

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇEVRE DOSTU ENERJETİK METARYALLERİN DEKOMPOZİSYON
MEKANİZMALARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Rıdvan UYGUR
DANIŞMAN: Doç. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

VAN-2017

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇEVRE DOSTU ENERJETİK METARYALLERİN DEKOMPOZİSYON
MEKANİZMALARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: RIDVAN UYGUR

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **FYL-2016-5208**
No'lu proje olarak desteklenmiştir

VAN-2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Selçuk GÜMÜŞ danışmanlığında, Rıdvan UYGUR tarafından sunulan “Çevre Dostu Enerjetik Metaryallerin Dekompozisyon Mekanizmalarının Teorik Olarak İncelenmesi” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 18/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

Üye : Doç. Dr. Tekin ŞAHAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Murat BEYTUR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Rıdvan UYGUR

ÖZET

ÇEVRE DOSTU ENERJETİK METARYALLERİN DEKOMPOZİZYON MEKANİZMALARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

UYGUR, Rıdvan

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

Aralık 2017, 65 sayfa

Bu tez çalışmasında azotça zengin ve çevre dostu (yeşil) piroteknikler olan DAAT (3,3-Azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazin), DHT (3,6-di(hydrazino)-1,2,4,5-tetrazin), DIAT (3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazin) ve CuAT (Bakır(II) azotetrazolat) tuzlarının dekompozisyon mekanizmalarının MP2/6-31G(d,p) seviyesinde teorik olarak incelenmiştir. Tüm bozulmalar için tepkime koordinatı ve enerji profil diagramları oluşturulmuştur. Tüm dekompozisyon ürünlerin azot gazı ve küçük karbon bileşikleri olduğu tespit edilmiştir. Tepkenler, ara ürünler ve ürünlerin potansiyel enerji yüzeyinde minimum noktalarda öte yandan geçiş hallerinin ise tepe noktalarında olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: CuAT, DAAT, Dekompozisyon, DHT, DIAT, Piroteknik malzemeler



ABSTRACT

THEORETICAL INVESTIGATION OF DECOMPOSITION MECHANISM OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ENERGETIC MATERIALS

UYGUR, Rıdvan

M.Sc. Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Selçuk GÜMÜŞ

December 2017, 65 pages

The decomposition mechanism of nitrogen rich, environmentally friendly (green) pyrotechnics DHT (3,6-di(hydrazino)-1,2,4,5-tetrazine), DIAT (3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine), DAAT (3,3-azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazine) and CuAT (Copper(II) azotetrazolate) salt were investigated theoretically at the level of MP2/6-31G(d,p) level. The reaction coordinates for the decomposition were drawn and energy profile was built for all four. The decomposition products of these pyrotechnics are mainly nitrogen gas together with small carbon containing fragments. The reactants, intermediates, products were computed to be minima at the potential energy surface, on the other hand, the transition states were located on saddle points on the corresponding reactions.

Keywords: CuAT, DAAT, Decomposition, DHT, DIAT, , Pyrotechnics



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Selçuk GÜMÜŞ'e teşekkür ederim. Ayrıca üniversite eğitimim boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı Sayın Pof. Dr. Nahit AKTAŞ'a, desteklerini her daim yanımda hissettiğim Ayşe ŞEN'e ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

2017

Rıdvan UYGUR



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Patlayıcılar	1
1.1.2. Patlayıcılar tarihçesi.	2
1.1.3. Patlayıcılar ile ilgili genel bilgiler	3
1.1.3.1 Patlama	3
1.2. Patlayıcıların sınıflandırılması.....	4
1.2.1. Kuvvetli Patlayıcılar	5
1.2.1.1 .Birincil patlayıcılar	5
1.2.1.2. İkincil patlayıcılar	5
1.2.1.3. Üçüncül patlayıcılar	6
1.2.2. Zayıf patlayıcılar	6
1.2.3.Yayıma	9
1.3. Patlayıcıların Performans Ve Karakteristik Özellikleri	11
1.3.1. Delik içi basıncı.....	11
1.3.2. Yoğunluk	12
1.3.3. Detonasyon basıncı.....	12
1.3.4. Çap.....	13
1.3.5. Viskozite.....	13
1.3.6. Hasaslık	14
1.3.7. Detonasyon hızı.....	14
1.3.8. Sıcaklık	14
1.3.9. Patlayıcı gücü	15

	Sayfa
1.3.10. Su direnci.....	16
1.4. Tutuşma, Parlama ve Detonasyon	16
1.4.1. Tutuşma	16
1.4.2. Parlama	17
1.4.3. Detonasyon	18
1.4.3.1. Yanmadan detonasyona geçiş.....	19
1.4.3.2. Şok ile detonasyon	20
1.5. Patlayıcıların Termokimyası	21
1.5.1. Oksijen balans.....	21
1.5.2. Dekompozisyon reaksiyonları	22
1.5.3. Patlama ısısı.....	22
1.5.4. kimyasal patlama sıcaklığı.....	23
1.6. Patlayıcı Reaksiyonların Kinetiği.....	25
1.6.1. Aktivasyon enerjisi	25
1.6.2. Reaksiyon hızı	26
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ.....	27
3. METERYAL YÖNTEM	33
3.1. Hesaplamalı Kimya	33
3.2. Hesaplamalı Kimya Tarihçesi	34
3.3. Geometri Optimizasyonu.....	35
3.4. Hesaplama Yöntemi	37
3.4.1 Moleküller mekanik metod.....	37
3.4.2. Ab inito metodlar.....	39
3.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	40
3.6. Yarı Deneysel Metod	43
3.7. Temel Setler	43
3.8. Teorik Çalışmalar	45
3.9. Araç ve Gereç.....	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. 3,6-di(hydrazino)-1,2,4,5-tetrazin (DHT) dekompozisyon çalışması	49
4.2. 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazin (DIAT) dekompozisyon çalışması.....	53

