

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**AMİNO , NİTRO ve AZİDO GRUPLARI İÇEREN TEK ve İKİ HALKALI
AROMATİK ENERJİK MADDELERİN KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERLE
ANALİZLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Melike ATAKOL

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2015**

Her hakkı saklıdır

ETİK

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

08.12.2015

Melike ATAKOL

ÖZET

Doktora Tezi

AMİNO, NİTRO ve AZİDO GRUPLARI İÇEREN TEK ve İKİ HALKALI AROMATİK ENERJİK MADDELERİN KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERLE ANALİZLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Melike ATAKOL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Çalışmada pikril klorür ve simetrik yapıli diaminler kullanılarak azotça zengin 14 tane enerjik madde hazırlanarak element analizi, IR spektroskopi, kütle spektroskopi, ¹H nükleer magnetik rezonans, ¹³C-nükleer magnetik rezonans yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca çalışmaya konu olan enerjik maddelerin termal özellikleri termogravimetri ve diferensiyel taramalı kalorimetri ile analiz edilerek patlama entalpileri ölçülmüştür. Hazırlanan enerjik maddeler pikril klorür ile simetrik amin olan hidrazin, etilendiamin, 1,3-propandiamin, 1,4-bütandiamin, 1,7-heptandiamin, 1,2-fenilendiamin, 1,4-fenilendiamin, bis-N,N'(2-aminoetil)amin, tris-N,N',N''(2-aminoetilamin) tepkimeleri ile hazırlanmıştır. Bunun yanında simetrik olmayan enerjik maddeler ise pikril klorür ile 2-nitroanilin ve 4-nitroanilinin tepkimesinden elde edilmiştir. Ayrıca pikril klorür ile 3,5-dinitrosalisilaldehitin kondensasyon tepkimesinden de azotça zengin enerjik madde bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Çalışmanın hedefleri arasında bu enerjik maddelerin yüksek basınçlı sıvı kromatografi yöntemi ile analiz şartlarının araştırılması bulunmaktadır. Bu amaçla hazırlanan enerjik maddelerin çeşitli aprotik ve amfiprotik taşıyıcı faz karışımları ile ODS kolondaki davranışları incelenmiştir. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ile yapılan çalışmalarda özellikle asetonitril-su taşıyıcı fazında, %60-%40 veya buna yakın kompozisyonlarda pikril grubunun bir parça hidroliz olmasına rağmen ayırmanın mümkün olduğu gözlenmiştir. Ek olarak MeOH gibi amfiprotik çözücüler

kullanıldığında ayırmanın mümkün olmadığı gözlenmiştir. Su oranının artırılmasının (taşıyıcı fazın polaritesini artırmasından dolayı) ise ayırmayı olumlu etkilediği gözlenmiştir. Ancak su oranı arttıkça hidrolizin artmasından ve % 55 oranından daha yüksek olduğu durumlarda enerjik maddelerin çözünmeyip çöktüğü gözlenmiştir. Çalışmanın hedefleri doğrultusunda söz konusu maddelerden sadece 3 tanesi X-ışınları kırınımı yöntemleri ile incelenebilecek uygun kristaller oluşturmuştur ve bu 3 maddenin moleküler modelleri bulunarak kristal özelliklerinin termal bozunmaya olan etkileri araştırılmıştır. Her bir maddenin kütle spektroskopisi yöntemi ile elde edilen parçalanma fragmentlerinden yola çıkılarak termal parçalanma mekanizması hakkında yorum yapılmış ve parçalanmanın 4,6-dinitrobenzofuroksan ara basamağı üzerinden olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca hazırlanan enerjik maddelerin Gaussian 09 paket programı yardımıyla teorik standart oluşum entalpileri hesaplanması da çalışma kapsamı içine alınmıştır. Ancak molekül kütleleri büyük olduğundan sadece bir tanesinin Gaussian 09 yardımı ile standart oluşum entalpisi teorik olarak belirlenmiş ve bulunan değer kullanılarak (Hess Yasası uyarınca) teorik patlama entalpisi hesaplanmıştır. Bu teorik değer ile diferansiyel taramalı kalorimetri yönteminden bulunan deneysel değerler uyum göstermiştir.

Aralık 2015, 141 sayfa

Anahtar Kelimeler: Pikril klorür, enerjik madde, patlama entalpisi, termal parçalanma, DSC, teorik standart oluşum entalpisi, HPLC.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THE INVESTIGATION OF THE ANALYSIS OF THE ENERGETIC MATERIALS WITH SINGLE AND DOUBLE AROMATIC RINGS CONTAINING AMINO, NITRO AND AZIDO GROUPS BY CHROMATOGRAPHIC METHODS

Melike ATAKOL

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

Supervisor: Prof.Dr. Orhan ATAKOL

In this thesis, 14 nitrogen rich, high energy materials were synthesized from symmetrical diamines and picryl chloride. They were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, mass spectroscopy, ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. Thermal characteristics, especially explosion enthalpies of these materials were elucidated by thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The symmetrical products were prepared by the reaction of hydrazine, ethylenediamine, 1,3-propanediamine, 1,4-butanediamine, 1,7-heptanedimine, 1,2-phenylenediamine, 1,4-phenylenediamine, bis-N-N'(2-aminoethylamine), tris-N,N',N''(2-aminoethylamine) with picryl chloride, whereas non-symmetrical materials were prepared from 2-nitroaniline and 4-nitroaniline. In addition, the energetic compound (N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin), obtained by the condensation reaction of picryl chloride and 3,5-dinitrosalicylaldehyde, was also investigated. The determination of optimal analysis conditions for these compounds were carried out by high performance liquid chromatography. For this purpose, their behaviours in an ODS column were investigated with various aprotic and amphiprotic mobile phase compositions. The best medium for the separation of the materials was 60:40 acetonitrile:water mixture despite the fact that the picryl groups are hydrolyzed in the presence of water. However amphiprotic solvents like MeOH did not yield satisfactory results. Increasing the water ratio improves separation but it also increases hydrolysis and decreases the solubility of

the materials. The compounds tend to precipitate in mobile phases with water ratio over 55%. Only the molecular sizes of three of the compounds synthesized were adequate for X-Ray diffraction. Their molecular models obtained were used in the interpretation of the effect of crystal properties upon thermal decomposition process. A thermal decomposition mechanism was proposed based on the electron impact mass spectroscopy data. It was deduced that the decomposition took place through 4,6-dinitrobenzofuroxane adduct. In addition, calculation of the theoretical standard formation enthalpies of the materials were carried out by the use of Gaussian 09 package software. However, the simulations were not successful due to the big size of the molecules. It was only possible to determine the theoretical enthalpy value for the smallest molecule. The calculated value was then used to determine the theoretical explosion enthalpy according to Hess' Law. This value was seen to be in good compliance with the experimental results.

December 2015, 141 pages

Key Words: Picryl chloride, energetic material, explosion enthalpy, thermal decomposition, DSC, theoretical standard formation enthalpy, HPLC.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren ve her konuda bana destek olan değerli hocam Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) çok teşekkür ederim.

X-Işını kırınımı analizi için Dr. Ingrid SVOBODA'ya (Darmstadt Teknik Üniversitesi), Kütle spektroskopisi analizleri için Araş. Gör. E. Kübra İNAL'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), elemental analizler için Araş. Gör. Gülbin KURTAY'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), hesaplamalı kimya çalışmalarındaki yardımları için Dr. Elif ÖZKARAMETE'ye çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman beni destekleyen sevgili annem Şerife KAYALI'ya, sonsuz sevgi ve desteği ile benim yanımda olan eşim Arda ATAKOL'a (TSE Yapı Malzemeleri Yangın ve Akustik Lab.) ve tüm aileme çok teşekkür ederim.

Melike ATAKOL

Ankara, Aralık 2015

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
SİMGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı	1
1.2 Çalışmanın Önemi.....	3
1.3 Çalışmanın Hipotezi.....	5
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1 Enerjik Maddeler Hakkında Kuramsal Bilgiler	6
2.1.1 Enerjik madde tanımı	6
2.1.2 Enerjik maddelerin tarihsel gelişimi	6
2.1.3 Enerjik maddelerin sınıflandırılması	15
2.1.3.1 Birincil patlayıcılar	16
2.1.3.2 İkincil (yüksek) patlayıcılar	16
2.1.3.3 Propellantlar	16
2.1.3.4 Piroteknikler	17
2.1.4 Enerjik maddelerin tasarlanması ve termokimyası.....	17
2.1.5 Termal analizin kullanıldığı alanları ve termal analiz teknikleri.....	21
2.1.6 Termogravimetir, (TG)	22

2.1.7 Diferansiyel termal analiz, (DTA)	23
2.1.8 Diferansiyel taramalı kalorimetri, (DSC)	24
2.2 Termal Analiz Yöntemleri Hakkında Kuramsal Temeller	25
2.3 Hesaplamalı Kimya Hakkında Kuramsal Temeller	29
2.4 Kaynak Araştırması.....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	38
3.1 Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	38
3.2 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	42
3.3 Deneysel Amaçlı Kullanılan Maddelerin Hazırlanması	42
3.3.1 2,4,6-trinitrofenil klorür (Pikril Klorür)'ün hazırlanması.....	49
3.3.2 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin'in hazırlanması	50
3.3.3 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)etilendiamin'in hazırlanması.....	51
3.3.4 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin'in hazırlanması.....	52
3.3.5 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamin'in hazırlanması	53
3.3.6 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,7-heptandiamin'in hazırlanması	54
3.3.7 1-(2,4,6-trinitrofenil)-2-(2,4-dinitrofenil)hidrazin'in hazırlanması.....	55
3.3.8 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-diaminobenzen'in hazırlanması	56
3.3.9 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzen'in hazırlanması	58
3.3.10 N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin'in hazırlanması.....	59
3.3.11 N(2,4,6-trinitrofenil)-2-nitroanilin'in hazırlanması.....	60
3.3.12 N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin'in hazırlanması.....	62
3.3.13 Tris-N,N',N''-2,4,6-trinitrofenil-(2,2',2''-aminoetil)amin'in hazırlanması..	63
3.3.14 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)2,2'-(aminoetil)amin'in hazırlanması.....	64
4. SONUÇLAR	66
4.1 X-Işını Kırınımı Çalışmaları Sonuçları.....	66
4.2 Termal Analiz Sonuçları.....	73

4.2.1 Termogravimetri çalışmalarının sonuçları.....	73
4.2.2 DSC çalışmalarının sonuçları	80
4.2.3 Termal analiz sonuçlarının değerlendirilmesi.....	87
4.3 HPLC Çalışmaları.....	92
4.3.1 Pikril klorürün HPLC çalışmaları	93
4.3.1.1 MeCN de çözülerek hazırlanan çözelti ile yapılan çalışmalar	93
4.3.1.2 MeOH de çözülerek hazırlanan çözelti ile yapılan çalışmalar	100
4.3.2 Enerjik maddelerle gerçekleştirilen kromatografik çalışmalar	104
4.3.2.1 Karışımların analizi	114
4.4 Kütle Spektrumları ve Fragmentlerin Açıklanması	117
4.5 NMR Spektrumlarının Yorumlanması	124
4.6 Teorik Çalışmaların Sonuçları	125
5. TARTIŞMA	128
KAYNAKLAR	135
ÖZGEÇMİŞ.....	140

SİMGELER DİZİNİ

Å	angstrom
σ	sigma bağı
Ω	Oksijen dengesi
δ	IR
ν	IR

Kısaltmalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
AP	Amonyumperklorat
BTTN	Bütan-1,2,4-trioltrinitrat
cc-pVDZ	Korelasyon-tutarlı polarize valens double zeta (corelation-consistent polarized valance double zeta)
CF	Civafulminat
d6-DMSO	Dimetilsülfoksit
DBX-1	bakır(I)5-nitroazolat
DTA	Diferansiyel termal analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
EGDN	Etilenglikoldinitrat
EGA	Envolved gaz analiz
FT-IR	Fourier Transform- Infrared spektroskopi
GAP	Glisidil azit polimeri
GC	Gaz kromatografisi
GCMS	Gaz kromatografisi- Kütle Spektroskopisi
HMX	Siklotetrametilentetranitroamin
HNS	Hekzanitrositilben
HNIW-CL-20	Hekzanitrohekzaazaizowurtziton

HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
KDNP	potasyum-7-hidroksi-6-dinitrobenzofuroksan
LC	Sıvı kromatografisi
MS	Kütle spektroskopisi
MTN	Metrioltrinitrat
NG	Nitrogliserin
NS	Nitroselülozu
NQ	Nitroguanidin
NENA	Alkilnitrateetilnitramin
NTO	5-nitro-1,2,4-triazol-3-on
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
ONC	oktanitroküban
PA	Pikrik asit
PETN	Pentaeritroltetranitrat
PBX	Polimer bağlı patlayıcılar
Poli-GLYN	Poli(glisidil)nitrat
Poli-NIMMO	Poli-3-nitratometil-3-metil-okzetan
Poli-AMMO	Poli(3-azidometil-3-metil-ekzetan)
Poli-BAMO	Poli(3,3-bis-azidometil-okzetan)
RDX	Siklotrimetilentritramin
SCF	Süperkritik-akışkanlı kromatografi
TNAB	2,4,6-trinitro-1,3,5-triaminobenzen
TNT	Trinitrotoluen
TATB	Triaminotrinitrobenzen
TNAZ	1,3,3-trinitroazetidin
TEX	4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurzion
TG	Termogravimetrik analiz
TMA	Termomekanik analiz

t _R	Alıkonma süresi
UV	Morötesi
XRD	X ışını kırınımı spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Nitrogliserinin molekül yapısı, (NG).....	7
Şekil 2.2 Nitroselülozun molekül yapısı, (NS)	8
Şekil 2.3 Pikrik asidin molekül yapısı, (PA).....	8
Şekil 2.4 Nitroguanidinin molekül yapısı, (NQ).....	9
Şekil 2.5 Trinitrotoluenin molekül yapısı, (TNT).....	9
Şekil 2.6 Pentaeritroltetranitratın molekül yapısı, (PETN).....	10
Şekil 2.7 Siklotrimetilentrinitraminin molekül yapısı, (RDX).....	10
Şekil 2.8 Siklotetrametilentetranitroaminin molekül yapısı, (HMX).....	11
Şekil 2.9 Hekzanitrositilben (HNS) ve triaminotrinitrobenzenin molekül yapısı, (TATB)	11
Şekil 2.10 Bazı enerjik polimerler (bağlayıcılar).....	12
Şekil 2.11 Bazı enerjik plastikleştiriciler	13
Şekil 2.12 Bazı yeni ikincil patlayıcıların molekül yapıları.....	14
Şekil 2.13 Bazı yeni birincil patlayıcıların molekül yapılar	14
Şekil 2.14 Enerjik malzemelerin sınıflandırılması.....	15
Şekil 2.15 TG cihazının şematik gösterimi	22
Şekil 2.16 DTA-TG cihazının şematik gösterimi	23
Şekil 2.17 DSC cihazının şematik gösterimi	24
Şekil 2.18 HPLC cihazının şematik gösterimi	27
Şekil 3.1 Kullanılan FT-IR cihazının fotoğrafı	38
Şeki 3.2 Kullanılan GCMS cihazının fotoğrafı.....	39
Şekil 3.3 Kullanılan DTA-TG cihazının fotoğrafı	40
Şekil 3.4 Kullanılan DSC cihazının fotoğrafı	40
Şekil 3.5 Kullanılan HPLC cihazının fotoğrafı.....	41

Şekil 3.6 Hidrazin ile pikril klorürün ve 1,2-diaminobenzen ile pikril klorürün tepkimesinden elde edilen maddelerin karakterize edilmesi sonucu bulunan formülleri	48
Şekil 3.7 Pikril klorür sentezine ait tepkime denklemi	49
Şekil 3.8 Pikril klorür ile hidrazinin tasarlanan tepkimesi	50
Şekil 3.9 Pikril klorür ile hidrazinin gerçekleşen tepkimesi	50
Şekil 3.10 Pikril klorür ile etilendiaminin tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi	51
Şekil 3.11 Pikril klorür ile 1,3-diaminopropan'ın tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi	52
Şekil 3.12 Pikril klorür ile 1,4-diaminobütan'ın tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi	53
Şekil 3.13 Pikril klorür ile 1,7-diaminoheptan'ın tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi	54
Şekil 3.14 Pikril klorür ile (2,4-dinitrofenil)hidrazinin tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi	55
Şekil 3.15 Pikril klorür ile benzen(1,4-diamin)in tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi	56
Şekil 3.16 Pikril klorür ile benzen(1,2-diamin)in tasarlanan tepkime denklemi	58
Şekil 3.17 Pikril klorür ile benzen(1,2-diamin)in gerçekleşen tepkime denklemi.....	58
Şekil 3.18 Pikril klorür ile 4-nitroanilin'in tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi	59
Şekil 3.19 Pikril klorür ile 2-nitro anilin'in tasarlanan tepkime denklemi.....	60
Şekil 3.20 Pikril klorür ile 3,5-dinitrosalisilaldehitin tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi	62
Şekil 3.21 Pikril klorür ile Tris-2,2',2''-aminoetilaminin tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi	63
Şekil 3.22 Pikril klorür ile Bis-2,2'-aminoetilaminin tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi	64
Şekil 4.1 N-2,4,6-trinitrofenil hidrazinin Ortep v32 versiyonu ile çizilen moleküler modeli	68
Şekil 4.2 N-2,4,6-trinitrofenil hidrazinin pluton programıyla çizilen birim hücre istiflenmesi ve hidrojen bağı oluşumları	69

Şekil 4.3 Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-1,3-propandiamin molekülünün Ortep v32 programı ile çizilmiş modeli.....	69
Şekil 4.4 Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-1,3-propandiamin molekülünün Pluton programı yardımıyla çizilmiş birim hücre içinde olası hidrojen bağları	70
Şekil 4.5 N-2,4,6-trinitrofenil-4-nitroanilin Ortep v32 ile çizilmiş moleküler modeli ...	70
Şekil 4.6 N-2,4,6-trinitrofenil-4-nitroanilin molekülünün pluton programı yardımıyla elde edilen birim hücre içindeki istiflenme ve olası hidrojen bağı oluşumları	71
Şekil 4.7 N-2,4,6-trinitrofenilhidrazine ait TG-DTA eğrisi.....	74
Şekil 4.8 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamine ait TG-DTA eğrisi	74
Şekil 4.9 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamine ait TG-DTA eğrisi.....	75
Şekil 4.10 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamine ait TG-DTA eğrisi	75
Şekil 4.11 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,7-heptandiamine ait TG-DTA eğrisi	76
Şekil 4.12 1-(2,4-dinitrofenil)-2-(2,4,6-trinitrofenil)hidrazine ait TG-DTA eğrisi	76
Şekil 4.13 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-diaminobenzene ait TG-DTA eğrisi.....	77
Şekil 4.14 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzene ait TG-DTA eğrisi.....	77
Şekil 4.15 N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroaniline ait TG-DTA eğrisi	78
Şekil 4.16 N(2,4,6-trinitrofenil)-2-nitroaniline ait TG-DTA eğrisi	78
Şekil 4.17 N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazine ait TG-DTA eğrisi	79
Şekil 4.18 Tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-aminoetilamime ait TG-DTA eğrisi	79
Şekil 4.19 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-aminoetilamine ait TG-DTA eğrisi.....	80
Şekil 4.20 N-2,4,6-trinitrofenilhidrazine ait DSC eğrisi	81
Şekil 4.21 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamine ait DSC eğrisi	81
Şekil 4.22 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamine ait DSC eğrisi	82
Şekil 4.23 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamine ait DSC eğrisi	82
Şekil 4.24 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,7-heptandiamine ait DSC eğrisi	83
Şekil 4.25 1-(2,4-dinitrofenil)-2-(2,4,6-trinitrofenil)hidrazine ait DSC eğrisi.....	83
Şekil 4.26 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-diaminobenzen ait DSC eğrisi.....	84

Şekil 4.27 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzen ait DSC eğrisi.....	84
Şekil 4.28 N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroaniline ait DSC eğrisi	85
Şekil 4.29 N(2,4,6-trinitrofenil)-2-nitroaniline ait DSC eğrisi	85
Şekil 4.30 N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazine ait DSC eğrisi	86
Şekil 4.31 Tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-aminoetilamine ait DSC eğrisi ...	86
Şekil 4.32 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-aminoetilamine ait DSC eğrisi.....	87
Şekil 4.33 Hazırlanan enerjik maddelerde karbon başına düşen azot sayısı ile patlama tepkimesindeki kütle kaybı arasındaki ilişki.....	89
Şekil 4.34 Hazırlanan enerjik maddelerde karbon başına düşen nitro grubu sayısı ile patlama tepkimesindeki kütle kaybı arasındaki ilişki.....	90
Şekil 4.35 C atomu başına düşen nitro grubu sayısı ile patlama tepkimesinde ölçülen ısı arasındaki ilişki	91
Şekil 4.36 %90MeCN-%10H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	93
Şekil 4.37 %80MeCN-%20H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	94
Şekil 4.38 %70MeCN-%30H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	94
Şekil 4.39 %60MeCN-%40H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	94
Şekil 4.40 Farklı hareketli fazlarda kolona verilen pikril klorürün kromatogramlarının tek kromatogramda karşılaştırılması	95
Şekil 4.41 %90MeCN-%10H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	95
Şekil 4.42 %80MeCN-%20H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	96
Şekil 4.43 %70MeCN-%30H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	96
Şekil 4.44 %60MeCN-%40H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	96
Şekil 4.45 Farklı hareketli fazlarda kolona verilen Pikril Klorürün kromatogramlarının tek kromatogramda karşılaştırılması	97

Şekil 4.46 %90MeCN-%10Tampon oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	98
Şekil 4.47 %80MeCN-%20Tampon oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	98
Şekil 4.48 %70MeCN-%30Tampon oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	99
Şekil 4.49 %60MeCN-%30Tampon oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	99
Şekil 4.50 %90MeCN-%10H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	101
Şekil 4.51 %80MeCN/%20H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	101
Şekil 4.52 %70MeCN/%30H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	102
Şekil 4.53 %60MeCN/%40H ₂ O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorürün kromatogramı	102
Şekil 4.54 Farklı hareketli fazlarda kolona verilen pikril klorürün kromatogramlarının tek kromatogramda karşılaştırılması	102
Şekil 4.55 N-2,4,6-trinitrofenil hidrazinin belirlenen şartlarda kromatogramı	104
Şekil 4.56 N-2,4,6-trinitrofenil hidrazin, pikril klorür ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması	104
Şekil 4.57 Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,2-etilendiamin'in belirlenen şartlarda kromatogramı	105
Şekil 4.58 Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,2-etilendiamin, pikril klorür ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması.....	105
Şekil 4.59 Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,3-propandiaminin belirlenen şartlarda kromatogramı	106
Şekil 4.60 Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,3-propandiamin, pikril klorür ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması.....	106
Şekil 4.61 Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,4-bütandiaminin belirlenen şartlarda kromatogramı	107
Şekil 4.62 Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,4-butandiamin pikril klorür ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması	107

Şekil 4.63 Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-1,7-heptanndiaminin belirlenen şartlarda kromatogramı	108
Şekil 4.64 Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-1,7-heptanndiamin pikril klorür ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması.....	108
Şekil 4.65 N-2,4,6-trinitrofenil-N'-2,4 -dinitrofenilhidrazinin belirlenen şartlarda kromatogramı	109
Şekil 4.66 N-2,4,6-trinitrofenil-N'-2,4 -dinitrofenilhidrazin pikril klorür ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması.....	109
Şekil 4.67 Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-1,4-fenilendiaminin belirlenen şartlarda kromatogramı	110
Şekil 4.68 Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-1,4-fenilendiamin, pikril klorür ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması.....	110
Şekil 4.69 N-2,4,6-trinitrofenil-4-nitroanilin belirlenen şartlarda kromatogramı	111
Şekil 4.70 N-2,4,6-trinitrofenil-4-nitroanilin pikril klorür ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması	111
Şekil 4.71 N-3,5-dinitrosalisiliden-2,4,6-trinitrofenilhidrazinin belirlenen şartlarda kromatogramı	111
Şekil 4.72 N-3,5-dinitrosalisiliden-2,4,6-trinitrofenilhidrazin pikril klorür ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması.....	112
Şekil 4.73 Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-2,2'-diamino-dietilaminin belirlenen şartlarda kromatogramı.....	112
Şekil 4.74 Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-2,2'-diamino-dietilamin pikril klorür ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması	113
Şekil 4.75 Tris-N,N',N''-2,4,6-trinitrofenil-2,2',2''-triaminotrietilaminin belirlenen şartlarda kromatogramı.....	113
Şekil 4.76 Tris-N,N',N''-2,4,6-trinitrofenil-2,2',2''-triaminotrietilamin pikril klorür ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması	114
Şekil 4.77 Karışım-1, pikril klorür, pikrik asit, N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin, Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamine ait kromatogramların aynı grafikte karşılaştırılması	115
Şekil 4.78 Karışım-2, pikril klorür, pikrik asit, N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin, Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamine ait kromatogramların aynı grafikte karşılaştırılması	116
Şekil 4.79. N-2,4,6-trinitrofenilhidrazinin 70eV'luk enerjideki elektronlarla meydana gelen fragmentleri	118

Şekil 4.80 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin 70eV enerjideki elektronlarla elde edilmiş kütle fragmentleri.....	119
Şekil 4.81 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamin'in 70eV enerjideki elektronlarla gözlenen fragmentleri.....	120
Şekil 4.82 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-aminoetilamin ve tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-aminoetilaminin 70eV enerjideki elektronlarla bulunan kütle fragmentleri.....	121
Şekil 4.83 N-2,4,6-trinitrofenil-4-nitroanilin'in 70eV enerjili elektronlarla bulunan kütle fragmentleri	123
Şekil 4.84 N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazinin 70eV enerjideki elektronlarla bulunan kütle fragmentleri.	124
Şekil 4.85 N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin için önerilen termal parçalanma tepkimesi...	126
Şekil 5.1 Pikril klorür ve amin denge tepkime denklemi.....	130
Şekil 5.2 Pikril-amin bileşiğinin froksana dönüşüm tepkime denklemi	132
Şekil 5.3 Pikril klorür ve su arasındaki dengeye ait tepkime denklemi.....	133
Şekil 5.4 Pikril-amin bileşiği ve su arasındaki dengeye ait tepkime denklemi.....	133

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı enerjik materyaller için oksijen dengesi	19
Çizelge 2.2 Kromatografik sistemlerin sınıflandırılması	26
Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler	42
Çizelge 3.2 Çalışmada hedeflenen maddelerin molekül yapıları	43
Çizelge 4.1 N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) ve N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin (10) maddelerinin veri toplama parametreleri ve kristal özellikleri	66
Çizelge 4.2 X-ışınları kırınımı ile hesaplanan önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları ...	67
Çizelge 4.3 N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) ve bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-diaminopropan (4)'da inter ve intramoleküler hidrojen bağları.....	72
Çizelge 4.4 Hazırlanan enerjik maddelerin termoanalitik veriler	88
Çizelge 4.5 Akış hızının pikril klorür (1)'ün ayrılması üzerine etkisinin araştırılması	97
Çizelge 4.6 0,75 mL/dk akış hızında pikril klorürün ayrılmasında mobil fazda su yerine tampon kullanılmasının araştırılması	99
Çizelge 4.7 0,75 mL/dk akış hızında ve MeCN-H ₂ O hareketli faz bileşimlerinde kolona verilen, pikril klorür (1)'ün ayrılmasında pikril klorür (1) çözeltisinin hazırlandığı çözücünün etkisinin araştırılması	102

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Amacı

Günümüzde bir enerji maddenin güvenli ve çevre ile dost olması beklenmektedir. Bir enerji maddeden beklenen; kararlı, aktifleşme enerjisi düşük, patlama tepkimesi esnasında kararlı gaz molekülleri vermesidir. Bu amaçla günümüze kadar üzerinde çalışılan enerji maddeler kara barutun 13. yüzyılda keşfi ile başlamıştır. 19. yüzyılda, nitrik asidin büyük ölçekli üretiminin yapılması ile modern şeklini almıştır. Kuvvetli elektron çekici gruplar içeren ve bu sayede halka üzerinde elektronların belli bir bölgede yoğunlaşması ile kolaylıkla hızlı bir şekilde kararlı küçük gaz moleküllerine parçalanan dengesiz enerji maddeler üzerinde çalışılmıştır. Bu dönemde çalışılan enerji maddeler, özellikle kuvvetli elektron çekici özelliğe sahip olması nedeni ile nitro grupları ile zenginleştirilmiş moleküllerdir. 20. yüzyıla gelindiğinde ise enerji maddelerden beklenen özellikler arasında azotça zengin olmasının yanında çevre ile dost olması (yeşil kimya) eklenmiştir. Bu dönemde çevre ile dost azotça zengin enerji moleküllerin tasarlanması ve sentezlerin yapılması; azotça zengin olan pirazol, tetrazol ve pentazol gibi halkaların veya çok sayıda azot içeren azido ve azo gibi grupların enerji maddelere bağlanması ile gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde patlayıcı maddelere bakış açısı biraz değişmiş, ilgili araştırmaların yönü de kaymıştır. Eskiden laboratuvarlarda 'dene ve keşfet' şeklinde yürütülen çalışmalar günümüzde kuramsal hesaplamalar tasarım ve üretim şekline dönüşmüştür. Patlayıcı maddelere artık patlayıcı maddeden ziyade yüksek enerjili madde adı verilmektedir. Çünkü bu maddeler oldukça çok amaca yönelik üretilmeye başlanmış ve farklı kullanım alanları bulmuşlardır. Ayrıca artan ihtiyaca paralel olarak depolama ve taşımada yüksek güvenli, yükselen hayat standartlarına ve çevresel kaygılara paralel olarak da çevre dostu enerji malzemeler keşfedilmesi önem kazanmıştır.

Bu noktada dikkat çekici bir husus da, enerji malzeme üretimindeki gelişmelere karşın enerji maddelerin analiz yöntemlerinin aynı hızda bir ilerleme kaydetmemiş olmasıdır. Bu eksikliğin en başta gelen sebebi enerji maddelerin taşıdığı riskten dolayı

araştırmacıların korku duymasıdır. Analitik kimya literatürlerinde patlayıcı analizleri üzerine yapılan çalışmalar sınıflarına oranla daha azdır. Özellikle aletli analiz yöntemleri ancak 1990'lı yılların başından itibaren literatürde yer almaya başlamıştır. Her patlayıcı madde grubu için farklı analiz yöntemleri önerilmektedir, kullanılan cihaz, aparat ve yaklaşımlar aynı olsa bile teknikler farklılık göstermektedir.

Bu doktora çalışmasının amacı dört aşamada özetlenebilir. Çalışmanın ilk aşamasında çevre ile dost, güvenli enerji maddeler tasarlanmıştır. Tasarlanan bu enerji maddelerin bir kısmını hazırlamak mümkün olmuş ancak bir kısmının sentezi özellikle azit ve nitro gruplarını yan yana taşıyan enerji maddelerin sentezi mümkün olmamıştır. Sentez aşamasında başlangıç maddesi olarak 2,4,6-trinitrofenil klorür (pikril klorür) kullanılmıştır. Pikril klorür oldukça kolay tepkimeye giren bir elektrofildir ve enerji malzeme üretiminde sıklıkla karşılaşılan bir malzemedir. Pikril klorür su içinde çözünmemesine rağmen heterojen fazda tepkime ile kısa zamanda pikrik aside dönüşür, benzer şekilde su-alkol veya diğer organik çözücülerle su karışımında kolaylıkla pikrik aside dönüşür, pikrik asit güçlü hidrojen bağı yapabilen bir madde olduğundan amfiprotik ortamlarda kararlı kalır. Bu dönüşümden dolayı özellikle kromatografik analizlerde bu maddeler ile ilgili standartlaşmış, validasyonu yapılmış yöntemler bulunmamaktadır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise amaç, sentezlenen söz konusu moleküllerin NMR, FTIR, elemental analiz yöntemleri ile karakterize edilmesidir. Ayrıca karakterizasyon aşamasında düzgün tek kristali elde edilen moleküller için XRD analizleri yapılmıştır.

Üçüncü aşamada amaç, söz konusu sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan enerji maddelerin patlama özelliklerinin termal analiz yöntemleri ile incelenmesidir. Yardımcı yöntem olarak teorik hesaplamalardan da yararlanılmıştır. Özellikle patlama tepkimelerinde meydana gelen ürünlerin ne olduğunu tahmin edebilmek için hesaplamalı kimya programlarına başvurulmuştur. Gaussian 09W paket programı ile yürütölen teorik hesaplamalarda amaç enerji maddenin standart oluşum entalpisinin hesaplanabilmesidir. Bu değer belirlenebilirse Hess yasası uyarınca patlama

tepkimesinin tepkime entalpisi hesaplanabilir. Burada tepkime ürünlerinin türüne göre tepkime entalpisinin değişeceği açıktır ama deneysel veri ile uyuşan ya da en yakın değeri veren tepkime denkleminin gerçekteşen mekanizma için en uygun tahmin olduğunu söylemek doğru olacaktır.

Çalışmanın son aşamasında ise pikril grubu içeren maddelerin kromatografik analizlerinin araştırılması ve yeni analiz yöntemlerinin önerilmesi planlanmıştır. Pikril grubu içeren maddeler amfiprotik çözücüler içinde pikrik aside dönüşme eğilimindedirler ve bu durum kromatografik analizlerini olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuzlukları inceleyerek uygun analiz yöntemlerinin önerilmesi literatürdeki konuyla ilgili açığı kapatmak amacıyla izlenecek yolun belirlenmesi için ilk adım olarak düşünölmüştür.

1.2 Çalışmanın Önemi

Enerjik maddelerle ilgili çalışmalar iki bakımdan önem taşırlar. Bunlardan birincisi, dünyadaki enerjik maddeler konusundaki çalışmalara paralel olacak şekilde yeni çevre dostu enerjik maddelerin tasarlanması ve üretimidir. Bu şekilde özellikle sivil ve bilimsel (uzay araştırmalarında kullanılmak üzere) amaçlı yüksek enerjili, güvenli ve çevreye zararlı emisyonlar vermeyen, yani çevre dostu olarak adlandırabileceğimiz maddeler üzerine araştırmalar yapılmasıdır.

TNT, TNG gibi klasikleşmiş enerjik maddeler günümüzde güvenli patlayıcı sınıfında olmamalarına rağmen askeri mühimmat üretiminde kullanılmaktadırlar. Askeri mühimmat üretiminde özellikle imla (mermilerin bu maddelerle doldurulması) aşamasında ciddi risklerle karşılaşılmaktadır.

Enerjik maddeler alanında en çok sorun yaşayan ölkelerden bir tanesi olduğumuz gerçegi çerçevesinde, Makine Kimya Endüstrisi adlı kuruma bağlı fabrikalarda çeşitli zamanlarda can ve mal kaybı ile sonuçlanan kazaların olduğu belirtilmelidir. Bu maddelere alternatif olabilecek daha az tehlike arzeden maddelerin üretimi üzerine

dünyada çok sayıda çalışma sürmektedir. Çalışmanın amacında da değinildiği üzere enerjik maddeler alanındaki çalışmalar azotça zengin maddelerin üretimi ve incelenmesi yönüne kaymıştır. Azotça zengin maddelerin patlama tepkimelerinde azot gazının açığa çıkması olasılığı, bu enerjik maddenin hem daha güvenli olmasını hem de patlama etkisinin yüksek olmasını sağlamakla birlikte daha çevre dostu olmasını da sağlamıştır. Azot elementinin araştırmalara konu olacak moleküllere bağlanması sadece nitro grubunun eklenmesi ile olmaz. Bunun yanı sıra azido veya amino gibi bir grubun moleküle bağlanması ile sağlanabilir. Buna ilaveten bağlanan her grup, bağlandığı molekülün yapısını farklı etkilemektedir. Bu durumu şu şekilde açıklamak mümkündür: Nitro grubu elektron çekici ve dengesizleştirici olduğu halde, azido ve amino grupları elektron salıcı gruplardır, yani bu gruplar birbirleri ile ters etkiye sahiptirler. Bunun yanı sıra amino grupları hidrojen bağı yapabildiklerinden dolayı moleküllerin yoğunluklarını, erime noktalarını ve kararlılıklarını yükseltirler. Bu doğrultuda 2,4,6-trinitro-1,3,5-triaminobenzen (TNAB) maddesi hazırlanmıştır ve yakın bir tarihte mühimmat üretiminde kullanılacağı düşünülmektedir. Söz konusu madde 345°C sıcaklığa kadar dayanıklı ve kolay bozulmayan bir maddedir. TNAB benzeri çok sayıda malzeme günümüzde araştırma safhasında bulunmakta ve çalışmalar bu yönde devam etmektedir.

Çalışmanın önemini içeren diğer bir noktası da, bu maddeler üzerine olan bilginin artmasının sosyal alana sağlayacağı yararadır. Günümüzde dünyanın başa çıkmakta zorlandığı sorunlardan bir tanesi de uluslararası terörizmdir. Enerjik maddelerin bu amaçlarda temini ve kullanılmasının sonuçları açıktır. Enerjik maddelerin terör amaçlı kullanılması hem insanları hem çevreyi tehdit eden bir durumdur. Bununla mücadele edebilmek için bu maddeleri daha iyi tanımak, bozulmaları, depolanmaları, başka maddelere dönüşümleri, ticari alanda kullanılabilirlikleri gibi konularda bilgi sahibi olmak gerekir. Bu noktada bilmemiz gereken, günlük yaşantımızda kullandığımız kimyasal maddelerin üretiminde kullanılan hammaddelerin bir kısmı potansiyel olarak enerjik madde üretiminde veya kimyasal savaş maddesi üretiminde kullanılabilir. İşte bu tehlike ile başa çıkabilmenin en önemli yollarından bir tanesi, bahsi geçen maddelerin kullanımları üzerine bilgi sahibi olmaktır. Maalesef bu konuda bilim insanlarında malzemelerin tehlikeli olmasından ötürü haklı bir çekince

içinde bulunmaktadır. Ancak önümüzdeki yüzyılın gerçeği bu maddeleri iyi tanımayı zorunlu kılmaktadır.

1.3 Çalışmanın Hipotezi

Bu çalışma 2009 yılında yayınlanan T. Bausinger ve J. Preuss tarafından yayınlanan makaleden yola çıkılarak planlanmıştır. Bu çalışmada pikril grubu içeren organik bileşiklerin H_2O , CH_3OH gibi amfiprotik çözücüler içinde hızlıca nükleofilik yer değiştirme yaptığı belirtilmiştir. Özellikle pikrik asit oluşumunun oldukça hızlı gerçekleştiği bildirilmiştir. Pikrik asit son derece polar olduğundan dolayı kuvvetli hidrojen bağı oluşumunun mümkün olduğunu ve bu yüzden birçok pikril bileşiğinin amfiprotik ortamlarda nükleofilik yer değiştirme ile pikrik aside dönüştüğünü bildirmişlerdir. Kromatografik analizlerde olumsuzluk yaratan bu durum pikril grubu içeren bir enerjik madde karışımı için amfiprotik çözücüler ile uygun analiz ortamının oluşmasını engeller. Her farklı pikril bileşiği belli bir oranda pikrik asit veya diğer bileşiklere dönüştüğünde analizde bilinmeyen sayısı artacağından dolayı kromatografik analiz için uygun olmaz.

Bu çalışmada önce pikril bileşikleri hazırlanmış ve karakterize edilmiş. Daha sonra bu bileşiklerin karışımları hazırlanarak kromatografik sistemlerde incelenmiştir. Birinci aşama için yaklaşık on tane pikril bileşiği, bir tane de enerjik Schiff bazı düşünülmüştür. Pikril bileşiklerinden iki tanesi literatürde bulunmakta olup diğer sekiz tanesi aynı düşünce ile hazırlanmıştır. Sentezlenen bu bileşikler çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiş daha sonra bu bileşiklerin analizi için kromatografik şartlar araştırılmıştır. Bileşikler belirli sıcaklıklarda parçalandıklarından çalışmada kullanılan kromatografik yöntem sıvı kromatografisidir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Enerjik Maddeler Hakkında Kuramsal Bilgiler

2.1.1 Enerjik madde tanımı

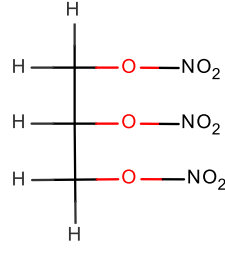
ASTM'nin (American Society for Testing and Materials: <http://www.astm.org/>) yaptığı uluslararası tanıma göre enerjik materyal, yakıtını ve oksitleyiciyi aynı anda içeren, enerji ve gaz vermek üzere hızlı bir iç dönüşüm tepkimesi ile kararlı katı ve gaz ürünlere dönüşebilen maddelerdir.

2.1.2 Enerjik maddelerin tarihsel gelişimi

Enerjik maddeler milattan önce yaklaşık 220 yıllarında Çin'de kara barutun keşfi ile başlamıştır. Kara barutun o zamanki ismi ile uçan ateşin Avrupa'da kendini göstermesi üzerine farklı görüşler bulunmaktadır. Bunlardan biri Avrupa'da kara barutun Çin'den tamamen bağımsız olarak keşfedildiği, bir diğer görüş ise Marco Polo'nun gezileri ve Haçlı seferleri sırasında Avrupa'nın kara barutu tanıdığıdır.

Enerjik maddelerin gelişimi için Çin'de atılan bu adımın ardından 13. ve 14.Yüzyıllara kadar geçen dönem içerisinde enerjik maddeler açısından durağan bir dönem yaşanmıştır. 14.Yüzyılda İngiliz Rahip Roger Bacon ve Alman Rahip Berthold Schwarz kara barutun özellikleri üzerine çalışmış ve kara barutun %75 potasyumnitrat-%15 kömür-%10 kükürt bileşiminde olduğunu kayıtlara geçirmiştir. Kara barut 13.Yüzyılın sonlarına kadar askeri alanda kullanılmamıştır.

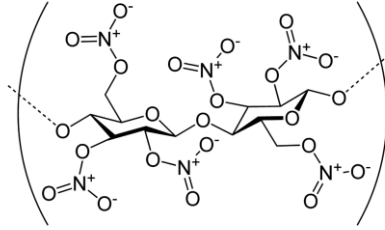
Kara barutun ardından enerjik maddeler alanında ikinci büyük gelişim 1863 yılında nitrogliserinin, (NG), (Şekil 2.1) İtalyan Kimyager Ascanio Sabrero tarafından Torino Üniversitesinde küçük ölçeklerde sentezlenmesi ile olmuştur.



Şekil 2.1 Nitrogliserinin molekül yapısı, (NG)

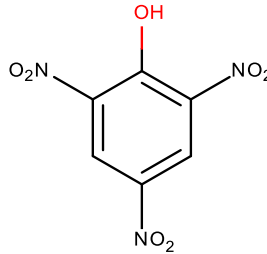
1863 yılında İmanuel Nobel ve oğlu, A. Sabrero'nun çalışmalarından yola çıkarak Stockholm yakınlarında küçük bir üretim hanede NG'nin büyük ölçekte üretip ticaretine başlamışlardır. NG üretimi oldukça yüksek saflıkta gliserinin, derişik nitrik asit ve sülfürik asit karışımına etkili bir soğutma-karıştırma sistemi ile dökülmesi şeklinde yürüyen bir proses ile yapılmıştır. Tepkimenin sonunda NG'nin yoğunluğunun farklılığından yararlanılarak ayrılmış ve alkali yıkama çözeltisi ile asitliğinden arındırılmıştır. NG'in yüksek etki hassasiyetinden dolayı kayıtlara geçen birçok patlama olmuştur. Bunların başında A. Nobel'in kardeşi Emil Nobel'in 1864 yılındaki patlamada hayatını kaybettiği kaza kayıtlara geçmiştir. 1866 yılında ise kayıtlara geçen ve fabrikanın tamamının yıkılması ile sonuçlanan ikinci büyük patlamanın ardından A. Nobel bu işin daha güvenilir yollarla yapılması için çalışmalara başlamıştır. NG'nin keşfi ile aynı dönemlerde selülozun nitrolanması üzerine çalışan Schönbein, Basel ve Böttger, Frankfurt am Main grupları nitroselülozu (NS) sentezlemeyi başarmışlardır (Şekil 2.2). A. Nobel NS ile NG'nin karıştırılması ile bir jel oluşumunu gözlemiştir. A. Nobel bu jeli Kselgur adı verilen absorban özelliğe sahip bir tür kil ile karıştırarak çamurumsu bir hal almasını sağlamış ve bugün de halen kullanmakta olan dinamit lokumu olarak adlandırılan şeklini vermiştir. NG ve NS karışımını, dinamit lokumu halinde taşımanın en büyük avantajı etki hassasiyetini azaltıp ticari taşımalar esnasında patlamaların önüne geçilmesidir. Ayrıca İngiliz Kimyager N. Howard tarafından 1799 yılında keşfedilen civafulminat (CF), 1867 yılında A. Nobel tarafından araştırılıp fünüye amaçlı olarak ilk kez bu sektörde kullanıma açmıştır. A. Nobel NG'i keşfetmiş ve bunu büyük bir endüstri dalı haline getirmiştir. Ancak çalışmalarını yaparken insanlığın yararına kullanılmasını amaçlasa da bu başarıyı elde ederken oldukça büyük kayıplar vermiştir. Bu endüstri dalından kazandığı tüm geliri insanlık barışı için kurulan Nobel

Vakfına bağışlamıştır. Bugün de halen Nobel Vakfı ödülleri insanlık barışının teşviki amacını devam ettirmektedir.



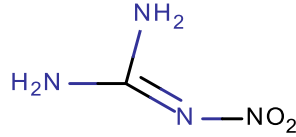
Şekil 2.2 Nitroselülozun molekül yapısı, (NS)

Pikrik asit (PA) 1742 yılında Johan Rudolf Glauber tarafından ilk kez literatüre kazandırılmış ancak 19. Yüzyıla (1885-1888) kadar enerjik maddeler sınıfında kullanımı olmamıştır (Şekil 2.3). 1771 yılında pikrik asidin sentezlenmesi Peter Woulfe tarafından doğal reçineler kullanılarak yapıldığı kayıtlara geçmiştir. Daha sonraları fenolün nitrolama tepkimesi ile sentezlenmiştir. Bunun için en uygun nitrolama tepkimesi, fenolün sülfürik asit içinde çözüldükten sonra derişik nitrik asit ile tepkimeye sokulması ile gerçekleştirilmiştir. PA, güvenli bir şekilde sentezlenebiliyor olmasına karşın yüksek etki hassasiyetine sahip birincil patlayıcı sınıfında yer alan metal tuzlarına dönüşebilme eğilimindedir. PA'in enerjik madde sınıfında yer almasının dışında boyar madde olarak tekstilde, antiseptan olarak da tıpta kullanım alanları mevcuttur.



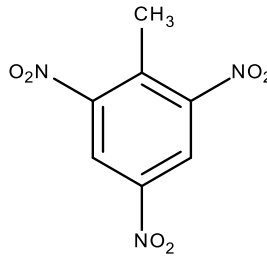
Şekil 2.3 Pikrik asidin molekül yapısı, (PA)

Nitroguanidin, (NQ) (Şekil 2.4), Jousselin tarafından 1877 yılında sentezlenmiş ancak özellikleri 1901 yılında Vieille tarafından araştırılmıştır. Nitroguanidin, birinci dünya savaşında Almanlar tarafından nitroselüloz ile bir karışım oluşturularak propellant amacı ile kullanılmıştır. Ancak bu karışımın NS'dan dolayı depolama esnasında bazı sıkıntıları ortaya çıkmıştır. 1937 yılında bir şirket tarafından bu problemi ortadan kaldırmak için "Gudol Pulver" adı ile nitroguanidin içeren bir karışım, propellant olarak kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Ayrıca NQ'nin ikinci dünya savaşında üç bazlı propellant olarak da kullanımına devam edilmiştir.



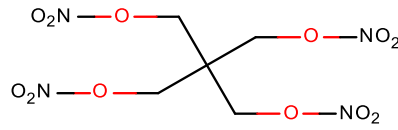
Şekil 2.4 Nitroguanidinin molekül yapısı, (NQ)

Trinitrotoluen, (TNT) (Şekil 2.5), 1863 yılında Julius Wilbrand tarafından sentezlenmiştir. TNT'nin sentezi üzerine ilk detaylı çalışmayı 1870 yılında Kuhlberh ve Beilstein tarafından yapılmış ve izomeri olan 2,4,5-trinitrotoluen'in yapısını aydınlatmışlardır. 1880 yılında ise saf TNT Hepp tarafından hazırlanmıştır. Bundan birkaç yıl sonra 1883 yılında Claus ve Becker tarafından ilk kez yapısı literatüre kazandırılmıştır. Patlayıcı özelliği yıllarca keşfedilmeyen TNT'nin patlayıcı olarak kullanımı ilk defa 1905 yılında olan Rus-Japon Savaşının ardından 1. Dünya Savaşında olmuştur.



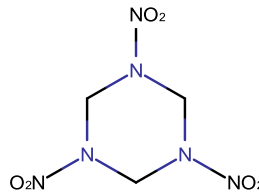
Şekil 2.5 Trinitrotoluenin molekül yapısı, (TNT)

Pentaeritroltetranitrat, (PETN) (Şekil 2.6), 1894 yılında pentaeritriolün nitrasyonu ile B.Tollens ve P.Wigand tarafından sentezlenmiştir. İkinci Dünya savaşında TNT'nin dışında yaygın olarak kullanılan patlayıcıların arasında yer almıştır. Ancak PETN'nin kimyasal olarak daha az kararlı ve etki hassasiyetinin daha fazla olması nedeni ile RDX'den daha az kullanılmıştır. Günümüzde ise PETN'nin enerjik madde kullanımının yanı sıra kalp damarlarını genişletmek amacı ile bazı ilaçlarda etken madde olarak kullanımı mevcuttur.



