



**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**ENERJİK MADDELERİN
KO-KRİSTALLENME YOLUYLA PERFORMANS
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Hayrettin DURSUN

**DİSİPLİNERARASI ADLİ BİLİMLER ANABİLİM DALI
ADLİ KİMYA VE ADLİ TOKSİKOLOJİ PROGRAMI
DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Yaşar BİLGE**

**ANKARA
2022**

**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ENERJİK MADDELERİN
KO-KRİSTALLENME YOLUYLA PERFORMANS
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Hayrettin DURSUN

**DİSİPLİNLERARASI ADLİ BİLİMLER ANABİLİM DALI
ADLİ KİMYA VE ADLİ TOKSİKOLOJİ PROGRAMI
DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Yaşar BİLGE**

**ANKARA
2022**

Ankara Üniversitesi

Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Doktora tezi olarak sunduğum “Enerjik Maddelerin Ko-Kristallenme Yoluyla Performans Özelliklerinin İyileştirilmesi” başlıklı tez; bilimsel ahlak ve değerlere uygun olarak tarafımdan yazılmıştır. Tezimin fikir/hipotezi tümüyle tez danışmanım ve bana aittir. Tezde yer alan deneysel çalışma/araştırma tarafımdan yapılmış olup, tüm cümleler, yorumlar bana aittir.

Yukarıda belirtilen hususların doğruluğunu beyan ederim.

Hayrettin DURSUN

Tarih:

İmza :

KABUL VE ONAY

Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Disiplinlerarası Adli Bilimler Anabilim Dalı
Adli Kimya ve Adli Toksikoloji Doktora Programında
Hayrettin DURSUN tarafından hazırlanan
“Enerjik Maddelerin Ko-Kristallenme Yoluyla Performans Özelliklerinin
İyileştirilmesi” adlı tez çalışması
aşağıdaki jüri tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak
OY BİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

09.02.2022

Prof. Dr. Sinan SÜZEN
Ankara Ü. Eczacılık Fakültesi
Jüri Başkanı

Prof. Dr. Yaşar BİLGE
Ankara Ü. Tıp Fakültesi
Üye

Doç. Dr. Dilek AKYÜZLÜ
Ankara Ü. Adli Bilimler Enstitüsü
Üye

Doç. Dr. Nilgün ŞEN
Polis Akademisi Adli Bilimler Enstitüsü
Üye

Doç. Dr. Bayram YÜKSEL
Giresun Ü. Espiye Meslek Yüksekokulu
Üye

Tez hakkında alınan jüri kararı, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Yönetim Kurulu tarafından onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fügen AKTAN
Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü

İÇİNDEKİLER

Etik Beyan	ii
Kabul ve Onay	iii
İçindekiler	iv
Önsöz	vi
Simgeler ve Kısaltmalar	vii
Şekiller	x
Çizelgeler	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerjik Madde Nedir?	4
1.2. Enerjik Maddelerin Sınıflandırılması	6
1.2.1. Birincil patlayıcılar	7
1.2.2. İkincil patlayıcılar	8
1.2.3. Sevk Ediciler (Propellantlar)	8
1.2.4. Piroteknikler	9
1.3. Yanma, Parlama, İnfilak	9
1.4. Enerjik Maddelerin Özellikleri	11
1.4.1. Yoğunluk	12
1.4.2. Patlama Hızı (D) ve Patlama Basıncı (P)	13
1.4.3. Oluşma Isısı/Entalpisi	15
1.4.4. Oksijen Dengesi	16
1.4.5. Hassasiyet	17
1.4.5.1 Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	19
1.4.5.2. HOMO-LUMO Enerji Aralıkları	19
1.4.5.3. Hirshfeld Yüzeyleri	20
1.4.5.4. Moleküllerarası O...O Etkileşimleri	20
1.4.5.5. Kristal Yapı Boşlukları	21
1.5. Enerjik Maddelerin Termodinamiği	22
1.6. Kuantum Kimyasal/Teorik Yöntemler	23
1.7. Enerjik Madde Geliştirme Yöntemleri	25
1.8. Enerjik Maddelerin Geliştirilmesi için Ko-kristallenme	28
1.8.1. Ko-kristallenmede Hidrojen Bağları	30
1.8.2. Ko-kristallenmede Halojen Bağları	33
1.8.3. Ko-Kristallenmede π - π Etkileşimi	34
1.9. Literatür Taraması	36
1.10. Amaç	47
2. GEREÇ VE YÖNTEM	50
2.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	50
2.2. Ko-kristallerin Hazırlanması	50
2.3. Analiz Cihaz ve Yöntemleri	51
2.3.1. Optik Mikroskop	51
2.3.2. Tek Kristal X-Işını Kırınım Analizi	51
2.3.3. Toz X-Işını Kırınımı Analizi (PXRD)	54
2.3.4. Kütle Spektrometre Analizi	55

2.3.5. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometre Analizi	57
2.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termogravimetri Analizi	59
2.3.7. Darbe Hassasiyeti Testi	59
2.3.8. Bilgisayarlı Hesaplamalar	61
3. BULGULAR	62
3.1. Optik Mikroskop Görüntüleri	62
3.2. Kristal Yapı Analizleri	63
3.3. Toz X-Işını Kırınım (PXRD) Analiz Sonuçları	65
3.4. Kütle Spektrometre Sonuçları	66
3.5. FTIR Sonuçları	67
3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termogravimetri Sonuçları	68
3.7. Darbe Hassasiyeti Test Sonuçları	69
3.8. Teorik/Bilgisayarlı Hesaplamalar	72
3.8.1. Moleküler Elektrostatik Potansiyelleri	72
3.8.2. Moleküler Geometri ve HOMO-LUMO Enerji Aralıkları	73
3.8.3. Hirshfeld Yüzey Analizleri	75
3.8.4. Moleküller arası O...O etkileşimleri	78
3.8.5. Kristal yapı boşlukları	78
3.8.6. Kristal istiflenme etkileri	78
3.8.7. İnfilak parametrelerinin hesaplanması	79
4.TARTIŞMA	81
5.SONUÇ ve ÖNERİLER	93
ÖZET	96
SUMMARY	98
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	110

ÖNSÖZ

Askeri ve sivil amaçlı kullanılan enerjik maddelerin istenmeyen etkilere karşı gösterdikleri duyarlılık bu maddelerin depolama, taşıma ve kullanım süreçlerindeki en önemli sorunlardan biridir. Özellikle yerli sanayi için dışa bağımlılığın azaltılması ve son kullanıcı için avantajları olan daha duyarsız ve performansı yüksek yeni nesil enerjik maddelerin üretimi önem arz etmektedir. Bu çalışma kristal mühendisliği yöntemlerinden ko-kristallendirme tekniği ile yaygın olarak kullanılan belirli hassasiyet değerlerine sahip pikrik asit ve TNT'nin daha duyarsız ve performansı daha yüksek ko-kristallerinin elde edilmesi için yapılmıştır. Enerjik maddelerin 9-vinilantrasen ile elde edilen ko-kristallerinin karakterizasyonu yapılmış, hassasiyet ve performans değerleri belirlenerek moleküller arası kovalent olmayan etkileşimlerin ve kristal yapı özelliklerinin bu değerlere etkileri aletli analizler ve bilgisayar temelli teorik yöntemler kullanılarak açıklanmıştır.

Çalışma ve tez yazım süresince kıymetli katkı ve desteklerini eksik etmeyen kıymetli danışmanım Prof. Dr. Yaşar Bilge'ye, sevgili hocam ve meslek büyüğüm Doç. Dr. Nilgün Şen'e, kıymetli hocam Doç. Dr. Dilek Kaya Akyüzlü'ye,

Mesleğim gereği yaşadığım yurt içi ve dışı uzun süreli görevler sebebiyle uzayan doktora eğitim süresince bana katlanan ve destek olan tüm mesai arkadaşlarıma,

Özellikle zor zaman ve coğrafyalarda evden uzakta görev yaptığım dönemde büyük bir özveri, sabır ve cesaret gösteren sevgili eşim ve oğluma,

Sonsuz saygı, şükran ve sevgilerimi sunarım.

SİMGELER VE KISALTMALAR

α	Alfa
Al	Alüminyum
ANFO	Amonyum Nitrat – Fuel Oil
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ m)
ATR	Attenuated Total Reflectance
au	Atomic unit
BDE	Bağ Kopma Enerjisi
BTF	Benzotrifuroksan
Br	Brom
°C	Santigrat derece
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
CD	Kristal yoğunluğu
CHNO	Karbon-Hidrojen-Azot-Oksijen içeren madde
Cl	Klor
CL-20	Hekzanitrohekzaazaisovurtzitan
Cr	Krom
CSD	Cambridge Structural Database
Cu	Bakır
-CH ₃	Metil grubu
D	Patlama Hızı
d, D	Bağ uzunlukları
DADNE-FOX7	1,1-diamino-2,2-dinitroeten
ΔE	Toplam Enerji Değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi)
DI	Doğrudan Enjeksiyon
DMPA	Dimetil Pikrik Asit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EI	Elektron Impact
EM	Enerjik Madde

ES	Electrospray
MEP	Molecular Electrostatic Potantial
eV	Elektronvolt
F	Flor
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometre
G	Serbest Enerji
HEDM	Yüksek Enerjili ve Yoğunluklu Madde
HF	Hartree-Fock
HMX	Oktogen
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
$\hat{H}\psi_i = E\psi_i$	Schrödinger Denklemi
h50	Darbe hassasiyet değeri
I	Iyot
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Joule
K	Kelvin
KBr	Potasyum Bromür
kV	Kilovolt
λ	Lamda (dalga boyu sembolü)
LC-MS	Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi
LD	Yükleme Yoğunluğu (Load density)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
mA	Miliamper
MATNB	Metilamin 2,4,6-triniitrobenzen
MEP	Molecular Electrostatic Potential
MHN	Mannitolhekzanitrat
Mg	Magnezyum
Mo	Molibden
MS	Kütle Spektrometre
NaCl	Sodyum Klorür
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NO ₂	Nitro Grubu

OB (Ω)	Oksijen Dengesi
-OH	Hidroksil grubu
ONO ₂	Nitroso Grubu
ω	Omega
ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program
P	Patlama Basıncı
Π/ π	Pi
PETN	Pentaeritritol tetranitrat
Φ	Phi
pKa	Asitlik sabiti
PIC	Pikrik Asit
PIC:VANT	Pikrik asit – 9-vinilantrasen ko-kristali
PXRD	Toz X-Işını Kırınım Yöntemi
PVC	PolyVinylChloride
Q	Isı (Patlama-Tepkime Isısı)
RDX	Hekzogen
S	Kükürt
SCXRD	Tek Kristal X-Işını Kırınım Yöntemi
σ	Sigma (Halojen atomunun oluşturduğu pozitif boşluk)
TAPB	1,3,5-tris(4-aminofenil)benzen
TATB	Triaminotrinitrobenzen
TG	Termogravimetre
θ	Teta
Ti	Titanyum
TNB	1,3,5-trinitrobenzen
TNT	Trinitrotoluen
TNT:VANT	Trinitrotoluen – 9-vinilantrasen ko-kristali
UV	Ultraviyole
V	Hacim
VANT	9-vinilantrasen
ρ	Rho (yoğunluk)

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. İnfilak Süreci Şeması ve İnfilak Dalgasının Yapısı	10
Şekil 1.2. İnfilak Süreci Basınç-Hacim Eğrisi	13
Şekil 1.3. Yaygın Olarak Kullanılan Organik ve Anorganik Enerjik Maddelerin Oksijen Dengeleri	17
Şekil 1.4. Çok Bileşenli Kristal Yapılar; a) Nötr Ko-Kristal, b) İyonik Ko-Kristal, c) Tuz, d) Çözelti/Hidrat, e) Kapsayıcı Kompleks, f) Katı Çözelti	27
Şekil 1.5. Çoklu Molekül Kimyasında Kullanılan Kovalent Olmayan Etkileşimler ve Etkileşim Enerji Seviyeleri	28
Şekil 1.6. (a) Hidrojen Bağındaki Geometrik Parametreler, (b) İki Kutuplu Verici Etkileşimleri ve (c) İki Kutuplu Alıcı Etkileşimleri	31
Şekil 1.7. Aromatik Halkalı Yapılar İçin π - π Çatma Etkileşimleri; a) Yüz-Kenar b) Çapraz/Kaymış ve c) Yüz-Yüze	34
Şekil 1.8. Nitro Etkileşimleri	35
Şekil 1.9. Çalışmada Kullanılan Ko-Former Yapılar; a) Pikrik Asit, b) TNT, c) 9-Vinilantrasen	37
Şekil 2.1. Bragg Yasası Şematik Gösterimi	53
Şekil 2.2. Toz X-Işını Kırınım Cihazı ve Şeması	55
Şekil 2.3. Çekiç Düşme Test Aleti ve Ayrıntılı Çizimi	60
Şekil 3.1. Enerjik Maddeler ve Ko-Kristallerin Optik Mikroskop Görüntüleri	62
Şekil 3.2. Ko-Kristallere Ait Ortep Çizimleri	63
Şekil 3.3. PIC:VANT, TNT:VANT, Pikrik Asit, Tnt ve 9-Vinilantrasen Toz X-Işını Kırınım (Pxd) Sonuçları	66
Şekil 3.4. Ko-Kristallerin Ms Spektrumları: (a) PIC:VANT, (b) TNT:VANT	67
Şekil 3.5. PIC:VANT ve TNT:VANT Ko-Kristalleri IR Spektrumları	68
Şekil 3.6. Dsc Spektrumları	69
Şekil 3.7. Termogravimetri Diyagramları	69

Şekil 3.8. (a) Pikrik Asit, (b) PIC:VANT, (c) TNT ve (d) TNT:VANT Darbe Hassasiyet Ölçüm Sonuçları	72
Şekil 3.9. Ko-Kristaller ve Ko-Formerların Elektrostatik Potansiyel Yüzey Diyagramları (a.u. Birimi)	73
Şekil 3.10. HOMO-LUMO Enerji Seviyeleri	74
Şekil 3.11. (a) PIC:VANT Ko-Kristali Hirshfeld Yüzey Haritası, (b) Moleküllerarası Etkileşimlerin 2 Boyutlu Parmak İzi Gösterimi, (c) Moleküllerarası Etkileşim Oranları	75
Şekil 3.12. (a) TNT:VANT Ko-Kristali Hirshfeld Yüzey Haritası, (b) Moleküllerarası Etkileşimlerin 2 Boyutlu Parmak İzi Gösterimi, (c) Moleküllerarası Etkileşim Oranları	76
Şekil 3.13. (a) Kıvrım Yapısı, (b) Şekil İndeksi, (c) D_e Değerlerine Göre PIC:VANT Ko-Kristali Hirshfeld Yüzey Haritaları	77
Şekil 3.14. (a) Kıvrım Yapısı, (b) Şekil İndeksi, (c) D_e Değerlerine Göre TNT:VANT Ko-Kristali Hirshfeld Yüzey Haritaları	77
Şekil 3.15. Monoklinik TNT Moleküler İstiflenme Yapısı (Csd Code Zzzmuc08) ile TNT:VANT Ko-Kristalinin Yüz-Yüze Üzerine Kenar-Yüz İstiflenme Yapısı	79
Şekil 3.16. Pikrik Asit Moleküler İstiflenme Yapısı (Csd Kodu Picrac13) İle PIC:VANT Ko-Kristalinin Yüz-Yüze Üzerine Kenar-Yüz İstiflenme Yapısı	79
Şekil 4.1. Enerjik Madde Merkezi İle Vant Merkezi Arası Mesafeler: (a) PIC:VANT ve (b) TNT:VANT	85
Şekil 4.2. Molekül İçi ve Moleküllerarası Etkileşimler; (a) PIC:VANT ve (b) TNT:VANT	87

ÇİZELGELER

Çizelge 1.1. Moleküler Gruplara Göre Enerjik Maddeler	7
Çizelge 1.2. $C_aH_bO_cN_d$ Yapısındaki Enerjik Maddeler İçin Stokiyometrik Oranlara Göre N, M ve Q Değerleri	14
Çizelge 1.3. Kistiakowsky-Wilson Kuralları	15
Çizelge 1.4. Springall-Roberts Kuralları	16
Çizelge 3.1. TNT:VANT ve PIC:VANT Ko-Kristalleri Kristalografik Verileri	64
Çizelge 3.2. TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinde gözlemlenen hidrojen bağları uzunluk ve açıları	65
Çizelge 3.3. Gaussian-09 Algoritmaları Kullanılarak Hesaplanan Optimizasyon Parametreleri	74
Çizelge 3.4. Pikrik asit, TNT, PIC:VANT, TNT:VANT Ko-Kristalleri Performans Parametreleri	80

1. GİRİŞ

Terör, Latince “*terror*” sözcüğüne dayanmakta olup, Türkçeye Fransızca’dan geçmiştir. Latince, beklenmeyen veya öngörülemeyen bir tehdit veya ani kriminal olaya duyulan endişe, korku ve panik anlamlarına sahiptir (Bilge, 2015). Terörist terimi ise ilk defa 1794’te Fransız filozof François-Noel Babeuf tarafından Maksimilien Robespier’in diktatör Jakoben rejimini tanımlamak için kullanılmıştır. Temmuz 1793’te başlayan ve 13 ay süren Terör Krallığı döneminde Paris, Toplum Güvenliği Komitesi tarafından yönetilmiş; bu dönemde toplu infazlar ve halk tasfiyeleri yaşanmıştır (Palmer, 2014). Terörizmi tanımlamak çok kolay bir durum değildir. Uluslar terörizmi farklı gördüğü ve değerlendirdiği için uluslararası kabul görmüş tek bir terör tanımı yoktur. Global Terörizm Endeksinde* yer alan tanıma göre terörizm; ideolojik, siyasi, dini veya ekonomik bir amaca ulaşmak için devlet dışı yapıların tehdit, şiddet veya illegal gücü kasıtlı olarak kullanmasıdır (GTI, 2020). Bu tanım sadece fiziksel saldırı kullanmayı değil aynı zamanda toplum üzerindeki etkisini yıllarca sürdürebilen psikolojik etkiyi de içermektedir. Terör eylemi politik, ekonomik, dini veya sosyal bir hedefe ulaşmayı amaçlamalıdır. Eylem sadece mağdurlarına değil aynı zamanda daha büyük bir topluluk veya topluma karşı şiddet veya korku mesajı içermelidir. Eylem uluslararası insan hakları hukuku kapsamı dışında olmalıdır.

2020 yılı Global Terörizm Endeksine göre Avrupa’daki hiçbir ülke Türkiye kadar terörizmden etkilenmemiştir. Yıllık rapora göre Avrupa genelinde 2019 yılında toplam 58 ölüm olayı gerçekleşmiş olup bunun 40’ı Türkiye’de yaşanmıştır. Rapora göre Türkiye 2015 ile 2019 yılları arasında terörizm kaynaklı ölüm ve saldırı sayılarında belirgin oranda azalma sergilese de hala terörden en çok etkilenen ülkeler sıralamasında Avrupa’da birinci, dünyada ise 18. Sıradadır. Aynı sıralamada Amerika 29., Birleşik Krallık ise 30. sıradadır.

*Global Terörizm Endeks (GTI) raporu; Ekonomi ve Barış Enstitüsü tarafından Global Terörizm Veritabanı (GTD) ve diğer kaynaklardaki veriler kullanılarak hazırlanmaktadır. GTD için veriler Maryland Üniversitesinde yer alan Terörizm Çalışmaları ve Terörizme Tepki (START) için Ulusal Konsorsiyum tarafından toplanmakta ve derlenmektedir. GTD; 1970-2019 yılları arasındaki dönem için 170.000 terörizm vakası içermektedir.

Devlet ve polis hedeflerine yönelik saldırılar bir önceki yıla göre % 60 azalmakla birlikte, sivillere yönelik saldırılar % 8 oranında artmıştır. Türkiye'nin ardından sırasıyla İngiltere, Fransa, Yunanistan, Almanya, Belçika ve İtalya Avrupa'da terörden en çok zarar gören ülkeler olmuştur. Afganistan, Irak, Nijerya, Suriye ve Somali ise dünyada terörizmden en çok etkilenen ilk beş ülke olmuştur.

Terör grubuna dahil olan kişi tek başına iken hissettiği yalnızlık ve zayıflığı bir gruba dahil olarak giderir, grup aidiyeti ile güçlü ve başarılı olduğunu hisseder. Güç ve para motivasyonu ile terör grubunun amaçlarına hizmet eder. Bu yolla terör örgütleri etkilerini artırdıklarında gelişir ve büyür. Etkilerinin ana yürütücüleri medyada yer bulma, sempaticianlarını görevlendirme ve finansal katkıdır. Terörizm ile ilişkili ve bütün ülkeler için ortak olan birçok sosyo-ekonomik etken vardır. Bununla birlikte gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasında belirgin farklar da vardır. Terörizm ile ilişkili bazı sosyo-ekonomik etkenler şunlardır;

- Bütün ülkelerde yüksek grup aidiyeti ve düşük kanuna uyum terörizmle ilişkilendirilebilir.
- Ekonomik olarak daha gelişmiş ülkelerde sosyal adaletsizlikler ve dışlamalar terörizmde önemli rol oynar.
- Ekonomik olarak az gelişmiş ülkelerde dini ve etnik kırılmalar ve yolsuzluklar yüksek terörizmin seviyeleri ile ilişkilidir.

Terörist kişi veya gruplar amaçlarına ulaşmak için tarih boyunca çok farklı yöntem ve araçlar kullanmıştır. Hedef şahısların bıçaklanması, zehirlenmesi veya silahla vurulması gibi doğrudan hedefe yönelik eylemlerin yanında daha geniş kitleleri hedef alan farklı bombalı saldırı yöntemleri kullanılmaktadır. Özellikle savaş sanayisinin ve patlayıcı maddeler alanındaki bilimsel çalışmaların artması ile bombalı saldırı türleri de çeşitlilik göstermektedir. Bombalı saldırı düzenekleri bir araçta taşınabilir, bir paketle gönderilebilir, canlı bomba olabilir veya yol kenarına yerleştirilebilir. Hedefe ve amaca göre kullanılan düzenek değişmektedir. Bununla birlikte terör grupları kendilerine has, karakteristik düzenekler kullanarak bir nevi

saldırılarda imzalarını atmaktadır. Bu tarz karakteristik düzenek elemanlarının; patlayıcı maddelerin üretilmesi esnasında ortaya çıkan ayırt edici yan veya ara ürünler ile patlama sonrası olay yeri bulgularında bulunan patlayıcı madde kalıntılarının adli bilimciler tarafından tespit edilmesi ile suçlulara ulaşmak mümkün olmaktadır. Özellikle el yapımı bomba düzeneklerinde kullanılan ticari veya konvansiyonel olmayan patlayıcı maddeler üzerinde yapılan profil çalışmaları ile bomba imha uzmanlarınca yapılan düzeneklerin incelemeleri neticesinde hem olaylar arasında hem de suçlu veya suç örgütleri arasında bağlantı kurmak mümkün olmaktadır. Elde edilen sonuçlar istihbari veriler ile birlikte değerlendirildiğinde terörizmle mücadele alanında ciddi katkılar sağlamaktadır.

Patlayıcılar yıkıcı etkileri ile gündeme gelirken önemli olumlu katkıları genellikle göz ardı edilmektedir. Büyük endüstriyel devrimi mümkün kılan ve aynı zamanda yerkürenin mineral kaynaklarını insanlığın kullanımına sunan patlayıcıların gücüdür. Enerjik maddelerin bulunması ve kullanılmasındaki önemli teknolojik gelişmeler uzayın keşfini, dağların aşılmasını, nehirlerin ıslahını, yerin derinliklerindeki madenlerin çıkarılmasını mümkün kılmış; aynı zamanda zor ve tehlikeli coğrafyalar üzerinden ülkeleri ve kıtaları karayolları ve raylar ile birbirine bağlamıştır. Patlayıcılar asırlar önce kara barutun bulunmasından itibaren insanlığın gelişmesi ve refahı için önemli rol oynamaya devam etmektedir (Agrawal, 2010). Bunun yanında siyasi güç dengelerinin değiştiği ve terörizm tehditlerinin arttığı günümüzde savunma sanayi alanında dışa bağımlılığın azaltılması; duyarsız ve performansı yüksek patlayıcı maddelerin geliştirilmesi amacıyla bu alanda çalışmalar yapılmalıdır. Önemle belirtmelidir ki, enerjik malzemeler ile ilgili araştırma, geliştirme ve üretim teknolojileri, Türkiye'nin savunma sanayisinin de temel teknoloji bileşenlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Performans ve hassasiyet özellikleri gelişmiş aynı zamanda çevreye daha az zararlı yeni enerjik maddelerin geliştirilmesi ve savunma sanayine kazandırılması önem arz etmektedir.

1.1. Enerjik Madde Nedir?

Patlayıcı maddeler; sahip olduğu iç enerji ile patlama reaksiyonu verebilen saf madde veya madde karışımlarıdır (Davis, 1941). Bu tip maddeler tepkimeye girdiklerinde yükseltgenme yoluyla enerji üreten maddeler olarak bilinir. Yükseltgenme tepkimeleri; ürünlerin oluşum enerjileri reaktant moleküllerin oluşum enerjilerinden daha az olduğu için tepkime sonucunda enerji üreten ekzotermik tepkimelerdir (Cooper, 1996). Patlayıcı maddeler diğer yanıcı maddelerden oksijenin reaksiyona dâhil olması yönü ile ayrılır ki bu sınıf maddelerde reaksiyonun ilerlemesi için dışarıdan oksijen desteğine ihtiyaç yoktur (Landerberger, 2013).

Kara barut bilinen ilk patlayıcı karışımdır. Milattan önce 220’de Çinli simyacılar altını gümüşten düşük sıcaklık tepkimesi ile ayırmaya çalışırken kara barut içeren bir maddenin patlaması sonucu kaza meydana gelir. Simyacılar fırındaki altın cevherine potasyum nitrat ve kükürt katarken tepkimenin ilk basamağında karbon eklemeyi unuturlar. Hatayı düzeltmek için son basamakta karbon eklerler. Bu aşamada ciddi bir patlamaya yol açan madde olan kara barutu elde ederler. Çinliler bu maddeyi daha sonra patlayıcı, sevk barutu/sevk edici ve havai fişek olarak kullanmıştır. Kara barut; Avrupa’da ilk kez 13. yüzyılda bir kaynağa (Akhavan, 1998) göre Roger Bacon isimli İngiliz bir rahip tarafından, başka bir kaynağa (Davis, 1941) göre ise Alman rahip Berthold Schwarz tarafından deney esnasında bulunarak ortaya çıkarılmıştır. Bu yüzyılın sonunda birçok Avrupa ülkesinde yaygınlaşarak askeri maksatla kalelerin ve şehirlerin duvarlarını yıkmak için kullanılmaya başlanmıştır (Akhavan, 1998).

Birkaç yüzyıl sonra, 1846’da İtalyan Profesör Ascanio Sobrero’nun sıvı nitrogliserini bulması ve 1863’te Immanuel Nobel’in oğlu Alfred ile İsveç’te nitrogliserin üretim fabrikası kurması ile düşük patlayıcılar olarak adlandırılan yeni bir sınıf ortaya çıkmıştır. Bu yeni sınıf patlayıcılar kontrollü bir şekilde yavaşça yanarken bir roketi itecek kadar büyük hacimde sıcak gaz açığa çıkardıkları için sevk barutu/sevk edici olarak adlandırılmıştır. Pikrik asit (PIC), trinitrotoluen (TNT), pentaeritritoltetranitrat (PETN), heksogen (RDX), oktogen (HMX) gibi daha güçlü ancak farklı uyarıcılara (ısı, darbe, sürtünme ve kıvılcım) karşı daha az hassas olan

yüksek patlayıcıların keşfi bomba, gülle ve savaş başlıklarında patlayıcı dolgusu olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Benzer şekilde barut prensibini takip ederek ve askeri amaçlar için özel etkileri (aydınlatma, gecikme, duman, ses ve alev gibi) sağlamak için yakıt, oksitleyici, bağlayıcı ve katkı maddelerini içeren karışımlar bulunmuş ve piroteknikler olarak sınıflandırılmıştır (Agrawal, 2010).

Bu üç sınıf; patlayıcılar, sevk ediciler ve piroteknikler, 1990'ların başına kadar birbirinden bağımsız olarak keşfedilmiş ve bu süre içinde rapor edilen patlayıcıların sayısı hızla artmıştır. Zamanla söz konusu maddeler üzerindeki araştırmaları kamufle etmek için bu maddeler ile uğraşanlar tarafından patlayıcılar için "Enerjik Maddeler (EM)" terimi kullanılmaya başlanmıştır. Bu sebeple tüm patlayıcı, sevk edici ve piroteknikler enerjik maddeler (EM) olarak ifade edilmektedir. Başka bir ifade ile enerjik madde; bileşimi ve kullanım amacına göre patlayıcı, sevk edici veya pirotekniktir. Günümüzde EM terimi genellikle kimyasal reaksiyonlar ile oldukça yüksek enerji seviyesine ulaşabilen herhangi bir madde için de kullanılmaktadır (Agrawal, 2010).

Literatür araştırmaları patlayıcı maddenin aşağıdaki yollardan herhangi birisi ile tanımlanabileceğini göstermektedir;

- Patlayıcı madde; uygun şekilde başlatıldığında kendi kendine çok hızlı ilerleyen, ekzotermik bir bozunma reaksiyonu yoluyla çok yüksek miktarda ısı ve basınç açığa çıkaran maddedir. Oluşan sıcaklık 3.000 – 5.000 °C aralığında ve oluşan gaz başlangıç hacminin 12.000 – 15.000 katı kadardır.
- Patlayıcı madde; ısı, darbe, infilak veya katalizöre maruz kaldığında yüksek miktarda enerji oluşumu eşlik eden çok hızlı bir bozunma reaksiyonu veren kimyasal madde veya maddeler karışımıdır.
- Patlayıcı madde; sahip olduğu potansiyel enerjiyi salarken ani bir gaz çıkışı ile çevresine yüksek basınç uygulayan bir madde veya alettir (Agrawal, 2010).

Bir maddenin patlayıcı olarak sınıflandırılabilmesi için aşağıda belirtilen özelliklerinin olması gerekir.

1. Tepkime hızı açısından bazı temel şartları sağlamalı; ses hızından yüksek olmalıdır.
2. Uygun başlatıcı uygulanmadan tepkime oluşmamalıdır.
3. Tepkime şiddetli olmalıdır ve tamamen veya tamama yakın gaz ürünlere dönüşüm gerçekleşmelidir.
4. Tepkime ekzotermik olmalıdır.
5. Tepkime başlatıcı sistem dışında dışarıdan oksijen veya enerji kaynağına ihtiyaç duymadan kendiliğinden ilerlemelidir (Weinheimer, 2000).

1.2. Enerjik Maddelerin Sınıflandırılması

Enerjik maddeler kimyasal yapıları veya kullanımlarına göre sınıflandırılabilir. Kimyasal yapıları açısından saf kimyasal bileşikler ve karışımlar olarak ayırım yapılabilir. Saf bileşikler temel olarak şu gruplardan oluşur;

- Nitro bileşikleri,
- Nitrik esterler,
- Nitraminler,
- Klorik ve perklorik asitlerin türevleri,
- Azitler,
- İnfilak edebilen bileşikler; fulminatlar, asetiller, tetrazenler peroksitler ve ozonitler.

Bir molekülün yapısı ve patlayıcı özelliği arasındaki ilişkiye dair sistematik yaklaşımlar 1909 yılında Van't Hoff ve daha sonra 1953 yılında Plets tarafından geliştirilmiştir. Plets'e göre "*explosophore*" olarak adlandırılan yapı gruplarının varlığı moleküllerin enerjik madde olmasını sağlamaktadır. Plets enerjik maddeleri içerdikleri yapısal gruplara göre Çizelge 1.1'de gösterilen 8 gruba ayırmıştır.

Çizelge 1.1. Moleküler gruplara göre enerjik maddeler (Akhavan, 1998).

Grup (<i>explosophore</i>)	Patlayıcı bileşikler
-O...O- ve -O...O...O-	Peroksitler ve ozonitler (organik/anorganik)
-OCIO ₂ ve -OCIO ₃	Kloratlar ve perkloratlar (organik/anorganik)
-N...X ₂	X; halojen
-NO ₂ ve -ONO ₂	Anorganik/organik nitrolar
-N=N- ve -N=N=N-	Anorganik/organik azitler/azodürler
-N=C	Fulminatlar
-CC-	Metal asetillerve asetilenler
M-C	Organometalik yapılar

Enerjik madde karışımları ise;

- Birkaç enerjik maddenin karışımı olanlar; örneğin PETN ve TNT karışımı; pentolit, RDX ve TNT karışımı; kompoze B,
- Bir veya daha fazla enerjik madde ile yakıt veya oksitleyici karışımı; örneğin dinamit,
- Bir yakıt ve bir oksitleyicinin karışımı; örneğin ANFO (amonyum nitrat ve fuel oil karışımı) olarak gruplandırılabilir (Urbanski, 1964 ve Akhavan, 1998).

Enerjik maddeleri içerdikleri belirli moleküler gruplara göre ayırmak performansları hakkında bilgi vermediğinden; performans ve kullanımlarına göre sınıflandırmanın daha uygun olduğu değerlendirilmektedir. Bu sınıflandırma ile enerjik maddeler aşağıda açıklandığı gibi birincil, ikincil, sevk ediciler ve piroteknikler olarak ayrılmaktadır.

1.2.1. Birincil patlayıcılar

Birincil yüksek patlayıcılar olarak da bilinen bu grup ikincil patlayıcılara göre yanmadan patlamaya çok hızlı geçiş yapar ve daha az hassas yapıdaki patlayıcıları infilak ettirir. Birincil patlayıcı maddeler çok hassas olduğundan ısı veya şok etkisi ile doğrudan infilak eder. İnfilak neticesinde çok yüksek miktarda ısı ve şok açığa çıkarır. Bu enerji de devamında daha kararlı ikincil bir patlayıcının infilak etmesini sağlar. Bu

yüzden başlatıcı sistemlerde sıklıkla kullanılırlar. Kullanımları tehlikeli olduğundan küçük miktarlarda kapsül ve fünyelerde kullanılırlar. Patlama hızları 3.500-5.500 ms⁻¹ aralığındadır. Örnek olarak kurşun azodür, civa fulminat ve gümüş azodür verilebilir (Akhavan, 1998; Davis, 1941 ve Agrawal, 2010).

1.2.2. İkincil patlayıcılar

İkincil yüksek patlayıcılar birincil patlayıcılardan farklı olarak ısı veya şok etkisi ile doğrudan patlamazlar ve genellikle birincil patlayıcılardan daha güçlüdür. İkincil patlayıcılar daha az hassastır ve yalnızca birincil patlayıcıların oluşturduğu şok ile infilak edebilirler. Sıkıştırılmış veya paket içerisinde olmalarına gerek kalmaksızın infilak ederler ve çevrelerinde yıkıcı bir basınç etkisi yaratırlar. Daha kararlı olan bu enerjik maddeler kendilerini başlatmak için kullanılan birincil patlayıcılardan çok daha fazla güç açığa çıkarırlar. Patlama hızları 5.500-9.000 ms⁻¹ aralığındadır. TNT, PETN ve RDX örnek olarak sayılabilir. Bu gruptaki maddeler füze, roket gibi askeri mühimmatların ana dolgu maddesidir (Akhavan, 1998; Davis, 1941 ve Agrawal, 2010).

1.2.3. Sevk Ediciler (Propellantlar)

Sevk ediciler yanma için gerekli oksijeni yapılarında bulunduran yanıcı maddelerdir ve temel fonksiyonları füze veya mermilere hareket kazandırmaktır. Sevk ediciler infilak etmeyip, genellikle alev veya kıvılcım ile başlatılır yavaş ve düzenli bir şekilde yanar. Yanma sonucunda bu sınıftaki patlayıcı maddeler yüksek miktarlarda ama kontrol edilebilen gaz açığa çıkarır. Sevk ediciler genellikle askeri mühimmatların sevk edilmesinde ve uzay çalışmalarında kullanılır. Kara barut, dumansız barut gibi maddeler bu gruba örnektir (Akhavan, 1998; Davis, 1941 ve Agrawal, 2010).

Yüksek patlayıcılar infilak ettiklerinden hedefte istenilen zarar ve yıkımı oluşturmak için bomba ve mühimmat dolgu maddesi olmaya daha uygundur. Diğer

tarafından sevk ediciler ise yanarak açığa çıkardıkları gaz ile mermiyi silahtan hedefe fırlatmak için sevk edici barut olarak kullanıma daha uygundur (Agrawal, 2010).

1.2.4. Piroteknikler

Piroteknikler özel bir etki vermek için kullanılan ve uygun şekilde başlatıldığında yanabilen enerjik maddelerdir. Piroteknikler genellikle aşağıda örnekleri verilen bir yakıt ve oksitleyici ile ısı, ışık, ses ve duman gibi özel bir etki vermek için kullanılan katkı maddesi ve bileşenleri bir arada tutup bütünlüğü sağlayacak bağlayıcılardan oluşur.

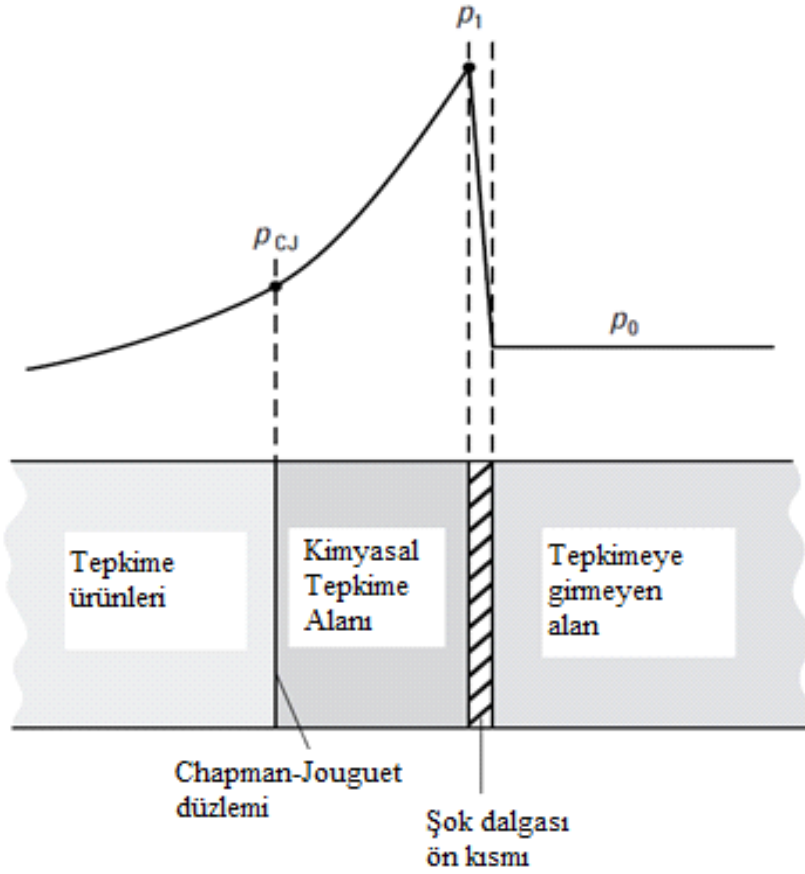
- **Yakıtlar** (Metalik/ametalik): Alüminyum (Al), Kurşun (Pb), Kükürt (S), vb.
- **Oksitleyiciler**: Perkloratlar, kloratlar, nitratlar, vb.
- **Bağlayıcılar**: Doğal (vaks, vb), sentetik (bakalit, polyester, PVC, vb).