	Sayfa
4.3. 3,3-Azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazin) (DAAT) dekompozisyon çalışması.....	55
4.4. Bakır(II) azotetrazolat (CuAT) dekompozisyon çalışması.....	57
5. SONUÇ.....	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	65



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Saf halinde çok kararsız bir madde olan nitrogliserinin kimyasal formülü	3
Şekil 1.2 Patlayıcıların sınıflandırılmasının şematik olarak gösterimi.....	4
Şekil 1.3 Patlayıcıların genel olarak patlama konsepti.....	7
Şekil 1.4 Yaygın kullanıma sahip bazı patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapısı ve isimleri	9
Şekil 1.5 Kuvvetli ve Zayıf Patlayıcılar için Detonasyon ve Yanma.....	10
Şekil 1.6 Detonasyon Yapısı	18
Şekil 1.7 Patlayıcıların Detonasyonu İçin Yanma Hızı ve Basınç Eğrileri.....	19
Şekil 1.8 Parlamadan Detonasyona Geçiş	20
Şekil 1.9 Bazı yeni patlayıcıların kimyasal yapıları	23
Şekil 1.10 RDX İçin Farklı Te Sıcaklıklarında Ortaya Çıkan Q Değerleri.....	24
Şekil .11 Kimyasal patlayıcılar için reaksiyon profilinin şematik diyagramı	25
Şekil 1.12 sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi.....	26
Şekil 2.1 Tetrazolün tautomerizasyonu ve olası termal dekompozisyon ürünleri...31	
Şekil 2.2 Sentezlenmiş 1,2,3,4-triazin N-oksit türevleri.....	32
Şekil 2.3 ANPTTO yapısı.....	32
Şekil 2.4 Triazol ve tetrazin türevlerinin oluşum ısılarının hesaplanması için dizayn edilen izodesmik tepkimeler	33
Şekil 2.5 Nitrotriazol yapısının termal dekompozisyon mekanizması.....	34
Şekil 3.1 Potansiyel enerji diyagramı	38
Şekil 3.2. Moleküllerde titreşim türleri	40
Şekil 3.3 Proje kapsamında çalışılan moleküller	49
Şekil 4.1 Geometri optimize edilmiş DHT yapısı	51

	Sayfa
Şekil 4.2.DHT yapısı, koparılacak bağ (C(1)-N(4) bağı) ve merkezi halkadan N ₂ gazı çıkarılması tarama işlemi	53
Şekil 4.3 DHT dekompozisyon enerji profili	54
Şekil 4.4 Geometri optimize edilmiş DIAT yapısı	55
Şekil 4.5 Merkezi halkadan N ₂ gazı çıkarılması tarama işlemi	56
Şekil 4.6 DIAT dekompozisyon enerji profili	56
Şekil 4.7 Geometri optimize edilmiş DAAT yapısı	57
Şekil 4.8 DAAT dekompozisyon enerji profili	58
Şekil 4.9 Geometri optimize edilmiş CuAT yapısı	59
Şekil 4.10 CuAT dekompozisyon enerji profili	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

Ω	Oksijen balansı
Σ	Toplam
A	Her maddeye özel sabit sayı
B	Özgül enerji
C _v	Sabit hacimde molar ısı kapasitesi
D	Detonasyon
E	Aktivasyon enerjisi
eV	Elektronvolt
I	Enerji salma oranı
K	Reaksiyon hız sabiti
M	Moleküler ağırlık
N	Reaksiyon ürünlerin özgül hacimleri
°C	Santigrad derece
Q	Oluşma ısısı
R	Gaz sabiti
T	Reaksiyon sıcaklığı (°K)
P	Yoğunluk

Kısaltmalar

Açıklama

CuAT	Bakır(II) azotetrazolat
DAAT	3,3-Azobis -(6-amino-1,2,4,5-tetrazin
DFT/YFT	Density Functional Theory/Yoğunluk Fonksiyon
DHT	3,6-Di(hydrazino)-1,2,4,5-tetrazin
DIAT	3,6-Diazido-1,2,4,5-tetrazin

HF	Hartree–Fock
HMX	1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazasiklooktan
HNS	2,2',4,4',6,6'-Hekzanitrostilben
IR	İnfrared
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NTO	3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on
PETN	Pentaeritritol tetranitrat
PEY	Potansiyel Enerji Yüzeyi
RDX	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazasikloheksan (hekzagen)
TNT	Trinitrotoluen
UV	Ultraviyole

1. GİRİŞ

1.1. Patlayıcılar

Havai fişekler, muhtemelen kimyanın herkes tarafından görülen uygulamaları içinde kamuoyunda en çok yankı uyandıran, merak edilen ve bir sonrakini bekleten uygulamalardır. Ancak, havai fişekler de dahil olmak üzere sivil ve askeri piroteknik uygulamalar hava kirliliğine neden olurlar. Bu yüzden yeni, doğayla dost piroteknik bileşiklerin üretilmesi çalışmaları önem kazanmıştır.