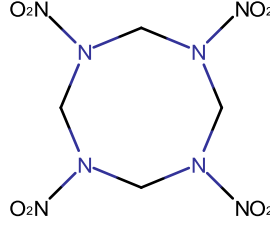
Şekil 2.6 Pentaeritroltetranitratın molekül yapısı, (PETN)

Siklotrimetilentritramin, (RDX) (Şekil 2.7), 1899 yılında G.F. Henning tarafından medikal amaçla sentezlenmiş ve Almanlar tarafından patenti alınmıştır. 1920 yılında Edmund von Herz tarafından yapılan araştırmalar sonucunda patlayıcı özelliği literatüre kazandırılmıştır.



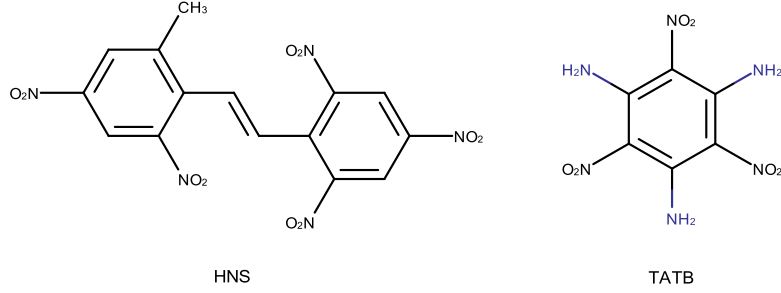
Şekil 2.7 Siklotrimetilentritraminin molekül yapısı, (RDX)

Siklotetrametilentetranitroamin, (HMX) (Şekil 2.8), ikinci dünya savaşı boyunca daha güçlü patlayıcı ve patlayıcı karışımları üzerine araştırmalar devam ederken oktajen adı verilen HMX, 1943 yılında RDX'in nitrolanması ile geliştirilmiştir.



Şekil 2.8 Siklotetrametilentetranitroaminin molekül yapısı, (HMX)

Hekzanitrositilben (HNS) 1966'dan beri ve triaminotrinitrobenzen (TATB) 1978'den beri ticari olarak üretilmektedir (Şekil 2.9).

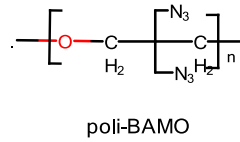
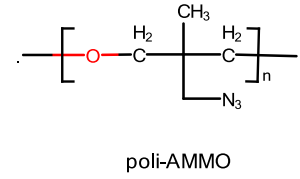
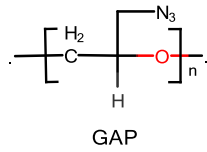
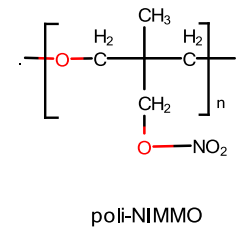
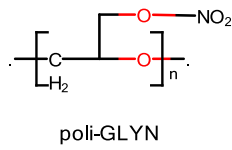


Şekil 2.9 Hekzanitrositilben (HNS) ve triaminotrinitrobenzenin molekül yapısı (TATB)

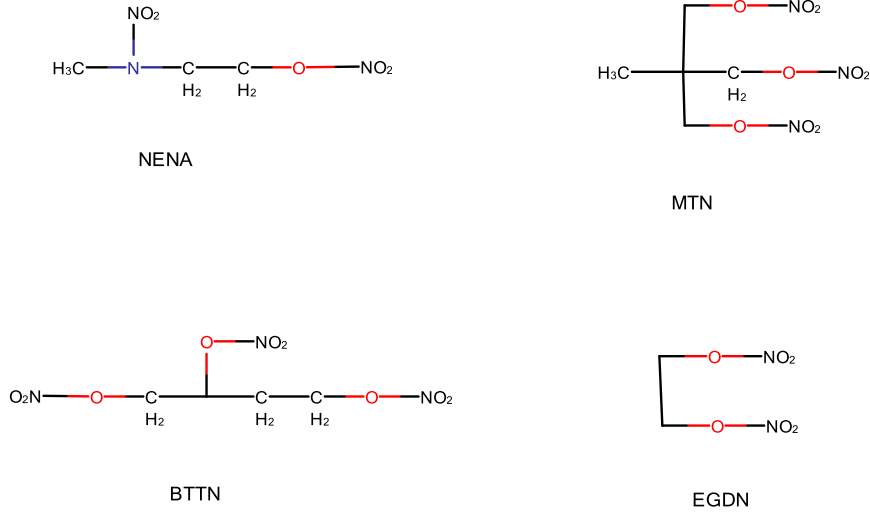
Yukarıda sözü geçen patlayıcılara ek olarak yeni nesil patlayıcı olarak da nitelendirilen bazı enerjik maddelerin tarihsel gelişimi hakkında kısaca bahsedilecektir. Bu yeni nesil patlayıcı maddeleri; *polimer bağlı patlayıcılar*, *yeni ikincil patlayıcılar*, *yeni birincil patlayıcılar* ve *katı roket motorları için yeni oksitleyiciler* olmak üzere dört ana başlık altında incelemek mümkündür”.

Polimer bağlı patlayıcılar (PBX), ilk defa Amerika'daki Los Alamos Scientific Laboratuvarında kristalin enerjik maddelerin etki hassasiyetini azaltmak için polimer benzeri bir kauçuk materyal içerisine gömülerek 1952 yılında geliştirilmiştir. Sentezlenen bu ilk polimer bağlı patlayıcı, polistren içerisine gömülmüş olan RDX kristallerinden oluşmaktadır. Enerjik maddeler konusundaki bu büyük gelişme ile beraber PBX konusunda Lawrence Livermore laboratuvarı, US Navy ve bunun gibi

birçok laboratuvarında araştırmalar devam etmektedir. PBX sınıfında önemli bir yere sahip olan 1966 yılında Stanislav Brebera tarafından sentezlenen ve değişik oranlarda RDX ve RDX/PETN içeren, Semtex olarak adlandırılan enerjik maddedir. Başlarda sentezlenen PBX'lerde enerjik olmayan polimer (bağlayıcı) (veya plastikleştirici matriks) olarak kullanılan maddeler PMX'lerin patlama performanslarını düşürmekteydi. Bu dezavantajı gidermek amacı ile PBX'ler için enerjik polimer (bağlayıcı) ve plastikleştirici matriksler geliştirilmiştir. Bunlardan bazılarının yapısı Şekil 2.10 ve 2.11'de verilmektedir.



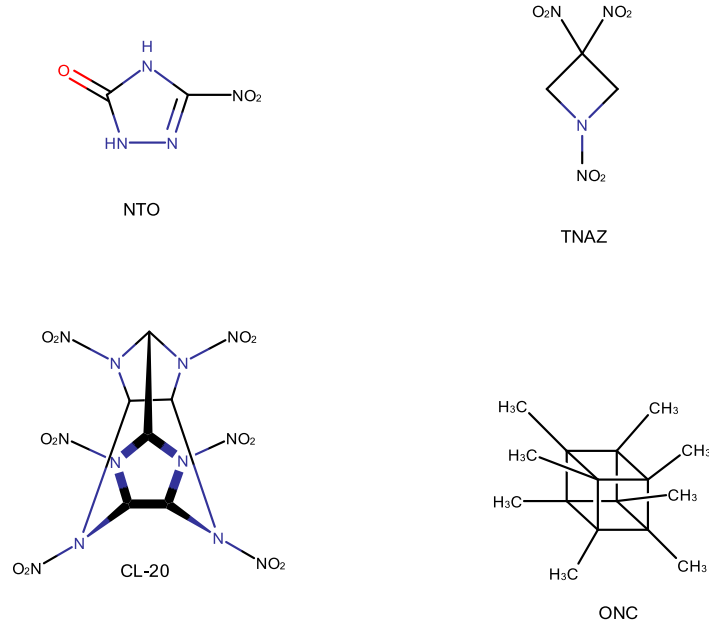
Şekil 2.10 Bazı enerjik polimerler (bağlayıcılar)



Şekil 2.11 Bazı enerjik plastikleştiriciler

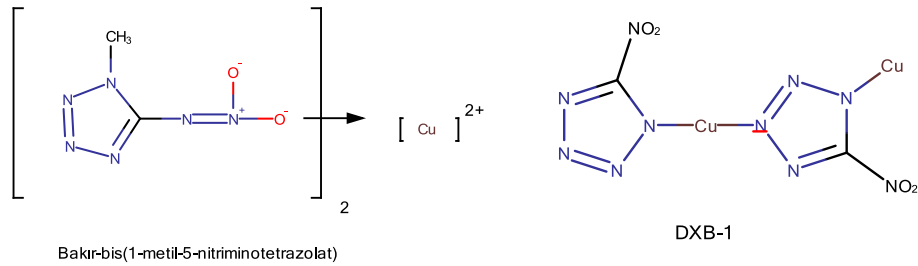
Yeni ikincil patlayıcılar, henüz araştırma-geliştirme ve test aşamasındadır. Bunlardan başlıcaları 5-nitro-1,2,4-triazol-3-on (NTO), 1,3,3-trinitroazetidin (TNAZ), heksanitrohekzaazawurtziton (HNIW-CL-20), oktanitroküban(ONC)'dir (Şekil 2.12). NTO, otomobillerde hava yastıklarında ve gaz jeneratörlerinde kullanım alanı bulmuştur. TNAZ, 1983 yılında C-nitro ve nitramin(N-NO₂) fonksiyonel grupları içeren dört üyeli gergin halkalı iskelet sistemine sahiptir. CL-20 ve ONC son zamanlarda göze çarpan belirgin bir kafes gerginliğine sahip olan patlayıcılardır. CL-20'nin üretimi kg mertebesindedir, ancak oldukça pahalı olması ve ONC'nin üretimi çok zor sentezlenmesinden ötürü sentezi mg mertebesindedir. Bu dezavantajdan ötürü bugün kullanılan yüksek patlayıcı olarak çoğunlukla RDX bazlı hazırlanmaktadır.

Yapısal olarak CL-20'ye oldukça benzeyen başka bir yüksek patlayıcı ise Ramakrishnan ve arkadaşları tarafından sentezlenen 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoksa-4,10-diazaizowurtziton(TEX)'dur.



Şekil 2.12 Bazı yeni ikincil patlayıcıların molekül yapıları

Yeni birincil patlayıcılar için gelişmeler Alfred Nobel zamanında başlamıştır. Alfred Nobel, füyelerde bulunan civa fulminatı, kurşun azit ve kurşun stiftat yerine birincil patlayıcı olarak kullanmıştır ancak bunların uzun vadeli kullanımı askeri eğitim alanlarında önemli ölçüde kurşun ve civa birikimine neden olmuştur. Bu nedenle, yeni nesil patlayıcıların genel prensiplerinin gereği olan çevreye zarar vermeyen (yeşil kimya) birincil patlayıcı arayışına sevk etmiştir. Bu amaçla yapılan araştırmalar sonucunda bakır-bis(1-metil-5-nitriminotetrazolat), DBX-1, KDNP bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 2.13).



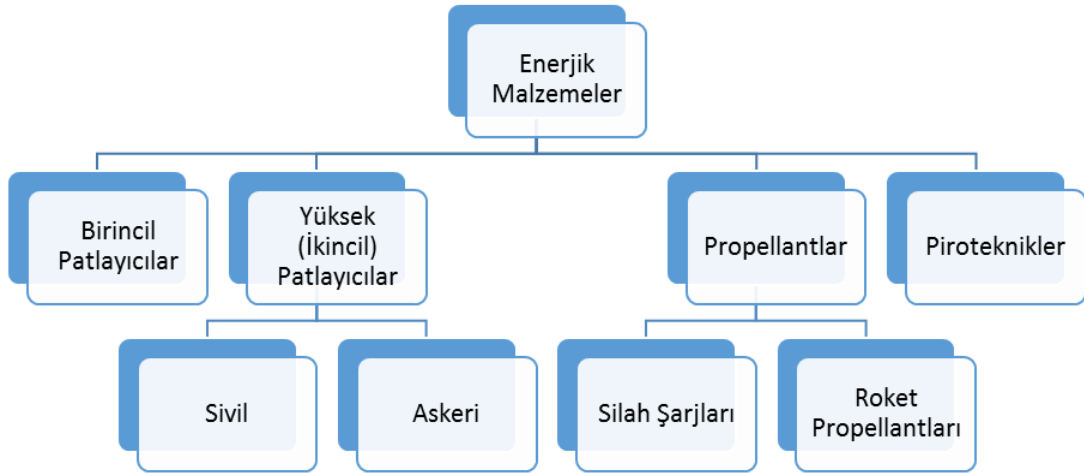
Şekil 2.13 Bazı yeni birincil patlayıcıların molekül yapıları

Katı roket motorları için kullanılan propellantlar, alüminyum (Al, yakıt) ve amonyum perklorat (AP, oksitleyici) karışımı formülasyonlardır.

Amonyum Perklorat (AP) mühimmatlarda katı roket ve füze propellantlarında oksitleyici olarak kullanım alanına sahiptir. Aynı zamanda otomotiv sektöründe hava yastığı şişiricisi olarak, havai fişeklerde ve zirai gübrelerde kullanılmaktadır. Bu kullanımlarının sonucu ve AP'nın yüksek çözünürlüğü, kimyasal kararlılığı ve doğada parçalanmasının zorluğu nedeni ile yüzey ve yeraltı sularında yüksek düzeyde kirliliğe neden olmuştur. Perkloratın sudaki yaşama olan etkileri hakkında fazla bilgi olmamasına rağmen omurgalı canlılarda büyüme ve gelişmeyi kontrol eden endokrin sistemini bozucu etkileri vardır.

2.1.3 Enerjik maddelerin sınıflandırılması

Kimyasal reaksiyonlarla depoladıkları enerjiyi açığa çıkarma özelliği gösteren yüksek enerjili malzemeleri şekil 2.14'te gösterildiği gibi sınıflandırmak mümkündür (Klapötke, 2011).



2.1.3.1 Birincil patlayıcılar

Birincil patlayıcılar yanma ya da bir sonraki aşama olan parlama aşamasından çok hızlı şekilde patlama aşamasına geçen yüksek enerjili malzemelerdir. Genellikle diğer sınıflara göre yüksek ısı ve darbe hassasiyeti gösterirler. Bu yönleriyle ikincil patlayıcıları ateşlemek için kullanıldıkları uygulamalar yaygındır. Genel bir kural olarak birincil patlayıcıların patlama basınçları, patlama hızları ve patlama ısıları ikincil patlayıcılardan daha düşük seviyededir. Kurşun azit birincil patlayıcıların en yaygın rastlanan örneğidir.

2.1.3.2 İkincil (yüksek) patlayıcılar

İkincil patlayıcıların en baskın özelliği birincil patlayıcılar gibi darbe veya ısı ile kolayca aktif hale gelmiyor oluşlarıdır. Düşük hassasiyetleri dolayısıyla görece güvenli malzemeler olmakla birlikte hız, basınç ve reaksiyon ısıları gibi tüm patlama performansları birincil patlayıcılara oranla bir hayli daha yüksektir. Uygulama açısından tünel açma, enkaz temizleme, bina yıkımı gibi sivil uygulamaları olan türevlerinin yanında askeri uygulamalar için üretilmiş genellikle yüksek patlama hızına sahip türevleri bulunmaktadır. Bu tez çalışmasına konu olan malzemeler olası birer sivil ikincil patlayıcı olarak tasarlanmış ve hazırlanmıştır.

2.1.3.3 Propellantlar

Propellantlar, bir merminin, bir aracın itki kazanması veya bir sıvının hareket ettirilmesi için gerekli enerji (veya basınçlı gaz) açığa çıkartmak için kullanılan kimyasal malzemelerdir. Propellantlar patlayıcı değildir. Kontrollü bir hızlı yanma davranışı gösterirler ancak reaksiyon patlama seviyesine yükselmez. En iyi bilinen propellant %75 KNO_3 , %10 kükürt ve %15 kömür tozu karışımı olan kara baruttur ve hala silah şarjı olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan roket propellantları da benzer özellik gösterir ancak silah propellantlarından farklı olarak daha yavaş yanarlar.

2.1.3.4 Piroteknikler

Yüksek enerjili malzemeleri girdikleri ekzotermik termal bozulma tepkimelerinin hızına göre sıralayacak olursak patlayıcılar en yüksek seviyede, propellantlar ise en düşük seviyede kalacaktır. Pirotekniklerin yeri bu ikisinin arasındadır. Genellikle hem yakıt hem de yakıcı türleri bir arada aynı molekülde bulunduran patlayıcıların tersine piroteknikler genellikle farklı bileşiklerin karışımlarıdır. Çok çeşitli uygulamalara yönelik piroteknik malzemeler mevcuttur. Fünne ve bomba fitili, havai fişek ve işaret fişegi, füze şaşırtıcı ısı yayan fişek, duman ve flaş bombaları, ısıl işaretleyici maddeler bu uygulamalardan bazılarıdır.

2.1.4 Enerjik maddelerin tasarlanması ve termokimyası

Yüksek enerjili (ikincil patlayıcılar) moleküllerin tasarımı için farklı yaklaşımlar vardır. Bunlar *karbon iskeletinin oksidasyonu, halka veya kafes gerilmesi, azotça zengin moleküller* şeklinde sıralanabilir.

Karbon iskeletinin oksitlenmesi grubuna örnek olarak oksitleyici ve yakıtını bir arada içeren TNT molekülü örnek olarak verilebilir. Oksitleyici olarak üç nitro grubu, yakıt olarak da C-H iskeleti görev alır.

Halka veya kafes gerilmesi grubuna CL-20 molekülü örnek olarak verilebilir. Patlama tepkimesi sonucunda CO, CO₂, H₂O ve N₂'nin oluştuğu gergin halkaya sahip olmayan bir enerjik maddenin bozulması tepkimesine göre, gergin bir halkaya sahip olan enerjik maddenin patlama enerjisi daha fazla olacaktır.

Karbon iskeletinin oksitlenmesi ve halka (veya kafes) gerilmesi grubuna dahil olan moleküller için oluşum entalpisi endotermik veya ekzotermik olabilir. Ancak azotça zengin moleküllerin oluşum entalpisi her zaman endotermiktir. Azotça zengin moleküllerin yüksek enerjili molekül sınıfına girme sebebi aşağıda açıklanmıştır.

C-C, N-N ve O-O tekli, çiftli ve üçlü bağlar için bağ enerjileri incelendiğinde tekli bağdan üçlü bağa doğru arttığı görülmüştür (Klapötke 2011). Ancak 2-elektron başına bağ enerjisi tekli bağdan üçlü bağa doğru artması yalnızca azot atomunda söz konusudur (Klapötke 2011). Tüm azotça zengin ve poliazot bileşiklerinin N_2 verirken gösterdikleri kuvvetli ekzotermik bozulmanın kaynağı $N\equiv N$ üçlü bağının sahip olduğu bağ enerjisidir. Öte yandan azot atomundan farklı olarak, karbon atomu için tekli bağ, çiftli ve üçlü bağlara nazaran daha yüksek enerjiye sahiptir. Yani termodinamik olarak $N\equiv N$ hiçbir zaman N_x 'e ($x=4, 6, 8$) oligomerize veya polimerize olmazken termodinamik olarak asetilen ekzotermik bir tepkime ile benzen oluşturmak üzere trimerize olur. $N\equiv N$ üçlü bağının karbon atomuna kıyasla sahip olduğu belirgin kararlılığın sebebi azot atomlarının daha küçük olması (daha iyi üst üste binme) (kovalent çap: $N=0,70\text{Å}$, $C=0,77\text{Å}$) ve ayrıca N ve asetilende farklı hibritleşmeler göstermesiyle açıklanabilir. N_2 'deki N-N σ bağı, asetilendeki C-C bağından belirgin şekilde daha yüksek p-karakteri göstermektedir.

İkili ve üçlü bağların ortalama 2-elektron bağ enerjileri arasındaki büyük fark azot atomu için değerlidir. Bu şu demektir ki, yüksek azot içeriğine sahip ($N>\%60$) ve N-N bağ sırası ikiden küçük veya ikiye eşit olan yeni enerjik materyallerin moleküler N_2 'ye bozulması sırasında büyük miktarda enerji açığa çıkaracaktır (Klapötke 2011).

Termokimya enerjik materyallerin patlama tepkimelerinin mekanizmalarının belirlenmesinde yardımcı olmasından dolayı oldukça önemlidir. Bir patlama tepkimesi sonucu enerjik materyal kendini oluşturan atomlardan kararlı CO, CO₂, H₂O, N₂ gibi küçük moleküllere hızlı bir içi dönüşüm tepkimesi ile dönüşür. Açığa çıkan patlama ürünleri molekülün içerdiği oksijen miktarına bağlı bir şekilde gerçekleşir. Bu amaçla patlama tepkimesinin mekanizmasının önerilmesinde oksijen dengesi adı verilen bir değere göre mekanizma önerileri sunan birkaç yöntem vardır (Akhavan 1998).

Oksijen dengesi $C_aH_bN_cO_d$ kapalı formülü ile verildiğinde,

$$\Omega = \frac{[d - (2a) - (\frac{b}{2})] \times 16}{\text{molekül kütlesi}} \times 100$$

Eşitliği ile hesaplanır. Bu formüle göre bazı enerjik moleküllerin oksijen dengeleri hesaplanarak çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı enerjik materyaller için oksijen dengesi (Akhavan 1998)

Enerjik Materyal	Kapalı formülü	Ω , oksijen dengesi
Amonyum nitrat	NH_4NO_3	+19,99
Nitrogliserin	$C_3H_5N_3O_9$	+3,50
EGDN	$C_2H_4N_2O_6$	0,00
PETN	$C_5H_8N_4O_{12}$	-10,13
RDX	$C_3H_6N_6O_6$	-21,60
HMX	$C_4H_8N_8O_8$	-21,62
NQ	$CH_4N_4O_2$	-30,70
PA	$C_6H_3N_3O_7$	-45,40
Tetril	$C_7H_5N_5O_8$	-47,39
TATB	$C_6H_6N_6O_6$	-55,80
HNS	$C_{14}H_6N_6O_{12}$	-67,60
TNT	$C_7H_5N_3O_6$	-74,00

İkinci dünya savaşı sırasında Kistiakowsky-Wilson tarafından enerjik maddelerin patlama mekanizmasının tahmini için ortaya konulan ve bugün de Kistiakowsky-Wilson adı ile anılan kurallardan faydalanılmaktadır. Kistiakowsky-Wilson kuralları oksijen dengesi değeri -%40’ın üzerinde olanlar için ayrı, -%40’ın altında olanlar için ayrı şekillerde uygulanmaktadır.

$\Omega < 40\%$ olan enerjik materyaller için mekanizma tahmini;

- Tüm C atomları CO'ya oksitlenir,
- O atomları kalmışsa H atomlarını H₂O'ya oksitler,
- O atomu kalmışsa CO'yu CO₂'ye oksitler
- Tüm N atomları N₂'ye dönüştürülür.

$\Omega > 40\%$ olan enerjik materyaller için mekanizma tahmini;

- Tüm H atomları H₂O'ya oksitlenir,
- O atomu kalmışsa C atomlarını CO'ya oksitler,
- Tüm N atomları N₂'ye dönüşür.

Genellikle oksijen dengesi değerinin çok düşük olduğu durumlarda moleküldeki oksijenin ne kadarının CO, CO₂, ve H₂O'ya çevrileceğinin tahmin edilmesi gerekir. Patlama esnasında sıcaklık değeri 3000 K değerine kadar ulaşabildiğinden oksijen dengesi değeri sıfır olsa bile sadece CO₂ değil aynı zamanda CO'da oluşur. Tepkime mekanizmasının nasıl belirleneceğini konusunda oksijen dengesi kurallarının yeterli olmadığı durumlar için bir başka yaklaşım olan Springall-Roberts kuralları geliştirilmiştir. Springall-Roberts kuralları aşağıdaki sıra ile uygulanır;

1. C atomları CO'ya çevrilir
2. O atomları kaldı ise hidrojeni H₂O'ya oksitler
3. O atomları kaldı ise mevcut CO'yu CO₂'ye oksitler
4. Tüm azotlar N₂'ye dönüştürülür
5. Oluşan CO'ların üçte biri C ve CO₂'e çevrilir
6. Oluşan CO'lerin altıda biri C ve suya çevrilir

Termal Analiz Yöntemleri Hakkında Kuramsal Temeller

2.1.5 Termal analizin kullanım alanları ve termal analiz teknikleri

Termal Analiz yöntemleri, maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya tepkime ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir (Skoog vd. 1998). Bu fiziksel özelliklerden bazıları kütle, sıcaklık değişimi, entalpi, boyut gibi özelliklerdir. Hangi fiziksel özelliğin ölçüldüğüne göre termal analiz teknikleri sınıflandırılır. Bunlardan bazıları şunlardır,

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

Termal analiz metotları özellikle polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin, komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve ayrıca kalite kontrollerinde kullanılır. Ancak bu bölümde bahsi geçen bu metotlardan daha çok maddenin kimyasal özelliklerini incelemeye kullanılan TG, DTA ve DSC metotları üzerinde durulacaktır.

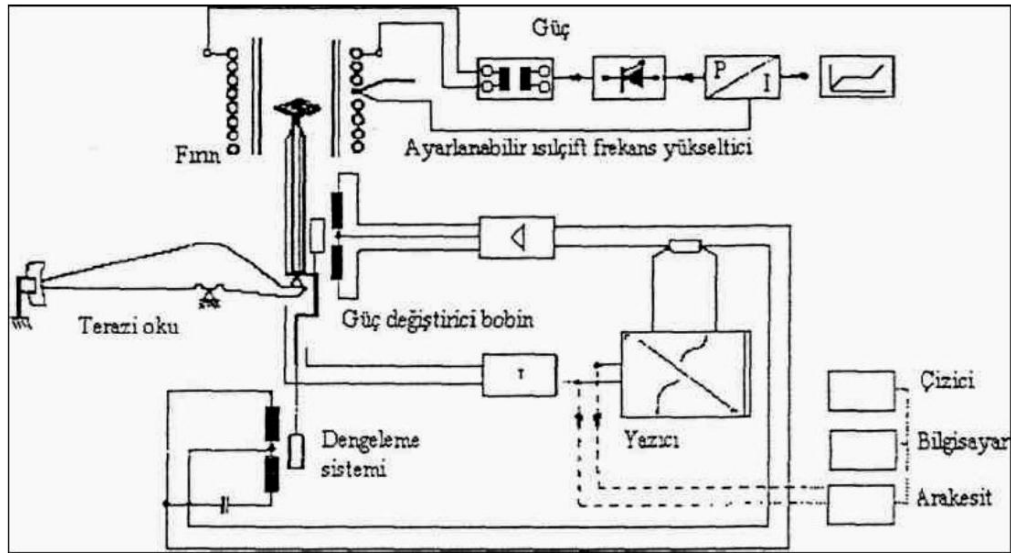
Bir maddeye uygulanan termal işlemlerle, ısıtma (veya soğutma) sırasında meydana gelen tepkimeler nedeni ile ortaya çıkan kütle ve enerji değişimlerinin bulunmasında kullanılan yöntemlere “termoanalitik yöntemler” denir. Bu tanıma göre termal bir yöntemin termoanalitik yöntem olarak kabul edilebilmesi için,

1. Analizi yapılacak olan maddenin fiziksel bir özelliği ölçülmelidir,
2. Ölçüm doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu olmalıdır,
3. Yapılan ölçüm mutlaka kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir.

2.1.6 Termogravimetri, (TG)

Termogravimetrik analiz metotlarında programlı olarak artırılan (veya azaltılan) programlı bir sıcaklık değişimi ile maddenin kütlesinde meydana gelen değişikliğin, sıcaklığın (veya zamanın) bir fonksiyonu olarak incelenmesi ile yapılır. Zamanın (veya sıcaklığın) fonksiyonu olarak kütlenin (veya kütlenin yüzdesinin) değişiminin verildiği grafiklere “termogram” adı verilir (Skoog vd. 1998, Gündüz 2007).

Termogravimetri cihazları ısı ve inert gaz (bazen de aktif gaz) atmosferi kontrollü bir fırın içinde kütlesi 1mg'dan 100g'a kadar kütleyi ölçebilen ısıl-teraziden oluşur. Buna rağmen en çok tercih edilen ısıl-teraziler 5-20mg'lık kütleleri ölçen terazilerdir. Bu terazilerin numune konan kısımları fırının içine yerleştirilir ancak terazinin diğer kısımları fırından izole edilir. Bu şekilde çalışma esnasında numune ısıtılırken (veya soğutulurken) sadece numune etkilenir. Isıtma veya soğutma esnasında numunedeki kütle değişimi terazi kollarında harekete neden olur ve bu hareket manyetik bir sistem ile kütle bilgisi haline dönüştürülür.

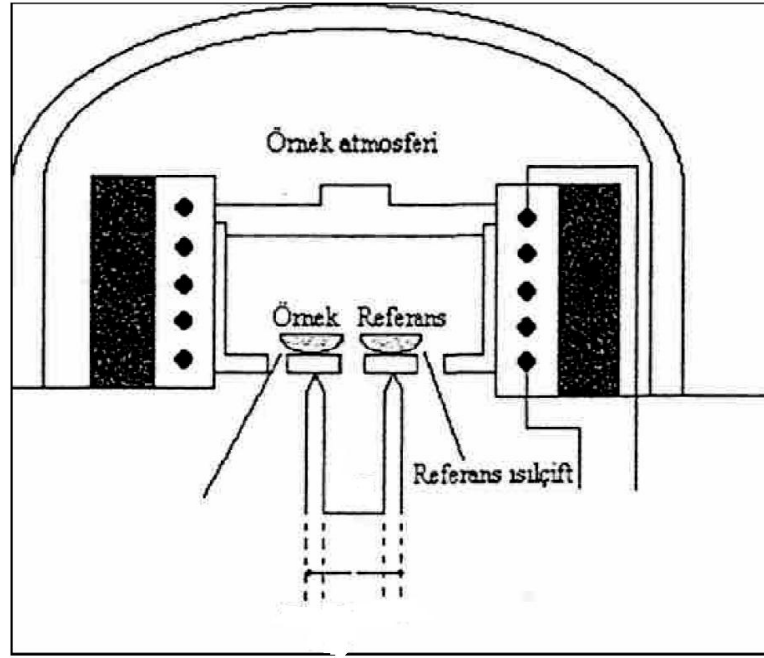


Şekil 2.15 TG cihazının şematik gösterimi (Kunduracı 2010)

Günümüzde tasarlanan termogravimetri cihazlarına birer ısıl-çift eklenerek geliştirilmiş ve TG-DTA cihazları oluşturulmuştur.

2.1.7 Diferansiyel termal analiz, (DTA)

Diferansiyel termal analiz metodunda, numune ve bir referans madde (Standart madde olarak çoğunlukla sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmeyen α -Al₂O₃, silisyum karbür kullanılır.) kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur ve ikisi arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Bu şekilde bir diferansiyel bir termogram eğrisi elde edilir. Sıcaklık programı genellikle numune ve standardın bir arada aynı şartlar altında (inert veya aktif gaz atmosferinde) ısıtılması şeklinde uygulanır. Bu sıcaklık programının uygulanması esnasında örnekte termal bir tepkime olursa, örneğin sıcaklığı standardın sıcaklığının altına iner veya üstüne çıkarsa, cihaz bu şekildeki değişimleri aşağı (endotermik) veya yukarı (ekzotermik) pikler şeklinde diferansiyel termograma dönüştürür (Gündüz 2007).



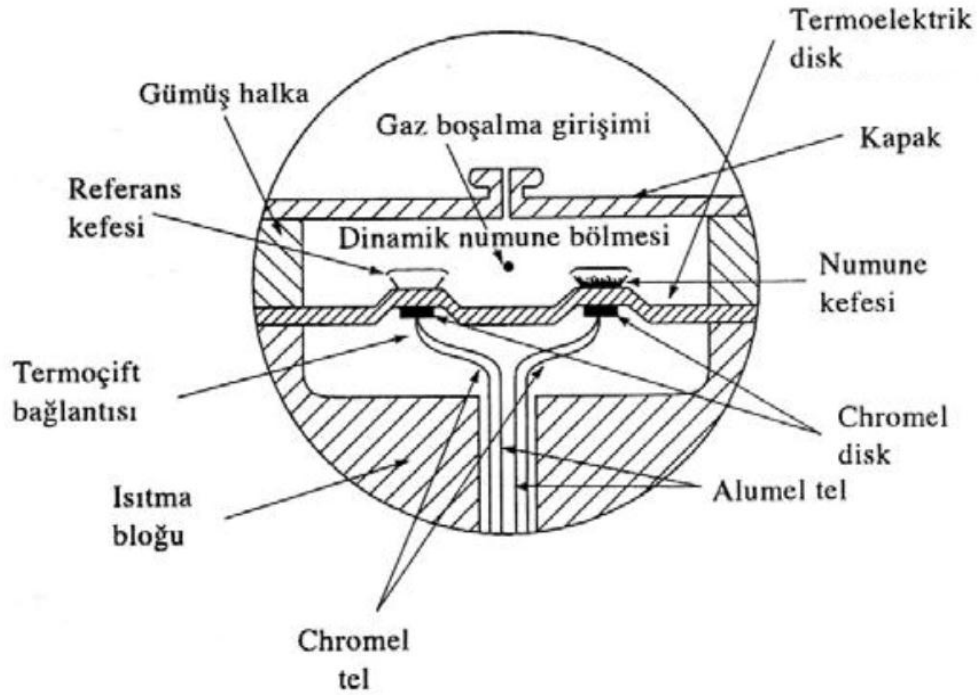
Şekil 2.16 DTA-TG cihazının şematik gösterimi (Kunduracı 2010)

Son yıllarda TG ve DTA cihazları bir arada üretilmektedir. Çünkü bu iki yöntemin bir birine üstün ve zayıf oldukları yönlerinin bulunmasının yanında bu iki yöntem bir birinin tamamlayıcısıdır. DTA'da TG'de gözlenemeyen kütle değişikliği olmayan değişiklikler (Erime noktası, kaynama noktası, kristal yapı değişimi gibi) ölçülebilir.

DTA'nın bu üstünlüğünün yanında TG'ye karşı zayıf olduğu nokta ise, DTA cihazlarının özünde bir karşılaştırma olması ve bu nedenle alınan ısı net olarak ölçülememesidir. Bu nedenle de DTA cihazları ile kantitatif analiz yapılamazken TG cihazları ile kantitatif analiz mümkündür.

2.1.8 Diferansiyel taramalı kalorimetri, (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri analiz metodu, DTA metodunda olduğu gibi numune ve referans madde (Standart madde olarak çoğunlukla sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmeyen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, silisyum karbür kullanılır.) kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur ve ikisi arasındaki (sıcaklık farkının aksine) enerji (ısı) farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. DSC termogramları ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. Grafikte görülen piklerin altında görülen alanlar tepkime esnasında numune tarafında alınan (veya verilen) ısıyla, piklerin yükseklikleri ise tepkimenin oluşma hızı ile orantılıdır. Sıcaklık programlaması her iki metotta da benzer şekilde yapılır.



Şekil 2.17 DSC cihazının şematik gösterimi (Kunduracı 2010)

Bu metotta kullanılacak olan numune miktarı 1-100mg arasında değişir. Numune, ısıtıcının ve sıcaklık ölçerin (Genellikle platin direnç termometresi kullanılır.) çok yakınında ancak bunlara temas etmemesi gerekir. Bu amaçla numune bir folyo veya metalik bir kap içine konur. Bununla birlikte numune ve referans herhangi bir ısı alışverişinin olmaması için birbirinden çok iyi izole edilmiş olması gerekir. Sıcaklık programı dakikada 0,5-80 °C aralığında olabilir. Cihazlar saniyede 1mW'dan daha küçük olan ısı değişimlerini kaydedebilecek kadar hassas olarak imal edilir.

2.2 Kromatografik Yöntemler Hakkında Kuramsal Temeller

Kromatografik yöntemler, kompleks karışımlarda bulunan birbirine yakın özellikteki maddeleri birbirinden ayırmak, ayrılan türlerin kalitatif ve kantitatif analizine olanak vermektedir.

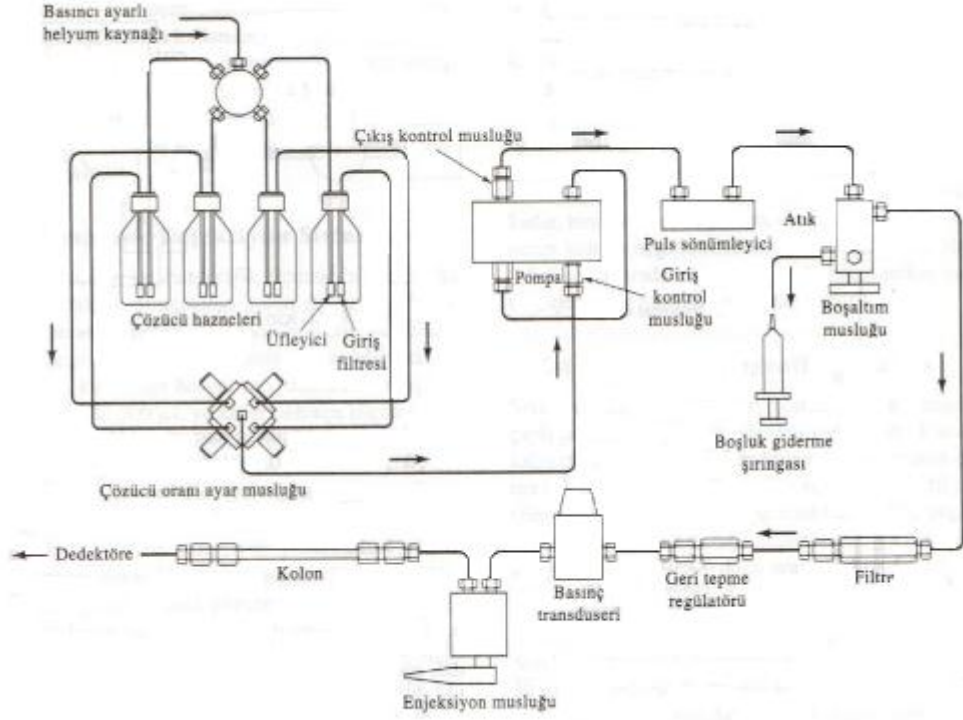
Bütün kromatografik yöntemlerde analiz edilecek numune bir hareketli faz ile bir kolonda veya bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş kendisi ile karışmayan bir durgun faz içinden geçirilmeye zorlanır. Ayırma işlemi, numune bileşenlerinin bu iki fazdaki dağılım oranlarının farklılığından yararlanılarak yapılır. Durgun faz tarafından daha kuvvetli bir şekilde tutulan numune bileşeni daha az tutulan numune bileşeninden daha yavaş hareket eder ve bu numune bileşenlerinin hareket hızlarındaki farklılaşmadan yararlanılarak kalitatif veya kantitatif analiz sağlanır.

Günümüzde bilinen kromatografi sistemleri için bir sınıflandırma, durgun-hareketli fazların tipleri ve fazlar arasında madde aktarımını sağlayan dengelere göre yapılabilir (Çizelge2.2).

Çizelge 2.2 Kromatografik sistemlerin sınıflandırılması (Skoog vd. 1998)

Genel sınıf	Özel sınıf	Durgun faz	Denge tipi
Sıvı kromatografi, (LC) (hareketli faz: sıvı)	Sıvı-sıvı veya dağılma	Katı üzerine adsorplanmış sıvı	Karışmayan sıvılar arasında dağılma
	Sıvı bağlı faz	Katı yüzeye bağlanmış organik türler	Sıvı bağlı yüzey arasında dağılma
	Sıvı-katı veya adsorpsiyon	Katı	Adsorpsiyon
	İyon değişimi	İyon değiştirici reçine	İyon değişimi
	Boyut eleme	Polimer bir katının gözeneklerindeki sıvı	Dağılma/eleme
Gaz kromatografi, (GC)	Gaz-sıvı	Katı yüzeyine adsorplanmış sıvı	Gaz ve sıvı arasında dağılma
	Gaz-bağlı faz	Katı yüzeyine bağlanmış organik türler	Sıvı ve bağlı faz arasında dağılma
	Gaz-katı	Katı	Adsorpsiyon
Süperkritik-akışkanlı kromatografi, (SCF) Hareketli faz: süper kritik sıvı)		Katı yüzeyine bağlanmış organik türler	Süper kritik akışkan ve bağlı yüzey arasında dağılma

Bu çalışmanın başlıca amaçlarından birisi enerjik madde karışımlarının kromatografik yöntemlerle ayrılmasıdır. Bu amaçla çalışmada bütün analitik ayırma teknikleri arasında en yaygın olarak kullanılan yüksek performanslı sıvı kromatografisinden (HPLC) yararlanılmıştır.



Şekil 2.18 HPLC cihazının şematik gösterimi(Skoog vd. 1998)

Genel olarak HPLC cihazları (Şekil 2.18);

- Hareketli faz hazneleri ve çözücü muamele sistemleri
- Pompa sistemleri
- Numune enjeksiyon sistemleri
- Sıvı kromatografi kolonları
- Detektörden oluşmaktadır.

Hareketli faz hazneleri 200 ile 1000mL'lik hacme sahip olan cam veya çelikten yapılmış şişelerdir. Hareketli faz içinde çözülmüş olan gazlar genellikle bant genişlemesine, dedektörün performansının azalmasına neden olduğu için bu haznelere çoğu zaman çözülmüş gazların giderilmesi için bir sistem bağlanmıştır. Gaz giderme sistemi, vakum pompası sistemi, damıtma sistemi ve çözücüü ısıtıp karıştıran bir parçadan oluşabileceği gibi şekil 2.18'deki gibi düşük çözünürlükteki inert bir gazın küçük kabarcıkları yardımıyla çözülmüş gazları sürükleyen basit bir üfleyici sistem de olabilir. Ayrıca hareketli faz hazneleri, çözücü içinde bulunabilecek toz ve partikül

halindeki maddelerin pompaya, enjeksiyon sistemine zarar vermemesi veya kolonda bir tıkanmaya sebep olmaması için bir de ön süzme düzeneği de içermektedir. Bahsi geçen gaz giderici sistemler ve süzme sistemleri HPLC cihazlarının temel parçaları olmamakla beraber bu işlem çözücünün kullanılmadan önce vakum altında milipor süzgeçten süzülmesi ile de sağlanabilir. Hareketli faz sabit bileşimdeki tek bir çözücü kullanılarak (izokritik) veya belli bir programa göre, bazen sürekli, bazen de bir seri basamaklar halinde farklı polaritedeki çözücülerin oranı değiştirilerek kullanılabilir. Günümüzde HPLC cihazları çözücülerin hacimsel oranları zamanla doğrusal veya üstel olarak değişebilecek şekilde, iki veya daha çözücüyü bir karıştırma odasında bir araya getiren sistemlerle donatılmıştır.

HPLC cihazlarında pistonlu, şırınga/sürgülü, pnömatik/sabit basınç pompaları olmak üzere üç tip pompa kullanılmaktadır. Piyasada kullanılan HPLC cihazlarının büyük bir kısmında kullanılan pompa sistemi pistonlu pompa sistemidir. Pistonlu pompalarda bir pistonun ileri geri hareketiyle çözücünün pompalanması ile olur. Sürgülü pompalarda bir kademeli motordan güç alan vidalı güdüm mekanizması ile kumanda edilen sızdırmaz bir sürgüsü olan, şırınga benzeri silindirik bir mekanizmadan ibarettir. Pnömatik pompalarda ise çözücü hareketi, sıkıştırılmış bir gaz ile basınçlandırılabilen bir kap içine yerleştirilmiş portatif bir sistemden ibarettir. Günümüzde pompa sistemlerinin çıkışına bilgisayar ile kontrol edilebilen akış kontrolünü sağlayan programlama parçaları eklenmiştir.

HPLC cihazlarında numune enjeksiyon sistemleri numunenin kolona sevkinin tekrarlanabilirliğine etki etmesinden dolayı önemlidir. Sıvı kromatografisinde en yaygın olarak kullanılan 5 µL - 500 µL arasında değişen hacimlerde enjeksiyon yapabilen numune musluklarıdır.

HPLC kolonları 4mm-10mm aralığında düzgün bir iç çapa sahip paslanmaz çelikten yapılan ve içi çeşitli kolon dolgu maddeleri ile doldurulan genellikle 10-30cm uzunluğundaki borulardır. Kolon dolgu maddelerinin tanecik büyüklüğü genellikle 5µm-10µm arasındadır. Numune enjeksiyon sistemi ile kolon arasında genellikle analitik kolonun ömrünü artırmak için kısa bir kolon yerleştirilir. Bu kısa kolon

çözeltideki partikül halindeki maddeleri tutmakla kalmaz ayrıca numune içinde bulunan ve durgun faza tersinmez bir şekilde bağlanan bileşenleri tutarak kolon ömrünü artırır. Kolon sıcaklığının kromatogramlar üzerinde etkisi oldukça önemlidir. Bu nedenle kolonların bulunduğu bölmeler sıcaklığı onda birkaç derece hata ile sabit tutabilen fırınlar içine yerleştirilir. Sıvı kromatografisinde kullanılan kolon dolgu maddeleri temelde filim dolgular ve gözenekli dolgular olmak üzere iki çeşittir. Filim dolgular, küresel, gözeneksiz, çapları 30µm-40µm olan cam veya polimer tanecikleridir. Bu küresel taneciklerin yüzeyine silis, alumina, polistiren-divinil benzen sentetik reçinesi veya bir iyon değiştirici reçineden oluşan ince gözenekli bir filim kaplanarak kullanılır. Gözenekli dolgu maddeleri çapı 3µm-10µm aralığında gözenekli partiküllerdir.

HPLC cihazlarında kullanılan dedektörler temelde “yığın özelliği” ve “analit özelliği” dedektörleri olmak üzere iki çeşitte üretilmektedir. Yığın özelliği dedektörleri, hareketli fazın kırılma indisi, dielektrik sabiti veya yoğunluğu gibi analit tarafında değiştirilen yığın özelliklerine cevap veren dedektörlerdir. Analit özelliği dedektörleri ise, analitin UV absorbansı, floresans şiddeti veya difüzyon akımı gibi hareketli fazın sahip olmadığı bazı özelliklere cevap veren dedektörlerdir. Sıvı kromatografi sistemlerinde kullanılan başlıca dedektörler; absorbans, floresans, elektrokimyasal, kırma indisi, iletkenlik, kütle spektrometre, FT-IR, ışık saçma örnek olarak verilebilir.

2.3 Hesaplamalı Kimya Hakkında Kuramsal Temeller

Hesaplamalı kimya, kimyasal oluşların bilgisayar simülasyonları yardımı ile açıklanmasına dayanan araştırma dalıdır. Bu amaçla bugüne kadar ortaya atılmış teorik fizik ve kimya modelleri ile hazırlanan algoritmalarından faydalanılır. Hesaplamalı kimya kullanılarak molekül içi ve moleküller arası etkileşim enerjileri, elektronik yük dağılımları, dipol ve çoklu kutup momentleri, titreşim frekansları, spektroskopik ve manyetik özellikler hesaplanabilmektedir.

Hesaplamalı kimya yöntemleri ve kombinasyonları farklı seviyelerde kesinlik ve doğruluk gösterir. Bu skala çok isabetli hesaplama ile kaba tahmin arasında değişiklik gösterir. Tabii yöntemin isabet oranı arttıkça o yöntem kullanılarak analiz edilebilecek

sistemlerin boyutu küçülmelidir. Çünkü nihayetinde hesaplamalı kimya bir bilgisayar simülasyonu işidir ve sistemler büyüdükçe simülasyonlarını hazırlamak için gereken işlem sayısı üstel olarak artar. Bu da bir noktadan sonra simülasyon algoritmasını işleten bilgisayar programının analiz edemeyeceği büyüklükte bir işlem yükü ile karşılaşmasına sebep olabilir.

Hesaplamalı kimya dalı içinde iki temel yaklaşımdan bahsetmek mümkündür, moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi. Bunlar aynı değişkenleri hesaplamak için kullanılan farklı yaklaşımlardır. Moleküler mekanik yaklaşım dahilindeki yöntemler klasik fizik prensiplerini kullanır ve elektronları hesaba katmaz. Bu bir eksik olarak görülebilmekle birlikte işlem sayısını çok azalttığı için analiz edilebilecek sistemler oldukça büyüktür.

Diğer tarafta, elektronik yapı teorisi yaklaşımı yöntemleri kuantum fiziği prensiplerini kullanır. Bu sayede elektronların dalga hareketlerinin hesaplanan değişkenlere etkisi ortaya çıkarılır. Bu amaçla da sistemdeki parçacıklar için Schrödinger eşitliklerinin çözümü olarak elde edilen köklerden faydalanılır. Bu denklemleri çok küçük sistemler dışında pratik olarak çözmek mümkün olmaz. Bu sebeple elektronik yapı teorisi yaklaşımı ile analiz edilebilecek sistemler çok küçüktür. Bu tez çalışmasında ilgilenilen sistemler az sayıda atom içerdiğinden bu yaklaşımla analiz edilmeleri doğru ve isabetli sonuçlar verecektir. Bu yaklaşım dahilinde en çok kullanılan yöntemler üç ana sınıfta incelenebilir, yarı-empirik, ab-initio ve yoğunluk fonksiyonel teori yöntemleri.

Yarı-empirik yöntemler işlem sayısını minimumda tutmak için bir takım deneysel sonuçlardan elde edilen ve kütüphaneler halinde hafızada tutulan değişkenleri hesaplamaya dahil eder. Bu değişkenleri işin içine katmaktaki temel amaç çözülecek Schrödinger eşitliklerini basitleştirmektir. Yani yarı-empirik yöntemlerle yapılan hesaplamalarda parçacıkların gerçek Schrödinger denklemleri çözülmez, basitleştirilmiş yaklaşık denklemleri çözülür.

Öte yanda, ab-initio yöntemler yalnızca kuantum fizik hesaplamalardan faydalanarak, diğer bir deyişle gerçek Schrödinger eşitliklerinin çözümlerinden faydalanarak hesaplama yaparlar, bu sebeple işlem sayısı yüksektir. Ab-initio yöntemlerin avantajı

farklı sistemler için yüksek tutarlılıkta sonuç vermeleridir. Ancak bu deneysel sonuçlara daha iyi uyum sağladıkları şeklinde yorumlanmamalıdır.