Yukarıda ifade edilen yanma, parlama, infilak özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

1.3. Yanma, Parlama, İnfilak

Yakıt ve oksijen uygun miktarlarda bir araya geldiği ve yeterli ısı (aktivasyon enerjisi) sağlandığında yanma tepkimesi oluşur. Genel olarak yanma tepkimesinde oksijen açık havadan sağlanırken, parlama ve infilak tepkimelerinde oksijen yakıt ile fiziksel veya kimyasal olarak karıştırılmış halde bulunur. Parlama ve infilak ise birbirinden tepkimenin hızı ile ayrılır. Parlama; yakıt ve oksijenin karışım halde olduğu ve alevin ses hızından daha düşük ancak duyulur seviyede ilerlediği bir süreçtir. Yanma oranı tepkimeye girmemiş madde içerisinde alevin ilerleme hızıdır. Sıcaklık basıncın artması ile arttığından yanma hızı basınca bağlı bir süreçtir. Aynı zamanda enerjik maddenin bileşimine ve sıkıştırılma durumuna da bağlıdır. Belirli şartlar altında parlama infilaka dönüşebilir. Bu süreç parlama-infilak dönüşümü olarak adlandırılır. İnfilak; başlatıcı ile başlatılan ve enerjik madde kütlesi içerisinde sesten

hızlı ilerleyen bir şok dalgası olarak değerlendirilebilir. İdeal ve homojen maddelerde infilak alanı enerjik madde içerisinde sabit infilak hızı ile ilerler. Tepkimenin başlama noktasında oluşan şok dalgası çevresindeki enerjik madde moleküllerini tepkimeye sokarak tüm madde yanma ürünlerine dönüşene kadar ilerler. Bu kimyasal tepkimeler sabit basınç ve sıcaklıkta ısı salınımı yaparak gerçekleştiğinde şok dalgasının ilerlemesi kendiliğinden ilerleyen bir sürece dönüşür. Parlama-infilak dönüşümü sağlayan kimyasal maddeler patlayıcı madde, ilgili kendiliğinden ilerleyen süreç ise infilak olarak adlandırılır. Parlama ve yanma tepkimesi ısısal bir süreç sonucunda gerçekleşirken, infilak ise enerjik maddenin şok dalgası hızına bağlı olarak bozunmaya uğramasıdır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. İnfilak süreci şeması ve infilak dalgasının yapısı (Klapötke, 2017).

Homojen yapılu enerjik maddeler için infilakın oluşması ve çizgisel şekilde ilerlemesi için beklenen durum tüp/boru içerisine sıkıştırılması veya silindirik şekilde patlayıcılar kullanılmasıdır, aksi halde sistem şok dalgası ön kısmının bozulmasına yol açacak şekilde kritik çap değerinin altına düşer ve sonuç olarak infilak hızı düşer.

Kritik ap; başlangıç dalgasının hızı ne olursa olsun daha düşük değerlerde infilakın ilerleyemediği silindirik şekilli patlayıcı yükün çapıdır. Birincil patlayıcı maddeler için kritik çap mikrometre seviyesinde iken, ikincil maddeler için daha geniştir. Kritik çapın üzerindeki değerlerde infilak hızının yk çapına bağlılığı birçok enerjik madde için karakteristiktir (Klapötke, 2017).

1.4. Enerjik Maddelerin zellikleri

Enerjik maddelerin özellikleri farklı yöntem ve aletler ile ölçülebilen fiziksel ve kimyasal değerlerdir. Söz konusu özellikler incelenen maddenin kullanım alanlarını ve etkilerini belirlemek; diğer enerjik maddeler ile kıyaslamak amacıyla kullanılır. Kimyasal bileşim, yoğunluk, kristal sertlik, kritik sıcaklık, erime noktası, bozunma sıcaklığı, gaz hacmi, infilak sıcaklığı, vakum kararlılığı, yanma ısısı, oluşma entalpisi ve hassasiyet gibi pek çok özellik enerjik maddeleri tanımlamak için kullanılmaktadır. Bununla birlikte infilak hızı, infilak basıncı, şok hassasiyeti, TNT eşdeğerliği, tahrip gücü ve oksijen dengesi gibi bazı özellikler enerjik maddelerin performansını ifade etmede kullanılır.

Enerjik maddelerin performansı temel olarak infilak hızı (D), infilak basıncı (P) ve gücü ile belirlenir. Bazı durumlarda kullanıcılar patlayıcının parçalama etkisi hakkında da bilgi sahibi olmak isterler. Enerjik maddenin gücü, parçalama etkisi, infilak hızı ve basıncı; yoğunluk ve oluşma entalpisine bağlıdır, dolayısıyla tüm parametreler birbirine bağlıdır. Bu sebeple yoğunluğun artması diğer parametrelerin artması ve daha yüksek enerjili maddelerin elde edilmesini sağlar (Agrawal, 2010, s:30). nceki on yılda iyi bir enerjik madde için kriterlerin; yaklaşık olarak $\rho = 1.9 \text{ g.cm}^{-3}$, $D = 9.0 \text{ km.s}^{-1}$, $P = 40.0 \text{ GPa}$ ve bağ kopma enerjisi (BDE) = $80\text{-}120 \text{ kJ.mol}^{-1}$ seviyesinde olması gerektiği düşünülmüştür (Wang ve ark., 2011).

Çalışmada odaklanılan, performans ve kararlılık göstergeleri olarak kullanılan özellikler aşağıda açıklanmıştır.

1.4.1. Yoğunluk

Yoğunluk ve yoğun faz oluşma entalpisi enerjik maddeler için iki önemli fizikotermal özelliktir ve CHEETAH, EXPLO5 gibi termodinamik denge kodları ile veya deneysel yöntemler ile patlama performanslarını (patlama hızı ve basıncı) belirlemek için gerekli değerlerdir (Keshavarz ve Klapötke, 2018). Birçok enerjik madde için infilak hızı yoğunluk ile doğru orantılıdır. Bununla birlikte yoğunluk enerjik maddenin hassasiyetini de etkiler; az yoğun maddeler daha hassas olurlar. CHNO tipi enerjik maddelerin yoğunlukları genellikle 1.50–2.00 g/cm³ aralığında olur ve bu durum mevcut hacme daha fazla molekülün istiflenmesine imkân sağlar (Politzer ve Murray, 2016). İyi bir performans elde etmek için en yüksek yükleme yoğunluğuna ulaşmak gereklidir. Deneysel yoğunluklar genellikle tek kristal X-Işını kırınımı yöntemi ile ölçülür (Klapötke, 2017). Enerjik maddeler için farklı yoğunluk türleri kullanılır;

Kristal yoğunluğu (CD); enerjik maddenin tek bir kristalinin yoğunluğudur.

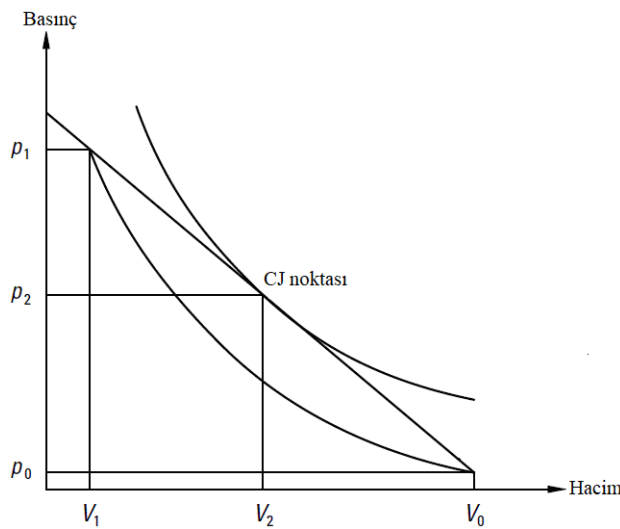
Yığın yoğunluk; enerjik maddenin üretilmiş ve boşluklar içeren hali için kullanılır. Bu değer belirli bir amaç için üretilen maddenin yanma hızının hesaplanmasında kullanılır.

Yükleme yoğunluğu (LD); Belirli bir mühimmat veya amaç için hazırlanan ürün içerisindeki enerjik madde için kullanılır. Dolu yoğunluk infilak hızını belirlemede kullanılan tasarım değeridir. Dolu yoğunluk arttıkça infilak hızı da artar.

Döküm Yoğunluğu; Bir enerjik maddenin eritildikten sonra kabın içine doldurulmasına döküm denir. Döküm yoğunluğu, madde oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ölçülür. Döküm işlemi gözenekleri azaltmak istenildiğinde vakum altında yapılır (Weinheimer, 2000).

1.4.2. Patlama Hızı (D) ve Patlama Basıncı (P)

Patlayıcı maddelerin performans ölçütü olarak genellikle kullanılan iki değer infilak hızı (D) ve infilak basıncıdır (P). Modern enerjik maddelerin kabul edilebilir bir kararlılık seviyesinde mümkün olduğu kadar yüksek D ve P değerlerine sahip olması beklenir. İnfilak sürecinde oluşan şok dalgasının dinamik özelliklerinin etkisi ile henüz tepkimeye girmemiş olan enerjik maddenin V_0 hacmindeki ince bir kesiti V_1 hacmine sıkışır. Bu ince enerjik madde kesitinde basınç dinamik baskının etkisi ile p_0 'dan p_1 'e yükselir, basınçtaki bu artış bu bölgedeki sıcaklığın artmasına ve dolayısıyla kimyasal tepkimenin başlamasına yol açar. Yanma tepkimesinin sonunda, enerjik maddenin yanma ürünlerine dönüştüğü kısımda basınç ve hacim değerleri V_2 ve p_2 olur. Tepkime alanının sonunda tepkime ürünleri kimyasal bir dengeye ulaşır ve tepkime ürünleri arasındaki kimyasal denge Chapman-Jouguet şartı olarak bilinir. Yukarıdaki model esas alınarak infilak tepkimesine ilişkin çizilecek basınç ve hacim grafiğinde (V_0, p_0) , (V_1, p_1) ve (V_2, p_2) noktaları bir doğru üzerinde yer alır ve bu doğruya Rayleigh doğrusu denir (Şekil 1.2). Rayleigh doğrusunun eğimi infilak hızı tarafından belirlenir. Chapman-Jouguet teorisine uygun olarak Rayleigh doğrusu üzerindeki (V_2, p_2) noktası tepkimenin bittiği ve ürünlerin dengeye geldiği noktadır. Chapman-Jouguet noktası olarak da isimlendirilen bu denge noktasında tepkime ürünlerinin hızı infilak hızına, basınç da infilak basıncına eşitlenir (Klapötke, 2017).



Şekil 1.2. İnfilak süreci basınç-hacim eğrisi (Klapötke, 2017).

Patlama hızı ve basıncını etkileyen en önemli etkenlerden birisi yoğunluktur. Enerjik maddenin oluşum entalpisi ile birlikte hız ve basınç değerlerinin hesaplanması için kullanılır. Her iki değer de deneysel olarak belirlenebilmekle birlikte özellikle kalorimetrik ölçümlerin doğruluğu yetersiz olduğu için güvenilir olarak ölçmek zordur. D ve P değerleri deneysel olarak belirlenebilir veya BKW, EXPLO5 ve CHEETAH gibi bilgisayar yazılımları ile de belirlenebilir (Politzer ve Murray, 2015 ve Zhang ve ark., 2015). Bunun yanında analiz ve tasarım için Kamlet ve Jacobs tarafından C,H,N,O-içeren patlayıcılar için geliştirilmiş denklemler (1.1 ve 1.2) de kullanılmaktadır. Hesaplanan oluşma entalpisi ve ölçülen yoğunluk değerleri kullanılarak enerjik maddelerin performans parametreleri belirlenebilir (Kamlet ve Jacobs, 1968 ve Hu ve ark., 2018).

$$D \text{ (km/s)} = 1.01 [N^{0.5} M_{ave}^{0.25} Q^{0.25} (1+1.30\rho)] \quad (1.1)$$

$$P \text{ (kbar)} = 15.58 [N M_{ave}^{0.5} Q^{0.5} \rho^2] \quad (1.2)$$

Bu denklemlerde D ve P'nin dayandığı dört nicelik;

1. ρ ; yükleme yoğunluğu (g/cm³). Yeni geliştirilen patlayıcı maddelerde bu değer kristal yoğunluğa eşit kabul edilir.
2. N; gram enerjik madde başına oluşan gaz ürünlerin mol sayısı,
3. M_{ave} ; gaz ürünlerin ortalama molekül ağırlığı (g/mol),
4. Q; kimyasal infilak enerjisidir (kcal/g_{patlayıcı}) (Denklem 1.3).

$C_aH_bO_cN_d$ yapısındaki enerjik maddeler için N, M ve Q değerleri aşağıdaki tabloya göre hesaplanır;

Çizelge 1.2. $C_aH_bO_cN_d$ yapısındaki enerjik maddeler için stokiyometrik oranlara göre N, M ve Q değerleri (Kamlet ve Jacobs, 1968).

Parametre	Stokiyometrik Oran		
	$c \geq 2a + b/2$	$2a + b/2 > c \geq b/2$	$(b/2) > c$
N	$(b+2c+2d)/4MA$	$(b+2c+2d)/4MA$	$(b+d)/2MA$
M	$4MA/(b+2c+2d)$	$(56d+88c-8b)/(b+2c+2d)$	$(2b+28d+32c)/(b+d)$
Q	$(28.9b+94.05a+0.23\Delta H_f^\circ)/MA$	$[28.9b+94.05(c/2-b/4)+0.239\Delta H_f^\circ]/MA$	$(57.8c+0.239\Delta H_f^\circ)/MA$

1.4.3. Oluşma Isısı/Entalpisi

Herhangi bir enerjik madde yanma tepkimesine girdiğinde yanma ürünlerinin yanında çevreye ısı verir. Tepkimeye giren madde ile oluşan ürünler birbirinden farklı bağlara ve dolayısıyla bağ enerjilerine sahip olduğu için aradaki enerji farkı ısı olarak açığa çıkar. Tepkimenin sabit sıcaklıkta açığa çıkardığı ısı, Q; kimyasal tepkimedeki entalpi değişimine eşittir (Kubota, 2002).

$$Q = \Delta H_{pat} = \Delta H_f^0_{ürün} - \Delta H_f^0_{HEM} \quad (1.3)$$

İnfilak tepkimesi sonucunda açığa çıkan ısı enerjisi infilak ısısı olarak adlandırılır. İnfilak ısısı, infilak hızı ve basıncı ile enerjik maddenin performansını belirlemek için gerekli temel parametrelerdir. İnfilak ısısı mekanik iş yapabilecek ve çevreye zarar verecek enerjinin ölçüsüdür. Tepkime ürünleri ve enerjik maddenin oluşma entalpileri farkından hesaplandığı için belirli bir enerjik maddenin infilak sonrası vereceği ürünlerin tespit edilmesi gereklidir. $C_aH_bN_cO_d$ yapısındaki herhangi bir enerjik maddenin muhtemel infilak ürünlerini tespit etmek için Kistiakowsky-Wilson (Çizelge 1.3) ve Springall-Roberts (Çizelge 1.4) kuralları gibi bazı kuramlar geliştirilmiştir. Adı geçen kurallara göre belirlenen gaz fazdaki tepkime ürünlerinin standart oluşma entalpileri ilgili kütüphanelerde (örneğin; webbook.nist.gov/chemistry/) bulunduğundan infilak ısısını hesaplamak mümkündür.

Çizelge 1.3. Kistiakowsky-Wilson Kuralları (Akhavan, 1998).

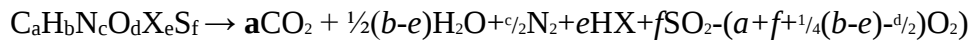
Sıra	Durum	Tepkime
1	Oksijen atomu 'H' atomlarını H_2O molekülüne dönüştürür	$2H + O \rightarrow H_2O$
2	Kalan 'O' atomları 'C' atomlarını CO 'e dönüştürür	$C + O \rightarrow CO$
3	Kalan 'O' atomları 'CO' moleküllerini CO_2 'ye dönüştürür	$CO + O \rightarrow CO_2$
4	Artan O, H ve N atomları O_2 , H_2 ve N_2 'ye dönüşür. Fazla C katı olarak kalır.	$2H \rightarrow H_2$ (gaz) $2N \rightarrow N_2$ (gaz) $2O \rightarrow O_2$ (gaz)

Çizelge1.4. Springall-Roberts kuralları (Klapötke, 2017).

Sıra	Durum	Tepkime
1	C atomları CO'ye dönüşür	$C + O \rightarrow CO$
2	Kalan O atomları, 'H' atomunu 'H ₂ O'ya dönüştürür	$2H + O \rightarrow H_2O$
3	Kalan 'O' atomları 'CO' molekülünü CO ₂ 'ye dönüştürür	$CO + O \rightarrow CO_2$
4	Tüm N atomları N ₂ 'ye dönüşür	$2N \rightarrow N_2(\text{gaz})$
5	Oluşan CO moleküllerinin 1/3'ü C ve CO ₂ 'ye dönüşür	$2CO \rightarrow C + CO_2$
6	Oluşan CO moleküllerinin 1/6'sı C ve H ₂ O'ya dönüşür.	$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$

1.4.4. Oksijen Dengesi

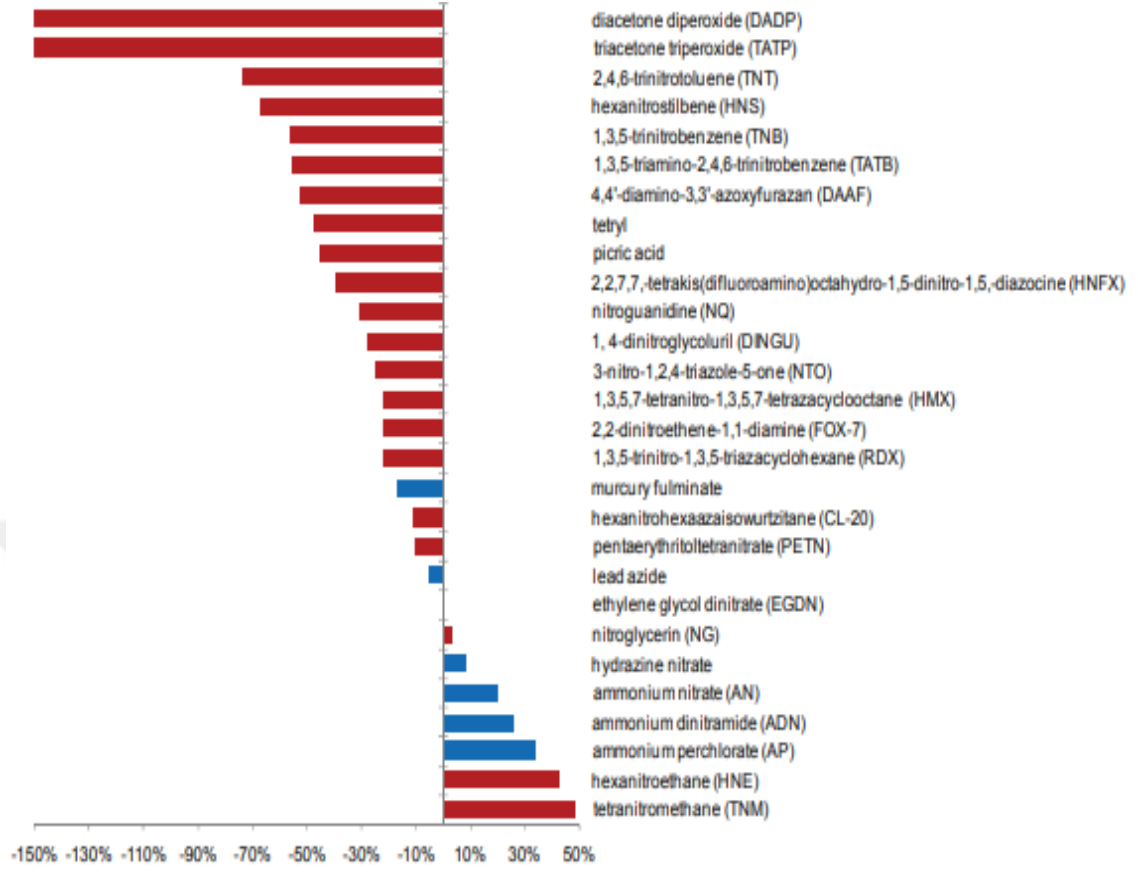
Oksijen dengesi enerjik maddenin yapısında bulunan oksijen ile yakıt olan bileşenleri oksitleyebilmesinin ölçütüdür. Mükemmel bir yanma tepkimesinde; yapıda bulunan tüm hidrojen, karbon, kükürt ve metal atomları ile tepkimeye girerek onları H₂O, CO₂, SO₂ ve metal oksitlere dönüştürebilecek kadar oksijen bulunur. C_aH_bN_cO_dX_eS_f yapısındaki organik enerjik bir maddenin ideal yanma tepkimesi ürünlerine dayanarak oksijen dengesi (OB) aşağıdaki formülle hesaplanabilir; (Landenberger, 2013).



$$\% OB = \Omega = - \frac{32 (a + f + \frac{1}{4}(b-e) - \frac{d}{2})}{MW}$$

Molekül yapısında bulunan oksijen miktarı arttıkça patlama sonrası oluşan H₂O(g) ve CO₂(g) miktarı da artacaktır. Bu ürünler en düşük oluşma ısısına (-7.80 ve -94.05 kcal/mol) sahip yapılar olduğundan yüksek patlama ısısına ve dolayısıyla daha büyük darbe hassasiyetine sebep olacaktır (Politzer ve Murray, 2015).

Çok az enerjik maddenin sıfır oksijen dengesi vardır. Anorganik enerjik maddelerin genellikle patlama sonrası fazla oksijen kalması anlamına gelen pozitif oksijen dengesi vardır. Diğer yandan organik enerjik maddelerin ise genellikle yeterli oksijenin bulunmadığı negatif oksijen dengeleri vardır (Şekil 1.3). Bu sebeple yaygın olarak uygulanan bir strateji olarak organik ve anorganik enerjik maddeler birlikte kullanılarak bu dengesizlik en aza indirmeye çalışılır (Landenberger, 2013).



Şekil 1.3. Yaygın olarak kullanılan organik ve anorganik enerjik maddelerin oksijen dengeleri (Landenberger, 2013).

1.4.5. Hassasiyet

Hassasiyet enerjik maddenin farklı etkiler ile ne kadar kolay infilak ettirilebildiğini, yani yanma tepkimesinin başlaması için gereken aktivasyon enerjisinin ne kadar düşük olduğunu ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Enerjik maddeler için beş farklı hassasiyet türü vardır; darbe, sürtünme, şok, kıvılcım ve ısıya karşı hassasiyet.

Darbeye karşı hassasiyet; standart bir ağırlığın enerjik maddenin üzerine düşerek infilak ettirdiği yükseklik cinsinden ifade edilir. Sürtünmeye karşı hassasiyet; belirli bir ağırlığa sahip sarkacın enerjik maddeye sürtmesi ile gözlenen değişim (tutuşma,

patlama, çatlama gibi) olarak ifade edilir ve genellikle standart maddelerle mukayese edilerek değerlendirilir. Şok hassasiyeti; kesin değerlerle ifade edilemese de enerjik maddenin başka bir patlayıcı madde tarafından infilak ettirilebilme kolaylığıdır. Kıvılcıma karşı hassasiyet; enerjik maddenin elektrik kıvılcımı ile infilak edebilme kolaylığıdır. Isı hassasiyeti ise enerjik maddenin parlamasını veya infilakını sağlayan sıcaklık değeri ile ifade edilir. Enerjik maddeler belirli sıcaklıkta yanarken daha yüksek sıcaklıklarda infilak ederler. Enerjik maddelerin ısıya karşı dayanıklılıkları kalorimetrik ölçümler ile belirlenebilir (Agrawal, 2010).

En çok kullanılan ve ölçülebilen hassasiyet türü darbe hassasiyetidir. Çekiç düşme testi yöntemi ile enerjik maddelerin darbe hassasiyetleri ölçülür. Belirli miktardaki enerjik madde üzerine standart bir ağırlık artan yükseklik değerlerinden bırakılır. Tekrarlı denemelerin %50'sinde enerjik maddenin infilak ettiği yükseklik darbe hassasiyet değeridir. Örneğin TNT için 10 kg ağırlık kullanılan düşme testi için h_{50} değeri 25.1 cm'dir (Şen, 2018).

Bununla birlikte hassasiyet ile enerjik maddenin moleküler, yapısal veya elektronik özellikleri arasında ilişki olduğuna dair pek çok çalışma bulunmaktadır. Molekül yapısı ile ilgili çalışmaların çoğu “tetik bağlantı” denilen ve kırılması ile infilak sürecinin başladığı bir bağın varlığına odaklanmıştır. Bu yöntemde genellikle en zayıf C-NO₂ veya N-NO₂ bağının bağ kopma enerjisi tespit edilir ve enerjik maddenin hassasiyeti bu bağın kuvveti ile ilişkilendirilir (Politzer ve ark., 2001). Bilgisayar temelli modelleme çalışmaları ile molekül yapısı belirlenen maddenin söz konusu bağ enerjileri ayrı ayrı hesaplanarak, maddenin hassasiyet seviyesi en düşük bağ kırılma enerjisine sahip bağ ile ilişkilendirilir. Bu yaklaşımda moleküller arası etkileşimlerin kuvveti arttıkça hassasiyetin azalacağı öngörülmektedir.

Kristal yapı ve hassasiyet arasındaki ilişkilerden bu tez çalışmasında değerlendirilen özellikler kısaca aşağıda açıklanmıştır.

1.4.5.1. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Kristal yapı ve hassasiyet arasındaki ilişkilerden biri de molekül çekirdeği ve elektronların arasında oluşan negatif ve pozitif yük yoğunluk dağılımlarından kaynaklanan moleküler elektrostatik potansiyelidir (MEP). Fiziksel olarak da gözlemlenebilen bu değer kırınım yöntemleri ile deneysel olarak belirlenebildiği gibi bilgisayar yazılımları ile de tespit edilebilir. Moleküler elektrostatik potansiyel değerleri moleküler özellik ve davranışların temel belirleyicilerindendir (Politzer ve Murray, 2014a). Söz konusu yüzey molekülün elektron yoğunluğunun 0.001 au yüzey kesiti olarak alınır (Bader ve ark., 1987). Yapılan çalışmalar elektrostatik potansiyel (MEP) haritalarının enerji materyallerin darbe hassasiyetini analiz etmek için kullanılabileceğini ve molekülün kararlılığının pozitif-negatif yük dağılımına bağlı olarak ifade edilebileceğini göstermektedir (Rice ve Hare, 2002). İki farklı molekülün kuvvetli etkileşimler ile kararlı bir yapı oluşturması için karşılıklı negatif ve pozitif bölgelerinin çakışması ve uyuşması beklenmektedir.

Bu yöndeki çalışmalar yüksek hassasiyete sahip enerji maddelerin kovalent bağlar etrafında büyük elektron eksikliği olduğunu göstermektedir. Elektrostatik potansiyel diyagramları incelendiğinde pozitif yoğunluğa sahip moleküllerin daha hassas olduğu görülmüştür (Rice ve Byrd, 2006). Moleküler yapıda bulunan elektronegatif ve elektropozitif bölgeler kuvvetli veya zayıf moleküller arası etkileşimler yoluyla yapıya kararlı veya kararsız kompleksler oluşturma imkânı sağlar.

1.4.5.2. HOMO-LUMO Enerji Aralıkları

Moleküler orbital teorisine göre enerji seviyesi en yüksek olan dolu moleküler orbital (HOMO) ve enerji seviyesi en düşük olan boş moleküler orbital (LUMO) değerleri moleküllerin güvenliği ve termal kararlılığını etkileyen en önemli iki etmendir (Liu ve ark., 2014). Negatif değerli dolu moleküler orbitaller elektronik halin kararlı olduğunu gösterir ve enerji farkı büyüdükçe elektronik geçişler güçleşeceğinden moleküler yapı daha kararlı olacaktır.

1.4.5.3. Hirshfeld Yüzeyleri

Molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin bütüncül etkisini görmek için moleküller arası etkileşim analizleri Hirshfeld yüzeyleri yöntemi ile gösterilebilir. Bir kristalde Hirshfeld yüzeyleri elektron dağılımlarına göre oluşturulur ve küresel elektron yoğunluklarının toplamı olarak hesaplanır (Bhowal ve ark., 2019 ve Tian ve ark., 2018). Bu haritalandırma işleminde, kısa ve uzun etkileşimler renklerle kodlanır ve renk yoğunluğu etkileşimlerin bağıl kuvvetlerini göstermektedir. Bunun yanında Hirshfeld yüzeylerinin boyutu ve şekli farklı atomlar arasındaki karşılıklı etkileşimleri ve kristal içindeki moleküller arası etkileşimleri yansıtır. Bileşiğin d_{norm} değerlerine göre çizilen Hirshfeld yüzeyi üzerinde parlak kırmızı ile işaretlenen alanlar yakın temasları gösterir. Parlak kırmızı noktalar yüzeyden içe ve dışa doğru temas eden atomlara göre değişir. Bu noktalar kristal içerisindeki etkileşimlerin şekli ve türü hakkında nicel sonuçlar verir (Sheldrick, 2015 ve Kosanke ve ark., 2012). Hirshfeld yüzeylerini oluşturan moleküller arası etkileşimlerin daha iyi anlaşılabilmesi için, yüzeyden içerideki (d_i) ve dışarıdaki (d_e) en yakın çekirdeğe olan mesafelerin frekans dağılımını gösteren iki boyutlu (2D) parmak izi grafiği çizilmektedir. d_i ve d_e değerleri, yüzeyler üzerinde işaretlenen alanların temas noktalarını açıkça gösterir (He ve ark., 2018).

Bunların yanında oksijen dengesi sıfıra yakın olan enerjik maddelerin daha hassas olduğu; kristal örgüde kayma eğilimine sahip tabakaları olan enerjik maddelerin daha düşük hassasiyete sahip olduğu; kristal yapıda boşluk miktarı fazla olan maddelerin daha hassas olduğu gibi pek çok teori vardır. Bu etkenlerin pek çoğu hassasiyeti etkilemektedir ancak bu etkilerin açıklanabilmesi ve bütüncül etkilerinin anlaşılabilmesi için enerjik maddeler alanında daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

1.4.5.4. Moleküllerarası O...O Etkileşimleri

Moleküller arası O...O etkileşimleri ve oksijen dengesi ko-kristal yapıların performans ve hassasiyeti için anahtar durumundadır. Genellikle yetersiz oksijen

dengeyi düşük patlama hızına neden olurken, fazla oksijen dengesi ise optimal olmayan performans değişikliklerine neden olabilir ve oksijen dengesindeki artış hassasiyet artışına sebep olur (Kamlet ve Adolph, 1979).

1.4.5.5. Kristal Yapı Boşlukları

Darbe ve şok gibi harici bir kaynaktan gelen enerjinin patlama tepkimesini kristal yapı içerisinde sıcak noktalar oluşturarak gerçekleştirdiği değerlendirilmektedir. Molekölün kristal örgüsü içerisindeki boşluk, açıklık, çatlak ve yanlış yönelme gibi hasarlı bölgeler dışarıdan uygulanan enerjiyi depolayarak iç sıcaklığın artmasına ve sıcak noktalar oluşmasına yol açar. Söz konusu noktaların sıcaklığı kovalent olmayan ancak molekölü bir arada tutan etkileşimleri endotermik olarak bozmaya yetecek seviyeye ulaştığında yapı bozunmaya başlar ve devamında kendiliğinden ilerleyen ekzotermik patlama sürecine dönüşür (Politzer ve Murray, 2014b). Kristal yapı içerisindeki boşlukların miktarı ve dağılımı sıcak noktaların oluşmasını doğrudan etkilediği için hassasiyeti etkileyen temel etkenlerden biridir. Molekül içerisinde daha fazla boşluğa sahip yapıların daha yüksek hassasiyete sahip olduğu yönünde bir eğilim vardır. Enerjik maddeler için ortalama serbest boşluk değeri % 20-25 aralığındadır (Politzer ve Murray, 2014b).

Kristal örgü birim hücre hacmini ($V_{\text{hücre}}$); içerdiği moleküllerin toplam sayısının yoğunluğa oranı olarak hesaplamak mümkündür.

$$V_{\text{hücre}} = ZM/\rho \quad (3.1)$$

Söz konusu birim hücre hacminin moleküller tarafından doldurulan kısmı istiflenme katsayısı (p.c.) olarak adlandırılır ve aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\text{p.c.} = ZV_{\text{int}}/V_{\text{hücre}} \quad (3.2)$$

3.1 ve 3.2 numaralı formüllerde yer alan V_{int} ; molekülün gaz faz zati hacmi, $V_{\text{hücre}}$; birim hücre hacmi, Z ; birim hücredeki toplam molekül sayısı, M ; molekül ağırlığı, ρ ; yoğunluk değerleridir.

Birim hücredeki toplam boşluk (S) ise;

$$S = V_{\text{hücre}} (1 - p.c.) \quad (3.3)$$

3.1 ve 3.2 numaralı denklemler 3.3 numaralı denklemde yerlerinde kullanıldığında;

$$S = Z(M/\rho - V_{\text{int}}) \quad (3.4)$$

Denklemi elde edilir. Buradaki M/ρ değeri molekülün etkin hacmi (V_{etkin}) olarak değerlendirilebilir.

$$V_{\text{etkin}} = V_{\text{hücre}} / Z = M / \rho \quad (3.5) \text{ olacağından;}$$

Molekül başına düşen boşluk;

$$\Delta V = S / Z = V_{\text{etkin}} - V_{\text{int}} \quad (3.6) \text{ sonucuna ulaşılır (Politzer ve Murray, 2014b).}$$

V_{etkin} değeri ko-kristal yapıların kütlesi ve kristal yoğunluğu belirlendikten sonra hesaplanır. Ancak V_{int} değerinin kesin bir hesap yöntemi olmamakla birlikte moleküler elektronik yoğunluk kontuarlarının 0.003'lük kesiti olarak kabul edilir (Politzer ve Murray, 2014b ve 2016).

1.5. Enerjik Maddelerin Termodinamiği

Maddelerin sahip olduğu enerji temel olarak ikiye ayrılır; potansiyel ve kinetik enerji. Potansiyel enerji maddenin durgun haldeki depolanmış enerjisidir. Kinetik enerji ise hareket halindeki bir maddenin enerjisidir. Enerji bir formdan başka bir forma dönüştüğü gibi maddeler arasında aktarılabilir (Cooper, 1996).

Enerjik bir madde ekzotermik yanma/infilak tepkimesi vererek ürüne dönüşür ve ısı açığa çıkarır. Enerjik maddenin bağ enerjileri dolayısı ile iç enerjisi patlama ürünlerinde farklı olduğu için aradaki fark ısı olarak salınır. Daha önce de bahsedildiği üzere salınan söz konusu ısı infilak ısısı olarak adlandırılır ve tepkimenin çevrede iş yapma gücüdür.

Termodinamik veriler ve diğer infilak parametreleri bugünlerde yüksek güvenilirlikle kuantum-mekanik bilgisayar hesaplamaları kullanılarak elde edilmektedir. Bu tip bilgisayarlı yöntemler özellikle yeni sentezlenen bileşiklerin infilak parametrelerini tespit için idealdir. Belli bir nötr veya iyonik bileşiğin infilak parametrelerini tespit etmek için öncelikle entalpi (H) ve serbest enerji (G) değerlerinin kuantum kimyasal yöntemler ile tespit edilmesi tavsiye edilir. Bu yöntemler ile maddenin yoğunluk, oluşma entalpisi, bağ uzunlukları ve enerjileri gibi pek çok özelliği tespit edilebilmektedir (Klapötke, 2017).

1.6. Kuantum Kimyasal/Teorik Yöntemler

Kuantum kimyasal yöntemlerin nihai hedefi zamandan bağımsız göreceli olmayan Shrödinger denkleminin çözümüdür. Söz konusu denklem parçacık ve dalga özelliğine sahip bir maddenin toplam enerjisini hesaplamak için geliştirilmiştir.

$$\hat{H}\psi_i = E\psi_i$$

Hamiltonyen (H) parçacık yapısının sahip olduğu toplam enerjiyi gösteren bir operatördür ve $H = (p^2/2m) + V$ formülüyle gösterilir. $p^2/2m$; kinetik enerjiyi, V; ise potansiyel enerjiyi gösterir.

Dalga fonksiyonu (ψ) ise parçacığın konum, momentum, zaman veya spine bağlı kuantum durumunu belirleyen fonksiyondur. Dalga fonksiyonu bir elektronun madde dalgası içinde bulunma ihtimalini anlatmak için kullanılabilir.

Moleküler sistemlerde ise durum daha da karmaşıklaşır, zira birden fazla pozitif yüklü çekirdek ve birden fazla bu çekirdekler etrafındaki yörüngelerde dolaştığı varsayılan negatif yüklü elektron vardır. Çekirdek ve elektronların bağımsız hareketleri Shrödinger denklemindeki kinetik enerji bileşenini; çekirdek ve elektronların farklı çekirdekler ile ve birbirleri ile olan etkileşimleri potansiyel enerji bileşenini oluşturur.

Söz konusu denklemin çözümünü kolaylaştırmak için bilim insanları bazı yaklaşımlar ve kabuller geliştirmiştir. İlk kabul elektrona göre çok daha ağır olan çekirdeklerin hareket etmeyip sabit durduğunu ve elektronların bu sabit çekirdeklerin oluşturdukları manyetik ve elektronik alanda döndüğü kabulüdür. Bu kabule Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bu kabul çekirdeklerin kinetik enerjisinin sıfır ve çekirdek-çekirdek etkileşiminden kaynaklı potansiyel enerjinin ise sabit olduğu sonucunu doğurur. Bu durumda formülün enerji kısmı elektronik hamiltonyen ve sabit çekirdek potansiyelinden oluşur (Koch ve Holthausen, 2001).

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{el.}} + E_{\text{çek.}}$$

Elektronik Shrödinger denklemi yazıldığından beri elektron-elektron etkileşimi ve sonucunda oluşan çok boyutluluk sebebi ile denklemin tam olarak çözilemeyeceği biliniyordu. Sonuç olarak yeni yaklaşımların tanımlanması gerekti ve bu durum quantum kimyasının doğması ve gelişmesine yol açtı. En bilinen yaklaşım Hartree-Fock (HF) yaklaşımıdır ve bu yaklaşımda her bir elektronun bağımsız olarak diğer elektron ve çekirdeklerin alanında hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşım çok bileşenli/gövdeli Shrödinger denkleminin tek bileşenli/gövdeli Hartree-Fock denklemlerine indirgenmesini sağlamıştır. Bu denklemlerde moleküler orbitaller tek-parçacıklı sistemler olarak ele alınmaya başlamıştır. Diğer taraftan bu yaklaşımın doğal bir sonucu olarak elektron-elektron etkileşiminden kaynaklı elektronik korelasyon ihmal edilmektedir. Devam eden çalışmalarda ihmal edilen elektronik korelasyonu hesaba katmak için yeni birçok *ab initio* yöntemler ortaya çıkmıştır (Dreuw, 2005). Hartree-Fock sonrası olarak tabir edilen bu yöntemlerden öne çıkan *Moller Pleset pertürbasyon teorisi* (MPn) ve *coupled-cluster teori* (CC) örnek olarak sayılabilir. Elektronik korelasyonu hesaba katmak için yapılan, kavram olarak farklı bir yaklaşım, temel değer olarak elektron yoğunluğunu dikkate alan Yoğunluk Fonksiyon Teorisi'nin (DFT) doğmasına yol açmıştır. DFT yöntemlerinde değişim ve korelasyon etkileri toplanarak değişim-korelasyon (xc) fonksiyoneli olarak adlandırılır. Söz konusu fonksiyonel kesin olarak belirlenemediğinden deneysel verilere veya bazı model sistemlere dayalı olarak belirlenir. Fonksiyoneller seçildikten sonra çok atomlu veya çok bileşenli moleküler sistemlerin sahip oldukları enerjileri tek bileşenli sistemlere indirgeyerek çözmek mümkün olmaktadır (Dreuw, 2005).

DFT ve bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler deneysel verilerin yanında, geliştirilen kimyasal maddenin yapısal özelliklerini belirlemeyi mümkün kılmaktadır. Moleküllerin şekil, bağ uzunluk ve açıları gibi moleküler geometri parametreleri bu tür yöntemler ile belirlenebilmektedir. Bilgisayarlı hesaplamalar maddelerin ve geçiş hallerinin enerjileri; kimyasal reaktivite, elektrofilik ve nükleofilik bölgeler; IR, UV ve NMR spektrumları gibi pek çok yapısal ve kimyasal özelliğinin tespitini mümkün kılmaktadır. Enerjik maddeler alanında da maddenin temel performans kriterleri olan hız (D) ve basınç (P) değerleri yazılımlar vasıtasıyla hesaplanabilmektedir. Bunun yanında termal kararlılığın belirlenebilmesi için bu yazılımlar ile belirlenen HOMO ve LUMO değerleri ve elektrostatik potansiyel verileri kullanılmaktadır. Bu yazılımlar ile belirlenen elektrostatik potansiyel kovalent bağlar etrafında oluşan elektron yoğunluğu grafikleridir. Bu grafikler kullanılarak enerjik maddenin hassasiyeti ve kararlılığı değerlendirilmektedir.