Bugün piroteknik malzemelerin havai fişekler dışında, çok çeşitli uygulama alanları sunulmaktadır. Hava yastıkları, yangın söndürücüler, yol işaretleyicileri, kibritler, nanogeçirgen köpükler ve iticiler (propellants) bunlardan bazılarıdır. Yeni piroteknik malzemelerin geliştirilmesi enerjetik materyaller alanında hızla gelişen bir bilimsel alan olarak yerini almaktadır.

Yeni pirotekniklerin üretimi alanındaki gelişmeler azotça zengin bileşiklerin kullanılmasına odaklanmıştır. Bu tür bileşikler, geleneksel piroteknik malzemelerin aksine, enejilerini karbon iskeletlerinin oksidasyonundan değil de çok yüksek oluşum ısılarından sağlarlar. Azotça zengin bileşikler, Ba(II) yerine daha az toksik olan Cu (II) kombinasyonu, piroteknikler için itici, renk verici ve yakıt olarak kullanılabilir. Tetrazol ve Tetrazin türevleri gibi azotça zengin enerjetik materyallerin geleneksel piroteknik malzemelerin yerini alması bu alanda devrim niteliği taşıyabilecek ölçüde önemlidir.

Azotça zengin materyallerin piroteknik malzemeler olarak uygulanması ile ağır metaller ve perkloratlar kullanılmadan, çevre dostu yanma ürünleri, daha net ve keskin renk ve dumansız yanma elde edilebilir. Yeşil renk eldesi için ağır metaller yerine Cu kullanımı konusunda araştırmalar devam etmektedir.

Bu çalışmada zotça zengin ve çevre dostu (yeşil) piroteknikler olan DAAT (3,3-azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazin), DHT (3,6-di(hydrazino)-1,2,4,5-tetrazin), DIAT (3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazin), CuAT (Bakır(II) azotetrazolat) ve tuzlarının dekompozisyon mekanizmalarının teorik olarak incelenmiştir. Literatürde sentezi verilmiş DAAT, DHT,

DIAT ve CuAT bileşiklerinin dekompozisyon mekanizmalarının aydınlatılması, ürünlerin belirlenmesi anlamında son derece önemlidir.

1.1.2. Patlayıcıların tarihçesi

Tarihte bilinen ilk patlayıcı madde baruttur. M.S. 1200 yıllarında barutun keşfedenlerin Müslümanlar olduğu arşivlerde geçmektedir. Çinlilerde bu yüzyılda kara barut kullanmışlardır. Daha sonra barutun kullanımı Çin den batıya doğru yayılmış ve 13. yüzyılda da batıda kullanılmaya başlanmıştır. Barut ilk olarak 1320 yıllarında tabanca patlatıcısı olarak kullanılmaya başlamış, 1600'lerde de tahrip edici olarak iş görmüştür.

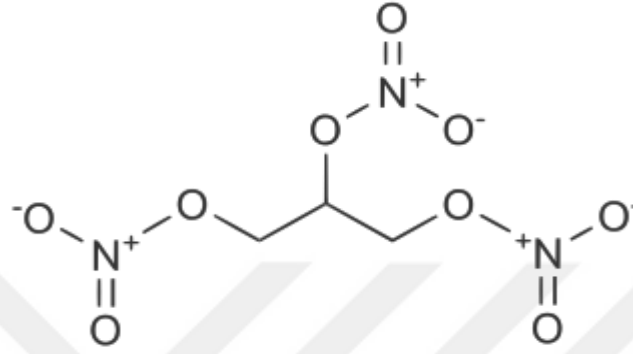
Zamanla piyasada daha güçlü patlayıcılara talebin artmasıyla yeni patlayıcıların gelişmesi hız kazandı. 1846 yılında Ascanio Sobrero Nitrogliserini keşfetti. Fakat bunun asıl tahrip için kullanılmasını ise İsveçli Alfred B NOBEL keşfetti ve 1864 yılında Alfred NOBEL ilk nitrogliserin üreten fabrikayı kurdu. Yalnız nitrogliserin tek başına kullanımı çok riskli idi. Alfred NOBEL bu problemi çözdü ve 1863 yılında kapsülü keşfetti. Kapsüller Nitrogliserin yemlemesinde emniyetli fitil ile birlikte kullanıldı. Zamanla nitrogliserin üretimi tüm dünyada yaygınlaştı.

Alfred NOBEL 1866 yılında Nitrogliserin'i absorbe eden Kieselgür'ü keşfetti. Kieselgür, ve Nitrogliserin şoka karşı daha az hassas oluyordu ve böylece Dinamit keşfedildi. Bu patlayıcı Karabarut'tan 20 kere daha güçlü bir patlayıcıydı ve bundan sonra Dinamit'eki gelişmeler devam etti

1875 yılında Alfred NOBEL nittrogliserini, nitroselüloz içerisinde tutmayı başardı. Böylece Jeloturn bazlı patlayıcıların temeli atılmış oldu. 1914 yılında 77 km'lik Panama Kanalını açmak için 31 milyon Kg dinamit kullanıldı. Panama Kanalı dinamitin kullanıldığı ilk büyük projedir. 1920 yılında nitroglükol dinamite eklendi, böylece dinamit'in donma noktası düşürüldü.