Üçüncü yöntem grubu olan yoğunluk fonksiyonel teori yöntemleri, elektronların bireysel olarak değil, popülasyon olarak oluşturdukları yoğunluk bulutlarının dinamik ve statik etkileşimleri üzerinden hesaplama yapar. Yapılan hesaplamalar ab-initio yöntemlerde olduğu gibi tamamen kuantum fizik prensiplerine dayanır ve deneysel bulgularla yaklaştırma içermezler. Parçacıklar değil yoğunlukların oluşturduğu etkiler üzerinden ortalama hesap yapıldığı için de bazı sistemler için, doğruluğu daha yüksek, işlem sayısı daha az hesaplamalar sağlayabilmektedirler.

Bunlara ek olarak, özellikle doğrudan hesaplanması mümkün olmayan dolaylı termokimyasal özelliklerin doğruluğu yüksek bir şekilde hesaplanmasını hedefleyen birleşik hesaplama yöntemlerinden bahsetmek gerekir. Bu yöntemler çok sayıda farklı yöntemle yapılan hesaplamaların sonuçlarını harmanlayarak deneysel bulgulara yaklaştırmayı hedefler. Bu tez çalışmasında da ısı enerjisi hesaplamalarında çok isabetli bir yöntem olan CBS4-M yönteminden faydalanılmıştır.

2.4 Kaynak Araştırması

Bu bölüm çalışmanın planlanmasına sebep olan literatürdeki çalışmalar, enerjik madde sentezi ile ilgili makaleler, enerjik malzemeleri içeren teorik çalışmalar olmak üzere üç kısımda verilmiştir.

Bu çalışmanın planlanmasına sebep olan literatürdeki çalışmalar:

Bausinger vd. 2009 tarihli çalışmalarında bir grup enerjik malzemenin, sıvı kromatografi sistemlerinde kararlılığını incelemiştir. Bu malzemelerin asetonitril içinde hazırlanıp su-aseton karışımı ile seyreltilmiş çözeltileri 48 saat içinde silika kolonlardan asetonitril-su ve metanol-su hareketli fazlar kullanılarak geçirilmiştir. Diğer malzemelerin en az bir sistemde kararlı olduğu görülmekle birlikte pikril klorürden hazırlanan ürünlerin zamanla pikrik asite dönüştüğü gözlenmiştir.

Pikril klorürden yola çıkarak yapılan sentez çalışmasıyla ilişkili bir çalışma Titskii vd (2000) tarafından rapor edilmiştir. Çalışmada, pikril klorür ile N,N-dimetilaminohidrazonun asetonitril içinde reaksiyonlarının kinetiğini incelemiştir. Reaksiyonun başka nükleofillerce katalizlenmediği belirtilmiştir. Bu reaksiyon pikril klorürün nükleofil davranışına iyi bir örnektir.

Benzer bir örnek Sugiyama vd. (1999) tarafından yapılan çalışmada görülmektedir. Burada çeşitli pikril-halojen bileşiklerinin 2,4-(MeO)₂C₆H₃NH₂ ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarının kinetikleri incelenmiştir. Halojen grubundaki değişikliğin kinetik üzerinde bir ters element etkisi yarattığı sonucuna varılmıştır.

Matsui vd. (2008) bu tez çalışmasında rastlanan pikril klorürün bozunması olayına ters yönden bir bakış olma potansiyeli taşıyan bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada katyonik miselli bir çözelti içinde pikril klorür ile hidroksit iyonu arasında Meisenheimer σ -kompleks oluşum reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir.

Rice (2003) "Energetic Materials" isimli kitapta yer alan Enerjik Malzemelerde Araştırmaya Genel Bakış isimli makalesinde, bu malzeme sınıfı içinde azotça zengin maddelerin sentezlenmesine doğru bir eğilim olduğuna değinmiştir.

Enerjik malzemeler üzerine kıdemli araştırmacı J. P. Agrawal 2012 tarihli güncel derlemesinde güvenli enerjik malzemelerin dünyada kazandıkları öneme değinmekte ve güvenli enerjik madde üretiminde azotça zengin malzemelerin ön plana çıkması üzerine durmaktadır.

Kubota (2007), Agrawal ve Jodgson (2007), Agrawal (2010) konuyla ilgili oldukça kapsamlı yazılmış kitaplarında, yüksek enerjili malzeme üretiminde yeni eğilimin termal olarak kararlı, dolayısıyla mühimmat fabrikaları için güvenli olan maddelerin ortaya çıkarılması yönünde olduğunu, son dönem çalışmaların da bu yöne kaydığını belirtmişlerdir. Bahsi geçen kaynaklarda sentez ve analiz gibi konulardan daha çok

enerjik malzemelerin mühimmat ve sevk maddesi olarak kullanıldıkları durumlarda güvenlik unsurları üzerinde durulmuştur.

Klapötke (2012), “The Chemistry of Energetic Materials” isimli kitapta son yıllarda yüksek enerjili madde araştırmalarında daha çevre dostu olan, temiz patlama ürünleri ortaya çıkaran dolayısıyla da atmosferi daha az etkileyen malzemelerin önem kazandığını belirtmiş, bunun çevre zararları göz önüne alındığında bir zorunluluk olduğunun özellikle üzerinde durmuştur.

Talawar vd. (2009) savunma ve uzay sanayi uygulamalarında çevreye duyarlı enerjik malzemelerle ilgili konunun tamamen içinde olmayanların da anlayabileceği şekilde bir literatür derlemesi sunmuşlardır. Genel olarak azotça zengin halkalı malzemelerin geleneksel yüksek enerjili malzemelerin yerini aldığına değinilmiştir.

Badguar vd. (2008) derleme makalelerinde 2000 yılı sonrası hazırlanan modern enerjik malzeme sınıflarından aminopiridin-N-oksitler, enerjik azitler, azot zengini enerjik malzemeler, imidazoller, hassas olmayan enerjik malzemeler, yükseltgenler, nitraminler, nitrat esterleri ve ısı olarak kararlı patlayıcılar üzerine farklı örnek çalışmalar üzerinden genel bir bakış sunmaktadır.

Fried vd. (2001) 1990’lı yılların sonuna doğru yüksek enerjili malzeme araştırmalarının yeni yönelimlerini anlatırken azotça zengin malzemelerin makalenin yazıldığı tarihten sonraki yıllarda daha da büyük önem kazanacağını ön görmüştür.

Enerjik madde sentezi ile ilgili makaleler:

Bailey ve Case (1958) tarafından sunulan çalışma 2,4,6-trinitrofenil bileşikleri, pikril azit bileşikleri ve bu bileşiklerden yola çıkarak 4,6 dinitrofuroksan oluşumunu açıklamaktadır. Bu çalışma günümüzde yüksek enerjili malzemeler olarak tanıdığımız azotça zengin bileşiklerden furoksan bileşikleri oluşumuna dair literatürdeki en eski çalışmadır.

Kehler vd. (1996) pikril hidrazin molekülünün ısıl bozunmasına ilişkin bir tepkime mekanizması önermektedir. Bu reaksiyonda benzo-1,2,3-triazol oluşumuna dair deneysel kanıtlar sunmaktadır.

Özkaramete vd. (2013) pikril azitin kristal yapısının X-ışınları ile belirlendiği ve bu yapının ısıl bozunması ile ilgili bu tezde yapılan çalışmalara benzer deneysel ve teorik bulguların karşılaştırmasını sunmuştur.

Benzer bir çalışma da Cardillo vd. (2010) tarafından yapılmıştır. Burada bir grup substitue fenil azit bileşiğinin ısıl bozunmaları konu edilmiştir. Organik madde sentezine yönelik deneysel ağırlıklı bir çalışmadır.

Sarlauskas vd. (2012) benzofuroksan sentezi ve enerjik malzeme olarak kullanılması ile ilgili bir grup çalışmadan birini sunmaktadır. Bu çalışmada orto pozisyonunda nitro grubu bulunan fenil azit bileşiklerinin furoksan bileşiklerine dönüştüğü rapor edilmektedir.

Pagoria vd. (2002) sundukları geniş derleme içinde TNTB ve benzeri yüksek sıcaklığa dayanıklı enerjik malzeme hazırlanması üzerine yapılan çalışmaları toparlamıştır.

Mehilal vd. (2002) 4,6-dinitrobenzofuroksan tuzlarının hazırlanması ve termal özelliklerinin açıklanması üzerine bir çalışma yapmıştır. Bu tuzların patlayıcı özellik gösterdiği belirtilmiştir. Furoksan tuzlarının enerjik özellikleri ile ilgili karşılaşılan ilk çalışmalardan biridir.

Sikder vd. (2001) 2000'li yıllardan sonra sık rastlanan Hindistan kaynaklı enerjik malzeme çalışmaları arasından sentez ve karakterizasyon üzerine yoğunlaşan, 3-amino-5-nitro,1,2,4-triazol ve türevlerinin hazırlanması ve termal özelliklerinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalara bir örnek sunmaktadır.

Wang vd. (2015) kısa bildiri olarak sundukları çalışmalarında son yıllarda yüksek enerjili malzeme üretiminde ön planda yer alan furoksan bileşikleri üzerine sentez

yöntemleri rapor etmektedir. Ayrıca üretilen malzemelerle ilgili patlama hızı ve basıncı gibi pratik anlamı büyük parametreler de sunulmuştur.

Li vd. (2014) oksijen köprüsü furazan tuzlarının hazırlanması, karakterizasyonu, kristal yapılarının kanıtlanması ve ısı özelliklerini içeren çalışmalarını rapor etmiştir. Çalışmada üzerinde durulduğu üzere furazanlar da furoksanlar gibi son yıllarda enerjik madde araştırmalarında ön planda yer alan bir madde grubudur.

Klapötke vd. (2015) 2-Nitrimino-5,6-dinitrobenzimidazol bileşiğinin yüksek enerjili türevlerinin üretilmesi kristal yapısının düşük sıcaklık XRD ile belirlenmesi dahil karakterizasyonu ve ısı özellikleri üzerine bir çalışma sunmaktadır. Bu çalışma, Thomas M. Klapötke'nin yönettiği çalışma grubundan çıkan çok sayıda çalışmaya güzel bir örnektir.

Yine Klapötke'nin yer aldığı farklı bir çalışmada Fischer vd. (2012) dihidroksilamonyum 5,5'-bistetrazol-1,1'-diolat bileşiğinin sentezlenmesi ve karakterizasyonunu sunmaktadır. Çalışmada malzemenin ısı ve patlayıcı özellikleri üzerinde de durulmuş ve sık kullanılan patlayıcı maddelerin tümü karşısında daha iyi performans gösterdiği not edilmiştir.

Badgular vd. (2009) sundukları çalışmada bu tezde de ilgilenilen 1,2-bis(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin bileşiği için kullanılan kolay bir sentez yöntemi göstermektedir. Ancak bu makalede oda sıcaklığında kısa sürede MeOH içinde bis-N,N'-dipikrilhidrazin oluştuğu ve sürekli karıştırmanın yeterli olacağı bildirilmiştir. Diğer taraftan bu tez çalışması sırasında bu koşullarda reaksiyonun büyük oranda N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin basamağında kaldığı, bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin çok az miktarda oluştuğu HPLC çalışmaları ile tespit edilmiştir. Daha zorlu şartlar altında bile dipikrilhidrazin oluşumunun bir denge tepkimesi olduğu ve daha etkin şartlar (yüksek sıcaklık ve derişim) altında bile sınırlı oranda oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Badgular vd. (2013) daha güncel tarihli ve küçük kapsamlı makalelerinde bis-N,N'-dipikrilhidrazinin biyolojik aktifliğini açıklamıştır.

Truchilik ve Kabatova (1985) polinitroarenlerin ısı bozunma kinetiklerinin hesaplanmasında Kissinger yönteminin kullanılması üzerine bir çalışma sunmaktadır.

Alisi vd. (2012) çalışmalarında inceledikleri pikril hidrazin bileşiklerinin parasetamol benzeri türevlerinin tümünün parasetamole oranla daha yüksek biyolojik aktivite gösterdiklerini açıklamaktadır. Bu çalışma yüksek enerjili malzemelerle ilgili olmamakla birlikte pikril hidrazin bileşiklerinin biyolojik sistemler söz konusu olduğunda da karşılaşılan maddeler olduğunu göstermektedir.

Enerjik malzemeleri içeren teorik çalışmalar:

Xiao-Hong vd. (2012) bis-N,N'-pikrilhidrazin molekülünün modellenmesi, moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu, patlama hızı ve patlama basıncı ile olası piroliz mekanizmasının tahmin edilmesi için teorik kimya prensiplerinin kullanıldığı bir çalışma sunmaktadır. Bu tez çalışmasının teorik kısmı ile bir hayli benzerlik içermektedir ancak izlenen yollar farklıdır.

Rice vd. (1999) enerjik malzemelerin bilgisayarlı kimya kullanılarak oluşum entalpilerinin hesaplandığı literatürdeki en eski çalışmayı sunmaktadır. Bulgular literatürde yer alan verilerle karşılaştırılmıştır. Ancak bu çalışmada deneysel veriler olarak sunulan verilerin hepsi NIST organizasyonunun kaynaklarından alınmıştır, bu verilerin bir kısmının deneysel olarak kanıtlanmadığı yalnızca teorik bildirilen veriler olduğu not edilmelidir.

Rice ve Hare (2002) bir önceki çalışmaya ek olarak sundukları çalışmalarında hesaplama sonuçlarını patlama entalpisi tahmin etmek için kullanmıştır.

Muthurajan vd. (2006) yüksek enerjili malzemelerin oluşum entalpilerinin hesaplanmasında bilinen prensiplerin kombinasyonlarını kullanan, kullanıcı dostu bir arayüz sunduğu belirtilen LOTUSES isimli kodu literatüre sokmaktadır. Çalışmada bir grup yüksek enerjili malzeme hedef alınmış ve LOTUSES ile hesaplanan sonuçlar NIST tarafından sunulan verilerle karşılaştırılmıştır.

Salmon ve Dalmazzone (2007) karbon-hidrojen ve karbon-hidrojen-oksijen bileşiklerinin katı haldeki oluşum entalpilerinin tahmin edilmesi için önceki yöntemlere göre daha avantajlı olduğunu açıkladıkları bir yöntem sunmaktadır. Yöntemde yine deneysel olduğu söylenen ancak doğrusu NIST veritabanından alınmış, 398 oluşum entalpisi ile grup katkı değerleri, halka gerginliği düzeltmeleri ve uzak komşu etkileşimlerinin de hesaba katıldığı belirtilmiştir.

Keshavarz (2009) elemental kompozisyona ve halka sayısına bağlı olarak yüksek enerjili maddelerin oluşum entalpilerinin tahmin edilmesi için alternatif bir prensipler kombinasyonu içeren başka bir çalışma sunmaktadır. Çalışmada 82 adet nitroaromatik bileşik için hesaplama yapılarak sonuçlar literatür girdileri ile karşılaştırılmıştır. Yine aynı kişi tarafından aynı sene yayınlanmış diğer bir çalışmada ise nitroamin bileşikleri için termal bozunma aktivasyon enerjisinin elemental kompozisyonun bir fonksiyonu olarak gösterilebildiği üzerinde durulan bir basit tahmin yöntemi sunulmakta ve verilerle desteklenmektedir.

Keshavarz vd. (2009) nitropiridin, nitroimidazol, nitropirazol, nitrofurozan, nitrookzadiazol, nitrotriazol ve nitropirimidin içeren polinitroaren bileşiklerinin darbe hassasiyetlerinin tahmin edilmesi için yeni bir yaklaşım sunmuştur. Sunulan yapı özelliklerine dayalı basit yaklaşım ile elde edilen sonuçlar karmaşık nöral ağ sistemleri ile hesaplanan değerler ile karşılaştırılmıştır. Yöntemin kabaca bir tahmin yapabildiği toplam 67 polinitroheteroaren bileşiği üzerine yapılan uygulamaların sonuçları rapor edilerek ortaya konmuştur.

Keshavarz (2011) CHNO atomları içeren polinitroarenler, polinitroheteroarenler, asiklik ve siklik nitroaminler, nitrat esterleri ve nitroalifatik yüksek enerjili malzemeler için yeni ve basit bir oluşum ısı hesaplama yöntemi sunmakta ve bu yöntemin 192 organik bileşik için uygulamasını göstermektedir. Grup eklenme prensibine dayalı yöntemlere göre sunulan yöntemin literatürdeki değerlerden daha düşük sapma gösterdiği saptanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Çalışmada enerjik maddelerin hazırlanmasında klasik sentez yöntemleri kullanılmış ve sentezlenen maddelerin karakterizasyonlarında aletli analiz yöntemlerine başvurulmuştur. Çalışmada kullanılan cihaz ve ekipmanlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

FTIR cihazı, hazırlanan enerjik maddelerin karakterizasyonları ilk olarak FTIR cihazında yapılmıştır. Özellikle 1340cm^{-1} civarında gözlenen $\nu_{\text{N=O}}$ ve 3300cm^{-1} civarında gözlenen $\nu_{\text{N-H}}$ esneme titreşimlerinden yararlanılmıştır. IR spektrumları Shimadzu marka Infinity model FTIR spektrometresinde 3 yansımalı ATR ekipmanı kullanılarak alınmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Kullanılan FT-IR cihazının fotoğrafı

$^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının belirlenmesinde Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde bulunan Varian marka Mercury model 400MHz'lik NMR cihazından yararlanılmıştır. Spektrumlar genelde $\text{d}^6\text{-DMSO}$ çözücüsü içinde TMS standardına göre kaydedilmiştir

Hazırlanan enerjik maddelerin C, H, N analizlerinde kullanılan cihaz Eurovector marka CHNS 3018 model element analiz cihazdır.

Hazırlanan enerjik maddelerin kütle spektral analizleri için Shimadzu marka GCMS 2010 Plus model cihazı kullanılmıştır. Cihazın DI (doğrudan giriş) birimi yardımı ile kromatografik ayırma yapılmadan kütle analizörü kullanılmıştır. İyonlaştırma elektron çarpma yoluyla, 70eV luk elektronlarla gerçekleştirilmiştir(Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Kullanılan GCMS cihazının fotoğrafı

Enerjik maddelerin termal karakterizasyonunda TG ve DTA termogramları Shimadzu marka DTG-60H model cihazında elde edilmiş (Şekil 3.3), patlama entalpileri ise Shimadzu marka DSC-60 cihazında ölçülmüştür (Şekil 3.4). Ölçümler N₂ gazı atmosferinde Pt ve Al panlar kullanılarak yapılmış, ısıtma hızı 10°C/dakika olarak uygulanmıştır. Elde edilen spektrumların değerlendirilmesinde TA60WS version 2001 yazılımı kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Kullanılan DTA-TG cihazının fotoğrafı



Şekil 3.4 Kullanılan DSC cihazının fotoğrafı

Hazırlanan enerjik maddelerin kromatografik analizi için yapılan araştırmalar Shimadzu marka LC-20AT gradient 4 çıkışlı pompa, Shimadzu marka SPD-20A UV dedektör ve Shimadzu marka CTO-20A kolon fırını kullanılarak yapılmıştır(Şekil 3.5). Analizlerde 4,6 mm çapında 25.0cm uzunluğunda Inertsil ODS-3 kolon kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Kullanılan HPLC cihazının fotoğrafı

Teorik hesaplamalar Gaussian G09W Revizyon B.01 paket programı yardımıyla yapılmıştır (Frisch vd. 2009). Molekülün geometrik optimizasyonu ve frekans hesaplamaları Becke'nin B3 parametresi ve LYP korelasyon fonksiyonunun hibriti olan B3LYP algoritması ile yapıldı (Becke 1998). Tüm H, C, N ve O atom orbitalleri ve başlangıç noktasının geometrik optimizasyonu için cc-pVDZ temel seti kullanılmıştır. Sonra oluşum entalpisi ve serbest enerji hesaplamaları için ise CBS-4M temel hesaplama seti kullanılmıştır (Montgomery vd. 2000). Ancak daha önce belirtildiği gibi sadece bir tek enerjik madde için bu hesaplama sonuç vermiştir. Bu akış şeması ile yalnız N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazinin standart oluşum entalpisi teorik olarak hesaplanabilmiştir. Diğer enerjik maddeler için başlatılan hesaplamalar ne yazık ki sonuca ulaşmadan çökmüştür.

X-Işını kırınımı çalışmaları Almanya Federal Cumhuriyetinde Darmstadt Teknik Üniversitesi Materyal Bilimi Fakültesi Yapı Belirleme Bölümü'nde bulunan safir model CCD dedektör ekipmanı olan Oxford Diffraction Xcalibur Tek Kristal Difraktometresinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 0.71073 Å dalga boyunda Mo K_α ışınları ile yapılmış absorpsiyon düzeltmeleri CrysAlis CCD yazılımı ile yapılmıştır

(Oxford Diffraction 2002). Moleküler modellerin belirlenmesinde WinGX yazılım paketi içinde bulunan SHELXL97 yazılımı kullanılmıştır (Farrugia 1999, Sheldrick 1997). Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını belirlemede ise Platon yazılımından yararlanılmıştır (Spek 2009).

3.2 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

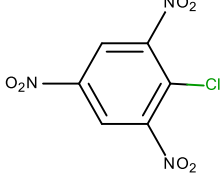
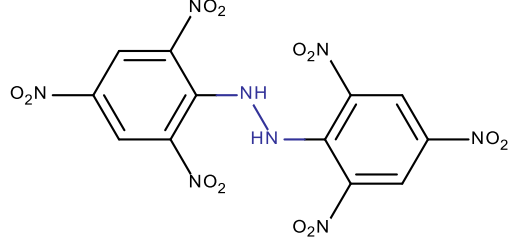
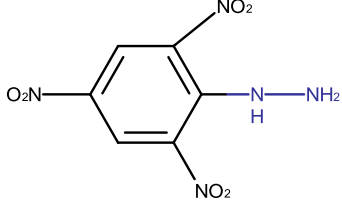
Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Safılık Derecesi
Pikrik asit	Merck	>% 99 (for synthesis)
Fosforoksiklorür	Merck	>% 99 (for synthesis)
N,N-dietilanilin	Merck	>% 99 (for synthesis)
Hidrazin hidrat	Merck	>% 99 (for synthesis)
Etilendiamin	Merck	>% 99 (for synthesis)
1,3-diaminopropan	Merck	>% 99 (for synthesis)
1,4-diaminobütan	Merck	>% 98 (for synthesis)
1,7-diaminoheptan		
(2,4-dinitrofenil)hidrazin	Merck	>% 99 (for synthesis)
Benzen(1,4-diamin)	Merck	>% 99 (for synthesis)
Benzen(1,2-diamin)	Merck	>% 99 (for synthesis)
4-nitroanilin	Merck	>% 99 (for synthesis)
2-nitroanilin	Merck	>% 99 (for synthesis)
3,5-dinitrosalisilaldehit	Laboratuvarda salisilaldehitin kademeli olarak nitrolanması ile sentezlendi	
tris(2-aminoetil)amin	Fluka	>% 97
bis(2-aminoetil)amin	BDH (Eski)	>% 95
Metanol	Sigma Aldrich	Chromosol v >% 99,9
Asetonitril	Sigma-Aldrich	Chromosol v >% 99,9
Sodyumbikarbonat	Merck	>% 99 (for synthesis)
Saf su	Mes MİNİ pure cihazından sağlandı	İletkenlik: 0.55 µS

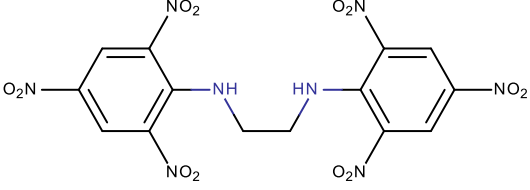
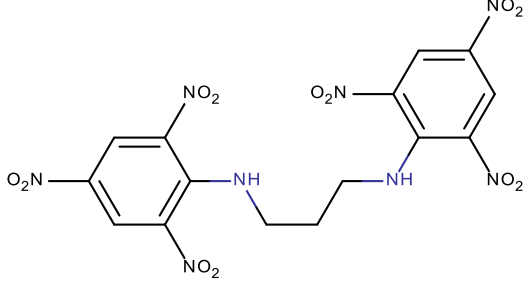
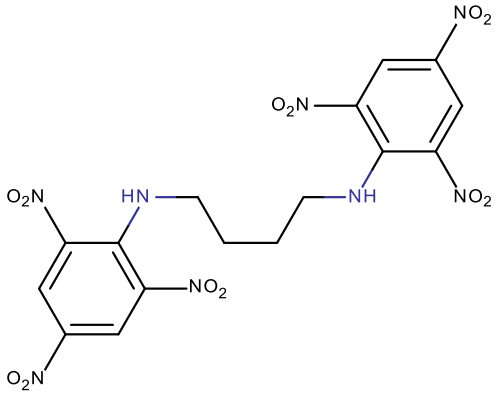
3.3 Deneysel Amaçlı Kullanılan Maddelerin Hazırlanması

Hedeflenen maddelerin formülleri çizelge 3.2’de verilmiştir. Bu maddelerin hazırlanması için öncelikle, başlangıç maddesi olarak kabul ettiğimiz 2,4,6-trinitrofenilklorür (pikril klorür) (1), POCl_3 yardımıyla pikrik asitten yola çıkılarak hazırlanmıştır. Devamında pikril klorür simetrik poliaminlerle etkileştirilerek hedeflenen enerjik maddelerin sentezlenmesi için çalışılmıştır.

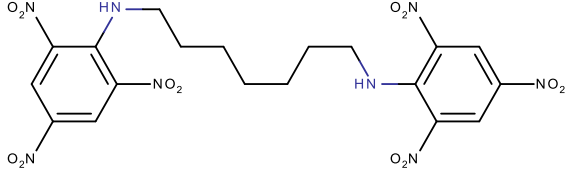
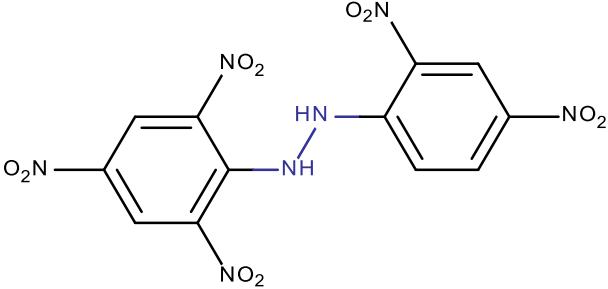
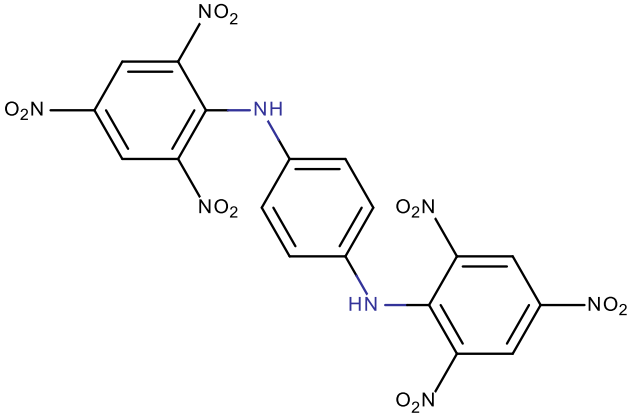
Çizelge 3.2 Çalışmada hedeflenen maddelerin molekül yapıları

1	2,4,6-trinitroklorobenzen (Pikril Klorür)	
2	a. Tasarlanan molekül Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin	
	b. Elde edilen molekül, N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin	

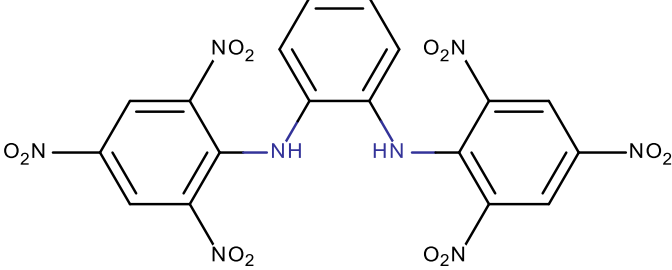
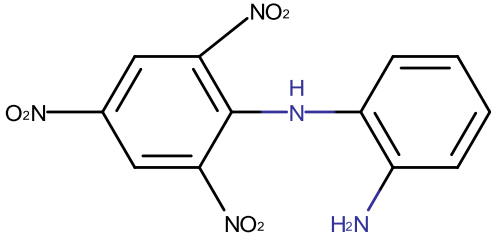
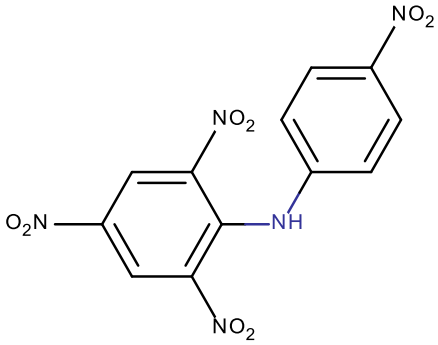
Çizelge 3.2 Çalışmada hedeflenen maddelerin molekül yapıları(devam)

3	Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminoetan	 <p>The structure shows two 2,4,6-trinitrophenyl rings connected by a 1,2-ethanediamine bridge. Each ring has three nitro groups (NO₂) at the 2, 4, and 6 positions. The nitrogen atoms of the ethanediamine bridge are highlighted in blue.</p>
4	Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin	 <p>The structure shows two 2,4,6-trinitrophenyl rings connected by a 1,3-propanediamine bridge. Each ring has three nitro groups (NO₂) at the 2, 4, and 6 positions. The nitrogen atoms of the propanediamine bridge are highlighted in blue.</p>
5	Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamin	 <p>The structure shows two 2,4,6-trinitrophenyl rings connected by a 1,4-butanediamine bridge. Each ring has three nitro groups (NO₂) at the 2, 4, and 6 positions. The nitrogen atoms of the butanediamine bridge are highlighted in blue.</p>

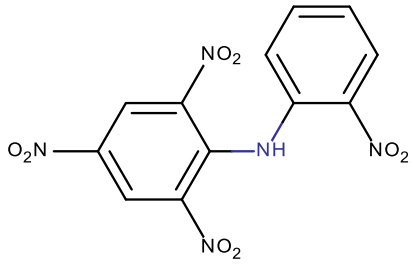
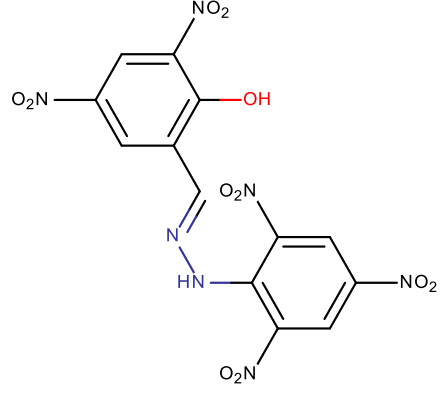
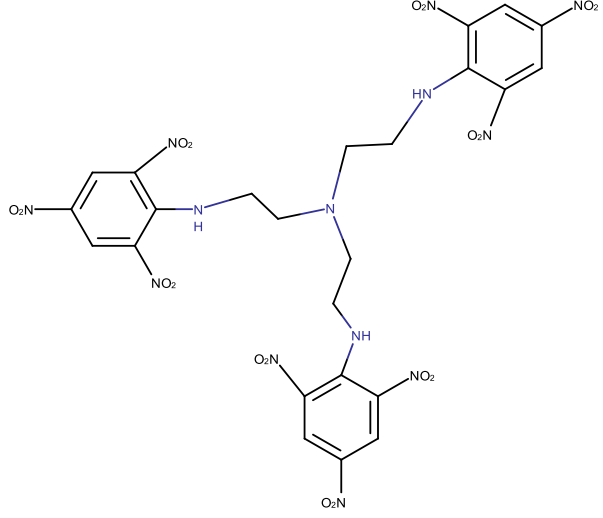
Çizelge 3.2 Çalışmada hedeflenen maddelerin molekül yapıları(devam)

6	Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,7-heptandiamin	
7	1-(2,4-dinitrofenil)-2-(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin	
8	Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-diaminobenzen	

Çizelge 3.2 Çalışmada hedeflenen maddelerin molekül yapıları(devam)

9	<p>a. Tasarlanan molekül</p> <p>Bis-N,N' (2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzen</p>	
	<p>b. Elde edilen molekül</p> <p>N(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzen</p>	
10	<p>N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin</p>	

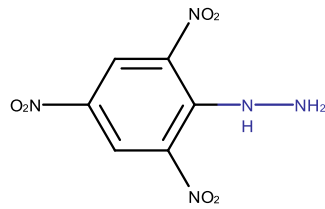
Çizelge 3.2 Çalışmada hedeflenen maddelerin molekül yapıları(devam)

11	N(2,4,6-trinitrofenil)-2-nitroanilin	
12	N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin	
13	Tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-aminoetilamim	

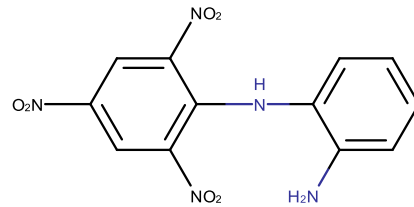
Çizelge 3.2 Çalışmada hedeflenen maddelerin molekül yapıları(devam)

14	Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-aminoetilamin	
----	--	--

Çizelge 3.2’de verilen maddelerin sentezlenmesi için çalışmalar yapılmış, ancak bu maddelerin bir kısmının sentezi mümkün olmamıştır. Hazırlanan maddelerin karakterizasyonları sonucunda 2-a ve 9-a maddeleri olan bis-N,N’(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin ve bis-N,N’(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzen bileşikleri beklenenin aksine, iki pikril klorür molekülü ile değil tek pikril klorür molekülü ile yer değiştirme tepkimesi vermiştir. 2-a. ve 9-a. maddeler yerine elde edilen bileşiklerin formülleri aşağıda şekil 3.6’da verilmiştir.



N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin

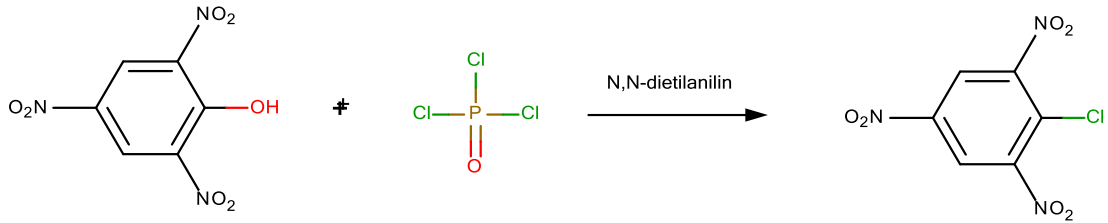


N-2,4,6-trinitrofenil-1,2-diaminobenzen

Şekil 3.6 Hidrazin ile pikril klorürün ve 1,2-diaminobenzen ile pikril klorürün tepkimesinden elde edilen maddelerin karakterize edilmesi sonucu bulunan formülleri

11. maddede verilen N(2,4,6-trinitrofenil)-2-nitroanilin (11) bileşiğinin sentezi ise başarılı olmamıştır. FTIR, NMR ve MS sonuçları bu maddenin meydana gelmediğini, çıkış maddelerinin geri kazanıldığını göstermektedir. Sentez sonucunda elde edildiği varsayılan madde, 2-nitroanilin ve pikril klorür maddelerinin karışımı olduğu belirlenmiştir.

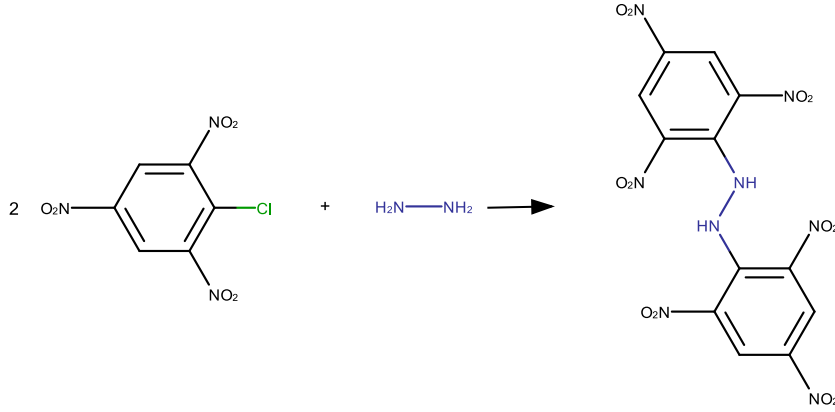
3.3.1 2,4,6-trinitrofenilklorür (Pikril Klorür)'ün hazırlanması



Şekil 3.7 Pikril klorür (1) sentezine ait tepkime denklemi

5g pikrik asit 50mL POCl₃ ile çözülmüştür. Pikrik asit çözüldükten sonra 3,8g N,N-diethilanilin eklenmiştir. Kahverengi reaksiyon karışımı 2-3 saat boyunca 40-50 °C'de geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Tepkime karışımı 500mL su buz karışımına dikkatli bir şekilde dökülmüştür. Bu işlem esnasında çok etkin bir soğutma ve karıştırma işlemi sağlanmıştır. Buza dökme işlemi esnasında sıcaklık 40-50 °C' i geçerse yukarıdaki denge tepkimesi gereği pikril klorür pikrik asite dönüşmektedir (Badgular vd. 2009).

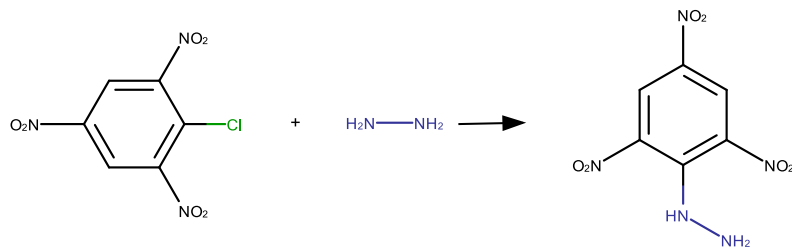
3.3.2 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin' in hazırlanması



Şekil 3.8 Pikril klorür ile hidrazinin tasarlanan tepkimesi

3 g pikrik klorür yaklaşık 10mL metanol içinde çözülmüştür, 0,3 g hidrazin 3mL metanol içinde çözülmüştür. Sıcaklık 40-50 °C arasında ayarlandıktan sonra hidrazin yavaş yavaş geri soğutucu altında pikril klorür çözeltisine eklenmiştir. 4-5 saat karıştırma işlemi bu sıcaklıkta yapıldıktan sonra kristallenmesi için bekletilmiştir. Oluşan kristaller süzülerek vakumlu etüvde kurutulmuştur. Tasarlanan bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-a)'in sentezine ait tepkime denklemi şekil 3.8'de verilmektedir.

Daha önce de bahsedildiği üzere bu sentez sonucunda beklenen maddenin aksine tek pikril klorürün bağlanması sonucunda şekil 3.9'da verilen tepkimede N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b)'in sentezlendiği karakterizasyon aşamasında tespit edilmiştir.



Şekil 3.9 Pikril klorür ile hidrazinin gerçekleşen tepkimesi

N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b), (C₆H₅N₅O₆):

Element analizi: Beklenen %C:29,64, %H:2,07, %N:28,79; Bulunan %C:28,71, %H:2,27, %N:29,69.

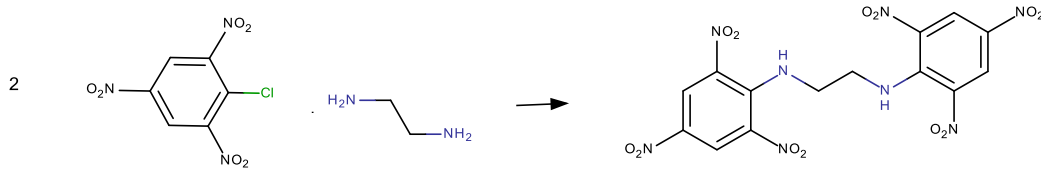
IR spektrumunda $\nu_{\text{N-H}}$:3298,28, 3234,23cm⁻¹, $\nu_{\text{C-H(ar)}}$:3086,11cm⁻¹, $\nu_{\text{C=N(rezonans)}}$:1641,42cm⁻¹, $\nu_{\text{C=C}}$:1579,7cm⁻¹ ve 1604,77cm⁻¹, $\nu_{\text{N=O}}$:1265,3cm⁻¹, 1296,16cm⁻¹, 1334,74cm⁻¹, $\delta_{\text{C-H(ar)}}$:721,31cm⁻¹ titreşimleri gözlenmiştir.

¹H-NMR sonuçları (d₆-DMSO içinde) 10,12(s,1H), 8,81(s, 2H), 4,98(s,2H) şeklindedir.

¹³C-NMR (d₆-DMSO içinde) 143,94, 132,87, 126,41, 125,63 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları m/z=243 (moleküler pik, ikinci büyük pik), 227, 212, 198, 167 (temel pik), 137, 120, 92, 75 olarak belirlenmiştir.

3.3.3 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)etilendiamin'in hazırlanması



Şekil 3.10 Pikril klorür ile etilendiaminin tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi

3g pikrik klorür yaklaşık 10mL metanol içinde çözülmüştür, 0,3 g etilendiamin 3mL metanol içinde çözülmüştür. Sıcaklık 40-50 °C arasında ayarlandıktan sonra etilendiamin yavaş yavaş geri soğutucu altında pikril klorür çözeltisine eklenmiştir. 4-5 saat karıştırma işlemi bu sıcaklıkta yapıldıktan sonra çökelek süzülerek vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu senteze ait tepkime denklemi şekil 3.10'da verilmektedir.

Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamin (3), (C₁₄H₁₀N₈O₁₂);

Element analizi: Beklenen %C:34,86, %H:2,09, %N:23,22; Bulunan %C:35,21, %H:2,33, %N:24,76.

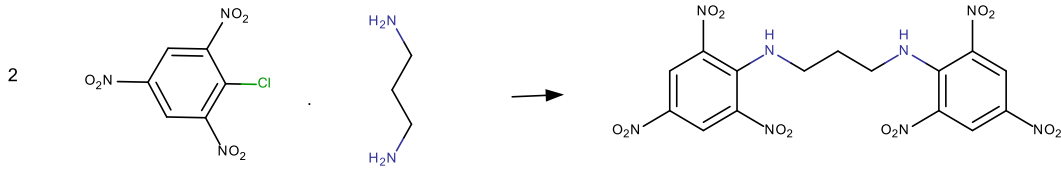
IR spektrumunda $\nu_{\text{N-H}}$:3280,92 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H(ar)}}$:3093,82 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H(alifatik)}}$:2922,16-2953,02 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=N(rezonans)}}$: 1612,49 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$:1589,34 cm^{-1} ve $\nu_{\text{C=N(rezonans)}}$:1612,49 cm^{-1} , $\nu_{\text{halka deformasyon}}$:1514,12 cm^{-1} -1521,84 cm^{-1} , δ_{CH_2} :1468 cm^{-1} , $\delta_{\text{N=O}}$:1435,04 cm^{-1} , $\nu_{\text{N=O}}$:1278,81-1325,1 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-H(ar)}}$:721,38 cm^{-1} titreşimleri gözlenmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ sonuçları (d_6 -DMSO içinde) 8,93(s,1H), 8,61(s,1H), 3,22(s,2H) şeklindedir.

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO içinde) 142,89, 137,32, 127,39, 115,63, 46,9 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları m/z =Moleküler pik gözlenemedi, 270, 255, 241 (Temel pik), 227, 212 (ikinci büyük pik), 195, 149, 119, 92, 74.

3.3.4 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin'in hazırlanması



Şekil 3.11 Pikril klorür ile 1,3-diaminopropanın tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi

3g pikrik klorür yaklaşık 10mL metanol içinde çözülmüştür, 0,375 g 1,3-diaminopropan 3mL metanol içinde çözülmüştür. Sıcaklık 40-50 °C arasında ayarlandıktan sonra 1,3-diaminopropan yavaş yavaş geri soğutucu altında pikril klorür çözeltisine eklenmiştir. 4-5 saat karıştırma işlemi bu sıcaklıkta yapıldıktan sonra çökelek süzülerek vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu senteze ait tepkime denklemi şekil 3.11'de verilmektedir

Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-1,3-diaminopropan (4), ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_{12}$);

Element analizi: Beklenen %C:36,30, %H:2,44, %N:22,57; Bulunan %C:35,87, %H:2,73, %N:23,79.

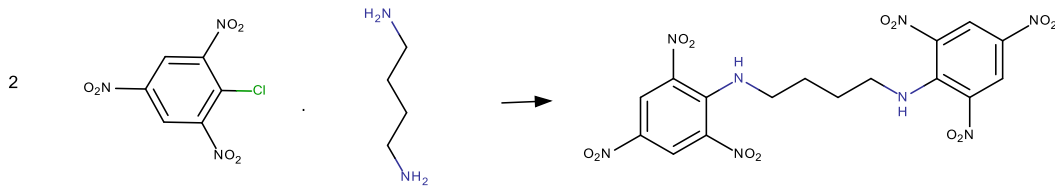
IR spektrumunda $\nu_{\text{N-H}}$:3298,28 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H(ar)}}$:3089,96–3059,10 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H(alifatik)}}$:2970,38-2823,79 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=N(rezonans)}}$:1618,28 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$:1589,34 cm^{-1} -1560,41 cm^{-1} , $\nu_{\text{halka.deformasyon}}$:1508,33 cm^{-1} , δ_{CH_2} :1477,47-1438,90 cm^{-1} , $\delta_{\text{N=O}}$:1411,89 cm^{-1} , $\nu_{\text{N=O}}$:1319,31-1284,59 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-H(ar)}}$:723,31 cm^{-1} titreşimleri gözlenmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ sonuçları (d_6 -DMSO içinde) 8,86(s,2H), 8,82(s,1H), 3,05(t,2H), 2,06(p,1H).şeklindedir.

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO içinde) 141,95, 136,24, 132,78, 126,89, 43,99, 28,47 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları m/z =Moleküler pik gözlenemedi, 284, 269, 255, 241 (Temel pik), 228, 212 (ikinci büyük pik), 195, 194, 167,149, 119, 91, 74

3.3.5 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamin'in hazırlanması



Şekil 3.12 Pikril klorür ile 1,4-diaminobütanın tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi

3g pikrik klorür yaklaşık 10mL metanol içinde çözülmüştür, 0,4g 1,4-diaminobütan 3mL metanol içinde çözülmüştür. Sıcaklık 40-50 °C arasında ayarlandıktan sonra 1,4-diaminobütan yavaş yavaş geri soğutucu altında pikril klorür çözeltisine eklenmiştir. 4-5 saat karıştırma işlemi bu sıcaklıkta yapıldıktan sonra çökelek süzülerek vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu senteze ait tepkime denklemi şekil 3.12'de verilmektedir

Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamin (5), ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_{12}$);

Element analizi: Beklenen %C:37,65, %H:2,76, %N:21,95; Bulunan %C:37,48, %H:2,85, %N:22,26.

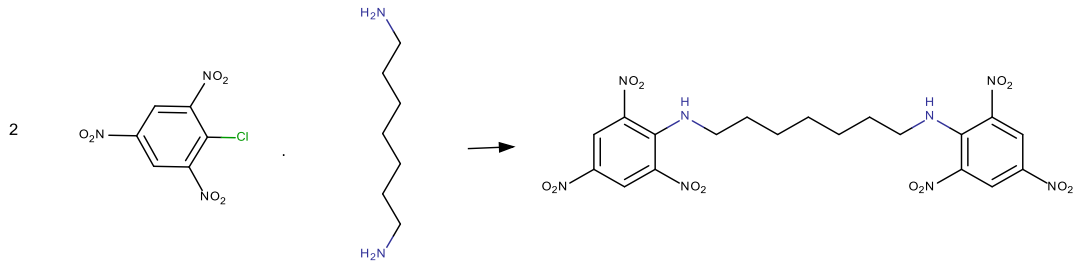
IR spektrumunda $\nu_{\text{N-H}}$:3307,92 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H(ar)}}$:3086,11 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H(alifatik)}}$:2939,52-2878,72 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=N(rezonans)}}$:1618,28 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$:1589,34 cm^{-1} -1560,41 cm^{-1} , $\nu_{\text{halka deformasyon}}$:1521,84-1508,33 cm^{-1} , δ_{CH_2} :1446,61 cm^{-1} , $\delta_{\text{N=O}}$:1363,67 cm^{-1} , $\nu_{\text{N=O}}$:1269,16-1328,65 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-H(ar)}}$:721,38 cm^{-1} titreşimleri gözlenmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ sonuçları ($\text{d}_6\text{-DMSO}$ içinde) 8,89(s,2H), 8,67(s,1H), 3,11(t,2H), 2,18(t,2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$ içinde) 142,73, 136,14, 131,62, 125,27, 44,71, 29,33 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları m/z =Moleküler pik gözlenemedi, 297, 281, 265, 241 (Temel pik), 227, 212 (İkinci büyük pik), 195, 167, 149, 119, 91,74

3.3.6 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,7-heptandiamin'in hazırlanması



Şekil 3.13 Pikril klorür ile 1,7-diaminoheptanın tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi

2,3g pikrik klorür yaklaşık 10mL metanol içinde çözülmüştür, 0,50 g 1,7-diaminoheptan 3mL metanol içinde çözülmüştür. Sıcaklık 40-50 °C arasında ayarlandıktan sonra 1,7-diaminoheptan yavaş yavaş geri soğutucu altında pikril klorür çözeltisine eklenmiştir. 4-5 saat karıştırma işlemi bu sıcaklıkta yapıldıktan sonra

çökelek süzülerek vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu senteze ait tepkime denklemi şekil 3.13’de verilmektedir

Bis-N,N’(2,4,6-trinitrofenil)-1,7-heptandiamin (6), (C₁₉H₂₀N₈O₁₂);

Element analizi: Beklenen %C:41,31, %H:3,64, %N:20,28; Bulunan %C:43,42, %H:4,06, %N:22,14.