1.7. Enerjik Madde Geliştirme Yöntemleri

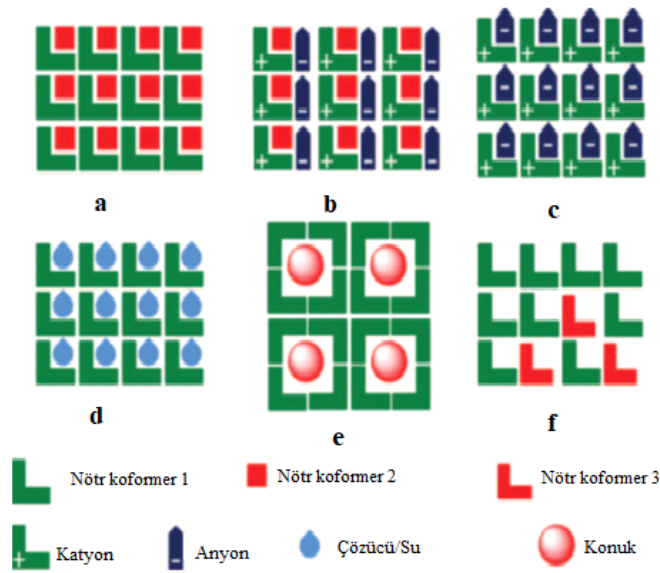
İdeal enerjik maddeler düşük hassasiyet ile yüksek oluşma ısısı, yoğunluk, oksijen dengesi, infilak hızı ve basıncının en uygun birleşimine sahiptir. Sivil ve askeri uygulamalarda yüksek performansa ve istenmeyen harici etkilere karşı düşük hassasiyete sahip enerjik maddelere ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle geleneksel enerjik maddeler için performans ve düşük hassasiyet özellikleri genellikle birbiri ile çakışır. Hassasiyetin azaltılması istenirken performans da genellikle düşer ya da performans artırılırken hassasiyet de artar (Jaidan ve ark., 2010).

Yüksek performans özelliklerine sahip ve hassasiyeti düşük yeni enerjik formülasyonların geliştirilmesinde genel olarak üç farklı strateji izlenmektedir. Birinci strateji yeni enerjik maddelerin sentezlenmesidir. Zaman alıcı ve pahalı ar-ge faaliyetleri ile sanayi ölçekli üretim yapılmasını gerektiren bu süreç aynı zamanda tehlikelidir. 1970'li yılların sonuna kadar enerjik malzeme sentezinde nitrolama tepkimeleri uyarınca geliştirilen malzemeler popüler bir araştırma alanı olmuştur. Bu dönemi takiben, nitrolama tepkimelerine kıyasla sentez yöntemleri daha karışık olsa

da başta N-heterohalkalı bileşikler olmak üzere azotça zengin malzemelerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Çevreye zararlı karbon-nitro grubu iskelete sahip geleneksel enerjik maddeler yerine çevreye daha az zararlı yüksek azot içerikli ve yüksek yoğunluklu kafes yapıya sahip maddelerin sentezlenmesi bu aşamada görülmektedir. Diğer bir strateji hali hazırda kullanılmakta olan enerjik maddelerin kimyasal özelliklerinin ve kristal yapılarının iyileştirilmesine dayanır. Yoğunluk, oksijen dengesi ve erime noktası gibi özelliklerinin iyileştirilmesi için genellikle kimyasal yapı üzerinde düzenleme ve eklemeler yapılır. Organik moleküllerin nitrolanması veya azido yapılarının eklenmesi bu uygulamaya örnek olarak verilebilir. Üçüncü bir strateji ise enerjik maddeleri farklı enerjik olan veya olmayan maddeler ile fiziksel karışımlar yaparak hassasiyetlerini azaltmayı ve performans özelliklerini arttırmayı amaçlar. Bu yöntemde katkı maddeleri ekleme, kaplama yapma, bağlayıcı veya plastikleştirici maddeler ile karıştırma gibi uygulamalar yapılmaktadır (Landenberger, 2013).

Enerjik maddeler için en önemli özellik kesinlikle hassasiyettir ve bu yüzden askeri ve sivil uygulamaların büyük çoğunluğu kaza sonucu tetiklemeye karşı daha az hassas bileşimlere odaklanmıştır. Bu amaçla tetiklemeye/başlatmaya karşı daha az hassas olan veya hassas olmayan mühimmat olarak adlandırılan bileşimleri geliştirmek için ciddi çabalar harcanmaktadır. Hassasiyet azaltan ticari yöntemlerin başlıcaları; a) enerjik maddenin parçacık büyüklüğünü kontrol etmek, b) polikristal enerjik maddeyi polimerik madde içerisine dağıtarak “polimer bağlı patlayıcı” elde etmek ki bu yapıda polimer darbe enerjisini dağıtarak sürtünmeye karşı hassasiyeti düşürür, c) daha az hassas olan yeni enerjik maddeler geliştirmektir. Son yönteme örnek olarak HMX’e göre daha az hassas olan triaminotrinitrobenzen (TATB) ve diaminodinitroetan (DADNE veya FOX-7) verilebilir. Bununla birlikte duyarlılığı düşürmek amacıyla klasik patlayıcı maddelerde bulunan nitro grupları nitrozo (-NO) veya amin grupları ile değiştirilmektedir (Bozkuş ve Şen, 2019). Ancak bu yaklaşımlar ciddi Ar-Ge faaliyetleri gerektirir ve bu yeni maddelerin sanayi ölçekli olarak büyük miktarlarda üretilmesi önemli zaman kaybına ve maliyete sebep olmaktadır.

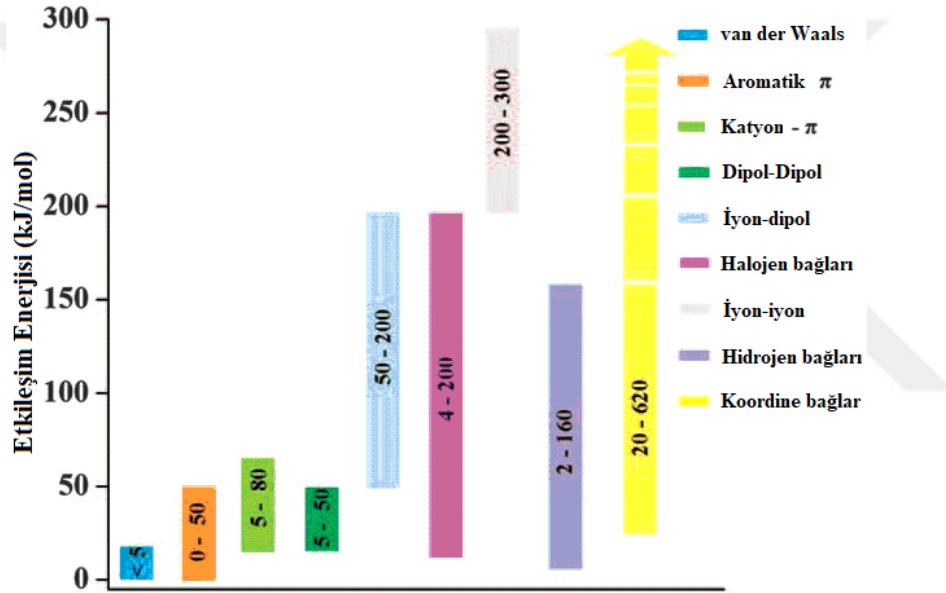
Nispeten yeni ve umut vaat eden bir yöntem olan ve enerjik maddelerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek için kullanılan ko-kristallenme yöntemi bu alanda dikkat çekmektedir (Kennedy SR, 2018). Ko-kristallenme iki veya daha fazla katı maddenin kovalent olmayan etkileşimler ile farklı bir kristal örgü içerisinde bir araya getirildiği yeni bir kristal mühendisliği yöntemidir. Kristal mühendisliği; moleküller arası kovalent olmayan etkileşimlerin kristal istiflenme kapsamında anlaşılması ve bu bilgilerin istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni, çok bileşenli kristal yapıların elde edilmesi için kullanılmasıdır (Desiraju ve Parshaal, 1989). Çok bileşenli moleküler kristaller, kristal yapı içerisinde birden fazla moleküler yapı barındıran kristallerdir. Bu maddeler; ko-kristaller, hidratlar, çözeltiler, kompleksler ve katı karışımlar gibi farklı kristal yapı türlerinde olabilirler (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Çok bileşenli kristal yapılar; a) nötr ko-kristal, b) iyonik ko-kristal, c) tuz, d) çözelti/hidrat, e) kapsayıcı kompleks, f) katı çözelti (Aakeröy ve Anhijeet, 2018).

Kristal mühendisliği zamanla çok molekülü etkileşimleri tüm yönleri ile kapsayacak şekilde evrilmiş ve odak noktası kristal yapıların bileşim ve yapılarının tasarımından, özelliklerinin ve uygulamalarının kontrol edilmesine kaymıştır. Özellikle son 20–30 yılda bu alanda meydana gelen gelişmeler dikkate alındığında kristal mühendisliğini; kristallerin tasarım, özellik ve uygulamalarını çalışan kimya alanı olarak tekrar tanımlamak mümkündür (Aakeröy ve Anhijeet, 2018).

Doğrusal yapıda oldukları için moleküler yapıları kontrol etme potansiyeline sahip olan hidrojen bağları, halojen bağları ve aromatik yapıların çatma etkileşimleri gibi bazı kovalent olmayan moleküller arası etkileşimler tanımlanmıştır. Günümüzde etkileşim enerjileri (Şekil 1.5) iyi seviyede belirlenmiş olan bu etkileşimler kristal mühendisliğinde yoğun şekilde kullanılmaktadır. C–H...N, C–H...O, C–H...F, C–H... π ve $\pi - \pi$ gibi daha zayıf moleküller arası güç ve etkileşimler de kristal mühendisliğindeki önemli yapı yönlendiriciler olarak değerlendirilir. Söz konusu etkileşimlerden faydalanarak oluşturulan çok bileşenli moleküler kristaller, kristal kafes içerisinde birden fazla moleküler yapı içerir (Aakeröy ve Anhijeet, 2018).



Şekil 1.5. Çoklu molekül kimyasında kullanılan kovalent olmayan etkileşimler ve etkileşim enerji seviyeleri (Aakeröy ve Anhijeet, 2018).

1.8. Enerjik Maddelerin Geliştirilmesi için Ko-kristallenme

Ko-kristallenme kristal haldeki katı maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek için etkili bir yöntemdir ve farmasötik alanda genişçe kullanılmaktadır. Ko-kristallenme teknolojisi ile ilacın etken maddesinin yapısını değiştirmeden çözünme hızı, termal kararlılığı ve biyolojik aktivitesi etkili biçimde iyileştirilebilir. Son yıllarda ko-kristallenme yöntemi, yüksek infilak hızı ve düşük hassasiyet arasında

istenen dengeye sahip yüksek enerjili maddelerin elde edilmesinde etkili bir yöntem olarak kullanılmaya başlamıştır. Araştırmacılar bu teknolojiyi patlayıcı maddelerin yoğunluk, erime noktası, performans, bozunma sıcaklığı ve hassasiyetini değiştirmek için etkin bir yol olarak kullanmaktadır (Guo ve ark., 2013a). Bilinen ilk enerjik madde ko-kristali TNT/piren'dir (Barnes ve Golnazarians, 1987). Bu yapıdan sonra Landenberger ve Matzger tarafından TNT'nin 17 farklı aromatik veya heterosiklik yapıları koformer ile hazırlanan ko-kristalleri TNT'ye göre daha iyi yoğunluk, erime noktası ve bozunma sıcaklığı özelliklerine sahip sonuçlar vermiştir (Landenberger ve Matzger, 2010).

Benzer şekilde HMX'in farklı koformerler ile oluşturduğu ko-kristaller HMX'e göre ciddi oranda hassasiyeti düşük sonuçlar vermiştir (Landenberger ve Matzger, 2012). Bu tür olumlu sonuçlar ko-kristallendirme yönteminin enerjik maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Ko-kristallendirme fazla sentetik adımları atlayarak enerjik maddeleri yeni ve iyileştirilmiş özelliklere sahip katılar oluşturmak üzere yenilikçi yöntemlerle birleştirmektedir. Genel kabul gören ve kullanışlı bir tanıma göre ko-kristal; belirli stokiyometrik oranlarda iki veya daha fazla moleküler bileşenin kovalent-olmayan etkileşimler ile oluşturduğu yeni kristal yapısıdır (Schultheiss ve Newman, 2009). Kovalent bağ içeren kimyasal sentezler ara ürün ve ürünlerin saflaştırılıp karakterize edilebildiği birçok basamak içerirken, ko-kristallenme gibi çok moleküllü sentezler genellikle tek kap reaksiyonlarıdır.

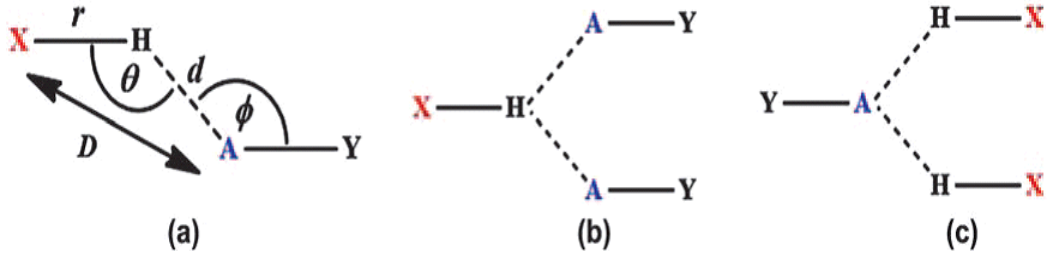
Kristal mühendisliğinin farmasötik alanda daha çok kullanılmasının temel sebeplerinden birisi ilaç etken maddelerinin yapılarının daha polar gruplara sahip olmasıdır. Enerjik maddeler ise genellikle hidrojen bağı gibi moleküller arası etkileşimlere daha az yatkın olan apolar nitro grubu ve benzer yapılar içerir. Bununla birlikte elektron çeken nitro grubu dallanmaları içeren aromatik halkalı enerjik maddelerin merkezinde elektron azlığı oluşur ve ko-kristallenme için elektronca zengin yapılara ihtiyaç duyulur. Elektronca zayıf enerjik maddelerin elektronca zengin naftalin, antrasen gibi yapılar ile ko-kristalleri elde edilebilmektedir. Nitro grubu

içeren elektronca zayıf enerjik maddeler ile elektronca zengin peroksitli patlayıcı maddelerin ko-kristallenmesi çalışmaları denenmektedir. Yapılan çalışmalar ile enerjik maddelerin C-H-nitro, $\pi - \pi$ çatma ve halojen bağı yapabildiğinin gösterilmesi ile uygulamalar gelişmeye başlamıştır (Kennedy SR, 2018 ve Landenberger, 2013).

1.8.1. Ko-kristallenmede Hidrojen Bağları

Ko-kristal mühendisliğinde en çok kullanılan ve en sağlam etkileşimlerden birisi hidrojen bağlarıdır. 1900'lü yılların başında hidrojen bağı terimi literatüre girmiş ve birçok bilim insanı tarafından tanımlamalar yapılmıştır. Amonyum iyonu içeren çözeltilerdeki etkileşimleri, asetoasetik esterlerde gözlenen etkileşimleri ve sulu ortamdaki polar bileşiklerin etkileşimlerini açıklamak için hidrojen bağları tanımlanmıştır. Son olarak 2011 yılında IUPAC tarafından hidrojen bağı; “bir molekül veya X'in daha elektronegatif olduğu X-H yapısındaki molekül bileşeninde bulunan hidrojen atomu ile aynı veya farklı molekülde yer alan atom veya atom grubu arasındaki bağ oluşumuna delil olan etkileşim” olarak tanımlanmıştır (Arunan ve ark., 2011).

Hidrojen bağları tipik olarak X-H...A şeklinde (X=verici, A=alıcı) gösterilir ve dört farklı geometrik parametre ile tanımlanır (d, D, θ ve ϕ) (Şekil 1.6). Katı fazda hidrojen ve halojen bağ oluşumunu tespit eden en iyi yöntem tek kristal X-ışını kırınım yöntemidir (Dona, 2010). Modern X-ışını kırınım verilerinin yüksek kalitesi sayesinde hidrojen atomları güvenilir d ve θ değerlerini elde edecek kesinlikte konumlandırılabilir. Hidrojen bağları arasında bir verici gruba karşılık iki veya daha fazla alıcının olduğu veya bir alıcının iki veya daha fazla verici grup ile etkileştiği çatallanmış etkileşimler de görülmektedir. Her durumda hidrojen atomu X ve A atomları ile eş zamanlı etkileşir ve aralarında köprü vazifesi yapar. Etkileşimin X ve A'nın elektronegatifliğine bağlı olarak artan belirgin bir elektrostatik etkisi ve kuvveti vardır (Aakeröy ve Anhijeet, 2018).



Şekil 1.6. (a) Hidrojen bağındaki geometrik parametreler, (b) iki kutuplu verici etkileşimleri ve (c) iki kutuplu alıcı etkileşimleri (Aakeröy ve Anhijeet, 2018).

Hidrojen bağ enerjisi 1.25-160 kJ/mol aralığında olabilmektedir (Desiraju 2002). Hidrojen bağları çok kuvvetli, kuvvetli ve zayıf bağlar olarak sınıflandırılır. En kuvvetli bağlar [FHF]⁻ anyonunda olduğu gibi yük destekli olanlardır. Çok kuvvetli bağlar 60-160 kJ/mol aralığı veya daha üzerinde etkileşim enerjisine sahiptir. Bir asit ile konjuge bazı veya bir baz ile konjuge asidi arasında görülür ve bu türlerde D ve d uzunlukları kovalent karakter gösterecek kadar kısadır. Çok kuvvetli hidrojen bağ uzunluğunun ($H...A$, d) 1.2–1.6 Å, kuvvetli hidrojen bağ uzunluğunun 1.6-2.0 Å, zayıf bağ uzunluğunun ise 2.00-2.30 Å arasında olduğu kabul edilmektedir (Desiraju, 1996).

Kuvvetli hidrojen bağları OH-O ve NH-O tipi bağlardır ve proteinlerde α -heliks ve β -yaprak yapılarını ve DNA içinde baz paylaşımını sağlar. Organik yapılarda çok yoğun bulunan OH ve NH yapılarından dolayı bu etkileşimler kristal mühendisliği alanında çok kullanışlıdır. Etkileşim enerjileri 16 kJ/mol'den daha düşük olan zayıf hidrojen bağları ise 1990'lı yıllara kadar tam olarak tanımlanmamıştır (Pimentel ve McClellan 1960; Steiner, 1996 ve Desiraju, 1991). 1962'de Sutor CH-O etkileşiminin varlığını göstermiştir (Sutor, 1962). Taylor ve Kennard daha sonra 113 kristal yapı üzerindeki nötron kırınım çalışmaları ile bu etkileşimlerin varlığını kanıtlamıştır (Taylor ve Kennard, 1982). Taylor ve Kennard CH-O, CH-N, CH-Cl etkileşimlerinin hidrojen bağı olarak değerlendirilebileceğini ve çekici doğada olduklarını ifade etmiştir. Desiraju da 1990'lı yıllarda CH-O hidrojen bağları üzerinde yoğun yayınlar yapmıştır. Bu etkileşimler öncelikle elektrostatiktir ancak alıcı ve verici yapılardan kaynaklanan dağıtıcı ve yük transfer bileşenlerinin varlığından da etkilenir. Bu tür içerisindeki en kuvvetli etkileşimler OH-Ph, $C\equiv C-H-O$ bağlarıdır (Desiraju, 1996). Bu türdeki daha zayıf etkileşimler van der Waals etkileşimlerinden çok az daha

güçlüdür, ancak yine de yapı belirlemeye yetecek kadar doğrusaldır. Van der Waals kuvvetleri ile karşılaştırıldığında hidrojen bağları geniş bir enerji aralığına sahiptir. Hidrojen bağ enerjileri iki yolla değerlendirilebilir; (i) D ve A bileşenlerinin artan elektronegatifliği ile enerjileri artar; (ii) D/A çifti için proton ilgilerinin artması ile hidrojen bağ enerjisi artar. İkinci etki pKa denge prensibi (ΔpK_a kuralı) olarak özetlenebilir; bu prensibe göre $\Delta pK_a = pK_a(D-H) - pK_a(A-H^+)$ farkı sıfıra yakınlıkla bağ enerji kuvveti artar. Hidrojen bağlarını van der Waals kuvvetlerinden ayıran diğer bir özellik ise bağın çevresel sterik etki içerisinde mümkün olduğu kadar doğrusal olmasını sağlayan doğrusal karakteridir (Bertolasi ve ark., 2011).

Etter ve arkadaşları, Cambridge Yapısal Veri Tabanı analizi aracılığıyla, erişilebilir hidrojen bağlanma fonksiyonlarına sahip nötr moleküllerin, moleküler diziliminin seçiciliği ve sıralanması açısından muhtemel hidrojen bağlanma tercihlerini belirlemişlerdir. Bu gözlemle birlikte, Etter Kuralları olarak da bilinen hidrojen bağı seçiciliğini açıklayan bir dizi kılavuz önermişlerdir. Birinci kuralı daha önce Donohue (Donohue, 1952) tarafından belirlenen üç genel kural aşağıda belirtilmiştir (Etter, 1990);

1. Tüm iyi proton vericileri ve alıcıları hidrojen bağında kullanılır,
2. Eğer altı üyeli bir molekül içi hidrojen bağı oluşturulursa, genellikle moleküller arası hidrojen bağlarının oluşturulması tercih edilir,
3. Moleküller arası hidrojen bağı oluşumundan sonra kalan en iyi proton vericileri ve alıcıları, birbirleri arasında moleküller arası hidrojen bağları oluştururlar.

Bu yönergelerin, kristal mühendisliğinin gelişimi üzerinde, özellikle de çok sayıdaki hidrojen bağını içerecek şekilde öngörülebilir moleküler tasarımları elde etmek üzerinde büyük bir etkisi olmuştur.

1.8.2. Ko-kristallenmede Halojen Bağları

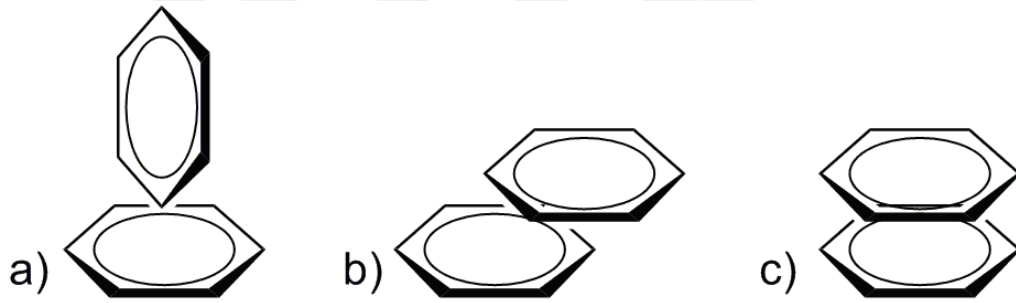
Halojen bağı “moleküler bir yapı içindeki halojen atomundan kaynaklanan elektrofilik alan ile aynı molekül veya farklı bir moleküldeki nükleofilik alan arasındaki net çekim etkileşimi” olarak tanımlanmıştır (Desiraju ve ark., 2013).

Halojen bağı tanımlamak için kullanışlı bir konsept R–X bağı üzerinde halojen atomu tarafından oluşturulan pozitif elektrostatik potansiyele sahip sigma (σ) boşluğudur (Clark ve ark., 2007). R–X...Y halojen bağı aynı zamanda X halojen atomu (halojen bağı verici) üzerindeki σ -boşluğu ile Lewis bazı olan Y’nin (halojen bağı alıcı) nükleofilik alanı arasındaki elektrostatik etkileşim olarak tanımlanabilir. Hidrojen bağı anımsatsa da halojen bağı hidrojen bağına göre daha doğrusaldır; R–X...Y bağ açıları 180^0 ’ye çok yakındır. Halojen atomu üzerinde oluşan sigma boşluğu hidrojen atomuna göre çok daha dar olduğu için bu durum kolaylıkla anlaşılabilir (Politzer ve ark., 2010). Sigma boşluğunun boyutu halojen atomunun kutuplanabilmesi ve elektronegativitesine bağlıdır ve genellikle $(F <) Cl < Br < I$ sıralamasına göre artar. Aynı şekilde benzer kimyasal yapılarda bulunmaları halinde oluşturdukları halojen bağlarının kuvveti de aynı sıralama ile artar (Aakeröy ve Anhijeet, 2018).

Etkileşimin kuvveti ve etkileşim için izin verilen açıların özgürlüğü halojen atomunun polarlaşma durumuna bağlıdır. Genel olarak iyot en fazla polarize halojendir, onu sırasıyla brom ve klor takip eder. Florun halojen bağı kabul etmesini sınırlayan kutuplaşabilme zorluğudur. Bununla birlikte polarlaşabilme ve dolayısıyla bağın kuvveti ve yönü komşu fonksiyonel grupların varlığından da etkilenir. Elektron veren grupların varlığı elektron boşluğunun boyutunu küçültür, izin verilen açıyı ve bağ gücünü azaltır; elektron çeken grupların varlığı ise elektron boşluğunun boyutunu büyütür, etkileşim açısını genişletir ve bağ gücünü artırır (Kapadia ve ark., 2012; Lommerse ve ark., 1996; Metrangolo ve Resnati, 2008; Politzer ve ark., 2010 ve Ramasubbu ve ark., 1986).

1.8.3. Ko-Kristallenmede π - π Etkileşimi

π etkileşimleri katı faz moleküllerde çalışılan en ilgi çekici etkileşimlerdenidir. Aromatik halkalar üzerindeki π -elektron yoğunluğu halka merkezinde kısmi negatif elektron yükü oluştururken, halka çevresinde elektron azlığından kaynaklı kısmi pozitif bir alan oluşur. Benzer özelliğe sahip iki aromatik yapının ko-kristal oluşturması durumunda tam yüz yüze etkileşim olması zordur ve etkileşim zayıftır. Ancak aromatik halkaya bağlanan elektron çekici dallanmalar halka merkezindeki elektron yoğunluğunu dışarı yönlendireceğinden merkezde kısmi pozitif bir yük oluşturur. Halka merkezi kısmi pozitif olan bir bileşen ile halka merkezi kısmi negatif yüklü bileşen alıcı-verici π etkileşimine girecek ve kuvvetli bağlanma gerçekleşecektir (Martinez ve Iverson, 2012). Bu tarz ikili sistemlerde yük transfer komplekslerinin oluştuğuna dair birçok rapor yayınlanmıştır (Saraswatula ve ark., 2018).

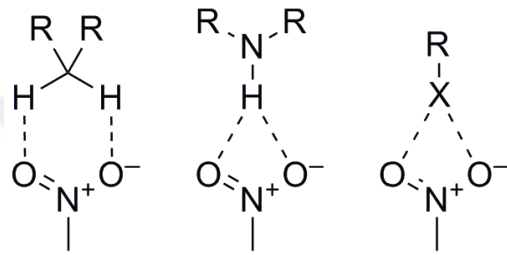


Şekil 1.7. Aromatik halkalı yapılar için π - π çatma etkileşimleri; a) yüz-kenar b) çapraz/kaymış ve c) yüz-yüze (Landenberger, 2013).

Hidrojen bağları ve π -etkileşimleri kristal mühendisliğinde yararlanılan iki önemli etkileşimdir (Bora ve ark., 2018). Hidrojen bağları enerjik maddelerin enerji ve güvenliklerini belirlemede önemli rol oynar. Enerjik maddelerde molekül içi hidrojen bağları yapının kararlılığını artırır; moleküller arası hidrojen bağları ise kovalent olmayan etkileşimleri güçlendirerek istiflenme katsayısını artırır, istiflenme tipini belirler. Genel olarak molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları hassas olmayan enerjik maddelerde hassas olanlara göre daha kuvvetlidir (Bu ve ark., 2019).

Enerjik maddelerin çoğu bol miktarda nitro grupları ve az miktarda da geleneksel halojen bağına imkân verecek fonksiyonel grupları içerir. Tercih edilen bazı nitro

etkileşimleri olsa da sınırlı sayıdadır. Bu etkileşimler halojen-nitro, amin-nitro, ve hidrojen-nitro etkileşimleridir (Şekil 1.8). Diğer etmenlerin yanında moleküller arasında uygun bir eşleşme olmalıdır. En uygun eşleşmenin tespiti için bileşenlerin elektrostatik potansiyel grafiklerinin değerlendirilmesi gerekir. Serbest boşlukları en aza indiren kristal yapıları tercih edilir. Hidrojen bağları gibi güçlü etkileşimler boşluklar içeren yapıların oluşmasına imkân verirler. Bu sebeple enerjik madde çalışmaları daha az bilinen ve potansiyel olarak daha zayıf etkileşimlerin çalışılmasını da gerektirir (Aakeröy ve Anhijeet, 2018).



Şekil 1.8. Nitro etkileşimleri (Landenberger, 2013).

Enerjik maddeleri içeren bazı çok moleküllü komplekslerin ve ko-kristallerin varlığı bilinse de bu raporlardan sağlıklı ko-kristallenme prensip ve süreçlerini açıklamak çok mümkün olmamaktadır. Temelde enerjik maddeleri içeren çok moleküllü yapıları aydınlatmaya yarayacak tek kristalli yapıların azlığı söz konusudur. Bu yüzden daha sistematik ve kapsamlı araştırmalar yapılmalıdır (Landenberger ve Matzger, 2010). Genel olarak ko-kristallenme çalışmalarında iki yöntem kullanılır; ilkinde ortak çözücü içerisine belirli oranlarda moleküller eklenir ve doymuş veya az doymuş bir çözelti elde edilir. Daha sonra çözücü buharlaştırılarak elde edilen ko-kristal tanımlanır. İkinci yöntemde ise bir molekülün doymuş çözeltisine ikinci molekül kontrollü şekilde eklenerek ko-kristal oluşturulur. İki yöntem için de kontrollü ve tekrarlı çalışmalar yapılmalıdır. Ko-kristallenmede bileşenler belirli bir stokiyometrik orana sahip olmakla birlikte her zaman 1:1 oranında olmazlar. Bazı durumlarda aynı iki bileşen farklı oranlarda ko-kristal oluşturabilir (Childs ve ark., 2008).

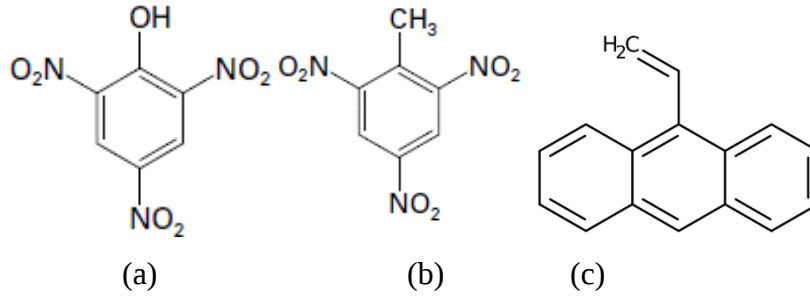
1.9. Literatür Taraması

Pikrik asit (PIC) ilk kez 1742 yılında Glauber tarafından raporlanmıştır ancak dünya genelinde neredeyse tüm askeri operasyonlarda kara barutun yerini aldığı on dokuzuncu yüzyıl ortalarına kadar (1830) patlayıcı olarak kullanılmamıştır (Şekil 1.9). Pikrik asit en iyi fenolün sülfürik asit içinde çözülmesi sonrası oluşan fenol-2,4-disülfonik asidin nitrik asit ile nitrolanması yolu ile elde edilir. Saf pikrik asit güvenli bir şekilde kullanılabilir ancak dezavantajı metal muhafaza çeperleri ile doğrudan temas durumunda darbeye karşı hayli hassas olan metal tuzları (pikratlar, birincil patlayıcılar) oluşturma eğilimidir. Pikrik asit bomba ve mayın dolgusu olarak kullanılmıştır (Klapötke, 2017 ve Akhavan, 1998). Susuz pikrik asit kararsız olduğu, darbe ve sürtünme hassasiyeti TNT'den daha yüksek olduğu için birçok organik ve inorganik pikrat rapor edilmiştir.

Pikrik asidin yukarıda bahsedilen dezavantajları TNT'nin ortaya çıkması ile giderilmiştir. Saf 2,4,6-TNT (Şekil 1.9) Wilbrand tarafından ilk kez 1863'te hazırlanmış, yapısı ise Klaus ve Becker tarafından 1883'te belirlenmiştir. Yirminci yüzyılın başında TNT neredeyse Pikrik asidin tamamen yerini almış ve birinci dünya savaşı sırasında standart patlayıcı madde olmuştur. TNT; tolüenin nitrik asit ve sülfürik asit karışımı ile nitrolanması yolu ile elde edilir. TNT hala imha kapsülleri için en önemli patlayıcılardan biridir. Kapsüller döküm ve presleme yolu ile elde edilir. Ancak döküm kapsüller hassasiyet sorunları gösterdiğinden modern hassas olmayan mühimmat gerekliliklerini karşılamamaktadır. Bu sebeple TNT'ye alternatifler geliştirilmektedir (Klapötke, 2017).

Bu ko-kristaller üzerindeki çalışmalar ile ko-kristallenme yönteminin patlayıcı maddelerin kristal istiflenme modellerini tamamen değiştirerek yoğunluk, hassasiyet ve patlama performansı gibi anahtar özelliklerinin geliştiği ortaya konmuştur. Söz konusu gelişmeler ile kullanımda olan enerjik maddelerin özelliklerinin geliştirilebilmesi ve istenen performansa sahip üstün maddelere ulaşılabilmesi fırsatı sağlanmıştır. TNT'nin tanımlanan ilk ko-kristali olan 1:1 TNT:piren kompleksi 1987'de raporlanmıştır, ancak yazarlar o zaman enerjik madde özelliklerinden

bahsetmemiştir (Barnes ve Golnazarians, 1987). Bu ilk örnekte π -çatma etkileşimleri TNT ile diğer π -sistemleri arasındaki kovalent olmayan etkileşimlerin oluşumunu ortaya koyması açısından önemlidir.



Şekil 1.9. Çalışmada kullanılan ko-former yapılar; a) Pikrik asit, b) TNT, c) 9-vinil antrasen.

Landenberger ve Matzger TNT'nin 17 ko-kristalini raporladıkları makalelerini 2010 yılında yayınlamış ve bu çalışmaları ile enerjik ko-kristaller ve özellikleri ile ilgili bazı kavramları tanıtmıştır (Landenberger ve Matzger, 2010). Çalışmada TNT ile naftalin, antrasen gibi çok halkalı hidrokarbonlar arasında oluşturulan ko-kristaller bu yeni yapıların kararlılığını sağlamada π etkileşimlerinin önemini ortaya koymuştur. Nitro gruplarının güçlü elektron-çekici etkisi sebebiyle TNT benzen halkası merkezinde elektron zayıf yapıya sahiptir, buna karşılık çalışmada ko-kristalleri oluşturan diğer bileşikler nispeten elektronca yoğun aromatik halkalara sahip olduklarından elektron zayıf bölgeler ile elektronca zengin π sistemleri arasında kuvvetli etkileşimleri desteklemiştir. Bu durum hesaplanan elektrostatik yüzey potansiyelleri ile de desteklenmiştir.

2011 yılında Bolton ve Matzger ikisi de enerjik maddeler olan TNT ve CL-20 moleküllerini 1:1 oranında ko-kristallendirerek enerjik maddelerin seyreltilmesini çalışmıştır (Bolton ve Matzger, 2011). CL-20 nispeten yeni bir enerjik maddedir ve Amerikan donanması tarafından geliştirilmiştir; yüksek yoğunluk, yüksek infilak hızı ve tercih edilebilir oksijen dengesine sahiptir (Kraeutle, 1988). CL-20 günümüzdeki en kuvvetli patlayıcı maddelerdendir ancak hassasiyeti ve yüksek üretim maliyeti üzerinde bazı tereddütler vardır. Bu sorunlar CL-20'nin yaygın kullanımını engellemektedir. Buna karşın TNT daha düşük yoğunluğa, düşük oksijen dengesine ve

daha ortalama infilak özelliklerine sahiptir, bununla birlikte daha düşük hassasiyet ve üretim maliyeti avantajlarıdır. İlk enerjik-enerjik ko-kristal örneği olan CL-20:TNT ko-kristali alifatik nitraminlerin kuvvetli etkileşimler ve π - π çatma etkileşimleri olmadan da ko-kristallenebileceğini göstermiştir. Gerçekte bu ko-kristal bir seri C-H...O hidrojen bağı etkileşimleri ve beraberinde CL-20 üzerindeki iki nitro grubu ile TNT'nin elektronca zayıf benzen halkası arasındaki nitro- π etkileşimlerin varlığını göstermiştir. CL-20 molekülü üzerindeki TNT'ye bakan üçüncü bir nitro grubu ise TNT üzerindeki 2-nitro grubu ile zayıf etkileşim gösterir. Hassasiyet ve performans ölçümleri sonucunda ise ko-kristalin hassasiyetinin CL-20'ye göre belirgin olarak azaldığı ve patlama hızının da CL-20'ye göre düştüğü görülmüştür. TNT ile kıyaslandığında ise performans göstergelerinin arttığı ancak hassasiyetinin de arttığı belirlenmiştir. Benzer şekilde Zhang ve arkadaşları CL-20'nin TNT, BTF ve HMX ile ko-kristallerini elde etmiştir (Zhang ve ark., 2014). Her iki bileşeni de enerjik madde olan ko-kristalleri bir arada tutan temel etkinin O...H, O...O ve N...O etkileşimleri olduğu görülmüştür. Teorik yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar CL-20:HMX ve CL-20:TNT ko-kristallerinin enerjik olarak, CL-20:BTF ko-kristalinin ise kinetik olarak desteklendiğini göstermiştir.

CL-20'nin yüksek performansını ve TNT'nin düşük hassasiyetini birleştiren ilk enerjik-enerjik madde ko-kristali olması sebebiyle daha sonraki yıllarda bu ko-kristal birçok araştırmaya konu olmuştur. Li ve arkadaşları elektron yoğunluğuna dayalı bilgisayar programları ile CL-20:TNT ko-kristalinin yapısını inceledikleri çalışmalarında; yapının 3 tip etkileşim ile oluştuğunu ortaya koymuşlardır: (1) CL-20 üzerindeki nitro grubu oksijenleri ile TNT üzerindeki alifatik hidrojenler arasındaki O...H hidrojen bağları, (2) TNT'nin elektronca zayıf benzen halkası ile CL-20'nin nitro grupları arasındaki nitro-aromatik etkileşimleri, (3) nitro-nitro etkileşimleri. Aynı çalışmada elektrostatik yüzey potansiyel haritaları belirlenerek ko-kristalin CL-20'ye göre daha duyarsız ancak TNT'ye göre daha hassas olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın sonuç kısmında da enerjik-enerjik madde ko-kristalleri için hidrojen bağı supramoleküler sintonların kaçınılmaz olmadığı belirtilmiştir. Enerjik maddelerin çoğu nitro grubu içerdiği, halkalı veya kafes yapılı olduğu için elde edilen sonuçlara

göre nitro...nitro, nitro... π gibi etkileşimlere dayalı daha fazla enerjik-enerjik madde ko-kristali elde edilebileceği değerlendirilmiştir (Li ve ark., 2013).

Zhang ve arkadaşlarının 2018 yılında CL-20:TNT ko-kristali üzerinde etkileşim-yapı-özellik ilişkilerini anlamak için yaptıkları teorik çalışmalar; CL-20 ve TNT'nin ko-kristallenmesi ile moleküller arası etkileşimlerin iyileştiği, yapıyı oluşturan ana etkilerin H...O ve C...O etkileşimleri olduğu ve O...O etkileşimlerinin de yapıya katkıda bulunduğu ortaya konmuştur. Bununla birlikte aynı ko-kristal üzerinde daha önce yapılan incelemelere de atıfta bulunularak ko-kristali ilk elde eden Bolton ve Matzger'in (Bolton ve Matzger, 2011) yapıyı oluşturan etkilerin hidrojen bağı ve boş elektron çifti / π etkileşimleri olduğunu belirlediklerini; daha sonra Zhou ve arkadaşları tarafından yapılan benzer bir teorik çalışmada H...O ve C...O etkileşimlerinin yapıyı oluşturduğunu hatırlatmışlardır (Zhang ve ark., 2018b).