Geçmişten günümüze kadar sentezlenen duyarısız enerjetik malzemeler arasında Shipp tarafından 1964'te Amerikan Deniz Kuvvetleri Laboratuvarı'nda sentezlenen 2,2',4,4',6,6'-hekzanitrostilben (HNS) (erime noktası 316 °C) termal kararlılığı en iyi olan patlayıcıdır.(Shipp, 1964) HNS'nin patlayıcı uygulamalarındaki kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. İngiltere ve Çin'de Shipp temelli metoda göre geniş çaplı üretimi

yapılmaktadır. HNS uzay roketlerinde rampa ayrılmalarında ve Ay'da sismik deneylerde kullanılmaktadır. (Bement, 1970) Üzerinde en çok çalışılan nitrotriazol patlayıcı, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) Becuwe ve Delclos tarafından rapor edilmiştir (Becuwe ve Delclos, 1989).



Şekil 1.1. Saf halinde çok kararsız bir madde olan nitrogliserinin kimyasal formülü.

1.1.3. Patlayıcılar ile ilgili genel bilgiler

1.1.3.1 Patlama

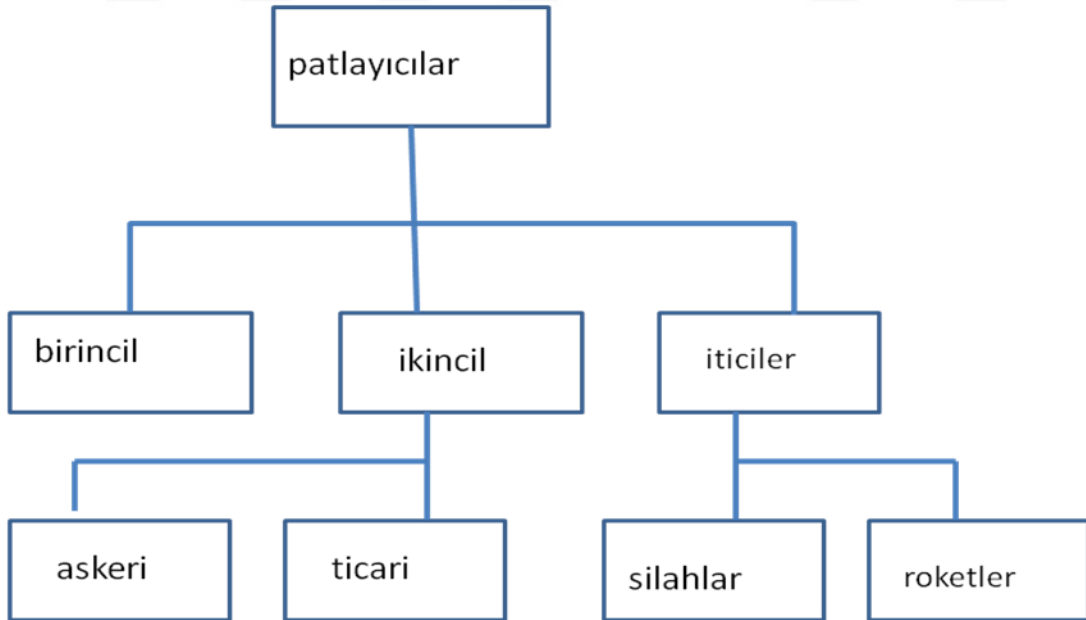
Patlayıcılar ısı, sarsıntı, sürtme, tutuşturma gibi dış etkilere maruz kaldıklarında hızlı bir şekilde ayrılan kimyasal bileşikler veya karışımlardır. Kimyasal reaksiyon yüksek miktardaki enerjinin gaz ve sıcaklık olarak açığa çıkmasıyla son bulur.

Patlama, bir patlayıcı maddenin çok hızlı kendinden ilerlemeli reaksiyonu sayesinde daha kararlı maddelere dönüşmesi ile oluşan bir olaydır. Büyük bir basınca eşlik eden şiddetli bir patlama veya genişleme etkisi yaratır(Türkecul, 2015).

Patlayıcılar içeriğinde çok büyük miktarlarda kimyasal enerji bulunduran enerjik maddelerdir. Bu enerji detonasyon prosesi ile ortaya çıkar. Detonasyon ekzotermik kimyasal reaksiyon ile meydana gelen şok dalgasıdır. Her patlayıcı kendisini diğer patlayıcılardan ayıran özel karaktere sahiptir. Patlayıcıların tipik özelliği detonasyon hızı, detonasyon basıncı, açığa çıkan enerji ve üretilen gaz miktarlarıdır.