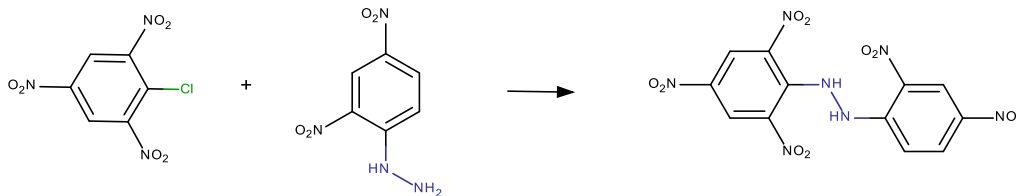
IR spektrumunda $\nu_{\text{N-H}}$:3329,14cm⁻¹, $\nu_{\text{C-H(ar)}}$:3097,78-3078,69cm⁻¹, $\nu_{\text{C-H(alifatik)}}$:2935,66-2858,51cm⁻¹, $\nu_{\text{C=N(rezonans)}}$:1614,28cm⁻¹, $\nu_{\text{C=C}}$:1581,63-1554,83cm⁻¹, $\nu_{\text{halka deformasyon}}$:1508,33cm⁻¹, δ_{CH_2} :1462,04cm⁻¹, $\delta_{\text{N=O}}$:1435,04cm⁻¹, $\nu_{\text{N=O}}$:1323,17-1268,37cm⁻¹, $\delta_{\text{C-H(ar)}}$:723,31cm⁻¹ titreşimleri gözlenmiştir.

¹H-NMR sonuçları (d₆-DMSO içinde) 8,86(s,2H), 8,16(s,1H), 3,15(t,2H), 2,21(m,2H), 1,93(m,2H), 1,73(m,1H)şeklindedir.

¹³C-NMR (d₆-DMSO içinde) 144,12, 137,21, 126,48, 118,42, 48,37, 29,94, 22,64, 21,56 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları m/z=Moleküler pik gözlenemedi, 336, 313, 285, 267, 241, 213, 185, 169, 147, 125, 110, 69, 57 (İkinci büyük pik), 43 (Temel pik).

3.3.7 1-(2,4,6-trinitrofenil)-2-(2,4-dinitrofenil)hidrazin’in hazırlanması



Şekil 3.14 Pikril klorür ile (2,4-dinitrofenil)hidrazinin tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi

2,47g pikril klorür yaklaşık 10mL metanol içinde çözülmüştür, 1,98 g (2,4-dinitrofenil)hidrazin 3mL metanol içinde çözülmüştür. Sıcaklık 40-50 °C arasında ayarlandıktan sonra (2,4-dinitrofenil)hidrazin yavaş yavaş geri soğutucu altında pikril klorür çözeltilisine eklenmiştir. 4-5 saat karıştırma işlemi bu sıcaklıkta yapıldıktan sonra çökelek süzülerek vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu senteze ait tepkime denklemi şekil 3.14’de verilmektedir

1-(2,4,6-trinitrofenil)-2-(2,4-dinitrofenil)hidrazin (7), (C₁₂H₇N₇O₁₀);

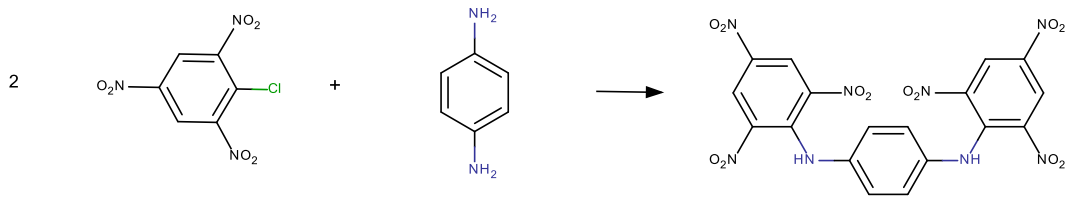
Element analizi: Beklenen %C:35,71, %H:1,61, %N:22,42; Bulunan %C:35,36, %H:0,88, %N:23,39.

IR spektrumunda ν_{N-H} :3280,92cm⁻¹, $\nu_{C-H(ar)}$:3093,82cm⁻¹, $\nu_{C-H(alifatik)}$:2922,16-2953,02cm⁻¹, $\nu_{C=N(rezonans)}$:1612.50cm⁻¹, $\nu_{C=C}$:1589,34cm⁻¹ ve $\nu_{C=N(rezonans)}$:1612,49cm⁻¹, $\nu_{halka deformasyon}$:1514,12cm⁻¹-1521,84cm⁻¹, δ_{CH_2} :1468cm⁻¹, $\nu_{N=O}$:1435,04cm⁻¹, $\nu_{N=O}$:1278,81-1325,1cm⁻¹, $\delta_{C-H(ar)}$:721,38cm⁻¹ titreşimleri gözlenmiştir.

¹H-NMR sonuçları (d₆-DMSO içinde) 8,96(s,2H), 8,80(s,2H), 8,64(s,1H), 8,12(d,1H), 7,73(d,1H)şeklindedir.

¹³C-NMR (d₆-DMSO içinde) 146,81, 141,25, 138,22, 136,77, 123,13, 122,46, 121,29, 120,91, 118,45, 115,31 olarak gözlenmiştir.

3.3.8 Bis-N,N’(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-diaminobenzen’in hazırlanması



Şekil 3.15 Pikril klorür ile benzen(1,4-diamin)’in tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi

2,47g pikril klorür yaklaşık 10mL metanol içinde çözülmüştür, 1,08 g benzen(1,4-diamin) 3mL metanol içinde çözülmüştür. Sıcaklık 40-50 °C arasında ayarlandıktan sonra benzen(1,4-diamin) yavaş yavaş geri soğutucu altında pikril klorür çözeltisine eklenmiştir. 4-5 saat karıştırma işlemi bu sıcaklıkta yapıldıktan sonra çökelek süzülerek vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu senteze ait tepkime denklemi şekil 3.15'te verilmektedir

Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-diaminobenzenin (8), (C₁₈H₁₀N₈O₁₂);

Element analizi: Beklenen %C:40,84, %H:1,71, %N:21,16; Bulunan %C:42,51, %H:0,97, %N:22,07

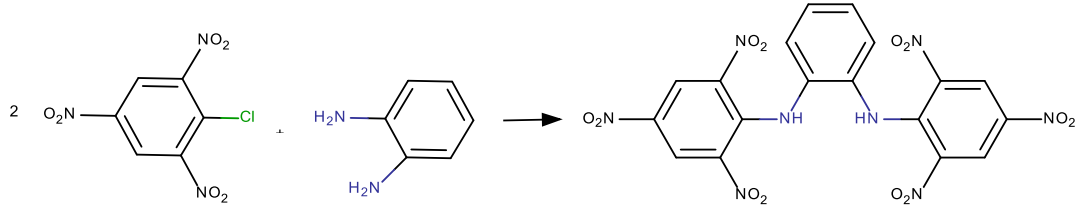
IR spektrumunda ν_{N-H} :3296,35cm⁻¹, $\nu_{C-H(ar)}$:3064,89-3032,10cm⁻¹, ν_{N-H} (Hidrojen bağı):2845,00-2819,33cm⁻¹, $\nu_{C=N}$ (rezonans):1606,70cm⁻¹, $\nu_{C=C}$:1587,42-1566,13-1552,70cm⁻¹, $\nu_{halka\ deformasyon}$:1537,80-1504,48cm⁻¹, $\delta_{N=O}$:1454,33cm⁻¹, $\nu_{N=O}$:1352,10-1300,02cm⁻¹, $\delta_{C-H(ar)}$:723,32cm⁻¹ titreşimleri gözlenmiştir.

¹H-NMR sonuçları (d₆-DMSO içinde) 8,92(s,1H), 7,21(s,1H) şeklindedir.

¹³C-NMR (d₆-DMSO içinde) 141,28, 138,36, 136,88, 134,74, 127,96, 127,35 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları m/z=530 (Moleküler pik ve temel pik), 358, 319 (ikinci büyük pik), 265, 253, 227, 109.

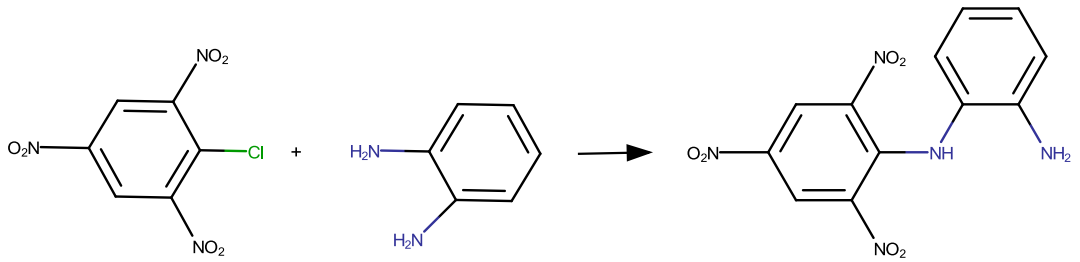
3.3.9 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzen'in hazırlanması



Şekil 3.16 Pikril klorür ile benzen(1,2-diamin)in tasarlanan tepkime denklemi

2,47 g pikril klorür yaklaşık 10mL metanol içinde çözülmüştür, 1,08 g benzen(1,2-diamin) 3mL metanol içinde çözülmüştür. Sıcaklık 40-50 °C arasında ayarlandıktan sonra benzen(1,2-diamin) yavaş yavaş geri soğutucu altında pikril klorür çözeltisine eklenmiştir. 4-5 saat karıştırma işlemi bu sıcaklıkta yapıldıktan sonra çökelek süzülerek vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu senteze ait tasarlanan tepkime denklemi şekil 3.16'da verilmektedir

Daha önce de bahsedildiği üzere bu sentez sonucunda beklenen maddenin aksine tek pikril klorürün bağlanması sonucunda şekil 3.17'deki tepkime ile gösterilen N-2,4,6-trinitrofenil-1,2-diaminobenzenin sentezlendiği karakterizasyon aşamasında tespit edilmiştir.



Şekil 3.17 Pikril klorür ile benzen(1,2-diamin)in gerçekleşen tepkime denklemi

N-2,4,6-trinitrofenil-1,2-diaminobenzenin (9-b), (C₁₂H₉N₅O₆);

Element analizi: Beklenen %C:45,15, %H:2,84, %N:21,93; Bulunan %C:42,84, %H:2,91, %N:22,63

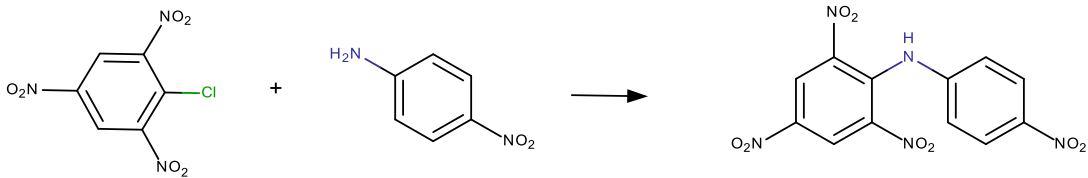
IR spektrumunda $\nu_{\text{N-H}_2}$:3383,14-3361,93 cm^{-1} , $\nu_{\text{N-H}}$:3282,84, $\nu_{\text{N-H}}$ (hidrojen bağı):3186,40, $\nu_{\text{C-H(ar)}}$:3055,24-3028,24 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=N(rezonans)}}$:1629,85 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$:1589,34-1558,46 cm^{-1} , $\nu_{\text{halka deformasyon}}$:1528,29-1498,29 cm^{-1} , $\delta_{\text{N=O}}$:1458,18 cm^{-1} , $\nu_{\text{N=O}}$:1273,02-1247,94 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-H(ar)}}$:727,16 cm^{-1} titreşimleri gözlenmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ sonuçları ($\text{d}_6\text{-DMSO}$ içinde) 8,87(s,2H), 8,54(s,1H), 7,46(d,1H), 7,39(d,1H), 7,32(t,1H), 7,24(t, 1H), 3,84(s,2H) şeklindedir.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$ içinde) 144,37, 143,29, 141,45, 138,96, 128,72, 126,17, 120,18, 118,39, 116,23, 116,04 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları $m/z=319$ (Moleküler pik ve ikinci büyük pik), 285, 270, 255, 225, 179, 108 (Temel pik)

3.3.10 N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin'in hazırlanması



Şekil 3.18 Pikril klorür ile 4-nitro anilinin tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi

2,47 g pikril klorür yaklaşık 10mL metanol içinde çözülmüştür, 1,38 g 4-nitroanilin 3mL metanol içinde çözülmüştür. Sıcaklık 40-50 °C arasında ayarlandıktan sonra 4-nitroanilin yavaş yavaş geri soğutucu altında pikril klorür çözeltisine eklenmiştir. 4-5 saat karıştırma işlemi bu sıcaklıkta yapıldıktan sonra çökelek süzülerek vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu senteze ait tasarlanan tepkime denklemi şekil 3.18’de verilmektedir

N-2,4,6-trinitrofenil-4-nitroanilin (10), (C₁₂H₇N₅O₈);

Element analizi: Beklenen %C:41,27, %H:2,02, %N:20,05; Bulunan %C:40,17, %H:2,45, %N:22,04 .

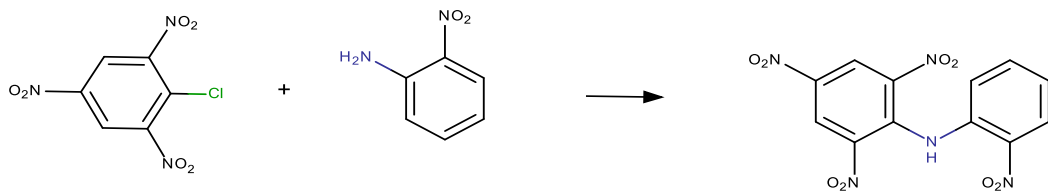
IR spektrumunda ν_{N-H} :3298,28cm⁻¹, $\nu_{C-H(ar)}$:3101,54cm⁻¹, $\nu_{C=N(rezonans)}$:1620,21cm⁻¹, $\nu_{C=C}$:1587,42-1556,55cm⁻¹ , $\nu_{halka\ deformasyon}$:1531,48-1513,42-1496,76-1489,05cm⁻¹, $\delta_{N=O}$:1433,11cm⁻¹, $\nu_{N=O}$:1328,95-1286,52cm⁻¹, $\delta_{C-H(ar)}$:721,39cm⁻¹ titreşimleri gözlenmiştir.

¹H-NMR sonuçları (d₆-DMSO içinde) 9.04(s,2H), 8.46(s,1H), 7.48(d,2H), 7.21(d,2H) şeklindedir.

¹³C-NMR (d₆-DMSO içinde) 147,83, 143,19, 142,35, 139,75, 138,69, 128,71, 126,45, 119,52 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları m/z=349 (Moleküler pik ve temel pik), 319, 303, 256, 227, 211, 165, 153, 138

3.3.11 N(2,4,6-trinitrofenil)-2-nitroanilin’in hazırlanması



Şekil 3.19 Pikril klorür ile 2-nitro anilin'in tasarlanan tepkime denklemi

2,47 g pikril klorür yaklaşık 10mL metanol içinde çözülmüştür, 1,38 g 2-nitroanilin 3mL metanol içinde çözülmüştür. Sıcaklık 40-50 °C arasında ayarlandıktan sonra 2-nitroanilin yavaş yavaş geri soğutucu altında pikril klorür çözeltisine eklenmiştir. 4-5 saat karıştırma işlemi bu sıcaklıkta yapıldıktan sonra çökelek süzülerek vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu senteze ait tasarlanan tepkime denklemi şekil 3.19’da verilmektedir.

Tasarlanan tepkime şekil 3.19’da yazıldığı gibidir ancak aşağıda analiz sonuçlarından da görüleceği üzere (özellikle kütle spektroskopi sonuçlarından) 2-nitroanilin ve pikril klorür tepkimeye girmeden geri elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak 2-nitroanilinde var olan NO₂ ve NH₂ grupları arasındaki hidrojen bağ oluşumu ile NH₂ grubunun nükleofilik gücünün azaldığı ve tepkimenin beklenenin aksine gerçekleşmediği düşünülmektedir.

N-2,4,6-trinitrofenil-2-nitroanilin (11), (C₁₂H₇N₅O₈);

Element analizi: Beklenen %C:41,27, %H:2,02, %N:20,05; Bulunan %C:56,65, %H:4,42, %N:19,31.

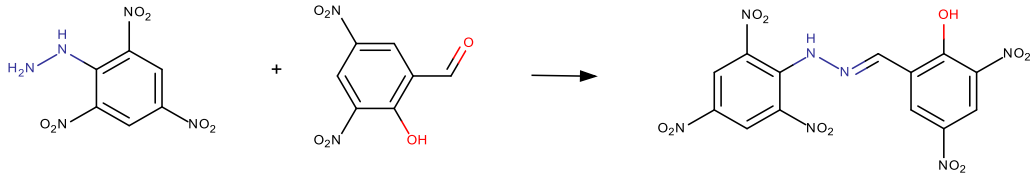
IR spektrumunda $\nu_{\text{N-H}_2}$:3483,44–3371,57cm⁻¹, $\nu_{\text{C-H(ar)}}$:3086,11cm⁻¹, $\nu_{\text{C=N(rezonans)}}$:1618-1604cm⁻¹, $\nu_{\text{C=C}}$:1535,34cm⁻¹, $\nu_{\text{halka deformasyon}}$:1504,48cm⁻¹, $\delta_{\text{N=O}}$:1431,18cm⁻¹, $\nu_{\text{N=O}}$:1340,19-1301,94cm⁻¹, $\delta_{\text{C-H(ar)}}$:719,45cm⁻¹ titreşimleri gözlenmiştir.

¹H-NMR sonuçları (d₆-DMSO içinde) 8,21(d,1H), 7,38(t,1H), 6,84(m,2H), 6,08(s,2H) şeklindedir.

¹³C-NMR (d₆-DMSO içinde) 143,12, 138,26, 134,03, 127,25, 119,58, 118,51 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları m/z=138(2-nitroanilin için moleküler pik, aynı zamanda temel pik), 121, 109, 92, 74, 65

3.3.12 N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin'in hazırlanması



Şekil 3.20 Pikril klorür ile 3,5-dinitrosalisilaldehitin tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi

Hazırlanan N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin'den 1,22 g'ı 20 mL MeCN içinde, 3,5-dinitrosalisilaldehit'in 1,06 g'ı 20 mL MeOH içinde ayrı ayrı ısıtılarak çözülmüştür. İki çözelti birbirine eklenip kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. 24 saat sonra çözülden ayrılan kristalin sarı Schiff bazı süzülerek kurutulmuştur. Bu senteze ait tasarlanan tepkime denklemi şekil 3.20'de verilmektedir.

N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12), (C₁₃H₇N₇O₁₁);

Element analizi: Beklenen %C:35,71, %H:1,61, %N:22,42; Bulunan %C:36,03, %H:1,95, %N:21,93.

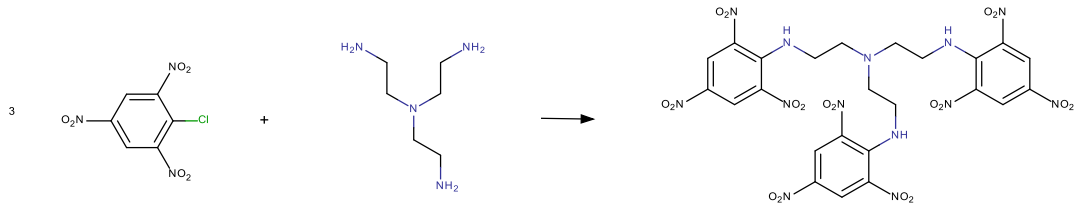
IR spektrumunda $\nu_{\text{N-H}}$:3251,98cm⁻¹, $\nu_{\text{C-H(ar)}}$:3099,61cm⁻¹, $\nu_{\text{C=N}}$:1616,35cm⁻¹, $\nu_{\text{C=C}}$:1598,99–1552,70cm⁻¹, $\nu_{\text{halka deformasyon}}$:1519,91cm⁻¹, $\delta_{\text{N=O}}$:1431,18cm⁻¹, $\nu_{\text{N=O}}$:1336,27–1294,24cm⁻¹, $\delta_{\text{C-H(ar)}}$:731.02cm⁻¹ titreşimleri gözlenmiştir. Fenolik grubun titreşimi kuvvetli hidrojen bağından dolayı gözlenememiştir (Freedmann 1961).

¹H-NMR sonuçları (d₆-DMSO içinde) 12,05(s,1H), 8,96(s,2H), 8,91(s,1H), 8,69(d,1H), 8,41(d,1H), 7,62(s,1H) şeklindedir.

¹³C-NMR (d₆-DMSO içinde) 160,31, 144,89, 138,05, 137,16, 137,04, 136,19, 135,31, 127,01, 125,84, 125,25, 123,90 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları $m/z=437$ (Moleküler pik ve temel pik), 392, 373, 327, 281,253, 213, 167, 120, 91,75

3.3.13 Tris-N,N',N''-2,4,6-trinitrofenil-(2,2',2'')-aminoetil)amin'in hazırlanması



Şekil 3.21 Pikril klorür ile Tris-2,2',2'')-aminoetilaminin tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi

Yaklaşık 2,47 g pikril klorür 50mL MeOH içinde çözülüp kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Bu çözeltiliye 0,48 g tris(2-aminoetil)amin'in 10 mL MeOH içindeki çözeltisi eklenerek yaklaşık 2 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Bu süre sonunda ayrılan sarı çökelek süzülerek kurutulmuştur. Bu senteze ait tasarlanan tepkime denklemi şekil 3.21'de verilmektedir.

Tris-N,N',N''-2,4,6-trinitrofenil-(2,2',2'')-aminoetil)amin (13), (C₂₄H₂₁N₁₃O₁₈);

Element analizi: Beklenen %C:36,95, %H:2,73, %N:23,35; Bulunan %C:37,97, %H:1,71, %N:23,87

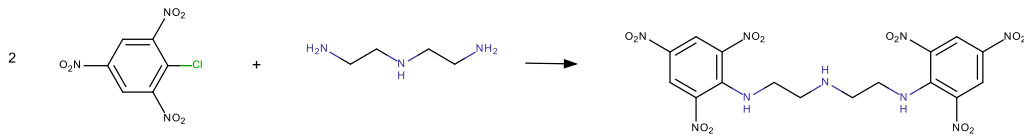
IR spektrumunda ν_{N-H} :3308,45cm⁻¹, $\nu_{C-H(ar)}$:3084,18cm⁻¹, $\nu_{C-H(alifatik)}$: 2949,16-2846,93cm⁻¹, $\nu_{C=N(rezonans)}$:1618,28cm⁻¹, $\nu_{C=C}$:1587,42cm⁻¹, $\nu_{halka deformasyon}$:1521,84cm⁻¹, δ_{CH_2} :1438,90cm⁻¹, $\delta_{N=O}$:1361,74cm⁻¹, $\nu_{N=O}$:1327,03-1278,81cm⁻¹, $\delta_{C-H(ar)}$:721,38cm⁻¹ titreşimleri gözlenmiştir.

¹H-NMR sonuçları (d₆-DMSO içinde) 8,99(s,2H), 7,91(s,1H), 3,38(t, 2H), 2,98 (t,2H) şeklindedir.

^{13}C -NMR (d_6 -DMSO içinde) 143,68, 138,19, 126,41, 115,79, 45,381, 44,57 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları m/z =Moleküler pik gözlenemedi, 284, 237 (ikinci büyük pik), 208 (temel pik), 178, 162, 132, 116, 109, 75, 56, 44

3.3.14 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-(aminoetil)amin'in hazırlanması



Şekil 3.22 Pikril klorür ile Bis-2,2'-(aminoetil)aminin tasarlanan ve gerçekleşen tepkime denklemi

Yaklaşık 2,47 g pikril klorür 50 mL MeOH içinde çözülüp kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Bu çözeltiliye 0,52 g bis(2-aminoetil)amin'in 10 mL MeOH içindeki çözeltisi eklenmiştir ve yaklaşık 2 saat geri soğutucu altında kaynatılıp beklemeye alınmış ve ayrılan sarı çökelek süzülerek kurutulmuştur. Bu senteze ait tasarlanan tepkime denklemi şekil 3.22'de verilmektedir.

Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-2,2'-(aminoetil)amin (14), ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_9\text{O}_{12}$);

Element analizi: Beklenen %C:36,58, %H:2,87, %N:23,98; Bulunan %C:37,81, %H:1,98, %N:24,47.

IR spektrumunda $\nu_{\text{N-H}}$:3328,43–3311,78 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H(ar)}}$:3088,03 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H(alifatik)}}$:2946,57–2878,94 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=N(rezonans)}}$:1620,21 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$:1591,27–1566,20 cm^{-1} $\nu_{\text{halka deformasyon}}$:1517,98 cm^{-1} , δ_{CH_2} :1435,04 cm^{-1} , $\delta_{\text{N=O}}$:1363,37 cm^{-1} , $\nu_{\text{N=O}}$:1334,74-1282,66 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-H(ar)}}$:721,38 cm^{-1} titreşimleri gözlenmiştir.

^1H -NMR sonuçları (d_6 -DMSO içinde) 8,97(s,4H), 7,73(s,2H), 5,62(s,1H), 3,47(t,4H), 3,09(t,4H) şeklindedir.

^{13}C -NMR (d_6 -DMSO içinde) 141,74, 137,66, 126,35, 116,37, 47,31, 45,26 olarak gözlenmiştir.

Kütle analizi sonuçları m/z =Moleküler pik gözlenemedi, 284 (ikinci büyük pik), 252, 237 (temel pik), 220, 212, 178, 162, 90, 77, 75, 61, 44.

4. SONUÇLAR

4.1 X-Işını Kırınımı Çalışmaları Sonuçları

Çalışmaya konu olan enerjik maddelerden sadece üç tanesinin kristalleri tek kristal x-ışını difraktometresinde analiz edilebilecek özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu üç maddenin, moleküler modelleri ve birim hücre özellikleri tek kristal XRD analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Bu enerjik maddeler, N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) ve N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin (10)'dir. Bu maddelere ait veri toplama parametreleri, kristal özellikleri çizelge 4.1'de verilmiştir. Ayrıca bu madde moleküllerinde hesaplanan önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) ve N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin (10) maddelerinin veri toplama parametreleri ve kristal özellikleri

Ölçülen değerler ve özellikler	Enerjik Madde		
	N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b)	Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-1,3-diaminopropan (4)	N-2,4,6-trinitrofenil-4-nitrohidrazin (10)
Molekül formülü	$C_6H_5N_5O_6$	$C_{15}H_{12}N_8O_{12}$	$C_{12}H_7N_5O_8$
Mol kütlesi, $g\ mol^{-1}$	243,15	496,33	698,45
T/K	293(2)	293(2)	293(2)
Kristal boyutları, mm	0,50 x 0,50 x 0,50	0,50 x 0,36 x 0,28	0,50 x 0,36 x 0,24
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	ortorombik
Uzay grubu	P21/n	P21/n	Pna21
a /Å	13,5566(5)	8,9228(4)	14,3418(5)
b /Å	9,8285(4)	12,6215(5)	8,5835(3)
Alfa	90,00	90,00	90,00
Beta	100,721(4)	103,164(5)	90,00
Gamma	90,00	90,00	90,00
V /Å ³	1841,68(13)	1936,03(15)	2741,83(17)
Z	4	4	4
Hesaplanan yoğunluk, $g\ cm^{-3}$	1,754	1,703	1,692
μ , mm^{-1}	0,159	0,150	0,146
F (000)	992	1016	1424
$T_{min}-T_{max}$	0,9249-0,9249	0,9287-0,9582	0,91281-1,000
Ø aralığı, °	2,54-26,36	2,85-26,37	2,543-26,370
İndex aralıkları	-16 ≤ h ≤ 14 - 12 ≤ k ≤ 12 -17 ≤ l ≤ 10	-11 ≤ h ≤ 8 - 14 ≤ k ≤ 15 -22 ≤ l ≤ 19	-13 ≤ h ≤ 17 - 10 ≤ k ≤ 5 -27 ≤ l ≤ 27
Toplanan yansıma	4449	7659	5515
Kullanılan yansıma	3745	3940	4537

Çizelge 4.1 N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) ve N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin (10) maddelerinin veri toplama parametreleri ve kristal özellikleri (devam)

R1, wR2 (2 θ)	0,0369 0,0950	0,0466 0,1077	0,0356 0,0781
R1, wR2 (all)	0,0467 0,1015	0,0685 0,1207	0,489 0,0857
data / parameter	3745/326	3940/329	4537/427
GOOF of F2	1,034	1,027	1,031
Artık elektron yoğunlukları, e Å ⁻³	0,355 -0,194	0,402 -0,327	0,136 -0,162

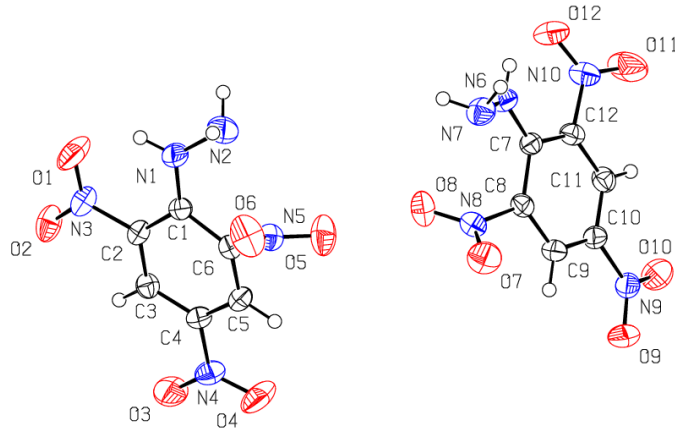
Çizelge 4.2 X-ışınları kırınımı ile hesaplanan önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

Enerjik madde	Bağ uzunlukları, Å	Bağ açıları, °
N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin, (2-b)	C1 N1 1,333(2) C2 N3 1,450(2) C4 N4 1,455(2) C6 N5 1,468(2) C7 N6 1,3284(19) C8 N8 1,466(2) C10 N9 1,448(2) C12 N10 1,456(2) N1 N2 1,397(2) N1 H1A 0,88(2) N2 H2A 0,91(2) N2 H2B 0,87(2) N3 O2 1,2186(19) N3 O1 1,2303(19) N4 O3 1,215(2) N4 O4 1,217(2) N5 O5 1,2065(19) N5 O6 1,2177(19)	N1 C1 C6 122,60(15) N1 C1 C2 123,79(14) C1 N1 N2 120,79(15) C1 N1 H1A 116,6(13) N2 N1 H1A 122,6(13) N1 N2 H2A 106,1(15) O2 N3 O1 122,45(14) O2 N3 C2 118,95(14) O1 N3 C2 118,60(14) O3 N4 O4 123,74(15)
Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin, (4)	C1 N1 1,456(3) C3 N2 1,448(3) C5 N3 1,464(3) C6 N4 1,338(3) C7 N4 1,457(3) C7 C8 1,514(3) C8 C9 1,516(3) C9 N5 1,459(2) N1 O1 1,196(3) N1 O2 1,199(3) N2 O4 1,202(3) N2 O3 1,213(3) N3 O5 1,213(3) N3 O6 1,220(3)	C2 C1 N1 114,73(18) C6 C1 N1 121,53(17) C2 C3 N2 118,98(19) C4 C3 N2 119,75(19) C4 C5 N3 114,68(18) C6 C5 N3 120,78(18) N4 C6 C5 124,27(18) N4 C6 C1 122,73(19) N4 C7 C8 110,94(17) C7 C8 C9 107,67(17) N5 C9 C8 111,15(17) O1 N1 O2 122,0(2) O1 N1 C1 119,5(2) O2 N1 C1 118,5(2) O4 N2 O3 123,1(2) O4 N2 C3 118,1(2) O3 N2 C3 118,81(19) O5 N3 O6 124,9(2) O5 N3 C5 117,6(2) O6 N3 C5 117,3(2)

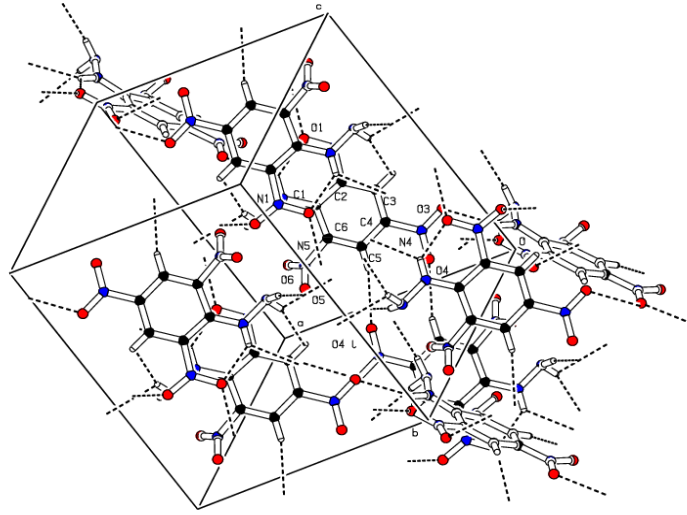
Çizelge 4.2 X-ışınları kırınımı ile hesaplanan önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları
(devam)

N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin, (10)	C1 N1 1,457(6)	O2 N1 O1 122,1(3)
	C3 N2 1,447(6)	O2 N1 C1 118,5(3)
	C5 N3 1,469(4)	O1 N1 C1 119,4(3)
	C6 N4 1,340(4)	O3 N2 O4 123,0(4)
	C10 N5 1,470(5)	O3 N2 C3 119,3(4)
	N1 O2 1,207(4)	O4 N2 C3 117,7(3)
	N1 O1 1,222(5)	O6 N3 O5 124,4(3)
	N2 O3 1,215(4)	O6 N3 C5 118,4(3)
	N2 O4 1,233(5)	O5 N3 C5 117,1(3)
	N3 O6 1,211(4)	C6 N4 H4A 113(2)
	N3 O5 1,213(4)	C7 N4 H4A 120(2)
	N4 H4A 0,88(4)	O7 N5 O8 124,1(3)
		O7 N5 C10 118,0(3)
		O8 N5 C10 117,9(4)

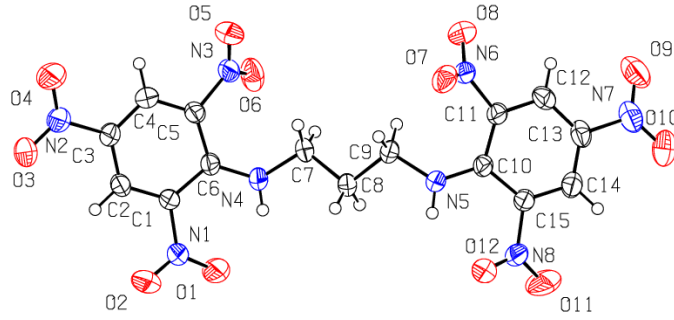
X-Işını kırınımı çalışmaları yapılan enerjik maddelerin ORTEP programı (versiyon v32) ile çizilmiş moleküler modelleri, bu moleküllerin birim hücredeki istiflenmeleri, moleküller-arası ve molekül-içi hidrojen bağı oluşumları sırasıyla şekil 4.1 - 4.6'da görülmektedir.



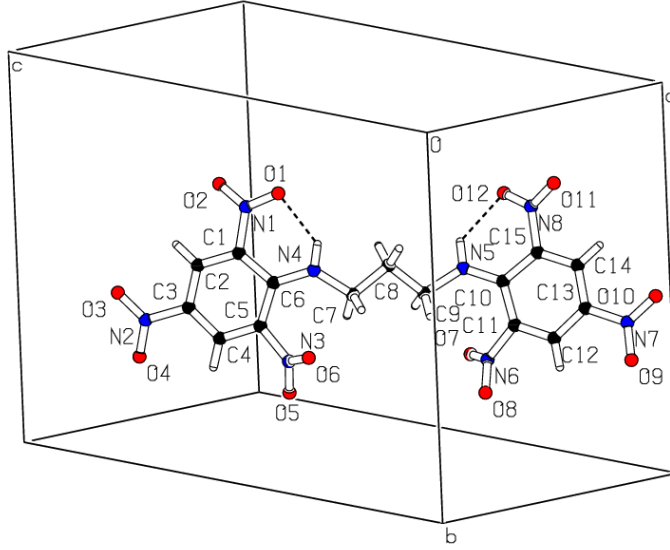
Şekil 4.1 N-2,4,6-trinitrofenil hidrazin (2-b)'in Ortep v32 versiyonu ile çizilen moleküler modeli



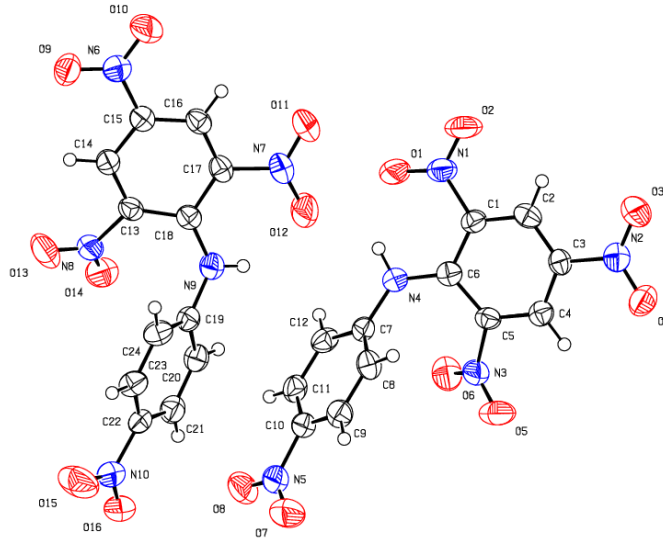
Şekil 4.2 N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b)'nin pluton programıyla çizilen birim hücre istiflenmesi ve hidrojen bağı oluşumları



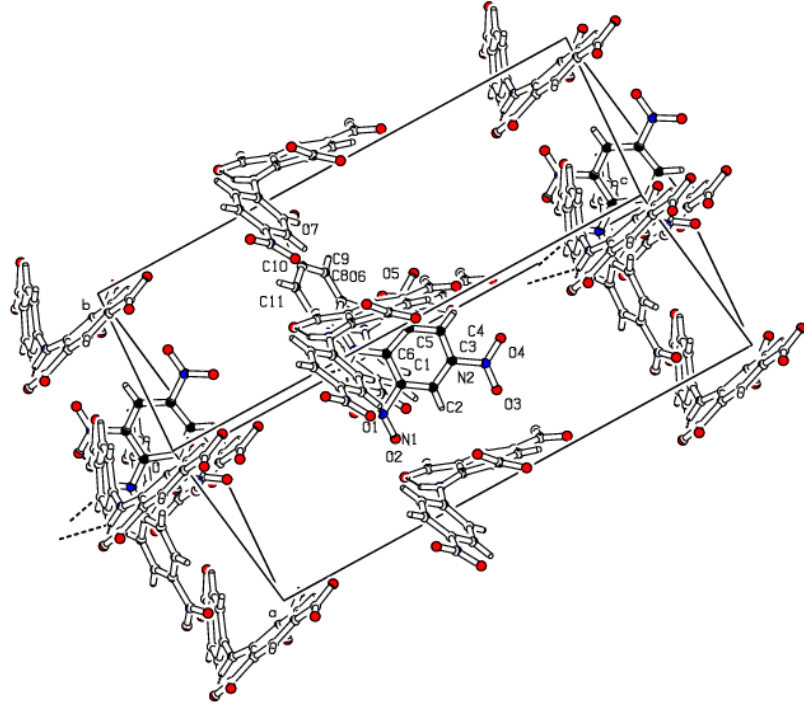
Şekil 4.3 Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-1,3-propandiamin (4) molekülünün Ortep v32 programı ile çizilmiş modeli



Şekil 4.4 Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-1,3-propandiamin (4) molekülünün Pluton programı yardımıyla çizilmiş birim hücre içinde olası hidrojen bağları



Şekil 4.5 N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin (10) Ortep v32 ile çizilmiş moleküler modeli



Şekil 4.6 N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin (10) molekülünün pluton programı yardımıyla elde edilen birim hücre içindeki istiflenme ve olası hidrojen bağı oluşumları

Şekil 4.1 - 4.5'ten anlaşılacağı üzere hem molekül-içi hem moleküller-arası hidrojen bağı yapma olasılığı en yüksek olan molekül, içerdiği $-NH$ ve $-NH_2$ gruplarından dolayı N-2,4,6-trinitrofenilhidrazindir. Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-1,3-propandiamin (4) molekülünde hidrojen bağı yapabilecek iki $-NH$ grubu bulunmaktadır. $-NH$ gruplarına en yakın oksijenler orto pozisyonundaki nitro gruplarının oksijenleri olduğundan bu molekülde moleküller-arası hidrojen bağı olasılığı fazla yüksek değildir (şekil 4.4). N-2,4,6-trinitrofenil-4-nitroanilin (10) molekülü için de Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) molekülündeki durumun geçerli olduğu söylenebilir. N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) molekülündeki hidrojen bağı oluşumunun molekülün termal özelliklerini etkilediği düşünülmektedir.

Çizelge 4.2'de verilen değerler arasında anomali sayılabilecek bir bağı uzunluğu veya bağı açısına rastlanmamıştır, tüm bağı uzunlukları ve bağı açıları beklenen sınırlar

içindedir. Elde edilen bu moleküler modeller bu çalışmada moleküller-arası kuvvetlerin tahmin edilmesinde yararlı olmaktadır. Bu moleküller-arası etkileşimler patlama mekanizmasının tahmin edilmesinde önemlidir. Belirtildiği gibi N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin'in 190°C sıcaklıkta patlama tepkimesi vermesinin nedeni moleküller-arası etkileşimlerdir. Platon programı yardımıyla X-ışınları kırınımı çalışması yapılan üç enerjik maddenin moleküllerinin istiflenmesinde olası hidrojen bağları hesaplanmış ve çizelge 4.3'te verilen değerler bulunmuştur.

Çizelge 4.3 N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) ve bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-diaminopropan (4)'da inter ve intramoleküler hidrojen bağları

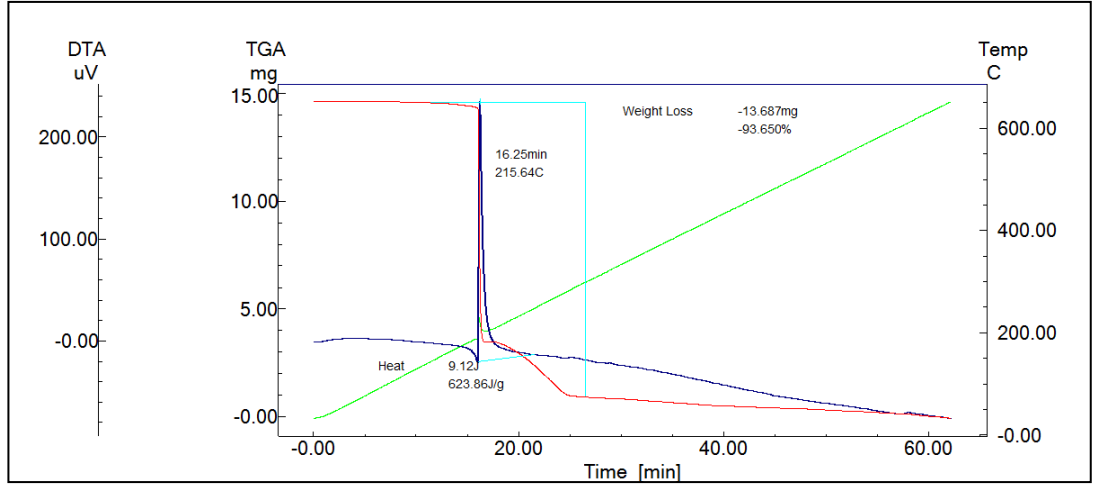
Molekül		D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-b)	N1-H1...O1	0,88(2)	1,93(2)	2,597(2)	131,2(18)
	N1-H1...N3	0,88(2)	2,58(2)	2,923(2)	104,4(15)
	N1-H1...O3	0,88(2)	2,35(2)	2,973(2)	128,6(16)
	N2-H2...O11	0,91(3)	2,44(3)	3,344(3)	169,8(17)
	N2-H2B...O12	0,87(2)	2,56(3)	3,047(2)	115,8(17)
	N2-H2B...O7	0,87(2)	2,37(2)	3,202(2)	159,9(19)
	N6-H6...O12	0,83(2)	2,02(2)	2,636(2)	131,0(18)
	N6-H6...N10	0,83(2)	2,60(2)	2,927(2)	105,7(18)
	N6-H6...O10	0,83(2)	2,43(2)	3,036(2)	130,6(17)
	N7-H7...O1	0,90(2)	2,31(2)	3,184(2)	163,9(18)
	N7-H7B...O2	0,89(2)	2,41(2)	2,919(2)	117,2(16)
N7-H7B...O9	0,89(2)	2,44(2)	3,281(2)	157,8(18)	
bis-N,N'(trinitrofenil)-1,3-diaminopropan (4)	N4-H4...O1	0,83(3)	2,01(3)	2,653(3)	134(18)
	N4-H4...N1	0,83(3)	2,56(3)	2,916(9)	107(2)
	N5-H5...O3	0,85(3)	2,05(3)	2,695(3)	132(2)
	N5-H5...N8	0,85(3)	2,53(3)	2,896(3)	107,2(19)
N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin (10)	N(4)-H(4)...O(1)	0,87	1,92(4)	2,605(5)	137(4)
	N(4)-H(4)...N(1)	0,87	2,51(4)	2,911(4)	109(3)
	N(4)-H(4)...O(16)	0,87	2,47(4)	3,057(4)	130(3)
	N(4)-H(4)...O(12)	0,81	2,03(4)	2,605(5)	127(4)

Çizelge 4.3'ten de görüleceği gibi N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) bileşiğinde hem molekül-içi hem moleküller-arası hidrojen bağ olasılıkları söz konusudur. Bu bileşikte N2-H2...O11, N2-H2B...O12, N2-H2B...O7, N6-H6...O12, N6-H6...N10, N6-H6...O10, N7-H7...O1-N7-H7B...O2 olarak tanımlanan hidrojen bağları moleküller-arası bağlardır (Şekil 4.1'de iki molekül bir arada görülmektedir). ShellX paket programı ile elde edilen yapı çözümünde iki molekülün birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu yakınlıktan dolayı iki molekül bir arada asimetric bir birim oluşturmaktadır. Diğer N1-H1...O1, N1-H1...N3, N1-H1...O3, N6-H6...O12, N6-H6...N10 ve N6-H6...O10 bağları molekül-içi hidrojen bağlarıdır. Diğer iki molekülde gözlenen hidrojen bağları tamamen molekül-içi bağlardır. N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin'de nitro grupları komşu molekülün NH₂ grubunun hidrojenleriyle hidrojen bağı yaparak fikse olduğundan moleküller tamamen fikse olmuş durumdadır. Bu molekül ısıtıldığında hidrojen bağları kırılana kadar bir değişim gözlenmesi beklenmemelidir. Hidrojen bağlarının termal olarak kırılması sonucu ilgili grupların parçalanması olasıdır. Bu mekanizma sonucunda hidrojen bağlarının kırıldığı sıcaklıkta molekül parçalanır. Yine aynı molekülde NH grubu ile orto pozisyonundaki nitro grubunun oksijeni arasında da hidrojen bağı vardır ve bu bağ literatürdeki örneklere uygun olarak, parçalanmanın ilk basamağının furoksan oluşumu üzerinden yürütmesine neden olur (Kehler vd. 1996; Bailey ve Case 1958; Reddy vd. 1983, Özkaramete vd. 2013) Aynı durumun diğer moleküllerde de gözlemlendiğine dikkat edilmelidir.

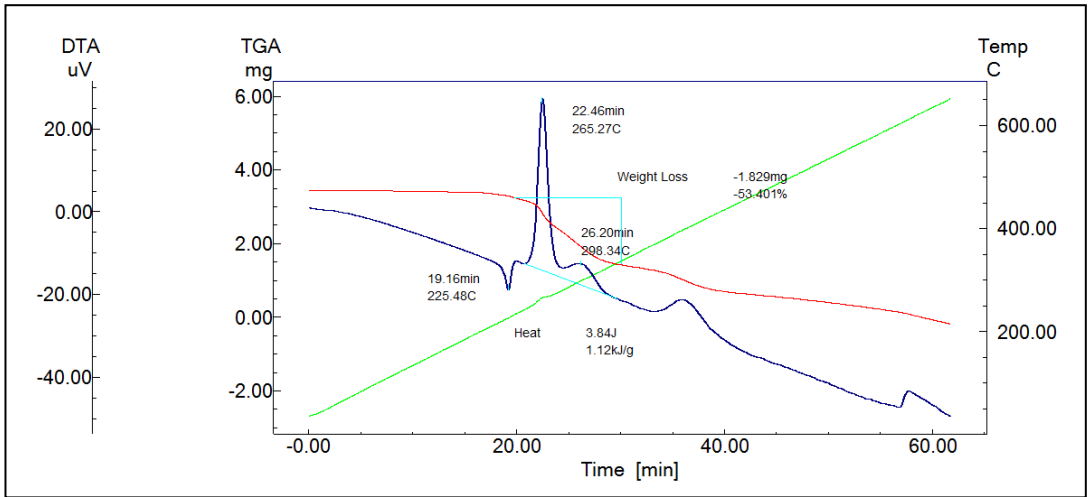
4.2 Termal Analiz Sonuçları

4.2.1 Termogravimetri çalışmalarının sonuçları

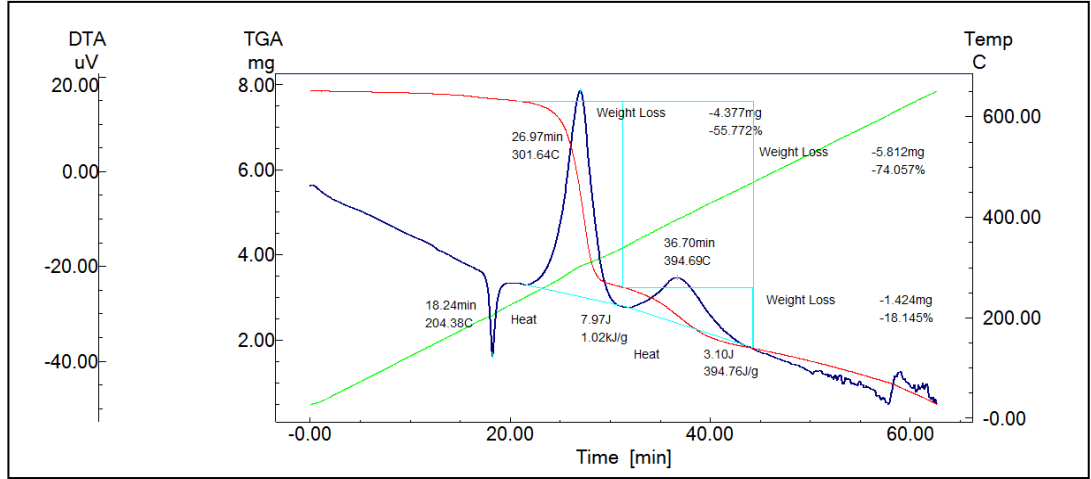
Şekil 4.7 ve 4.19 arasında verilen termogramlar çalışmaya konu olan enerjik maddelerin TG-DTA eğrileridir. Deneyler her madde için en az 3 kez tekrarlanmıştır ve uygun görülenler bu bölümde verilmiştir.



