR- TARTIŞMA

3.1. TNT, PA, TNT:2-KLORO-4-İYODOANİLİN ve PA: 2-KLORO-4-İYODOANİLİN MİKROSKOP GÖRÜNTÜSÜ

TNT, Pikrik asit, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ve Pikrik asit: 2-kloro-4-iyodoanilin mikroskop görüntüleri Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Aralarındaki morfoloji farklılıkları dikkat çekicidir.

Şekil 3.1: (a)TNT (b) TNT:2-kloro-4-iyodoanilin (c) Pikrik asit ve (d) Pikrik asit:2-kloro-4-iyodoanilin Optik Mikroskop Görüntüleri

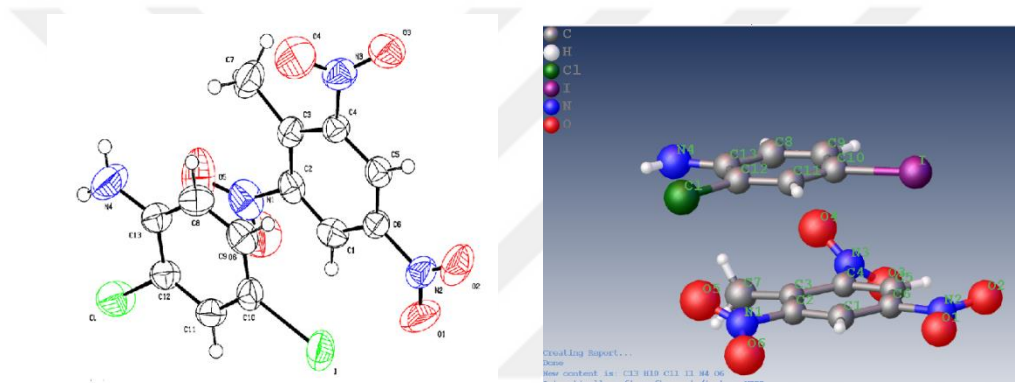


TNT:2-kloro-4-iyodoanilin turuncu blok şeklindedir. PA: 2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin açık sarı iğne şeklinde kristaller olduğu ve daha koyu sarı olan PA'nın kristal şeklinden farklı olduğu görülmektedir. Morfolojideki bu farklılık, ko-kristallerin kendilerini oluşturan konformerlerden farklı kristal yapılaraya sahip olduğunu göstermektedir.

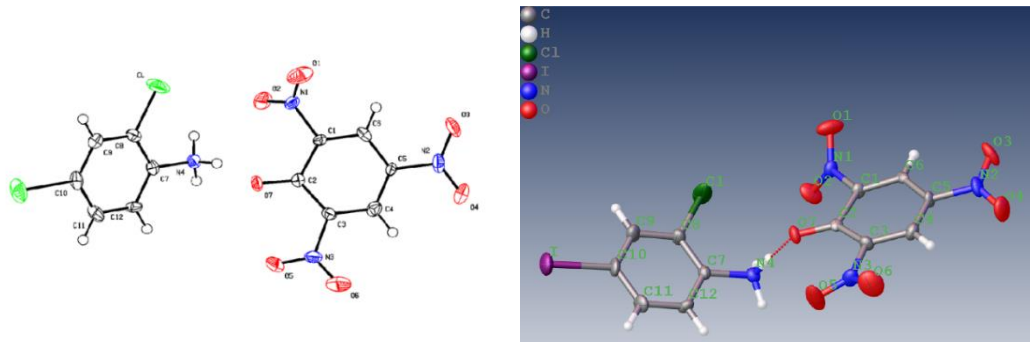
3.2. TNT:2-KLORO-4-İYODOANİLİN KO-KRİSTALİNİN VE PA:2-KLORO-4-İYODOANİLİN TUZUNUN YAPI ANALİZİ

TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin ve Pikrik asit:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun kristal yapısı, Tablo 3.3’te gösterildiği gibi tek kristalli X-ışını kırınım verileriyle belirlendi. TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun ORTEP çizimleri Şekil 3.2 ve 3.3’de gösterildi. Kristal verileri Cambridge Kristalografik Veri Merkezine sırasıyla CCDC numaraları 1976845; 1976843 ile kaydedildi.

Şekil 3.2: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin ORTEP Çizimleri



Şekil 3.3: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun ORTEP Çizimleri

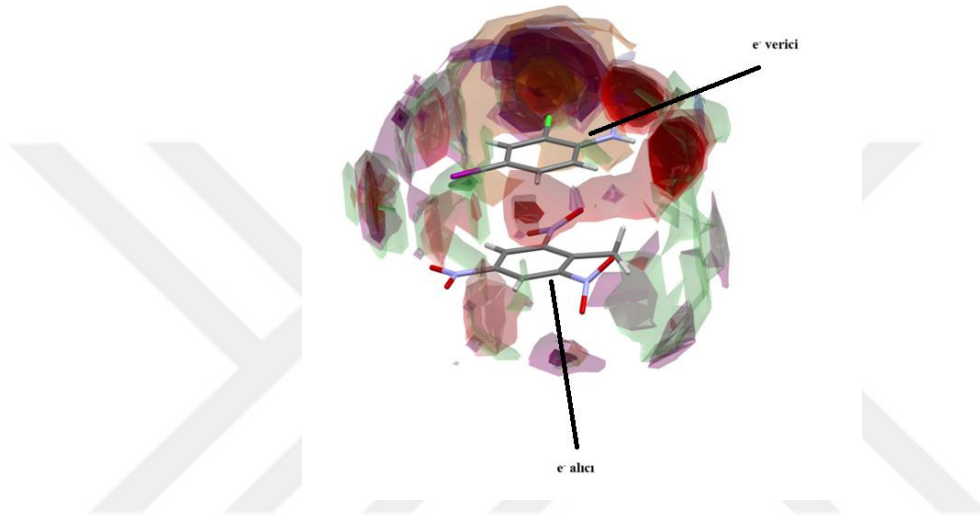


TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristali; hidrojen bağı, halojen bağı ve π -istiflenmesi sonucunda oluşmuştur ve Şekil 3.5 ‘de gösterilmiştir. Şekil 3.4 ve Tablo 3.2’de gösterilen X-ışını kristal verilerine göre moleküller arası hidrojen bağları amino ve nitro grupları arasında (N-H---O) oluşmuştur. Amino grubundaki azot ve nitro

grubundaki oksijenler arasındaki mesafeler 3.055 ve 3.081 Å'dır. NH protonu ve nitro grubundaki oksijen arasındaki mesafeler ise 2.33 ve 2.35 Å'dır. Bu bulgular ışığında, zayıf hidrojen bağı etkileşimlerinin varlığı açıkça gözlemlenmiştir.

Şekil 3.4 ve Tablo 3.1' de görüldüğü üzere halojen bağı etkileşimleri, klor ve nitro grubundaki oksijen; iyot ve nitro grubundaki oksijen arasında oluşmuştur.

Şekil 3.4: TNT ve 2-kloro-4-iyodoanilin Arasındaki Etkileşim Haritası



Tablo 3.1: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin Hidrojen ve Halojen Bağ Geometrisi

Hidrojen Bağları						
Donör (D)	H	Alıcı (Å)	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
N4	H4	O5 ²	0.86	2.35	3.055 (6)	139.1
N4	H4	O5 ²	0.86	2.35	3.055 (6)	139.1
N4	H4	O1 ³	0.86	2.33	3.081 (5)	145.8
N4	H4	O1 ³	0.86	2.33	3.081 (5)	145.8
Halojen Bağları						
C5	H5	I ¹	0.93	3.30	4.152 (4)	153.1
C5	H5	I ¹	0.93	3.30	4.152 (4)	153.1

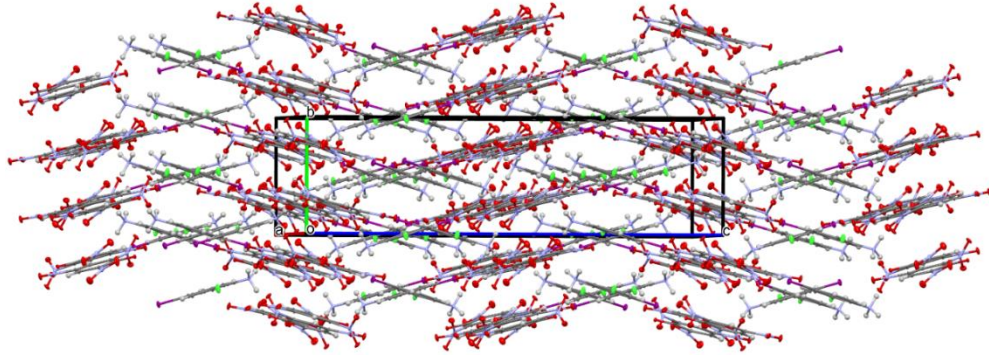
Simetri kodları: ¹1-x,1-y,-z; ²1-x,1-y,-z; ³+x,1+y,+z

$\pi - \pi$ istiflemenin kullanımı, supramoleküler kimyanın ve kristal yapı tahmininin ileri düzeyde geliştirilmesi için kritik önem taşımaktadır (Şen, 2018). TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin oluşumunda, elektron verici-alıcı $\pi-\pi$ etkileşimleri büyük bir rol oynamaktadır. Kovalent olmayan ana etkileşim, TNT'nin elektron bakımından fakir aromatik π sistemi ile 2-kloro-4-iyodoanilin'in elektron bakımından zengin aromatik π sistemi arasında meydana gelmiştir. Elektron açısından

zengin aromatik halkalı maddeler seçilirken, ko-kristal oluşum entalpilerini hesaplayarak ko-kristalin meydana gelme olasılığını tahmin etmek için COSMOtherm yazılımı kullanılmıştır. Hesaplamalar, bir TZVP34 temel seti (BPTZVP-COSMO teori seviyesi) ile BP86 yoğunluk fonksiyoneli kullanılarak Turbomole paketi tarafından oluşturulmuştur.

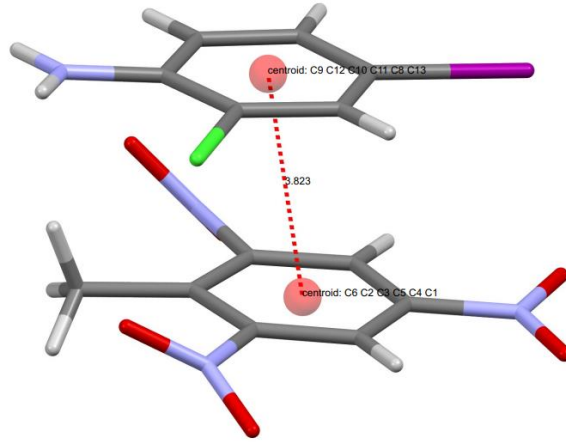
2-kloro-4-iyodoanilin halkasının π elektron bulutu, TNT halkasının ortasında bulunan boşluğa doğru delokalize olmuş ve iki halka birleşmiştir. TNT halkasının nitro gruplarından kaynaklanan elektron çekici etkisi, π sisteminin deformasyona uğramasına neden olmuş ve bu süreçte halka içinde bir elektron boşluğu oluşmuştur. 2-kloro-4-iyodoanilin halkasının π elektronları, bu boşluğu kısmen doldurarak bir yük transfer kompleksi oluşturmuştur.

Şekil 3.5: N-H...O Hidrojen Bağlarını ve Oksijen ile Halojenler Arasındaki Kısa Temasları Gösteren TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin X-ışını Kristal Yapısı



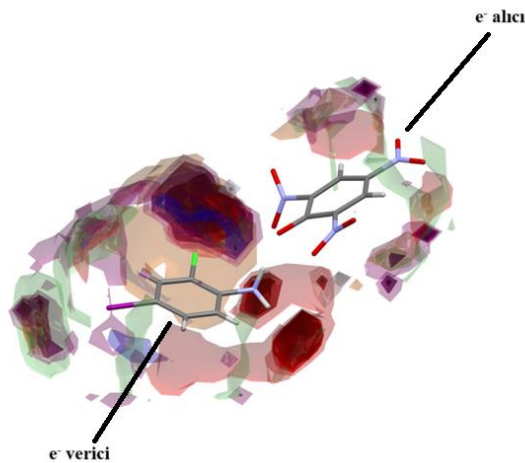
TNT aromatik halkasının merkez noktası ile 2-kloro-4-iyodoanilin aromatik halkasının merkez noktası arasındaki mesafe Şekil 3.6'da gösterildiği gibi 3.823 Å olarak Mercury programı aracılığıyla ölçülmüştür. Bu değer, literatürde yer alan zayıf π - π etkileşimleri için verilen değer ile örtüşmektedir (3.6-3.8 Å).