Patlayıcı reaksiyonlarının tamamı büyük miktarlarda ısı açığa çıkarır. Isının hızlı bir şekilde açığa çıkması reaksiyonun gaz ürünlerinin genişlemesine ve yüksek basınçlar üretmesine sebep olur. Ortaya çıkan yüksek basınçlı gazların hızlı ortaya çıkışı patlamayı oluşturmaktadır. Yeteri kadar hızlı olmayan bir ısının açığa çıkması patlamaya sebep olmadığı bilinmektedir. Örneğin, kömür nitrogliserinin 5 katı kadar ısı açığa çıkarmasına rağmen kömür bir patlayıcı değildir. Çünkü verdiği ısının hızı oldukça yavaştır (Köse, 2015). Kuvvetli patlayıcıların hızlı reaksiyona girmesi detonasyon olarak adlandırılırken, patlayıcıların yavaş reaksiyonu deflagration ve yanma olarak isimlendirilir. Patlayıcılar yanma, deflagration ve detonasyona uğrayabilirler. Bunu belirleyen patlayıcının doğası, ateşleme şekli ve sıkıştırma gibi sebeplerdir. Bir patlayıcının dekompozisyon başlangıcı alev ile başladığı zaman basitçe yanar. Fakat sıkıştırılırsa hızlıca yanar ve olay detonasyona dönüşebilir. Patlayıcının detonasyonu şok enerjisi tarafından sağlanabilir. Hızlı bir reaksiyon veya detonasyon, yakıt ve oksijen içeren maddelerin birleşimiyle meydana gelir (Agrawal, 2010).

1.2. Patlayıcıların sınıflandırılması



Şekil 1.2. Patlayıcıların sınıflandırılmasının şematik olarak gösterimi.

Patlayıcıların kullanımı askeri alanda, maden aramada yol yapımında, kaya parçalama gibi birçok geniş kullanım yelpazesine sahiptir. Şekil 1.2’de patlayıcıların sınıflandırılması gösterilmiştir.

1.2.1. Kuvvetli patlayıcılar (patlayanlar)

Bu patlayıcılar reaksiyon hızları çok yüksek ve büyük basınçlar üreten patlayıcılar olarak karakterize edilirler. Detonasyon hızı 1800 m/s hızı aşanlar bu sınıfa girerler. Çoğu ticari patlayıcılar ve özellikle amonyum nitrat esaslı olanlar yüksek detonasyon hızları ve gaz basınçları nedeniyle bu sınıfa girerler. Kuvvetli patlayıcıları; birincil patlayıcılar, ikincil patlayıcılar ve üçüncü patlayıcılar olarak bir alt başlıkla sıralayabiliriz (Köse, 2015).

1.2.1.1. Birincil patlayıcılar

Bu patlayıcılar çok hassas ve yüksek duyarlılığa sahip materyallerdir. Sürtünme, şok, alev ve darbe gibi etkilere maruz kalınca kolayca infilak olabilme potansiyeline sahiptirler. Birincil patlayıcıları kullanırken çok dikkatli olmak gerekir. Kullanılacağı zaman az miktarlarda kullanılır. Birincil patlayıcılar genellikle kapsüllerde kullanılır. Kurşun azid, gümüş azid ve cıva fulminat örnek verilebilir (Köse, 2015).

1.2.1.2. İkincil patlayıcılar

İkincil patlayıcıların mekanik etkiye ve alevle karşı hassasiyetleri azdır. Fakat kendisiyle kullanılan birincil patlayıcının oluşturduğu patlama şoku ile şiddetli bir şekilde patlarlar. İkincil patlayıcıların patlatılması için yemleme veya kapsülle patlamayı başlatmak gereklidir.

İkincil patlayıcılarla birincil patlayıcılar arasındaki en önemli fark birincil patlayıcılar alevle patlayabilirlerken ikincil patlayıcılar şok dalgası ile patlatılması gereklidir. Birincil patlayıcıların en önemli özelliklerinden biri hızlı deflagration-detonasyon geçişidir. Bu hızlı geçiş birincil patlayıcıların gücünün sebebidir. Bu sürenin hızlı olması kazalara da sebep olduğu için bu durum, birincil patlayıcıların dezavantajını

ortaya çıkarmaktadır. Nitrogliserin, nitroselüloz, nitroguanidin, RDX, HMX, PETN, TNT, pikrik asit tetril (2,4,6-trinitrofenilmetilnitramin) bu sınıfta yer alırlar. PETN birincil ve ikincil patlayıcı sınıflandırmasında ölçüt olarak belirlenmiştir. PETN'dan daha hassas patlayıcılar birincil patlayıcılardır (Köse, 2015).

1.2.1.3. Üçüncül patlayıcılar

Başlıca okside edici amonyum nitrat, amonyum perklorat ve amonyum dinitramit gibi maddelerdir. Bu patlayıcılar alev, sürtünme ve darbe etkileriyle patlatılamazlar. Patlayıcılar aynı zamanda homojen ve heterojen patlayıcılar olarak da ayrılırlar. Birincil ve ikincil patlayıcılar homojen sınıfına girerken, kimyasalların karışımından oluşan üçüncül patlayıcılar heterojen patlayıcı sınıfına girerler.