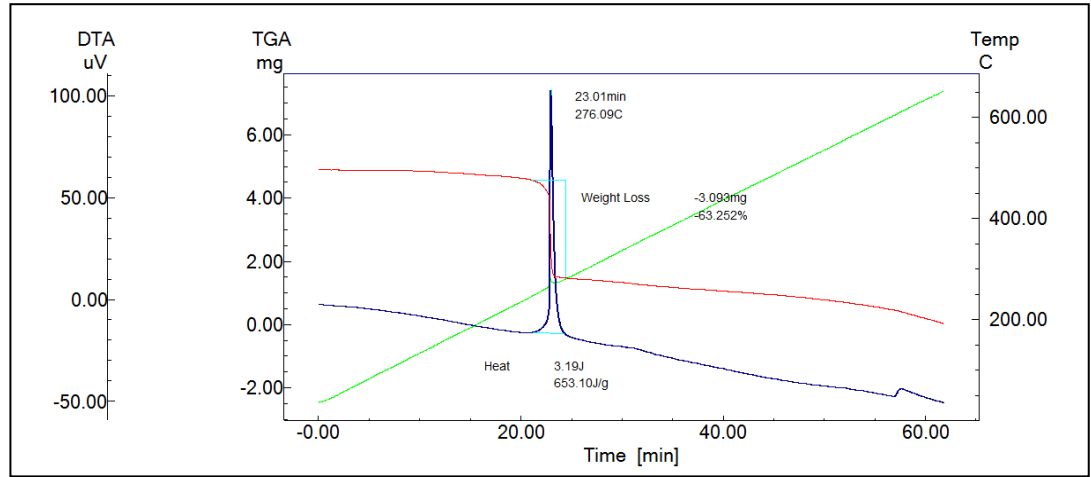
Şekil 4.7 N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-b) için alınan TG-DTA eğrisi



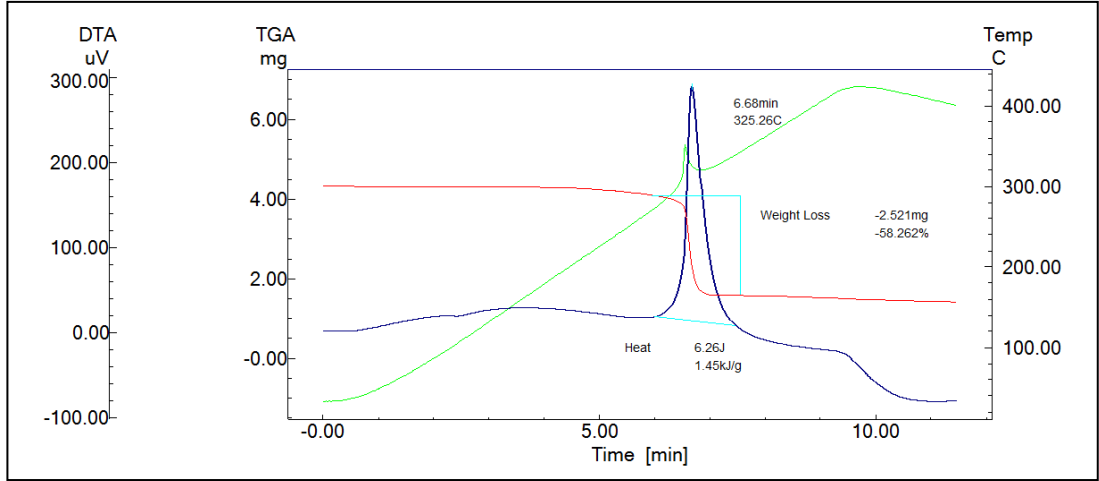
Şekil 4.8 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamin (3) için alınan TG-DTA eğrisi



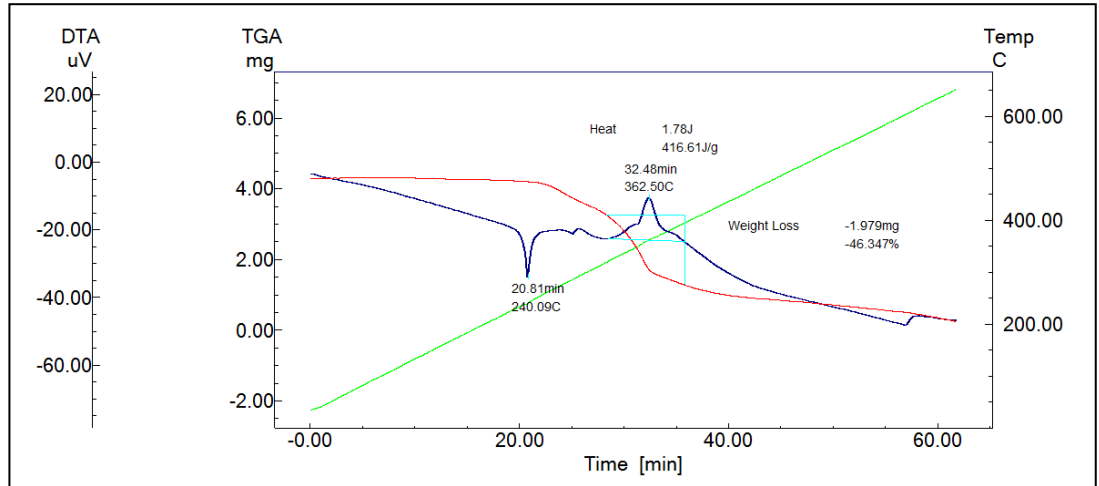
Şekil 4.9 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) için alınan TG-DTA eğrisi



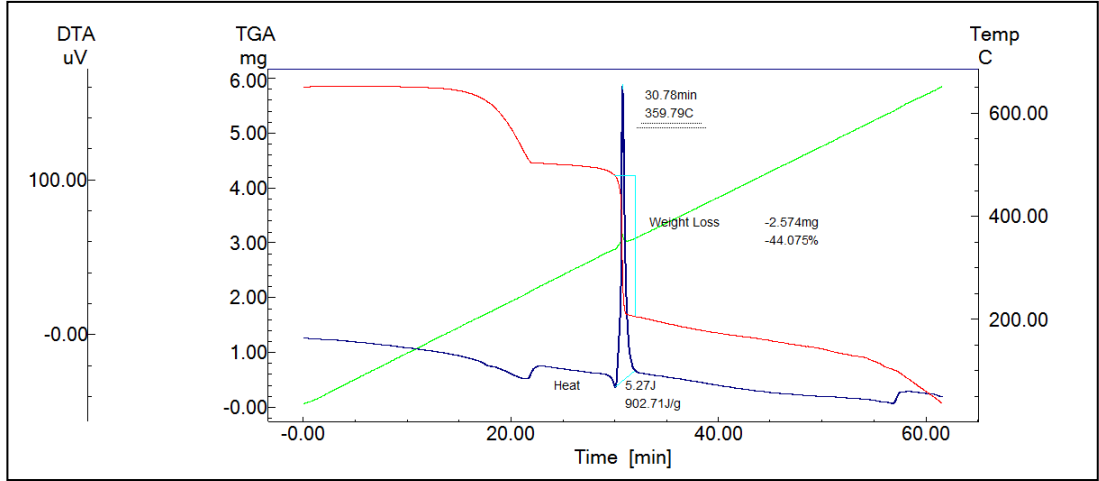
Şekil 4.10 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamin (5) için alınan TG-DTA eğrisi



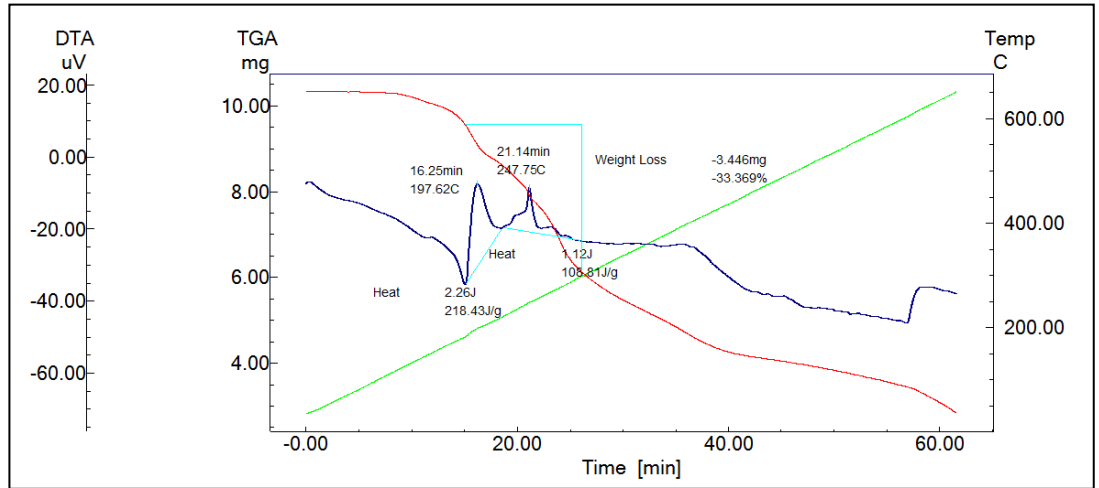
Şekil 4.11 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,7-heptandiamin (6) için alınan TG-DTA eğrisi



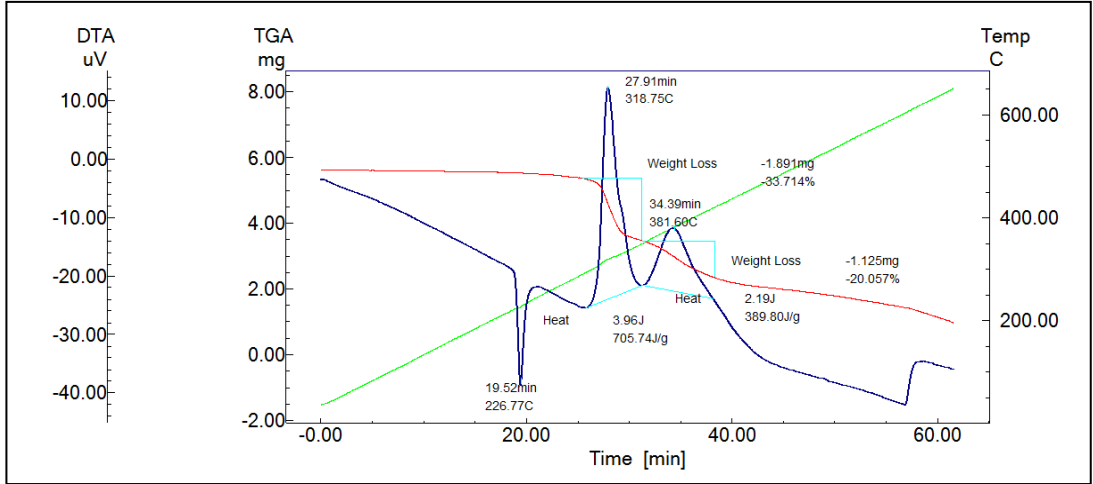
Şekil 4.12 1-(2,4-dinitrofenil)-2-(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (7) için alınan TG-DTA eğrisi



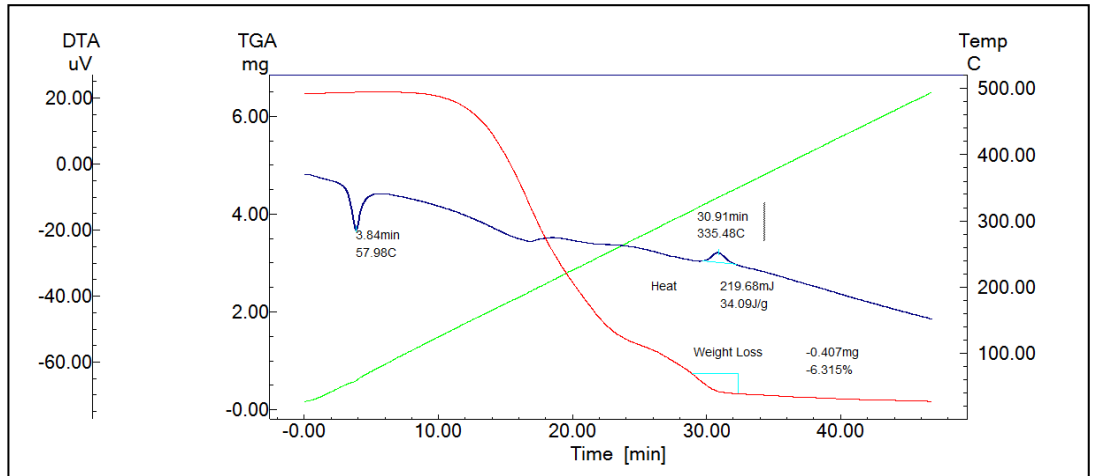
Şekil 4.13 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-diaminobenzen (8) için alınan TG-DTA eğrisi



Şekil 4.14 N(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzen (9-b) için alınan TG-DTA eğrisi

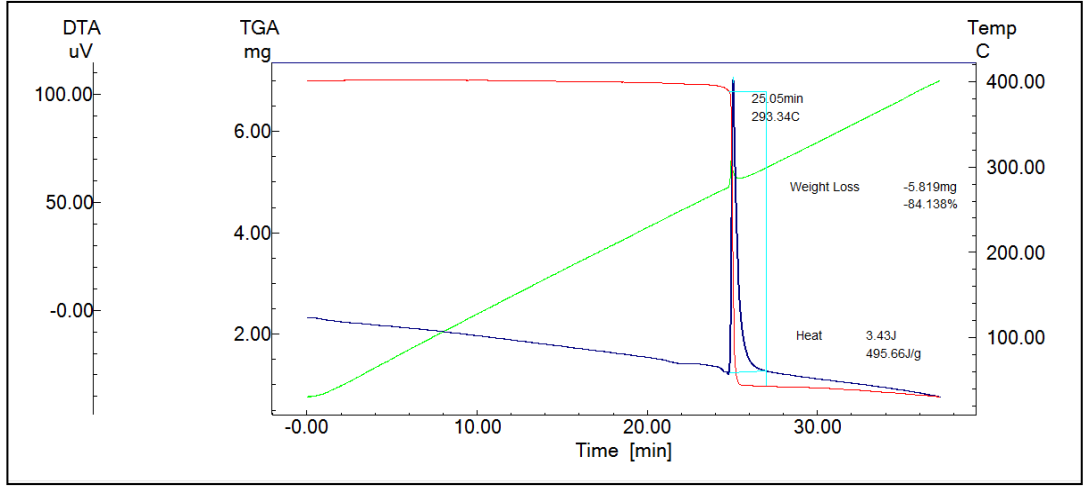


Şekil 4.15 N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin (10) için alınan TG-DTA eğrisi

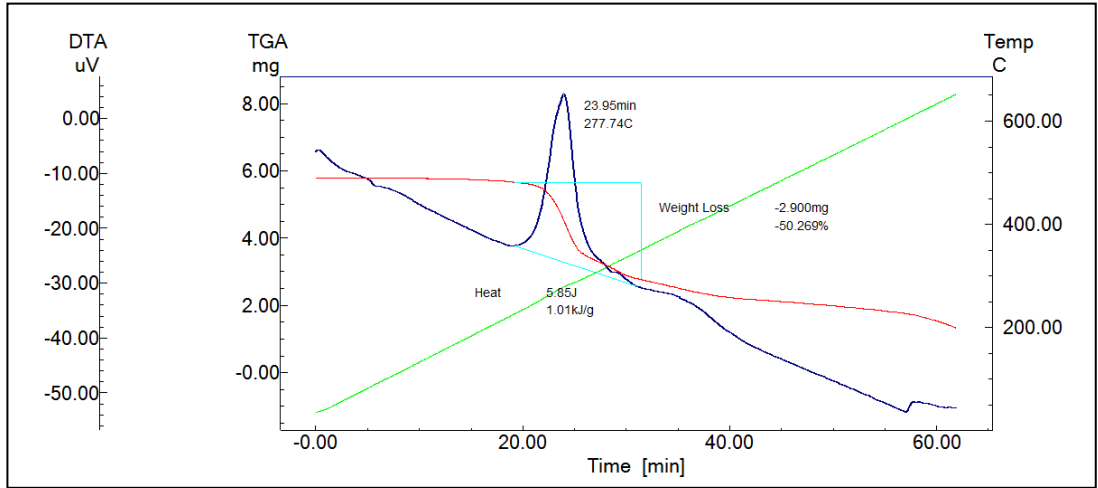


Şekil 4.16 N(2,4,6-trinitrofenil)-2-nitroanilin (11) için alınan TG-DTA eğrisi

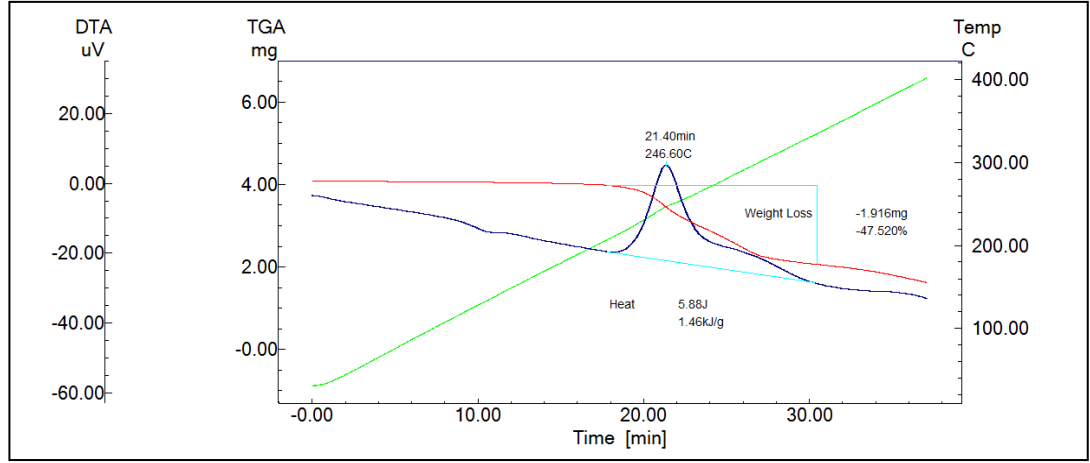
Şekil 4.16'da verilen termogramda bir ekzotermik tepkime yoktur, 57 °C civarında gözlenen endotermik olay 2-nitroaniline ait erime sinyalidir.



Şekil 4.17 N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12) için alınan TG-DTA eğrisi



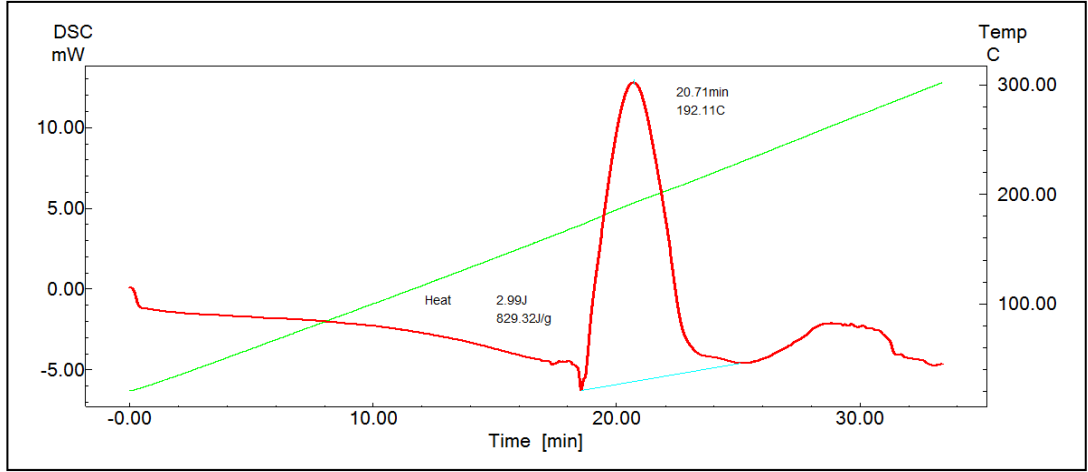
Şekil 4.18 Tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-aminoetilamin (13) için alınan TG-DTA eğrisi



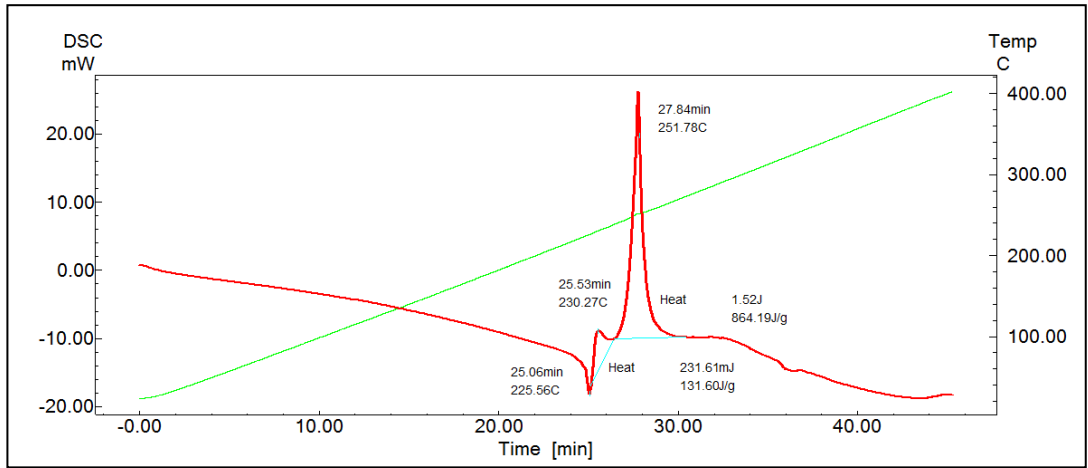
Şekil 4.19 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-aminoetilamin (14) için alınan TG-DTA eğrisi

4.2.2 DSC çalışmalarının sonuçları

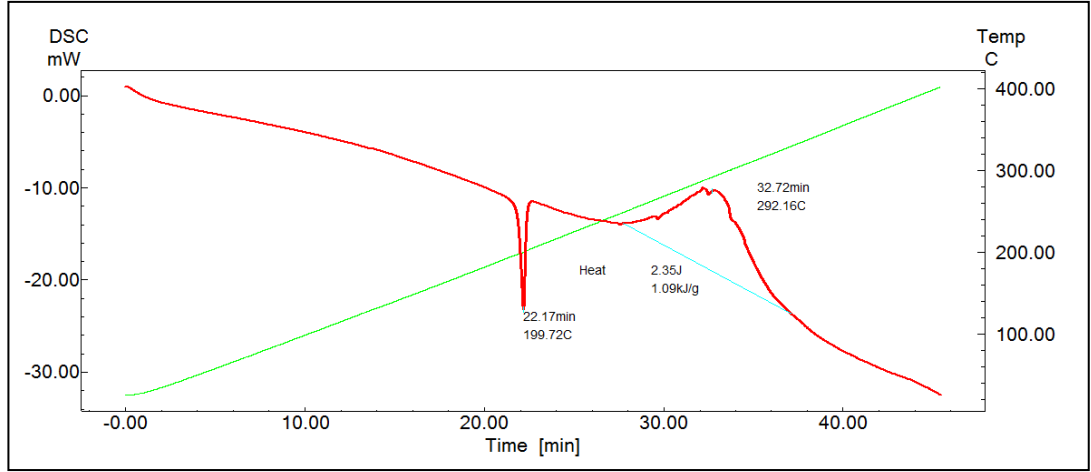
Bilindiği gibi termogravimetri cihazları aynı anda TG ve DTA eğrilerini kaydedebilen cihazlar olarak üretilmektedir. 4.2.1 başlığı altında verilen termogramlarda analiz esnasında meydana gelen kütle kayıplarını ve tepkimenin termal sonuçlarını (ısııalan - ısııveren tepkime) tek termogramda bir arada vermektedir. DTA eğrileri belirlenen sıcaklık aralıklarındaki ısıı değişimlerini ölçerler. Ancak bu ölçüm erime, kristallenme gibi tekrarlanabilir tepkimeler için geçerlidir. Başka bir ifadeyle DTA cihazları olayın ısııalan veya ısııveren olduğunu kaydeder fakat alınan-verilen ısııyı tam olarak ölçemez. Bu sebepten dolayı her bir maddenin Shimadzu marka DSC-50 cihazında da patlama tepkimelerine ait termogramları alınmıştır. Deneyler her madde için en az 3 kez tekrarlanmıştır ve uygun görülenler bu bölümde verilmiştir.



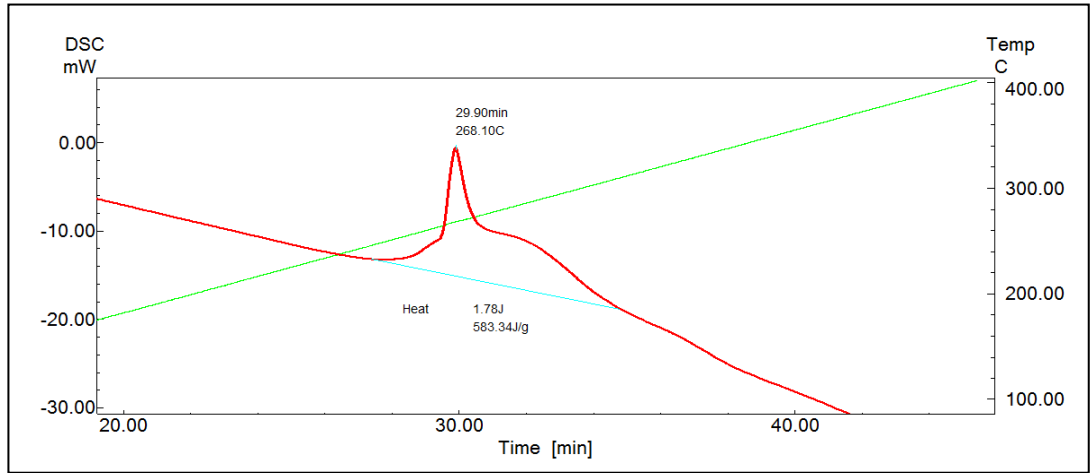
Şekil 4.20 N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) için alınan DSC eğrisi



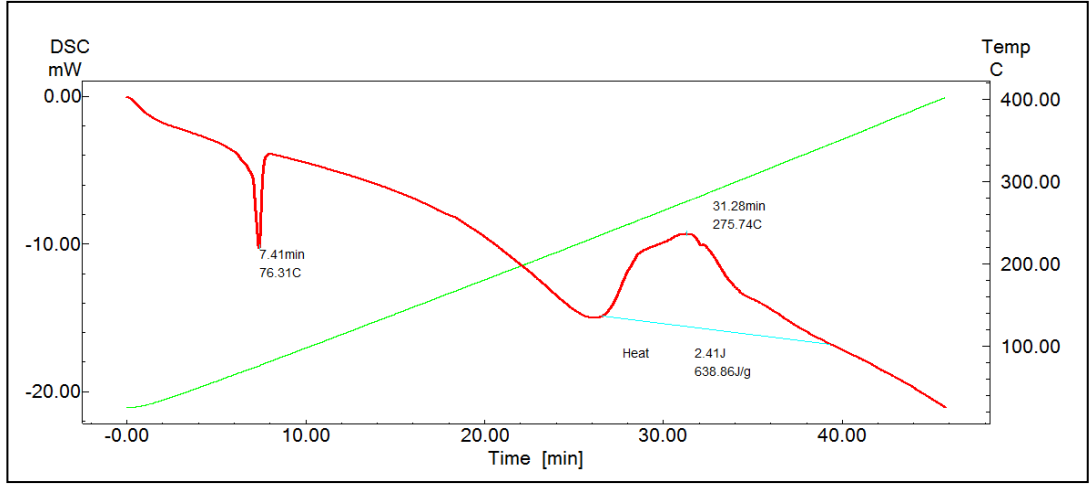
Şekil 4.21 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamin (3) için alınan DSC eğrisi



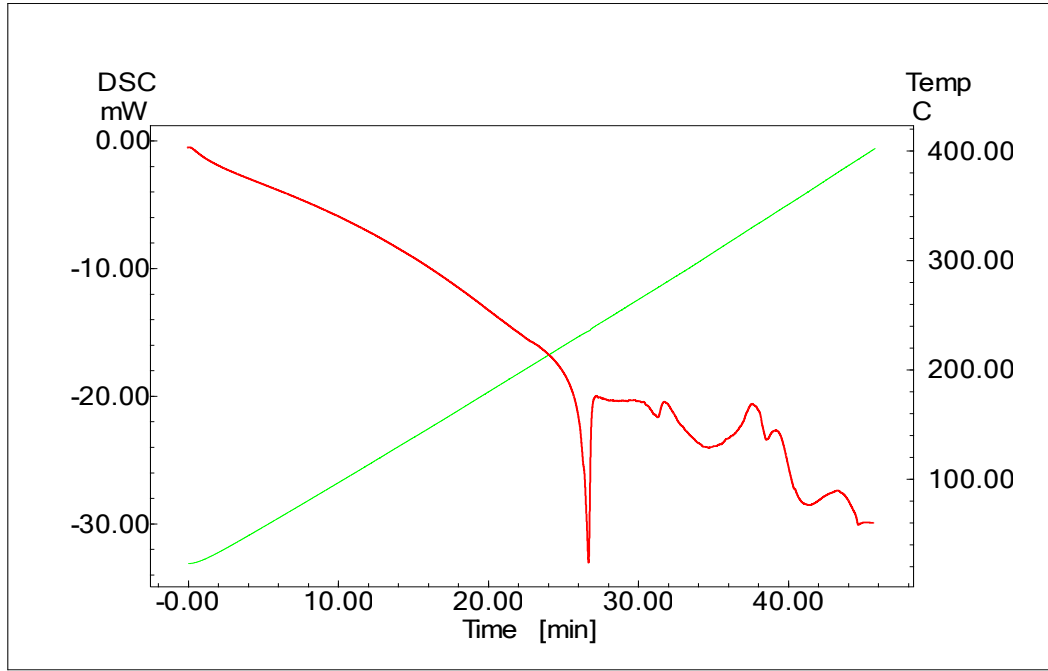
Şekil 4.22 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) için alınan DSC eğrisi



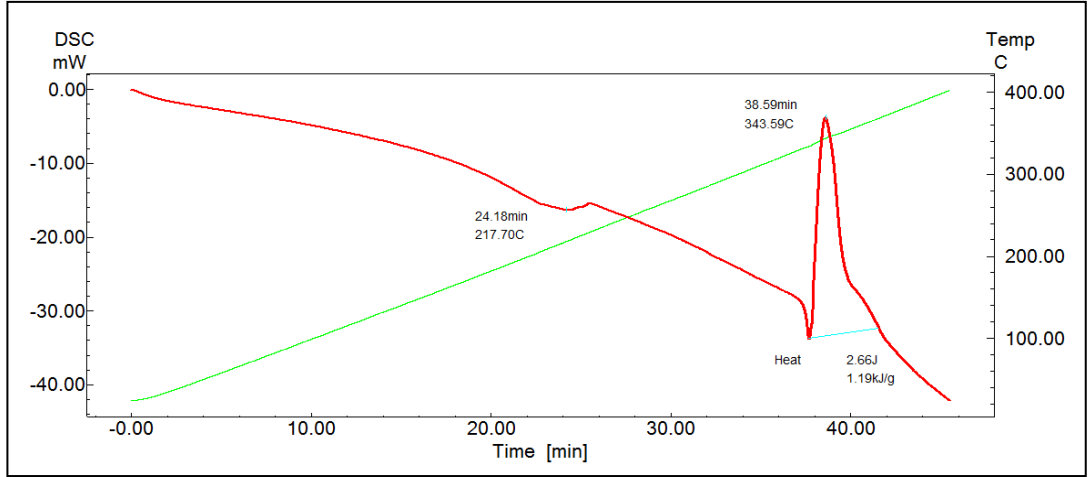
Şekil 4.23 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamin (5) için alınan DSC eğrisi



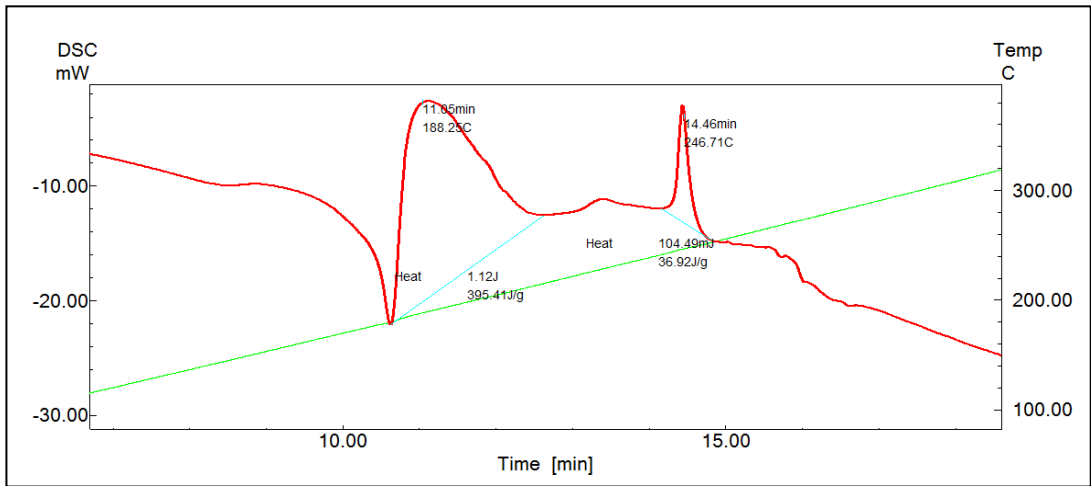
Şekil 4.24 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,7-heptandiamin (6) için alınan DSC eğrisi



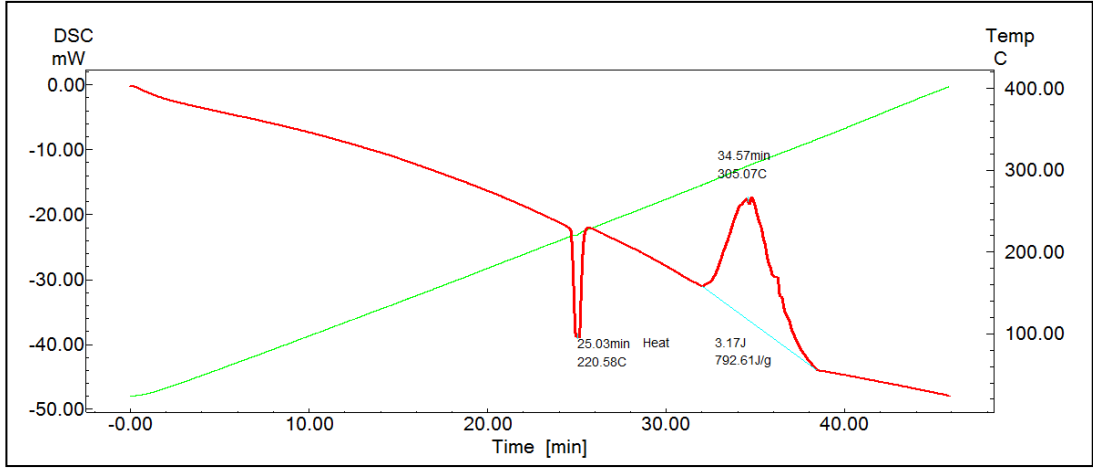
Şekil 4.25 1-(2,4-dinitrofenil)-2-(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (7) için alınan DSC eğrisi



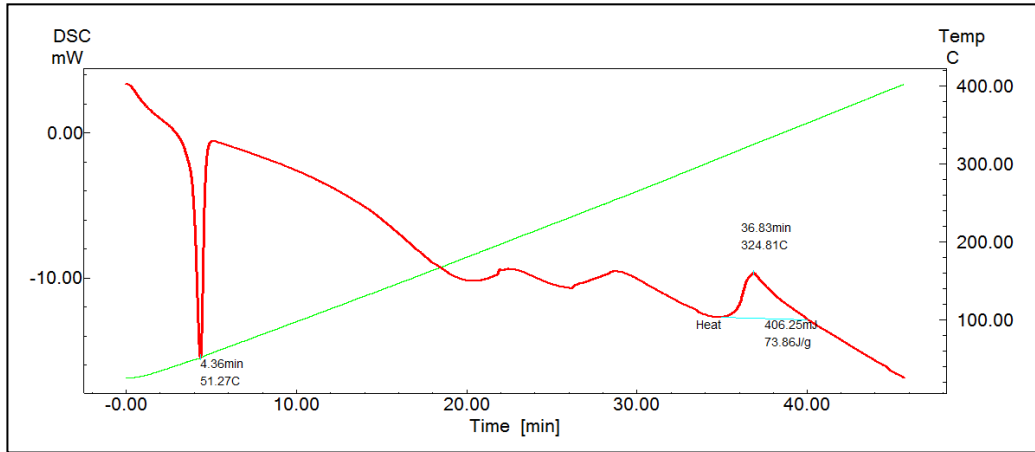
Şekil 4.26 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-diaminobenzen (8) için alınan DSC eğrisi



Şekil 4.27 N(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzen (9-b) için alınan DSC eğrisi

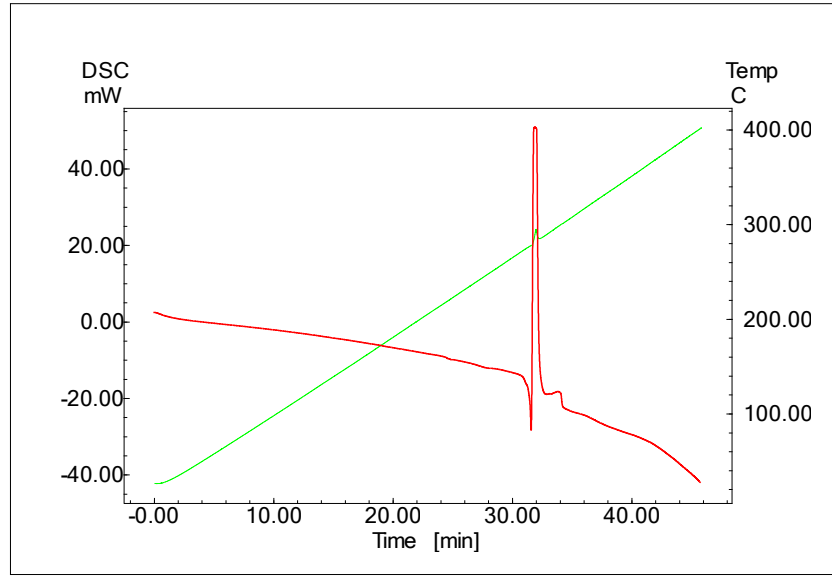


Şekil 4.28 N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin (10) için alınan DSC eğrisi

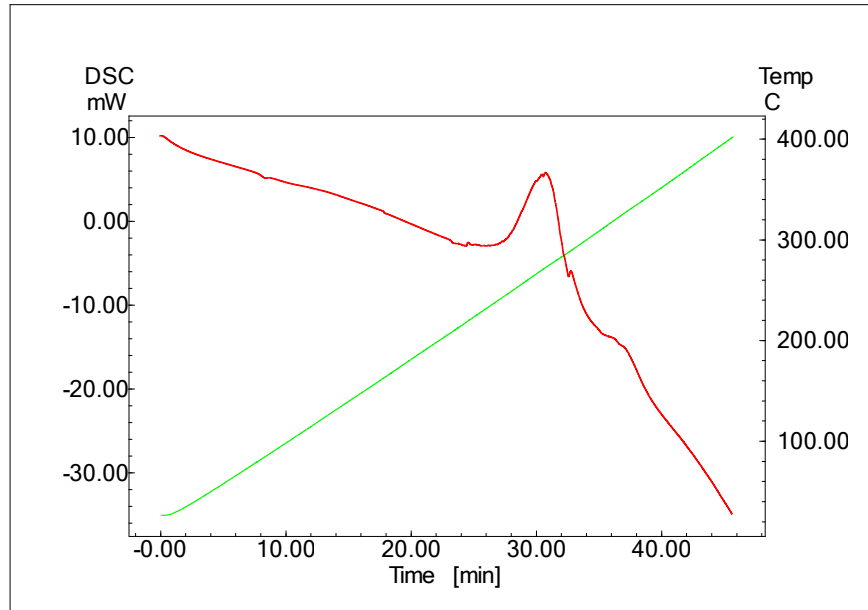


Şekil 4.29 N(2,4,6-trinitrofenil)-2-nitroanilin (11) için alınan DSC eğrisi

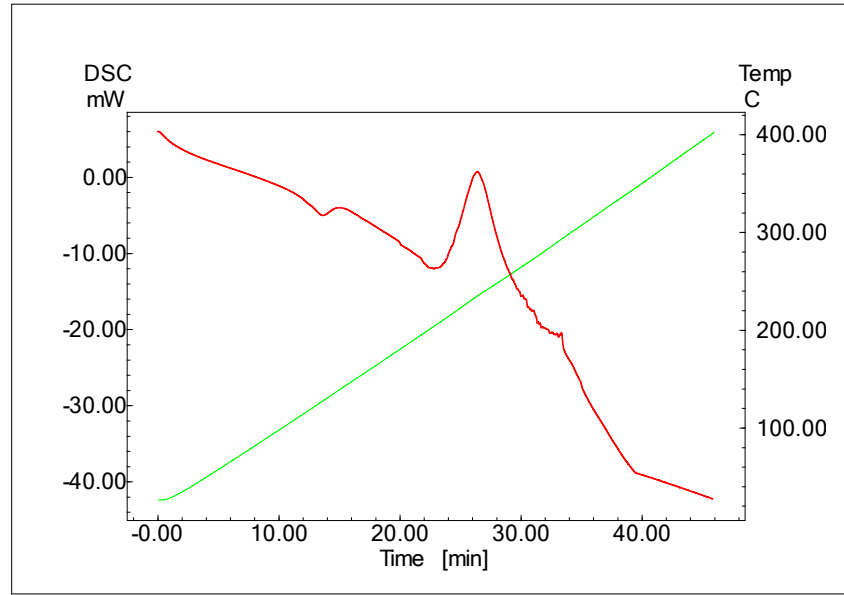
Görüldüğü gibi sadece bir erime sinyali mevcut olup, ekzotermik bir tepkime net olarak gözlenmemektedir. 324°C civarında gözlenen zayıf ekzotermik sinyal büyük olasılıkla çok az meydana gelmiş olan hedef maddeye aittir ancak elde edilen ürünün büyük çoğunluğu 2-nitroanilindir.



Şekil 4.30 N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12) için alınan DSC eğrisi



Şekil 4.31 Tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-aminoetilamin (13) için alınan DSC eğrisi



Şekil 4.32 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-aminoetilamin (14) için alınan DSC eğrisi

4.2.3 Termal analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Termal analiz çalışmalarına ait sonuçlar 4.2.1 ve 4.2.2 başlıkları altında verilmiştir. Her madde için en az 3 en çok 9 tekrar yapılmış olup bahsi geçen termogramlar tekrarlardan uygun olan bir tanesine aittir. Çizelge 4.4'te termal analiz çalışmalarının toplu sonuçları verilmiş olup verilen değerler tekrarlanan analizlerin ortalamasıdır. IR spektroskopisi çalışmaları, kütle spektroskopisi sonuçları, element analizleri ve NMR sonuçlarına göre, tasarlanan iki veya çok halkalı enerjik maddelerden sadece bir tanesinin (N(2,4,6-trinitrofenil)-2-nitroanilin (11)) sentezlenemediğini, iki tanesinin (bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-a) ve bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzen (9-a)) tek pikril klorür ile yer değiştirme tepkimesi vererek N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) ve N-2,4,6-trinitrofenil-1,2-diaminobenzen (9-b)'i verdiğini göstermektedir.

Bu çalışma literatür önerileri ile yola çıkılarak başlamış ve bahsi geçen literatürde N,N'-bis-(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin maddesine ait sentez çalışmaları yürütülmüştür. Ancak bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)hidrazinin (2-a) sentez çalışmaları literatürde yazıldığı aksine tek pikril klorür molekülünün hidrazine bağlanması ile oluşan N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) bileşiği ile sonuçlanmıştır (Badgujar vd. 2009). Çizelge 4.4'te verilen sonuçlar tasarlanan değil karakterizasyon sonucunda bulunan

sitoyokiyometrilere göre yorumlanmıştır. 2-nitroanilin ile yapılan sentezlerde ise herhangi bir nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi olmamıştır. Pikril klorür ve 2-nitroanilin tepkimeye girmeden karışım halinde çökmüşlerdir. Bu nedenle yorumlama kısmında yer almamaktadır.

Çizelge 4.4'te toplu halde verilen sonuçlardan ilk dikkati çeken sentezlenen enerjik maddelerden sadece N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b)'nin 190 °C sıcaklıkta çok kısa bir sıcaklık aralığında (yaklaşık 10°C) en yüksek kütle kaybı ile ekzotermik bir patlama tepkimesi vermesidir. Diğer enerjik maddeler daha yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 235-350°C aralığında) patlama tepkimesi vermişlerdir. N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12)'in dışındaki diğer maddelerde bu kadar büyük bir kütle kaybı yoktur.

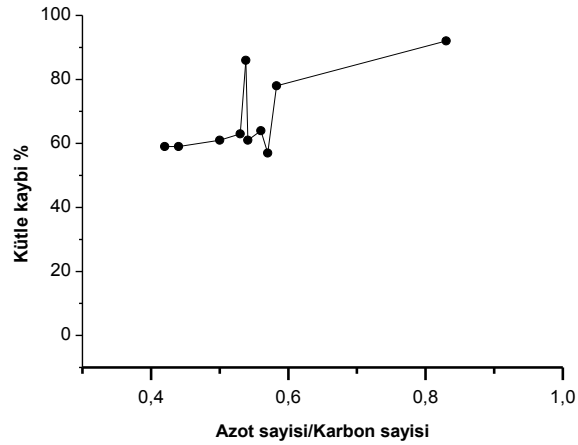
Çizelge 4.4 Hazırlanan enerjik maddelerin termoanalitik veriler

Enerjik Madde	Termal tepkimenin sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)	Erime sıcaklık aralığı (°C)	DSC ile ölçülen ısı değeri (J/g) (kJ/mol)
2,4,6-trinitroklorobenzen (1)	-	-	83-87	-- (ekzotermik tepkime yok)
N-2,4,6-trinitrofenil hidrazin (2-b)	188-191 DTA piki:189,75	92,05±0,36	-	822,25±43,85 199,81±10,65
Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,2-etilendiamin (3)	240-280 DTA piki:270,89	57,21±1,21	225,42-227,86	914,72±35,31 440,89±17,02
Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,3-propandiamin (4)	270-315 DTA piki: 297,73	63,01±1,48	197,0-199,19	991,40±0,38 491,73±0,18
Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,4-butandiamin (5)	277-330 DTA piki:312	61,06±2,14	-	1030±90,76 525,30±45,04
Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,7-heptandiamin (6)	305-348 DTA piki: 324,97	57,89±0,60	102,97-103,82	1442±50,68 794,88±27,60
N-2,4,6,trinitrofenil-N'-2,4-dinitrofenilhidrazin (7)	294-350 DTA piki:347	78,02±2,15	236,30-237,87	366,50±51,99 149,90±21,27
Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,4-fenilendiamin (8)	326-352 DTA piki:343	80,68±1,73	328,36-330,33	855,63±51,11 453,48±27,08 (646,60±68,90)
N-2,4,6,trinitrofenil-1,2-fenilendiamin (9-b)	188.07-236,43 DTA piki:221	41,67±0,94	175,78-179,69	622,67±71,32 198,63±22,75

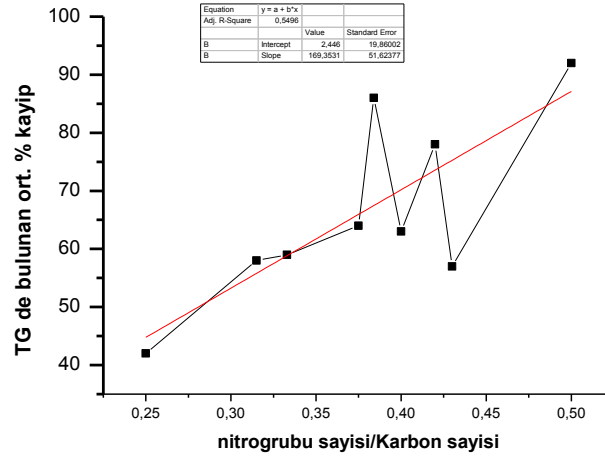
Çizelge 4.4 Hazırlanan enerjik maddelerin termoanalitik veriler (devam)

N-2,4,6,trinitrofenil-4-nitroanilin (10)	290-320 DTA piki:311	59,29±2,52	224,24-221,96	541,61±7,34 189,02±2,56
N-2,4,6,trinitrofenil-2-nitroanilin (11)	-	-	50,02-51,90	-
N-3,5-dinitrosalisiliden-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12)	270-310 DTA piki:294	86,64±1,04	278,27-280,13	738,75±32,40 255,60±11,21
Tris-N,N',N''-2,4,6-trinitrofenil-2,2',2''-triaminotrietilamin(13)	268-292 DTA piki:273,56	61,26±0,97	Gözlenmemiştir	1050±30 817,95±23,37
Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-2,2'-diamino-dietilamin(14)	206-260 DTA piki:235	63,58±0,85	128,26-129,76	844,02±12,28 443,11±6,45

Moleküllerin karbon atomu sayısı başına düşen azot atomu sayısı veya nitro grubu sayısı dikkate alınarak kütle kayıplarına karşı grafiğe geçirilmiş ve şekil 4.33 ve 4.34 elde edilmiştir.