Şekil 3.6: TNT: 2-kloro-4-iyodoanilin π - π İstiflemesi



Pikrik Asit:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristali; hidrojen bağı ve halojen bağı sonucunda oluşmuştur ve Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Şekil 3.7 ve Tablo 3.2’ de gösterilen X- ışını kristal verilerine göre moleküller arası hidrojen bağları amino ve nitro grupları arasında (N-H---O) oluşmuştur. Amino grubundaki azot ve nitro grubundaki oksijenler arasındaki mesafeler 2.742 ve 2.967 Å’dır. NH protonu ve nitro grubundaki oksijen arasındaki mesafeler ise 1.88 ve 2.45 Å’dır. Bu bulgular ışığında literatürde yer alan verilere göre, orta derecede hidrojen bağı etkileşimlerinin varlığı açıkça gözlemlenmiştir (Lloyd, 2016:8).

Şekil 3.7: PA ve 2-kloro-4-iyodoanilin Arasındaki Etkileşim Haritası



Tablo 3.2: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Hidrojen ve Halojen Bağ Geometrisi

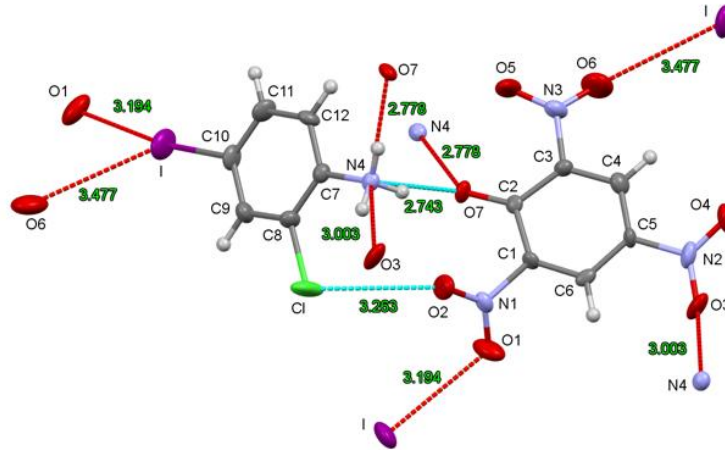
Donör (D)	H	Alıcı (Å)	$d(D-H)/\text{\AA}$	$d(H-A)/\text{\AA}$	$d(D-A)/\text{\AA}$	D-H-A/°
N4	H4B	O7 ¹	0.89	1.90	2.777 (10)	169.7
N4	H4B	O5 ¹	0.89	2.44	2.920 (12)	114.3
N4	H4C	O7	0.89	1.88	2.742 (11)	162.7
N4	H4C	O2	0.89	2.45	2.967 (11)	117.4
C6	H6	O5 ²	0.93	2.39	3.320 (12)	177.1
C12	H12	O7 ¹	0.93	2.53	3.222 (12)	130.9

Simetri kodları: ¹1/2-x,-1/2+y,z; ²1/2+x, 3/2-y,1-z

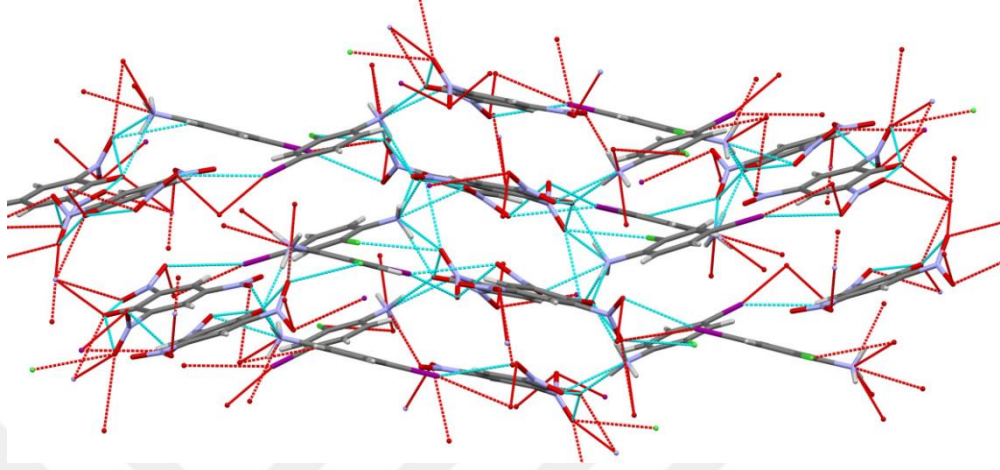
Şekil 3.8’de görüldüğü üzere halojen bağı etkileşimleri, klor ve nitro grubundaki oksijen; iyot ve nitro grubundaki oksijen arasında oluşmuştur.

Hem hidrojen bağı hem de π - π istifleme etkileşimleri, önemli kovalent olmayan moleküller arası kuvvetler olarak bilinirler. Yakın paketlenme düzeni, moleküller arası etkileşimlerin gücü ile doğrudan ilişkilidir; etkileşimler ne kadar güçlüyse, moleküller arası yakın paketleme de o kadar yoğun olur (Şen, 2018).

Şekil 3.8: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzundaki O...X (Cl/I) Halojen Bağlarını Gösteren X-ışını Kristal Yapısı



Şekil 3.9: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun X-ışını Kristal Yapısı. Kırmızı Çizgiler N-H---O Hidrojen Bağlarını; Mavi Çizgiler Oksijen ve Halojenler Arasındaki Halojen Bağlarını Temsil Eder



Tablo 3.3: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristali ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Tek Kristal X-ışını Kırınım Verileri

	TNT:2-kloro-4-iyodoanilin	Pikrik Asit: 2-kloro-4-iyodoanilin
Kimyasal Formül	C ₁₃ H ₁₀ ClIN ₄ O ₆	C ₁₂ H ₈ ClN ₄ O ₇ I
Molekül Ağırlığı	480.60	482,57
Sıcaklık/K	297(2)	293(2)
Kristal Sistemi	triklinik	ortorombik
Uzay Grubu	P-1	Pbca
a/Å	7.2404(3)	16.2860(13)
b/Å	9.2913(4)	7.4289(5)
c/Å	12.9363(6)	26.6869(19)
α/°	95.621(2)	90
β/°	90.945(2)	90
γ/°	100.766(2)	90
Birim Hücre Hacmi (Å³)	850.29(6)	3228.8(4)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	2	8
Hesaplanan Yoğunluk ρ_{calc} (g/cm³)	1.877	1.985

Çizgisel Soğurma Katsayısı (μ/mm^{-1})	2.079	2.194
F(000)	468.0	1872.0
Kristal Boyutu (mm^3)	$0.2 \times 0.14 \times 0.08$	$0.14 \times 0.10 \times 0.07$
Kullanılan Işıma/Dalga boyu ($\text{\AA}$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
2θ Veri Toplama Aralığı/$^\circ$	6.334-52.962	5.862 - 52.904
h, k, l Aralığı	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 16$	$-20 \leq h \leq 20, -9 \leq k \leq 8, -33 \leq l \leq 33$
Toplam Yansıma Sayısı	23028	29572
Bağımsız Yansıma Sayısı	3480 [$R_{\text{int}} = 0.0549$, $R_{\text{sigma}} = 0.0361$]	3324 [$R_{\text{int}} = 0.0961$, $R_{\text{sigma}} = 0.0542$]
Yansıma/ Sınırlama/ Parametre	3480/0/228	3324/0/227
GooF (F^2)	1.022	1.347
Son R İndeksi [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0381, wR_2 = 0.0832$	$R_1 = 0.1146, wR_2 = 0.1686$
R İndeksi (Bütün Veriler İçin)	$R_1 = 0.0651, wR_2 = 0.0952$	$R_1 = 0.1451, wR_2 = 0.1776$
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ ($\text{e}/\text{\AA}^{-3}$)	0.74/-0.85	1.00/-1.46

Bilgisayar Programları: *SHELXT2018* (Sheldrick, 2015a), *SHELXL2018* (Sheldrick, 2015b), and *WinGX* (Farrugia, 2012).

3.3. HIRSHFELD YÜZEY ANALİZİ

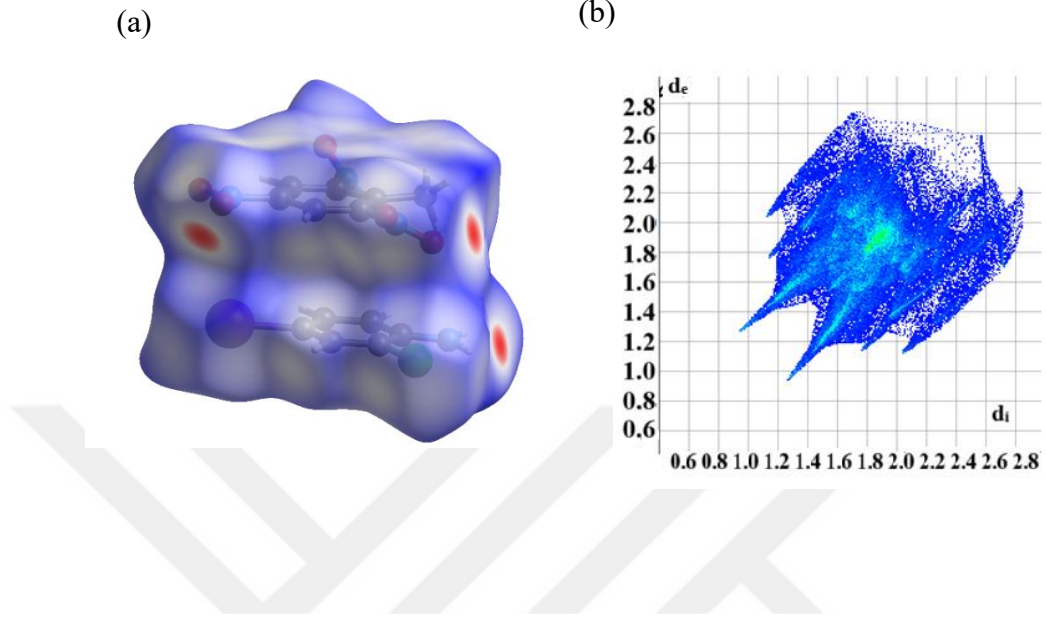
Hirshfeld yüzeyleri, kristaldeki moleküller arası etkileşimleri renk kodları sistemiyle geometrik olarak görselleştirmek için yararlı bir araçtır. Renk yoğunluğu, bu etkileşimlerin göreceli güçlerini yansıtır. Hirshfeld yüzeyinin geometrik özellikleri, bir kristaldeki farklı atomlar ve moleküller arasındaki etkileşimleri detaylandırarak, supramoleküler kimya ve kristal mühendisliği alanında çalışan araştırmacılara kristal paketleme davranışları hakkında derinlemesine bilgi sunar. Hirshfeld yüzeyleri, bir kristaldeki etkileşimlerin üç boyutlu bir modelini sağlarken, bu etkileşimler ayrıca 2 boyutlu bir parmak izi grafiği ile özetlenebilir (Şen, 2018; Zhang, 2014).

Yüzeyler, içerdikleri moleküllerin görselleştirilmesine olanak tanımak için şeffaf bir şekilde sunulmuştur. Bileşiğin d_{norm} değeri üzerinde haritalanan Hirshfeld yüzeyi, yakın temasların olduğu parlak kırmızı noktalarla vurgulanan alanı görüntüler. Bu alanlar, kristaldeki moleküller arası temasların doğasını ve türünü niceliksel olarak özetler (Şen vd., 2022; Spackman vd., 2017; Fabbiani vd., 2007; Rohl vd., 2008; Loots vd., 2012). Bu yüzeyleri elde etmek için Crystal Explorer 17 kullanılmıştır (Turner vd., 2017). Hirshfeld yüzeyinin iki boyutlu gösterimi, y ekseninde d_e (yüzeye dış mesafe), x ekseninde d_i (yüzeye iç mesafe) değerleri verilerek çizilir. d_e , bir yüzey ile komşu çekirdeğe olan mesafeyi ölçer; d_i , bir yüzey ile molekülün kendisindeki en yakın atom arasındaki mesafeyi ölçer (Spackman vd., 2017).