1.2.2. Zayıf patlayıcılar (Alevlenenler)

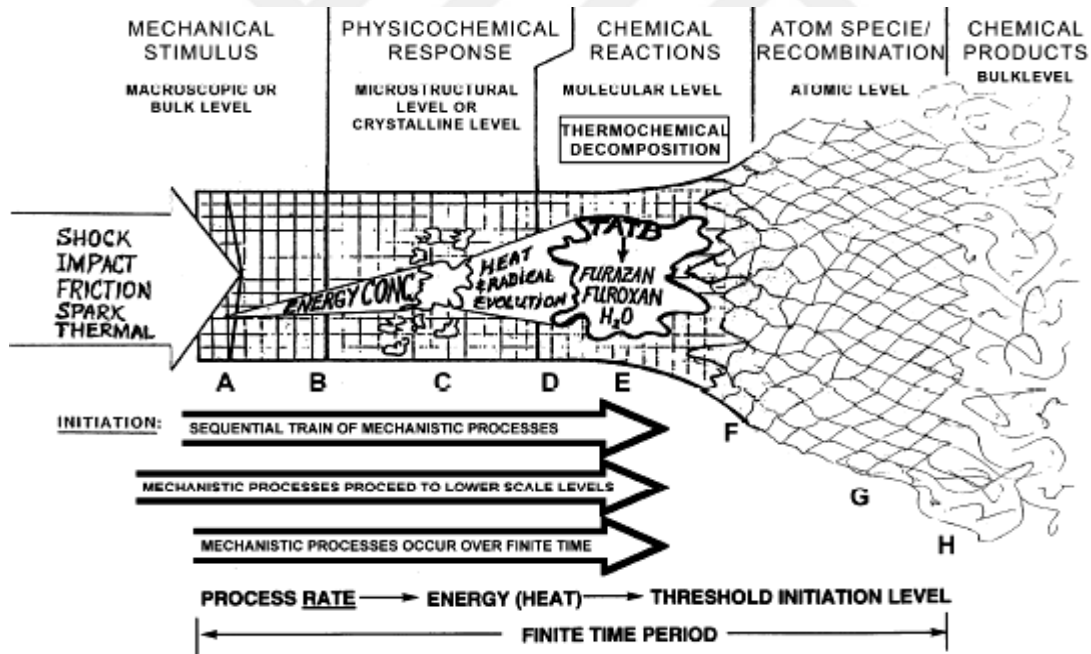
Yayıma patlayıcı maddenin tamamını reaksiyona girene kadar patlayıcıda devam eden detonasyon prosesi olarak tanımlanır. Ateşleme tek başına yayılmayı sağlayamaz. Yayılmayı sürdürebilmek için reaksiyonun sonuna kadar patlayıcı dekompozisyonunda süreklilik olmalıdır. Bu olay en iyi silindirik şarjda çevreye verilen ısı kayıpları, şarj boyunca detonasyon dalgalarının oluşturduğu ısıdan daha az ise gerçekleşir. Arrhenius eşitliğini takip eden kimyasal reaksiyonu hızlandıran net ısı enerjisi kazancı vardır. Isı transferi reaksiyon tarafından üretilen ekzotermik ısıya ulaşmadığı sürece kazanılan ısı üretimi kendi kendini devam ettiren durumları çoğaltacaktır. Basınç ve sıcaklık hızlıca artarak detonasyona götürür (Turkecul, 2015).

Zayıf patlayıcılar kuvvetli patlayıcılardan dekompozisyon yönünden ayrılırlar. Zayıf patlayıcılar yavaşça ve düzenli bir şekilde yanarlar. Tutuşmada zayıf patlayıcılar büyük miktarlarda kontrol edilebilir bir şekilde gaz oluştururlar. Düşük patlayıcıların itici veya basınç etkisi bulunmaktadır. Düşük patlayıcılar normalde itici güç olarak (örneğin, uzay gemisi yakıtı) kullanılırlar. Alevlenme hızları birkaç cm s^{-1} ile 400 m s^{-1} arasında olabilir. Piroteknik (havai fişek) ve dumansız barut bu sınıfta yer alan patlayıcılardır. Kuvvetli patlayıcıların detonasyonu ile zayıf patlayıcıların yanması veya deflagration arasındaki farkı nitelik olarak Şekil 1.5'te açıklamaktadır.

Patlayıcı madde nitrogliserin gibi kimyasal bir bileşik olabileceği gibi, TNT ve RDX içeren Comp B gibi karışımlar da olabilmektedir. TNT ve RDX'in farklı oranlarda karıştırılması ve destek maddesi olarak kalsiyum klorür, balmumu veya plastik gibi cisimlerin kullanılmasıyla askeri patlayıcılar elde edilmektedir.

Kimyasal sınıflandırmada patlayıcılar içerdikleri fonksiyonel gruplara göre ayrılırsa;

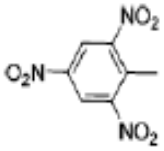
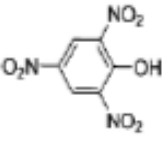
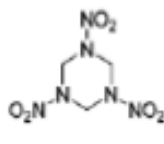
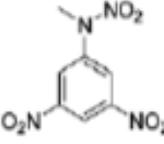
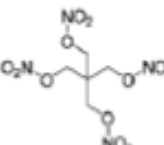
- 1.Nitro bileşikleri
- 2.Nitrat esterleri
- 3.Nitraminler
- 4.Klorat ve perklorat asidi
- 5.Azotürler
- 6.Patlama yatkınlığı yüksek maddeler; fulminatlar, azotça zengin bileşikler (tetrasen), peroksitler ve ozon gibi bileşikler olmak üzere bir sınıflandırma yapmak mümkündür (Turkekul,2015).