Görüldüğü üzere hala ko-kristallerin oluşumu, stokiyometrisi ve özelliklerini etkileyen faktörlere dair güvenilir bilgiler bulunmamaktadır. Kristal yapılar sadece moleküller arası bağlanma kuvvetleri tarafından değil aynı zamanda uzay düzlemde moleküllerin konumlarına da bağlıdır. Bu sebeple ko-kristallerin etkileşim-yapı-özellik ilişkilerini anlamak üzere çalışmalar yapılmaya devam etmektedir.

TNT'nin başka bir ko-kristallenme örneği de 1-nitronaftalin ile yaptığı 1:1 oranındaki ko-kristaldır (Hong ve ark., 2015). Bu ko-kristalin darbe hassasiyeti ve termal kararlılığı saf TNT'ye göre büyük oranda geliştirilmiştir ve ko-kristal TNT'ye göre daha düşük erime noktasına sahiptir. TNT, pikrik asit ve 1,3-dinitrobenzen moleküllerinin elektronca zengin poliaromatik bir bileşik olan 1,3,5-tris(4-aminofenil)-benzen (TAPB) ile yaptıkları ko-kristaller TNT için başka bir örnektir (Vishnoi ve ark., 2014). Kristal yapılar moleküller arası kuvvetli $\pi - \pi$ etkileşimlerinin polinitro aromatik yapıları TAPB katmanları arasında yönlendirdiğini göstermiştir.

Farklı bir TNT ko-kristal örneği de 1,3,5-trinitrobenzen ile gerçekleştirdiği yapıdır (Guo ve ark., 2013b). Bu kristal yapıda TNT'nin nitro grupları ile TNB'nin

benzen halkası arasında C–H...O hidrojen bağı, $\pi - \pi$ etkileşimleri gibi farklı kovalent olmayan etkileşimler gözlemlenmiştir.

Zhang ve arkadaşları hassas ve yüksek güçlü bir enerji madde olan benzotrifuroksan'ın (BTF) performans özelliklerini azaltmadan hassasiyetini düşürmeyi amaçladıkları çalışmalarında BTF ile enerji maddeler olan 1,3,5-trinitrobenzen (TNB), 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), 2,4,6-trinitrobenzen metilamin (MATNB), 2,4,6-trinitroanilin (TNA) ve 1,3,3-trinitroazetidin (TNAZ)'in enerji ko-kristallenmesini çalışmıştır. Çözücü uçurma yöntemi ile elde edilen 1:1 ko-kristaller farklı moleküler polarite ve elektron dağılıma sahip enerji maddelerin hidrojen bağı ve π çatma etkileşimlerinin etkisi ile oluşmuştur. Özellikle BTF:TNT ve BTF:TNB ko-kristalleri ağırlık düşme testi sonuçlarında saf BTF'a göre daha düşük hassasiyet göstermiştir. BTF:TNB ko-kristalinin RDX'e göre daha düşük hassasiyetin yanında eşit enerji performans değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Zhang ve ark., 2012).

Şen 2018 yılında yayınladığı çalışmasında TNT ile 1-amino-4-bromonaftalin'in 1:1 ko-kristalini elde etmiştir. Kristal yapı analiz çalışmaları ko-kristallenmenin temel olarak hidrojen bağları, halojen bağları ve $\pi-\pi$ çatma etkileşimlerinden kaynaklandığı ortaya konmuştur. Kristal istiflenmenin hassasiyeti etkilediği ve elde edilen ko-kristalin darbe hassasiyetinin saf TNT'ye göre daha düşük olduğu belirlenmiştir (Şen, 2018a). Şen aynı yıl yayınladığı başka bir çalışmada ise TNT ve 2,3-diaminotoluen'in 1:1 ko-kristalini çözücü buharlaştırma yöntemi ile elde etmiştir. Ko-kristal'in tek kristal ve toz X-ışını analizleri mekanizmanın hidrojen bağları ve $\pi-\pi$ çatma etkileşimleri ile oluştuğunu ortaya koymuştur. Yüz yüze kayan düzlemsel yapıların varlığı ve kuvvetli moleküller arası etkileşimler ko-kristalin saf TNT'ye göre daha az hassas olmasını sağlamıştır (Şen, 2018b).

Bozkuş ve Şen 2019 yılında yayınladıkları çalışmalarında Pikrik asit ve TNT'nin 1-bromopiren ile enerji-enerji olmayan madde ko-kristallerini elde etmiştir. Ko-kristal yapıların karakterizasyonu ve performans değerleri belirlenen çalışmada; ko-kristal oluşumunun tamamen $\pi - \pi$ istiflenme sonucu olduğu ortaya konmuştur. Elektron yoğunluğundan kaynaklı kısmi negatif alan oluşan 1-Bromopiren halka

merkezinin; kenarlarındaki elektron çekici gruplar sebebiyle halka merkezlerinde pozitif alan oluşan TNT ve pikrik asit moleküllerine yaklaşılarak elektrostatik etkileşime girdikleri belirlenmiştir (Bozkuş ve Şen, 2019).

TNT ile hazırlanan ko-kristallerin çoğunda ko-kristal yoğunluğunun saf bileşen yoğunluklarının arasında bir değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak TNT: Tetratıyafulvalen ko-kristalinin yoğunluğu her iki bileşen yoğunluğundan da yüksek tespit edilmiştir (Kennedy ve Pulham, 2018).

Şen 2019 yılında TNT ile 2,6-diaminotoluen arasında çözücü buharlaştırma yöntemi ile 1:1 ko-kristal elde etmiştir. Ko-kristalin X-ışını kırınım yöntemi ile yapılan karakterizasyon çalışmaları yapının hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri tarafından desteklendiğini ortaya koymuştur. Hirshfeld yüzey analizleri de hidrojen bağlarının kristal yapıya % 27.5, π - π etkileşimlerinin ise % 10.6 oranında katkı sağladığını ortaya koymuştur. Elde edilen ko-kristal saf TNT'ye göre daha düşük darbe hassasiyetine ve çok az daha düşük patlama hızı ve basıncı değerlerine sahip olmuştur (Şen, 2019).

Sun ve arkadaşları tarafından 2019 yılında yapılan karşılaştırmalı bir çalışmada öncelikle CL-20:TNT ve CL-20:DNB ko-kristallerinin enerjileri teorik yöntemler ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre ko-kristallerin enerjilerinin koformerlarının enerjilerinin toplamından daha düşük olduğu ve yapının oluşumunu bu enerji farklılığının sağladığı değerlendirilmiştir. Her iki ko-kristalin moleküller arası etkileşimlerini incelemek için yapılan Hirshfeld yüzey analizleri ile yapıları bir arada tutan temel kuvvetlerin hidrojen bağları yanında nitro-nitro, $O_{NO_2} \dots \pi(N)_{NO_2}$ ve nitro $\dots \pi$ etkileşimleri olduğu belirlenmiştir. Bu tespitlere dayanarak pikrik asit ile CL-20 arasında ko-kristal elde edilmiş ve PXRD, NMR, FTIR ve DSC yöntemleri ile karakterize edilmiştir. PIC:CL-20 ko-kristali hızlı buharlaşma ile elde edildiğinden SCXRD verileri elde edilememiştir. Söz konusu ko-kristalin pikrik asidin O-H grubu ve benzen halkasındaki iki asidik C-H grubu ile CL-20 moleküllerindeki nitro grupları arasında bir dizi O-H $\dots$ O hidrojen bağları ve nitro $\dots \pi$, nitro $\dots$ nitro ve $O_{NO_2} \dots \pi(N)_{NO_2}$ etkileşimleri ile kararlı hale geldiği ortaya konmuştur (Sun ve ark., 2019).

Pikrik asit yapısında bulunan O–H grubu ve benzen halkası üzerindeki C–H gruplarında kuvvetli asidik hidrojenlere; elektron çekici nitro gruplarının etkisi ile de benzen halkası merkezinde elektron azlığına sahiptir. Bu özelliği ile pikrik asidin iyi bir π – alıcı olduğu ve aromatik hidrokarbonlar, aminler ve benzer organik moleküller ile yük transfer kompleksleri oluşturduğu bilinmektedir (Likhitha, 2019 ve Sivaramkumar ve ark., 2010). Pikrik asit bu özelliğinden dolayı hem enerjik maddeler hem de diğer organik çalışmalarda ko-kristal elde etmek amacıyla sıklıkla kullanılmıştır. Pikrik asit:antrasen moleküler bileşiği π – alıcı:verici bileşiklerinin ilk örneklerinden biridir (Herbstein ve Kaftory, 1976). Söz konusu bileşiğin kristal yapısının tayini pikrik asidin elektron alıcı olduğu az sayıda π – moleküler bileşiğinin rapor edildiğini göstermiştir. Daha sonra pikrik asit:antrasen ve antrasen:TNB yapılarının karşılaştırılması hidroksil grubunun trinitrobenzen halkasına eklenmesi ile moleküler bileşiklerdeki bileşen dizilimine etkisi hakkında bilgi vermiştir (Brown ve ark., 1964). Herbstein ve Kaftory tarafından 1976 yılında karşılaştırılan her iki ko-kristalden; pikrik asit:antrasen bileşiğindeki moleküller arası etkileşimlerin antrasen:TNB’e göre daha kuvvetli olduğunu ve bunun sebeplerinden birisinin de pikrik asitteki hidroksil hidrojeninin molekül içi hidrojen bağı yapma kapasitesi olduğu ortaya konmuştur (Herbstein ve Kaftory, 1976). Aynı çalışmada pikrik asit:nikotinamid kokristali elde edilmiş ve Hirshfield analizi ile O...H bağının % 45.2 oranında yapıyı bir arada tutan ana etken olduğu ortaya konmuştur.

Biradha ve arkadaşlarının 1997 yılında yayınladıkları çalışmalarında 1,3,5-trinitrobenzen türevi olan enerjik maddeler ile dibenziliden ketonların oluşturduğu çok moleküllü ko-kristaller incelenmiştir. Pikrikasit, trinitrobenzen ve pikril klorit moleküllerinin O–H...O ve N–H...O gibi kuvvetli hidrojen bağlarının yanında C–H...O zayıf hidrojen bağlarını içeren sintonlar oluşturdukları göstermişlerdir. Söz konusu zayıf hidrojen bağlarının çok noktalı bağ içeren sintonlarda tek bağ içeren yapılara göre daha kuvvetli olduğu ortaya konmuştur (Biradha ve ark., 1997).

Aynı yıl Nather ve arkadaşları tarafından yayınlanan diğer bir çalışmadan 4,6,8-trimetilazulen ile pikrik asit moleküllerinin 1:1 oranında etanol içerisinde karıştırılması ile alıcı-verici kompleksi elde edilmiştir. Ko-kristal yapının X-ışını

analizi sonucunda uç uca zayıf hidrojen bağı ile yapının oluştuğu ve söz konusu bağ uzunluğunun 2.50 Å olduğu belirlenmiştir (Nather ve ark., 1997).

Dimetil pikrik asit (DMPA) ve asenaften molekülleri ile oluşturulan 1:1 ko-kristalin X-ışını analizi sonucunda bir adet kuvvetli hidrojen bağının DMPA molekülündeki hidroksil grubunda yer alan hidrojen atomu ile komşu nitro grubunun oksijeni arasında oluşan bağ olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte iki molekül bir arada tutan temel etkinin pikrik asit halkasında yer alan elektronca zayıf alanlar ile asenaften molekülünün elektronca yoğun alanları arasındaki $\pi - \pi$ etkileşimleri olduğu tespit edilmiştir (Chantooni ve Britton, 1998).

Nitro gruplarının varlığı sebebiyle fenoksit iyonunu rezonans etki ile kararlı hale getirebildiği için pikrik asit kuvvetli asit olarak değerlendirilmektedir. Bu özelliği nedeniyle bazik karaktere sahip moleküller ile tuz oluşturabileceği değerlendirilmiştir. Bu amaçla 2-nitroanilin ile etonal içerisinde çözünen pikrik asidin 2:1 oranında kompleks oluşturduğu tespit edilmiştir. Söz konusu kompleksin X-ışını kırınım analizi sonucunda iki nitroanilin molekülünün arasında pikrik asidin yüz-yüze istiflenmeye sahip olduğu görülmüştür. Kristal yapıyı bir arada tutan diğer etkileşimlerin ise pikrik asidin molekül içi hidrojen bağı ve NH-O ile CH-O moleküllerarası hidrojen bağları olduğu belirlenmiştir (Saminathan ve Sivakumar, 2006).

Yük transfer süreçlerinin anlaşılması ve yapısal özelliklerin belirlenmesi için çok sayıda pikrat tuzu ve pikrik asit kompleksi çalışılmıştır. Benzer çalışmalardan birisi de pikrik asit ile 2,4,6-trikloroanilin arasında oluşan 1:1 ko-kristal yapıdır. Çözücü buharlaştırma yöntemi ile oluşturulan ko-kristal yapı; tek boyutlu zincir yapı oluşturan moleküller arası N-H...O hidrojen bağı ile oluşmuştur. Bunun yanında molekül içi N-H...Cl ve O-H...O (nitro) etkileşimleri de gözlenmiştir (Wang, 2011).

Bertolasi ve arkadaşları nitrojen bazları ile hidrojen bağlı kristaller oluşturan yapılardaki etkileşimleri detaylı şekilde incelemek için pikrik asidin 14 farklı molekül ile oluşturduğu ko-kristaller üzerinde teorik incelemeler ve hesaplamalar yapmıştır.

Pikrik asit ΔpK_a kuralı ve hidrojen bağ kuvveti arasındaki ilişkiyi çalışmak için ideal bir örnektir: (i) O–H grubu çok kuvvetli bir asittir ($pK_a(O-H)=0.36$), (ii) pikrik asidin nitro grupları kötü hidrojen bağ alıcılarıdır ve bilinen herhangi bir hidrojen bağ vericisi ile etkileşmezler, (iii) nitro gruplarının varlığı sebebiyle C–H grupları asidik özelliğe sahiptir ve C–H...O/N bağ yapma için uygundur. 14 farklı ko-kristal yapıdaki 242 adet kısa etkileşim incelendiğinde sterik etkiler tarafından engellenmediği sürece ΔpK_a kuralına uydukları tespit edilmiştir (Bertolasi ve ark., 2011).

Chen ve arkadaşları 2015 yılında pikrik asit:asetofenon ko-kristalini çözücü uçurma yöntemi ile elde etmişlerdir. Kristal yapının analiz sonuçları; hidrojen bağ, van der Waals kuvvetleri ve $\pi - \pi$ çatma etkileşimlerinin kristal oluşumunu sağladığını göstermiştir. DFT yöntemi ile yapılan ileri hesaplamalar $\pi - \pi$ etkileşimlerinin diğer etkileşimlere göre daha baskın olduğunu göstermiştir. Mulliken analiz sonuçları da elektron transferi sebebiyle pikrik asite göre hassasiyetin azaldığını göstermiştir. Yine aynı çalışmada mukayese amaçlı pikrik asit:2-nitroanilin ve pikrik asit:4-aniline kristallerinin teorik hesapları çalışılmıştır (Chen ve ark., 2015).

Enerjik maddeler pikrik asit, TNT ve Mannitolhekzanitrat (MHN) ile 1-nitronaftalin arasında 1:1 oranında hazırlanan enerjik-enerjik madde ko-kristalleri çözücü buharlaştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. 1-nitronaftalin düşük oksijen dengesi ve moleküler yapısı sebebiyle kompozit patlayıcı maddelerde hassas olmayan enerjik bileşen olarak kullanılmaktadır. Mannitol hekzanitrat ise yüksek oksijen dengesine sahip yüksek hassasiyetli alifatik bir enerjik maddedir. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) grafiklerine göre hassas olmayan 1-nitronaftalin geniş bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu için diğer elektronca zayıf halka merkezine sahip enerjik maddeler ile ko-kristallenme sağlamış ve hassasiyetlerini azalttığı, erime noktalarını düşürdüğü belirlenmiştir. Hassasiyeti düşürme katkısı yapan 1-nitronaftalenin CL-20 ve HMX gibi diğer yüksek enerjili maddeler ile de ko-kristallenebileceği, böylece hassasiyetlerinin düşebileceği önerilmiştir (Hong ve ark., 2015).

Li ve Hong TNT:sikloheksan (3:2) ve pikrik asit:trietyl amin (1:1) ko-kristallerini çözücü uçurma yöntemi ile hazırlayarak tek kristal X-Işını kırınım yöntemi ile karakterize etmiştir. ESP çalışmaları güçlü elektrostatik etkileşimlerin yapıların oluşmasını sağladığını göstermiştir. Ko-kristallenme ile yoğunluk ve performans ölçütlerinde ciddi değişimlerin olduğu gözlenmiştir. Darbe hassasiyeti testleri her iki ko-kristalde de TNT ve pikrik aside göre önemli miktarlarda hassasiyet azalması olduğunu göstermiştir (Li ve Hong, 2018).

Bozkuş 2019 yılında yayınladığı yüksek lisans tezinde pikrik asidin 1-bromoantrasen ve 1-bromopiren ile 1:1 ko-kristallerini elde etmiştir. Ko-kristallerin π - π etkileşimi ile halojen bağı nedeniyle olduğu gösterilmiştir. Elektro-pozitif yapıya sahip pikrik asit ile elektro-negatif yapıya sahip 1-Bromopiren ve 9- Bromoantrasen arasında kovalent olmayan π - π etkileşimleri görülmüştür. Yapılan XRD çalışmaları hidrojen bağlarının molekül içi olduğunu, ko-kristal yapıyı bir arada tutan temel etkenin π – π etkileşimi olduğunu göstermiştir. Elde edilen ko-kristallerin hassasiyeti pikrik aside göre azalmış olmakla birlikte azot ve oksijen içermediklerinden patlayıcı performanslarında azalma görülmüştür (Bozkuş, 2019).

Pikrik asidin pratik kullanım alanlarının artırılması amacıyla yapılan son çalışmalardan birinde 2,3-diaminotoluen ve 2,4-diaminotoluen ile tuz oluşturmaları sağlanmıştır. Ko-kristal oluşturmaları amaçlanan bileşiklerin seçimi esnasında dikkat edilecek hususlardan birisinin de moleküllerin asit sabitliği (pKa) değeri olduğu; aralarındaki fark -1'den daha küçük ise ko-kristal, 4'den büyük ise tuz oluşacağı arada ise muğlâklık olduğu belirtilmiştir. Bunun yanında moleküller arası etkileşimler ile birbirine tutunan ve kayma eğilimine sahip paralel düzlemler halindeki ko-kristallerin dışarıdan gelen darbe ve basıncı infilak yerine kayma için harcadığından daha düşük hassasiyete sahip olacakları belirtilmiştir. Hazırlanan her iki ko-kristalin de pikrik aside oranla hassasiyetlerinin çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Hassasiyet ve kristal yapı arasındaki ilişkiler, yazılımlar kullanılarak hesaplanan potansiyel enerji yüzeyleri, Hirshfeld yüzey analizleri ve HOMO-LUMO enerji farklılıkları, oksijen dengeleri ile hidrojen bağ yüzdeleri hesaplanarak desteklenmiştir (Şen ve ark., 2020).

Bennion ve Matzger bu yıl yayınladıkları genel değerlendirme çalışmalarında enerjik ko-kristallerin buluşu ve geliştirilmesi süreçlerini incelemiştir. Yeni enerjik maddelerin piyasaya sürülmesindeki yavaşlık ve seyrekliğin sebebinin bu alanda çaba eksikliğinden ziyade enerjik maddelerin üretilebilirlik, maliyet, güvenlik ve performans gerekliliklerinin kaçınılmaz oluşuna bağlamışlardır. Yeni maddeler sentezlenmeye devam etmekle birlikte genellikle kararlılık ve hassasiyet açısından yetersiz kalmaktadır. 1887’de elde edilen TATB’in çok kararlı olması yüksek miktardaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarına ve grafit benzeri katmanlı levha yapılarına sahip olmasının uygulanan enerjiyle oluşabilecek sıcak noktaları dağıtmasına bağlanmaktadır. Enerjik maddeler alanında ko-kristallendirme çalışmalarının tarihsel süreci değerlendirildiğinde önce enerjik ve enerjik olmayan bileşenlerin çalışıldığı; hassasiyetlerde iyileşme olsa da performanslarında azalma olduğu görülmüştür. Bunun üzerine enerjik-enerjik bileşenli ko-kristallerin geliştirilmesine odaklanılmıştır. İlk enerjik-enerjik madde ko-kristali de yine Matzger ve Bolton tarafından TNT:CL-20 olarak sentezlenmiştir (2011). Daha sonra birçok araştırmacı da CL-20’yi koformer olarak kullanarak farklı enerjik maddeler ile ko-kristallerini çalışmıştır. Bu çalışmalar birçok bağlanma şekli ortaya koymuş ve C-H...nitro gibi zayıf moleküller arası etkileşimlerin anlaşılması noktasındaki gerekliliği açığa çıkarmıştır. Devam eden süreçte enerjik fonksiyonelliği artırmak için azol ailesine odaklanılmış ve iyi hidrojen bağı vericiler oldukları için pek çok azodürlü ko-kristal örneği çalışılmıştır. Triazol bileşene sahip enerjik-enerjik madde ko-kristallerinin yüksek kristal yoğunluğuna sahip, nitro- π etkileşimleri ile düşük hassasiyetli ve yüksek performanslı ürünler vermiştir. Daha sonraları halojenli organik nitro patlayıcılar ile peroksit içeren enerjik maddelerin ko-kristallenmesi sağlanmıştır. Bu örneklerin hassasiyeti yine peroksitli patlayıcılar gibi yüksek olmakla birlikte ilk peroksi- π ve halojen-peroksit etkileşim örnekleridir (Bennion ve Matzger, 2021).

Enerjik maddelerin geliştirilmesi için yapılan ko-kristallendirme çalışmalarında genellikle performans ve hassasiyet değerleri her iki bileşenin arasında olmaktadır. Bu durumu iyileştirmek için patlayıcı maddelerin çoğu oksijen yönünden zayıf olduğu için oksijen fazlası olan oksitleyici maddeler ile ko-kristal oluşturma ihtimallerine odaklanılmıştır. Bu amaçla hidratlı CL-20 yapısında su yerine hidrojen peroksit

kullanılarak 2:1 oranında CL-20'nin peroksitli çözeltisi elde edilmiştir. Polimorfik peroksit-CL-20 yapılarından birinde CL-20'ye yakın (9436 m.s^{-1} ve 45.327 GPa), diğerinde ise daha yüksek performansa (9606 m.s^{-1} ve 47.005 GPa) sahip ürünler elde edilmiştir. Bu yapı bir enerjik maddenin performansının artırıldığı ve hassasiyetinin neredeyse hiç artmadığı ilk örnek olmuştur. Bu ürünün ışığında oksijen zengini enerjik maddelerin bileşen olarak kullanıldığı deneyler devam ettirilmiş ve oksijen zengini amonyum dinitramin (ADN) ile yakıt zengini pirazin-1,4-dioksit ko-kristallendirilerek ADN ile hassasiyette ve daha yüksek performansa sahip ürün elde edilmiştir (Bennion ve Matzger, 2021).

1.10. Amaç

Enerjik maddelerin yüksek performansa sahip ve aynı zamanda düşük hassasiyetli olmaları beklenmektedir. Ancak bu iki şartı aynı zamanda sağlayan enerjik madde örnekleri sınırlıdır. İstenen özelliklere sahip enerjik maddelerin elde edilmesi için uygulanan yöntemlerden birisi de ko-kristallenme yöntemidir. Ko-kristal yapıyı oluşturan moleküller arası etkileşimlerin ve yapı-özellik ilişkisinin iyi anlaşılması istenen özelliklere sahip yeni ürünlerin elde edilmesi için önemlidir. Elde edilen bilgiler ışığında çok moleküllü yapıların kontrollü sentezi yüksek kararlılığa sahip yeni ürünlere ulaşılmasını mümkün kılacaktır.

Çalışmada kullanılan enerjik maddelerden Pikrik asidin hidroksil grubu sebebiyle yüksek reaktiviteye ve hassasiyete sahip olduğu bilinmektedir. TNT ise sadece metil grubu farklılığı olmasına rağmen daha düşük hassasiyete ve ortalama performansa sahiptir. Zamanla yerini TNT'ye kaptıran pikrik asidin kararlılığını ve kullanılabilirliğini artırabilmek için ko-kristallenme yönteminin etkinliğini araştırmak amacıyla bu çalışma yapılmıştır. Elektron çeken nitro dallanmaları sebebi ile aromatik halka merkezlerinde kısmi elektro-pozitif bölgeye sahip, temel farkları aromatik benzen halkasına bağlı -OH ve metil grupları olan ve zaman içinde birbirine alternatif olarak kullanılan pikrik asit (PIC) ve trinitrotoluen (TNT) ile enerjik olmayan ve halka merkezlerinde elektro-negatif yoğunluk olan 9-vinilantrasen (VANT) ko-former

olarak seçilmiştir. Yukarıda da aktarıldığı üzere her iki enerjik maddenin pek çok farklı ko-kristali çalışılmış ve yapıları aydınlatılmıştır. Söz konusu çalışma ile pikrik asidin asidik özelliğinin daha fazla olması sebebiyle kararlılığındaki artışın daha fazla olması beklenmiştir. Deneysel olarak gerçekleştirilecek hassasiyet ölçümlerinin sonucunda kararlılık oranlarındaki değişimler kristal yapı özelliklerine bağlı olarak teorik hesaplama yöntemleri ile gerekçelendirilmeye çalışılacaktır. İki enerjik maddenin molekül yapılarında görülen küçük farklılıkların hassasiyet ve güvenlik yönünden görülen değişimlere etkileri incelenecektir. Bununla birlikte ko-kristallenme sonucunda enerjik maddelerin performans göstergelerinin değişip değişmediği, artma ve azalmaya neden olan fizikokimyasal etkilerin incelenmesi amaçlanmıştır. Ulaşılan sonuçlardaki yapı-özellik ilişkilerinin incelenerek ilerideki yeni çalışmalara kaynak oluşturması hedeflenmektedir.

Bileşenlerinden farklı fiziksel ve kimyasal yapıda yeni ko-kristallerin oluştuğunu göstermek ve oluşan ko-kristallerin karakterizasyonu için optik mikroskop, Tek Kristalli (SCXRD) ve Toz X-ışını Kırınım Spektrometreleri (PXRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR), Kütle Spektrometre (MS), Kalorimetrik (DSC) ve Termogravimetrik (TG) yöntemler kullanılmıştır. Elde edilen yapıların hassasiyetlerini belirlemek için ağırlık düşme testi; performans değerleri, kararlılık ve hassasiyet ile kristal yapı arasındaki ilişkilerin tespiti için bilgisayarlı teorik hesaplama yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca bu yöntemlerin performansı ve yararlığı da test edilmiştir. Literatürden de faydalananarak kristal yapı-hassasiyet-performans ilişkileri ortaya konulmaya çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar hem ko-kristallerin birbirleri ile hem de enerjik maddeler ile mukayese edilmesi için kullanılmıştır.

Çalışma genel olarak aşağıdaki hipotezler üzerine planlanmış ve uygulanmıştır.

1. TNT ve Pikrik asit moleküllerinin benzen halkalarında bulunan elektropozitif bölgelerin vinilantrasen molekülünün elektronca zengin halka merkezleri ile etkileşime girerek daha kararlı ve daha düşük hassasiyette ko-kristaller oluşturacaktır.
2. Pikrik asit yapısında bulunan O-H ve C-H gruplarının asidik karakterinden dolayı uygun hidrojen bağ alıcılar ile TNT'ye göre daha kararlı yapılar oluşturacaktır.

3. Vinilantrasen oksijen içermese de enerjik maddeler için yakıt olabilecek hidrojen ve karbon elementlerini içerdği için ko-kristallerin patlama hız ve basınçlarını artıracaktır.

Enerjik malzemeler ile ilgili araştırma, geliştirme ve üretim teknolojileri, Türkiye'nin savunma sanayisinin de temel teknoloji bileşenlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Beklenen sonuçlara ulaşılması durumunda yeni nesil enerjik malzemeler olarak kullanılabilir nitelikte özgün bileşikler literatüre kazandırılarak, askeri ve sivil alanda kullanım potansiyeli bulabilecek, ticari değeri yüksek malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlanmış olacaktır.

2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan Pikrik asit (su ile nemlendirilmiş, $\geq$ %98), 9-Vinilantrasen (%97), 2,4-Dinitrotoluen (%97), Metanol, Nitrik asit (% 70), Sülfürik asit (% 95) ve Sodyumhidrojen-karbonat Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. TNT aşağıdaki prosedüre göre (Ledgard, 2007) 2,4-dinitrotoluen'den üretilmiştir.

6 gram dinitrotoluen tepkime beherine konularak elektrikli ocak üzerinde 70 °C sıcaklıkta eritilmiştir. Üzerine öncelikle 20 ml nitrik asit kontrollü bir şekilde eklenmiştir. Daha sonra karışım üzerine yavaş yavaş 40 ml sülfürik asit ilave edilerek karışımın sıcaklığı 91 °C olana kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca karıştırılan çözelti süre sonunda 5 dk beklemeye alınmıştır. Daha sonra 112 °C'ye ısıtılan çözelti bu sıcaklıkta 5 dk karıştırılmış ve devamında 5 dk bekletilmiştir. Tekrar 91 °C'ye düşürülen çözelti bu sıcaklıkta 10 dk beklemeye alınmıştır. Buzlu su çözeltisine eklenen çözeltinin yoğunlaşması ve trinitrotoluenin oluşması sağlanmıştır. Kristal yapılar 0.5 g sodyum hidrojen karbonat içeren 100 ml saf su çözeltisine alınarak kurutulmuştur.

2.2. Ko-kristallerin Hazırlanması

1:1 stokiyometrik oranda Pikrik asit:9-Vinilantrasen (PIC:VANT) ko-kristalinin elde edilmesi için 1.57 mg Pikrik asit ve 1.40 mg 9-Vinilantrasen 3.5 mL metanol içerisinde 45 °C'de çözülerek 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Çözelti daha sonra birkaç gün boyunca oda sıcaklığında tutularak çözücü buharlaştırılmıştır.

1:1 stokiyometrik oranda Trinitrotoluen:9-Vinilantrasen (TNT:VANT) ko-kristalinin elde edilmesi için 1.55 mg Trinitrotoluen ve 1.40 mg 9-Vinilantrasen 3.5

mL metanol içerisinde 45 °C’de çözülerek 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Çözelti daha sonra birkaç gün boyunca oda sıcaklığında tutularak çözücü buharlaştırılmıştır.

2.3. Analiz Cihaz ve Yöntemleri

2.3.1. Optik Mikroskop

Yıkıcı olmayan ve gerçek zamanlı görüntüleme yöntemi olan optik mikroskop, malzeme bilimi için güçlü ve vazgeçilmez yöntemlerden biridir. Genellikle optik mikroskop olarak isimlendirilen ışık mikroskobu büyütülmüş optik görüntüleri elde etmek için görünür ışık ve merceklerden oluşan bir sistemdir. En eski analitik yöntemlerden biri olarak bilim ve sanayi dünyası tarafından sıklıkla kullanılmaya devam edilmektedir (Wang ve Chu, 2013).

Deneyimli bir araştırmacı düşük güçlü bir optik mikroskop kullanarak kabul edilebilir kesinlikle 50 µm kadar küçük boyuttaki bir maddeyi yalnızca mercek altındaki görüntüsünden yararlanarak tanımlayabilir. Işık mikroskopları genellikle belirleyici kimyasal tanımlama yapmak için yapılacak ileri düzey analizler için yönlendirici olur (Welker, 2012).

Saf enerjik maddeler ile elde edilen ko-kristal yapıların mikroskobik incelemeleri SK2005A optik mikroskop cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

2.3.2. Tek Kristal X-Işını Kırınım Analizi

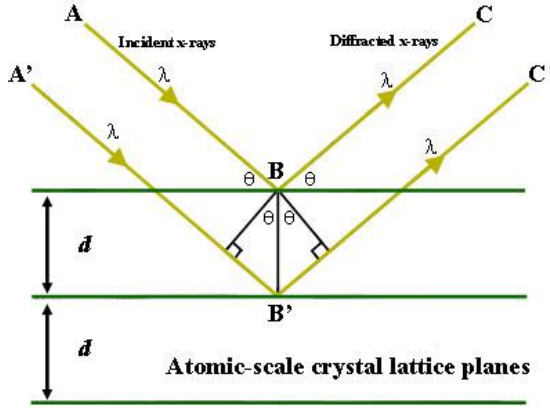
X-ışınları, atomların iç orbitallerinde yer alan elektronların elektronik geçişleri ile veya yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması ile oluşan kısa dalga boylu ışımalardır. X-ışınları dalga boyu aralığı 10^{-5} Å ile 100 Å arasında olmakla birlikte, X-ışını spektrometre cihazları genellikle 0.1 Å ile 25 Å arasında kullanılır. Analitik amaçlar için X-ışınının farklı elde etme yöntemleri vardır; metal bir hedefin yüksek

enerjili elektronlar ile bombardımanı, maddenin birincil X-ışınına maruz bırakılması sonucu ikincil X-ışınlarının oluşturulması, bozunma süreci X-ışını oluşturan radyoaktif bir kaynağın kullanılması ve sinkotron ışın kaynağı kullanılması gibi. Bahsedilen yollarla elde edilen X-ışını genellikle tek dalga boylu ışın elde etmek amacıyla uygun filtreden geçirilir ve analit üzerine yönlendirilir. Numuneye temas eden X-ışını absorbe edilebilir, geri yansıyabilir, numunede elektronik uyarılmaya yol açabilir veya kırınımına uğrayabilir. X-ışınları Wilhelm Röntgen tarafından bulunmuş (1895), takip eden yıllarda ise W.L. Brag ve oğlunun geliştirdiği kırınım yasası ile kristal yapıli maddelerin tanımlanması ve karakterizasyonu amacıyla kullanılmaya başlanmıştır.

Diğer elektromanyetik ışıma türlerinde olduğu gibi X-ışını bir madde içerisinde geçerken ışınımın elektronik vektörü maddenin elektronları ile etkileşerek saçılma oluşturur. Kristal yapı tarafından saçılan x-ışınları, saçılma merkezleri arasındaki mesafe ile ışınımın dalga boyu aynı büyüklükte olduğu için yapıcı ve yıkıcı girişimler oluşur. Kırınım bu sürecin bir sonucudur.

Bragg yasasına göre bir X-ışını kristal yüzeyine θ açısı ile çarptığı zaman ışının bir kısmı yüzey atomlarına çarparak geri saçılır. Saçılmayan kısmı ise kristalin ikinci katmanına nüfuz eder ve bir kısmı yine buradaki atomlara çarparak geri saçılır ve geri kalan kısmı üçüncü katmana geçer. Kristal yapı üzerindeki düzenli boşluklara sahip merkezlerden geri saçılmaların toplam etkisi ışığın kırınımıdır. X-ışını kırınımı için iki temel gereklilik; atom katmanları arasındaki boşluğun ışıma dalga boyu ile aynı olması ve yansıtma merkezlerinin uzay düzlemde çok düzenli yerleşmiş olmasıdır. 1912 yılında Bragg; X-ışınının kristal katmanına geliş ve yansıma açısı olan θ ile katmanlar arasındaki mesafe arasında belirli bir oran olması gerektiğine dair teorisini sunmuştur. Yapıcı X-ışını kırınım girişimi için aşağıdaki denklem geliştirilmiştir (Şekil 2.1). Bu eşitliği sağlamayan tüm açılarda yıkıcı girişim oluşur (Skoog ve ark., 2007).

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



Şekil 2.1. Brag yasası şematik gösterimi (Eby, 2004).

X-ışınlarının atomlarda geri saçılması kırınım örüntüsü meydana getirir, söz konusu örüntü kristal yapı içerisinde atomların dizilişi hakkında bilgi verir. Kristal maddeler atomların birbirini takip eden düzenli dizilişleri ile karakterize edilir. Birim hücreler de kristal yapıyı tarif eden ve tekrarlayan en temel birimdir. Birim hücre tüm yönlerde tekrar edilerek uzay düzlemde kristalin yapısını oluşturur. Kristal yapı da X-ışını kırınım diyagramında kırınım piklerinin konumu ve yoğunluğunu etkiler.

Tek kristal X-ışını Kırınımı, iç kafes enerjisi, birim hücre boyutları, bağ uzunlukları, bağ açıları gibi ayrıntılar da dâhil olmak üzere, kristal maddeler hakkında bilgi sağlayan tahribatsız ve sıklıkla kullanılan bir analitik tekniktir.

TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinin yapı tayinleri Tek Kristal X-ışını kırınım metodu ile belirlenmiştir. Elde edilen ko-kristallerin kristal yapılarının tayin edilmesi için elde edilen kristal yapılar Oxford Cryo sistemli Agilent Süper Nova kırınım cihazında analiz edilmiştir. Kristal verilerinin toplanması sırasında sıcaklık $T=120$ K'de tutulmuştur ve Mo-K α ışıması ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) kullanılmıştır. Yapılar Olex2 programı (Sheldrick, 2015) ve Intrinsic Phasing Solution metodu ve ShelXT (Sheldrick, 2015) yapı çözümü yazılımıyla çözümlenmiştir (Kosanke ve ark., 2012).

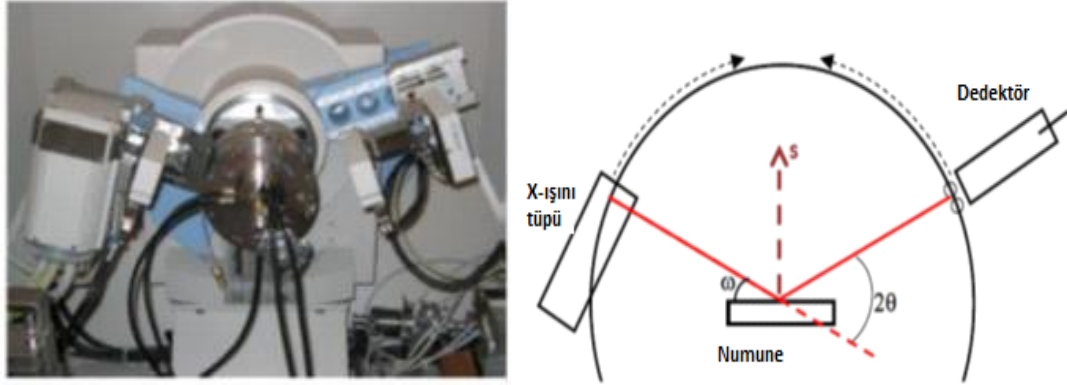
Kristal verileri Cambridge Kristallografik Veri Merkezine (CCDC) 1818104 (TNT:VANT) ve 1818114 (PIC:VANT) CCDC numaraları ile kaydedilmiştir. Moleküller arası etkileşimler ile en iyi ve ikinci en iyi hidrojen bağı alıcı/verici noktaların tespiti için pikrik asit, TNT, 9-vinilantrasen, TNT:VANT ve PIC:VANT kristal yapı ölçümleri yapılmıştır.

2.3.3. Toz X-Işını Kırınımı Analizi (PXRD)

Kristal maddeler içinde atomların dizilimi ve aralarındaki boşlukların dağılım verileri doğrudan kırınım çalışmalarından elde edilmiştir. Bununla birlikte bu çalışmalar metal, polimerik maddeler ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin daha açıkça anlaşılmasını sağlamıştır. X-ışını kırınım yöntemi karmaşık doğal maddelerin yapılarını çözmek için kullanılan en önemli yöntemlerden birisidir.

X-ışını kırınım yöntemi aynı zamanda kristal bileşiklerin nitel tanımlanması için pratik bir yol sağlar. Toz X-ışını kırınım yöntemi katı örnek içerisindeki bileşikler hakkında hem nitel hem de nicel bilgi sağlayabilecek tek analitik yöntemdir. Örneğin Toz X-ışını Kırınım yöntemi KBr ve NaCl bileşiklerini içeren katı numune içerisindeki her iki bileşiğin oranını verebilirken diğer analitik yöntemler sadece K, Na, Br ve Cl elementel yüzdelerini verebilir. Her kristal madde kendine özgü X-ışını kırınım örüntüsüne sahip olduğu için, toz X-ışını kırınım yöntemi nitel tanımlama için ideal bir yöntemdir. Bilinmeyen maddeye ait diyagram ile standart maddeye ait diyagram karşılaştırıldığında net bir tanımlama sağlanabilir. Bir örneğin toz kırınım diyagramından tanımlanması, piklerin konumları (θ ve 2θ temelinde) ve bağıl yoğunluklarına dayanır. Kırınım açısı (2θ) düzenli düzlem setleri arasındaki boşluklar tarafından Bragg yasasına göre belirlenir. d mesafesi kaynağın bilinen dalga boyu ile ölçülen açığa bağlı olarak hesaplanır. Pik yoğunlukları düzlem setlerindeki yansıma merkezlerinin sayısı ve türüne bağlıdır. Kristaller deneysel olarak tanımlanır. Uluslararası Kırınım Veri Merkezi tarafından bir toz kırınım veri bankası oluşturulmuştur ve tanımlama yapmak için analiz sonuçları bu kütüphaneler ile cihaz tarafından otomatik olarak mukayese edilir (Skoog ve ark., 2007).