Şekil 4.33 Hazırlanan enerjik maddelerde karbon başına düşen azot sayısı ile patlama tepkimesindeki kütle kaybı arasındaki ilişki

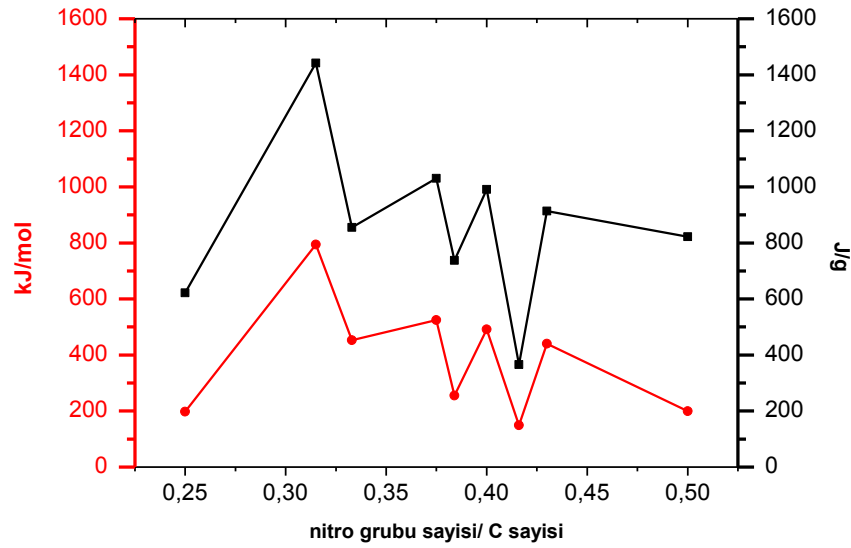


Şekil 4.34 Hazırlanan enerjik maddelerde karbon başına düşen nitro grubu sayısı ile patlama tepkimesindeki kütle kaybı arasındaki ilişki

Şekil 4.34 ve 4.35 incelendiğinde moleküle bağlı olan nitro grubu veya moleküldeki azot sayısının artmasıyla patlama tepkimesinde kütle kaybının belli bir düzen içinde olmasa da arttığı görülmektedir. Sadece iki madde de aşırı sapma gözlenmiştir. Bunlardan ilki N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12) %86'lık bir kütle kaybı ile diğeri ise bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil-1,2-etilendiamin (3) %57'lik bir kütle kaybı ile patlama tepkimesi vermiştir. Birincisi beklenenin üzerinde ikincisi ise beklenenin altında değerler ile tepkime vermiştir. N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12) çalışmaya konu olan diğer maddelerin moleküler yapılarından imin bağı içermesinden dolayı farklı bir yapıya sahiptir. Her ne kadar sonuç beklenenin üzerinde olsa da içerdiği azot sayısına göre beklenen yönde bir kütle kaybı göstermiştir. Beklenenden değerinin altında bir değer ile tepkime veren bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etilendiamin (3) için bu sapmanın nedeni ise deney hatası olabileceği düşünülmektedir. Ancak DSC ve TG cihazında bu madde için 5 tekrar gerçekleştirilmiş ancak sonuçlar her seferinde bir biri ile uyumlu bulunmuştur.

Aynı düşünce ile DSC cihazının sonuçlarına bakılarak C atomu başına düşen nitro grubu sayısı arttıkça patlama tepkimesinde açığa çıkan ısının beklenmedik bir şekilde azaldığı şekil 4.35'te görülmektedir.

Sadece N-2,4,6-trinitrofenil-1,2-diaminobenzen (9-b) maddesinde beklenen değerden oldukça küçük bir değer olması, nitro grubu sayısı arttıkça maddenin patlayıcı özelliğinin artması gerektiği düşüncesinden dolayı, başlangıçta bir terslik gibi görülmektedir. Fakat bu öngörü enerjik maddelerin termokimyası başlığı altında açıklanmıştır. Bir molekülün azotça zenginleşmesi patlama ısısını sadece “tüm azot atomlarının N₂ gazına dönüşmesi” durumunda artırır. Tez çalışmasına konu olan maddeler için ölçülen patlama entalpi değerleri çok yüksek değerler değildir. Eğer bu moleküllerin oksijen dengesi (Ω) kurallarına göre patladıklarını varsaysaydık, bulunan değerlerin çok üzerinde entalpi değerleri hesaplamamız gerekirdi (Kubota 2007, Klapötke 2011, O’Keefe 1995). Hesaplanan değer göz önüne alınarak yazılan olası patlama mekanizması oksijen dengesi kurallarının önerdiğinden farklı ürünler içermektedir. N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b)’de N₂ çıkmadığı NO₂ ve NO radikalleri oluştuğu sonucuna varılmıştır. Bu sebepten dolayı N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) ile aynı tarzda maddelerin patlama tepkimelerinde sonuç bu şekilde değişebilir.



Şekil 4.35 C atomu başına düşen nitro grubu sayısı ile patlama tepkimesinde ölçülen ısı arasındaki ilişki, (kırmızı kJ/mol olarak, siyah J/g olarak bulunan değerlerdir)

Bir enerjik maddenin güvenli enerjik madde olabilmesi için patlama sıcaklığının mümkün olduğunca yüksek olması gerekir (Agrawal 2010, Kubota 2007). Sadece birbiri ile analog sayılabilecek moleküllerin yapısı ile patlama sıcaklığı arasında bir

bağlantıdan bahsetmek doğru olacaktır. Birbiri ile analog sayılabilecek Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminoetan (3), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-diaminopropan (4) , Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-diaminobütan (5), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,7-diaminoheptan (6) ve Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-diaminobenzen (8) moleküllerine ait DTA termogramlarında DTA pikinin tepe noktasındaki sıcaklık ölçülmüştür. Molekülün büyümesiyle ölçülen sıcaklık değerlerindeki değişim çizelge 4.4'te görülebilir. Sırasıyla bu maddelerin DTA eğrilerinde patlama tepkimelerine ait piklerinin tepe noktalarında ölçülen sıcaklıklar 270, 297, 312, 325 ve 343 °C'dir. Enerjik malzemelerde bahsi geçen sıcaklıkların önemli olmasının temel sebebi, güvenli tabir edilenlerin yüksek sıcaklıklara kadar dayanarak patlama tepkimesi veren malzemeler olmasıdır. TG-DTA termogramlarında en düşük sıcaklıkta patlayan madde 190°C ile N-2,4,6-trinitrofenilhidrazindir. N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b)'in X-ışınları kırınımı çalışmalarına göre birim hücrede bulunan iki molekül birbirine hidrojen bağları ile sıkı sıkıya bağlanmıştır ve bu hidrojen bağları molekülün N-H grupları ile komşu molekülün nitro gruplarının O atomları arasında oluşmaktadır. 190 °C sıcaklıkta hidrojen bağları kırılacağından ve bu kırılmadan nitro grupları direkt etkileneceğinden molekülün parçalanması diğerlerinden daha erken başlayacaktır. Diğer moleküllerde bu durum söz konusu olmadığından daha yüksek sıcaklıkta parçalanma başlar. Pikril grupları birbirinden uzaklaştıkça molekül daha dengeli hale gelecektir ve bozulma daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşecektir. Bu durum patlama tepkimesinden daha fazla ısı açığa çıkmasına neden olmuştur. Patlama ne kadar yüksek sıcaklıkta gerçekleşirse patlama ürünleri oksijen dengesi (Ω) kurallarına o kadar yaklaşır çünkü patlama olayı bir iç dönüşümdür ve radikal içeren mekanizmalar ile açıklanabilir. Sıcaklık yükseldikçe radikallerin tepkime hızı da o oranda artar (O'Keefe 1995).

4.3 HPLC Çalışmaları

Doktora çalışmasına konu olan tüm enerjik maddeler pikril klorür ve çeşitli amin bileşikleri kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmaya dayanak olan 2009 yılında yayınlanan bir çalışmada pikril klorürün amfiprotik çözücülerde hemen nükleofilik yer değiştirme ile bozulmaya başladığı rapor edilmiş olduğundan HPLC çalışmalarına ilk olarak pikril klorürün kolondaki davranışları incelenerek başlanmıştır(Bausinger ve Preuss 2009).

Literatürde pikril klorürün taşıdığı 3 nitro grubundan dolayı kuvvetli bir elektrofil gibi davrandığı, kolaylıkla nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri verdiği belirtilmektedir (Bausinger ve Preuss 2009).

4.3.1 Pikril klorürün HPLC çalışmaları

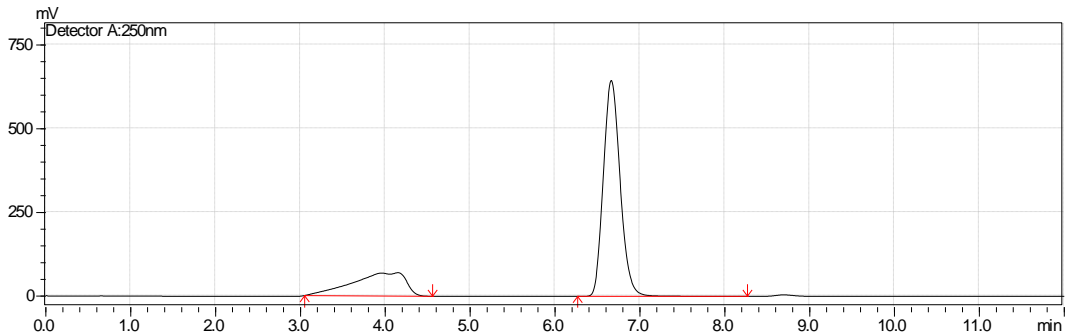
Pikril klorürün HPLC ile davranışlarının ve analiz şartların belirlenmesi için çalışmalar aşağıda verilmiştir. Bu amaçla Pikril klorür MeCN ve MeOH de hazırlanan hazırlanan çözeltileri ile çalışılmıştır.

4.3.1.1 MeCN de çözülerek hazırlanan çözelti ile yapılan çalışmalar

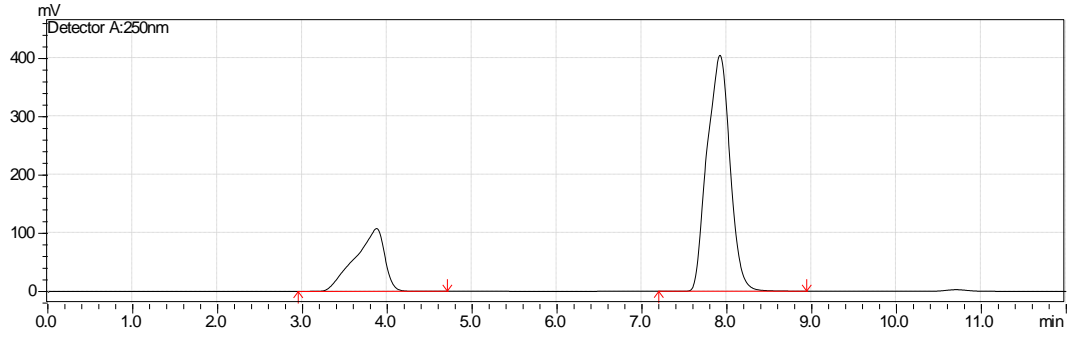
Bu çalışmada 0,500mL/dakika ve 0,750mL/dakika olmak üzere iki akış hızı seçilmiştir. Analizlerin 20 dakikayı zaman zaman geçtiği göz önüne alınarak aşırı çözücü sarfiyatından kaçınmak için bu akış hızlarında çalışılmıştır. Bilindiği gibi akış hızı gaz kromatografisinde analize etki eden bir faktör değildir ama sıvı kromatografisinde analizi şiddetle etkiler (Meyer 2004), bu sebepten dolayı değişik akış hızlarında çalışılarak durum gözden geçirilmiştir. Taşıyıcı fazın pH'nı ayırmaya etkisi olup olmayacağını görebilmek amacıyla NaHCO₃ (pH=8) tamponuyla da çalışılmıştır.

Akış: 0,500mL/dk

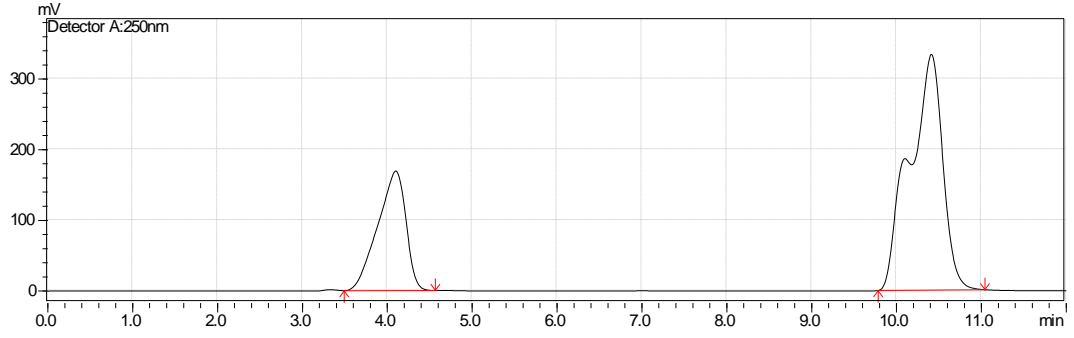
Hareketli faz: MeCN-H₂O



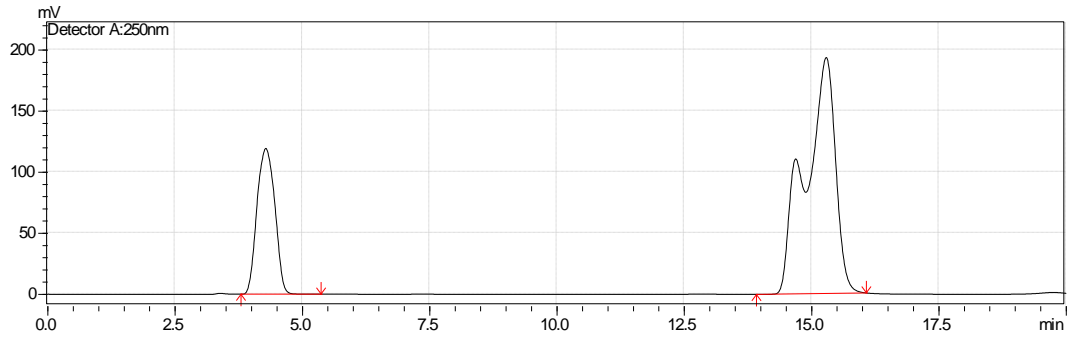
Şekil 4.36 %90 MeCN-%10 H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



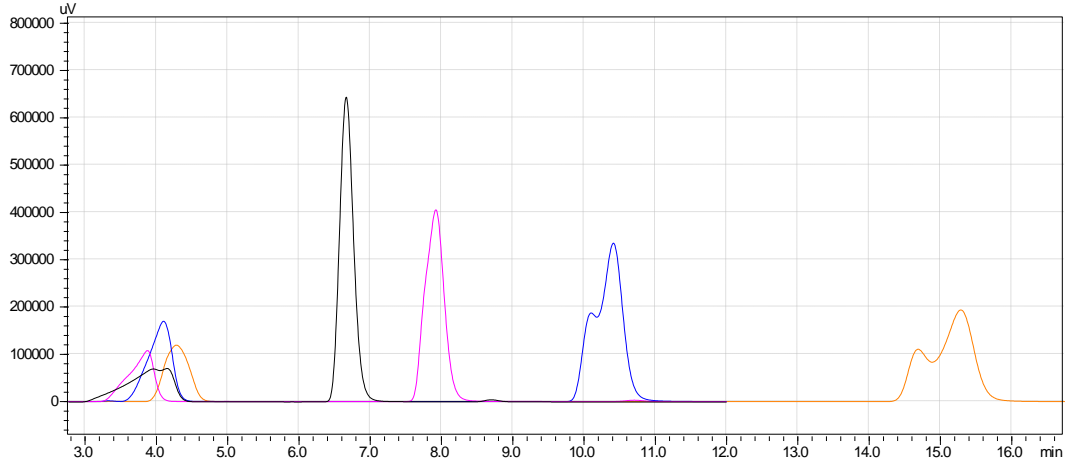
Şekil 4.37 %80 MeCN-%20 H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



Şekil 4.38 %70 MeCN-%30 H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



Şekil 4.39 %60 MeCN-%40 H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı

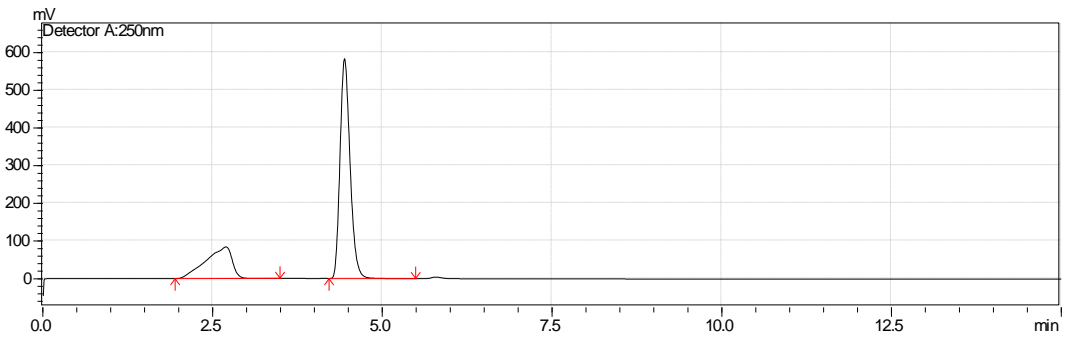


Şekil 4.40 Farklı hareketli fazlarda kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramlarının tek kromatogramda karşılaştırılması

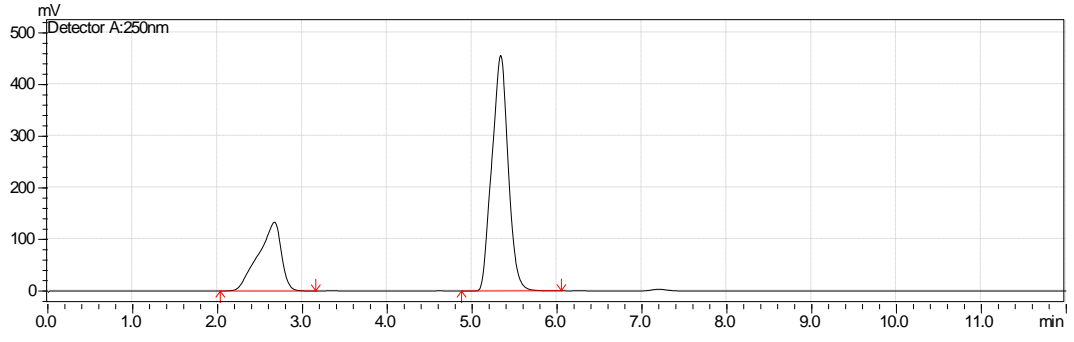
Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.40'da sırasıyla siyah, pembe, mavi ve turuncu renkleri ile gösterilen kromatogramlar, %90 MeCN-%10 H₂O, %80 MeCN-%20 H₂O, %70 MeCN-%30 H₂O, %60 MeCN-%40 H₂O hareketli fazlarına aittir.

Akış: 0,750mL/dk

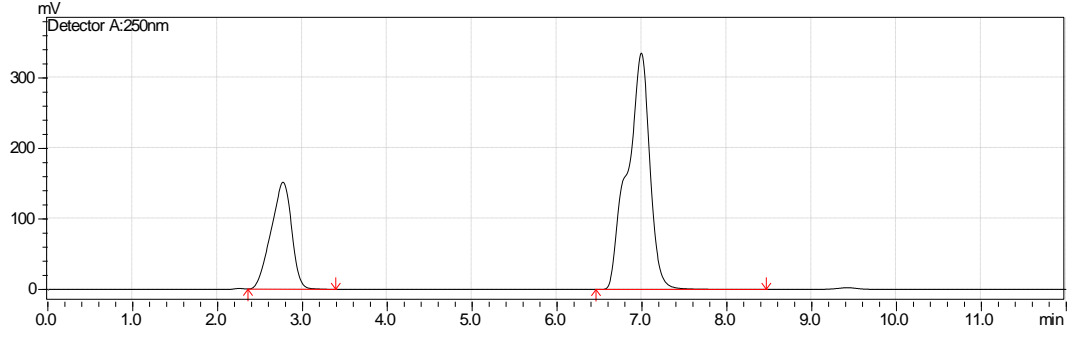
Hareketli faz: MeCN-H₂O



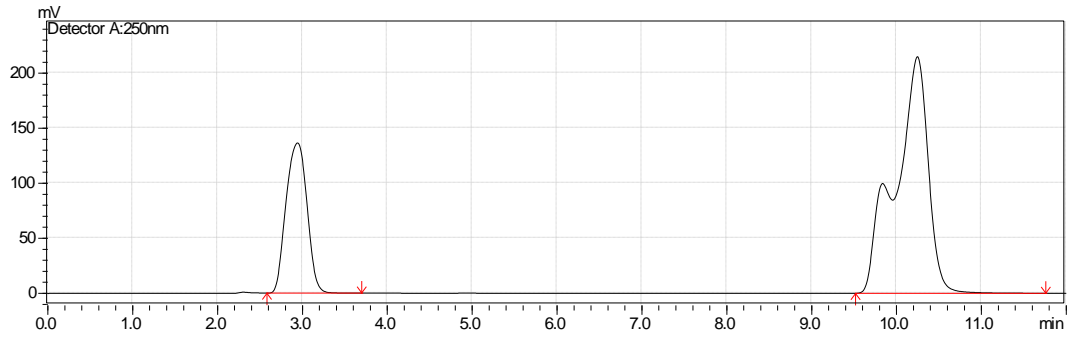
Şekil 4.41 %90 MeCN-%10 H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



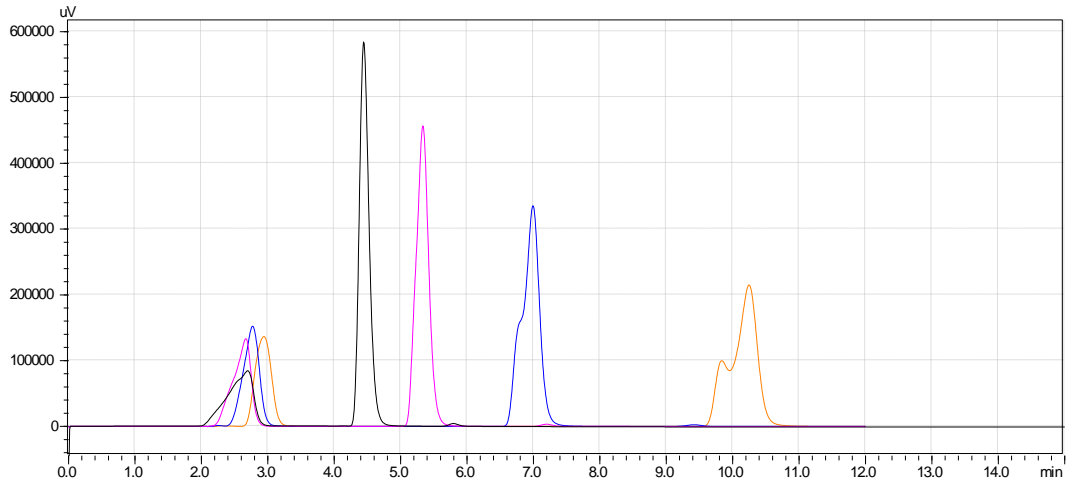
Şekil 4.42 %80 MeCN-%20 H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



Şekil 4.43 %70 MeCN-%30 H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



Şekil 4.44 %60 MeCN-%40 H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



Şekil 4.45 Farklı hareketli fazlarda kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramlarının tek kromatogramda karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.45'te sırasıyla siyah, pembe, mavi ve turuncu renkleri ile gösterilen kromatogramlar, %90MeCN-%10H₂O, %80MeCN-%20H₂O, %70MeCN-%30H₂O, %60MeCN-%40H₂O hareketli fazlarına aittir.

Çizelge 4.5 Akış hızının pikril klorür (1)'ün ayrılması üzerine etkisinin araştırılması

		T _R		Resolüsyon		Kuyruklanma		Teorik Plaka	
		0,500 mL/dk	0,750 mL/dk	0,500 mL/dk	0,750 mL/dk	0,500 mL/dk	0,750 mL/dk	0,500 mL/dk	0,750 mL/dk
90-10	1	4,143	2,693	3,423	3,404	0,621	0,677	226	207
	2	6,659	4,440			1,850	1,274	5233	4064
80-20	1	3,870	2,665	6,985	6,136	0,711	0,745	564	463
	2	7,916	5,331			1,013	1,048	3901	3257
70-30	1	4,096	2,766	10,121	9,398	0,789	0,880	629	553
	2	10,407	6,989			0,820	0,863	4908	4259
60-40	1	4,277	2,937	14,773	14,360	1,048	1,068	705	678
	2	15,283	10,242			0,759	0,768	5224	5232

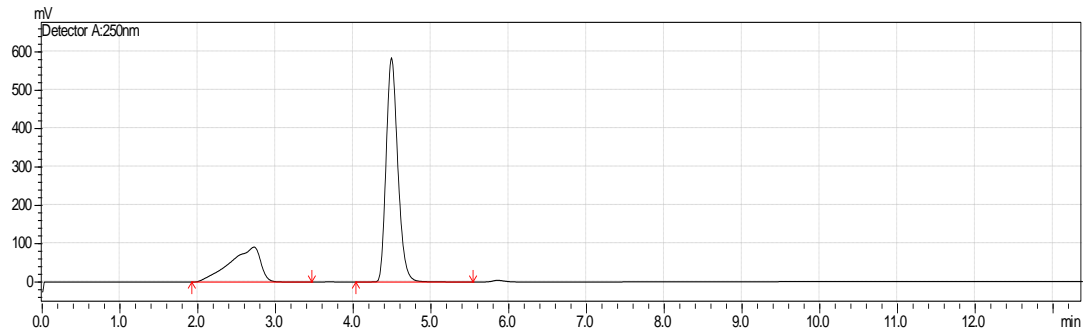
MeCN'de hazırlanan pikril klorür çözeltileri %90MeCN-%10H₂O, %80MeCN-%20H₂O, %70MeCN-%30H₂O, %60MeCN-%40H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz bileşimlerinde farklı akış hızlarında (0,500mL/dk ve 0,75mL/dk) kolona verildiğinde elde edilen kromatogramlar yukarıda verildiği gibidir. Elde edilen

kromatogramlardan gözlenen piklerin LC-solution yazılımının hesapladığı resolüsyon, kuyruklanma faktörü ve teorik plaka sayısı değerlerine göre bir karşılaştırma yapıldığına her iki akış ile elde edilen kromatogramlarda bahsi geçen bu değerler birbirlerine oldukça yakındır.

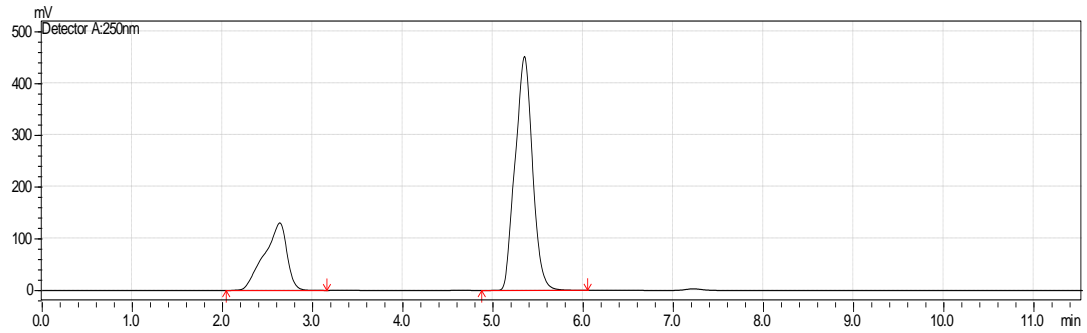
Yukarıda belirtildiği gibi analiz süresini kısaltmak ve akış hızının analize etkisini görebilmek amacıyla benzer işlemler 0,750mL/dk akışta deneylerin yürütülmesine karar verilmiştir, gerçekleştirilmiştir.

Hareketli faz: MeCN-Tampon

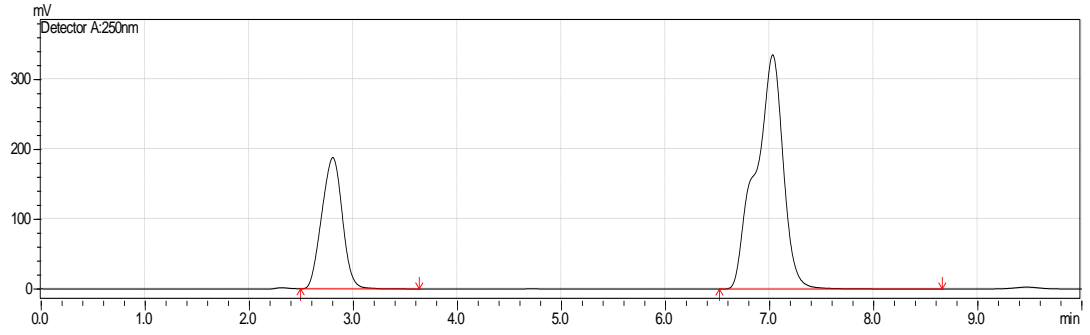
Akış: 0,750mL/dk



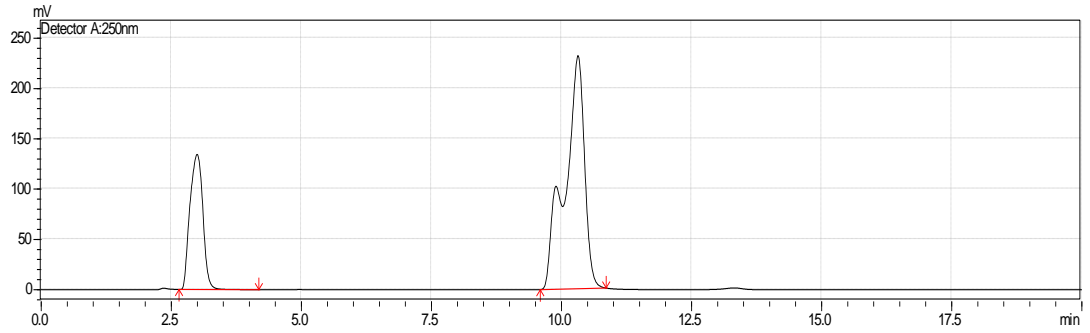
Şekil 4.46 %90 MeCN-%10 Tampon oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



Şekil 4.47 %80 MeCN-%20 Tampon oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



Şekil 4.48 %70 MeCN-%30 Tampon oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



Şekil 4.49 %60 MeCN-%30 Tampon oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı

Çizelge 4.6 0,75 mL/dk akış hızında pikril klorürün ayrılmasında mobil fazda su yerine tampon kullanılmasının araştırılması

0,750mL/dk		TR		Resolüsyon		Kuyruklanma		Teorik Plaka	
		MeCN-Tampon	MeCN-H ₂ O	MeCN-Tampon	MeCN-H ₂ O	MeCN-Tampon	MeCN-H ₂ O	MeCN-Tampon	MeCN-H ₂ O
90-10	1	2,718	2,693	3,394	3,404	0,661	0,677	203	207
	2	4,488	4,440			1,263	1,274	4065	4064
80-20	1	2,631	2,665	6,610	6,136	0,765	0,745	558	463
	2	5,344	5,331			1,052	1,048	3240	3257
70-30	1	2,798	2,766	10,487	9,398	1,011	0,880	884	553
	2	7,025	6,989			0,866	0,863	4274	4259
60-40	1	2,992	2,937	14,615	14,360	1,016	1,068	702	678
	2	10,313	10,242			0,758	0,768	5620	5232

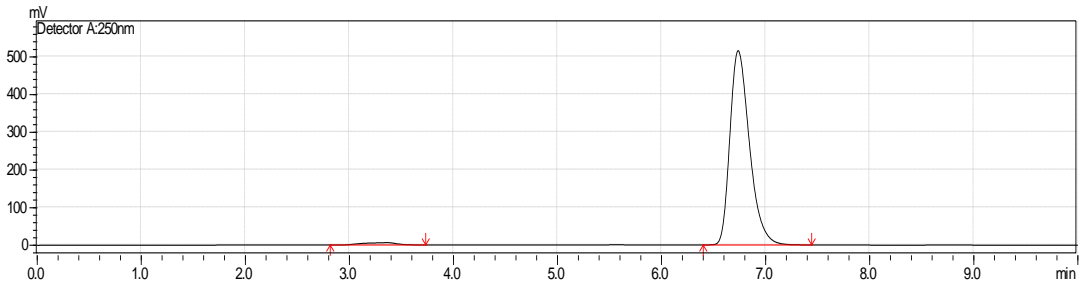
Yorum; MeCN'de hazırlanan pikril klorür (1)'ün çözeltileri %90MeCN-%10H₂O, %80MeCN-%20H₂O, %70MeCN-%30H₂O, %60MeCN-%40H₂O ve %90MeCN-%10tampon, %80MeCN-%20 tampon, %70MeCN-%30 tampon, %60MeCN-%40

tampon şeklinde karıştırılan hareketli faz bileşimlerinde 0,750mL/dk akış hızında kolona verildiğinde elde edilen kromatogramlar yukarıda verildiği gibidir. Ancak elde edilen kromatogramlardan gözlenen piklerin LC-solution yazılımının hesapladığı resolüsyon, kuyruklanma faktörü ve teorik plaka sayısı değerlerine göre bir karşılaştırma yapıldığına MeCN-H₂O ve MeCN-Tampon hareketli faz bileşimi ile elde edilen kromatogramlarda tablodaverilen birbirlerine oldukça yakındır. Bu nedenle ancak bu tampon ile çalışmanın önemli bir katkısı olmadığından tampon ile çalışmalara devam edilmemiştir.

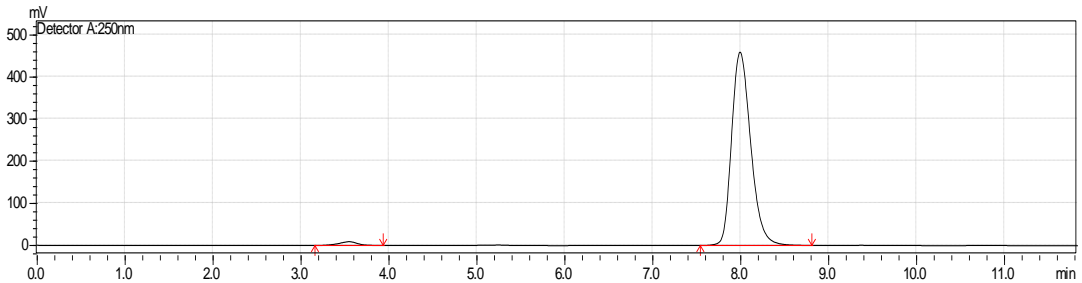
4.3.1.2 MeOH de çözülerek hazırlanan çözelti ile yapılan çalışmalar

Hareketli faz: MeCN-H₂O

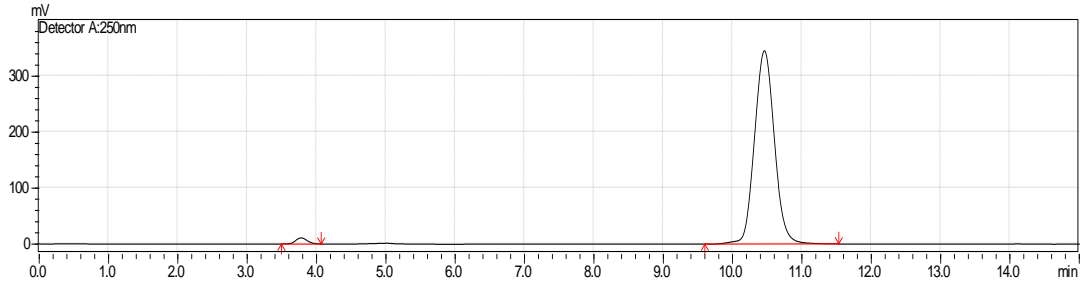
Akış: 0,750mL/dk



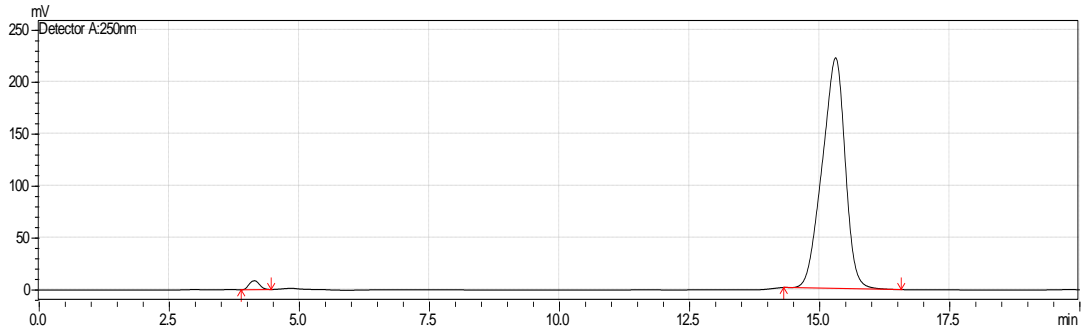
Şekil 4.50 %90MeCN-%10H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



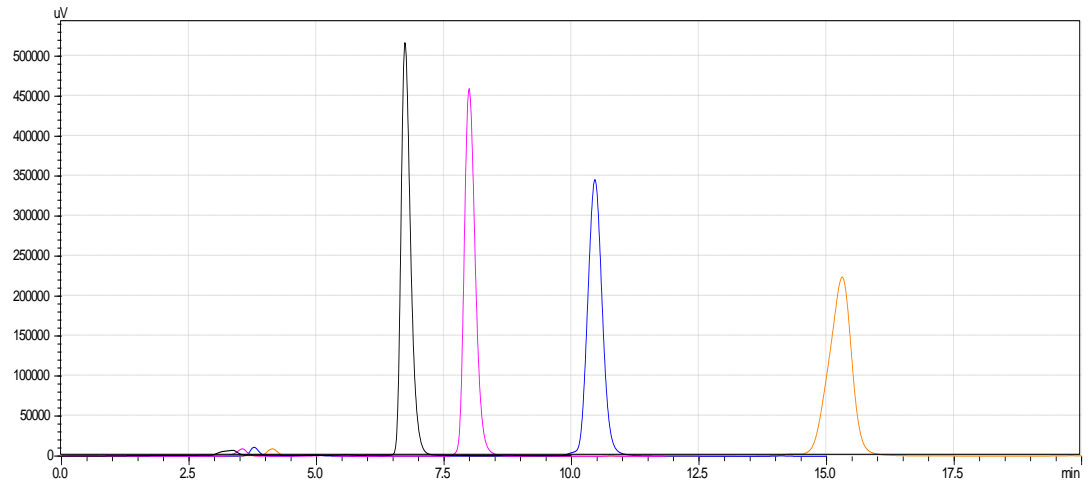
Şekil 4.51 %80MeCN/%20H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



Şekil 4.52 %70 MeCN/%30 H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



Şekil 4.53 %60 MeCN/%40 H₂O oranlarında karıştırılan hareketli faz ile kolona verilen pikril klorür (1)'ün kromatogramı



Şekil 4.54 Farklı hareketli fazlarda kolona verilen pikril klorürün kromatogramlarının tek kromatogramda karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.54'te sırasıyla siyah, pembe, mavi ve turuncu renkleri ile gösterilen kromatogramlar, %90 MeCN-%10 H₂O, %80 MeCN-%20 H₂O, %70 MeCN-%30 H₂O, %60 MeCN-%40 H₂O hareketli fazlarına aittir.

Çizelge 4.7 0,75 mL/dk akış hızında ve MeCN-H₂O hareketli faz bileşimlerinde kolona verilen, pikril klorür (1)'ün ayrılmasında pikril klorür (1) çözeltisinin hazırlandığı çözücünün etkisinin araştırılması

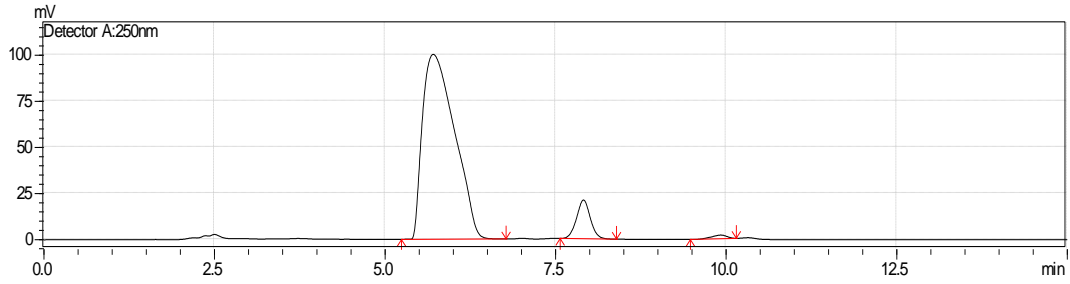
0,750 mL/dk		T _R		Resolüsyon		Kuyruklanma		Teorik Plaka	
		MeOH'de hazırlanan	MeCN'de hazırlanan	MeOH'de hazırlanan	MeCN'de hazırlanan	MeOH'de hazırlanan	MeCN'de hazırlanan	MeOH'de hazırlanan	MeCN'de hazırlanan
90-10	1	3,354	2,693	7,409	3,404	0,801	0,677	559	207
	2	6,732	4,440			1,396	1,274	6112	4064
80-20	1	3,543	2,665	11,361	6,136	0,916	0,745	1349	463
	2	7,988	5,331			1,290	1,048	6485	3257
70-30	1	3,774	2,766	15,894	9,398	1,150	0,880	2316	553
	2	10,454	6,989			1,099	0,863	6300	4259
60-40	1	4,131	2,937	18,564	14,360	1,104	1,068	2001	678
	2	15,302	10,242			0,894	0,768	5385	5232

Yorum; MeCN'de hazırlanan pikril klorür (1) çözeltileri 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 oranlarında karıştırılan hareketli faz bileşimlerinde 0,750mL/dk akış hızlarında elde edilen kromatogramlarda gözlenen sinyallerin LC-solution yazılımının hesapladığı resolüsyon, kuyruklanma faktörü ve teorik plaka sayısı değerleri ile MeOH de hazırlanan çözeltilerin aynı koşullarda kolona verilmesi ile elde edilen değerle karşılaştırılmıştır. MeOH içinde hazırlanan çözeltiye ait değerler MeCN ile hazırlananlarıkinden daha iyidir. Ancak biz araştırmalarımıza çözeltileri MeCN de çözerek devam ettik. Çünkü sentezlenen maddeler amfiprotik bir çözücü olan MeOH'de çözülerek kolona verildiğinde elde edilen kromatogramlardan maddelerin solvaliz sonucu bozulduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, çalışmalara aprotik bir çözücü olan MeCN ortamında çözerek devam ettik.

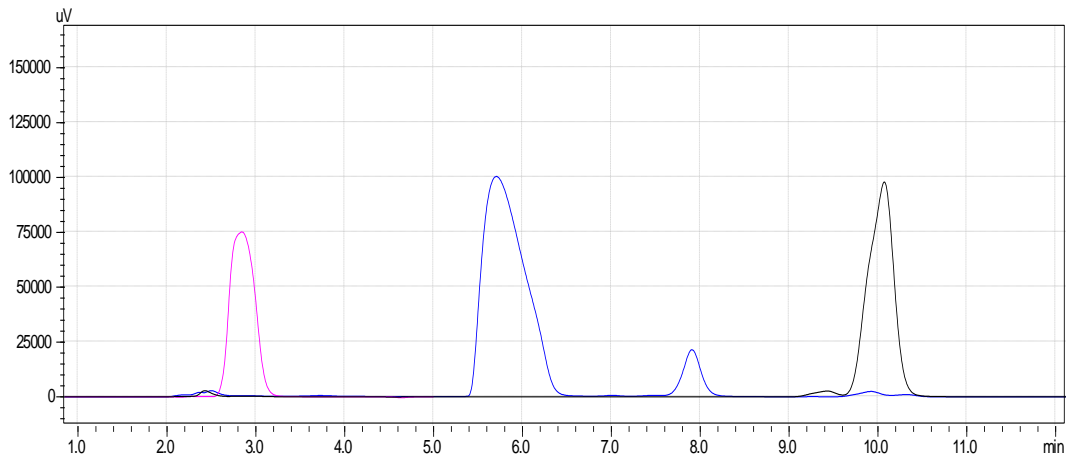
Yukarıda verilen çalışmalarda dikkat çeken durumlardan biri pikril klorür (1)'ün ODS kolonda farklı koşullardaki davranışlarıdır. Bunlardan kısaca bahsedecek olursak, pikril klorür (1)'ün kolona %90MeCN-%10H₂O ve %90MeOH-%10H₂O bileşimlerindeki hareketli fazlarla elde edilen kromatogramlardaki sinyaller neredeyse ideal bir gaussian pikine benzemektedir. Ancak bu hareketli fazlardaki su oranı arttıkça pikril klorür (1)'e ait sinyalin alıkonma zamanının şiddetle artmaktadır. Nitro gruplarının ve C-Cl bağlarının hidrofobik yapıda olduğu düşünüldüğünde bu durum son derece normaldir. Ancak çalışmada verilen %90-%10'dan %60-%40'a kadar değişen her hareketli faz bileşiminde elde edilen kromatogramlarda yaklaşık 4. dakikada gözlenen pikin pikrik aside ait olduğu anlaşılmıştır. Pikrik asidin, pikril klorür (1) içinde safsızlık olarak mı yoksa Bausinger'in çalışmasında beyan ettiği gibi amfiprotik ortamda nükleofilik yer değiştirme sonucunda mı meydana geldiği konusuna açıklık getirmek gerekirse; Büyük olasılıkla ikinci öneri geçerlidir. Çünkü pikril klorür (1) hazırlandıktan hemen sonra tekrar kristallendirilmiş ve FTIR ve ¹H NMR analizleri yapılmıştır. Bunlara ait spektrumlarda pikrik aside ait bir safsızlık gözlenmemiştir. Belki çok az miktarda pikrik asit kalmış olabilir ama kromatogramlarda pikrik aside ait piklerin safsızlık olabilecek kadar az miktarları değil karşılaştırılabilir büyüklükte miktarları göstermektedir. Bu kromatogramlarda ikinci dikkati çeken durum MeCN-H₂O bileşimindeki hareketli fazda elde edilen kromatogramlarda, H₂O miktarı arttıkça pikril klorür (1)'e ait olan sinyalde gözlenen çatallanmadır. Bu durum aslında ayırmanın tam olmadığı gibi bir düşünceyi akla getirmektedir. Hareketli fazın polarlığı arttıkça yaklaşık 15. dakikada gözlenen pikril klorüre ait sinyalin iki ayrı sinyale ayrılacağı izlenimi uyandırmaktadır. H₂O miktarını daha fazla artırma olanağımız kolondaki basıncın aşırı derecede artmasından ve yaklaşık 50 mg/dm³ olarak hazırladığımız çözeltilerde çökme olmasından dolayı olmamıştır. Ancak hazırladığımız pikril klorür (1)'ün saflığı birçok spektroskopik yöntemle kanıtlanmıştır. Buradaki durumun hareketli fazdaki H₂O miktarının artması ile meydana gelen bir ara ürünün dengedeki pikrik asit derişimini artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3.2 Enerjik maddelerle gerçekleştirilen kromatografik çalışmalar

Enerjik maddelerle olan çalışmalarda ise alıkonma sürelerinin yüksek olduğu taşıyıcı faz kompozisyonu tercih edilmiştir. Çünkü bu maddelerin karışımlarının analizlerinin yapılabilmesi için geniş bir alıkonma süresi aralığı rezolüsyon değerlerinin daha sağlıklı olmasını sağlayacaktır. Bu nedenle enerjik maddelerin ayrılması için en uygun taşıyıcı fazın %60 MeCN-%40H₂O kompozisyonundaki karışım olduğu sonucuna varılmıştır ve çalışmalar bu çalışma kompozisyonu, 0,750mL/dk akış hızı, 40°C kolon sıcaklığında yürütülmüştür. Kromatogramların daha kolay anlaşılır olabilmesi için sırasıyla pikrik asit, pikril klorür ve enerjik maddelere ait sinyaller pembe, siyah ve mavi ile belirtilmişlerdir.