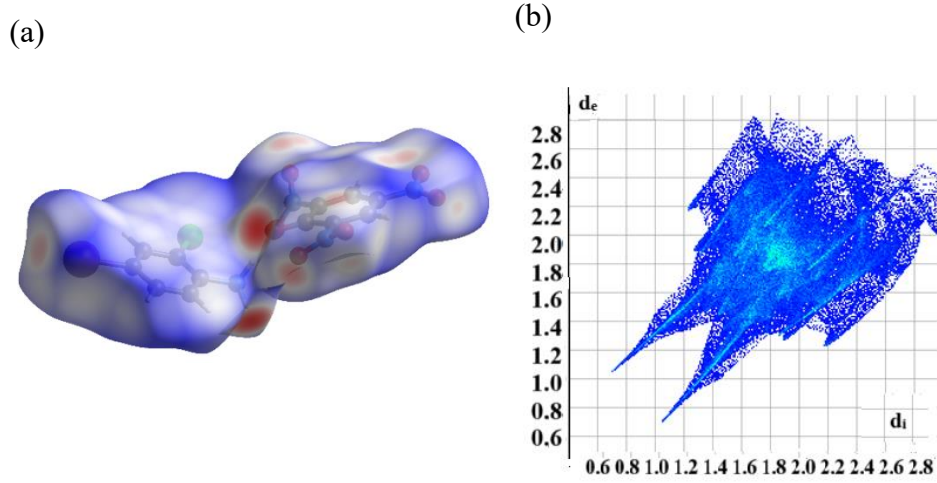
Temas noktaları, van der Waals yarıçaplarının toplamına eşit uzaklıklarda beyaz renkle gösterilirken, bu yarıçapların altında kalanlar kırmızı ve üstünde kalanlar mavi renkte görüntülenir. Bu renk kodlaması, moleküller arası etkileşimlerin doğasını görsel olarak belirtir, böylece moleküler yapıların analiz edilmesine ve anlaşılmasına yardımcı olur (Şen vd., 2023).

TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristali ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzu için Hirshfeld yüzey analizi, sırasıyla d_{norm} (-0.2995 ile 1.1727 Å; -0.6516 ile 1.3081) üzerinden haritalanan yüzeyleri sırasıyla Şekil 3.10a ve Şekil 3.11a'da gösterilmektedir.

Şekil 3.10: (a) TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin Hirshfeld Yüzey Analizi
(b) TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin 2-boyutlu Parmak İzi Grafiği



Şekil 3.11: (a) PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Hirshfeld Yüzey Analizi
(b) PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun 2-boyutlu Parmak İzi Grafiği



Haritadaki kırmızı renkli bölgeler; H...H, O...O, C...C, C...H, N...H, O...H, Cl/I...H, Cl/I...O ve I...C etkileşimlerine yönelik temasları gösterir. Bu temaslara karşılık gelen TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun tam iki boyutlu parmak izi grafikleri sırasıyla Şekil 10b ve Şekil 11b' de gösterilmiştir.

Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'de gösterilen parmak izi grafikleri N-H-O, C-H-O'ya karşılık gelen iki keskin "kuyruk" göstermektedir. Şekil 3.12 ve 3.13 'de görülen sivri uçlu O...H etkileşimleri, yeni oluşan bileşiklerin toplam Hirshfeld yüzeylerine önemli bir katkıda bulunur (TNT:2-kloro-4-iyodoanilin için 28.3% ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin için 15.7%) ve dar, büyük, küt bir sivri uç olarak görünür.

Şekil 3.12 ve 3.13 'deki parmak izi grafiklerinde görüldüğü üzere elde edilen yeni bileşiklerin her ikisinde de "sırt" kısmı olarak H...H etkileşimleri toplam Hirshfeld yüzeylerine katkı sağlamıştır (TNT:2-kloro-4-iyodoanilin için 9.5%; PA:2-kloro-4-iyodoanilin için 5.1%). Cl-O ve I-O etkileşimlerinin, toplam Hirshfeld yüzeyine katkıları karşılaştırılabilir düzeydedir (sırasıyla TNT:2-kloro-4-iyodoanilin için 1.7% ve 2.8%; PA:2-kloro-4-iyodoanilin için 0.9% ve 5.9%) ve bu etkileşimler iki boyutlu parmak izi grafiğinin köşesinde büyük sivri uçlar olarak görünürler. Bu sonuçlar PA molekülleri ile yardımcı oluşturucuların molekülleri arasındaki yakın teması vurgulamaktadır.

Aynı zamanda, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalindeki π - π (C...C) etkileşimleri de ko-kristalin toplam Hirshfeld yüzeyine katkı (%5.3) sağlar ve iki boyutlu parmak izi grafiğinin ortasında büyük bir sivri uç olarak görünür (Şekil 3.12). Şekil 3.14b'deki kırmızı-mavi üçgenlerin düzeni $\pi \dots \pi$ istiflenmesinin tipik bir örneğidir.

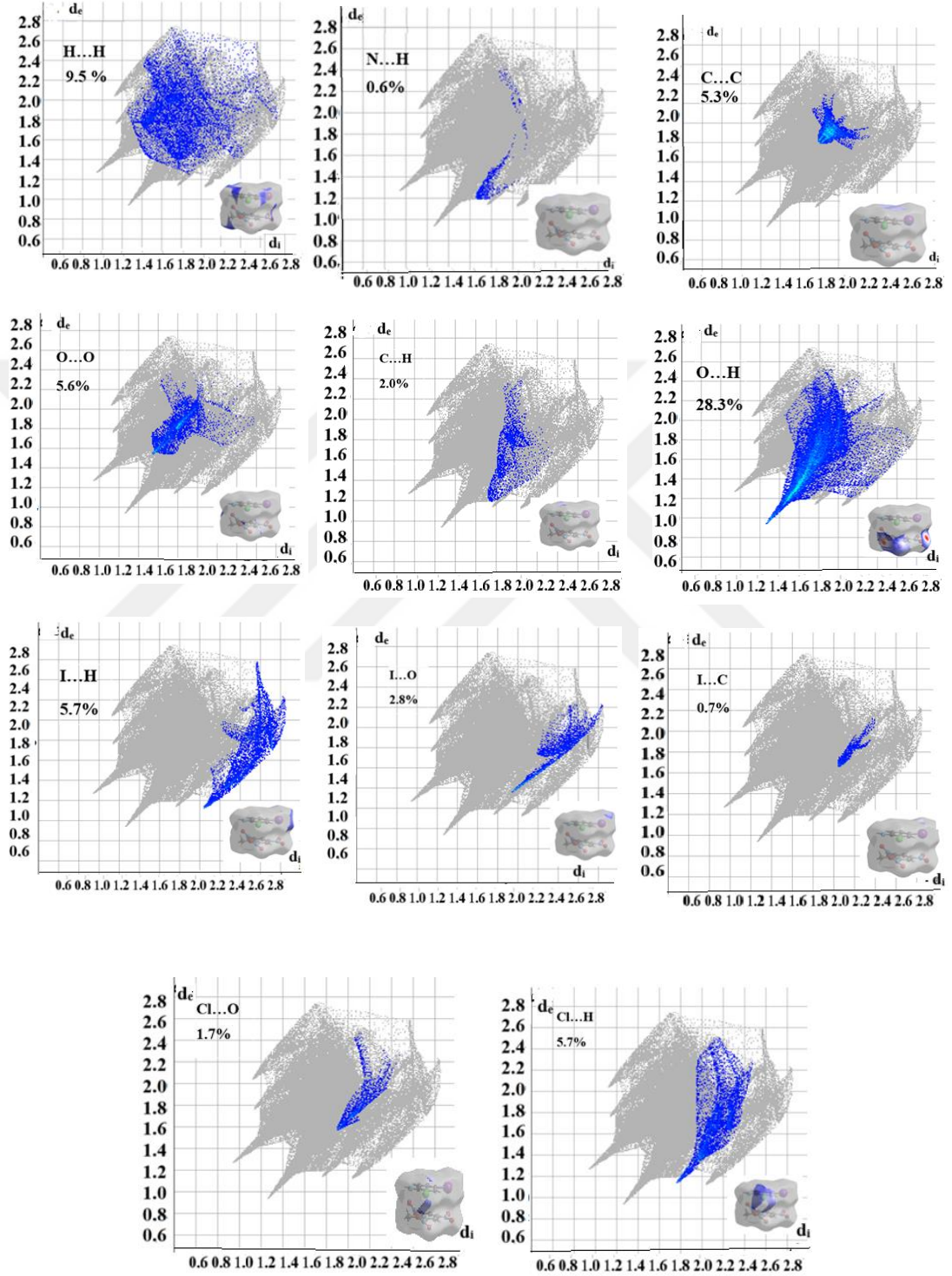
Oksijen dengesi (OB) çoğunlukla enerjik performansı ve duyarlılığı etkilediğinden ötürü moleküllerdeki moleküller arası O...O etkileşimleri de büyük bir öneme sahiptir. Elde edilen iki enerjik maddenin hassasiyetleri arasındaki farkın nedenini belirlemek için Hirshfeld yüzey hesaplama sonuçları ile O...O etkileşimlerine bakıldı. Şekil 3.16'da de görüldüğü gibi TNT:2-kloro-4-iyodoanilin için 5.6% ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin için 6.7% olarak hesaplandı. O...O etkileşimlerindeki artış molekülü daha duyarlı hale getirir. Bu nedenle PA:2-kloro-4-

iyodoanilin tuzunun hassasiyetinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçta darbe hassasiyeti testinin sonuçlarıyla tutarlıdır.

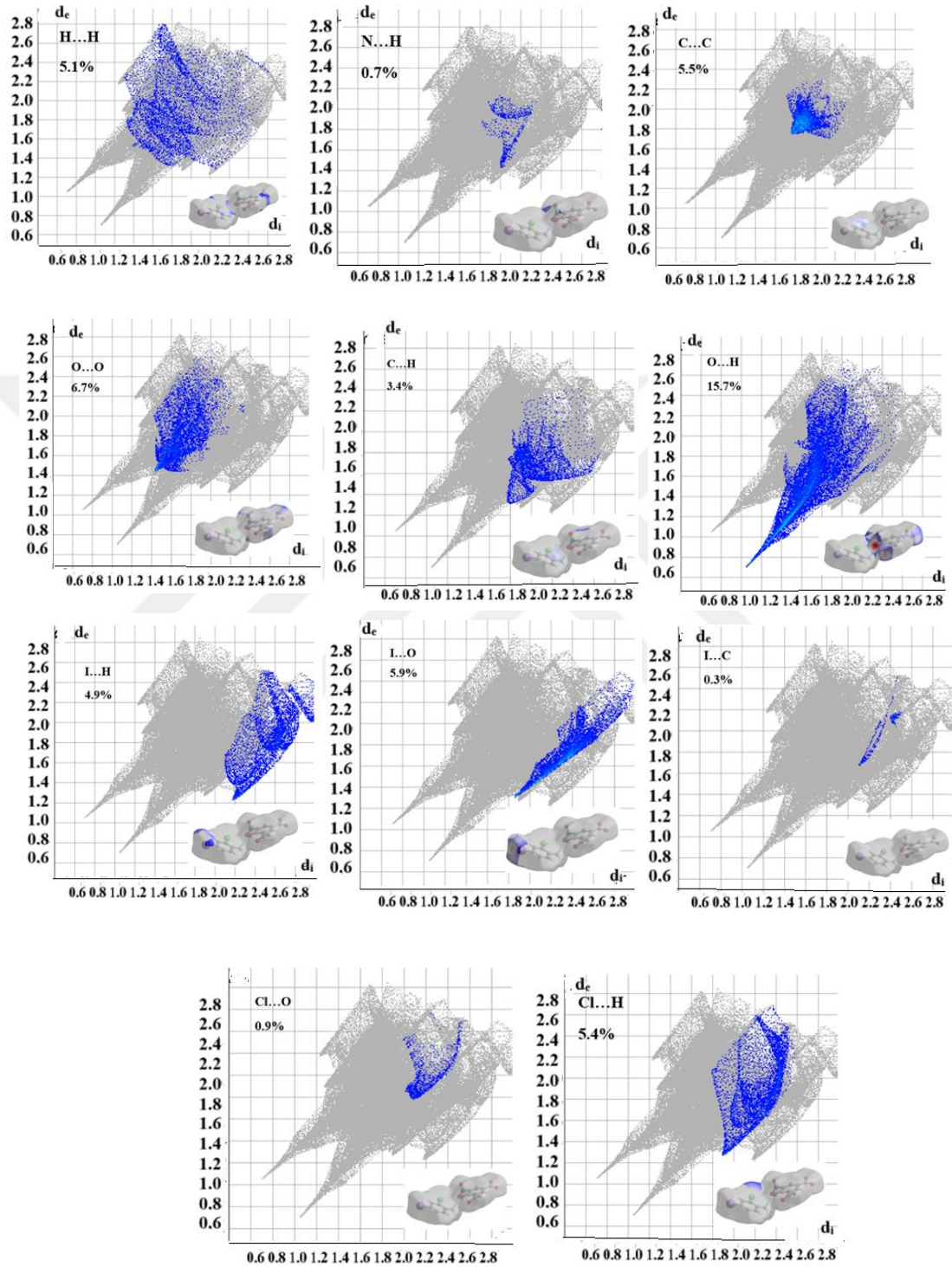
TNT ve 2-kloro-4-iyodoanilin aromatik halkaları arasındaki istiflenme parmak izi grafiğinde $d_e = d_i \approx 1,72 \text{ Å}$ civarında diyagonal kırmızı-yeşil bir alan olarak görülebilir ve bu da karbon için $1,7 \text{ Å}$ olan van der Waals yarıçapı etrafında $\pi \dots \pi$ temasına karşılık gelir (Şen, 2018; Bondi, 1964). $\pi \dots \pi$ istiflenmesi Hirshfeld yüzeyinde molekül boyunca geniş bir düz bölge olarak belirgindir ve Şekil 3.14a’da açık bir şekilde eğrilik yüzeyinde görülebilir. Ayrıca, Şekil 3.14b’de yüzey indeksinin aynı bölgesindeki kırmızı ve mavi üçgenlerin deseni istiflenmesinin karakteristiğidir (Şen, 2022; Mckinnon vd., 2004). Şekil 3.14c’deki temas mesafelerinin birbirine çok benzer olduğu nispeten düz yeşil bir bölge olarak görünmektedir.