Şekil 1.3. Patlayıcıların genel olarak patlama konsepti (Shackelford ve Physique, 1995).

Genellikle birincil ve ikincil patlayıcılar patlatılmak için, düşük patlayıcılar ise alevlendirmek için kullanılır. Ancak belirli koşullar altında birincil ve ikincil patlayıcılar alevlenme ve düşük patlayıcıları da ise patlatılma olabilir.

Daha önce belirtildiği gibi, bir patlayıcı maddenin patlama ile şok dalgasının yayılması olduğu söylendi. Burada patlayıcı madde reaksiyon oranları termodinamik tarafından kontrol edilen koşullar; Bir patlayıcının parlama oranı kimyasal yanıkları oluşturmaktadır. Malzemenin kendi yayılım oranları kimyasal kinetiğe bağlıdır.

Yapısal Formülü	İsmi	Kısaltması	Sınıfı
	2,4,6-Trinitrotoluen	TNT	Nitroaromatik
	2,4,6-Trinitrofenol (Pikrik asit)	PA	Nitroaromatik
	1,3,5-trinitroperhidro-1,3,5-triazin (Hekzagen)	RDX	Nitramin
	2,4,6-trinitrofenilmetilnitramin	Tetryl	Nitramin/nitroaromatik
	2,2-bis(nitroksimetil)-1,3-propandiol-1,3-dinitrat (pentaeritritoltetra nitrat)	PETN	Nitrat esteri

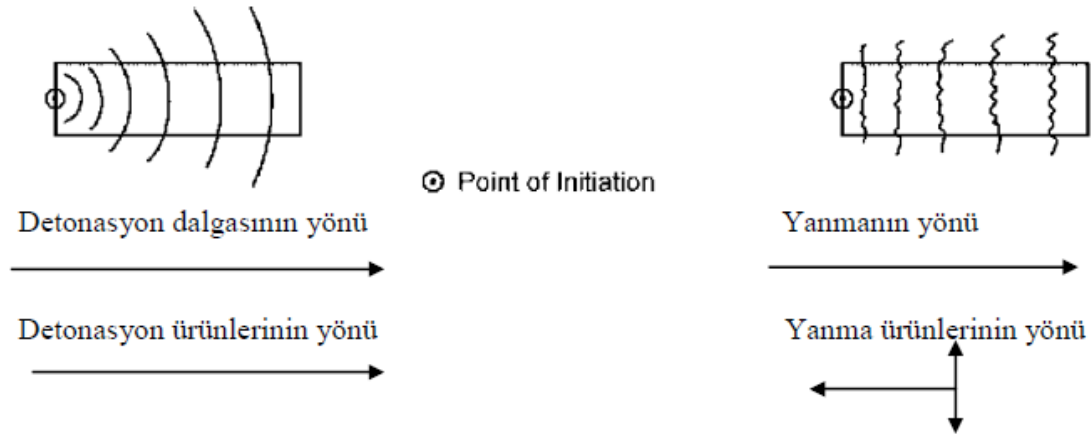
Şekil 1.4. Yaygın kullanıma sahip bazı patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapısı ve isimleri (Guaraw, 2017).

1.2.3. Yayılma

Yayılma, patlayıcı maddenin tamamını reaksiyona girene kadar patlayıcıda devam eden detonasyon prosesi olarak tanımlanır. Ateşleme tek başına yayılmayı sağlayamaz.

Yayılmayı sürdürebilmek için reaksiyonun sonuna kadar patlayıcı dekompozisyonunda süreklilik olmalıdır. Bu olay en iyi silindirik şarjda çevreye verilen ısı kayıpları, şarj boyunca detonasyon dalgalarının oluşturduğu ısıdan daha az ise gerçekleşir. Arrhenus eşitliğini takip eden kimyasal reaksiyonu hızlandıran net ısı enerji kazancı vardır. Isı transferi reaksiyon tarafından üretilen ekzotermik ısıya ulaşamadığı sürece kazanılan ısı üretimi kendi kendini devam ettiren durumları çoğaltacaktır. Basınç ve sıcaklık hızlıca artarak detonasyona götürür (Agrawal, 2010).

Zayıf patlayıcılar kuvvetli patlayıcılardan dekompozisyon yönünden ayrılırlar. Zayıf patlayıcılar yavaşça ve düzenli bir şekilde yanarlar. Tutuşmada zayıf patlayıcılar büyük miktarlarda kontrol edilebilir bir şekilde gaz oluştururlar. Kuvvetli patlayıcıların detonasyonu ile zayıf patlayıcıların yanması veya deflagration arasındaki farkı nitelik olarak Şekil 1.5’de açıklamaktadır.



Şekil 1.5. Kuvvetli ve Zayıf Patlayıcılar için Detonasyon ve Yanma (Agrawal, 2010).

Patlayıcı ateşleme noktasından detonasyon dalgası şeklinde hızlı fizikokimyasal dönüşümü gerçekleştirerek reaksiyona girer. Detonasyon ürünleri de aynı yönde ilerler.