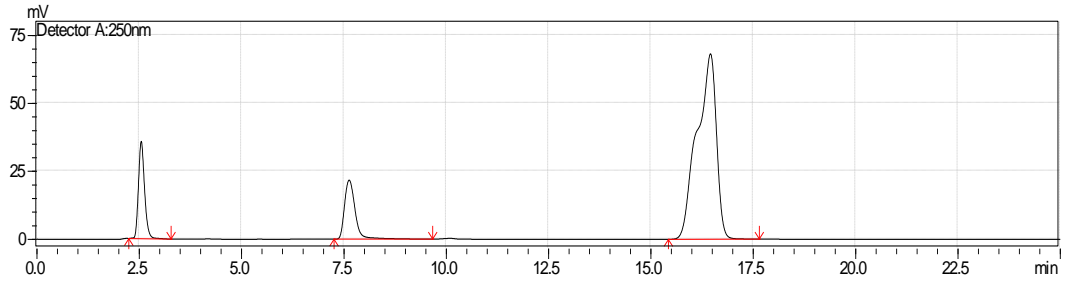


Şekil 4.55 N-2,4,6-trinitrofenil hidrazin (2-b)'in belirlenen şartlarda kromatogramı

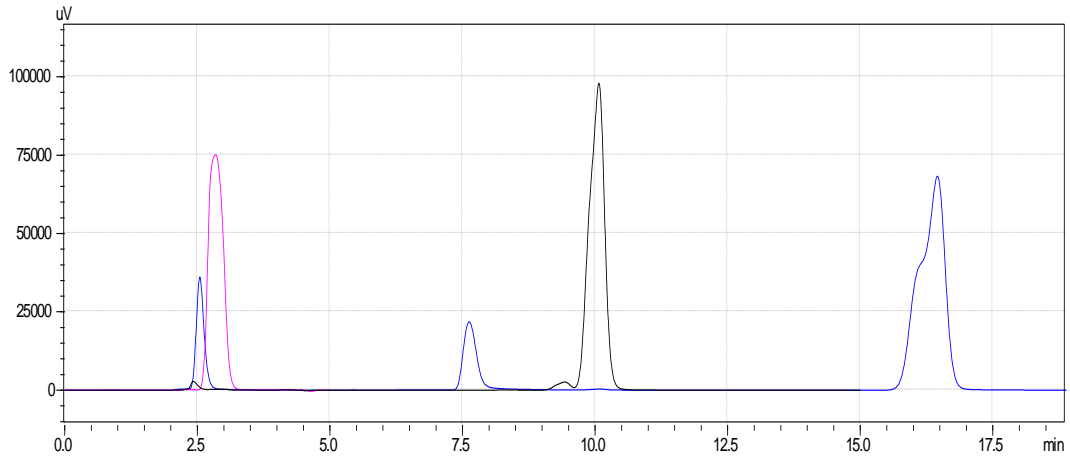


Şekil 4.56 N-2,4,6-trinitrofenil hidrazin (2-b), pikril klorür (1) ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.56'da sırasıyla siyah, pembe, mavi ve turuncu renkleri ile gösterilen kromatogramlar, %90MeCN-%10H₂O, %80MeCN-%20H₂O, %70MeCN-%30H₂O, %60MeCN-%40H₂O hareketli fazlarına aittir.

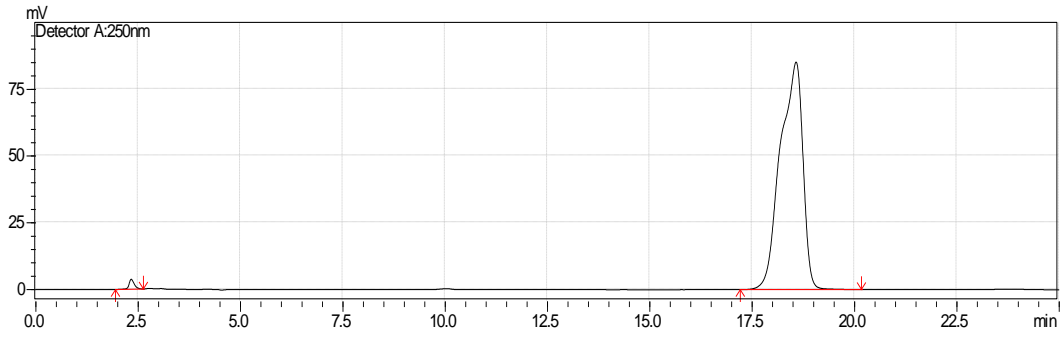


Şekil 4.57 Bis-N,N'(2,4,6,trinitrofenil)-1,2-etilendiamin (3)'in belirlenen şartlarda kromatogramı

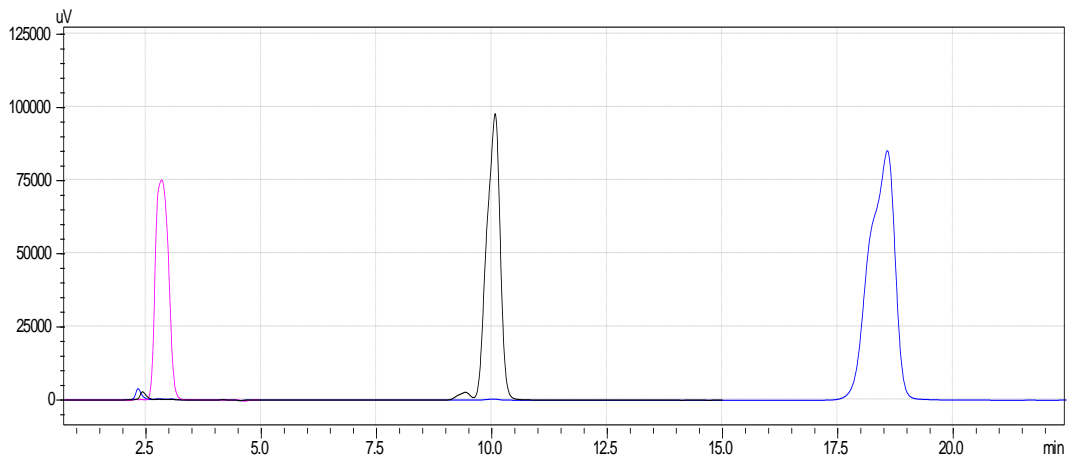


Şekil 4.58 Bis-N,N'(2,4,6,trinitrofenil)-1,2-etilendiamin (3), pikril klorür (1) ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.58'de sırasıyla siyah, pembe ve mavi renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, pikrik asit, Bis-N,N'(2,4,6,trinitrofenil)-1,2-etilendiamin'e ait kromatogramları temsil edilmektedir.

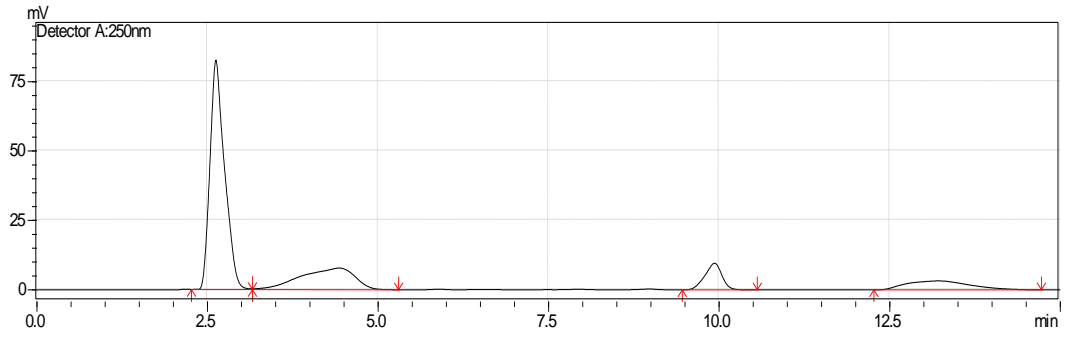


Şekil 4.59 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4)'in belirlenen şartlarda kromatogramı

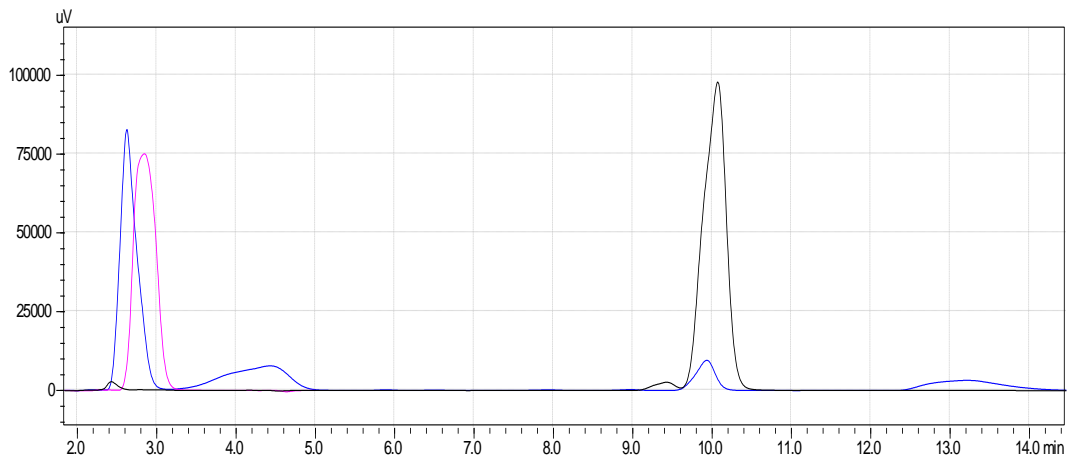


Şekil 4.60 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4), pikril klorür (1) ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.60'da sırasıyla siyah, pembe ve mavi renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, **pikrik asit**, Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin'e ait kromatogramları temsil edilmektedir.

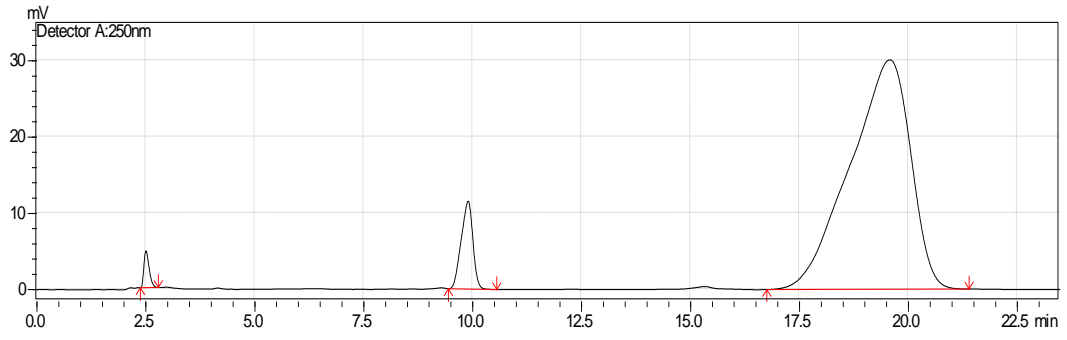


Şekil 4.61 Bis-N,N'(2,4,6,trinitrofenil)-1,4-bütandiamin (5)'in belirlenen şartlarda kromatogramı



Şekil 4.62 Bis-N,N'(2,4,6,trinitrofenil)-1,4-butandiamin (5), pikril klorür (1) ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.62'da sırasıyla siyah, pembe ve mavi renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, pikrik asit, Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,4-bütandiamin'e ait kromatogramları temsil edilmektedir

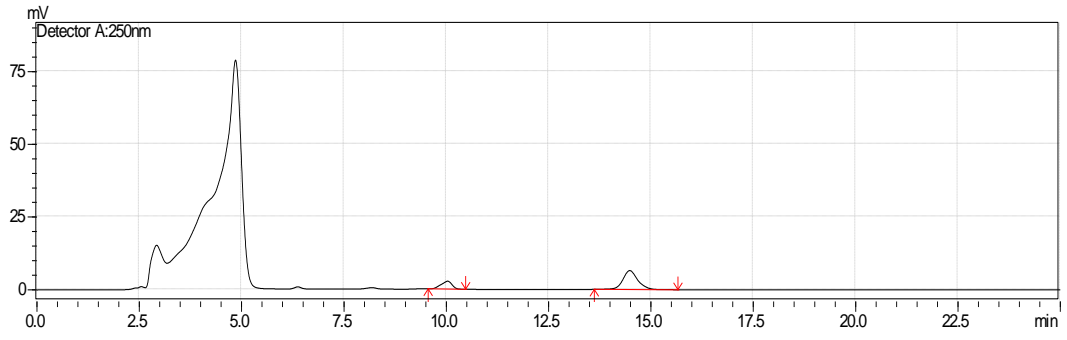


Şekil 4.63 Bis-N,N'(2,4,6,trinitrofenil)-1,7-heptandiamin (6)'in belirlenen şartlarda kromatogramı

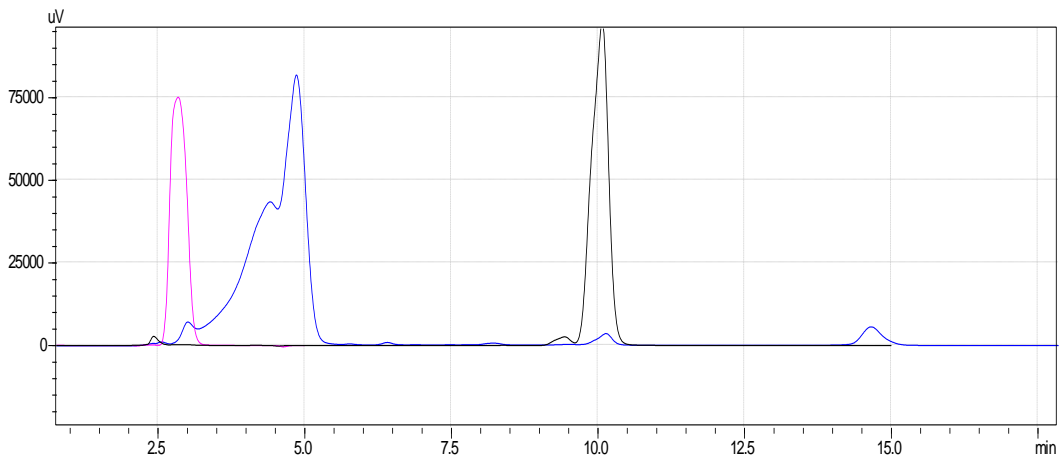


Şekil 4.64 Bis-N,N'(2,4,6,trinitrofenil)-1,7-heptandiamin(6), pikril klorür (1) ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.64'de sırasıyla siyah, pembe ve mavi renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, pikrik asit, Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,7-heptandiamin'e ait kromatogramları temsil edilmektedir

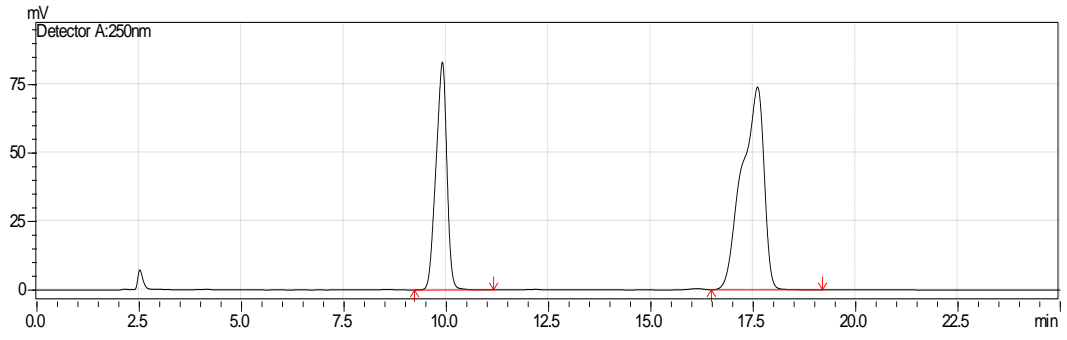


Şekil 4.65 N-2,4,6,trinitrofenil-N'-2,4 -dinitrofenilhidrazin (7)'in belirlenen şartlarda kromatogramı

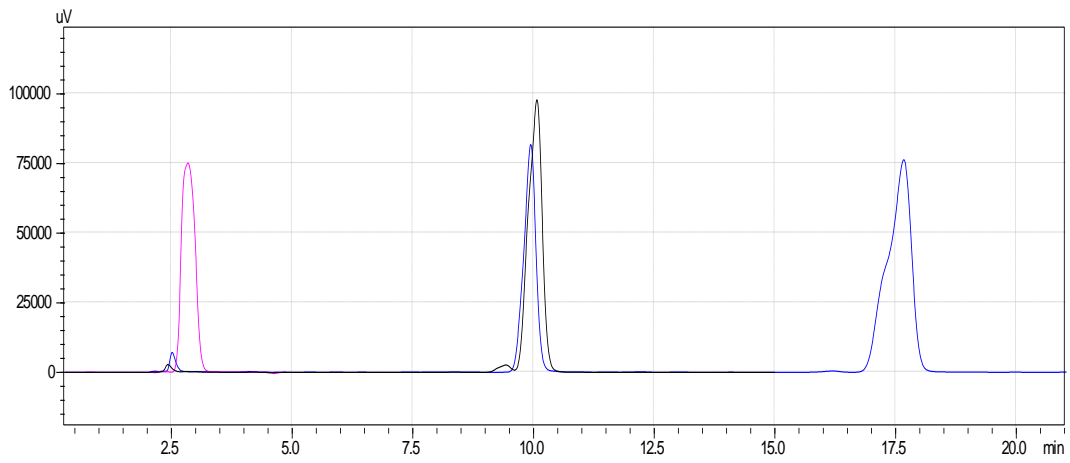


Şekil 4.66 N-2,4,6,trinitrofenil-N'-2,4 -dinitrofenilhidrazin (7), pikrik klorür (1) ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.66'da sırasıyla siyah, pembe ve mavi renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, pikrik asit, N-2,4,6,trinitrofenil-N'-2,4 -dinitrofenilhidrazin'e ait kromatogramları temsil edilmektedir

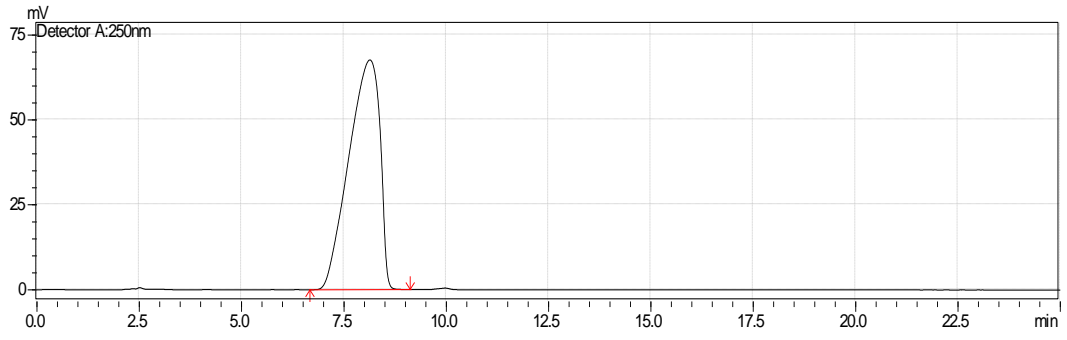


Şekil 4.67 Bis-N,N'(2,4,6,trinitrofenil)-1,4-fenilendiaminin (8) belirlenen şartlarda kromatogramı

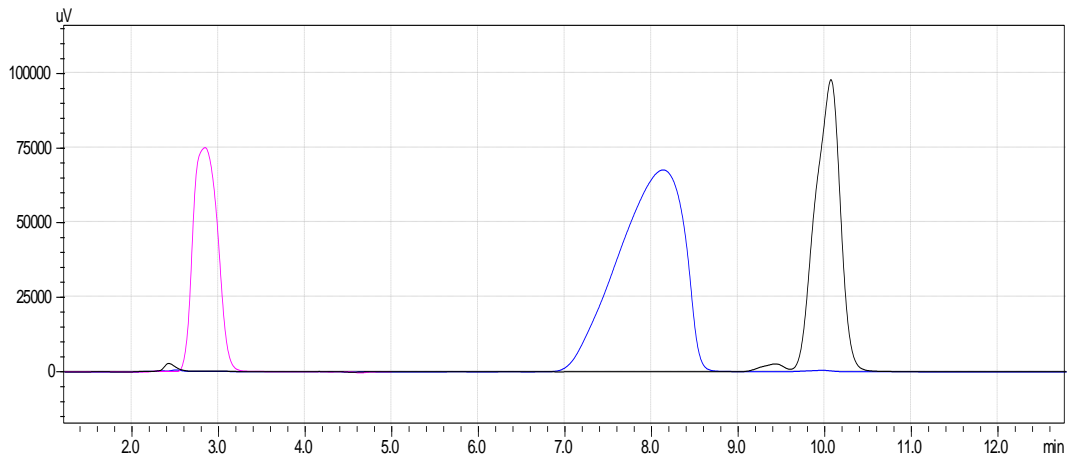


Şekil 4.68 Bis-N,N'(2,4,6,trinitrofenil)-1,4-fenilendiamin (8), pikril klorür (1) ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.68'de sırasıyla siyah, pembe ve mavi renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, pikrik asit, Bis-N,N'-2,4,6,trinitrofenil-1,4-fenilendiamin'e ait kromatogramları temsil edilmektedir

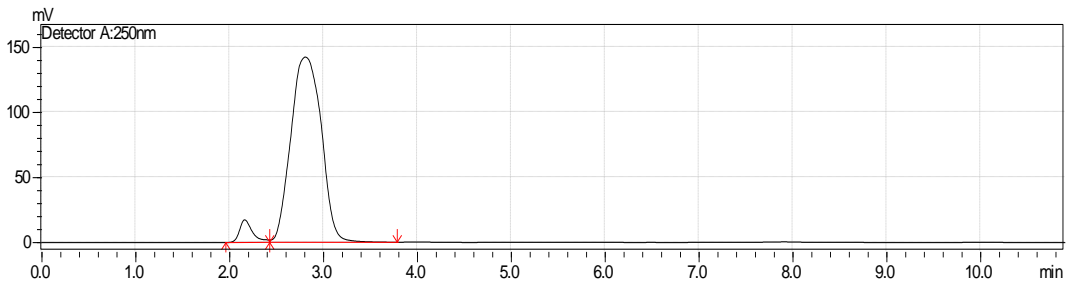


Şekil 4.69 N-2,4,6,trinitrofenil-4-nitroanilin (10)'in belirlenen şartlarda kromatogramı

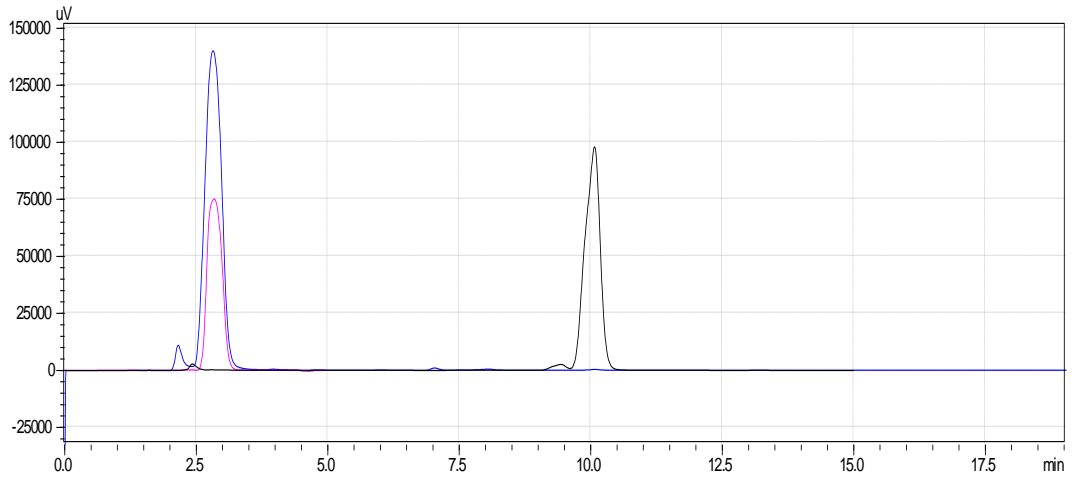


Şekil 4.70 N-2,4,6,trinitrofenil-4-nitroanilin (10), pikril klorür (1) ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.70'de sırasıyla siyah, pembe ve mavi renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, pikrik asit, N-2,4,6,trinitrofenil-4-nitroanilin'e ait kromatogramları temsil edilmektedir

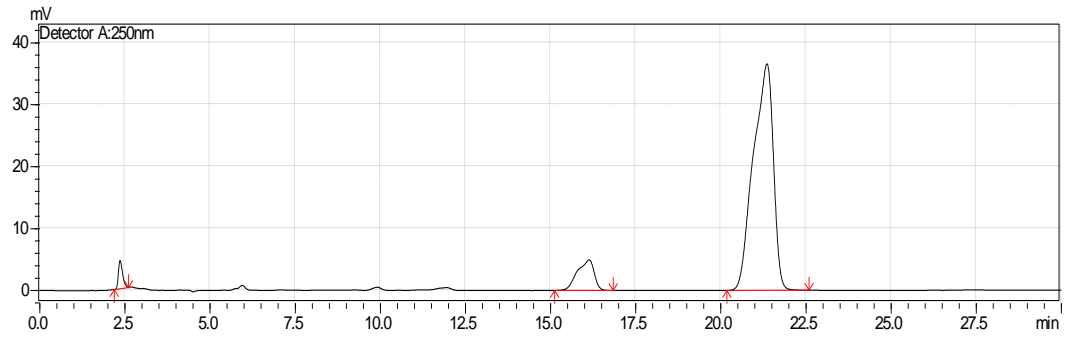


Şekil 4.71 N-3,5-dinitrosalisiliden-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12)'in belirlenen şartlarda kromatogramı

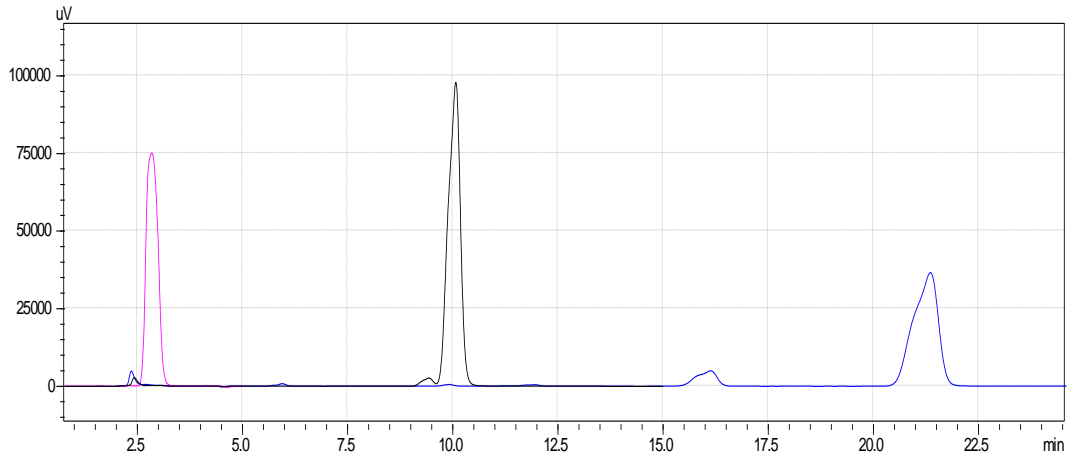


Şekil 4.72 N-3,5-dinitrosalisiliden-2,4,6-trinitrofenilhidrazin(12), pikril klorür (1) ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.72’de sırasıyla siyah, pembe ve mavi renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, pikrik asit, N-3,5-dinitrosalisiliden-2,4,6-trinitrofenilhidrazin’e ait kromatogramları temsil edilmektedir

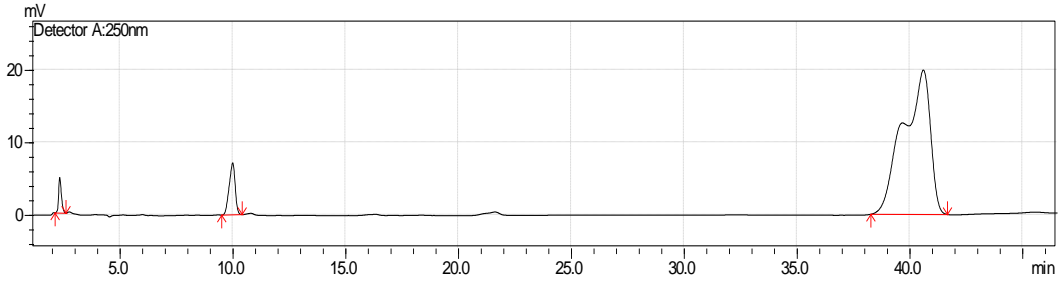


Şekil 4.73 Bis-N,N’(2,4,6,trinitrofenil)-2,2’-diamino-dietilamin (14)’in belirlenen şartlarda kromatogramı

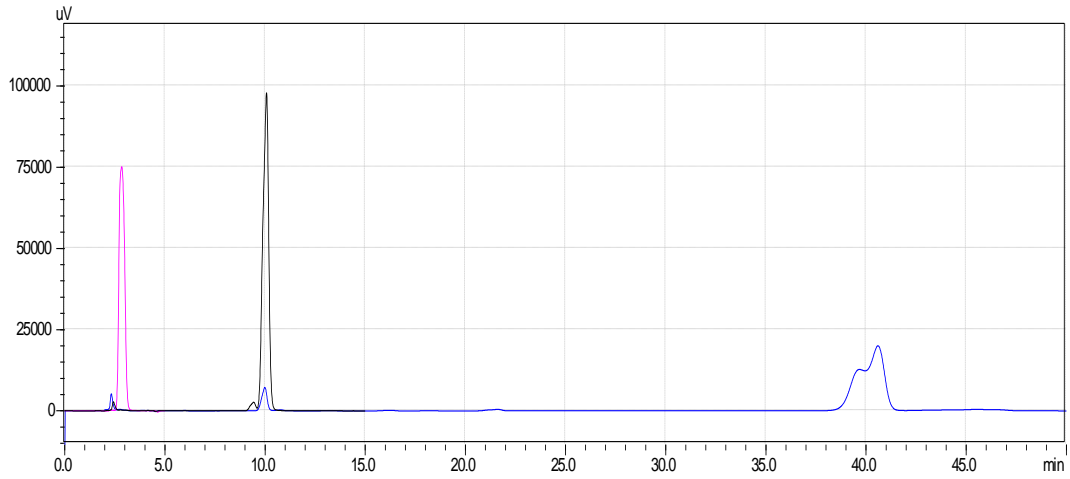


Şekil 4.74 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-diamino-dietilamin (14), pikril klorür (1) ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.74'te sırasıyla siyah, pembe ve mavi renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, pikrik asit, Bis-N,N'-2,4,6-trinitrofenil-2,2'-diamino-dietilamin'e ait kromatogramları temsil edilmektedir



Şekil 4.75 Tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-triaminotrietilamin (13)'in belirlenen şartlarda kromatogramı



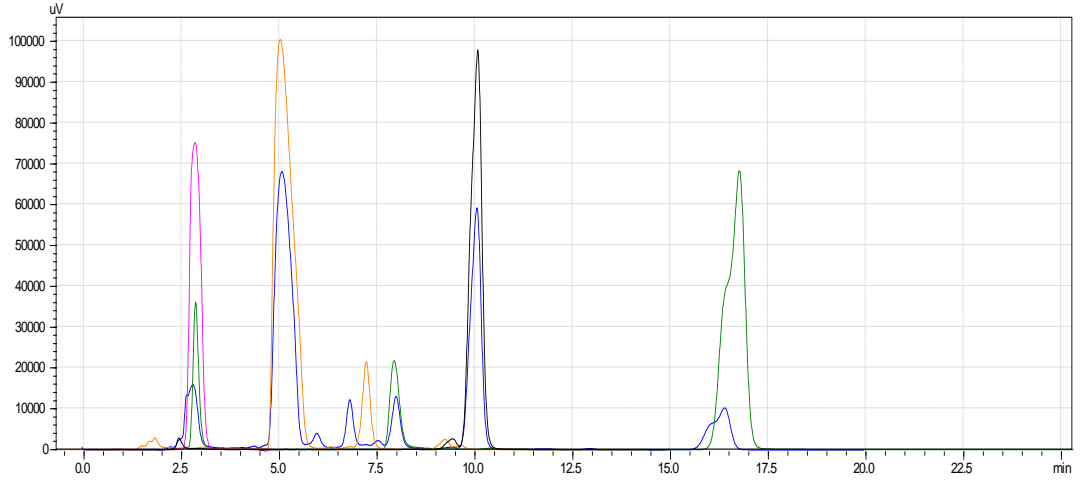
Şekil 4.76 Tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-triaminotrietilamin (13), pikril klorür (1) ve pikrik asidin kromatogramlarının aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.76'te sırasıyla siyah, pembe ve mavi renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, pikrik asit, Tris-N,N',N''-2,4,6-trinitrofenil-2,2',2''-triaminotrietilamin ait kromatogramları temsil edilmektedir.

4.3.2.1 Karışımların analizi

Hazırlanan enerjik maddeler ayrı ayrı belirlenen koşullarda HPLC ile analizi yapılmıştır (bölüm 4.3.2). Bu bölümde ise enerjik madde karışımlarının HPLC ile analizinin mümkün olup olmadığı üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Karışım-1: N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) ve Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamin (3)



Şekil 4.77 Karışım-1, pikril klorür (1), pikrik asit, N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamin (3)'e ait kromatogramların aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.77'te sırasıyla siyah, pembe, mavi, turuncu ve yeşil renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, pikrik asit, karışım-1, N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamin (3)'e ait kromatogramları temsil edilmektedir.

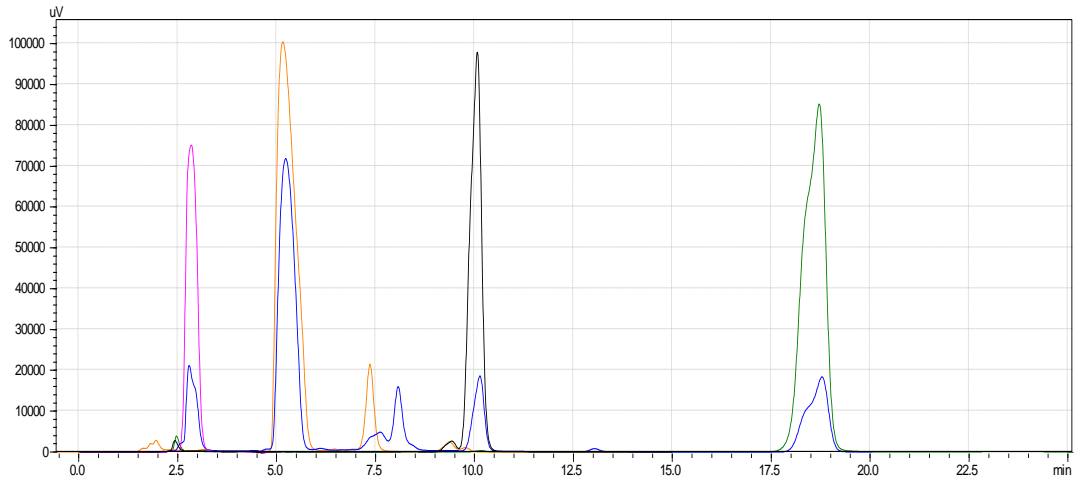
Mavi renk ile çizilen karışıma ait kromatogramda;

- Yaklaşık 2,8. dakikada kayda alınan pik, karışım içindeki pikrik asit varlığını,
- Yaklaşık 5. dakikada kayda alınan pik, karışım içindeki N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) varlığını,
- Yaklaşık 10. dakikada kayda alınan pik, karışım içindeki pikril klorür varlığını,
- Yaklaşık 8.ve 16. dakikalarda kayda alınan pikler, karışım içindeki Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamin (3) varlığını göstermektedir.

Karışımı oluşturan maddelerden N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) tek başına kolona verildiğinde 5,7 ve 7,9. dakikalarda olmak üzere; Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamin (3) 7,6 ve 6,5. dakikalarda olmak üzere ikişer pik vermektedirler. Ancak karışım olarak kolona verilmeleri durumunda N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) için 5. dakikada kayda alınan pik, Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etandiamin (3) için 16. dakikada kayda alınan pik üzerinden kalitatif tayin yapılmıştır. Bu maddeler bir araya

geldiklerinde kolonda birbirini etkilemesi veya basınçtaki değişimlerden dolayı pikler bir birlerine karışmaktadır. Buna rağmen bu maddeleri temsil eden diğer iki ana pik kalitatif tayin için uygundur.

Karışım-2: N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) ve Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4)



Şekil 4.78 Karışım-2, pikril klorür, pikrik asit, N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin'e ait kromatogramların aynı grafikte karşılaştırılması

Karşılaştırmak amacı ile verilen şekil 4.78'de sırasıyla siyah, pembe, mavi, turuncu ve yeşil renkleri ile gösterilen kromatogramlar, pikril klorür, pikrik asit, karışım-2, N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4)'e ait kromatogramları temsil edilmektedir

Mavi renk ile çizilen karışıma ait kromatogramda;

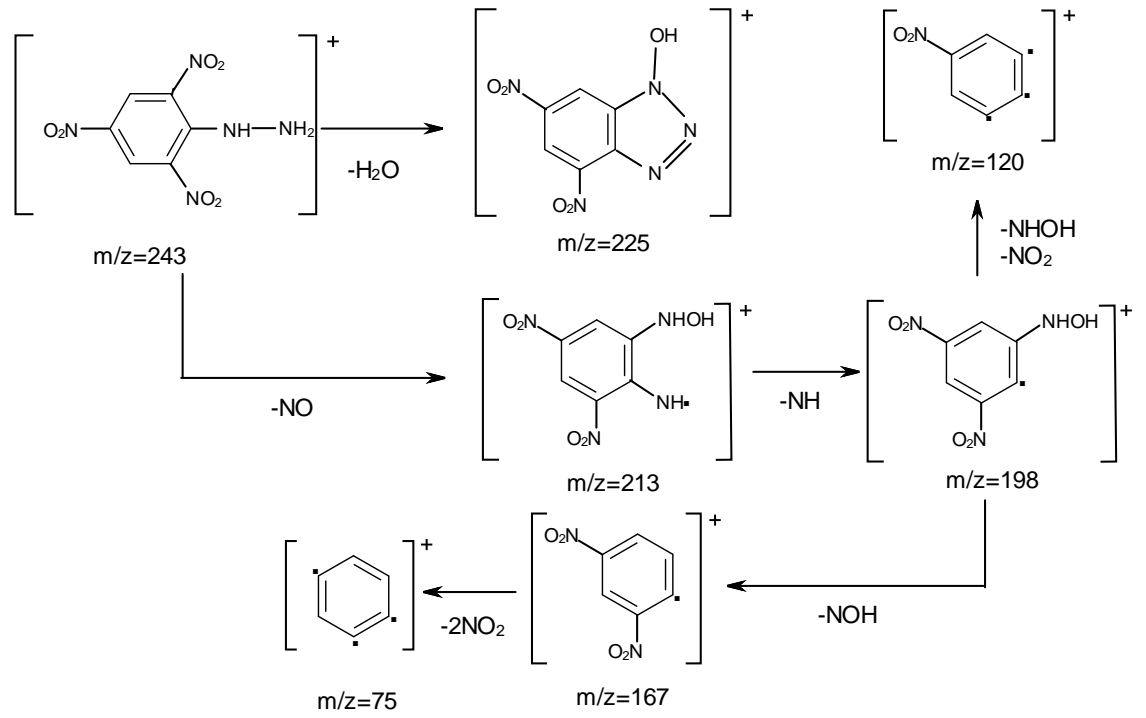
- Yaklaşık 2,8. dakikada kayda alınan pik, karışım içindeki pikrik asit varlığını,
- Yaklaşık 5. dakikada kayda alınan pik, karışım içindeki N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) varlığını,
- Yaklaşık 10. dakikada kayda alınan pik, karışım içindeki pikril klorür varlığını,
- Yaklaşık 17. dakikada kayda alınan pik, karışım içindeki Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) varlığını göstermektedir.

Karışımı oluşturan maddelerden N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) tek başına kolona verildiğinde 5,7 ve 7,9. dakikalarda olmak üzere iki; Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) 18,8. dakikada olmak üzere tek pik vermektedirler. Bu maddeler bir araya geldiklerinde kolonda birbirini etkilemesi veya basınçtaki değişimlerden dolayı bazı pikler bir birlerine karışmaktadır. Buna rağmen bu maddeleri temsil eden diğer iki ana pik kalitatif tayin için uygundur.

4.4 Kütle Spektrumları ve Fragmentlerin Açıklanması

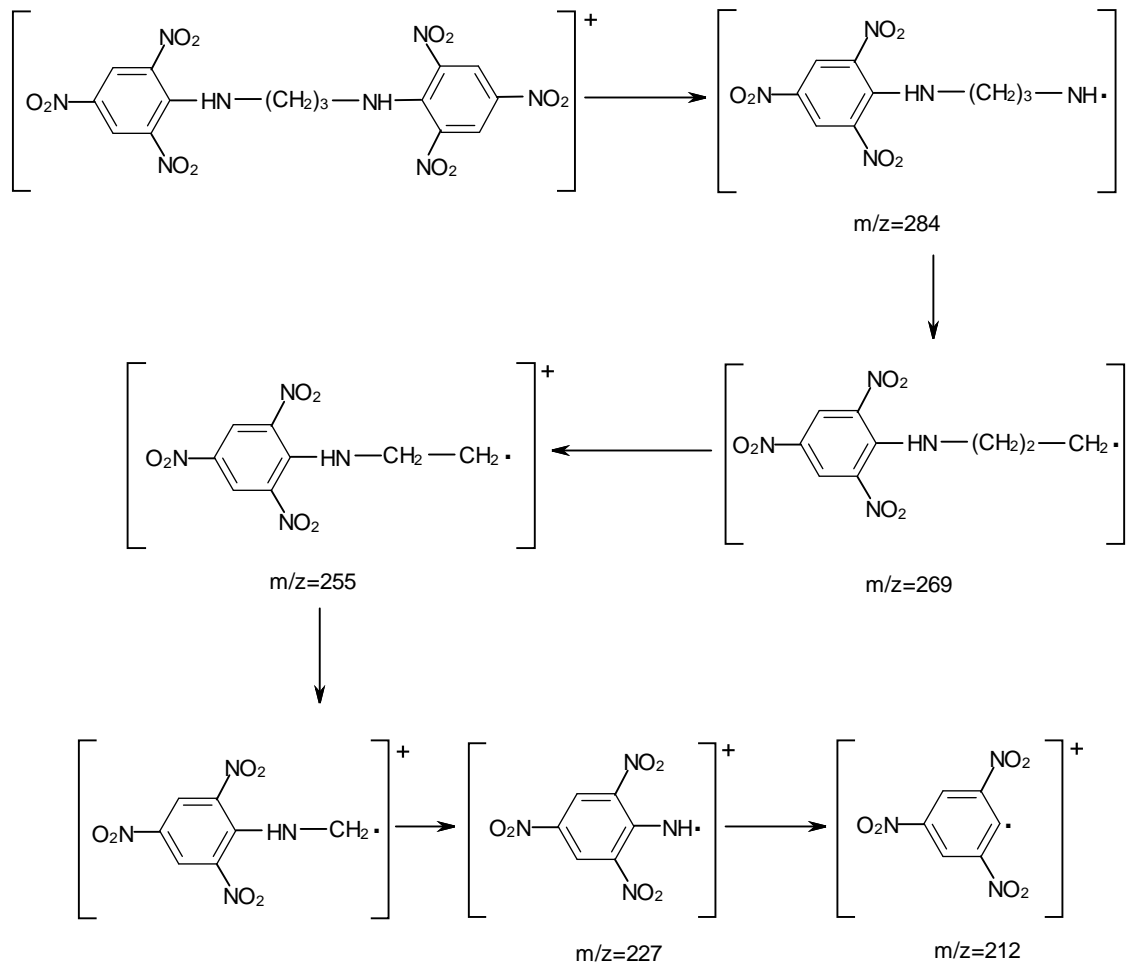
Hazırlanan enerjik maddelerin kütle spektrumlarında gözlenen önemli fragmentlerin m/z değerleri deneysel amaçlı kullanılan maddelerin hazırlanması ve karakterizasyonu başlığı altında verilmiştir. Birbiriyle analog olan simetrik yapıları enerjik maddelerin kütle spektrumlarında benzer fragmentler gözlenmektedir fakat diğer enerjik maddelerin fragmentleri maddeye özgüdür.

N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b) kütle spektrumunda gözlenen önemli m/z değerleri sırasıyla büyükten küçüğe doğru 243, 227, 212, 198, 167(temel pik), 137, 120, 92, 75'dir. Bu değerler yardımıyla tahmin edilen fragmentlerin oluşumu aşağıda şekil 4.79'daki gibidir. Hemen hemen tüm spektrumlarda 225 veya 227, 212 veya 213, 167 sinyalleri gözlenmektedir ve sadece temel pik ve moleküler piklerin şiddeti değişmektedir.

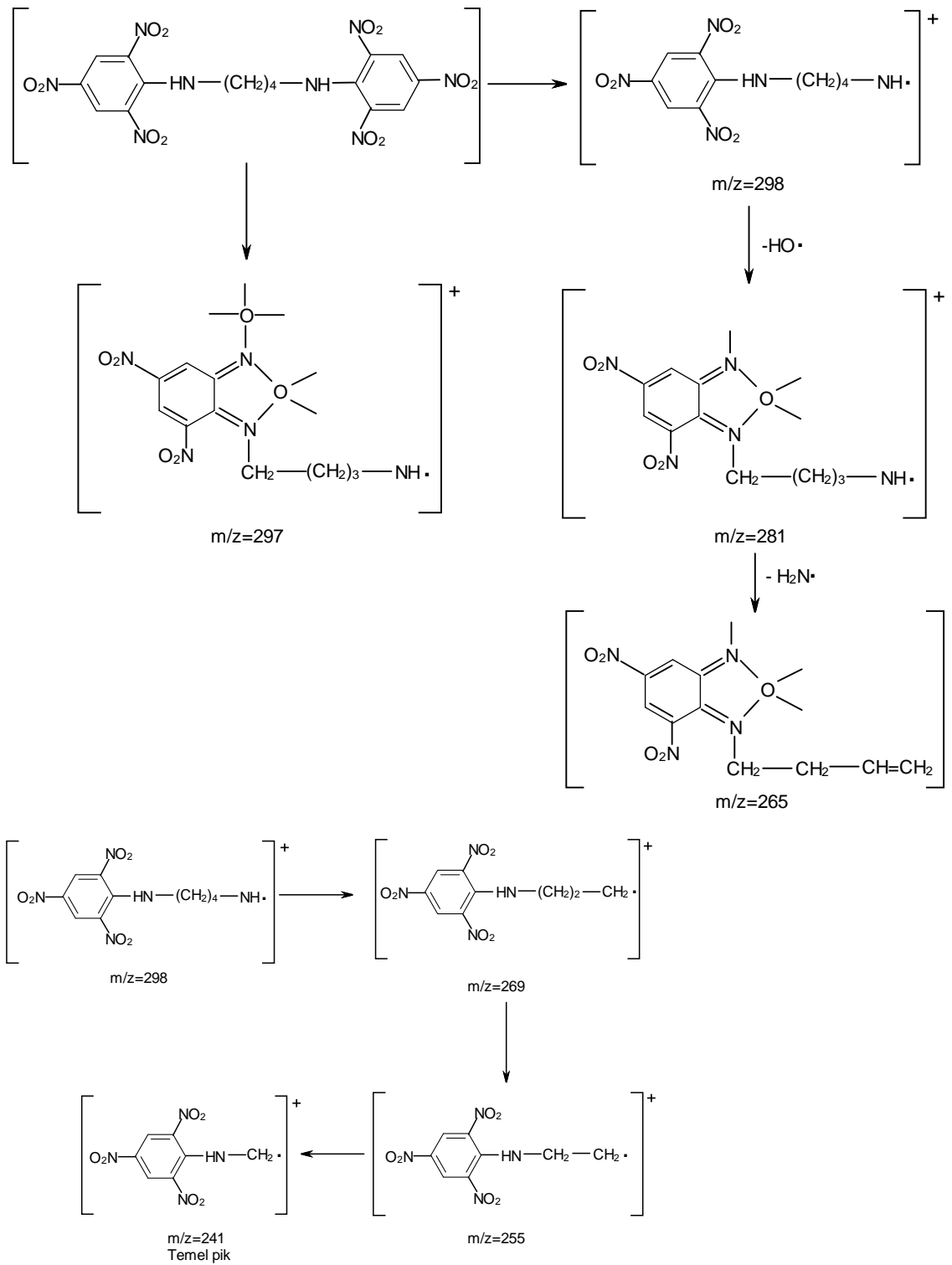


Şekil 4.79. N-2,4,6-trinitrofenilhidrazinin 70eV'luk enerjideki elektronlarla meydana gelen fragmentleri

Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-etilendiamin (3), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamin (5), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,7-heptandiamin (6), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-aminoetilamin (14) ve tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-aminoetilamin'in (13) kütle spektrumlarında moleküler pik gözlenmemiştir. Bununla birlikte ortaya çıkan fragmentlerin kütleleri bu molekülleri desteklemektedir. Bu maddelerin kütle spektrumlarında gözlenen m/z sinyallerinde 241 ortak piktir. Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) ve Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamin (5)'in kütle spektrumlarında gözlenen fragmentler için öneriler aşağıda şekil 4.80 ve 4.81'de görülmektedir.