Eğrilik her zaman Hirshfeld yüzeylerinde $-4,0$ (kırmızı) ile $+0,4$ (mavi) arasında ve şekil indeksi $1,0$ (kırmızı) ile $+1,0$ (mavi) arasında haritalanır. Şekil 2, bu mesafe özelliğinden elde edilen bilgiyi en üst düzeye çıkarmak ve ilgili yapılar arasında doğrudan karşılaştırmayı mümkün kılmak amacıyla incelenen her bileşik grubu için en uygun ölçekte haritalanmıştır (Şen, 2018).

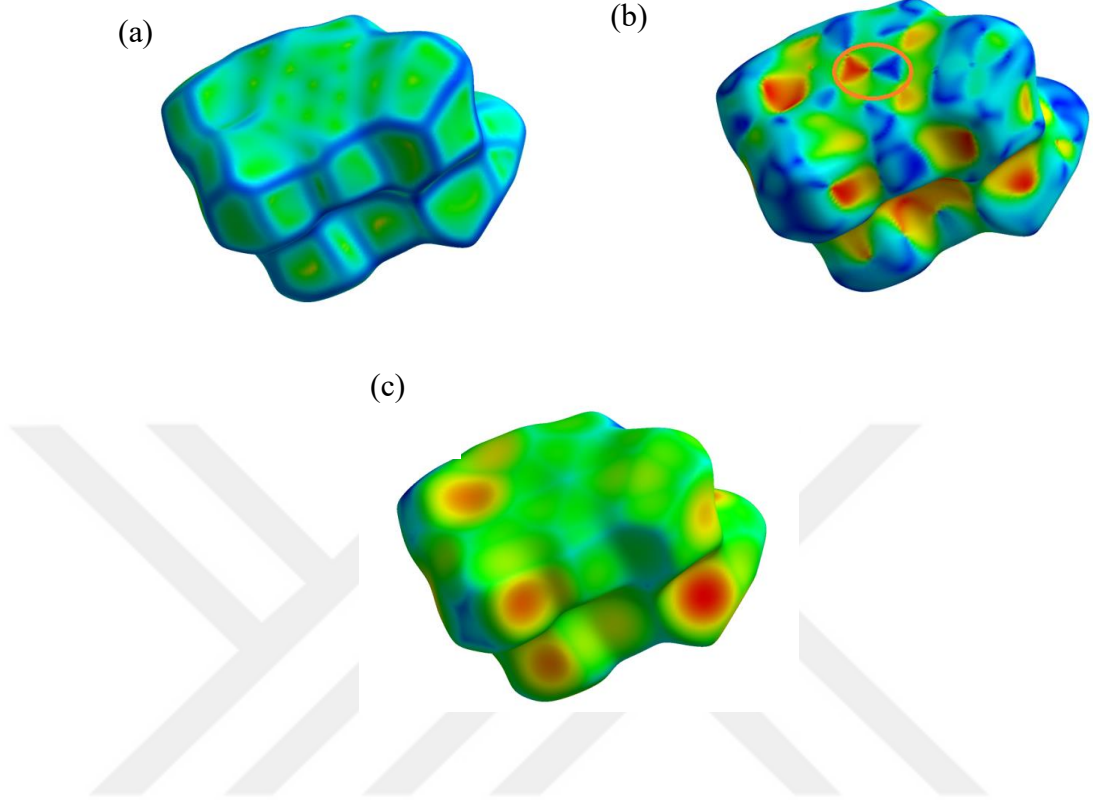
Şekil 3.12: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristali İçin Çeşitli Etkileşimlerin Yapıya Olan Katkılarını Gösteren Parmak İzi Grafikleri



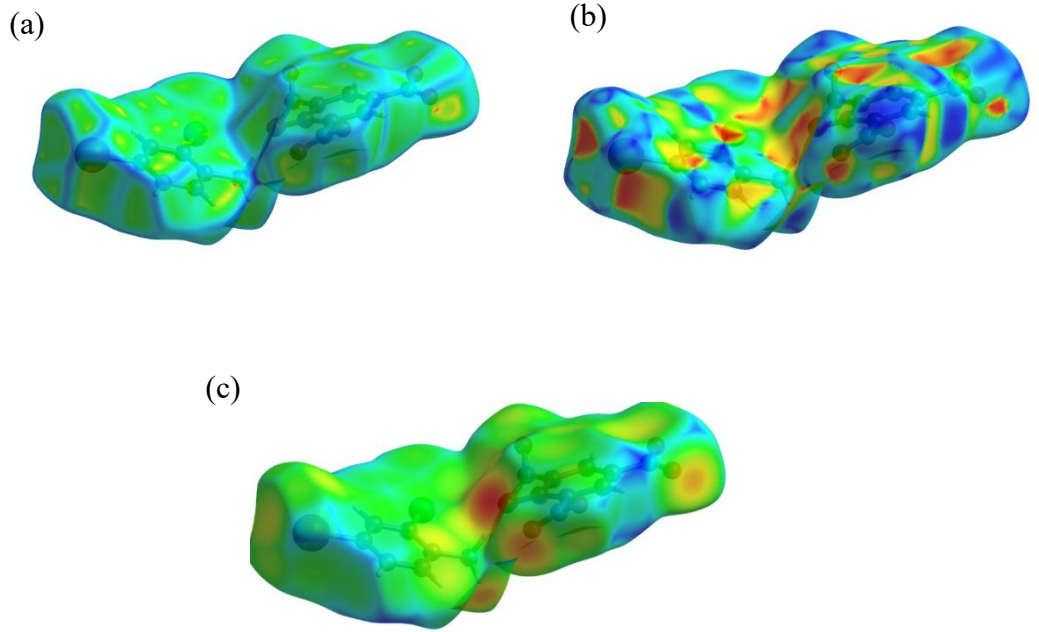
Şekil 3.13: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzu İçin Çeşitli Etkileşimlerin Yapıya Olan Katkılarını Gösteren Parmak İzi Grafikleri



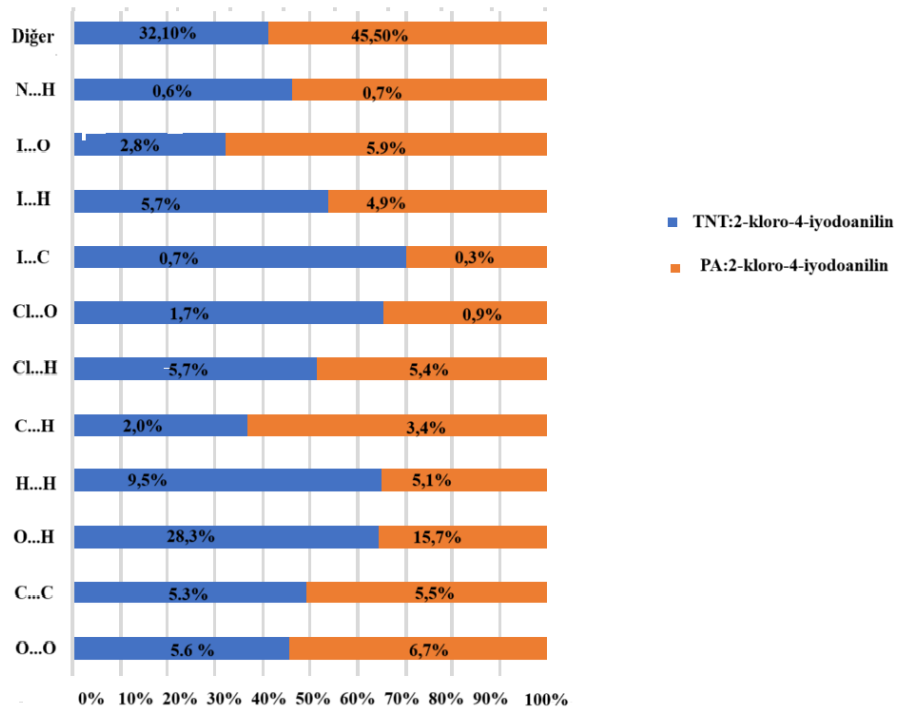
Şekil 3.14: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristali için (a) Eğrilik İndeksi (b)Yüzey İndeksi (c) d_e



Şekil 3.15: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzu İçin (a) Eğrilik İndeksi (b) Yüzey İndeksi (c) d_e



Şekil 3.16: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristali ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Moleküller ve Atomlar Arası Temas Popülasyonları



3.4. FTIR SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI

TNT:2-kloro-4-iyodoanilin, PA: 2-kloro-4-iyodoanilin ve 2-kloro-4-iyodoanilinin IR spektrumları Şekil 3.17 'da gösterilmektedir. En karakteristik bantlarına ilişkin bilgiler Tablo 3.4 ve 3.5’de listelenmiştir.