Toz X-ışını kırınım cihazı homojen toz veya pellet haldeki numunenin kristal yapısını tespit etmek için kullanılır. Işın kaynağı sabit tutulurken numune hücresi ve dedektör dairesel bir yörüngede dönerek farklı kırınım açıları ile numune taranır. ω gelen ışın ile numune arasındaki açıdır. Kırınım açısı (2θ) ise yansıyan ışın ile dedektör arasındaki açıdır. Gelen ışın açısı ω her zaman dedektör açısının yarısı kadardır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Toz X-ışını kırınım cihazı ve şeması.

Çalışmada toz X-ışını kırınım değerleri, Cu-K α radyasyonu ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$), 40 mA akım ve 40 kV voltaj seviyelerinde Bruker D2 PHASER cihazı ile kaydedilmiştir. Tarama açısı olarak $2\theta = 5\text{--}50^\circ$ aralığı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar; ko-kristallerin saf patlayıcı maddelerden farklı kristal yapıda olduğunu göstermek için karşılaştırılmıştır.

2.3.4. Kütle Spektrometre Analizi

Kütle spektrometresi en eski aletli analitik yöntemlerden biri olmasına rağmen, uygulama alanı oldukça günceldir. Genellikle kromatografik yöntemlerle sıralı sistemlerde kullanılmaktadır. Söz konusu sıralı cihazlarda, kromatografi kısmında ayrılan bileşenleri tanımlamak için bir dedektör görevi görür. Kütle spektrometresi, atomik ve moleküler parçacıkların kütlelerini belirlemek için kullanılabilir. Çalışılan numunenin atom veya molekül olmasına bağlı olarak kütle spektrometre yöntemleri “atomik” veya “moleküler” kütle spektrometresi şeklinde isimlendirilir.

Kromatografi-spektrometre sıralı sistemleri, dedektörün önünde kullanılan bileşenin adından dolayı endüktif eşlemeli plazma (ICP-MS) veya sıvı kromatografi (LC-MS) kütle spektrometrisi şeklinde adlandırılır. Tarihsel olarak, termal iyonizasyon ve kıvılcım iyonizasyon kütle spektrometrisi teknikleri, nitel ve nicel atomik analiz için geliştirilen ilk teknikler arasındadır.

Moleküler kütle spektrometresinde, tüm havayı cihaza üflemek için pompalar kullanılır. Buharlaştırılmış numune daha sonra cihazın iyonizasyon odasına beslenir ve farklı yöntemler kullanılarak gaz molekülünden birkaç iyon üretilir. Üretilen bu iyonlar, ayrıştırıcının manyetik alanında kütle/yük (m/z) oranına göre ayrılır. Ayrılan parçacıklar bir dedektör tarafından kaydedilir. Bu orana göre örnekler cihaz kütüphanesindeki moleküler yapılar ile mukayese edilerek tanımlanır. Spektrumdaki moleküler iyon tepe noktaları ve ana tepe noktaları, tanımlama için kullanılan önemli tepe noktalarıdır. Kullanılan iyonizasyon yöntemine bağlı olarak farklı spektroskopi yöntemleri vardır. Örneğin “elektron çarpışması (EI)” yönteminde gaz atomları veya molekülleri hızlanan elektronlarla çarpışır, elektronları atomdan veya molekülden uzaklaştırır ve pozitif yüklü iyonların oluşumuna neden olur. Bu yöntemin yüksek enerjisinden dolayı moleküler iyonlar genellikle parçalanır ve spektrumda çok düşük yoğunlukta görünür. Bu nedenle daha zayıf, elektrosprey iyonizasyonu (ES) gibi yöntemler geliştirilmiştir. ES iyonlaşma organik bileşik ve ilaç moleküllerinin moleküler iyon pikinin tespiti için çok uygundur. Şiddeti düşük olduğu için parçalanmayan molekülün iyon pikinin tespiti mümkün olmaktadır. Moleküler iyon tepe noktası M^+ harfi ile işaretlenmiştir. Kütlesi molekülün kütlesine eşittir. Spektrumdaki moleküler iyonların zirvesini gözlemlemek, molekülün yapısını doğrulamak için yararlıdır. Bazı malzemelerde, ömürleri çok kısa olduğu için M^+ iyonlarının yoğunluğu düşüktür. Bu spektrumlarda daha yüksek yoğunluğa sahip pik, 'temel pik' olarak adlandırılır. MS cihazının duyarlılığı, M^+ pik yoğunluğu ile toplam pik yoğunluğu arasındaki orandır. Spektrumlarında birincil izotoplar bulunduğu için, $M + 1$ ve $M + 2$ pikleri de tespit edilebilir.

Doğrudan enjeksiyon (DI) özellikle saf olan veya tek analitli numuneler için ön ayırıştırma ihtiyacı gerektirmeyen bir yöntemdir. Numune her hangi bir kromatografik cihaz bileşenine uygulanmadan doğrudan MS cihazının iyonlaştırma bölümüne uygulanır. MS cihazının hassasiyetinin yeterince geniş olduğu ve matriks etkisinin olmadığı durumlarda hem hızlı hem de kapsamlı bir analiz yapma imkânı sağlar.

Enerjik maddeler için kütle spektrometre yöntemi hem bir araştırma aracı hem de analitik bir yöntem olarak son yıllarda artan bir ilgiye sahiptir. Araştırma aracı olarak patlayıcı maddelerin parçalanma süreçlerinin tespiti amacıyla sıklıkla kullanılmanın yanında, daha kısıtlı oranda kütle spektrumlarının sıcaklık ve basınca bağımlılığı çalışılmaktadır. Analitik bir yöntem olarak da farklı uygulamalarda enerjik maddelerin tespiti ve tanımlanmasında kullanılmaktadır (Yinon, 1982).

Çalışmada elde edilen ko-kristal yapıların MS analizleri, doğrudan enjeksiyon (DI) üniteli Shimadzu 2010 Plus cihazı ile yapılmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı 35 °C ile 110 °C aralığında çalışılmış, iyonlaşma ise 70 elektron volt (eV) ile sağlanmıştır. İyonizasyon süreci 5 - 10 dk aralığında tutulmuş, m/z (kütle/yük) oranları için 10 nokta seçilerek okunmuştur.

2.3.5. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometre Analizi

Kızılötesi ışıma 0.78 – 1000 µm aralığında dalga boyuna sahip elektromanyetik ışıma aralığıdır. Bu aralıktaki ışımanın enerjisi ultraviyole veya görünür bölge ışımaları gibi uygulandıkları maddelerde elektronik geçiş oluşturmaya yeterli değildir. Kızılötesi ışıma, titreşim veya dönme seviyeleri arasında küçük farklılıklar bulunan moleküller tarafından absorplanır. Kızılötesi ışımayı absorblayabilmesi için bir molekülün titreştiği veya dönme hareketi yaptığı zaman net bir dipol moment değişimine uğraması gerekir. Yalnızca bu durumda ışımanın oluşturduğu elektrik alan molekül ile etkileşime girer ve hareketlerinin boyutunda değişiklik yaratır. Dipol moment yük dağılımının büyüklüğü ve iki yük merkezi arasındaki mesafe ile belirlenir. Hidrojen klorür molekülü titreştiğinde dipol momentinde düzenli bir

değişim oluşur ve oluşan alan kızılötesi ışımanın oluşturduğu elektrik alan ile etkileşir. Işımanın frekansı molekülün doğal titreşim frekansı ile çakışırsa ışıma molekül tarafından absorplanır. Aynı şekilde asimetric moleküllerin kütle merkezi etrafındaki dönme hareketleri de periyodik dipol moment salınımları oluşturur ve ışıma alanı ile etkileşirler. Bu durumun tersi de geçerlidir, yani net dipole sahip bir moleküle uygulanan kızıl ötesi ışımanın frekansı molekülün titreşim veya dönme frekansı ile eşleşiyor ise ışıma molekül tarafından absorplanır.

Kızılötesi spektrometre yönteminde numune dalga boyu değişen ışımaya maruz bırakılır. Uygulanan ışımanın şiddetinde absorplanma sonucu oluşan değişimler maddeyi tanımlamaya yarayan spektrumlar oluşturur. Genellikle 650 ile 4000 cm^{-1} dalga numarasına sahip kızılötesi ışıma uygulanan yöntemler ile moleküllerin referans madde kütüphaneleri ile karşılaştırılarak tanımlanması sağlanır (Skoog ve ark., 2007).

Kızılötesi spektrumda yer alan her bir oluk molekül içerisinde uyarılan bağların veya titreşim durumlarında değişim olan bağların absorpladığı enerjiye karşılık gelmektedir. Söz konusu absorplanan enerji değerleri belirli fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır. Su molekülünde olduğu gibi oksijen-hidrojen bağı spektrumun sol tarafında yoğunluğuna bağlı olarak geniş ve derin bir oluk oluşturur. Benzer olarak spektrumun sağ tarafında yer alan ve karbon-hidrojen bağlarından kaynaklanan bir dizi oluk molekülün parmak izi bölgesi olarak isimlendirilir. Parmak izi bölgesinin önemi, her bir farklı bileşiğin, spektrumun bu bölümünde farklı bir oluk deseni üretmesidir.

Çalışmadaki kızılötesi spektrometre analizleri, Perkin-Elmer Spektrum 65 FT-IR spektrometre cihazının ATR aparatı ile yapılmıştır. Tarama aralığı olarak 4000-400 cm^{-1} , çözünürlük oranı için ise 4 cm^{-1} değeri kullanılmıştır.

2.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termogravimetri Analizi

Termal analiz teknikleri, bir maddenin fiziksel özelliklerinin veya tepkime ürünlerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemlerdir. Genellikle analiz boyunca madde kontrollü bir sıcaklık programına maruz bırakılır.

Termogravimetrik analiz yönteminde; kontrollü bir ortamda sıcaklığı artırılan maddenin kütlesinde meydana gelen değişim sıcaklık veya zamana bağlı olarak takip edilir. Zamana bağlı kütle veya kütle yüzdesi değişim grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak isimlendirilir (Skoog ve ark., 2007).

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ise hızı, basitliği ve ulaşılabilirliği sebebiyle en çok kullanılan termal analiz yöntemidir. DSC cihazında numune ve bir referans madde numune tutuculara yerleştirilir. Isıtıcılar sıcaklığı belirli miktarlarda artırır veya DSC cihazını sabit sıcaklıkta tutar. Cihaz numune ve referans arasında ısı değişimleri farkını kaydeder. DSC yöntemi ısı farklılığının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntemdir (Skoog ve ark., 2007).

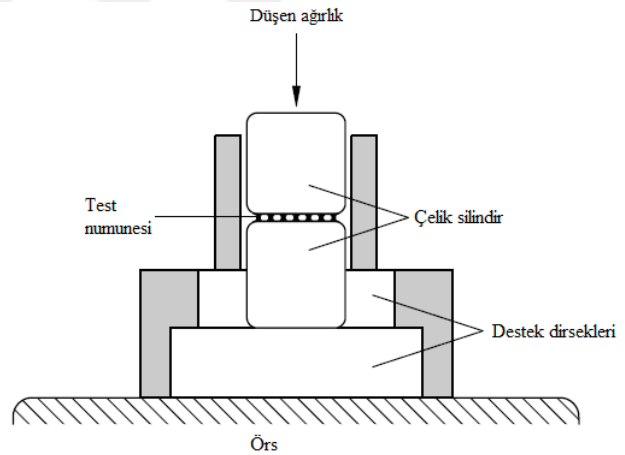
DSC analizleri NETZSCH STA 449 F1 DSC cihazıyla gerçekleştirilmiştir. 1.5 mg örnek alüminyum kroze içine yerleştirilmiş ve örneklerin sıcaklığa bağlı değişimi; azot gazı (30.0 mL/dk) kullanılarak, 25-400 °C çalışma aralığında ve 10 °C/dk ısıtma oranında gözlenmiştir. Termogravimetri ölçümleri ise ortam sıcaklığı ile 600 °C sıcaklık aralığında 5 °C/dk ısıtma basamağı kullanılarak azot atmosferinde ve platin kaplarda gerçekleştirilmiştir.

2.3.7. Darbe Hassasiyeti Testi

Katı, sıvı ve jelatinize patlayıcıların darbe hassasiyeti çekiç düşme yöntemi ile belirlenmektedir. Çekiç düşme temel olarak döküm tabanlı döküm çelik blok, yuvarlak bir örs, çelik bloğa sabitlenmiş bir kolon, sertleştirilmiş ve zımparalanmış kılavuz barları ile tutma ve salıverme aletine sahip düşme ağırlığından oluşur. Düşen ağırlıktan

kaynaklanan şok dalgasını absorbe etmek için ağır demir blok kullanılır. Ayarlanabilir bir metre de düşme yüksekliğini net olarak ölçmeyi sağlar.

Bu testte; incelenecek olan numune (yaklaşık 40 mg) iki çelik silindir, oyuk bir çelik halka ve sabitleme için ayarlama halkasından oluşan piston düzeneğine yerleştirilir (Şekil 2.3). Düzenek küçük bir örs üzerine yerleştirilir. Darbe enerjisi (enerji=iş x mesafe = kütle x ivme x mesafe) düşme mesafesi (yaklaşık 0.1 – 1 m) ve kütle (yaklaşık 0.1 – 10 kg) değiştirilerek ayarlanabilir. Hassasiyet değerini hesaplamak için ($E=mgh$ (J)) denklemi kullanılır. Kristal yapıların darbe hassasiyetini belirlerken kristal boyutu belirtilmelidir zira aynı maddenin daha küçük kristalleri büyük kristallere göre daha az hassastır (Klapötke, 2017).



Şekil 2.3. Çekiç düşme test aleti ve ayrıntılı çizimi (Klapötke, 2017).

Pikrik asit, TNT, ko-kristaller için hassasiyet testi Cambridge Üniversitesi Cavendish Laboratuvarı'nda BAM düşme çekiç cihazı (BFH-12) ile gerçekleştirilmiştir. Üst üste iki çelik silindirden oluşan örs düzeneğinin arasına 40 mm³ hacimli bir numune yerleştirilmiştir. 1 m'ye kadar değişen seviyelerden numune üzerine 10 kg'lık ağırlık düşürülmüştür. Her bir örnekte 30 tekrar Bruceton metodu ve kısıtlayıcı etki enerjisini elde etmek için “altıda bir” test uygulanmıştır (Kosanke ve ark., 2012 ve Fuh ve ark., 2003).

2.3.8. Bilgisayarlı Hesaplamalar

Bu çalışmada, bilgisayarlı hesaplamaların yapılmasında Gaussian 09 (Revision-D.01) (Frisch ve ark., 2009), sonuçların gösterilmesinde ise GaussView 5.0.9 (Dennington ve ark., 2009) program paketi kullanılmıştır. Bununla birlikte bileşiklerin moleküler orbital enerji diyagramlarının gösterimi ve hesaplanması, HOMO-LUMO enerji düzeylerinin grafik gösterimi ve Mulliken fragment analizinde Chemissian Ver. 4.38 (Leonid, 2015) programı kullanılmıştır. Ayrıca kristal istiflenmeyi etkilemesi nedeniyle moleküller arası etkileşimler Crystal Explorer 17 programı (Turner ve ark., 2017) ile incelenmiştir. Kristal birim hücrelerdeki boşluklar Mercury CSD Ver. 4.1 ve Multiwfn Ver. 3.6 (Mercury CSD 4.1.0 (Lu ve Chen, 2012)) yazılımı ile hesaplanmıştır.

Ko-kristallerin gaz fazı yapısal optimizasyon analizi hesaplamalarında *Density Functional Theory (DFT)* metodu B3LYP/6-31G(d) temel set ile kullanılmıştır. Optimize yapıların kararlılık kontrolü (NImag=0) görüntü frekans sayısı ile aynı teori seviyesinde frekans analizi ile yapılmıştır. Ko-kristallerin ve reaktiflerin atomlar arası bağların elektron yoğunluğu dağılımı, HOMO-LUMO enerji seviyeleri, elektrostatik potansiyel ve elektronik yoğunlukları DFT-B3LYP/ 6-311++G(2d,2p) metodu ile X-ışını verileri kullanılarak enerji minimizasyonu yapıldıktan sonra hesaplanmıştır. Oluşum enerjileri ve infilak parametrelerinin hesaplanması için kullanılan entalpi (H) değerleri ise atomlaşma enerjisi metoduna göre Gaussian yazılımı içinde bulunan tam temel set yöntemi (CBS-4M,) ile belirlenmiştir (Curtiss ve ark., 1997; Byrd ve Rice, 2009 ve Rice ve ark., 1999).

Ko-kristallerin, pikrik asit ve TNT'nin oksijen dengesi, patlama ısısı, hız ve basınç değerleri EXPLO-5 V6.03 programı kullanılarak hesaplanmıştır. EXPLO5 yazılımı katı karbon için Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW) hal denklemi kullanır (Suceska, 2013).

3. BULGULAR

3.1. Optik Mikroskop Görüntüleri

Ko-kristallerin morfolojik yapıları 50x büyütme ile Şekil 3.1’de verilmiştir. Görüldüğü üzere TNT:VANT ko-kristalleri ince, açık kırmızı renkli ve ince tabaka şekilli (Şekil 3.1b), PIC:VANT ko-kristalleri ise koyu kırmızı-siyah renkli iğne şeklindedir (Şekil 3.1d). TNT’nin kristal yapısı (Şekil 3.1a) daha şeffaf yapıda ve daha yayvan plakalar halinde iken 9-vinilantrasen ile oluşturduğu ko-kristal yapıda renk ve yapı farklılığı göstermiştir. Pikrik asit (Şekil 3.1c) ise ko-kristal yapıdan belirgin şekilde farklı renk ve morfolojiye sahiptir.



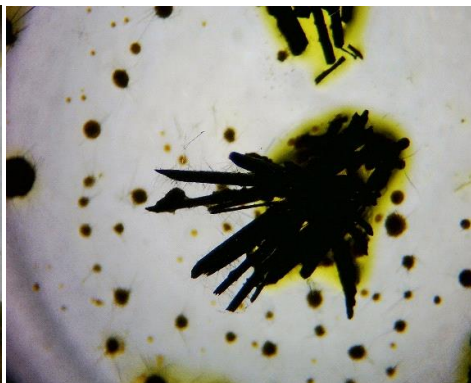
TNT



TNT:VANT



Pikrik asit



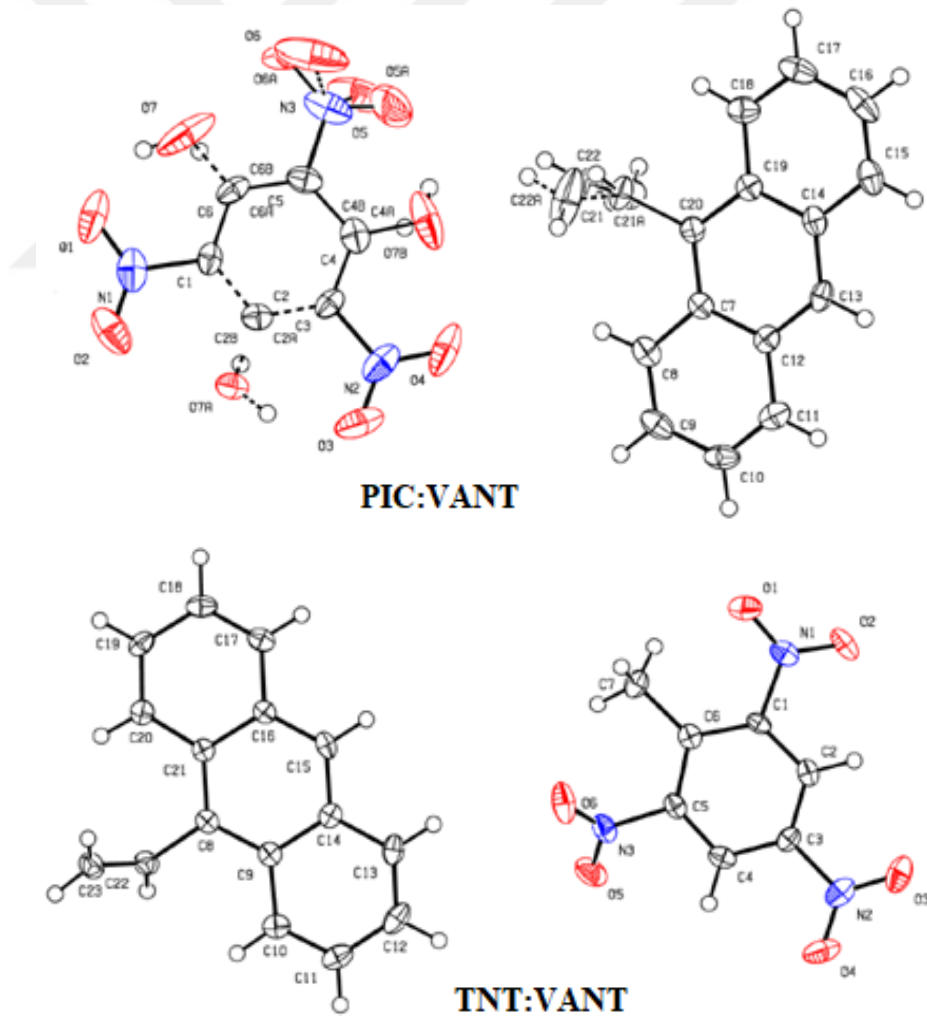
PIC:VANT

Şekil 3.1. Enerjik maddeler ve Ko-kristallerin optik mikroskop görüntüleri.

3.2. Kristal Yapı Analizleri

TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinin kristal yapıları Tek Kristal X-Işını Kırınım cihazıyla belirlenmiştir. Yapısal veriler, veri toplama ve yapı saflaştırma parametreleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Kristal veriler Cambridge Kristallografik Veri Merkezine 1818104 (TNT:VANT) ve 1818114 (PIC:VANT) CCDC numaraları ile kaydedilmiştir.

Kristal yapı analizi ile elde edilen TNT, pikrik asit ve 9-vinilantrasen arasındaki molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ile bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 3.2’de, ko-kristallerin ORTEP çizimleri Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Ko-kristallere ait ORTEP çizimleri.

Çizelge 3.1. TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristalleri kristallografik verileri.

	TNT:VANT	PIC:VANT
Kimyasal Formül	C ₂₃ H ₁₇ N ₃ O ₆	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₇
Hesaplanan Yoğunluk(g.cm ⁻³)	1.476	1.515
<i>m</i> /mm ⁻¹	0.109	0.116
Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	431.39	433.37
Renk	Kırmızı	Koyu kırmızı
Şekil	Tabaka	Blok
Boyut (mm ³)	0.31×0.11×0.04	0.34×0.10×0.07
Sıcaklık(K)	120	120
Kristal Sistem	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	7.4053(7)	7.1577(5)
<i>b</i> /Å	16.3276(14)	16.1551(15)
<i>c</i> /Å	16.0620(16)	16.4353(14)
<i>a</i> °	90	90
<i>b</i> °	91.937(9)	91.336(7)
<i>g</i> °	90	90
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1941.0(3)	1899.9(3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4	4
Kullanılan Işıma/ Dalga boyu (Å)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ Veri toplama aralığı/°	5.504 - 50.696	6.228 - 54.97
h,k,l İndis Aralıkları	-7 ≤ h ≤ 8, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19	-9 ≤ h ≤ 8, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21
YoplamYansıma Sayısı	18733	23121
Bağımsız Yansıma Sayısı	3541 [R _{int} = 0.0924, R _{sigma} = 0.0718]	4323 [R _{int} = 0.0505, R _{sigma} = 0.0442]
Yansıma /Kısıtlama/Parametre	3541/0/291	4323/30/348
F2 değerine uyum	1.078	1.082
Son R indisi (I>=2σ (I))	R ₁ = 0.0586, wR ₂ = 0.1087	R ₁ = 0.0723, wR ₂ = 0.1465
Son R indisleri (tüm yansımalar için)	R ₁ = 0.0898, wR ₂ = 0.1213	R ₁ = 0.1020, wR ₂ = 0.1597
CCDC numarası	1818104	1818114

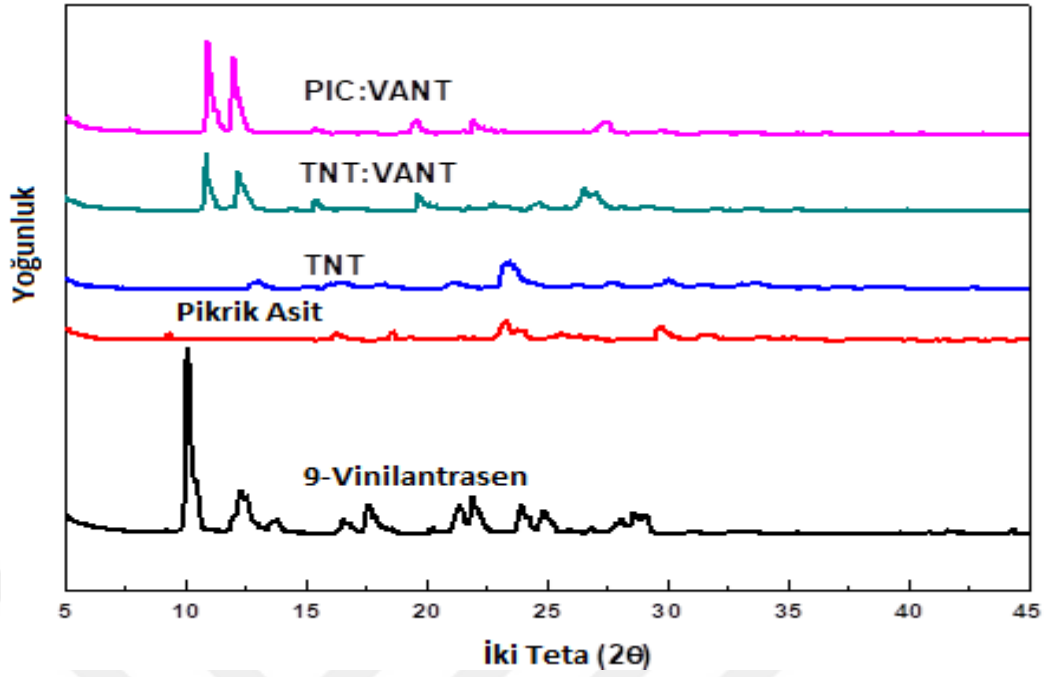
Çizelge 3.2. TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinde gözlemlenen hidrojen bağları uzunluk ve açıları.

D(Verici)	Hidrojen	A(Alıcı)	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/der °
TNT:VANT						
C(7)	H(7B)	O(6)	0.98	2.45	2.88(3)	106.4(3)
C(7)	H(7B)	N(3)	0.98	2.52	2.92(1)	105.5(9)
C(7)	H(7C)	O(1)	0.98	2.31	2.72(5)	104.2(8)
C(11)	H(11)	O(3)	0.95	2.57	3.33(2)	135.7(5)
C(13)	H(13)	O(6)	0.95	2.62	3.52(3)	156.7(4)
C(17)	H(17)	O(2)	0.95	2.91	3.69(8)	140.2(6)
PIC:VANT						
O(7)*	H(7)*	O(1)*	0.84	1.63	2.34	140.9
O(7)	H(7)	N(1)	0.84	2.31	2.76	113.7
O(7A)*	H(7A)*	O(3)*	0.84	1.74	2.46	141.5
C(15)	H(15)	O(5)	0.95	2.57	3.51	169.8
C(18)	H(18)	O(7)	0.95	2.43	3.19	137.6
C(17)	H(17)	O(1)	0.95	2.65	3.47	145.6

Ko-kristal yapılarda gözlemlenen kuvvetli hidrojen bağlar; PIC:VANT ko-kristalinde yer alan pikrik asidin yapısında bulunan hidroksil grubu ile komşu nitro gruplarında yer alan oksijen atomları arasındaki molekül içi bağdır [(O(7)...H(7)...O(1)) ve O(7A)...H(7A)...O(3)]. Diğer hidrojen bağları daha uzun bağ uzunluğuna sahip olduğundan zayıf hidrojen bağları olarak değerlendirilebilir.

3.3. Toz X-Işını Kırınım (PXRD) Analiz Sonuçları

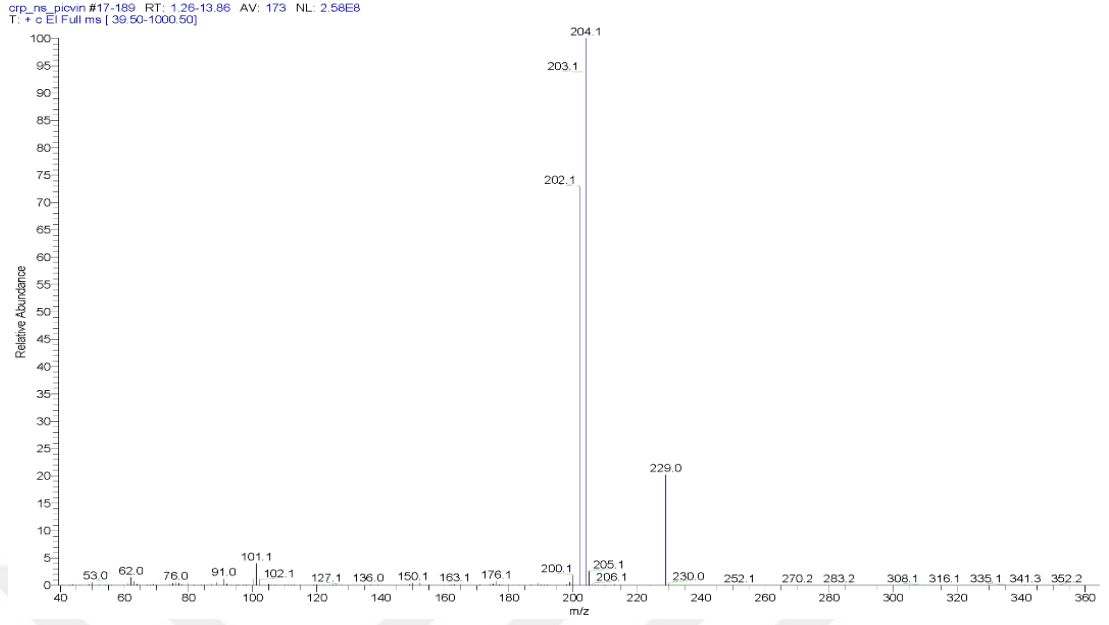
9-Vinilantrasen, pikrik asit, TNT, TNT:VANT ve PIC:VANT kristal yapılarına ait PXRD diyagramları Şekil 3.3’de verilmiştir. Pikrik asit, TNT ve 9-vinilantrasen’in karakteristik kırınım pikleri TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinin PXRD diyagramlarında görülmemektedir. Bu farklılıklar yeni ve farklı kristal yapıların oluştuğunu doğrulamaktadır.



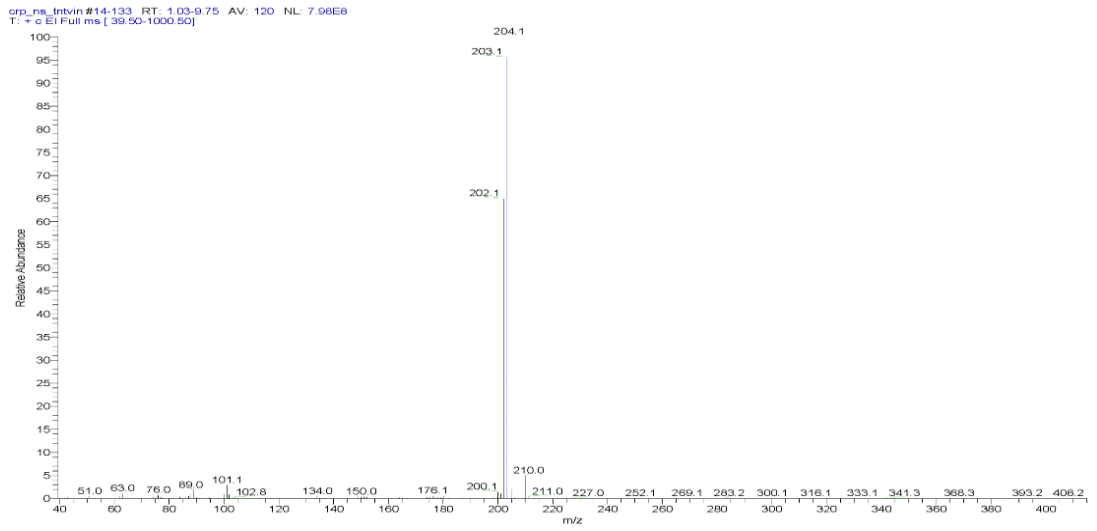
Şekil 3.3. PIC:VANT, TNT:VANT, Pikrik asit, TNT ve 9-Vinilantrasen Toz X-Işını Kırınım (PXRD) sonuçları.

3.4. Kütle Spektrometre Sonuçları

TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristalleri kovalent olmayan zayıf etkileşimler ile bir arada tutulduğundan iyonlaştırma kaynağı olan elektronların 70 eV enerjisi ile birbirlerinden ayrıldıkları için her iki ko-kristalinde moleküler iyon piki spektrumlarda görülmemektedir (Şekil 3.4). Bununla birlikte ko-kristali oluşturan bileşenlerin bireysel moleküler iyon pikleri gözlemlenmektedir. Şekil 3.4.a'da yer alan $m/z = 229$ pik değeri pikrik asit, $m/z = 204$ pik değeri ise 9-vinilantrasene aittir. Benzer durum TNT:VANT ko-kristali için de geçerlidir; $m/z=210$ pik değeri bir metil grubu kopan TNT ($M_w:227,13$ g/mol); $m/z=204$ pik değeri ise 9-vinilantrasene aittir. $m/z=203$ ve 202 pikleri vinilantrasen yapısından hidrojen atomlarının kopması ile oluşmaktadır.



(a)



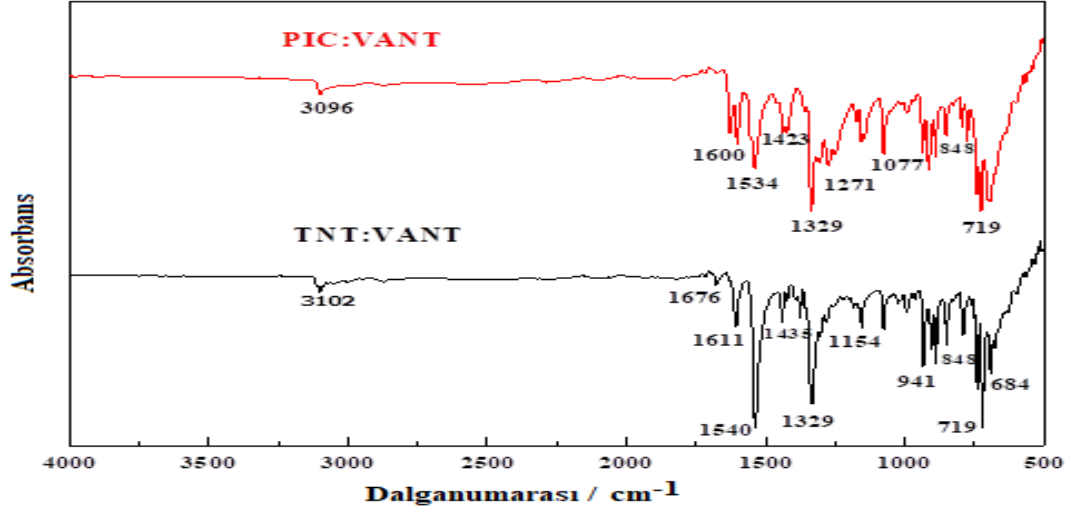
(b)

Şekil 3.4. Ko-kristallerin MS spektrumları: (a) PIC:VANT, (b) TNT:VANT

3.5. FTIR Sonuçları

Ko-kristallere ait IR spektrumların karşılaştırması Şekil 3.5'te verilmiştir. Bileşenlerin temel pikleri spektrumlarda görülmektedir. Aromatik ve alifatik C-H

gerilmeleri ($3000-3100\text{ cm}^{-1}$), alifatik C=C gerilmeleri (1630 cm^{-1}), C=N gerilmeleri (1620 cm^{-1}), halkalı yapı C=C gerilmeleri (1550 cm^{-1}) dalga boyu değerlerinde görülmektedir. $-\text{NO}_2$ gruplarının simetrik gerilme titreşimleri $1360-1260\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülürken asimetrik gerilim titreşimleri ise $1560-1525\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir.



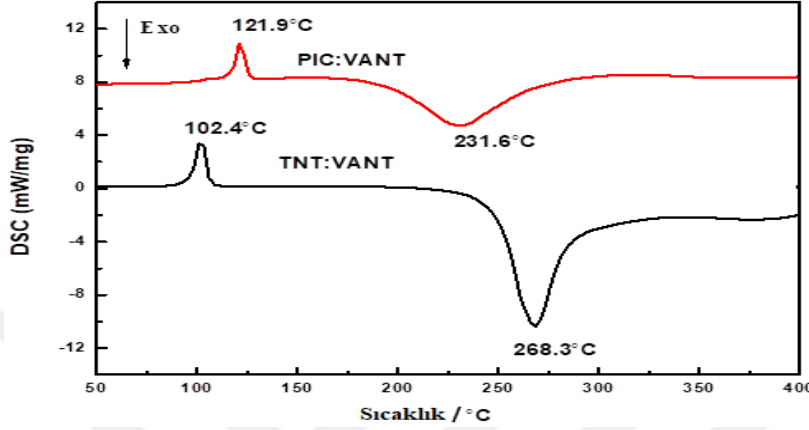
Şekil 3.5. PIC:VANT ve TNT:VANT ko-kristalleri IR spektrumları.

3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termogravimetri Sonuçları

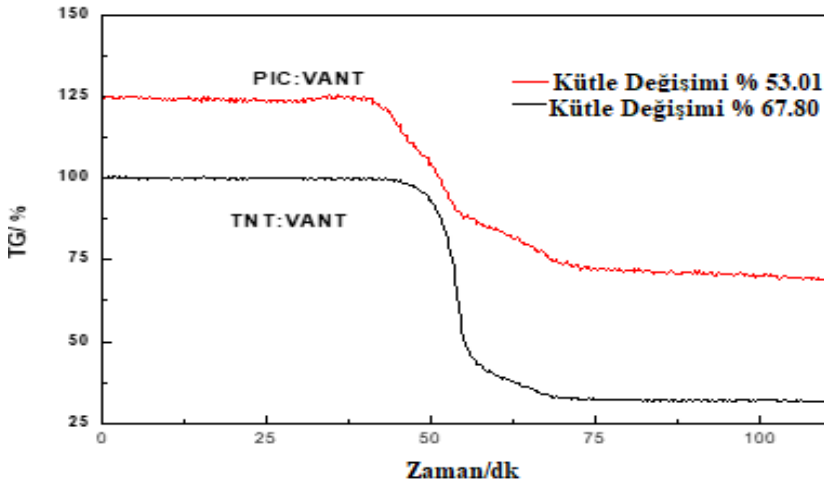
TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinin termal kararlılıklarını belirlemek için yapılan DSC ve Termogravimetri ölçüm sonuçları Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’te verilmiştir. PIC:VANT ko-kristaline ait DSC eğrisinde $121.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de yer alan endotermik pikin ko-kristalin erime sıcaklığı olduğu değerlendirilmektedir. Bununla birlikte PIC:VANT ko-kristaline ait eğride yer alan $231.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’deki ekzotermik pikin bozunma sıcaklığı olduğu değerlendirilmektedir.

TNT:VANT ko-kristalinde yer alan $102.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’deki endotermik pikin ko-kristalin erime sıcaklığı olduğu değerlendirilmektedir. Ko-kristale ait DSC eğrisindeki $268.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de yer alan ekzotermik pikin de ko-kristalin bozunma sıcaklığı olduğu değerlendirilmektedir.