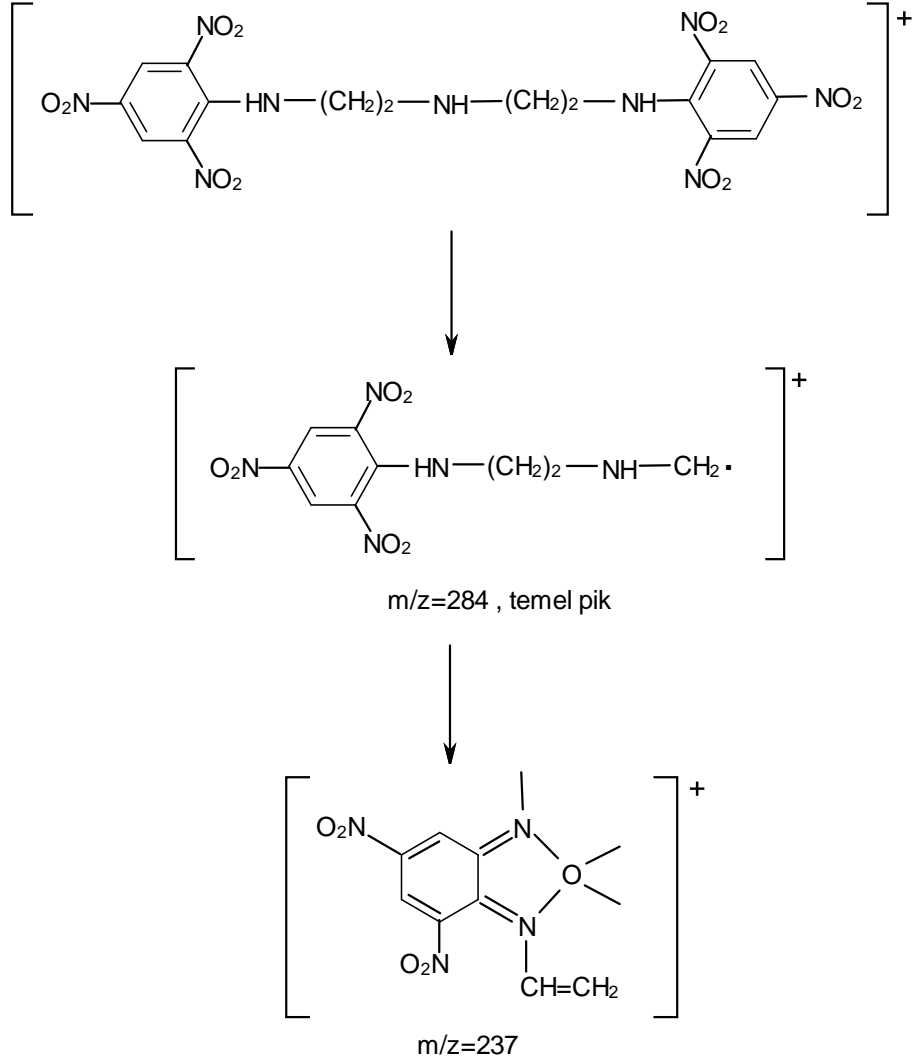


Şekil 4.80 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) 70eV enerjideki elektronlarla elde edilmiş kütle fragmentleri

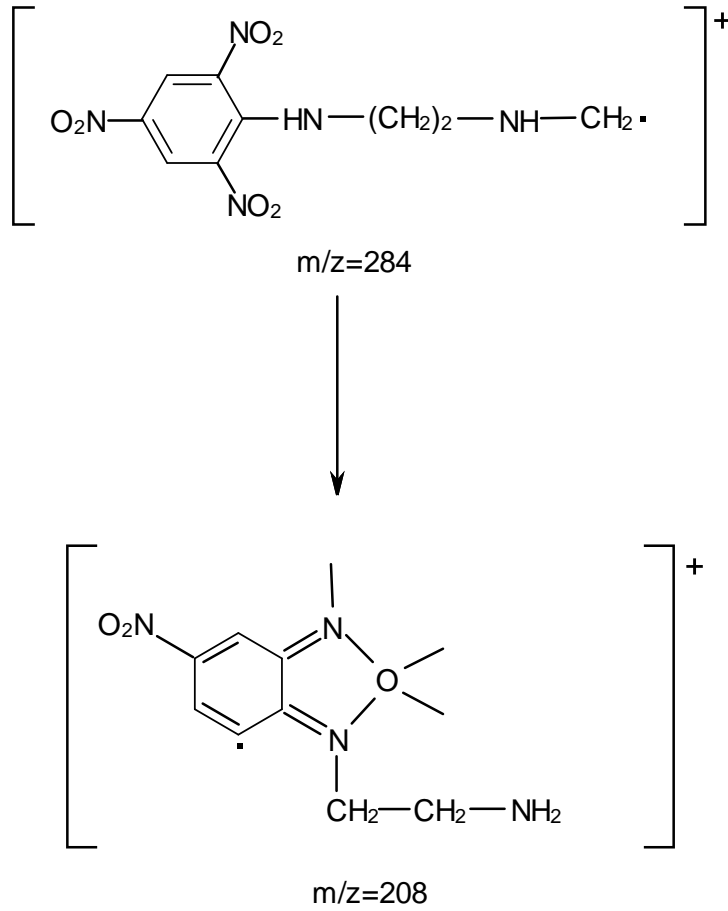


Şekil 4.81 Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,4-bütandiamin (5)'in 70eV enerjideki elektronlarla gözlenen fragmentleri

Benzer şekilde Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-aminoetilamin (14) ve Tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-aminoetilamin (13) için önerebileceğimiz kütle fragmentleri aşağıda Şekil 4.82 ve 4.83'te verilmiştir.



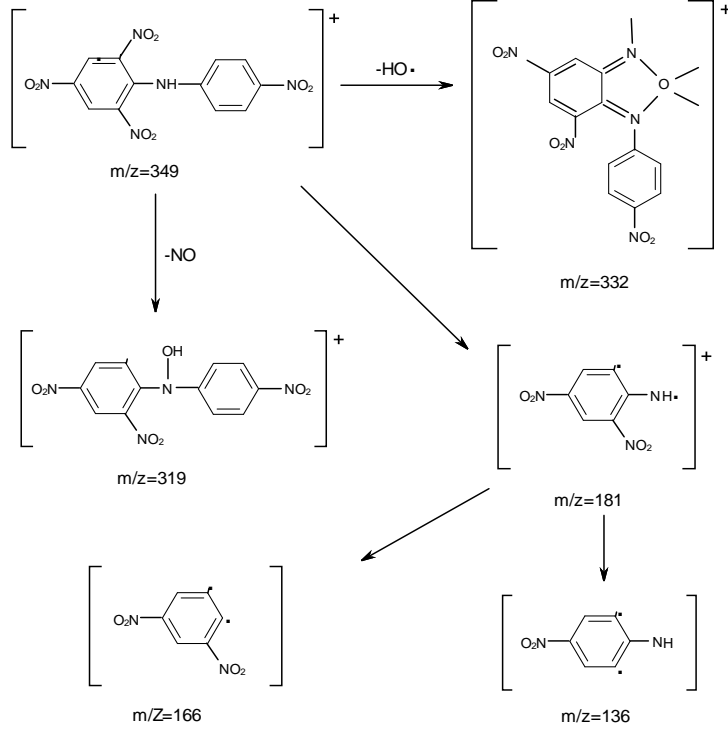
Şekil 4.82(a) Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-aminoetilamin (14) ve tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-aminoetilamin (13)'in 70 eV enerjideki elektronlarla bulunan kütle fragmentleri



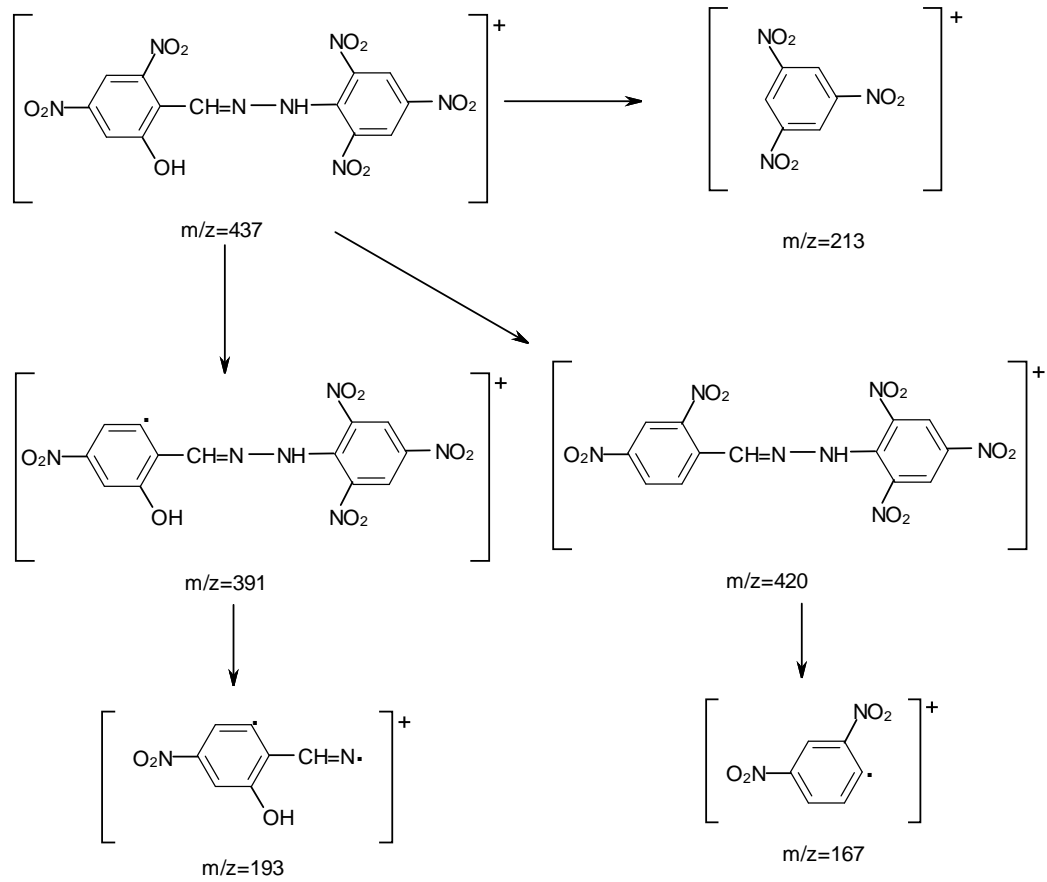
Şekil 4.82(b) Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-2,2'-aminoetilamin (14) ve tris-N,N',N''(2,4,6-trinitrofenil)-2,2',2''-aminoetilamin (13)'in 70 eV enerjideki elektronlarla bulunan kütle fragmentleri

Diğer enerjik maddelere ait kütle spektrumlarında oldukça net moleküler pik gözlenmiştir. Bu maddelerde moleküler pik aynı zamanda temel pik olarak gözlenmiştir. Bu noktada kütle spektrometresinin hazırlanan maddelerin stokiyometrilerinin bulunmasında oldukça yararı olmuştur. Hidrazin ve 1,2-diaminobenzen (ortofenilendiamin) ile pikril klorürün verdiği yer-değiştirme tepkimesinde sadece bir pikril klorürün moleküle bağlandığı kütle spektrumunun incelenmesi sonucu kesinlik kazanmıştır. IR spektrumunda gözlenen ν_{N-H} sinyallerindeki farklılık ve bu maddelerin ^1H-NMR spektrumlarında NH_2 gruplarının geniş ve zayıf bantlar halinde gözlenmelerinden dolayı ortaya çıkan tereddütler kütle spektrumları yardımıyla ortadan kalkmıştır. Benzer şekilde 2-nitroanilin ile yer değişimi tepkimesinin olmadığı yine kütle spektrumları yardımıyla anlaşılmıştır. Şekil 4.83 ve

4.84'te N-2,4,6-trinitrofenil-4-nitroanilin (10) ve N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin'in (12) önerilen kütle fragmentleri verilmiştir.



Şekil 4.83 N-2,4,6-trinitrofenil-4-nitroanilin(10)'in 70 eV enerjili elektronlarla bulunan kütle fragmentleri



Şekil 4.84 N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12)'in 70eV enerjideki elektronlarla bulunan kütle fragmentleri

4.5 NMR Spektrumlarının Yorumlanması

Karakterizasyon amaçlı kullanılan NMR spektrumları, özellikle küçük moleküllü olanlar MeOH veya CHCl_3 ile çözünürken, büyük moleküllü olanlar bu çözücülerde çözünmediğinden dolayı hepsini ortak olarak çözen d_6 -DMSO ile çözülerek alınmıştır. Tüm enerjik maddelerde ortak olan grup 2,4,6-trinitrofenil grubu (pikril grubu)'dur. Bu grup fenil halkası üzerinde dört farklı C atomu ve bu halkaya bağlı iki eşlenik H atomu bulundurmaktadır. Bu hidrojenler $\delta= 9,05-8,90$ ppm arasında, dört farklı C atomları da $\delta= 148-123$ ppm arasında dört sinyal vermektedir. Bu sinyaller tüm enerjik maddelerde gözlenmektedir. Pikril grubuna bağlı olan amino (-NH) grubunun protonlarının yeri beklenene uygun olarak değişik yerlerde sinyal vermiştir. Bu grup hidrojen bağı yapmaya yatkın olduğu için geniş yayvan sinyaller olarak $\delta=8,60-8,80$ ppm arasında gözlenmektedir. Sadece N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b)'de hem trinitrofenil

grubunun hem de komşu -NH₂ grubunun etkisiyle 10,12 ppm'de sinyal vermiştir. N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b)'de diğer enerjik maddelerden farklı olarak bulunan NH₂ grubu ise 4,96 ppm civarında gözlenmiştir, bu son derece normaldir çünkü bu grup molekül-içi ve molekül-dışı hidrojen bağı yapmaya oldukça uygundur, bilindiği gibi hidrojen bağı yapabilen gruplar spin-spin etkileşimini tam olarak gösteremedikleri gibi geniş yayvan sinyaller verirler ve gözlendikleri δ değerleri oldukça değişkendir (Silverstein vd. 2005).

Pikril grubuna bağlı -NH grubuna komşu olan -CH₂ gruplarının hidrojenleri ise yaklaşık 3,00–3,25 ppm'lik δ değerleri arasında, bu grubun C atomu ise yaklaşık 45ppm civarında sinyal vermiştir.

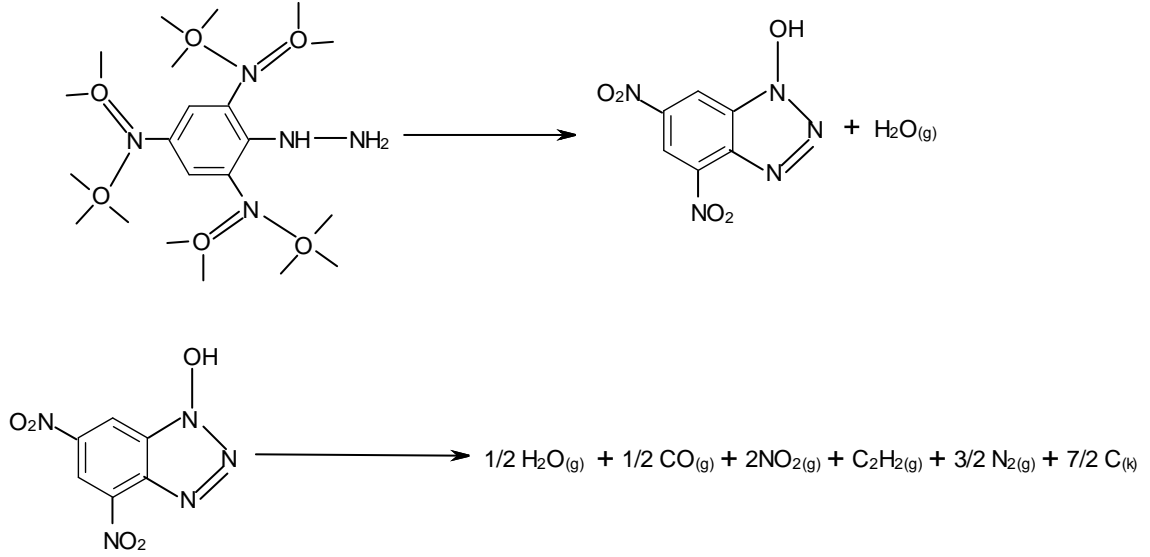
Hazırlanan enerjik maddeler arasında sadece N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12) moleküler yapı olarak diğerlerinden farklıdır. Bu farklılık da NMR spektrumlarında göze çarpmaktadır. Bu maddenin imin (C=N) grubundaki C atomu 160,3 ppm'de sinyal verirken yine bu molekülde bulunan fenolik H 12,05 ppm'de sinyal vermektedir.

Gözlenen NMR değerlerinde bir anomali yoktur. Pratikçe her C'a ve H'e ait NMR sinyali kendisinden beklenen δ değerinde gözlenmiştir. NMR sonuçları bu çalışmada sadece stokiyometriyi destekleyen bir veri olarak yer almaktadırlar. Enerjik maddelerin hazırlanması aşamasında meydana gelen yapının aydınlatılmasını desteklemek için kullanılmakla beraber bu maddelerin tasarlanan stokiyometride olup olmadığını kanıtlamak için yeterli olmamışlardır. Bu nedenden dolayı yapının desteklenmesi için daha önce de belirtildiği üzere kütle spektrometresi sonuçlarına başvurulmuştur.

4.6 Teorik Çalışmaların Sonuçları

Çalışmada kullanılan Gaussian paket programı içindeki programlar yardımıyla organik moleküllerin oluşum entalpileri teorik olarak hesaplanabilir. N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-b) için deneysel kısımda verilen hesaplamalar yapıldığında oluşum entalpisi katı hal için 77,136kJ/mol olarak bulunmuştur. Patlama tepkimesinin

şekil 4.85’de verildiği gibi 4,6-dinitrobenzo-1-oksifuroksan üzerinden olduğu ve NO₂ gazı üzerinden olduğu varsayılarak Hess Yasası uyarınca bu tepkimenin entalpisi teorik olarak hesaplanmıştır (Atkins 2006).



Şekil 4.85 N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-b) için önerilen termal parçalanma tepkimesi

Ürünlerin oluşum entalpileri literatürden alınmıştır, N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b)’in teorik oluşum entalpisi de dikkate alınarak hesaplama yapılırsa aşağıdaki gibi bir sonuç elde edilir.

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{\text{tepkime}} &= \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{ürünler}} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{\text{N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin}} \\ \Delta H^{\circ}_{\text{tepkime}} &= [3/2 \Delta H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} + 1/2 \Delta H^{\circ}_{\text{CO}} + 2 \Delta H^{\circ}_{\text{NO}_2} + \Delta H^{\circ}_{\text{C}_2\text{H}_2}] - \Delta H^{\circ}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_6} \\ \Delta H^{\circ}_{\text{tepkime}} &= [3/2 \times (-241,82) + 1/2 \times (-110,53) + 2 \times (33,18) + (226,73)] - (77,14) \\ \Delta H^{\circ}_{\text{tepkime}} &= -202,045 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Bu sonuç sabit hacim altındaki tepkime içindir. DSC kabinindeki tepkime sabit basınç altında gerçekleşir bu sebepten bu değere yapılan işi eklemek gerekir (Atkins 2006).

$$\begin{aligned}[\Delta H^{\circ}_{\text{tepkime}}]_{\text{sabit basınç}} &= [\Delta H^{\circ}_{\text{tepkime}}]_{\text{sabit hacim}} + \Delta W \quad (\Delta W = \text{dış basınca karşı iş}) \\ [\Delta H^{\circ}_{\text{tepkime}}]_{\text{sabit basınç}} &= [\Delta H^{\circ}_{\text{tepkime}}]_{\text{sabit hacim}} + \Delta n \times R \times \Delta T\end{aligned}$$

Bu durumda

$$[\Delta H^{\circ}_{\text{tepkime}}]_{\text{sabit basınç}} = -202,045 + (-6,5 \times 8,314 \times (190-25)) = -210,965 \text{ kJ/mol}$$

DSC ile tespit edilen patlama entalpisi $199,81 \pm 10,65 \text{ kJ/mol}$ dür. Görüldüğü gibi teorik değere yakın bir değerdir. Bu yakınlık tepkimenin bu şekilde veya benzer bir mekanizma üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

5. TARTIŞMA

Her bir enerjik maddenin karakterizasyonları için elde edilen IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS ve element analizi sonuçları, benzer şekilde MS sonuçlarının açıklamalarına önceki bölümlerde yer verilmiştir. Hazırlanan enerjik maddelerden rekristalize edildiğinde uygun büyüklükte kristalleri olan (N-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (2-b), Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,3-propandiamin (4) ve N(2,4,6-trinitrofenil)-4-nitroanilin (10)) üç maddenin x-ışınları kırınımıyla yapılan analizlerinin sonucu katı hal moleküler modelleri ve olası hidrojen bağlarından da bahsedilmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre tasarlanan maddelerden iki tanesi beklenen yapıda elde edilememiş, bir tanesinin ise sentezi gerçekleştirilememiştir.

Hidrazin ve 1,2-diaminobenzen (o-fenilendiamin) ile yapılan çalışmada simetrik yapılı Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-a) ve Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzen (9-a) hazırlanması tasarlanmış ve her iki amino grubunun pikril klorürle tepkimeye gireceği düşünülmüştür. Ancak beklenen olmamış hidrazin ve 1,2-diaminobenzenin bir amino grubu yer değiştirme tepkimesi yaparak N-(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-b) ve N-(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminobenzen (9-b) bileşikleri elde edilmiştir. Bu maddelerin karakterizasyonu IR, MS ve NMR verileri ile kanıtlanmıştır. Aynı şekilde 2-nitroanilin ile yapılan çalışmada pikril grubu amino grubu ile yer değiştirme tepkimesi yapmadığı IR, MS ve NMR verileri ile kanıtlanmıştır. 2-nitroanilinde komşu durumdaki -NH₂ ve -NO₂ gruplarının arasında oluşan oldukça kuvvetli hidrojen bağı, amino grubunun yapısını bozduğu için bu tepkimenin gerçekleşmemesi çalışılan şartlar altında normal sayılabilir. Çünkü 2-nitroanilin net bir amino grubuna sahip olmasına rağmen kendisinden beklenen tepkimeleri normal koşullarda vermemektedir. Örneğin karbonil grupları ile kondensasyon tepkimesi organik çözücüler içinde hiç vermemekte ancak 3M veya daha asidik ortamlarda kondensasyon yaptığı daha önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Atakol 1986).

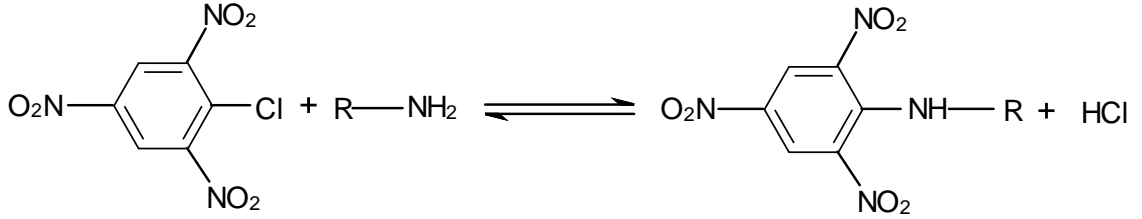
Bu çalışmada kütle spektroskopisi sonuçları oldukça faydalı bilgiler sağlamıştır. Kütle spektroskopisi sonuçları maddenin stokiyometrisinin belirlenmesinin yanı sıra termal parçalanma tepkimelerinde mekanizmanın açıklanmasında da yol gösterici olmuştur.

N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-b) ve N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12) dışında termal parçalanma tepkimelerinin 4,6-dinitro-1-oksifuroksan üzerinden gerçekleştiği MS sonuçlarından anlaşılmış ve önerilen mekanizmalar bu ara madde üzerinden yapılmıştır. Daha önceki çalışmalar ve literatür verileri bu öneriyi desteklemektedir (Reddy vd. 1983, Özkaramete 2013, Kehler vd. 1996; Şen vd. 2014). N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-b) maddesinde patlama tepkimesi diğerlerine nazaran çok daha düşük bir sıcaklıkta ve oldukça yüksek bir kütle kaybı ile gerçekleşmektedir. Bunun nedeni katı hal yapısında bulunan moleküller-arası hidrojen bağlarıdır. Bu hidrojen bağları tüm molekülü etkilediği için hidrojen bağlarının kopma sıcaklığında molekül birden parçalanmaktadır. Benzer durum N(3,5-dinitrosalisiliden)-2,4,6-trinitrofenilhidrazin (12)'de de görülmektedir, bu maddede hem fenol-imin, hem de amin-nitro hidrojen bağı oluşmaktadır ve oldukça ani dar bir sıcaklık aralığında patlama tepkimesi vermektedir. Sadece fenol-imin hidrojen bağları bilinen en güçlü hidrojen bağları arasında sayıldığından bu fenol-imin hidrojen bağlarının kırılması daha yüksek sıcaklıkta olmaktadır (Steiner 2002).

Bu çalışmada Gaussian 09 paket programı içinde bulunan algoritmalarından yararlanılarak hazırlanan maddelerin oluşum entalpileri teorik olarak hesaplanmak istenmiştir. Fakat sadece bir tek maddenin, N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazinin (2-b) oluşum entalpisi hesaplanabilmiştir. Bu hesaplanan değer kullanılarak, literatür verilerine paralel olacak şekilde olası patlama ürünleri tahmin edilmiş ve Hess yasası uyarınca patlama tepkimesinde ortaya çıkan enerji hesaplanmıştır. Teorik patlama enerjisi ile DSC cihazında bu madde için ölçülen patlama entalpisinin yakın olduğu gözlenmiştir. Bu da önerilen mekanizmayı destekleyen bir bulgu olarak değerlendirilmiştir.

Çalışmanın sonuçlanmasını geciktiren bir durum literatürde verilen bazı verilerin tekrarlanabilirliğinde karşılaşılan güçlüklerdir. Literatürde pikril klorür hazırlanmasında tepkimenin oldukça kolay olduğu yaklaşık oda sıcaklığında pikrik asidin POCl_3 içinde verdiği dönüşüm tepkimesinin neredeyse %100 gerçekleştiği bildirilmektedir (Badgujar vd. 2009). Oysaki pikril klorürün sentezlenmesi $50-80^\circ\text{C}$ arasında literatürde söylenen 15 dakikalık sürenin aksine yaklaşık bir saatte tamamlanmaktadır ve verim %75'in üzerine hiç çıkmamıştır. Fakat burada vurgulanmak istenen pikril klorür sentezinin

aksine pikril klorür ve amin tepkimelerinde tepkimelerin (Şekil 5.1) bir denge tepkimesi olduğu ve genellikle büyük ölçüde sol tarafın lehine olmasıdır.



Şekil 5.1 Pikril klorür ve amin denge tepkime denklemi

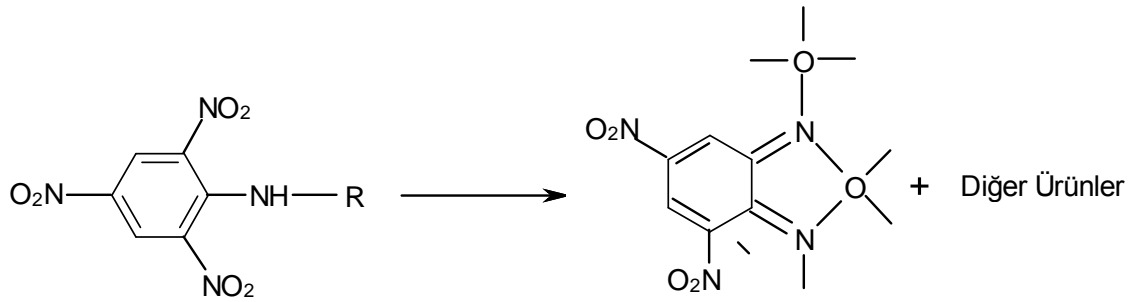
Bu durum kromatografik çalışmalarda ve MS sonuçlarında görülebilmektedir. Elde edilen ürünler rekristalize edilse de hazırlanan enerjik madde içinde bazen bir miktar pikril klorür kaldığı HPLC çalışmalarında tespit edilmiştir. Oysa literatür verileri pikril klorürün neredeyse tamamen sağ tarafın lehine olacak şekilde yer değiştirme tepkimeleri verdiğini belirtmektedir (Bausinger ve Preuss 2009). Bu çalışmanın sonucuna göre pikril klorür belirtildiği kadar güçlü bir nükleofilik yer değiştirici değildir. Örneğin Hint araştırmacılar hidrazin ile (hem de hidrazinin hidrat hali ile $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) MeOH'ın kaynama sıcaklığında yaklaşık bir saatlik bir karıştırma süresi sonunda Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-a)'i elde ettiklerini iddia etmektedirler (Badgujar vd. 2009). Fakat bizim çalışmamızda MeOH'ün kaynama sıcaklığında ürünün büyük bir çoğunluğunun N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-b) olduğu, Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-a) miktarının eser olduğu kromatografik çalışmalarda belirlenmiştir.

Amino grupları birbirinden uzaklaştıkça yer değiştirme tepkimeleri daha hızlı ve kolay olabilmektedir. Bu sonuç son derece normaldir, çünkü hidrazindeki gibi yan yana amino grupları birbirlerini şiddetle etkiler. Amino gruplarının bir tanesine pikril grubu bağlanınca trinitrofenil grubunun elektron çekici etkisiyle komşu amino grubunun nükleofilik gücü azalmaktadır. Ancak amino gruplarının arasında metilen grupları girdikçe amino grupları birbirinden bağımsız hale gelmektedir. Örneğin pikril klorürün 1,2-diaminoetan ile olan tepkimesinde elde edilen ürünün kromatografik incelenmesinde ürünün büyük çoğunluğunun Bis-N,N'(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminoetan (3) olmakla birlikte az bir miktar N-(2,4,6-trinitrofenil)-1,2-diaminoetan

olduğuda gözden kaçmamıştır (Bu maddeyi çağrıştıran küçük bir sinyal kromatogramda gözlenmiştir). Tepkime 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan ve 1,7-diaminoheptan ile gerçekleştirildiğinde hemen hemen ürünün tamamında her iki amin grubunun tepkimeye girdiği gözlenmiştir. Paralel bir çalışma literatürde geçmişte verilmiştir, amino grupları birbirinden ayrıldıkça bağımsızlaşmaktadırlar, susuz çözücüler içinde 1,2-diaminoetan basamaklı olarak titre edilirken, 1,4-diamino bütan tek basamakta titre edilebilmiştir (Atakol 1987). Bu durum termal patlama tepkimelerine de yansımaktadır. Termal analiz sonuçlarının değerlendirilmesi kısmında açıklandığı gibi nitro grubu sayısı arttıkça patlama tepkimesinde gözlenen kütle kaybı artmakta ama açığa çıkan patlama entalpisi az da olsa düşmektedir. Bu durum pikril gruplarının birbirinden uzaklaştıkça molekülün daha dengeli olduğu ve patlama esnasında oksijen dengesi (Ω) kurallarına daha çok yaklaştığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu yorum eleştiriye açık olmasının yanında bulunan sonuçların tutarlıdır. Ayrıca pikril grupları arasında bulunan gruplar büyüdükçe açığa çıkan enerji az da olsa artmaktadır, buna karşın gözlenen kütle kaybı azalmaktadır. Ancak burada patlama tepkimesinin başlama sıcaklığının rolünü de unutmamak gerekir Yüksek sıcaklığa kadar kararlı kalabilen moleküllerin aniden patlama tepkimesi vermesi durumunda oksijen dengesi uyarınca açığa çıkabilecek ürünlerin daha çok olabileceği mantıklı bir sonuçtur. Düşük sıcaklıklarda gözlenen patlama tepkimelerinde furoksan oluşumu üzerinden bir parçalanma daha olasıdır. Bu noktada çalışmanın vurgulanması gereken sonuçlarından bir tanesi de enerjik madde moleküllerinin patlama tepkimelerinde molekül yapısının oldukça önemli olduğudur.

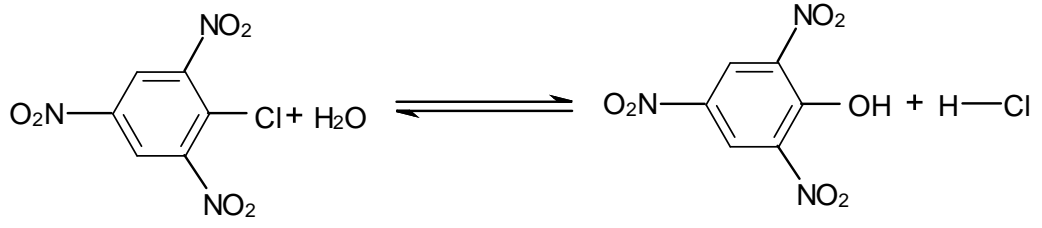
Son yıllarda enerjik madde araştırmalarında eğilim daha çevre dostu patlayıcılar olan azotça zengin maddelerin üretimi üzerinedir. Ama azotça zengin madde tasarlanırken moleküler yapı unutulmamalıdır. Amin grupları pikril klorürle tepkime verdiğinde elde edilen ürün genelde azotça daha zengin olmasının yanında molekülün termal parçalanmasında molekül-içi ve moleküller-arası etkileşimleri ve katı haldeki hidrojen bağları gözden kaçırılmamalıdır. Bu çalışmada azotça en zengin madde N(2,4,6-trinitrofenil)hidrazin (2-b)'dir, ama dikkat edilirse oldukça düşük sıcaklıkta ve en az patlama entalpisi ile patlama tepkimesi veren maddedir. Bunun sebebi ise hidrazin grubunda bulunan hidrojenlerin molekül-içi ve moleküller-arası kuvvetli hidrojen bağı yaparak bu hidrojen bağları ile belirli bir sıcaklıkta molekül-içi veya moleküller-arası

atom transferini kolaylaştırıp daha dengeli ürünler oluşumudur. Literatürde bunun en belirgin örneği pikrilazit adını verilen 2,4,6-trinitrofenilazit molekülünde görülür. Kendisi patlayıcı bir molekül olan trinitrobenzene azit grubu eklenince, azit grubunun patlayıcı özelliğinden dolayı bu molekülün patlama tepkimesine ait brizans (tahrip etkisinin) etkisinin artması beklenirken aksine bir durum gözlenmektedir. Zayıf bir ekzotermik tepkime ile 120°C’de bir azot molekülü vererek furoksana dönüşmüştür ve artışı beklenen patlama tepkimesi ürünleri ve entalpisi oluşmamıştır (Özkaramete vd. 2013, Mehilal vd. 2002, Cardillo vd. 2010, Sarlauskas vd. 2012, Chizhov vd. 2014, Sheremetev vd. 2012). Yani iki nitro grubu arasında bulunan azotlu grup patlamanın şiddetini artırmamış aksine molekülü dengeli hale getirmiştir. Bu çalışmada da benzer durum ortaya çıkmıştır (Şekil 5.2).



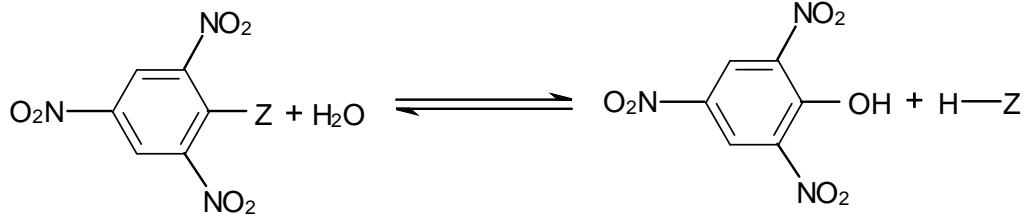
Şekil 5.2 Pikril-amin bileşiğinin furoksana dönüşüm tepkime denklemi

Bu çalışmanın ana amacı giriş kısmında belirtildiği gibi pikril grubu içeren enerjik maddelerin kromatografik analiz yöntemlerinin araştırılmasıdır. Pikril grubu içeren moleküllerin amfiprotik ortamda pikrik asit ve benzeri maddelere dönüştüğü bildirilmektedir (Bausinger ve Preuss 2009). Bu çalışmada varılan sonuçlardan bir tanesi bu dönüşümlere rağmen HPLC ile analizlerin mümkün olabileceğinin kanıtlanmasıdır. Literatürde belirtilen dönüşümler kromatografik sistem içinde gerçekleşse de bu dönüşümler düşüncelerimize göre denge tepkimeleridir ve kromatografik analize tamamen engel olmamaktadır. Kısım 4.3.1’de pikril klorür ile yapılan çalışmalarda pikrik aside ait bir sinyal gözlenmekte ve bu sinyal H₂O miktarı ile birlikte şiddetlenmektedir. Bu durum taşıyıcı faz içinde pikril klorür ile su arasında Şekil 5.3’te verilen denge tepkimesinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.3 Pikril klorür ve su arasındaki dengeye ait tepkime denklemi

Pikril klorür tamamen ortamdaki kaybolmamakla beraber bu durum analize engel yaratmamaktadır. Benzer olaylar hazırlanan diğer enerjik maddelerde de gözlenmektedir. Her ne kadar hazırlanan enerjik maddelerde pikril grubu amin gruplarına bağlansa ve amin gruplarının klorür grubuna göre daha güçlü nükleofil oldukları göz önüne alınsa da bu maddelerin kromatogramlarında bir miktar pikrik asit oluşumu gözlenmektedir (Şekil 5.4). Ancak bu durum kısım 4.3.2 den görüleceği gibi kromatografik analize engel değildir.



Z= amin bileşiği

Şekil 5.4 Pikril-amin bileşiği ve su arasındaki dengeye ait tepkime denklemi

Kromatografik çalışmalarda H₂O'nun şekil 5.4'e göre analize güçlük yaratacak bir duruma neden olmasından ötürü H₂O oranı düşük oranlarda içeren taşıyıcı faz veya saf MeCN, saf MeOH taşıyıcı fazları tercih edilse daha yararlı olabilir mi sorusu akla gelmektedir. Çünkü MeCN aprotik bir çözücü olduğundan bu taşıyıcı faz içinde pikrik asit oluşumu söz konusu değildir ama pikril klorürle yapılan çalışmalarda olduğu gibi bu durumda da alıkonma süreleri oldukça küçülmektedir. Pikril klorür, hazırlanan enerjik maddeler ile karşılaştırıldığında polar çözücü sistemlerinde daha apolar bir yapıda olduğundan analizde en geç kolonu terk eden madde durumundadır ve saf MeCN

içinde gerek pikril klorür gerekse diğer enerjik maddelerin iyi bir rezolüsyon değeri ile ayrılmaları mümkün olmamaktadır.

KAYNAKLAR

- Agrawal, J.P. 2010. High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Wiley, 489, Cornwall.
- Agrawal, J.P. 2012. Past, Present & Future of Thermally Stable Explosives. Central European Journal of Energetic Materials, 9(nr 3), 273–290.
- Agrawal, J.P. and Hodgson, R. 2007. Organic Chemistry of Explosives. Wiley, 417, England.
- Akhavan, J. 2004. The Chemistry of Explosives, Royal Society of Chemistry, 180, UK.
- Alisi, M.A., Brufani, M., Cazzolla, N., Cazzollaa, N., Ceccaccic, F., Dragonea, P., Felicic, M., Furlottia, G., Garofaloo, B., La Bellac, A., Lanzalungac, O., Leonellic, F., Bettoloc, R.M., Maugeria, C., Mignecoc and L.M., Russoa, V. 2015. DPPH radical scavenging activity of paracetamol analogues. Tetrahedron, 68(49), 10180-10187.
- Atakol, O. 1986. o,o'-dihidroksi Schiff Bazlarının Geçiş Elementleri Katyonlarıyla Verdiği Komplekslerin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Ankara.
- Atkins, P.W. 2001. Fizikokimya. Bilim yayınevi, 1014, Ankara.
- Badgujar, D.M., Talawar, M.B., Asthana, S.N. and Mahulikar P.P. 2008. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview. Journal of hazardous materials, 151(2-3), 289–305.
- Badgujar, D.M., Talawar, M.B., Harlapur, S.F., Asthana, S.N. and Mahulikar, P.P. 2009. Synthesis, characterization and evaluation of 1,2-bis(2,4,6-trinitrophenyl) hydrazine: a key precursor for the synthesis of high performance energetic materials. Journal of hazardous materials, 172(1), 276–9.
- Badgujar, D.M., Talawar, M.B. and Mahulikar, P.P. 2013. Biological Evaluation of 1, 2-bis (2, 4, 6-Trinitrophenyl) Hydrazine. Indian J. Pharm. Biol. Res., 1(4), 25-29.
- Bailey, A.S. and Case, J.R. 1958. 4:6-dinitrobenzofuroxan, nitrobenzodifuroxan and benzotrifuroxan: A new series of complex-forming reagents for aromatic hydrocarbons. Tetrahedron, 3(2), 113–131.
- Bausinger, T. and Preuss, J. 2009. Stability of nitroaromatic specialty explosives in reversed-phase liquid chromatographic systems. Journal of Hazardous Materials, 162(2-3), 1578–1582.
- Becke, A.D. 1988. Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model. J. Chem. Phys, 88, 1053-1062.

- Cardillo, P., Gigante, L., Lunghi, A. and Zanirato, P. 2010. Revisiting the thermal decomposition of five ortho-substituted phenyl azides by calorimetric techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100(1), 191–198.
- Chizhov, A.O., Makhova, N.N., Kuchurov, I.V., Shremetev, A.B. and Zlotin, S.G. 2014. Unusual Behaviour of Benzofuroxans under ESI MS conditions in negative ion mode. *Mendeleev Comm.*, 24, 165-166.
- Farrugia, L.J. 1999. WinGX Program for Crystallography Package WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- Fischer, N., Fischer, D., Klapötke, M.T., Piercey, D.G. and Stierstorfer, J. 2012. Pushing the limits of energetic materials – the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate. *Journal of Materials Chemistry*, 22(38), 20418.
- Freedman, H.H. 1961. Intramolecular H-Bonds I: A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2900-2907.
- Fried, L.E., Manaa, M.R., Pagoria, P.F. and Simpson, R.L. 2001. Design and Synthesis of Energetic Materials. *Annual Review of Materials Research*, 31(1), 291–321.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr. J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J. and Fox, D.J. 2009. Gaussian 09 Revision B.01, Gaussian Inc, Wallingford C.T.
- Gündüz, T. 2007. *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitapevi, 1357, Ankara.
- Kehler, J., Püschl, A. and Dahl, O. 1996. Improved syntheses of 1-hydroxy-4-nitro-6-trifluoromethylbenzotriazole and 1-hydroxy-4,6-dinitrobenzotriazole. *Acta Chemica Scandinavica*, (50), 1171 – 1173.
- Keshavarz, M.H. 2009. Predicting condensed phase heat of formation of nitroaromatic compounds. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 890–900.

- Keshavarz, M.H. 2011. Prediction of the condensed phase heat of formation of energetic compounds. *Journal of hazardous materials*, 190(1-3), 330–44.
- Keshavarz, M.H. 2009. Simple method for prediction of activation energies of the thermal decomposition of nitramines. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 1557–62.
- Keshavarz, M.H., Zali, A. and Shokrolahi, A. 2009. A simple approach for predicting impact sensitivity of polynitroheteroarenes. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3), 1115–9.
- Klapötke, T.M. 2011. *Chemistry of High-Energy Materials*. Walter de Gruyter, 233, Germany.
- Klapötke, T.M., Preimesser, A. and Stierstorfer, J. 2015. Energetic Derivatives of 2-Nitrimino-5,6-dinitro-benzimidazole. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 40(1), 60–66.
- Kubota, N. 2007. *Propellants and Explosives*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 509, Weinheim.
- Kunduracı, M. 2010. Dengesizleştirici Bir Grup ve Azido Gruplarını Birarada İçeren Cu(II) Komplekslerinin Termal Analiz Yöntemleri ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A.B.D, 106, Ankara.
- Li, H., Lia, H., Zhaoa, F., Gaoa, H., Tongb, J., Wang, B., Zhaia, L. and Huoa, H. 2014. Three energetic salts based on oxy-bridged bis(gem-dinitro) furazan: Syntheses, structures and thermal behaviors. *Inorganica Chimica Acta*, 423, 256–262.
- Matsui, R., Ikeda, Y. and Sasaki, M., 2008. Reaction Kinetics of Meisenheimer σ -Complex Formation between 2,4,6-Trinitrophenyl Chloride and Hydroxide Ion in Cationic Micellar Solution. *Memoirs of Konan University. Science and engineering series*, 55(1), 39–51.
- Mehilal, Sikder, A.K., Pawar, S. and Sikder, N. 2002. Synthesis, characterisation, thermal and explosive properties of 4,6-dinitrobenzofuroxan salts. *Journal of hazardous materials*, 90(3), 221–7.
- Meyer, R., V. 2004. *Praxis der hochleistungsflüssigchromatographie*. Willy-WCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 347, Schweiz.
- Montgomery, J.A., Jr., Frisch, M.J., Ochterski, J.W. and Petersson, G.A. 2000. A complete basis set model chem. *J. Chem. Phys.*, 112(15), 6517-6532.

- Muthurajan, H. Sivabalan, R., Talawar, M.B., Anniyappan, M. and Venuqopalan, S. 2006. Prediction of heat of formation and related parameters of high energy materials. *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), 30–45.
- O'Keefe, M.P. 1995. *Modern Applications of Chemistry* second Edition. McGraw-Hill, Inc., 394, USA.
- Özkaramete, E., Şenocak, N., İnal, K.E., Öz, S., Svoboda, I. and Atakol, O. 2013. Experimental and Computational Studies on the Thermal Degradation of Nitroazidobenzenes. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 38(1), 113–119.
- Pagoria, P.F., Lee, G.S., Mitchell, A.R. and Schmidt, R.D. 2002. A review of energetic materials synthesis. *Thermochimica Acta*, 384(1-2), 187–204.
- Rice, B., Pai, S.V. and Hare, J. 1999. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations. *Combustion and Flame*, 118(3), 45–458.
- Rice, B.M. 2003. *Energetic Materials-Part 2. Detonation, Combustion*, Elsevier. 13, 1-3
- Rice, B.M. and Hare, J. 2002. Predicting heats of detonation using quantum mechanical calculations. *Thermochimica Acta* 384 (1-2): 377-391.
- Salmon, A. and Dalmazzone, D. 2006. Prediction of Enthalpy of Formation in the Solid State (at 298.15 K) using Second-Order Group Contributions. Part 1. Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(3), 1443.
- Sarlauskas, J., Anusevicius, Z. and Misiunas, A. 2012. Benzofuroxan (Benzo[1,2-c]1,2,5-oxadiazole N-oxide) Derivatives as Potential Energetic Materials: Studies on Their Synthesis and Properties. *Central European Journal of Energetic Materials*, 9(4), 365–386.
- Sheldrick, G.M. 1997. SHELXS97 and SHEXL97 Program for Crystal Structure Solution and Refinement. University of Gottingen, Germany.
- Sikder, A., Geetha, M., Sarwade, D.B. and Agrawal, J.P. 2001. Studies on characterisation and thermal behaviour of 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole and its derivatives. *Journal of Hazardous Materials*, 82(1), 1–12.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J. and Bryce, D.L. 2005. *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley Sons Inc, 150.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Harcourt Brace & Company, 849s, USA.
- Spek, A.L. 2009. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Cryst.*, D65, 148–155.

- Steiner, T. 2002. The Hydrogen Bond in the Solid State, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 41, 48-76.
- Şen, N., Özkaramete, E. Yılmaz, N., Öz, S., Svoboda, I., Akay, M.A. and Atakol, O. 2014. Thermal composition of dinitro-chloro-azido benzenes: A comparison of theoretical and experimental results. *Journal of Energetic Materials*, 32, 1-15.
- Reddy, G.O., Murali, B.K.M. and Chatterjee, A.K. 1983. Thermal study on picryl azide (2-azido-1,3,5-trinitrobenzene) Decomposition using simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 8, 29-33.
- Talawar, M.B., Talawar, M.B., Sivabalan, R., Mukundan, T., Muthurajan H., Sikder, A.K., Gandhe, B.R. and Rao, A.S. 2009. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs). *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 589-607.
- Titskii, G.D., Ivonin, S.P., Gaidash, T.S. and Voevodskii, M.V. 2000. Kinetics and mechanism of the reaction of 1-chloro-2,4,6-trinitrobenzene with the N,N-dimethylaminohydrazone of furfural in acetonitrile. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 36(3), 159-162.
- Truchlik, S., Kabatova, V., Dimun, M. and Zeman, S. 1985. Possibilities of applying the Kissinger method in the differential thermal analysis of polynitroarenes. *Thermochimica Acta*, 92, 205-210.
- Wang, X., Xu, K., Sun, Q., Wang, B., Zhou, C. and Zhao, F. 2015. The Insensitive Energetic Material Trifurazano-oxacycloheptatriene (TFO): Synthesis and Detonation Properties. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 40(1), 9-12.
- Xiao-Hong, L., Rui-Zhou, Z. and Xian-Zhou, Z. 2012. Theoretical studies on vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties and pyrolysis mechanism for 1,2-bis(2,4,6-trinitrophenyl) hydrazine. *Journal of molecular modeling*, 18(7), 2897-905.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Melike ATAKOL
Doğum Yeri :Malatya
Doğum Tarihi :22.02.1985
Medeni Hali :Evlü
Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu

Lise :Ankara Bahçelievler Deneme Lisesi (1999-2002)
Lisans :İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2003-2007)
Yüksek Lisans :Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı (2007-2010)

Çalıştığı Kurumlar

Kurum Adı :Türk Standartları Enstitüsü (TSE)
Birimi :Yapı Malzemeleri Yangın ve Akustik Laboratuvarı
Unvan : İnceleme Uzmanı
Tarih : Haziran 2015- Halen çalışıyor.

Hakemli Dergiler

1. **Kunduraci, M.**, Ozkaramete, E., Yılmaz, N., Oz, S., Svoboda, I., Inal, E.K., Atakol, O. 2012. Some New Energetic Benzaldoximes. J. Therm. Anal. Calorim., 112, 1587-1599.
2. Oz, S., Svoboda, I., Kurtaran, R., Aksu, M., Sari, **M.**, **Kunduraci, M.**, Atakol, O. 2011. New Energetic Copper(II) Complexes with Pyrazolyl Type Ligands. Z. Anorg. Allg. Chem., 637(2), 257-262.

3. Öz, S., **Kunduracı, M.**, Kurtaran, R., Ergun, U., Arıcı, C., Akay, M.A., Atakol, O., C. Emregül, K.C., Ülkü, D. 2010. Thermal Decomposition of Linear Tetranuclear Copper(II) Complexes Including μ -azido Bridges. J. Therm. Anal. Calorim., 101, 221-227.
4. Emregül, K.C., Çakırer, O., Ergun, Ü., Yücel, A., **Kunduracı, M.**, Atakol, O.2009. Nitro Grubu İçeren ONNO Tipindeki Simetrik Schiff Bazlarının Termal Bozunmalarının İncelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Dergisi., 4(2), 151-159.

Uluslararası Kongreler

1. **Atakol, M.**, Atakol, A., Yiğiter, A., Nazır, H., Özkaramete, E., Atakol, O. 2014. Investigation of Energetic Materials Synthesized from Diamines and Picryl Chloride by HPLC and Thermal Analysis Methods. 9th Aegean Analytical Chemistry Days, Sakız, Yunanistan.
2. Yılmaz, N., Atakol, A., **Kunduracı, M.**, Akay, M.A., Atakol, O. 2013. Thermoanalytical Investigation of New Phenyl Tetrazoles. 6th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry. Trabzon, Türkiye.
3. **Kunduracı, M.**, Ozkaramete, E., Yılmaz, N., Atakol, O., Akay, M.A. 2012. Investigation of Energetic Benzaldoximes with Thermoanalytical and Computational Methods. IV. EuCheMS, Prag, Çek Cumhuriyeti.