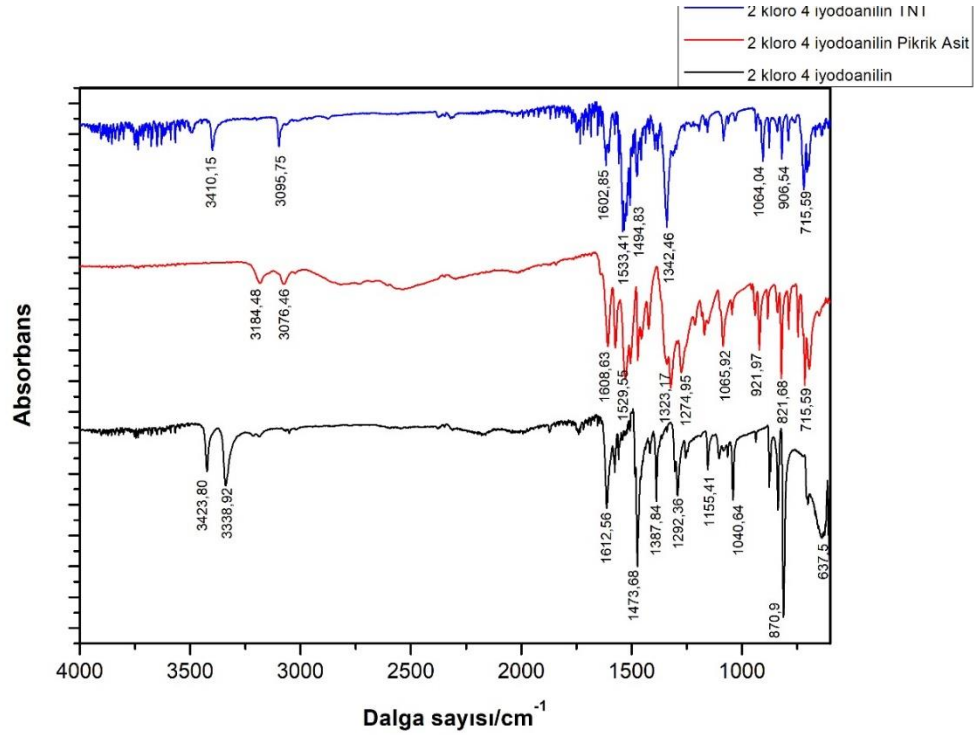
Tablo 3.4: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin IR Karakteristik Bağları

Karakteristik Bağlar	TNT	2-kloro-4-iyodoanilin	TNT:2-kloro-4-iyodoanilin
-NO ₂ (Simetrik esneme)	1350 cm ⁻¹	-	1342,46 cm ⁻¹
-NO ₂ (Asimetrik esneme)	1540 cm ⁻¹	-	1533,41 cm ⁻¹
-CH (Aromatik esneme)	3100 cm ⁻¹		3095,75 cm ⁻¹
=CH (bükülme)	721 cm ⁻¹ , 914 cm ⁻¹		
-NH ₂ (Birincil <u>Amin</u>) esnemesi	-	3338,92 cm ⁻¹ , 3423,80 cm ⁻¹	3410,15 cm ⁻¹
NH <u>wag</u>	-	870,9 cm ⁻¹	906,54 cm ⁻¹
-NH bükülmesi (Birincil <u>Amin</u>)	-	1612,56 cm ⁻¹	1602,85 cm ⁻¹
C-C esnemesi (halkada)		1473,68 cm ⁻¹	1494,83 cm ⁻¹
C-H <u>wag</u> (alkil halojenür)	-	1292,36 cm ⁻¹	
C-Cl esnemesi	-	637,5 cm ⁻¹	715,59 cm ⁻¹

Tablo 3.5: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin IR Karakteristik Bağları

Karakteristik Bağlar	PA	2-kloro-4-iyodoanilin	PA:2-kloro-4-iyodoanilin
-NO ₂ (Asimetrik esneme)	1535 cm ⁻¹	-	1529,55 cm ⁻¹
O-H esnemesi (fenol) H-bağlı	3450 cm ⁻¹	-	3184,48 cm ⁻¹
-CH esnemesi (aromatik)	3104 cm ⁻¹	-	3076,46 cm ⁻¹
-C-C esnemesi (halkada)	-	-	1608,6 cm ⁻¹
C-N esnemesi (Aromatik amin)	-	3338,92 cm ⁻¹ , 3423,80 cm ⁻¹	1323,17 cm ⁻¹
C-H <u>wag</u> (alkil halojenür)	-	870,9 cm ⁻¹	1274,95 cm ⁻¹
-NH bükülmesi (Birincil <u>Amin</u>)	-	1612,56 cm ⁻¹	1065,92 cm ⁻¹
N-H <u>wag</u> (birincil amin)	-	1473,68 cm ⁻¹	821,68 cm ⁻¹
C-Cl esnemesi	-	637,5 cm ⁻¹	715,59 cm ⁻¹
C-O esnemesi	1164 cm ⁻¹	-	1065, 92 cm ⁻¹

Şekil 3.17: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin, PA: 2-kloro-4-iyodoanilin ve 2-kloro-4-iyodoanilin IR Spektrumları



Tablo 3.4’den TNT’nin yapısında NO₂ asimetrik esneme titreşiminde bulunan bantın 1350 cm⁻¹’den 1342,46 cm⁻¹’e ve NO₂’nin simetrik esneme titreşimindeki bantın 1540 cm⁻¹’den 1533,41 cm⁻¹’e düşmüştür. TNT’nin CH esneme bandı 3104 cm⁻¹’den 3076,46 cm⁻¹’e düşmüştür. Hem 2-kloro-4-iyodoanilin hem de TNT’de tepe noktası kayması yaşanmaktadır.

Tablo 3.5’deki verilerden, pikrik asitin NO₂ asimetrik esneme titreşiminde bulunan bantın 1535 cm⁻¹’den 1529,55 cm⁻¹’e düştüğü görülmüştür. O–H esnemesi 3450 cm⁻¹’den 3184,48 cm⁻¹’e düşmüştür. 2-kloro-4-iyodoanilin bantlarında da kaymalar yaşanmıştır.

IR spektrumunda karşılık gelen esneme titreşim bantlarının daha düşük frekanslara doğru kayması hidrojen bağının X-H bağ uzunluğunu arttırmasından kaynaklanmaktadır (Şen, 2022).

3.5. TGA/DTA SONUÇLARI

Termal davranış, EM'lerin pratik uygulamasını ve uzun süreli depolanmasını değerlendirirken dikkate alınması gereken çok önemli bir faktördür. Tablo 3.6'da elde edilen ko-kristallerin ve konformerlerinin erime noktaları gösterilmektedir. TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin kristallerinin TG termogramları sırasıyla Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da gösterilmektedir. 2-kloro-4-iyodoanilin 70-73 °C civarında erimeye başlarken; PA 121,9 °C'de ve TNT 81 °C'de erimeye başlar (Şen, 2022; Şen, 2024).

Bir kristal hücredeki moleküller arası etkileşimlerin toplam miktarı olan kafes enerjisi erime noktasını belirler. TG sonuçları, TNT:2-kloro-4-iyodoanilinin erime noktasının, her iki koformerından da daha düşük olduğunu; PA:2-kloro-4-iyodoanilinin erime noktasının ise koformerlarından daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu da ko-kristallendirme yoluyla, enerjik malzemelerin erime noktasını değiştirmenin mümkün olduğunu göstermektedir. Erime noktasındaki artış moleküller arası etkileşimlerden kaynaklanır. Hidrojen ve halojen bağları da dahil olmak üzere PA: 2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristali, PA'dan önemli ölçüde daha yüksek kafes enerjisine sahiptir. Bu nedenle EM'lerin erime noktasını değiştirmek mümkündür. Erime noktasının düşürülmesi, kolaylıkla eritilerek işlenebilen EM'ler yaratabilirken; öte yandan, patlama öncesinde deformasyona dirençli mühimmat tasarlarırken erime noktasının arttırılması avantajlı olabilir (Şen, 2022).

Ko-kristal oluşumu, EM'ler için başka bir önemli termal parametre olan parçalanma sıcaklığında önemli değişikliklere neden olabilir. Ayrışma sıcaklığı verileri Tablo 3.6 ve Şekil 3.18 ve 3.19 'da verilmektedir. Hidrojen ve halojen bağları nedeniyle ko-kristal oluşumunu sağlayan etkileşimler, ayrışma sıcaklığını değiştirecek kadar önemlidir. Oluşan ko-kristallerin her ikisinde de ayrışma sıcaklığı EM'lerine göre azaltılabilir. TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin maksimum sıcaklığı 231.6 °C; PA:2-kloro-4-iyodoanilinin 134.5 °C olan yalnızca bir ekzotermik tepe sergilediğini göstermektedir. Ayrışmanın tepe sıcaklığı saf TNT'ninkinden de PA'ninkinden de daha düşüktür. Eğriler, ko-kristallerin termal davranışının koformerlarıninkinden farklı olduğunu açıkça göstermektedir ve bu maddelerin termal

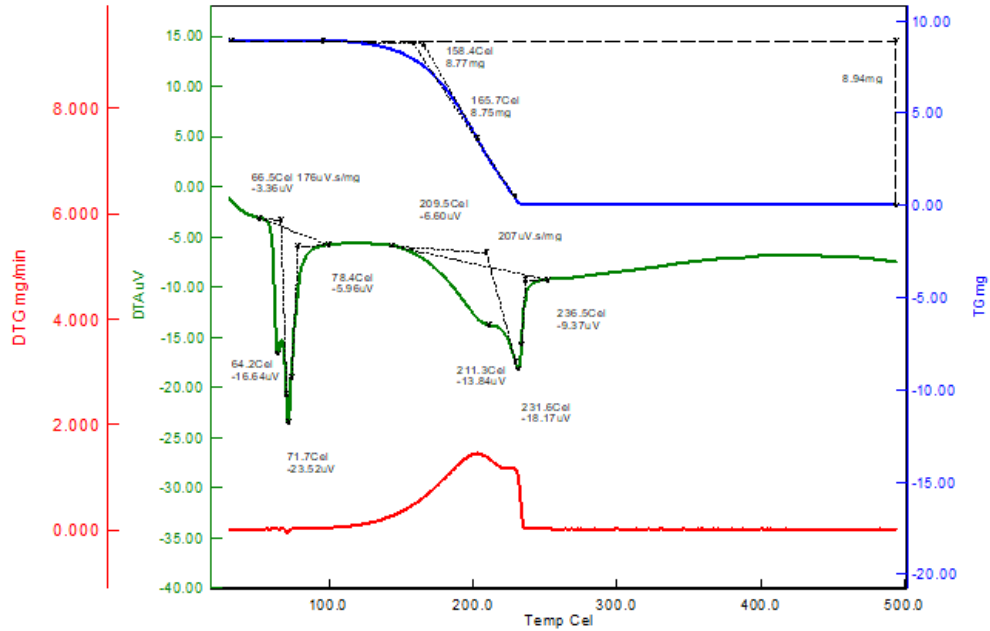
kararlılıklarındaki farklılıklar ayrıca yeni bir ko-kristalin gelişimini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.6: Elde edilen Patlayıcıların ve Bileşenlerinin TG Termogram Verileri

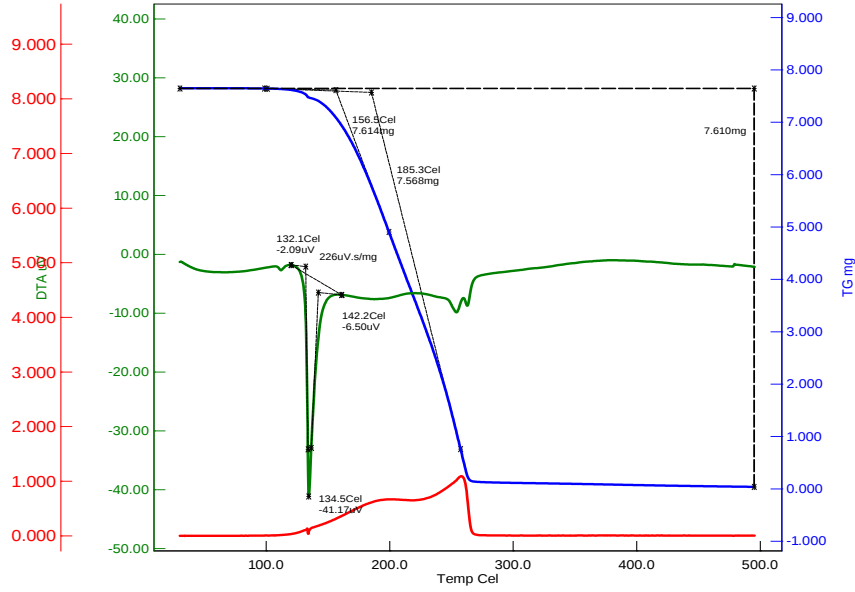
Maddeler	TNT ^a	PA ^b	2-kloro-4-iyodoanilin ^c	PA:2-kloro-4-iyodoanilin	TNT:2-kloro-4-iyodoanilin
Erime Noktası (°C)	83.5	121.9	70	132.1	71.7
Parçalanma Sıcaklığı (°C)	285.1	>300	-	134.5	231.6
Kütle Kaybı	-	-	-	4.2%	19%

Kaynak: ^a: Şen vd., 2023; ^b: Şen, 2022; ^c: NIH, ty.