Ko-kristallerin toplam üretim verimliliği PIC:VANT ve TNT:VANT için sırasıyla % 78 ve % 89'tir. Termogravimetri grafikleri incelendiğinde ise PIC:VANT ko-kristalinde % 53.01, TNT:VANT ko-kristalinde ise % 67.80 kütle kaybı yaşandığı görülmektedir.



Şekil 3.6. DSC Spektrumları.



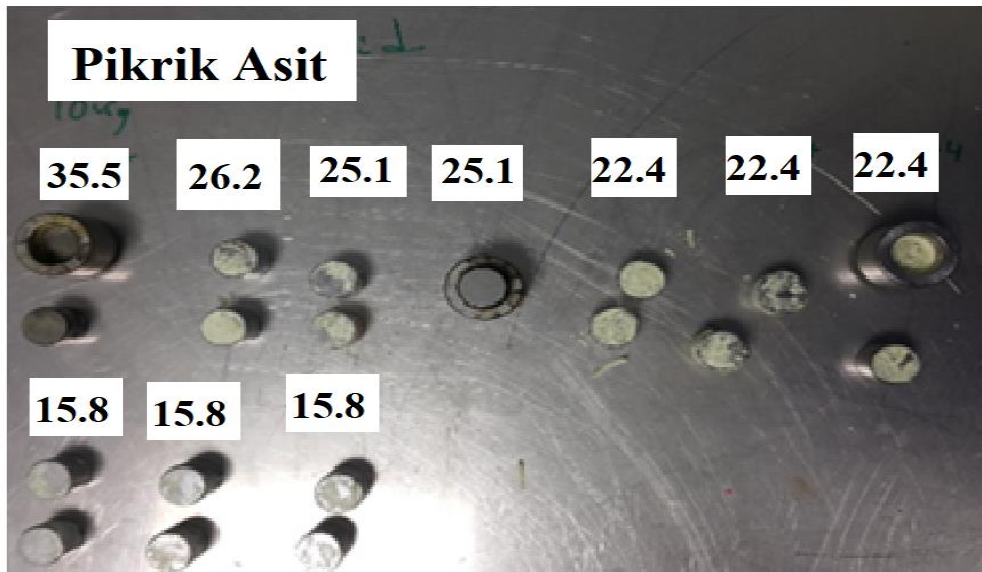
Şekil 3.7. Termogravimetri diyagramları.

3.7. Darbe Hassasiyeti Test Sonuçları

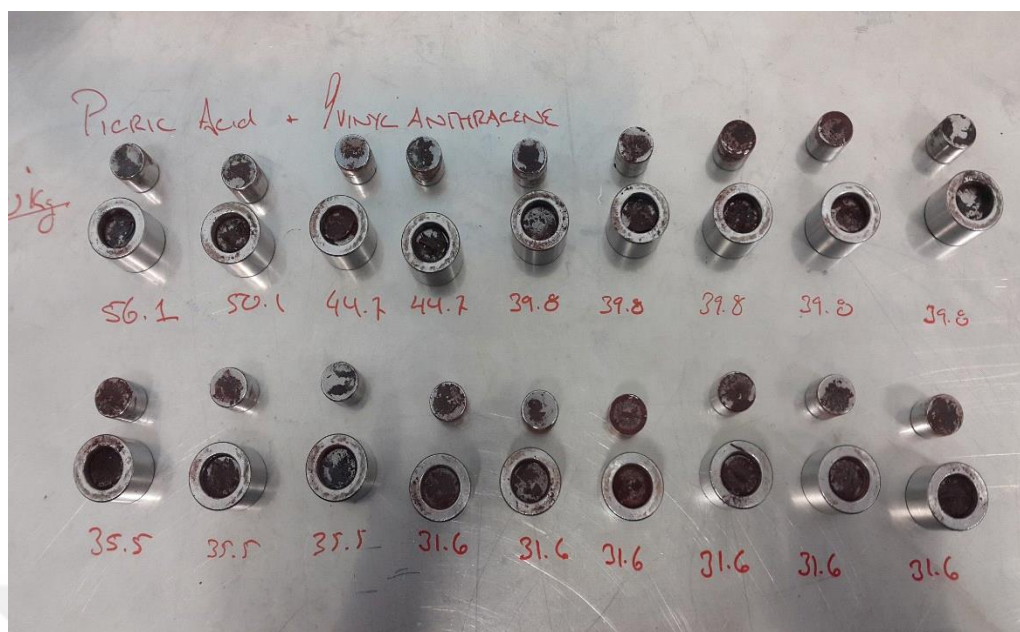
Enerjik maddelerin farklı dış etkilere karşı (darbe, sürtünme, elektrostatik şok, ısı, vb) hassasiyeti hem güvenliği hem de kullanımı etkilediğinden herhangi bir patlayıcı madde geliştirmeden önce karalılığı belirlenmelidir.

Birçok araştırmacı kristal yapıda depolanan kimyasal enerji, kristal istiflenme, yoğunluk, oksijen dengesi, moleküller arası etkileşimler, hidrojen bağları, molekül içi ve moleküller arası bağ kırılmaları, kristal yapı boşluk ve hasarları, enerji yoğunlaşmaları gibi birçok faktörün hassasiyeti etkilediğini göstermiştir (Politzer ve Murray, 2014a; Ma ve ark., 2017 ve Tian ve ark., 2018). Bu tez çalışmasında ko-kristallerin hassasiyetleri öncelikle darbe hassasiyet testi ile deneysel olarak belirlenmiştir. Elde edilen hassasiyet değerleri ile kristal-yapı ilişkileri ise Hirshfeld yüzey analizleri, moleküller arası O...O etkileşimleri (OB), kristal istiflenme etkisi, moleküler elektrostatik potansiyel değerleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve kristal yapıdaki serbest boşluk verileri kullanılarak değerlendirilmiştir.

PIC:VANT, TNT:VANT, Pikrik asit ve TNT için darbe hassasiyeti testi sonuçları Şekil 3.8’de verilmiştir. Tekrarlı denemelerin %50’sinde enerjik maddenin infilak ettiği yükseklik darbe hassasiyet değeri olarak belirlenmiştir. TNT ve Pikrik asidin darbe hassasiyet (h_{50}) değerleri sırasıyla 25.1 J ve 15.8 J iken 9-vinilantrasen ile yaptıkları TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinin hassasiyet (h_{50}) değerleri sırasıyla 79.4 J ve 31.6 J olarak hesaplanmıştır. Darbe testi sonucu elde edilen hassasiyet verilerini birbirleriyle ve literatür değerleri ile mukayese ederken düşük ağırlık ve test numunesi miktarları eşdeğer olmalıdır.



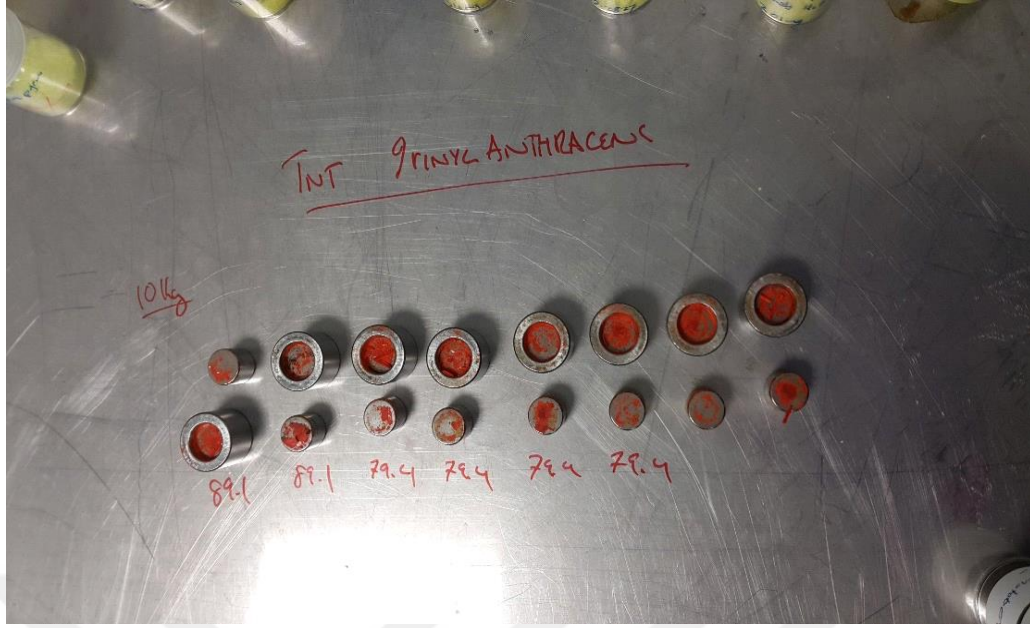
(a)



(b)



(c)



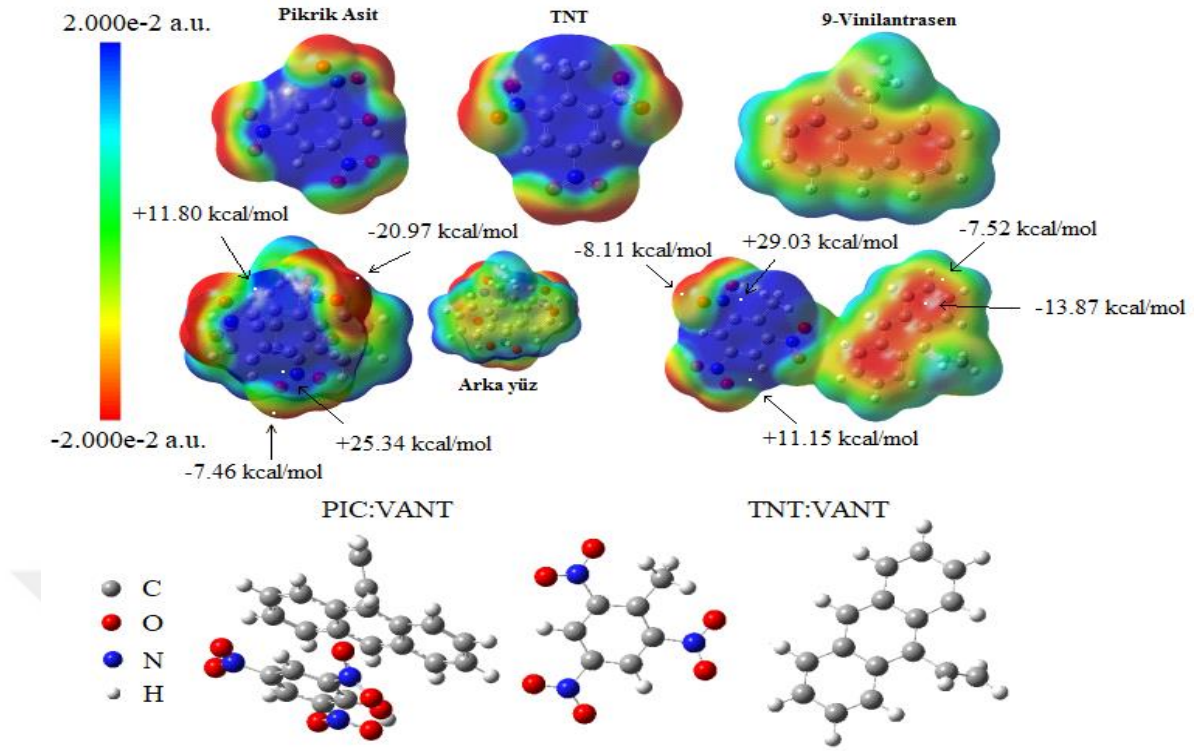
(d)

Şekil 3.8. (a) Pikrik asit, (b) PIC:VANT, (c) TNT ve (d) TNT:VANT darbe hassasiyet ölçüm sonuçları.

3.8. Teorik/Bilgisayarlı Hesaplamalar

3.8.1. Moleküler Elektrostatik Potansiyelleri

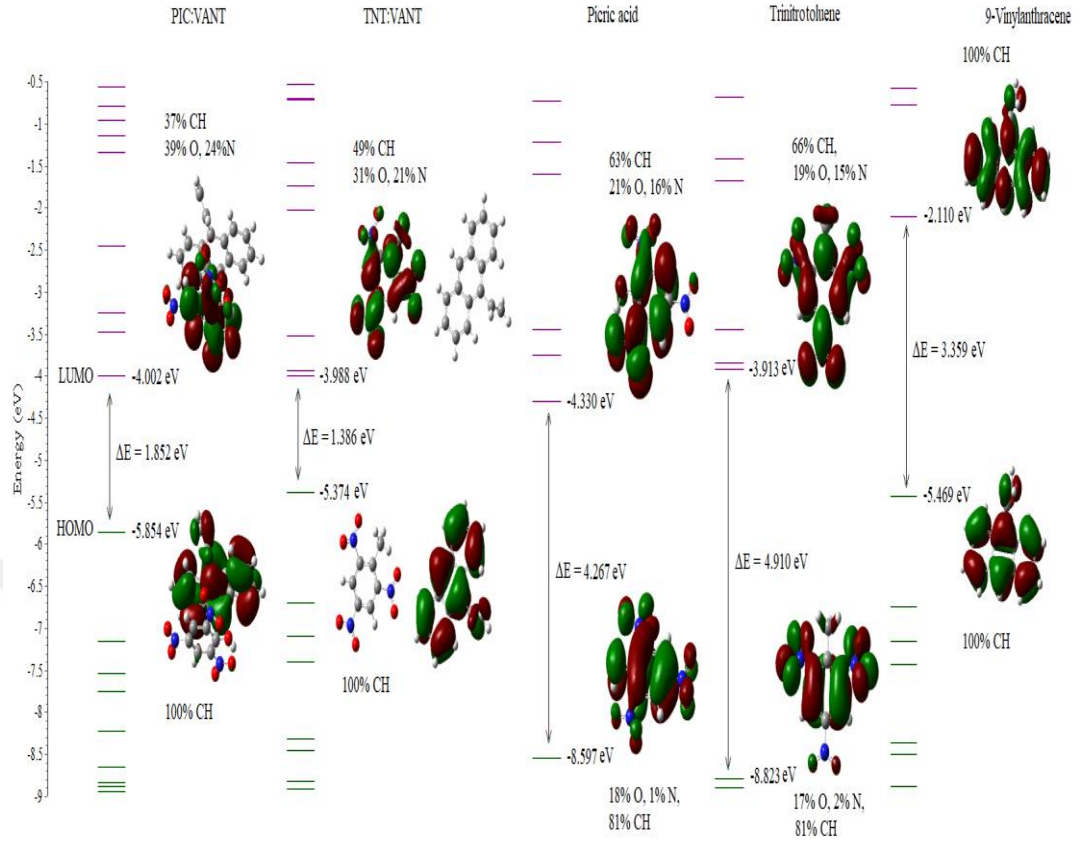
Kristal yapı ve hassasiyet arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için ko-kristal yapıların yüzeylerindeki negatif ve pozitif potansiyel yük dağılımlarını gösteren moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) hesaplamaları yapılmıştır (Şekil 3.9). Şekilde de görüldüğü gibi her iki ko-kristalde de pozitif yük benzen halkası çevresinde yoğunlaşmıştır ve en yüksek yüzey potansiyel değeri PIC:VANT için +25.34 kcal/mol ve TNT:VANT için +29.03 kcal/mol hesaplanmıştır. PIC:VANT molekülünde en küçük yüzey potansiyel değeri -20.97 kcal/mol ve TNT:VANT molekülünde -13.87 kcal/mol dür. Ayrıca TNT:VANT ko-kristalinde antrasen halkaları üzerinde yüzey potansiyel aralığı -7.52, -13.87 kcal/mol aralığındadır.



Şekil 3.9. Ko-kristaller ve ko-formerların elektrostatik potansiyel yüzey diyagramları (a.u. birimi).

3.8.2. Moleküler Geometri ve HOMO-LUMO Enerji Aralıkları

Ko-kristal yapıların molekül orbital teorisine göre aktivitelerini belirlemek için HOMO ve LUMO ile aralarındaki enerji farkına (ΔE , eV) dayanan sınır orbitalleri enerji seviyeleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.10 ve Çizelge 3.3'te verilmiştir.



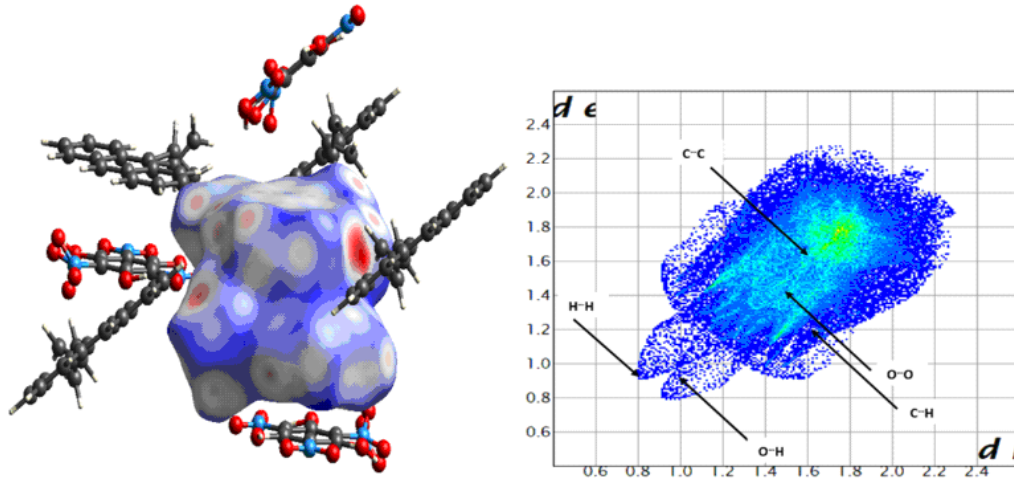
Şekil 3.10. HOMO-LUMO enerji seviyeleri.

Çizelge 3.3. Gaussian 09 algoritmaları kullanılarak hesaplanan optimizasyon parametreleri.

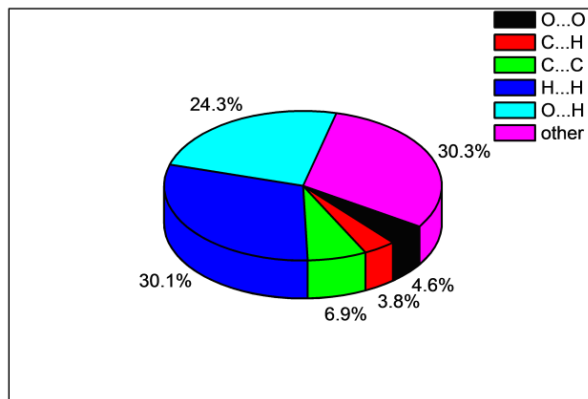
	PIC:VANT	TNT:VANT	Pikrik Asit	TNT	9-Vinilantrasen
Kapalı Formül	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₇	C ₂₃ H ₁₇ N ₃ O ₆	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	C ₁₆ H ₁₂
E (au)	-1538	-1502	-921	-885	-617.09
E _{HOMO} (eV)	-5.85	-5.37	-8.6	-8.82	-5.469
E _{LUMO} (eV)	-4	-3.99	-4.33	-3.91	-2.11
ΔE _{LUMO-HOMO} (eV)	1.85	1.39	4.267	4.91	3.359
μ(D, debye)	2.03	1.27	1.744	1.67	0.08

3.8.3. Hirshfeld Yüzey Analizleri

TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinin Hirshfeld yüzey analizi sonuçları Şekil 3.11 – 3.14’te verilmiştir. Yüzey haritalarından elde edilen ve d_i , d_e mesafelerine göre oluşturulan parmak izi dağılımlar ile ko-kristal yapılarında gözlemlenen moleküller arası etkileşimlerin oransal dağılımı yine aynı şekillerde verilmiştir. Yüzeyler d_{norm} değerleri üzerine haritalanmıştır (TNT:VANT için $-0.08 - 1.22 \text{ Å}^\circ$ arası ve PIC:VANT için $-0.4 - 1.09 \text{ Å}^\circ$). Söz konusu yüzeyleri elde etmek için *Crystal Explorer 17* yazılımı kullanılmıştır (Frisch ve ark., 2009).

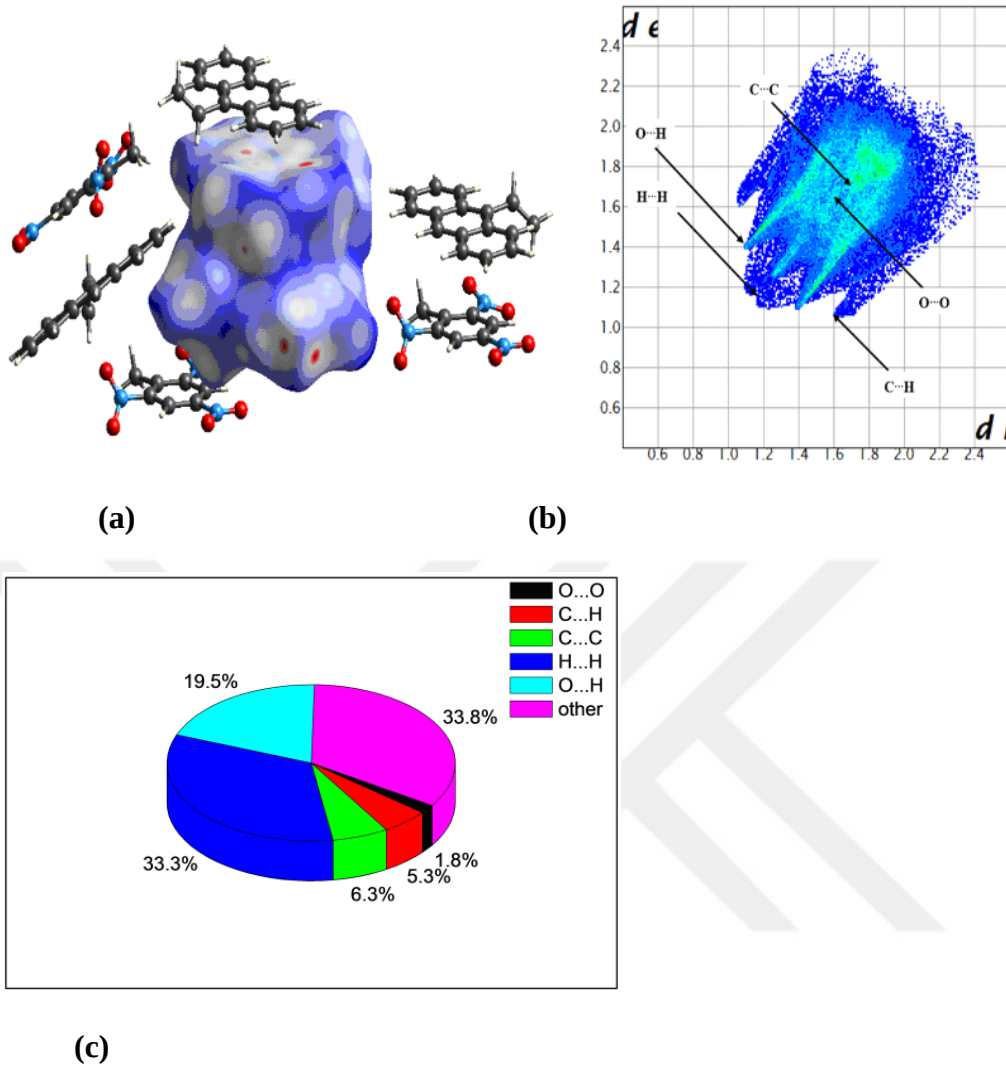


(b)



(c)

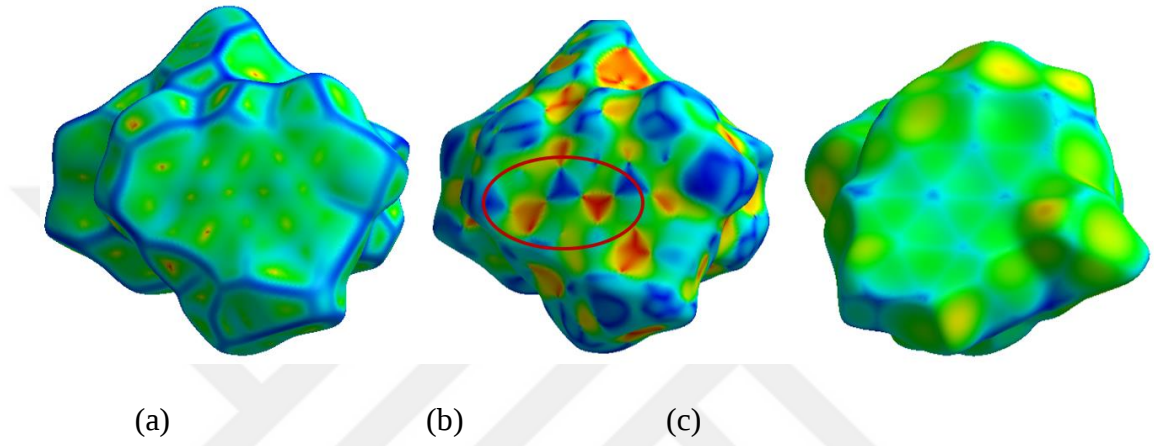
Şekil 3.11. (a) PIC:VANT ko-kristali Hirshfeld yüzey haritası, (b) moleküller arası etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi gösterimi, (c) moleküllerarası etkileşim oranları.



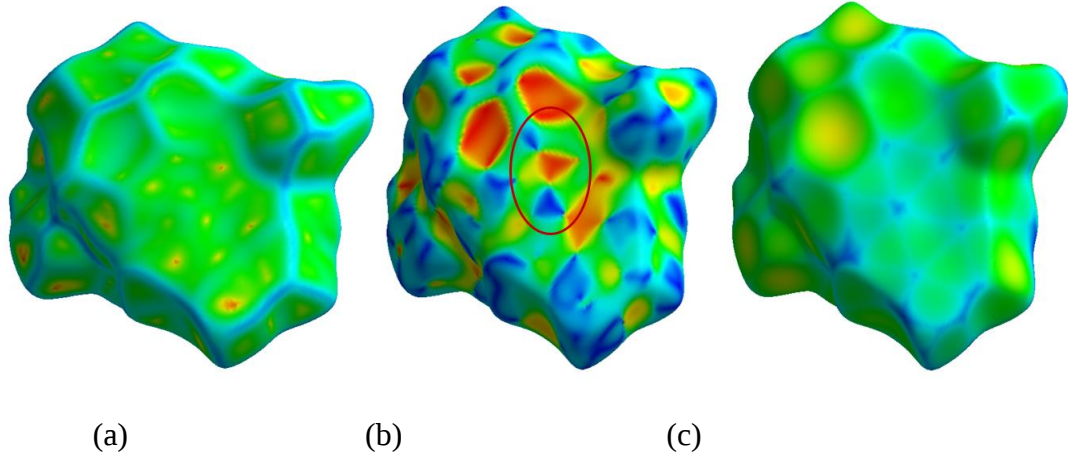
Şekil 3.12. (a) TNT:VANT ko-kristali Hirshfeld yüzey haritası, (b) moleküller arası etkileşimlerin 2 boyutlu parmak izi gösterimi, (c) moleküllerarası etkileşim oranları.

Hirshfeld yüzeyleri üzerindeki koyu kırmızı noktalar güçlü C-H...N, C-H...O etkileşimlerini göstermektedir. İki boyutlu dağılım haritalarında mavi renkli alanlar kısa mesafeli H...H, O...O, C...C, C...H ve O...H etkileşimlerini göstermektedir. PIC:VANT yapısına ait Şekil 3.11.b'de gözlemlenen ve $d_i; d_e = 0.8; 0.9$ Å değerlerine ulaşan keskin kuyruk yapı H...H; $d_i; d_e = 0.9; 0.8$ Å değerlerine ulaşan keskin kuyruk yapı ise O...H etkileşimine aittir. TNT:VANT kristali için ise Şekil 3.12.b'de gözlemlenen ve $d_i; d_e = 1.2; 1.2$ Å değerlerine ulaşan keskin kuyruk yapı H...H; $d_i; d_e = 1.2; 1.4$ Å değerlerine ulaşan keskin kuyruk yapı ise O...H etkileşimine aittir. Bu etkileşimlerden O...H etkileşimleri TNT:VANT Hirshfeld yüzeyinin % 19.5'ini, PIC:VANT yüzeyinin ise % 24.3'ünü oluşturmaktadır. H...H etkileşimleri ise

TNT:VANT kristalinde tüm etkileşimlerin % 33.3'ünü, PIC:VANT kristalinde ise % 30.1'ini oluşturmaktadır. Bu sonuçlar pikrik asit ve TNT'nin diğer koformer olan 9-vinilantrasen ile kısa mesafeli etkileşim içerisinde olduğunu göstermektedir. $\pi - \pi$ (C...C) etkileşimleri ise nispeten daha az etkindir ve iki boyutlu haritalandırmanın orta bölgesinde görülmektedir. C...C etkileşimlerinin TNT:VANT yapısında % 6.3, PIC:VANT yapısında ise % 6.9 oranında katkı sağladığı belirlenmiştir.



Şekil 3.13. (a) Kıvrım yapısı, (b) şekil indeksi, (c) d_e değerlerine göre PIC:VANT ko-kristali Hirshfeld yüzey haritaları.



Şekil 3.14. (a) Kıvrım yapısı, (b) şekil indeksi, (c) d_e değerlerine göre TNT:VANT ko-kristali Hirshfeld yüzey haritaları.

3.8.4. Moleküller arası O...O etkileşimleri

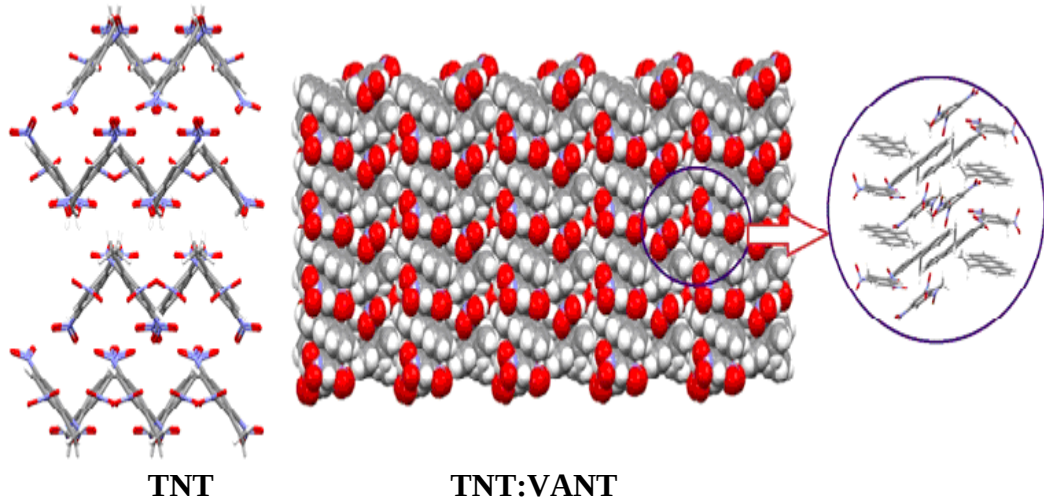
Moleküler yapıları birbirine yakın iki ko-kristalin darbe hassasiyeti değerleri arasındaki büyük farkın nedeni için O...O etkileşmelerinin etkisi olabileceğini varsayarak moleküller arası etkileşimleri incelenmiştir. Moleküller arası O...O etkileşimlerin tüm etkileşimlere olan oranları incelendiğinde PIC:VANT ko-kristalinde bu etkileşim oranı % 4.6 iken TNT:VANT ko-kristalinde % 1.8'dir (Şekil 3.11 ve Şekil 3.12).

3.8.5. Kristal yapı boşlukları

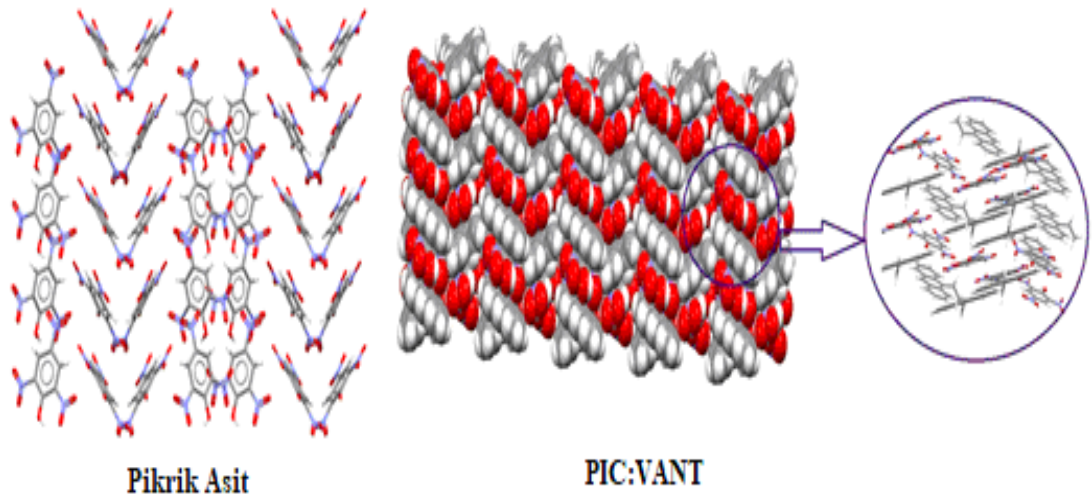
Ko-kristal yapıların V_{int} değeri ve serbest boşluk değerleri Mercury CSD Ver. 4.1 ve Multiwfn Ver. 3.6 yazılımları kullanılarak hesaplanmıştır. PIC:VANT ko-kristali için toplam boşluk değeri (S): 267.40 Å (% 14.1); molekül başına boşluk değeri ise (S/Z): 66.85 Å olarak bulunmuştur. TNT:VANT ko-kristalinde ise toplam boşluk değeri (S): 238.95 Å (% 12.3); molekül başına boşluk değeri ise (S/Z): 59.74 Å olarak hesaplanmıştır.

3.8.6. Kristal istiflenme etkileri

Yeni elde edilen TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinin istiflenme yapıları incelendiğinde her ikisinde de moleküler katmanlar arasında yüz-yüze ve kenar-yüz etkileşime sahip $\pi-\pi$ etkileşimleri bulunduğu ve kırılğan bir kayma mekanizmasına sahip oldukları görülmektedir (Şekil 3.15 ve 3.16).



Şekil 3.15. Monoklinik TNT moleküler istiflenme yapısı (CSD code ZZZMUC08) ile TNT:VANT ko-kristalinin yüz-yüze üzerine kenar-yüz istiflenme yapısı.



Şekil 3.16. Pikrik asit moleküler istiflenme yapısı (CSD kodu PICRAC13) ile PIC:VANT ko-kristalinin yüz-yüze üzerine kenar-yüz istiflenme yapısı.

3.8.7. İnfilak parametrelerinin hesaplanması

Bu çalışmada patlama hızı ve basıncı gibi performans parametreleri EXPLO5 V6.03 yazılımından elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmıştır. EXPLO5 yazılımı Becker-Kistiakowsky-Wilson denkleminde dayalı kimyasal denge haline dayanmaktadır (M. Sucasca, 2013). Performans parametreleri sistem tarafından

Hugoniot eğrisi üzerinde belirlenen CJ noktasında hesaplanmıştır. EXPLO5 hesaplamaları için BKW EOS veri seti ve $\alpha=0.5$, $\beta=0.38$, $\kappa=9.32$, $\theta=4120$ parametreleri kullanılmıştır. Enerjik performans parametrelerini hesaplamak için ana patlama ürünlerinin CO, CO₂, N₂, H₂O ve H₂ olduğu kabul edilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan kristal yoğunluk değeri X-ışını yöntemi ile bulunmuştur (Çizelge 3.1). EXPLO5 yazılımı ile teorik olarak belirlenen oksijen dengesi (Ω), patlama ısısı (Q), yoğunluk (ρ), patlama hızı (D) ve patlama basıncı (P) değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Pikrik asit, TNT, PIC:VANT ve TNT:VANT performans parametreleri (EXPLO5). (^a EXPLO5 V6.03, ^b X-ışını verileri, ^c CBS-4M)

Bileşen	Ω (%) ^a	(ΔH° /kJ.mol ⁻¹) ^c	ρ (g.cm ⁻³) ^b	D (km.s ⁻¹) ^a	P(GPa) ^a
PIC	-0.45	-130.88	1.81	7.83	27.27
TNT	-0.7	9.43	1.7	7.23	22.36
PIC:VANT	-1.64	66.46	1.515	5.63	10.09
TNT:VANT	-1.79	219.21	1.476	5.58	9.55

4. TARTIŞMA

Modern patlayıcı maddeler infilak ettiklerinde büyük miktarda enerji açığa çıkaran yüksek enerjili ve yoğunluklu maddelerdir (HEDM). Bu maddelerin beklenen karakteristik özellikleri yüksek patlama hız ve basıncı, yüksek yoğunluk, iyi termal kararlılık, çevreye uyum ve düşük hassasiyettir. Ancak bu gereklilikleri aynı anda tek maddede yakalamak genellikle zordur. Bu zorluk; enerji ve güvenlik çelişkisi olarak adlandırılır (Zhang ve ark., 2019). Yeni nesil enerjik maddeler alanındaki öncül buluşlar sadece yeni moleküler yapıların bulunmasına değil aynı zamanda yüksek seviyeli enerji kaynaklarının hazırlanması için fizik, kristalografi ve kimya iş birliğine odaklanmıştır (Zhang ve ark., 2015). Var olan patlayıcı maddelerin kimyasal ve kristal yapıları üzerinde yapılan değişiklikler, yoğunluklarının artırılması, oluşma entalpisi yüksek kafes yapıların oluşturulması gibi pek çok yöntem patlayıcı maddelerin geliştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Söz konusu yöntemlerin bazıları fiziksel işlemler ile yapılabilirken, büyük çoğunluğu kimyasal sentez gerektirmektedir. Kovalent bağların kırılmasını veya oluşumunu gerektiren çok basamaklı kimyasal sentez süreçleri çoğu zaman uzun süreli, pahalı ve özellikle patlayıcı maddeler alanında tehlikeli olmaktadır. Diğer yandan enerjik maddeler alanında son yıllarda kullanılmaya başlanan çok moleküllü kristal mühendisliği işlemleri ise tek basamaklı süreçlerdir (Aakeröy ve Anhijeet, 2018). Kristal mühendisliği; moleküller arası kovalent olmayan etkileşimlerin istenen özelliklere sahip yeni kristal yapıların elde edilmesi için kullanılmasıdır (Desiraju ve Parshaal, 1989). Moleküllerin kristal yapı içerisinde üç boyutlu dizilimleri ve konumları; yoğunluk, çözünürlük, termal kararlılık, optik özellikler ve mekanik kararlılık gibi pek çok özelliğini belirlemekte ve etkilemektedir (Aakeröy ve Anhijeet, 2018).

Kristal mühendisliğinin ürünleri temel olarak tuzlar, hidratlar, çözeltiler ve ko-kristal yapılarıdır. Ko-kristallendirme yöntemi genellikle ilaç kimyasında kullanılsa da enerjik maddeler alanında da faydalanılmaktadır. Enerjik maddelerin hem performans göstergelerinin yükseltilmesi hem de hassasiyetlerinin düşürülmesi için bu yöntemden faydalanılmaktadır. Ko-kristal yapıları bir arada tutan moleküller arası etkileşimlerin anlaşılması ve uygulanması ile istenen özelliklere sahip ürünlerin elde edilmesi

mümkündür. Hidrojen ve halojen bağları ile aromatik yapıya sahip π elektron yoğunluğu bulunan maddelerin karşılıklı etkileşimleri ko-kristal yapıları bir arada tutan temel etkileşimlerdir. Bu etkileşimlerin uzunlukları, şiddetleri ve konumları enerjik maddelerin performans özelliklerini ve kararlılıklarını belirlemektedir.