Şekil 3.18: TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin TG Termogramı



Şekil 3.19: PA:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin TG Termogramı



3.6. PATLAYICI PERFORMANSI

3.6.1. Darbe Hassasiyeti

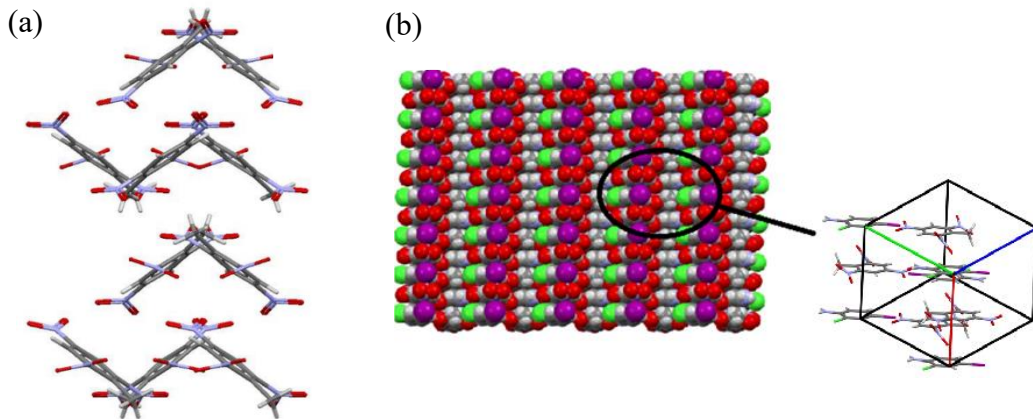
Darbe hassasiyeti, malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine büyük ölçüde bağlıdır. Bu çalışmada, düşüş ağırlığı olarak 10 kg kullanılmıştır. TNT, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin, Pikrik asit, Pikrik asit:2-kloro-4-iyodoanilin'in h50 değerleri sırasıyla 25.1 cm (çarpma enerjisi 25.1 J), 85.6 cm (çarpma enerjisi 85.6 J), 22.4 cm (çarpma enerjisi 22.4 J), 78.2 cm (çarpma enerjisi 78.2 J) olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda Pikrik asit:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun hassasiyetinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Deneylerin sonuçları, TNT ve PA'nın enerjik olmayan konformerlerle kristalleştirilerek duyarlılığı önemli ölçüde azaltmanın mümkün olduğunu göstermektedir.

3.6.2. İstiflemenin Darbe Hassasiyetine Etkisi

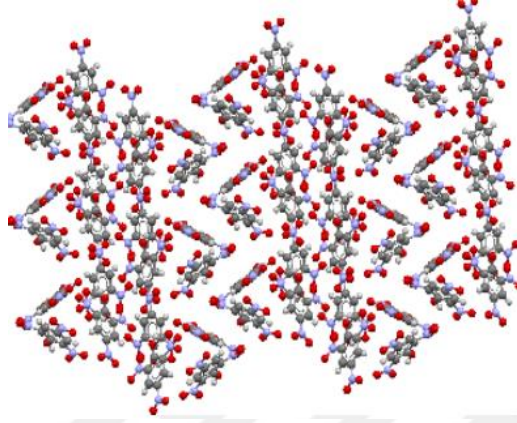
Kristal istiflenmesi, enerjik kristal mühendisliğinde önemli bir konudur ve hem güvenlik hem de patlama performansı açısından kritik öneme sahiptir. İstifleme türleri; kristal istiflenmenin doğasını anlamak ve bu istiflenmenin darbe hassasiyeti üzerindeki etkilerini doğrulamak için dört tip istifleme kullanılır. Bunlar; yüz yüze istifleme, dalga benzeri istifleme, çapraz istifleme ve karışık istiflemedir. Yüz yüze istiflemede, moleküller birbirlerine düzlemsel olarak paraleldir. Bu yapılar genellikle darbe veya şok nedeniyle oluşabilecek kayma gerilimine karşı daha az hassastır. Katmanlar içinde hidrojen bağı ve π - π etkileşimleri gibi önemli moleküller arası kovalent olmayan etkileşimler bulunuyorsa, molekül düzlemselken yapının paralel veya paralele yakın katmanlara sahip olma olasılığı artar. Aynı zamanda düzlemsel moleküller, kristal kafes içerisinde çok daha iyi istiflenir ve daha az boş alan oluşturur. Böylece, moleküller arasında daha sıkı bir düzenleme sağlar. Bu düzen, kristalin yapısal bütünlüğünü artırır ve ayrıca düşük hassasiyetle ilişkilendirilir (Şen, 2018; Zhang, 2014). Şekil 3.20’ de görüldüğü üzere yeni TNT:2-kloro-4-iyodoanilin kristalinin yapısında, moleküllerin düzlemde yüz yüze istiflenme oluşmuştur ve bu durum, kolay bir kayma mekanizmasını temsil eder. TNT’ye kıyasla daha düşük darbe hassasiyeti sergiler.

Şekil 3.20: (a) TNT’nin Balıksırtı İstiflenmesi ile (Şen, 2018) (b) TNT:2-kloro-4-iyodoanilin Ko-kristalinin Yüz-Yüze İstiflenmesinin Karşılaştırılması

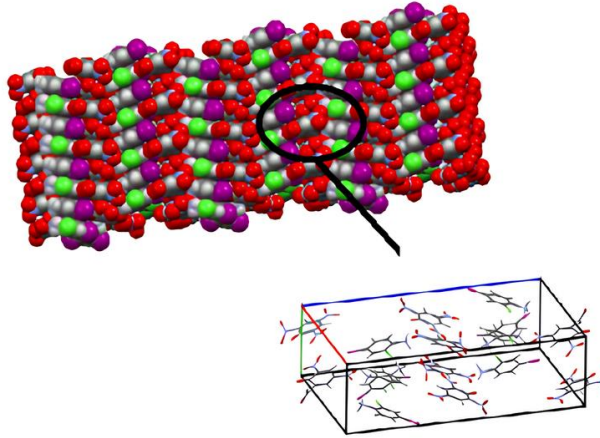


Şekil 3.21: (a) Pikrik Asidin Çapraz İstiflemesi (Bozkuş ve Şen, 2019) ile
(b) Pikrik asit:2-kloro-4-iyodoanilin Tuzunun Birim Hücredeki
İstiflemesinin Karşılaştırılması

(a)



(b)



3.6.3. Patlama Performansının Hesaplanması

Patlama parametreleri, bir malzemenin enerjik performansını anlamak için kritik öneme sahiptir. Patlama performansı, patlama basıncı ve patlama hızı olmak üzere patlayıcı bileşiklerin performansını değerlendirmek için temel iki parametreyi içerir. Bu çalışmada, $C_aH_bO_cN_d$ (TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin)'in Kamlet-Jacobs ampirik denklemleri patlama performanslarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

$$D = 1.01(N^{0.5}). (M_{ort}.Q)^{0.25}. (1+1.30.\rho) \quad (1)$$

$$P = 1.558.\rho^2 (N). (M_{ort}.Q)^{0.5} \quad (2)$$

D: Patlama hızı (km/s)

P: Patlama basıncı (GPa)

N: Patlayıcı madde gramı başına gazlı patlama ürünleri molü

M_{ort}: Gaz halindeki ürünlerin ortalama moleküler ağırlığı

Q: Patlamanın kimyasal enerjisi (kcal/g)

ρ : Bileşiğin yoğunluğu (g/cm³)

$\Delta H^{\circ}f$ katsayısı (0,239); kJ/mol'den kcal/mol'e bir dönüşüm faktörüdür. Gaussian 09 programı aracılığıyla oluşum entalpileri hesaplanmıştır. N, M_{ort} ve Q parametreleri, her bir patlayıcının literatürde ortaya konulan kimyasal bileşimine göre hesaplanır (Tablo 3.7).

$C_aH_bO_cN_d$ tipi bir patlayıcı için % Ω : - 1600(2a+ b/2-c)/M denklemiyle hesaplanır. Hesaplanan oksijen dengesi (Ω), oluşum ısısı ($\Delta H^{\circ}f$), patlamanın kimyasal enerjisi (Q), yoğunluk (ρ) ve patlama hızı (D) ve basınç (P) Tablo 3.8'de listelenmiştir.

Tablo 3.7: $C_aH_bO_cN_d$ Patlayıcıların N, Mave ve Q Parametrelerinin Hesaplanması İçin Stokiyometrik İlişkiler (Qui, vd., 2006).

Stokiyometrik İlişkiler			
Parametreler	$\underline{c} \geq 2a+b/2$	$\underline{2a+b/2} > \underline{c} > b/2$	$\underline{b/2} > c$
N	$(\underline{b}+2c+2d)/4M$	$(\underline{b}+2c+2d)/4M$	$(\underline{b+d})/2M$
M_{ort}	$4M/(\underline{b}+2c+2d)$	$(56d+88c-8\underline{b})/(\underline{b}+2c+2d)$	$(2b+28d+32\underline{c})/(\underline{b+d})$
$Q \times 10^{-3}$	$(28.8b+94.05a+0.239\underline{d}H^{\circ}f)/M$	$[28.9b+94.05(c/2-\underline{b/4})+0.239\underline{d}H^{\circ}f]/M$	$(57.8C+0.239\underline{d}H^{\circ}f)/M$

Tablo 3.8: TNT, PA, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin İçin Hesaplanan Patlama Performansları

Bileşikler	$\underline{\Omega^a}$ (%)	$\underline{\Delta H_f^{\circ}f^b}$ (kJ/mol)	$\underline{Q^c}$ (kcal/g)	$\underline{\rho^d}$ (g/cm ³)	$\underline{D^e}$ (km/s)	$\underline{P^f}$ (GPa)
TNT	-73.98	217.5678	1417	1.68	7	20.02
TNT:2-kloro-4-iyodoanilin	-125.69	362.73	1120.9	1.877	6.77	20.87
PA	-45.392	-130.76	6168.67	1.81	7.87	28.28
PA:2-kloro-4-iyodoanilin	-104.92	-208.72	1199.8	1.985	7.28	24.87

$\underline{a}$: $-1600(2a+b/2-c)/M$; $\underline{b}$: $\Delta H_f^{\circ}(g, M) = H_{(molecule)}^{\circ} - \Sigma H_{(atoms)}^{\circ} + \Sigma \Delta H_f^{\circ}(atoms)$;

$\underline{c}$: $[28.9b+94.05(c/2-\underline{b/4})+0.239\underline{d}H^{\circ}f]/M$; $\underline{d}$: SCXRD verileri kullanılarak;

$\underline{e}$: $D = 1.01(N^{0.5}). (M_{ort}Q)^{0.25} . (1+1.30.\rho)$; $\underline{f}$: $P = 1.558.\rho^2 (N). (M_{ort}Q)^{0.5}$

TNT ve Pikrik asidin patlaması sırasında ortamda bulunan, 2-kloro-4-iyodoanilin enerjik madde özelliklerine sahip olmadığından dolayı patlama hızı ve basıncını azaltmaktadır. Tablo 3.8’de gösterilen patlama basıncı ve hızı değerleri, patlama tepkimesinin oksijen dengesi (Ω) kuralları çerçevesinde ve gaz ürünlerinin hesaplanan teorik formasyon entalpisi göz önüne alınarak elde edilmiştir (Zhang, 2007: 14295).



SONUÇ VE GELECEKTEKİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

Enerjik malzemeler (patlayıcılar, propellantlar ve piroteknikler; EM'ler), dış uyaranlar (ısı, şok, darbe, sürtünme vb.) tarafından tetiklendiğinde büyük miktarda enerji ve gazı hızla serbest bırakabilen madde sınıfıdır. EM'lerin askeri (mühimmat, füzeler) ve sivil (madencilik, uzay keşfi) teknolojilerdeki önemi yadsınamazken, yeni EM'lerin geliştirilip piyasaya sürülmesi oldukça nadirdir. Bu durum, yeni kimyasal bileşenlerin saha kullanımına sunulmadan önce karşılanması gereken yüksek maliyetler ve sıkı güvenlik standartlarından kaynaklanmaktadır.

Enerjik malzemelerin modern evrimi, önceki araştırmaların çoğunlukla tek moleküler patlayıcı tasarımına odaklanmasından dolayı nispeten yavaş bir gelişim göstermiştir. Bilinen enerjetik malzemelerin çoğu, ikincil patlayıcılar olarak sınıflandırılmaktadır. Günümüzdeki araştırmalar, daha düşük hassasiyet ve yüksek patlayıcı güç özelliklerine sahip ikincil patlayıcıların geliştirilmesine büyük ölçüde odaklanmıştır. Yeni enerjik malzemelerin tasarımında temel zorluk, bu malzemelerin güvenli ve etkili olabilmesi için dikkate alınması gereken birçok kritik özelliğin bulunmasıdır.

EM'lerin geliştirilmesine yönelik önemli çabalar, yalnızca yanma ve patlama özellikleri, yüksek yoğunluklar ve pozitif oksijen dengeleri ile sınırlı kalmamaktadır. Aynı zamanda, bu malzemelerin iyi termal kararlılık, dışsal kuvvetlere karşı duyarlılık, düşük maliyetli sentez yöntemleri, güvenli kullanım ve çevre uyumluluğu gibi özelliklerini de içermesi hedeflenmektedir. Ancak, yüksek performans ile düşük hassasiyet arasındaki çelişkili ilişki, genellikle EM'lerin geliştirilmesinde problemler yaratmaktadır.