Bu tez çalışmasında elektron çeken nitro dallanmaları sebebi ile aromatik halka merkezlerinde kısmi elektro-pozitif bölgeye sahip, temel farkları aromatik benzen halkasına bağlı –OH ve metil grupları olan ve zaman içinde birbirine alternatif olarak kullanılan pikrik asit (PIC) ve trinitrotoluen (TNT) ile enerjik olmayan ve halka merkezlerinde elektro-negatif yoğunluk olan 9-vinilantrasen (VANT) ko-former olarak seçilmiştir. Çalışma ile pikrik asit ve TNT'nin ko-kristallenme için uygun olup olmadıkları, yapılarında bulunan hidrojen atomlarının kuvvetli ve kararlı hidrojen bağı yapabilme durumları, ko-kristallenme sonucunda enerjik maddelerin performans göstergelerindeki değişimler, kararlılık ve güvenlik yönünden iyileşme olup olmadığı ve kimyasal yapılarındaki küçük farklılıkların sonuçlara etkisinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Saf halde daha hassas olan ve asidik hidrojenleri sebebi ile kuvvetli hidrojen bağı verici olan pikrik asidin daha kararlı ko-kristaller oluşturması beklenmiştir. Ko-kristallenme ile daha kararlı ve daha yüksek performansa sahip ürünlerin elde edilmesi öngörülmüştür.

Koformer olarak adlandırılan bileşenlerden çözücü uçurma yöntemi ile elde edilen ko-kristallerin farklı kimyasal ve fiziksel yapıya sahip olduğunu doğrulamak ve karakterizasyon için optik mikroskop, X-ışını kırınım (XRD), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometre (FTIR), kütle spektrometre (MS), kalorimetrik (DSC) ve termogravimetrik (Tg) yöntemler kullanılmıştır.

Optik mikroskop görüntüleri (Şekil 3.1) incelendiğinde; TNT:VANT ko-kristalleri ince, açık kırmızı renkli ve ince tabaka şekilli (Şekil 3.1b); PIC:VANT ko-kristalleri ise koyu kırmızı-siyah renkli (Şekil 3.1d) iğne şeklindedir. TNT ve pikrik asidin 9-vinilantrasen ile oluşturdukları ko-kristal yapılarda saf maddelere göre renk değişimi ve yapısal farklılıklar gözlenmiştir.

Toz-XRD yöntemi ile yapılan ölçümler (Şekil 3.3) sonucunda; 9-vinilantrasen, TNT ve PIC moleküllerinin karakteristik kırınım pikleri, ko-kristal yapılarda gözlemlenmediğinden saf enerjik maddelerden farklı kristal yapıda yeni ürünler elde edildiği doğrulanmıştır.

Doğrudan-MS yöntemi ile yapılan ölçümler sonucunda; ko-kristal yapıları bir arada tutan hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri düşük enerjili etkileşimler olduğundan, cihazın iyonlaştırma bölgesinde bu etkileşimlerin kırıldığı anlaşılmaktadır. Dolayısıyla PIC:VANT ve TNT:VANT ko-kristallerinin molekül kütleleri olan 433.37 (g/mol) ve 431.39 (g/mol) değerlerine ait pikler spektrumlarda görülmemektedir (Şekil 3.4). Bununla birlikte vinilantrasen (204.1) ve enerjik maddelerin (PIC: 229.0, TNT: 210.0) karakteristik iyon pikleri spektrumlarda yer almaktadır. Daha kararlı yapıya sahip vinilantrasen her iki ko-kristale ait spektrumda da temel pik olarak elde edilmiştir. Vinilantrasen molekülünün etil grubunda yer alan hidrojen atomlarının kopması ile M-1 ve M-2 değerli pikler de elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar MS yönteminin yıkıcı etkisinden dolayı ko-kristal yapıların tespiti ve doğrulanmasında sağlıklı sonuçlar vermediğini göstermiştir. Ancak her iki ko-kristale ait spektrumlarda enerjik maddeler ve vinilantrasene ait moleküler iyon piklerinin tespit edilmesi, farklı bir maddenin yer almaması; ürünlerin saflığını, herhangi bir ara ürün veya matriks etkisinin bulunmadığını doğrulamaktadır.

FTIR spektrumları (Şekil 3.5) incelendiğinde molekül içi kuvvetli hidrojen bağı yapması sebebiyle PIC:VANT'a ait spektrumda O-H gerilimi görülmemektedir. Fenolik -OH grubunun kuvvetli hidrojen bağı yapma imkânı sayesinde bu gerilimi saf pikrik asit molekülüne ait IR spektrumunda da görmek zordur. Molekül içi kuvvetli hidrojen bağı O-H gerilimini zayıflatır ve bu gerilim bandı yaklaşık 1000 cm^{-1} daha düşük enerji seviyesine kayar (Freedmann, 1961). Bunun yanında saf bileşenlere ait spektrumlarda görülen keskin C-H gerilmeleri ($\sim 3100\text{ cm}^{-1}$), C-nitro gerilmeleri ($\sim 1530\text{ cm}^{-1}$), C-nitro eğilmeleri ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) ko-kristal yapılarda şiddetlerini kaybederek az da olsa düşük enerji seviyesine kaymıştır. Özellikle 3100 cm^{-1} civarında görülen aromatik C-H piklerinin ko-kristal yapılarda hidrojen bağı yaptıkları için şiddetlerinin çok azaldığı gözlenmektedir.

DSC ve TG ile hem yeni yapıların oluştuğu doğrulanmış, hem de ko-kristallerin termal kararlılıklarındaki değişim değerlendirilmiştir. Pikrik asidin erime noktası 122 °C'dir (www.inchem.org) ve PIC:VANT ko-kristaline ait DSC eğrisinde yer alan yine yaklaşık aynı sıcaklıktaki endotermik pikin ko-kristalin erime sıcaklığı olduğu değerlendirilmektedir. Bununla birlikte PIC:VANT ko-kristaline ait eğride yer alan 231.6 °C'deki ekzotermik pikin bozunma sıcaklığı olduğu değerlendirilmektedir. 300 °C (www.inchem.org) üzerinde bozunma sıcaklığına sahip olan pikrik asit için ko-kristallenme ile termal kararlılığının düştüğü görülmektedir.

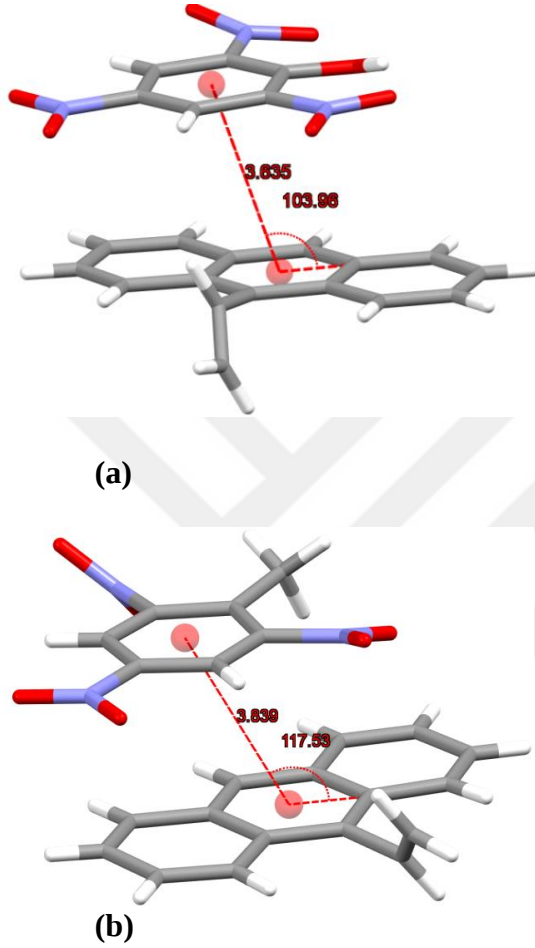
TNT'nin erime sıcaklığı 80 °C'dir (Zhang ve Shreeve, 2016) ve TNT:VANT ko-kristaline ait eğride yer alan 102.4 °C'deki endotermik pikin ko-kristalin erime sıcaklığı olduğu değerlendirilmektedir. Ko-kristale ait DSC eğrisindeki 268.3 °C'de yer alan ekzotermik pikin de ko-kristalin bozunma sıcaklığı olduğu değerlendirilmektedir. 240 °C (Klapötke, 2017) bozunma sıcaklığı olan TNT için ko-kristallenmenin termal kararlılığını artırdığı görülmektedir.

Yukarıdaki yöntemler ile bileşenlerinden farklı yeni yapıların oluştuğu doğrulanmıştır. Elde edilen yeni kristal yapıların yapısal özelliklerinin belirlenmesi için Tek Kristal XRD yöntemi ile analizleri yapılmıştır.

Yapısal faktörlere dayanan detaylı X-ışını incelemeleri özellikle $\pi - \pi$ etkileşimleri ve hidrojen bağları gibi zayıf etkileşimlerin sık istiflenmede önemini ortaya koymuştur. Diğer bir önemli nokta da bu yapısal özelliklerin ısı, darbe ve sürtünme hassasiyetinin iyileşmesine yaptıkları katkının deneysel ve teorik ölçümlerle ortaya konmuş olmasıdır (Zhang ve ark., 2015). Tek kristal XRD ile PIC:VANT ve TNT:VANT moleküllerinin kristal yapıları aydınlatılmış, hidrojen bağı ve $\pi - \pi$ gibi moleküller arası etkileşimler, yapı katmanları, 3 boyutlu dizilimler ve birim hücreler tespit edilmiştir (Şekil 3.2 ve Çizelge 3.1).

ORTEP diyagramları (Şekil 3.2) ve Çizelge 3.2'de verilen kristal yapı verilerinden TNT, pikrik asit ve 9-vinilantrasen arasında oluşan molekül içi ve

moleküller arası etkileşimler görülmektedir. TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinde Pikrik asit ve TNT merkezleri ile 9-vinilantrasen halkaları arasındaki mesafe sırasıyla 3.635 ve 3.839 Å olarak ölçülmüştür (Şekil 4.1). Her iki değer de tipik aromatik yüz-yüze π -etkileşimleridir (< 4.00 Å) (Molcanov ve ark., 2011).



Şekil 4.1. Enerjik madde merkezi ile VANT merkezi arası mesafeler: (a) PIC:VANT ve (b) TNT:VANT.

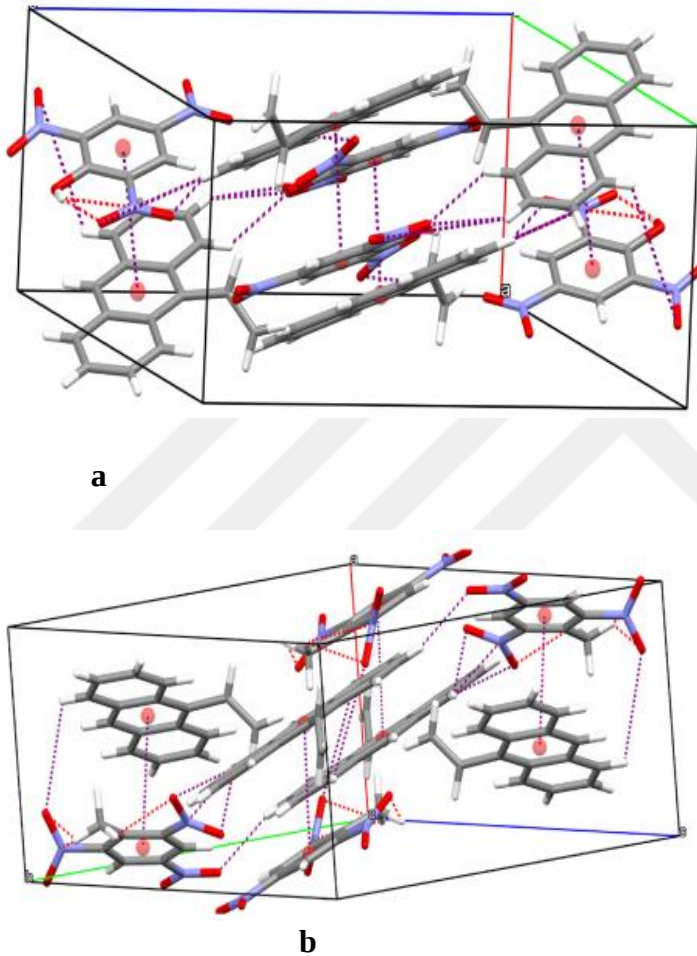
TNT ve PIC molekülleri aromatik benzen halkasına sahip ve kenarlarında elektron çekici nitro grupları olan yapılardır. Aralarındaki temel yapısal farklılık benzen halkasına bağlı $-OH$ ve $-CH_3$ dallanmalarıdır. Söz konusu elektron çekici dallanmaların aromatik halka merkezinde elektron zayıflığı oluşturması ve halka merkezleri elektron yoğunluğuna sahip VANT molekülleri ile kuvvetli $\pi - \pi$ etkileşimi yapmaları beklenen bir durumdur. Ayrıca $-OH$ ve $-CH_3$ grupları ve yapılarda bulunan diğer hidrojen atomlarının özellikle nitro gruplarında yer alan oksijenler ve azot atomları ile hidrojen bağı yapması beklenmektedir.

Yeni elde edilen TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinin istiflenme yapıları incelendiğinde her ikisinde de moleküler katmanlar arasında yüz-yüze ve kenar-yüz etkileşime sahip π - π etkileşimleri bulunduğu ve kırılğan bir kayma mekanizmasına sahip oldukları görülmektedir (Şekil 3.15 ve 3.16). Alıcı-verici π - π etkileşimleri TNT ve pikrik asit ko-kristallerinin oluşumunda baskındır. 9-vinilantrasen halkaları üzerindeki π -elektron yoğunluğu, elektron çeken nitro ve hidroksil dallanmaların etkisiyle oluşan TNT ve pikrik asit merkezindeki elektronca zayıf bölgelere yanaşarak iki molekülü kovalent olmayan bu etkileşim ile birleştirmektedir. İki ko-kristal karşılaştırıldığında da TNT:VANT daha paralel düzlemsel yapıda olduğu için hassasiyetinin daha düşük olması beklenir.

Hidrojen bağları ve π -etkileşimleri kristal mühendisliğinde yararlanılan iki önemli etkileşimdir (Bora ve ark., 2018). Hidrojen bağları enerjik maddelerin enerji ve güvenliklerini belirlemede önemli rol oynar. Enerjik maddelerde molekül içi hidrojen bağları yapının kararlılığını artırır; moleküller arası hidrojen bağları ise kovalent olmayan etkileşimleri güçlendirerek istiflenme katsayısını artırır, istiflenme tipini belirler. Genel olarak molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları hassas olmayan enerjik maddelerde hassas olanlara göre daha kuvvetlidir (Bu ve ark., 2019).

II etkileşimleri katı faz moleküllerde çalışılan en ilgi çekici etkileşimlerdenidir. Aromatik halkalar üzerindeki π -elektron yoğunluğu halka merkezinde kısmi negatif elektron yükü oluştururken, halka çevresinde elektron azlığından kaynaklı kısmi pozitif bir alan oluşur. Benzer özelliğe sahip iki aromatik yapının ko-kristal oluşturması durumunda tam yüz yüze etkileşim olması zordur ve etkileşim zayıftır. Ancak aromatik halkaya bağlanan elektron çekici dallanmalar halka merkezindeki elektron yoğunluğunu dışarı yönlendireceğinden merkezde kısmi pozitif bir yük oluşturur. Halka merkezi kısmi pozitif olan bir bileşen ile halka merkezi kısmi negatif yüklü bileşen alıcı-verici π etkileşimine girecek ve kuvvetli bağlanma gerçekleşecektir (Martinez ve Iverson, 2012). Bu tarz ikili sistemlerde yük transfer komplekslerinin oluştuğuna dair birçok rapor yayınlanmıştır (Saraswatula ve ark., 2018).

Bağ uzunlukları ve açıları dikkate alındığında pikrik asidin fenolik grubu ile iki farklı komşu nitro grubunda yer alan oksijen atomları arasında iki tane kuvvetli molekül içi hidrojen bağı görülmektedir (Çizelge 3.2). Söz konusu molekül içi hidrojen bağları yukarıda da açıklandığı üzere katman içi etkileşimleri artırarak yapının darbe hassasiyetini düşürmektedir. Diğer hidrojen bağları daha zayıf olmakla birlikte ko-kristal yapının oluşmasına katkı sağlamaktadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Molekül içi ve moleküllerarası etkileşimler; (a) PIC:VANT ve (b) TNT:VANT (Kırmızı renkli etkileşimler molekül içi, mor renkli etkileşimler moleküller arasındadır.)

Ko-kristallerin darbe testi ile elde edilen hassasiyet değerleri; kristal yapı özellikleri ve kovalent olmayan etkileşimlere dayalı açıklanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla kristal yapıları tanımlanan ko-kristal maddelerde istiflenme tipi ve moleküller arası etkileşimlerin hassasiyet ve performansa etkilerini tespit etmek için bir dizi teorik hesaplamalar yapılmıştır.

Darbe hassasiyet değeri cihaz, yöntem ve numunenin doğasından belirgin oranda etkilenir. Ölçüm yöntemi, kullanılan numune miktarı, kristalin şekli, boyutu, kusurları ve saflığı darbe hassasiyetini etkiler. Karışıklığı engellemek için yeni elde edilen enerjik maddenin darbe hassasiyeti TNT, RDX gibi bilinen referans patlayıcı maddeler ile aynı şartlarda ölçülerek değerlendirilmeli ve mukayese edilmelidir (Ma ve ark 2014b). Cavendish laboratuvarında yapılan darbe testi sonucunda (Şekil 3.8) TNT:VANT ko-kristalinin 79.4 J, PIC:VANT ko-kristalinin ise 31.6 J hassasiyet (h_{50}) değerine ulaştıkları görülmüştür. Saf TNT'nin 25.1 J olan ve saf PIC'in 15.8 J olan hassasiyet değerlerinde belirgin bir iyileşme olduğu görülmüştür. Özellikle yüksek hassasiyetleri sebebiyle kullanımları riskli enerjik maddelerin ko-kristallenme ile hassasiyetlerinin belirgin seviyede azaldığı görülmektedir. Belirlenen hassasiyet değerlerine moleküller arası etkileşimlerin ve yapısal farklılıkların etkileri aşağıda ayrıntıları verilen teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ile değerlendirilmiştir.

Moleküler yapıların elektronik dağılımlarındaki farklılıklar itici ve çekici etkileşimlerin kaynağıdır. Bileşiklerin katı hal mimarisi söz konusu etkileşimlerin uyuşmasıyla oluşur. Bu kapsamda iki veya daha fazla molekülün x-ışını yapılarında görülen geometriler elektronca zengin ve zayıf bölgeler arası uyuşmayı en üst seviyeye çıkarmak ister. Kristal mühendisliğinde yeni bir kristal yapı oluşturmak amacıyla kullanılacak moleküllerin elektronca zengin ve zayıf bölgelerinin tespiti için moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) değerleri hesaplanır ve Van der Waals yüzeyleri üzerine görüntülenir. Negatif ve pozitif alanlar ve enerji değerleri π - π etkileşimli kristallere karar verilmesinde ve tasarımında kullanılır (Barbas ve ark., 2018). Genellikle bir araya gelen moleküllerin en yüksek pozitif ve en yüksek negatif değere sahip alanlarının en uygun geometri ile çakışması ve en güçlü elektrostatik etkileşime ulaşması beklenir (Ma ve ark., 2017).

CHNO içeren patlayıcı maddelerin elektrostatik potansiyel yüzeylerinde negatif ve pozitif bölgeler dengesinde anormallik içerdiği; merkezi kısımların hayli pozitif, çevrelerin ise zayıfça negatif olduğu belirlenmiştir. Bu durum negatif kısımların daha güçlü ve daha geniş alan kapladığı diğer birçok organik maddeden farklılık arz etmektedir. Söz konusu karakteristik dengesizlik hassasiyet ile ilişkilendirilmektedir.

Yapısı verilen enerjik maddeler için merkezi kısmın pozitif değeri arttıkça hassasiyeti de artmaktadır (Politzer ve Murray, 2014b). Elektronların molekül yüzeyinde daha geniş alana dağılmasının molekülü daha az hassas yaptığı da rapor edilmektedir (Pospisil ve ark., 2010 ve Hammerl ve ark., 2003).

MEP haritaları Şekil 3.9’da verilen PIC:VANT ve TNT:VANT ko-kristallerinde pozitif yük yoğunluğunun benzen halkaları çevresinde yoğunlaştığı görülmektedir. En yüksek yüzey potansiyel değeri PIC:VANT için +25.34 kcal/mol ve TNT:VANT için +29.03 kcal/mol hesaplanmıştır. PIC:VANT molekülünde en küçük yüzey potansiyel değeri -20.97 kcal/mol ve TNT:VANT molekülünde -13.87 kcal/mol dır. Ayrıca TNT:VANT ko-kristalinde antrasen halkaları üzerinde yüzey potansiyel aralığı -7.52, -13.87 kcal/mol aralığındadır. Yukarıda da açıklandığı üzere merkezde pozitif yük yoğunluğunun artması ve elektron yoğunluğunun daha dar alanda toplanması molekül hassasiyetini artırmaktadır. Bunun yanında negatif yük yoğunluğu PIC:VANT molekülünde -NO₂ grupları etrafında yoğunlaşmış iken, TNT:VANT molekülünde bir -NO₂ grubunun negatif yükü vinilantrasen üzerinde dağılmaktadır. Merkezi kısımda daha yüksek pozitif değere sahip olan TNT:VANT’ın daha hassas olması beklenirken, negatif yük yoğunluğu daha geniş alana yayıldığı için PIC:VANT ko-kristalinden daha düşük hassasiyete sahip olduğu değerlendirilmiştir.

Moleküler orbital teorisine göre HOMO–LUMO orbitalleri arasındaki fark büyüdükçe yapının kararlılığı artacaktır. Negatif değerli dolu moleküler orbitaller elektronik halin kararlı olduğunu gösterir ve HOMO–LUMO enerji farkı büyüdükçe elektronik geçişler güçleşeceğinden moleküler yapı daha kararlı olacaktır. Halka merkezi kısmı pozitif olan bir bileşen ile halka merkezi kısmı negatif yüklü bileşen alıcı-verici π etkileşimine girdiğinde kuvvetli bağlanma gerçekleşecektir. Bu tür alıcı-verici π etkileşimi görülen bazı durumlarda π orbital çakışması görülebilir ve elektronca zengin bileşenin HOMO orbitalinden elektronca zayıf aromatik yapının LUMO orbitaline elektron uyarılması gerçekleşebilir. Böyle durumlarda ko-kristal yapı HOMO-LUMO enerji farklılığı bileşenlerin ayrı ayrı HOMO-LUMO enerji farklılıklarından daha düşük görülebilir (Martinez ve Iverson, 2012). Yeni maddeler

veya ko-kristal yapıları tasarlarken HOMO-LUMO enerji seviyeleri değerlendirilmeli, aralarında uyum olmasına dikkat edilmelidir.

PIC:VANT, TNT:VANT, pikrik asit, TNT ve 9-vinilantrasen'in HOMO-LUMO enerji düzeyleriyle birlikte incelendiğinde (Şekil 3.10); 9-vinilantrasen'in enerji düzeylerinin PIC ve TNT'nin HOMO-LUMO enerji seviyelerine katkılандığı değerlendirilmektedir. Ayrıca enerji seviyelerine ait molekül orbital diyagramları ve HOMO-LUMO enerji seviyelerinin fragment dağılımı hesaplamaları da bu katkılamayı doğrulamaktadır. Şekil 3.10'dan da görüldüğü gibi PIC:VANT ve TNT:VANT ko-kristallerinin HOMO enerji düzeyleri yükselmiş ve dolayısıyla her iki ko-kristalde HOMO-LUMO enerji farkı, ΔE azalmıştır. Elektron yoğunluğuna bağlı olarak vinilantrasenden TNT ve PIC moleküllerinin LUMO orbitallerine elektron uyarılması olduğu ve dolayısıyla enerji farklılığının azaldığı değerlendirilmektedir. Bu durumun hassasiyeti artırmaktan ziyade daha kuvvetli bağlanmanın sonucu olduğu için kararlılığı artırdığı ifade edilebilir.

Moleküller arası etkileşimlerin Hirshfeld yüzey analizi ile incelenmesi kristal mühendislerine kristal istiflenme davranışları hakkında bilgi verir. Hirshfeld yüzeyleri kristal yapı içerisindeki yakın etkileşimlerin üç boyutlu görüntülenmesini sağlar ve bu etkileşimler parmak izi grafiklerinde gösterilebilir (Şen, 2018b). Hirshfeld yüzey analizi yapılan kristal yapılarda kısa mesafeli etkileşimleri gösteren kırmızı alanların yüzey kenarlarında olması ve kristal yapının bir atom çapı kadar kalınlığa sahip blok şekilli olması yapının yüksek kararlılığa sahip olmasını sağlayacaktır (Tian ve ark., 2018). TNT:VANT ve PIC:VANT ko-kristallerinin Hirshfeld yüzeyleri ve iki boyutlu grafikleri incelendiğinde; O...H etkileşimlerinin TNT:VANT Hirshfeld yüzeyinin % 19.5'ini, PIC:VANT yüzeyinin ise % 24.3'ünü oluşturduğu görülmektedir. H...H etkileşimleri ise TNT:VANT kristalinde tüm etkileşimlerin % 33.3'ünü, PIC:VANT kristalinde ise %30.1'ini oluşturmaktadır. Bu sonuçlar pikrik asit ve TNT'nin diğer koformer olan 9-vinilantrasen ile kısa mesafeli etkileşim içerisinde olduğunu göstermektedir. $\pi - \pi$ (C...C) etkileşimleri ise nispeten daha az etkindir ve iki boyutlu haritalandırmanın orta bölgesinde görülmektedir. C...C etkileşimlerinin TNT:VANT

yapısında % 6.3, PIC:VANT yapısında ise % 6.9 oranında katkı sağladığı belirlenmiştir.

Kristal istiflenme enerjik maddelerin en önemli iki özelliği olan enerji ve güvenlik için vazgeçilmezdir. Aynı kimyasal bileşimde polimorfik yapılara sahip patlayıcı maddeler (örn. HMX veya CL-20) için en kompakt form (örn. β -HMX veya ϵ -CL-20) uygulamalarda en çok tercih edilen formdur çünkü kompakt yapı hem güvenlik hem de performans için avantaj sağlar. Performans; istiflenme yoğunluğuna doğrudan bağlı olan patlama hızı ile gösterildiğinden sık istiflenme yoğunluğu ve dolayısıyla patlama hızını artıracaktır. Bununla birlikte sık istiflenme serbest boşluk hacimlerini azaltarak moleküler bozunma ve sıcak nokta oluşumunu azaltarak güvenliği de artıracaktır (Ma ve ark., 2014b). Sıcak noktaların enerjik maddelerin kararsızlığının kaynağı olduğuna ve bu sıcak noktaların kimyasal bozunmaya sebep olarak zincir patlama tepkimesini başlattıklarına inanılır. Söz konusu noktalar kristal yapı içerisinde bulunan oyuk, çatlak ve yapısal boşluklardan kaynaklanır (Kuklja ve Rashkeev, 2009). Molekül içerisinde daha fazla boşluğa sahip yapıların daha yüksek hassasiyete sahip olduğu yönünde bir eğilim vardır (Politzer ve Murray, 2014b). PIC:VANT ve TNT:VANT ko-kristalleri için hesaplanan serbest boşluk değerleri sırasıyla % 14.1 ve % 12.3'tür. PIC:VANT ko-kristalinin az da olsa fazla boşluk değeri daha yüksek hassasiyete sahip olmasına yol açmıştır.

Yeni enerjik maddelerin geliştirilmesi geleneksel olarak; yakıt ve organik veya anorganik oksitleyici grupların (NO_2 , ONO_2 vb.) sentetik olarak molekül düzeyinde birleştirilmesi veya ayrı ayrı yakıt ve yükseltgen grupların fiziksel olarak karıştırılması yoluyla ilerler. Yükseltgenin yakıtı oranı oksijen dengesi (OB) olarak isimlendirilir. OB; yükseltgen bileşenin yakıtı oranla fazla (+) veya eksik (-) olması durumudur ve yakıtı gaz moleküllerine dönüştürmek için gereken oksijen miktarını belirtir. İdeal enerjik maddeler dengede (OB=0) olmalıdır ancak bunu yakalamak genellikle mümkün olmamaktadır (Bellas and Matzger, 2019). Negatif oksijen dengesi düşük patlama hızına neden olurken, pozitif oksijen dengesi ise optimal olmayan performans değişikliklerine neden olabilir ve oksijen dengesindeki artış hassasiyet artışına sebep olur (Kamlet ve Adolph, 1979). Uygun bileşen seçimi ile ko-kristallendirme yöntemi

oksijen dengesini sağlamaya imkân verebilmektedir. Moleküller arası O...O etkileşimlerinin tüm etkileşimlere olan oranları incelendiğinde PIC:VANT ko-kristalinde bu etkileşim oranı % 4.6 iken TNT:VANT ko-kristalinde 1.8'dir (Şekil 3.11 ve Şekil 3.12). TNT:VANT yapısındaki oksijen azlığı düşük patlama hızına sebep olurken hassasiyetin ise oksijen dengesi görece daha yüksek olan PIC:VANT kristalinde daha yüksek olması beklenen bir durumdur.

Patlayıcı bir madde enerjisi ($D > 7000$ m/s) veya güvenliği TNT'ye yakın veya daha iyi olduğu durumlarda yüksek-enerjili patlayıcı veya düşük hassasiyetli patlayıcı olarak değerlendirilebilir. Herhangi bir enerjik madde için patlama hızı (D) temel olarak yükleme yoğunluğu ile belirlenir ve genellikle ölçülen D değerinde küçük sapmalar görülür. Yoğunluğun yanında entalpi değerleri de yüksek enerjili maddelerin infilak parametreleri üzerinde ana etkiye sahiptir. Enerjik maddelerin oluşma entalpileri genellikle kalorimetrik yöntemlerin sahip olduğu belirsizlikler sebebi ile göreceli olarak yüksek doğrulukla teorik yöntemler ile belirlenmektedir (Hu ve ark., 2018). Hesaplanan oluşma ısıları ve ölçülen yoğunluk değerleri kullanılarak ko-kristallerin patlama özellikleri EXPLO5 yazılımı ile belirlenmiştir.

Açıklandığı üzere Çizelge 3.4'de verilen hız ve basınç değerleri patlama reaksiyonunun oksijen dengesi kurallarına uygun olarak bittiği varsayımı ve tepkimenin gaz ürünlerinin oluşma entalpileri kullanılarak hesaplanan değerlere dayalı belirlenen teorik değerlerdir. Ko-kristal yapıların patlama hızı ve basınç değerleri saf TNT ve pikrik aside göre azalmıştır. 9-vinilantrasen yakıt olarak kullanılabilecek hidrojen ve karbon içermesinden dolayı performansı artırması beklenmiş ancak bu gerçekleşmemiştir. Bunun sebebi vinilantrasenin oksijen ve azot içermeyen kararlı bir halkalı yapı olması ve bu yüzden oksijen dengesi kuralına uysa da patlama tepkimesine katılmamasıdır. Bu sebeple ko-kristallerin patlama tepkimeleri TNT ve pikrik asidin bireysel bozunma tepkimeleridir. 9-vinilantrasen ortamda bulunmakla birlikte tepkimeye katılmadığından tepkimeyi seyreltmektedir. Çizelge 3.4'de verilen değerler teorik değerlerdir, gerçekte ko-kristal 9-vinilantrasenin erime sıcaklığında ayrılmakta ve devamında yalnızca TNT veya pikrik asit patlamaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Enerjik maddeler alanındaki çalışmalar yoğunluğu fazla, enerjisi yüksek, termal olarak kararlı ve yüksek oluşum entalpisine sahip; elektrostatik şok, sürtünme ve darbe gibi etkilere karşı duyarsız ürünlerin elde edilmesine yoğunlaşmıştır. Yeni nesil enerjik maddelerin öngörülemeyen başlatıcılara karşı duyarsız, pozitif oksijen dengesine (Ω) ve gaz ürünlerin (N_2/CO_2) yüksek oranına sahip olması, aynı zamanda çevre dostu olması beklenmektedir (Steinhauser ve Klapötke, 2008; Nair ve ark., 2010). Bu kapsamdaki literatür çalışmaları derlendiğinde, enerjik malzemelerin sentezi alanında sürdürülen çalışmaların yoğunluklu olarak yapısında karbon, hidrojen, azot ve oksijen içeren bileşikler ekseninde, bir diğer ifadeyle organik nitro türevleri esas alınarak geliştirildiği görülmektedir. Geleneksel enerjik maddelerin hidro-karbon iskeletine daha fazla nitro grubu eklenerek oksitleyici ve dolayısıyla oksijen dengesi oranını artırmak amaçlanmaktadır. Bahsedilen yolla tamamen yeni maddeler sentezlenebildiği gibi uzun süreli ve maliyetli olan bu yöntem yerine var olan enerjik maddeleri enerjik olan veya olmayan maddeler ile kimyasal ve/veya fiziksel olarak karıştırarak geliştirme çalışmaları da yapılmaktadır.

Ko-kristallendirme yöntemi bu amaçla kullanılan; kristal yapıdaki iki veya daha fazla maddeyi belirli stokiometrik oranlarda hidrojen/halojen bağları, π - π elektron etkileşimleri ve kovalent olmayan etkileşimler ile kimyasal yolla bağlayarak kimyasal ve fiziksel özellikleri farklı yeni bir kristal yapı elde edilmesidir. Bu tez çalışmasında patlayıcı madde olarak kullanılan pikrik asit ve TNT ile enerjik özelliği olmayan 9-vinilantrasen molekülünü 1:1 molar oranda ko-kristallendirerek PIC:VANT ve TNT:VANT yapıları elde edilmiştir. Hipotez olarak da sunulduğu üzere; elde edilen ko-kristal yapıların pikrik asit ve TNT'ye göre termal olarak daha kararlı, darbeye karşı duyarsız ve yüksek enerjili olması beklenmiştir. Özellikle TNT'ye oranla daha yüksek hassasiyetinden kaynaklı taşıma ve depolama zorluğu olan pikrik asidin sahip olduğu asidik hidrojen sebebi ile 9-vinilantrasen ile daha kararlı ko-kristal yapı oluşturarak TNT:VANT'a göre daha duyarsız olması beklenmiştir. Bununla birlikte hidrokarbon iskelete sahip 9-vinilantrasenin de katkısı ile elde edilen yeni ürünlerin daha yüksek patlama hız ve basıncına sahip olması beklenmiştir.

Her iki patlayıcı madde için de VANT ile yaptıkları hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri ko-kristal yapıların darbe hassasiyeti azaltmış, TNT:VANT ko-kristalinde termal kararlılık artmıştır. Bununla birlikte MEP (moleküler elektrostatik potansiyel) haritalarında gözlemlenen karşılıklı elektro-negatif ve elektro-pozitif bölgelerin uyumu; yüz-yüze ve kenar yüz etkileşimi olan kayma mekanizmasına sahip düzlemsel kristal istiflenme yapıların oluşmasına yol açmıştır. Bu haliyle de dışarıdan gelen mekanik etkileri kayma hareketi ile dağıtarak, patlamanın gerçekleşmesi için oluşması gereken endotermik etki miktarını artırmış ve maddeyi duyarsızlaştırmıştır. Yapılan deneysel ve teorik hesaplamalar sonucunda; asidik özelliği daha fazla olan pikrik asidin ko-kristallenme sonrası daha kararlı olması beklenirken hassasiyeti azalmakla birlikte TNT'den yine de daha hassas olmuştur. Bu durumun öncelikli sebebinin pikrik asidin molekül içi kuvvetli hidrojen bağlarından dolayı VANT ile daha zayıf HB yapması olduğu değerlendirilmiştir. Pikrik asitte yer alan asidik hidrojen aynı molekülde yer alan komşu nitro gruplarının oksijenleri ile kısa mesafe ve sterik etkiler yüzünden kuvvetli molekül içi hidrojen bağı yapmıştır. Moleküller arası etkileşimler tek başına yeterli olmayıp uzay düzlemde moleküllerin konumları, kristal boşluk hacimleri ve kristal istiflenme motifleri de hassasiyeti etkilemektedir. Yapılan hesaplama ve ölçümler sonucunda PIC:VANT ko-kristalinin; daha pozitif oksijen dengesine, daha fazla kristal yapı boşluğuna ve daha düzensiz elektron yoğunluğu dağılımına sahip olduğu için TNT:VANT ko-kristaline göre daha yüksek hassasiyete sahip olduğu belirlenmiştir.

Enerjik maddeler için hassasiyetin yanında enerjik performans göstergeleri de önemli kriterlerdir. Saf TNT ve pikrik asidin patlama hız ve basınçları VANT ile oluşturdukları ko-kristallerin hız ve basınç değerlerinden daha yüksektir. Benzer şekilde ko-kristallerde yoğunluk değerlerinin ve oluşma entalpilerinin de azaldığı görülmektedir. Özellikle yoğunluğa ve oluşum entalpisine doğrudan bağlı patlama hızının düşmesini bu değişim açıklamaktadır. VANT patlama tepkimesine katılmayıp maddeyi seyrelterek yoğunluğu, oksijen dengesini ve oluşma entalpisini düşürerek performansı olumsuz etkilemiştir. Çalışmada hedeflenen daha duyarsız ve daha yüksek enerjili yeni kristal yapıların elde edilmesi kısmen başarılı olmuştur. Taşıma

ve depolama kolaylığı sağlaması açısından saf enerjik maddelere nazaran daha duyarsız ve kararlı ürünler elde edilmiştir. Ancak patlama performansları düşmüştür.

Daha önce de belirtildiği üzere ideal enerjik maddeler için beklenen yüksek performans ve düşük hassasiyet değerlerini aynı anda yakalamak zordur. İki veya daha fazla bileşenin elektrostatik etkileşimler ile oluşturacağı yeni ürünlerin özellikleri birçok etkenin birlikte değerlendirilmesini gerektirmektedir. Elektrostatik yoğunluk, sterik etki, kristal yapı boşlukları, HOMO-LUMO seviyeleri gibi etkenlerinin karşılıklı etkileşimleri ürünün karakteristiğini belirlemektedir. Her kimyasal yapının karakteristiği farklı olduğundan ko-kristallendirme yönteminde seçilen her bileşen ve her yeni ürün için farklı dinamikler ve farklı sonuçlar elde etmek mümkündür. Çalışmamızda da ko-kristallendirme yöntemi ile maddeleri duyarsızlaştırmak ve daha güvenli hale getirmek mümkün olmuş, ancak performans değerleri azalmıştır. Bununla birlikte elde edilen sonuçlarla ko-kristallendirme yönteminin patlayıcı maddelerin geliştirilmesi için uygun bir yöntem olduğu gösterilmiştir. Gelecek çalışmalarda hassasiyeti düşürürken performansı da artırmak için azotça zengin, patlama tepkimesine oksijen dengesini artırarak katkı sağlayacak enerjik-enerjik madde ko-kristallerinin bileşenlerin seçilmesi yerinde olacaktır. Hassasiyeti azaltılmış ancak performans değerleri düşmemiş ürünlerin elde edilmesi hem taşıma ve depolama hem de kullanım kolaylığı sağlaması açısından avantaj sağlayacaktır. Üretim kolaylığına da sahip olacak bu tür ürünlerin savunma sanayinde yapılan atılım ve yatırımlara katkı sağlaması önem arz etmektedir. Bununla birlikte hem depolama esnasında hem de kullanım sonrasında çevreye en az olumsuz etki verecek ürünlerin geliştirilmesi dikkat edilmesi gereken bir unsurdur.

ÖZET

Enerjik Maddelerin Ko-Kristallenme Yoluyla Performans Özelliklerinin İyileştirilmesi

Patlayıcı maddeler için patlama hızı (D) ve basıncı (P) performans göstergeleridir. Hız ve basınç değerlerinin kabul edilebilir bir duyarlılık seviyesi ile birlikte mümkün olduğu kadar yüksek olması beklenir. Patlayıcı maddelerin performansını artırırken hassasiyetlerini azaltmak için son yıllarda kullanılmaya başlanan çok moleküllü kristal mühendisliği işlemleri tek basamaklı, pratik ve etkili süreçlerdir. Kristal mühendisliği; moleküller arası kovalent olmayan etkileşimlerin istenen özelliklere sahip yeni katı kristal yapıların elde edilmesi için kullanılmasıdır. Hidrojen bağları ve π -electron etkileşimleri kristal mühendisliğinde yararlanılan iki önemli etkileşimdir. Hidrojen bağları enerjik maddelerin enerji ve güvenliklerini belirlemede önemli rol oynar. Molekül içi hidrojen bağları yapının kararlılığını artırır ve moleküller arası hidrojen bağları kovalent olmayan etkileşimleri güçlendirerek istiflenme katsayısını artırır, istiflenme tipini belirler. Genel olarak molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları hassas olmayan enerjik maddelerde hassas olanlara göre daha kuvvetlidir. Aromatik halkalar üzerindeki π -elektron yoğunluğu halka merkezinde kısmi negatif elektron yükü oluştururken, halka çevresinde elektron azlığından kaynaklı kısmi pozitif bir alan oluştururlar. Halka merkezi kısmi pozitif olan bir bileşen ile halka merkezi kısmi negatif yüklü bileşen alıcı-verici π etkileşimine girer ve kuvvetli bağlanma gerçekleştirir. Bu çalışmada da performans özelliklerini artırmak ve kararlılığını artırmak amacıyla; birbirine alternatif olarak kullanılan ve halka merkezleri kısmi pozitif yük yoğunluğuna sahip enerjik maddelerden pikrik asit (PIC) ve trinitrotoluen (TNT) ile enerjik olmayan ve halka merkezlerinde elektro-negatif yoğunluk olan 9-vinilantrasen (VANT) ko-kristallendirme için seçilmiştir.

Çözücü uçurma yöntemi ile elde edilen ko-kristallerin, koformer olarak adlandırılan bileşenlerden farklı kimyasal ve fiziksel yapıda olduğunu doğrulamak ve yapısal karakterizasyon için optik mikroskop, X-ışını kırınım (XRD), kızıl ötesi

spektrometre (FTIR) ve kütle spektrometre (MS) yöntemleri kullanılmıştır. Ko-kristal maddelerin istiflenme tipi ve moleküller arası etkileşimlerin hassasiyet ve performansa etkilerini tespit etmek için bir dizi teorik hesaplamalar yapılmıştır. Çekiç düşme testi ile elde edilen hassasiyet değerleri; kristal yapı özellikleri ve kovalent olmayan etkileşimlere dayalı açıklanmaya çalışılmıştır. Bilgisayarlı hesaplamaların yapılmasında Gaussian 09 (Revision-D.01), sonuçların gösterilmesinde ise GaussView 5.0.9 program paketi kullanılmıştır. Ko-kristallerin ve ko-formerların atomlar arası bağların elektron yoğunluğu dağılımı, HOMO-LUMO enerji seviyeleri, moleküler elektrostatik potansiyel ve elektronik yoğunlukları DFT-B3LYP/ 6-311++G(2d,2p) metodu ile X-ışını verileri kullanılarak enerji minimizasyonu yapıldıktan sonra hesaplanmıştır. Ko-kristallerin, pikrik asit ve TNT'nin hız ve basınç değerleri EXPLO-5 V6.03 programı ile yapılmıştır.

Çalışma sonunda TNT ve Pikrik asidin vinilantrasen ile oluşturdukları ko-kristallerin TNT ve PIC'e göre duyarlılıklarının düştüğü ancak performanslarının azaldığı görülmüştür. Ko-kristallenme yönteminin enerjik maddelerin güvenliğini artırmada kullanışlı olduğu gösterilmiştir. Ancak performans göstergelerinin iyileşmesi için oksijen dengesini artıran mümkünse enerjik-enerjik madde çiftleri kullanılmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Trinitrotoluen, Pikrik asit, Hassasiyet, Ko-kristal, X-ışını kırınım, Kristal mühendisliği, Hidrojen bağı, π -elektron etkileşimi.

SUMMARY

Improving the Performance Properties of Energetic Materials via Co-crystallization

Velocity (D) and pressure (P) are the performance characteristics of energetic materials. Both values are expected to be as high as possible with an acceptable sensitivity level. Crystal engineering applications which are started to use for increasing the performance of explosives while decreasing sensitivity recently, are one step, practical and efficient processes. Crystal engineering is the usage of intermolecular non-covalent interactions to get new crystal structures with expected properties. Hydrogen bonds and π -electron interactions are two important interactions that are facilitated in crystal engineering. Hydrogen bonds have roles in predicting the performance and safety of energetic materials. Intramolecular hydrogen bonds improve the stability of the structure and the intermolecular hydrogen bonds increase the packing coefficient and determine packing type by strengthening the non-covalent interactions. Generally inter- and intramolecular hydrogen bonds are stronger at non-sensitive energetic materials than sensitive ones. π -electron density on the ring center of the aromatic molecules creates partially negative electronic charge at the center whereas creates partially positive electronic charge at the periphery. A molecule with a positive charge density at the ring center and a molecule with a negative charge density at the ring center get into a donor-acceptor attraction and strong bonding occurs. In this study two energetic materials, Picric acid and TNT, which are used as alternatives to each other and have partially positive charge density at the ring centers are selected to co-crystallize with 9-vinylantracene which has negative charge density at the ring center to increase both performance properties and stability.

Optical microscope, X-ray diffraction (XRD), infrared spectrometry (FTIR) and mass spectrometry (MS) techniques are used to confirm the production of physically and chemically different new co-crystals via solvent evaporation from their co-formers and to structural characterization. A series of theoretical calculations are done to evaluate the effects of packing type and intermolecular interactions to the sensitivity

and performance of co-crystals. The sensitivity values which are determined by hammer impact test are tried to be explained according to the crystal structure properties and non-covalent interactions. Gaussian 09 (Revision-D.01) software is used for computational calculations, GaussView 5.0.9 programme package is used for the visualize the results. Electronic charge distribution of the interatomic bonds of the co-formers and co-crystals, HOMO-LUMO energy values, molecular electrostatic potentials and electronic densities are calculated with DFT-B3LYP/ 6-311++G(2d,2p) method by using X-ray data after energy minimization. Velocity and pressure values of co-crystals, picric acid and TNT are calculated with EXPLO-5 V6.03 softwarepackage.

It is found that sensitivities of the co-crystals of TNT and picric acid with 9-vinylanthracene are decreased but the performances are worsened. Advantage of co-crystallization method in improving the sensitivity of energetic materials is shown. But co-formers that increase the oxygen balance also energetic-energetic couples should be used to improve the energetic performance of energetics if possible.

Key words: Trinitrotoluene, Picric acid, Sensitivity, Co-crystal, X-ray diffraction, Crystal engineering, H-bond, π -electron interaction.

KAYNAKLAR

- AAKERÖY CB, ANHIJEET SS (Editors) (2018). Co-crystals: Preparation, characterization and applications, the Royal Society of Chemistry, PDF ISBN: 978-1-78801-287-4.
- AAKERÖY CB, WIJETHUNGA TK, DESPER J (2015). Crystal Engineering of Energetic Materials: Co-crystals of Ethylenedinitramine (EDNA) with Modified Performance and Improved Chemical Stability. *Chemistry - A European Journal*, **21** (31): 11029–11037.
- AGRAWAL JP (Editor) (2010). High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Copyright © WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-32610-5).
- AKHAVAN J (1998). The Chemistry of Explosives. The Royal Society of Chemistry Paperbacks, Cambridge.
- ARUNAN E, DESIRAJU GR, KLEIN RA, SADLEJ J, SCHEINER S, ALKORTA I, CLARY DC, CRABTREE RH, DANNENBERG JJ, HOBZA P (2011). Definition of the hydrogen bond. *Pure Appl. Chem.*, **83**: 1637–1641.
- BADER RFW, CARROLL MT, CHEESEMAN JR, CHANG C (1987). Properties of atoms in molecules: atomic volumes. *J. Am. Chem. Soc.* **109**: 7968–7979.
- BARBAS R, PROHENS R, FONT-BARDIA M, BAUZA A, FRONTERA A (2018). Hydrogen bonding versus π -interactions: their key competition in sildenafil solvates. *Cryst. Eng. Comm.* DOI: 10.1039/c8ce00567b.
- BARNES JC, GOLNAZARIANS W (1987). The 1:1 complex of pyrene with 2,4,6-trinitrotoluene. *Acta Crystallogr.* **C43**: 549-552.
- BELLAS MK, MATZGER AJ (2019). Achieving balanced energetics through cocrystallization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**: 1-5. DOI: 10.1002/anie.201908709.
- BERTOLASI V, GILLI P, GILLI G (2011). Hydrogen bonding and electron donor-acceptor (EDA) interactions controlling the crystal packing of picric acid and its adducts with nitrogen bases. Their rationalization in terms of the pKa equalization and electron-pair saturation concepts. *Cryst. Growth Des.* **11**: 2724-2735.
- BEYER C, BOHME U, PIETZSCH C, ROEWER G (2002). Preparation, characterization and properties of dipolar 1,2-N,N-dimethylaminomethylferrocenylsilanes, *Jour. Organomet. Chem.* **654**: 187-201.
- BHOWAL R, BISWAS S, THUMBARATHIL A, KONER AL, CHOPRA D (2019). Exploring the relationship between intermolecular interactions and solid-state photophysical properties of organic co-crystals. *J. Phys. Chem. C.* **123**: 9311-9322.

- BIRADHA K, NANGIA A, DESIRAJU GR, CARREL CJ, CARREL HL (1997). C – H...O hydrogen bonded multi-point recognition in molecular assemblies of dibenzylidene ketones and 1,3,5-trinitrobenzenes. *J. Mater. Chem.* **7**: 1111-1122.
- BILGE Y (2015). İnsan Sağlığını tehdit eden unsur: Terör. *Türkiye Klinikleri Adli Tıp – Özel Konular*. **1**: 1-4.
- BOLTON O, MATZGER AJ (2011). Improved stability and smart material functionality realized in an energetic cocrystal. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**: 8960-8963.
- BORA P, SAIKIA B, SARMA B ((2018). Regulation of π - π stacking interactions in small molecule cocrystals and/or salts for physiochemical property modulation. *Cryst. Growth Des.* **18**: 1448-1458.
- BOZKUŞ Sİ, ŞEN N (2019). 2,4,6-trinitrofenol ve trinitrotoluen ile 1-bromopiren arasında oluşan yeni enerjik ko-kristalin karakterizasyonu ve enerjik performans özellikleri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi*. **14**: 136-149.
- BOZKUŞ Sİ (2019). Pikrik asidin enerjik olmayan maddelerle ko-kristalizasyonu ve ko-kristallerin enerjik madde özelliklerinin incelenmesi. Polis akademisi Başkanlığı Adli Bilimler Enstitüsü Kriminalistik Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi. Ankara.
- BROWN DS, WALLWORK SC, WILSON A (1964). Molecular complexes exhibiting polarization bonding. IV The crystal structure of the anthracene-s-trinitrobenzene complex. *Acta cryst.* **17**: 168-176.
- BU R, XIONG Y, WEI X, LI H, ZHANG C (2019). Hydrogen bonding in CHON-containing energetic crystals: A review. *Cryst. Growth Des.* **19**: 5981-5997.
- BYRD EFC, RICE BM (2009). Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations, *J. Phys. Chem. A.* **113**: 5813-5813.
- CAO Y, HUANG H, Lin X, YANG J, GONG X (2018). Synthesis and properties of 5,5-dinitroamino-3,3-bi(1,2,4-oxadiazole) and its energetic salts. *New J. Chem.* **42**: 11390-11395.
- CHANTOONI MK Jr, BRITTON D (1998), X-ray crystal structure of the 1:1 dimethylpicric acid-acenaphthene complex. *Journal of Chemical Crystallography*. **28**: 329-333.
- CHEN P, ZHANG L, ZHU S, CHENG G (2015). A comparative theoretical study of picric acid and its cocrystals. *Crystals*. **5**: 346-354.
- CHILDS SL, RODRIGUEZ-HORNEDO N, REDDY LS, JAYASANKAR A, MAHESHWARI C, MCCAUSLAND L, SHIPPLETT R, STAHLY BC (2008). Screening strategies based on solubility and solution composition generate pharmaceutically acceptable cocrystals of carbamazepine. *Cryst Eng Comm.* **10** (7): 856-864.

- CLARK T, HENNEMANN M, MURRAY JS, POLITZER P (2007). Halogen bonding: the σ -hole. *J. Mol. Model.* **13**: 291-296.
- CORNELL R, WROBEL E, ANDERSON PE (2016). Research and Development of High-performance explosives. *Journal of Visualized Experiments*. **108**: e52950.
- COOPER PW (1996). Explosives Engineering. Wiley-VCH Press. ISBN 0-471-18636-8.
- CURTISS LA, RAGHAVACHARI K, REDFERN PC, POPLE JA (1997). Assessment of Gaussian and density functional theories for the computation of enthalpies of formation, *J. Chem. Phys.* **106**: 1063-1079.
- DAVIS TL (1941). The Chemistry of Powder and Explosives. John Wiley and Sons Inc. New York City.
- DENNINGTON RD, KEITH TA, MILLAM JM (2009), GaussView, Ver. 5.08 ed., Semichem, Inc., Wallingford CT.
- DESIRAJU GR, PARSHALL GW (1989), Crystal Engineering: The Design of Organic Solids, Elsevier.
- DESIRAJU GR (1991). The C-H-O hydrogen bond in crystals, *Acc. Chem. Res.* **24**: 290–296.
- DESIRAJU GR (1996). The C-H...O hydrogen bond: structural implications and supramolecular design. *Acc. Chem. Res.* **29**: 441–449.
- DESIRAJU GR (2002). Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders. *Acc. Chem. Res.* **35**: 565–573.
- DESIRAJU GR, HO PS, KLOO L, LEGON AC, MARQUARDT R, METRANGOLO P, POLITZER P, RESNATI G, RISSANEN K (2013). Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **85**: 1711-1713.
- DEVI TU, LAWRENCE N, BABU RR, RAMAMURTHI K (2008). Growth and characterization of glycine picrate single crystal. *Spectrochim. Acta.* **71**: 340-343.
- DONA TKWW (2020). Hydrogen and halogen bond driven co-crystallizations: from fundamental supramolecular chemistry to practical materials science. Kansas State University. Department of Chemistry College of arts and Science. Doktora Tezi.
- DONOHUE J (1952). The hydrogen bond in organic crystals. *J. Phys. Chem.* **56**: 502-510.
- DREUW A (2005). Single-reference ab initio methods for the calculation of Excited states of large molecules, *Chem. Rev.* **105**: 4009-4037.

- ETTER MC (1990). Encoding and decoding hydrogen bond patterns; *Acc. Chem. Res.* **23**: 120-126.
- FREEDMANN HH (1961). Intramolecular H-bonds. I. A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen, *J. Am. Chem. Soc.* **83**: 2900-2905.
- FRISCH MJ, TRUCKS GW, SCHLEGEL HB, SCUSERIA GE, ROBB MA, CHEESEMAN JR, SCALMANI G, BARONE V, MENNUCCI B, PETERSSON GA, NAKATSUJI H, CARICATO M, LI X, HRATCHIAN HP, IZMAYLOV AF, BLOINO J, ZHENG G, SONNENBERG, JL, HADA M, EHARA M, TOYOTA K, FUKUDA R, HASEGAWA J, ISHIDA M, NAKAJIMA T, HONDA Y, KITAO O, NAKAI H, VREVENT, MONTGOMERY JA, PERALTA JE, OGILIO F, BEARPARK M, HEYD JJ, BROTHERS E, KUDIN KN, STAROVEROV VN, KOBAYASHI R, NORMAND J, RAGHAVACHARI K, RENDELL A, BURANT JC, IYENGAR SS, TOMASI J, COSSI M, REGA N, MILLAM NJ, KLENE M, KNOX JE, CROSS JB, BAKKEN V, ADAMO C, JARAMILLO J, GOMPERTS R, STRATMANN RE, YAZYEV O, AUSTIN AJ, CAMMI R, POMELLI C, OCHTERSKI JW, MARTIN RL, MOROKUMA K, ZAKRZEWSKI VG, VOTH GA, SALVADOR P, DANNENBERG JJ, DAPPRICH S, DANIELS AD, FARKAS O, FORESMAN JB, ORTIZ JV, CIOŚLOWSKI J, FOX DJ (2009). Gaussian 09, Revision B.01. Wallingford, CT: Gaussian, Inc. Wallingford, CT.
- FUH C, LEE J, LIAW C (2003). The design aspect of the bruceton test for pyrotechnics sensitivity analysis, *J. Data Sci.* **1**: 83-101
- GUO C, ZHANG H, WANG X (2013a). Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/caprolactam cocrystal. *Journal of molecular Structure*, **1048**: 267-273.
- GUO C, ZHANG H, WANG X, LIU X, SUN J (2013b). Crystal structure and explosive performance of a new Cl-20/caprolactam crystal, *J. Mater. Sci.* **48**: 1351-1357.
- HAMMERL A, KLAPÖTKE TM, NÖTH H, WARCHHOLD M (2003). G. Synthesis, structure, molecular orbital and valence bond calculations for tetrazole azide, CHN₇. *Propell. Explos. Pyrot.* **28**: 165-173.
- HE C, IMLER GH, PARRISH DM, SHREEVE JM (2018). Energetic salts of 4-nitroamino-3-3(5-dinitromethyl-1,2,4-oxadiazolyl)-furan: Powerful alliance towards good thermal stability and high performance. *Journal of Material Chem A*. **6**: 16833-16837.
- HERBSTEIN FH, KAFTORY M (1976). Molecular compounds and complexes. VII. The crystal structure of anthracene:picric acid. *Acta Cryst.* **B32**: 387-396.
- HONG D, LI Y, ZHU S, ZHANG L, PANG C (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). *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **12** (1): 47-62.
- HU L, YIN P, ZHAO G, HE C, IMLER GH, PARRISH DA, GAO H, SHREEVE JM (2018). Conjugated energetic salts based on fused rings: insensitive and highly dense materials. *J. Am. Chem. Soc.* **140**: 15001-15007.

- HUNTER CA, SINGH J, THORNTON JM (1991). “ π - π interactions: the geometry and energetics of phenylalanine-phenylalanine interactions in proteins”. *J. Mol. Biol.* **218**: 837-846.
- HUNTER CA, SANDERS JKM (1990). The nature of π - π interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **112**: 5525-5534.
- JAIDANN M, ROY S, ABOU-RACHID H, LUSSIER LS (2010). A DFT theoretical study of heats of formation and detonation properties of nitrogen-rich explosives. *Journal of Hazardous Materials*, **176**: 165-173.
- KAMLET MJ, JACOBS SF (1968). Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C–H–O explosives. *J. Chem. Phys.* **48**: 23-25.
- KAMLET MJ, ADOLPH HG (1979). The relationship of Impact Sensitivity with Structure of Organic High Explosives. II. Polynitroaromatic explosives. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **4**: 30-38.
- KAPADIA PP, SWENSON DC, PIGGE FC (2012). Influence of halogen bonding interactions in crystalline networks of tetraarylethylene halobenzoyl esters. *Crystal Growth & Design*. **12** (2): 698-706.
- KLAPÖTKE TM (2017). Chemistry of high energy materials, 4th edition, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.
- KESHAVERZ MH, KLAPÖTKE TM (2018). The properties of energetic materials. Sensitivity, physical and thermodynamic properties. Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston.
- KOCH W, HOLTHAUSEN MC (2001), *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second Edition Copyright © 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBNs: 3-527-30372-3 (Softcover); 3-527-60004-3 (Electronic).
- KOSANKE KL, KOSANKE BJ, STURMAN BT, WINOKUR RM (2012). Encyclopedic dictionary of pyrotechnics, First edition. J. Pyrotech. 989-991 (USA).
- KRAEUTLE KJ (1988). JANNAF Proceedings. CPIA Publ.: Columbia, MD. P: 498.
- KUBOTA N (2002). Propellants and Explosives, Thermochemical Aspects of Combustion. Wiley-VCH.
- KUKLJA MM, RASHKEEV SN (2009). Interplay of decomposition mechanisms at shear-strain interface. *The Journal of Physical Chemistry Letters C*. **113**: 17-20.
- LANDENBERGER KB, MATZGER AJ (2010). Cocrystal engineering of a prototype energetic material: Supramolecular chemistry of 2,4,6-trinitrotoluene. *Crystal Growth Design*, **10** (12): 5341-5347.

- LANDENBERGER KB, MATZGER AJ (2012). Cocrystals of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazacylooctane (HMX). *Crystal Growth Design*. **12**: 3603-3609.
- LANDERBERGER KB (2013). Cocrystallization of energetic materials. Michigan University. PhD Thesis.
- LANDENBERGER KB, BOLTON O, MATZGER AJ (2013). Two Isostructural Explosive Cocrystals with Significantly Different Thermodynamic Stabilities. *Angew. Chem.* **125**: 6596–6599.
- LANDENBERGER KB, BOLTON O, MATZGER AJ (2015). Energetic-energetic cocrystals of diacetone diperoxide (DADP): dramatic and divergent sensitivity modifications via cocrystallization. *J. Am. Chem. Soc.* **137**: 5074-5079.
- LEDGARD JB (2007). The Preparatory Manual of Explosives, third ed., Lulu Publishing, Morrisville, Washington, USA.
- LEONID S (2015), Chemissian Ver. 4.38, <http://www.chemissian.com>.
- LI H, SHU Y, GAO S, CHEN L, MA Q, JU X (2013). Easy methods to study the smart energetic TNT/CL-20 co-crystal. *J Mol Model.* **19**: 4909–4917.
- LI Y, HONG D (2018). Two energetic co-crystals of TNT/cyclohexane and picric acid/triethylamine, *Acta Cryst.* A74, a142.
- LIKHITHA U, NARAYANA B, SAROJINI BK, LOBO AG, SHARMA G, PATHANIA S, KANT R (2019) Do hydrogen bonding and noncovalent interactions stabilize nicotinamide-picric acid cocrystal supramolecular assembly, *Journal of molecular structure*. **1195**: 827-838
- LINSTROM PJ (2005), NIST chemistry WebBook, in: W.G. Mallard (Ed.), NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA, p. 2 0899. <http://webbook.nist.gov> (Accessed November 2019).
- LIU X, SU Z, JI W, CHEN S, WEI Q, XIE G, YANG X, GAO S (2014). Structure, physicochemical properties, and density functional theory calculation of high energy-density materials constructed with intermolecular interaction: nitro group charge determines sensitivity, *J. Phys. Chem. C*, **118**: 23487-23498..
- LOMMERSE, JPM, STONE AJ, TAYLOR R, ALLEN FH (1996). The nature and geometry of intermolecular interactions between halogens and oxygen or nitrogen. *Journal of the American Chemical Society*. **118** (13): 3108-3116.
- MA Y, ZHANG A, XUE X, JIANG D, ZHU Y, ZHANG C (2014a). Crystal packing of impact-sensitive high energy explosives. *Cryst. Growth Des.* **14**: 6101-6114.

- MA Y, ZHANG A, ZHANG C, JIANG D, ZHU Y, ZHANG C (2014b). Crystal packing of low-sensitivity and high-energy explosives. *Cryst. Growth Des.* **14**: 4703-4713.
- MA Y, MENG L, LI H, ZHANG C (2017). Enhancing intermolecular interactions and their anisotropy to build low-impact-sensitivity energetic crystals. *Cryst. Eng. Comm.* **19**: 3145-3155.
- MARTINEZ CR, IVERSON BL (2012). Rethinking the term pi-stacking, *Chem. Sci.* **3**: 2191-2201.
- Mercury CSD 4.1.0 (Build 235316), <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>.
- METRANGOLO P, MURRAY JS, PILATI T, POLITZER P, RESNATI G, TERRANEO G (2011). The fluorine atom as a halogen bond donor, viz. a positive site. *Cryst Eng Comm.* **13** (22): 6593-6596.
- MOLCANOV K, SABLJIĆA I, KOJIĆ-PRODIĆ B (2011). Face-to-face π -stacking in the multicomponent crystals of chloranilic acid, alkali hydrogenchloranilates, and water, *Cryst. Eng. Comm.* **13**: 4211-4217.
- NATHER C, ARAD C, BOCK H (1997). The donor-acceptor complex between 4,6,8-trimethylazulene and picric acid. *Acta Cryst.* **C53**: 76-79.
- PIMENTEL GC, McCLELLAN AD (1960). The Hydrogen Bond, W. H. Freeman ve Co., San Francisco, CA.
- POLITZER P, MURRAY JS, SEMINARIO JM, LANE P, GRICE ME, CONCHA MC (2001). Computational Caharacterization of energetic materials, *Jour of molecular structure. THEOCHEM.* **573**: 1-10.
- POLITZER P, MURRAY JS, CLARK T (2010). Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12** (28): 7748-7757.
- POLITZER P, MURRAY JS (2014a). Chapter one: Detonation performance and sensitivity: a quest for balance. *Advances in Quantum Chemistry*. Volume 69. ISSN: 0065-3276.
- POLITZER P, MURRAY JS (2014b). Impact sensitivity and crystal lattice compressibility/free space". *J. Mol. Model.* 2223-27.
- POLITZER P, MURRAY JS (2015). Impact sensitivity and the maximum heat of detonation.. *J. Mol. Model.* **21**: 262.
- POLITZER P, MURRAY JS (2016), Perspectives on the crystal densities and packing coefficients of explosive compounds. *Struct. Chem.*, **27**: 401-408.

- POSPISIL M, VÁVRA P., CONCHA MC, MURRAY JS, POLITZER P (2010). A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds. *J. Mol. Model.* **16**: 895-901.
- RAMASUBBU N, PARTHASARATHY R, MURRAY-RUST P (1986). Angular preferences of intermolecular forces around halogen centers: preferred directions of approach of electrophiles and nucleophiles around carbon-halogen bond. *Journal of the American Chemical Society.* **108** (15): 4308-4314.
- RICE BM, BYRD EFC (2006). Theoretical chemical characterization of energetic materials. *J Mater. Res.* Vol.21, No.10.
- RICE BM, PAI SV, HARE J (1999). Predicting heats of formation of energetic materials quantum mechanical calculations, *J. Com. Flame* **118**: 445-458.
- RICE BM, HARE JJ (2002). A Quantum Mechanical Investigation of the Relation between Impact Sensitivity and the Charge Distribution in Energetic Molecules. *J. Phys. Chem. A.* **106**: 1770-1783.
- SAMINATHAN K, SIVAKUMAR K (2006). A 2:1 complex of 2-nitroaniline and picric acid. *Acta Cryst. Structure Reports.* **E63**: 354-356.
- SARASWATULA VG, SHARADA D, SAHA BK (2018). Stronger π - π interaction leads to a smaller thermal expansion in some charge transfer complexes. *Cryst. Growth Des.* **18**: 52-56.
- SCHULTHEISS N, NEWMAN A (2009). Pharmaceutical cocrystals and their physicochemical properties. *Cryst. Growth Des.*, **9** (6): 2950-2967.
- SHELDRICK GM (2015). Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Cryst. Sect. C Struct Chem. C.* **71**: 3-8.
- SIVARAMKUMAR MS, VELMURUGAN R, SEKAR M, RAMESH P, PONNUSWAMY MN (2010). Benzamide-picric acid (1/1). *Acta Cryst. Structure Reports.* **E66**: 1820.
- SKOOG DA, HOLLER FJ, CROUCH SR (2007). Principles of Instrumental Analysis, Sixth Edition, Thomson Brooks/Cole, ISBN-13:978-0-475-01201-6.
- STAHLY GP (2009). A survey of co-crystals reported prior to 2000. *Cryst. Growth Des.*, **9** (10): 4212-4229.
- STEINER T (1996). C–H–O Hydrogen bonding in Crystals, *Crystallogr. Rev.* **6**:1–51.
- SUCESKA M (2013). EXPLO5, Version 6.01; Brodarski Institute, Zagrep, Croatia.

- SUN S, ZHANG H, XU J, WANG H, WANG S, YU Z, ZHU C, SUN J (2019). Design, preparation, characterization and formation mechanism of a novel kinetic CL-20-based cocrystal. *Acta Cryst.* **B75**: 310-317.
- SUTOR DJ (1962). The C – H $\cdots$ O hydrogen bond in crystals, *Nature*, **195**: 68–69.
- ŞEN N (2018a). A new co-crystal explosive TNT:ABN with reduced sensitivity. *Turkish Journal of Chemistry*. **42**: 1321-1333.
- ŞEN N (2018b). A 1:1 energetic co-crystal formed between trinitrotoluene and 2,3-diaminotoluene. *Macedonian Journal of Chem. and Chem. Eng.* **37**: 61-69.
- ŞEN N (2019). Characterization and properties of a new energetic co-crystal composed of trinitrotoluene and 2,6-diaminotoluene. *Journal of Molecular Structure*. **1179**: 453-461.
- ŞEN N, NAZIR H, ATÇEKEN N, HOPE KS, ACAR N, ATAKOL O (2020). Synthesis, characterization and energetic performance of insensitive energetic salts formed between picric acid and 2,3-diaminotoluene, 2,4-diaminotoluene. *Journal of Molecular Structure*, **1205**: 127580.
- TAYLOR R, KENNARD O (1982). Crystallographic evidence for the existence of C–H $\cdots$ O, C–H $\cdots$ N and C–H $\cdots$ Cl hydrogen bonds, *J. Am. Chem. Soc.* **104**: 5063–5070.
- LU T, CHEN F (2012). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **33**: 580-592.
- TIAN XIONG Y, CHEN L, ZHANG C (2018). Relationship between the crystal packing and impact sensitivity of energetic materials. *Cryst. Eng. Comm.* **20**: 837B, -848.
- TURKER L, ATALAR T, GUMUS S, CAMUR Y (2009). A DFT study on nitrotriazines. *Journal of Hazardous Materials*. **167**: 440-448.
- TURNER MJ, McKINNON JJ, WOLFF SK, GRIMWOOD DJ, SPACKMAN PR, JAYATILAKA D, SPACKMAN MA (2017). CrystalExplorer17. University of Western Australia. <http://hirshfeldsurface.net>.
- URBANSKI T (1964). Chemistry and Technology of Explosives. Pergamon press.
- VARIŞ S (2013). Molecular modelling of some explosives and propellants. Middle East Technical University. PhD Thesis.
- VISHNOI P, WALAWALKAR MG, MURUGAVEL R (2014). Containment of polynitroaromatic compounds in a hydrogen bonded triarylbenzene host. *Cryst. Growth Des.* **14**: 5668-5673.

- YINON J (1982). Mass spectrometry of explosives: Nitro Compounds, nitrate esters, and nitramines. *Mass Spectrometry Reviews*, Volume 1, Issue 3; 257-307.
- WANG G, GONG X, DU H, LIU Y, XIAO H (2011). Theoretical prediction of properties of aliphatic polynitrates. *J. Phys. Chem. A*. **115**: 795-804.
- WANG WQ (2011). Picric acid-2,4,6-trichloroaniline (1/1). *Acta Cryst. Structure Reports*. **E67**: 860.
- WANG H, CHU P.K (2013), Characterization of Biomaterials, Chapter 4, Pages 105-174, Elsevier – ISBN 978-0-12-415800-9.
- WEINHEIMER R (2000). Properties of Selected High Explosives. 27th International Pyrotechnics Seminar. Seminar paper. Grand Junction, CO.
- WELKER R.G (2012). Developments in Surface Contamination and Cleaning, Chapter 4 - Size Analysis and Identification of Particles, Pages 179-213, Elsevier.
- ZHANG H, GUO C, WANG X, XU J, HE X, LIU Y, LIU X, HUANG H, SUN J (2012). Five energetic cocrystals of BTF by intermolecular hydrogen bond and π -stacking, *Cryst. Growth Des.* **13**: 679-687.
- ZHANG J, SHREEVE JM (2016). Time for pairing: cocrystals as advanced energetic materials. *Cryst. Eng. Comm.* **18**: 6124-6133.
- ZHANG C, XUE X, CAO Y, ZHOU J, ZHANG A, LI H, ZHOU Y, XU R, GAO T (2014). Toward low-sensitive and high energetic coo-crystal II: structural, electronic and energetic features of CL-20 polymorphs and the observed CL-20 based energetic-energetic co-crystals. *Cryst. Eng. Comm.* **16**: 5905-5916.
- ZHANG J, ZHANG Q, VO TT, PARRISH DA, SHREEVE JM (2015). Energetic salts with π -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials. *J. Am. Chem. Soc.* **137**: 1697-1704.
- ZHANG C, JIAO F, LI H (2018a). Crystal engineering for creating low sensitivity and highly energetic materials. *Cryst. Growth Des.* **18**: 5713-5726.
- ZHANG C, YUAN J, SELVARAJ G, JI G, CHEN X, WEI D (2018b). Towards the low-sensitive and high-energetic co-crystal explosive CL-20/TNT: from intermolecular interactions to structures and properties. *Phys. Chem Chem Phys.* **20**: 17253.
- ZHANG W, LI T, ZHANG B, WANG L, ZHANG T, ZHANG J (2019). Planar, energetic, π - π stacked compound with weak interactions resulting in a high-impact and low-friction-sensitive, safer, primary explosive. *Inorg. Chem.* **58**: 7653-7656.

ÖZGEÇMİŞ

I. Kişisel Bilgiler

Adı: Hayrettin

Soyadı: DURSUN

II. Eğitim Bilgileri

Doktora: Ankara Üniversitesi Adli Bilimler Enstitüsü Tezli Doktora Programı, 2012
- Devam ediyor

Yüksek Lisans: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Doğal Bilimler Enstitüsü Kimya Bölümü, Şubat 2006 - Aralık 2007

Tez Başlığı, “Nitro grubu içeren patlayıcı maddelerin toprak içerisindeki patlama kalıntılarının GC-MS ve GC-TEA yöntemleri ile tespiti”

Lisans:- Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Eylül 2003 – Ocak 2005 Kimya Lisans Derecesi

- Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Eylül 2001 – Haziran 2003

- Polis Akademisi Fakülte ve Yüksek Okul Öğrencisi

Eylül 2001 – Ocak 2005 Komiser Yardımcılığı Sertifikası

Yabancı Dil: İngilizce

III. Mesleki Deneyimi

09/2019 – Devam ediyor: Proje ve Yatırım-Ödenek Planlama Şube Müdürü – Emniyet Genel Müdürlüğü İnşaat Emlak Daire Başkanlığı.

08/2016 – 09/2019: İlçe Emniyet Amiri, Diyarbakır/Lice.

10/2015 – 08/2016: Bürolar Amiri, Kriminalistik Araştırma ve Proje Şube Müdürlüğü, EGM Kriminal Daire Başkanlığı.

09/2013 – 10/2015: Güvenlik Ataşesi, TC Ottawa Büyükelçiliği, Kanada.

08/2009 – 09/2013: Adli Kimya Uzmanı, EGM Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı Kimyasal İncelemeler Şube Müdürlüğü.

08/2008 – 08/2009: Adli Kimya Uzmanı, EGM İzmir Kriminal Polis Laboratuvarı Kimyasal İncelemeler Şube Müdürlüğü.

04/2005 – 08/2008: Adli Kimya Asistanı, EGM Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı Kimyasal İncelemeler Şube Müdürlüğü.

IV. Üye Olduğu Bilimsel Kuruluşlar

Avrupa Adli Bilim Laboratuvarları Ağı (ENFSI) – Patlayıcı Maddelerin Adli İncelemeleri Çalışma Grubu (FINEX)

V. Bilimsel Etkinlikleri

Şen N, **Dursun H**, Hope KS, Nazır H, Acar N, Atakol O (2020). Towards low-impact-sensitivity through crystal engineering: New energetic co-crystals formed between Picric acid, Trinitrotoluene and 9-Vinylanthracene. Journal of Molecular Structure. 1219: 128614. (**Yayın**)

Canlı K, Çetin B, Altuner EM, Türkmen Y, Üzek U, **Dursun H** (2014), In vitro Antimicrobial Screening of *Hedwigia ciliata* Var. *Leucophaea* and Determination of the Ethanol Extract Composition by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Journal of Pure and Applied Microbiology, 8(4): 2987-2998. (**Yayın**)

Dursun H, Pikrik asit ve Trinitrotoluen'in 9-Vinilantrasen ile oluşan Enerjik Kokristallerinin Sentez, Karakterizasyon, Hassasiyet ve Enerjetik Performans Özelliklerinin İncelenmesi, 13. Ulusal Kimya Kongresi (Online), 17-19 Eylül 2020. (**Sözlü sunum**)

VI. Uluslararası Deneyim

Eylül 2013 – Ekim 2015: Türkiye Cumhuriyeti Büyükelçiliği Güvenlik Amirliği, Ottawa/Kanada

1-6 Mayıs 2013: Libya Polisine Patlayıcı Maddeler Eğitimi verilmesi, Trablus/Libya

5-10 Kasım 2012: TAİEX kapsamında patlayıcı analizleri konusunda çalışma ziyareti, Berlin/Almanya.

8-13 Mayıs 2012: Yıllık FINEX toplantısı, Krakov/Polonya

10-17 Temmuz 2011: AB Eşleştirme Projesi kapsamında patlayıcı madde analizleri eğitimi, Lahey/Hollanda.

10-17 Temmuz 2010: MATRA kapsamında Kriminal Laboratuvar personelinin eğitimi konulu çalışma ziyareti, Lahey/Hollanda.

7-10 Aralık 2009: TAİEX kapsamında ISO 17025 Kalite Yönetim Sistemi çalışma ziyareti, Linköping/İsveç.

19-27 Haziran 2005: AB Eşleştirme Projesi kapsamında patlayıcı madde analizleri eğitimi, Wiesbaden/Almanya.

VII. Diğer Beceri ve Tecrübeler:

- Bilgisayar (Microsoft Office Uygulamaları),
- ISO 17025 - ISO 17043 Kalite Yönetim Sistemi,
- Dijital İş Akış ve Kalite Yönetim Sistemleri Hazırlanması ve Kontrolü,
- Ulusal ve Uluslararası Destekli Projelerin Hazırlanması ve Yürütülmesi,
- Adli Kimyasal İncelemeler (Patlayıcı ve uyuşturucu maddeler, Eser Maddeler (Toprak, Cam, Boya, Lif), Yangın Başlatıcı ve Hızlandırıcı Maddeler)

VIII. Alınan Eğitim ve Sertifikalar

22-24 Kasım 2016: “Proje Döngü Yönetimi” Eğitimi Katılım Belgesi- Karacadağ Kalkınma Ajansı/Lice Kaymakamlığı

23-25 Mayıs 2016: “TS EN ISO/IEC 17043 Yeterlilik Testleri için Genel Şartlar Standardı” Eğitim Sertifikası – TÜRK-AK

17-18 Ocak 2013: “GCMS-QP2010 Ultra Kullanıcı Eğitimi” – ANT Teknik Cihazlar Ltd. Şti.

11-12 Aralık 2012: “LCMS-8040 Kullanıcı Eğitimi” – ANT Teknik Cihazlar Ltd. Şti.

07 Ocak 2011: “Agilent Technologies GC-MS ve GC Cihazları Çalışma Prensipleri

11-15 Temmuz 2011: “Akredite Bir Laboratuvarıda Patlayıcı Maddelerin Analizi” Eğitimi –Hollanda Ulusal Adli Bilimler Enstitüsü (NFI)

12-13 Nisan 2010: “TS EN ISO-IEC 17025” Eğitimi Katılım Sertifikası – Avrupa Birliği MEDA Programı

13-17 Ocak 2009: Yangın Olaylarında Olay Yeri İnceleme Eğitimi – EGM

4 Ekim 2008: Kriminalistik (Kimyasal İnceleme) Uzmanlık Sertifikası – Kriminal Polis Laboratuvarları (KPL) Dairesi Başkanlığı

04-06 Aralık 2006: “ISO 17025 Test ve Deney Laboratuvarları Yeterlilikleri için Genel Gereklilikler Eğitimi” – Kriminal Dairesi Başkanlığı

15/05-03/11/2006: Kriminal Branş Kursu - KPL Dairesi Başkanlığı

09-13 Ekim 2006: Patlama Sonrası Bulguların Analizleri – AB Eşleştirme Projesi

16-18 Nisan 2006: İleri Düzey Yangın Kalıntıları ve Başlatıcıları Eğitimi – AB Eşleştirme Projesi

06-14 Mart 2006: Kimyasal, Biyolojik, Radyoaktif ve Nükleer Silahlar (KBRN) Uygulama Kursu – ABD Uzmanları

03-07 Ekim 2005: El Yapımı Patlayıcılar – AB Eşleştirme Projesi

12-30 Eylül 2005: Yangın ve Patlama Sonrası İncelemeleri – AB Eşleştirme Projesi

IX. Eğitici Bilgileri

12-17/05/2010 – 06-15/02/2016: Bomba Uzmanı Temel Eğitim Kursu

18-24/05/2010 – 14-18/10/2010: Kriminalistik Uzmanlığı Sınav Öncesi Kursu

25-29/11/2010 – 29/04/2013: Patlayıcı Madde ve Patlama Sonrası Kalıntıları Analizi Kursu

04-10/09/2012 – 13/05-03/06/2013: Kriminal Branş Kursu