Araştırmalar, genellikle yeni moleküllerin sentezine odaklansa da mevcut teknolojilerin ötesinde yenilik geliştirme hedefi oldukça yüksektir. Bu durum, yalnızca performans kriterleri açısından değil, aynı zamanda ekonomik ve güvenli üretim gereklilikleri bakımından da geçerlilik kazanmaktadır. Son yıllarda, ko-kristalizasyonun enerjik malzemeler alanına entegre edilmesi, kimyasal sentez süreçlerine alternatif olarak, gelişmiş ve güvenli enerjetik malzemelerin elde edilmesi amacıyla bu sorunun bir kısmını çözme potansiyeli sunmuştur.

Ko-kristalizasyon, belirli bir stokiyometrik oranı koruyarak iki veya daha fazla bileşenin kristal yapılarının bir araya gelmesi sürecidir. Bu süreçte, bileşenlerin orijinal kristal yapıları bozulmadan, moleküler düzeyde düzenli bir şekilde yeniden düzenlenir. Ko-kristalizasyon, heterojen moleküllerin belirli bir düzen içinde organize edilmesi ile karakterizedir ve bu durum, yeni fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesine olanak tanır. Ko-kristalizasyonun temel amacı, bileşenlerin etkileşimlerini optimize ederek, istenilen özelliklerin kazanılmasını sağlamak ve kristal yapılarının stabilitesini artırmaktır. Bu süreç, farmasötik, malzeme bilimi ve nanoteknoloji gibi alanlarda önemli uygulamalara sahiptir.

Her bildirilen enerjik ko-kristal için, saf bileşenleriyle karşılaştırıldığında belirgin şekilde iyileştirilmiş fizikokimyasal özellikler (Erime sıcaklıkları, ayrışma noktaları, yoğunluk, paketleme katsayısı, hassasiyet (darbe, sürtünme vb)) ve enerjetik performans özellikleri (patlama hızı, basıncı) gibi parametrelerin modifikasyonu gözlemlenmiştir. Bu yöntem, moleküler etkileşimlerin optimize edilmesine olanak tanıyarak, hedeflenen fizikokimyasal özelliklerin elde edilmesini sağlamaktadır.

Ko-kristalizasyonun bu parametreler üzerindeki etkisi, enerjik malzemelerin performansını artırmak ve güvenliğini sağlamak için önemli bir strateji olarak değerlendirilmektedir. Bu sayede, yeni nesil enerjik malzemelerin geliştirilmesinde dikkate değer ilerlemeler kaydedilmektedir.

Bu çalışmada, enerjik olmayan bir maddenin enerjik olan maddelerle kokristallendirme yöntemiyle birleştirildiğinde yeni oluşan enerjik maddenin fizikokimyasal özelliklerinin (erime noktası, parçalanma sıcaklığı, kütle kaybı vb.) ve performansının (patlama basıncı, hızı, oksijen dengesi vb.) nasıl değiştiğini anlamak amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, 1:1 molar oranında TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristali ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzu sentezlendi. Materyal ve yöntem kısmında açıklandığı gibi FTIR, TGA, SC-XRD ile karakterize edildi. TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin oluşumunun moleküller arası hidrojen bağı etkileşimlerinden (amino-nitro), π - π istiflenmesinden ve halojen bağı etkileşimlerinden; Pikrik Asit:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun oluşumunun moleküller arası hidrojen bağı ve halojen bağı etkileşimlerinden kaynaklandığı sunucuna varıldı.

Ayrıca kovalent olmayan etkileşimler sonucu elde edilen enerjik maddelerin hassasiyetlerinde de önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Düşme çekici testine göre; sentezlenen TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristali ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun darbe duyarlılığı (sırasıyla; 85.6 J ve 78.2 J) PA ve TNT'nin darbe duyarlılığından (sırasıyla; 22.4 J ve 25.1 J) oldukça düşüktür. Yeni tuz ve ko-kristal oluşumu, enerjik bileşiklerin darbe duyarlılığını azaltmıştır. Bu sonuca; kristal yapının stabilitesine yardımcı olan bileşiklerin oluşturduğu moleküller arası etkileşimlerin aracılık ettiği düşünülmektedir. Maddelerin enerji davranışı üzerinde olumsuz bir etkisi olmadan, depolama, taşıma ve işleme için hayati önem taşıyan özellikleri ayarlamamıza izin verebileceğini açıkça göstermektedir.

Teorik hesaplamalar, elde edilen yeni enerjik maddelerin saf TNT ve Pikrik asit ile neredeyse eşit enerjik özelliklerine sahip olduğunu ve ana bileşikten daha düşük darbe hassasiyetine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin kokristalinin PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzuna göre hassasiyetinin daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu sonucu, Hirshfeld yüzey hesaplama sonuçlarından O...O etkileşim değerlerinin TNT:2-kloro-4-iyodoanilin için 5.6% ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin için 6.7% olarak hesaplanması dolayısıyla PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun hassasiyetinin daha yüksek olduğunu desteklemektedir. O...O etkileşimlerinin azalması, molekülün duyarsızlığını artırarak güvenliğini sağlamaktadır.

TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun patlama hızı (sırasıyla; 6.77 ve 7.28) ve patlama basıncı (sırasıyla; 20.87 ve 24.87) hemen hemen TNT ve PA'nın değerine yakın bir değerdir. Fakat; 2-kloro-4-iyodoanilin enerjik madde özelliklerine sahip olmadığından dolayı patlama hızı ve basıncını azaltmaktadır. Her ne kadar enerjik olmayan bileşenler genellikle patlama hızını ve basıncını düşürse de enerjik ko-kristallerin ve tuzların sayısını önemli ölçüde artırabilmelerinden dolayı kristal mühendisliğindeki araştırmalar için zengin bir veri tabanı sağlarlar.

Enerjik malzemelerde (EM'ler) termal kararlılık, kritik bir öneme sahiptir; çünkü yetersiz termal kararlılık, bu malzemelerin uygulama alanlarını önemli ölçüde sınırlamaktadır. TGA/DTA analiz sonuçlarına göre; PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun erime noktası bileşenlerine kıyasla daha yüksektir. Bu sonuçta tuzun

istiflenmesindeki zayıf etkileşimlerin önemli rol oynadığı düşünülebilir. Erime noktasının artırılması, patlamadan önce deformasyona dirençli patlayıcıların geliştirilmesine katkı sağlayarak, bu malzemelerin uygulama alanlarını genişletir. Burada beklenmeyen bir durum olarak, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristali ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun ayrışma sıcaklıklarının, dolayısıyla termal kararlılıklarının belirgin şekilde azalmasıdır. TNT molekülünün ayrışma sıcaklığı 285.1°C iken, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ko-kristalinin 231.6 °C'; PA molekülünün ayrışma sıcaklığı 300 °C'nin üzerindeyken PA:2-kloro-4-iyodoanilin tuzunun 134 °C'dir. Ayrıca, TNT:2-kloro-4-iyodoanilin ve PA:2-kloro-4-iyodoanilin için kütle kayıplarının sırasıyla 19% ve 4.2% olduğu ölçülmüştür.

Moleküller arası ko-kristallenme yöntemiyle oluşturulan yeni enerjik maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli ölçüde değişmiştir. Detaylı çalışmalar, elde edilen yeni enerjik ko-kristallerin yoğunluk, oksijen dengesi, erime noktası, ayrışma sıcaklığı ve patlama performansı (hız ve basınç) gibi kritik fiziksel ve kimyasal özelliklerinde belirgin değişiklikler olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu araştırma, elde edilen patlayıcıların yeni enerjik materyaller olarak potansiyelini vurgulamakta ve maddelerin geliştirilmiş kararlılık ve performans özellikleri sunduğunu göstermektedir.

Ko-kristallendirme yöntemiyle tuz ve ko-kristal oluşumu, enerjik maddelerin (EM'ler) yoğunluğu, kristal paketleme katsayısı, erime noktası ve ayrışma sıcaklığı gibi fizikokimyasal özelliklerini etkileyerek patlayıcı performansında (patlama hızı ve basıncı) önemli değişiklikler sağlamaktadır. Bu bağlamda, ko-kristalizasyon yöntemi patlayıcıların özelliklerini optimize etmek için yenilikçi bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir.

KAYNAKÇA

- Aghara, Meet ve Dudhat, Kiran, (2023), “Solubility and Dissolution Enhancement of Luliconazole by a Cocrystal Engineering Technique with Different Coformers”, *Journal of Pharmaceutical Innovation*, C. 18(4), S. 1701-1712.
- Agrawal, Jai P., (2010), High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics, John Wiley ve Sons.
- Akhavan, Jacqueline, (2004). *The chemistry of explosives*. Royal Society of Chemistry.
- Arunan, Elangannan; Desiraju, Gautam R.; Klein, Roger A.; Sadlej, Joanna; Scheiner, Steve; Alkorta, Ibon; Clary, David C.; Crabtree, Robert H.; Dannenberg, Joseph J.; Hobza, Pavel; Kjaergaard, Henrik G.; Legon, Anthony C.; Mennucci, Benedetta ve Nesbitt, David J, (2011), “Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)”, *Pure and Applied Chemistry*, C.83(8), S.1637-1641. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02>.
- Badgujar, D. M.; Talawar, M. B.; Asthana, S. N. ve Mahulikar, P. P., (2008), “Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview.”, *Journal of Hazardous Materials*, C. 151(2-3), S.289-305.
- Barnes, John C. ve Golnazarians, Wigan, (1987), “The 1: 1 complex of pyrene with 2, 4, 6-trinitrotoluene”, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, C. 43(3), S. 549-552.
- Bennion, Jonathan C. ve Matzger, Adam J., (2021), “Development and evolution of energetic cocrystals”, *Accounts of Chemical Research*, C. 54(7), S.1699-1710.
- Beşergil, Bilsen, (t.y.), “IR Absorpsiyon Spektroskopisi; Uygulamalar (applications)”, https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_799.html.
- Biscaia, Isabela F. B.; Gomes, Samantha N.; Bernardi, Larissa S. ve Oliveira, Paulo R., (2021), “Obtaining cocrystals by reaction crystallization method: Pharmaceutical applications”, *Pharmaceutics*, C.13(6), S. 898.

- Bolton, Onas ve Matzger, Adam J., (2011), “Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal”, *Angewandte Chemie International Edition*, C. 50(38), S. 8960–8963. doi:10.1002/anie.201104164.
- Bozkuş, Sinecan I.; Hope, Karl S.; Yüksel, Bayram; Atçeken, Nurrunnisa; Nazır, Hasan; Atakol, Orhan ve Şen, Nilgün, (2019), “Characterization and properties of a novel energetic Co-crystal formed between 2, 4, 6-Trinitrophenol and 9-Bromoanthracene”, *Journal of Molecular Structure*, C. 1192, S. 145-153.
- Bunaciu, Andrei A.; Aboul-Enein, Hassan Y. ve Fleschin, Serban, (2010), “Application of Fourier transform infrared spectrophotometry in pharmaceutical drugs analysis”, *Applied Spectroscopy Reviews*, C. 45(3), S. 206-219.
- Cavallo, Gabriella; Bruce, Duncan W.; Terraneo, G., Resnati, Giancarlo ve Metrangolo, Pierangelo, (2018), “From Molecules to Materials: Engineering New Ionic Liquid Crystals Through Halogen Bonding”, *J. Vis. Exp.*, C. 133.
- Clark, Timothy; Hennemann, Matthias; Murray, Jane S. ve Politzer, Peter, (2007), “Halogen bonding: The σ -hole: Proceedings of “Modeling interactions in biomolecules II”, Prague, September 5th–9th, 2005”, *Journal of Molecular Modeling*, C. 13, S. 291-296.
- Clegg, William, (2015), “*X-ray Crystallography* (Vol. 60)”, *Oxford University Press, USA*.
- Cruz Cabeza, Aurora, (2012),” Acid-base crystalline complexes and the pKa rule”, *Cryst. Eng. Comm.*, C. 14, S. 6362–6365, doi:10.1039/C2CE26055G.
- Fabbiani, Francesca P.A.; Byrne, Lindsay T.; McKinnon, Joshua J. ve Spackman, Mark A, (2007), “Solvent inclusion in the structural voids of form ii carbamazepine: single-crystal x-ray diffraction, nmr spectroscopy and hirshfeld surface analysis”, *CrystEngComm.*, C. 9, S. 728-731.
- Gamaethige, Janaka C., (2018), Hydrogen-and halogen-bond driven supramolecular architectures from small molecules to cavitands, and applications in energetic materials, Doktora Tezi, Kansas State University.

- Gao, Haixiang; Zhang, Qinghua ve Shreeve Jean'ne M., (2020), “Fused heterocycle-based energetic materials (2012-2019)”, *Journal of Materials Chemistry A*, C. 8(8), S. 4193-4216.
- GICHD, (2021), *Basic Chemistry of Explosives and Hazards of Home-made Explosives and Chemical Precursors Handbook*.
- Gilli, Paola; Bertolasi, Valerio; Pretto, Loretta; Ferretti, Valeria ve Gilli, Gastone, (2004), “Covalent versus electrostatic nature of the strong hydrogen bond: discrimination among single, double, and asymmetric single-well hydrogen bonds by variable-temperature X-ray crystallographic methods in β -diketone enol RAHB systems”, *Journal of the American Chemical Society*, C. 126(12), S. 3845-3855.
- Gunawardana, Chamara; Aakeröy, Christer, (2018), “ Co-crystal synthesis: Fact, fancy, and great expectations”, *Chemical Communications*.
- Guo, Changyan; Zhang, Haobin; Wang, Xiaochuan; Liu, Xiaofeng ve Sun, Jie ,(2013), “Study on a novel energetic cocrystal of TNT/TNB”, *Journal of Materials Science*, C. 48, S. 1351-1357.
- Hong, Dong; Li, Yan; Zhu, Shunguan; Zhang, Lin ve Pang, Congcong, (2015), “Three insensitive energetic co-crystals of 1-nitronaphthalene, with 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT), 2, 4, 6-trinitrophenol (picric acid) and D-mannitol hexanitrate (MHN)”, *Central European Journal of Energetic Materials*, C. 12(1), S. 47-62.
- IRSpirit – fast and easy to perform contaminant ATR-FTIR analysis on drug tablet surface, (2018), *Wiley Analytical Science*, 14 Mayıs 2018, <https://analyticalscience.wiley.com/content/news-do/irspirit-fast-and-easy-perform-contaminant-atr-ftir-analysis-drug-tablet-surface>.
- Izutsu, Ken-ichi; Koide, Tatsuo; Takata, Noriyuku; Ikeda, Yukihiro; Ono, Makoto; Inoue, Motoki; Fukami, Toshiro ve Yonemochi, Etsuo, (2016), “Characterization and Quality Control of Pharmaceutical Cocrystals”, *Chem. Pharm. Bull.*, C. 64, S. 1421–1430.

- Janiak, Christoph, (2000), “A critical account on π – π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, C. 21, S. 3885-3896.
- Jeffrey, George A., (1997), “*An introduction to hydrogen bonding*”, New York: Oxford university press, C. 12, S. 228.
- Kennedy, Stuart R., ve Pulham, C. R., (2018), *Co-crystallization of energetic materials*.
- Klapötke, Thomas M., (2017), *Chemistry of high-energy materials (4th Edition)*, Berlin: Walter de Gruyter GmbH.
- Kosanke, Kenneth L.; Sturman, Barry T.; Winokur, Robert M. ve Kosanke, B. J., (2012), “Encyclopedic Dictionary of Pyrotechnics:(and related subjects)”, *Journal of Pyrotechnics, Whitewear, CO, USA*.
- Kurtay, Gülbin ve Şen, Nilgün, (2022), “Improved stability of picric acid: 1-aminopyrene’charge-transfer complex: Synthesis, characterization, energetic performance and molecular docking study with B-DNA”, *Journal of Molecular Structure*, C. 1262, S.133058.
- Landenberger, Kira B. ve Matzger, Adam J., (2010), “Cocrystal engineering of a prototype energetic material: supramolecular chemistry of 2, 4, 6-trinitrotoluene”, *Crystal Growth ve Design*, C. 10(12), S. 5341-5347.
- Landenberger, Kira B.; Bolton, Onas ve Matzger, Adam J., (2015), “Energetic–energetic cocrystals of diacetone diperoxide (DADP): dramatic and divergent sensitivity modifications via cocrystallization”, *Journal of the American Chemical Society*, C. 137(15), S. 5074-5079.
- Ledgard, Jared B., (2014), *The Preparatory Manual Of Explosives*, Seattle, Washington USA.
- Lloyd, Hayleigh J., (2017), *Co-crystallisation of energetic materials—a step-change in the control of properties and performance of munitions*, Doktora Tezi, The University of Edinburgh.

- Loots, Leigh ve Barbour, Leonard J.A, (2012), “A simple and robust method for the identification of π - π packing motifs of aromatic compounds”, *Cryst. Eng. Comm.*, C. 14, S. 300-304.
- Meyer, Rudolf; Köhler, Josef ve Homburg, Axel, (2016), Explosives. John Wiley ve Sons.
- Nair, Unitharan R.; Asthana, Sonal N.; Rao, Alapati S., Gandhe ve B. R., (2010) “Advances in high energy materials”, *Defence Science Journal*, C. 60(2), S. 137.
- Perera, Manomi D., (2017), Hydrogen and halogen bonding in co-crystallization: from fundamentals to applications, Doktora Tezi, Dept. of Chemistry, Kansas State Univ., Kansas, USA, 2017.
- Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., ve Riga, A. (2009). Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, S. 241-317.
- Rajendran, Maniyam A.; Allada, Ravikiran ve Sajid, Syed S, (2021), “Co-crystals for generic pharmaceuticals: an outlook on solid oral dosage formulations”, *Recent Advances in Drug Delivery and Formulation: Formerly Recent Patents on Drug Delivery ve Formulation*, C. 15(1), S. 15-36.
- Robinson, James; Frame, Eileen M. S. ve Frame, George M. (2005). Undergraduate instrumental analysis, New York: Marcel Dekkel.
- Rodrigues, Marisa; Baptista, Barbara; Lopes, J. Almeida ve Sarraguça, Mafalda C., (2018), “Pharmaceutical cocrystallization techniques. Advances and challenges”, *International Journal of Pharmaceutics*, C. 547(1-2), S. 404-420.
- Rohl, Andrew L.; Moret, Massimo; Kaminsky, Werner; Claborn, Kacey; McKinnon, Joshua J. ve Kahr, Bart, (2008), “Hirshfeld surfaces identify inadequacies in computations of intermolecular interactions in crystals: pentamorphic 1,8-dihydroxyanthraquinone”, *Cryst. Growth Des.*, C. 8, S. 4517-4525.
- Steinhauser, Georg ve Klapötke, Thomas M., (2008), “Green pyrotechnics: a chemists' challenge”, *Angewandte Chemie International Edition*, C. 47(18), S. 3330-3347.

- Sultan, Manzoor; Wu, Junying; Haq, Ihtisham U.; Imran, Muhammad; Yang, Lijun; Wu, Jiaojiao; Lu, Jianying ve Chen, Lang, (2022), "Recent progress on synthesis, characterization, and performance of energetic cocrystals: A review", *Molecules*, C. 27(15), S. 4775.
- Swain, Pravat K.; Singh, Haridwar ve Tewari, Surya P., (2010), "Energetic ionic salts based on nitrogen-rich heterocycles: A prospective study", *Journal of Molecular Liquids*, C. 151(2-3), S. 87-96.
- Sheldrick, George M., (2015), "Crystal structure refinement with SHELXL", *Acta Cryst. Sect. C Struct Chem.*, C. 71, S. 3-8.
- Sheldrick, George M., (2015), "SHELXT integrated space-group and crystal-structure determination", *Acta Cryst. Sect. C Struct Chem.*, C. 71, S. 3-8.
- Spackman Mark A.; Turner Michael J.; McKinnon Joshua J; Wolf Stephen K.; Grimwood Daniel J.; Jayatilaka Dylan ve Spackman Peter R., (2017), "Crystal Explorer 17", *Univ West Aust.* <http://hirshfeldsurface.net>.
- Skoog, Douglas A.; Holler, F. James ve Crouch, Stanley R, (2016), *Principals of Instrumental Analysis*, Cengage Learning.
- Şen, Nilgün, (2018), "A 1: 1 energetic co-crystal formed between trinitrotoluene and 2, 3-diaminotoluene", *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, C. 37(1), S. 61-69.
- Şen, Nilgün, (2019), "Characterization and properties of a new energetic co-crystal composed of trinitrotoluene and 2, 6-diaminotoluene", *Journal of Molecular Structure*, C. 1179, S. 453-461.
- Şen, Nilgün; Dursun, Hayrettin; Hope, Karl S.; Nazir, Hasan; Acar, Nurcan ve Atakol, Orhan, (2020), "Towards low-impact-sensitivity through crystal engineering: New energetic co-crystals formed between Picric acid, Trinitrotoluene and 9-Vinyanthracene", *Journal of Molecular Structure*, C. 1219, S. 128614.
- Şen, Nilgün, (2022), "Crystal engineering with energetic picric acid halogen-based salts: Promising properties of a new family of insensitive materials", *Journal of Molecular Structure*, C. 1254, S. 132381.

- Şen, Nilgün; Aslan, Nazife; Yüksel, Bayram ve Teciman, İrem, (2024), “Characterization and properties of a new insensitive explosive co-crystal composed of trinitrotoluene and pyrene”, *Structural Chemistry*, C. 35(2), S. 553-567.
- Talawar, Mahadev B.; Sivabalan, Renganathan; Mukundan, Thekkekara; Muthurajan, Harries; Sikder, A. K.; Gandhe, B. R. ve Rao, Alapati S., (2009), “Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs)”, *Journal of Hazardous Materials*, C. 161(2-3), S. 589-607.
- Teipel, Ulrich, (2006), Energetic materials: particle processing and characterization, *John Wiley ve Sons*.
- Thakuria, Ranjit; Nath, Naba K. ve Saha, Binoy K., (2019), “The nature and applications of π - π interactions: a perspective”, *Crystal Growth ve Design*, C. 19(2), S. 523-528.
- Thallapally, Praveen K.; Basavoju, Srinivas; Desiraju, Gautam R.; Bagieu-Beucher, Muriel; Masse, René ve Nicoud, Jeon-François, (2003), “Square networks based on the Br... NO₂ supramolecular synthon”, *Current Science-Bangalore-*, C. 85(7), S. 995-1001.
- Türker, Lemi ve Variş, Serhat, (2009) “A review of polycyclic aromatic energetic materials. Polycyclic Aromatic Compounds”, C. 29(4), S. 228-266.
- Yang, Yang; Teng, Lidong ve Seetharaman, Seshadri, (2012), “Kinetic Studies on Evaporation of Liquid Vanadium Oxide, VO_x (Where x= 4 or 5)” *Metallurgical and Materials Transactions B*, C. 43, S. 1684-1691.
- Yang, Zongwei; Wang, Yuping; Zhou, Junhong; Li, Hongzhen; Huang, Hui ve Nie, Fude, (2014), “Preparation and performance of a BTF/DNB cocrystal explosive”, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, C. 39(1), S. 9-13.
- Zhang, Chaoyang, (2007), “Investigation of the slide of the single layer of the 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene crystal: sliding potential and orientation.”, *The Journal of Physical Chemistry B*, C. 111(51), S. 14295-14298.

- Zhang, Jiaheng; Shreeve Jean'ne M, (2014), "3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfurazan and Its Derivatives: An Assembly of Diverse N–O Building Blocks for High-Performance Energetic Materials", *J. Am. Chem. Soc.*, C. 136, S. 4437–4445.
- Zhang, Jiaheng; Parrish, Damon A. ve Shreeve, Jean'ne M., (2015), "Curious cases of 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole-based energetic cocrystals with high nitrogen content: an alternative to salt formation", *Chem. Commun.*, C. 51, S. 7337–7340.
- Zhang, Jiaheng; Shreeve, Jean'ne M., (2016), "Time for pairing: cocrystals as advanced energetic materials", *CrystEngComm*, C. 18(33), S. 6124-6133.
- Qiu, Ling; Xiao, Heming; Gong, Xuedong; Ju, Xuehai ve Zhu, Weihua, (2006), "Theoretical studies on the structures, thermodynamic properties, detonation properties, and pyrolysis mechanisms of spiro nitramines", *J. Phys. Chem., C*. A 1110, . 3797-807.