Bu yüzden dalganın arkasında düşük basınç oluşturma eğilimi vardır. Bu durum kuvvetli patlayıcılar patladığı zaman detonasyonun dışında oluşan zararı açıklamaktadır. Oluşan düşük basınç patlama etkisi kadar zarara sebebiyet verebilir. Detonasyon dalgasının hızı detonasyon hızı olarak bilinir ve değeri 3000 ile 9500 ms⁻¹ arasında değişmektedir. Zayıf patlayıcılar kağıt ve odun gibi tutuşabilir maddelerden daha hızlı yanarlar. Yanmanın yönü ateşleme noktasından bir yöne doğru ilerler. Fakat yanma ürünleri yanmanın yüzeyinden herhangi bir yöne hareket edebilirler. Detonasyon gibi düşük basınç durumu oluşmaz. Deflagration hızlı yanma olarak bilinir ve yanma hızı 600– 1000ms⁻¹ değerleri arasında değişmektedir (Agrawal, 2010).

Patlayıcıların oluşum ısısı patlayıcının özelliklerinin değerlendirilmesi ve kimyasal karakterlerini anlamamızı sağlayan temel özelliklerindedir. Bir kimyasal reaksiyonda reaksiyona girenlerin oluşum ısısı ile ürünlerin oluşum ısısı arasındaki fark reaksiyonun oluşum ısısı olarak adlandırılır. Patlayıcı hızlı bir şekilde yanmaya başladığı zaman açığa çıkan enerji parlama ısısı olarak adlandırılır. Patlayıcının detonasyonu esnasında açığa çıkan enerji detonasyon ısısı veya patlama ısısı olarak adlandırılır (Blasters' handbook, 2011).

1.3. Performans Karakterleri ve Özellikleri

Patlayıcıların kalitesini iki önemli özellik göstermektedir. Bunlar fiziksel özellikleri ve performans karakterleridir. Ürün seçiminde bu özellikler göz önünde bulunur. Ürün seçimlerinde bu özelliklere bakılarak, prosesi ilerletmeyi ve parçalanmayı optimize etmek için yapılır. Patlayıcı özellikleri ve performans karakterlerinden sırasıyla bahsedilecektir.

1.3.1. Delik içi basıncı

Delik içi basıncı reaksiyon ürünlerinin deliğin hacmini kapladıklarında delik çeperine uygulanan basınçtır. Delik içi basıncı, detonasyon basıncı ile karıştırılmamalıdır. Teorik olarak detonasyon basıncının %45-50 değerlerindedir. Patlamada etkili delik içi basıncı patlayıcının delik içini nasıl doldurduğuna bağlıdır.

1.3.2. Yoğunluk

Yoğunluk terimi patlayıcıların kullanımında ve uygulamasında iki farklı şekilde uygulanmaktadır. a) kritik yoğunluk b) patlayıcı yoğunluğu olarak iki alt başlıkta inceleyebiliriz.

- a) **Kritik yoğunluk:** Genel olarak bilinen patlayıcının yoğunluğu artarken hassasiyetinin azalmasıdır. Bütün patlayıcılar patlamanın gerçekleşebileceği yeterli hassasiyete sahip olan maksimum yoğunluğa sahiptirler. Bu değere kritik yoğunluk denir. Patlayıcının hassasiyeti yoğunluk artarken patlama yeteneğini kaybedecek seviyeye kadar düşebilir. Kritik yoğunluğun üzerinde patlama olmayacaktır.
- b) **Patlayıcı yoğunluk:** Yoğunluk patlayıcının en önemli özelliklerinden biridir. Yoğunluk bir patlayıcının deliğin içine ne kadar yüklenebileceğini belirleyen özelliktir. Yoğunluk aynı zamanda hassasiyet, VOD ve patlayıcının kritik çapı gibi performans özelliklerini de etkiler.

1.3.3. Detonasyon basıncı :

Detonasyon basıncı reaksiyon bölgesinin başlangıcındaki basınç olarak görülmektedir. Detonasyon basıncı matematiksel olarak ürün yoğunluğunun, detonasyon hızının ve detonasyonun ön cephesindeki reaksiyona giren patlayıcının parçacık hızının toplamıdır. Yoğunluğu 1 gram/cm³ ün üzerinde olan sıkıştırılmış patlayıcılar için parçacık hızı değeri detonasyon hızının dörtte biri kadardır. Detonasyon basıncının formülü denklem (1.1)'de belirtilmiştir.

$$P_d = 4.18 \times 10^{-7} \times SG_e \times V^2 / (1 + 0.8 \times SG_e) \quad (\text{Kuzu, 2012}) \quad (1.1)$$

P_d = detonasyon basıncı (kbar)

SG_e = patlayıcı yoğunluğu (g/cm³)

V = detonasyon hızı(ft/sn)

Detonasyon basıncı malzemede oluşan basınç seviyesini gösteren önemli bir özelliktir. Yumuşak ve boşluklu bir kaya patlatıldığı zaman, askeri eğitim için ve tatbikatlarda genel olarak düşük detonasyon basıncına sahip patlayıcı kullanmak gereklidir. Çünkü yüksek şok dalgaları büyük miktarlarda enerji kaybına neden olacaktır. Eğer bina yıkımında ve kaya parçalamada kullanılacaksa titreşime neden olacaktır.

1.3.4. Çap

Çap da aynı yoğunluk gibi kritik çap ve patlayıcı çapı olarak değerlendirilmektedir.

a) Kritik Çap: Her patlayıcı kendisinin patlayabileceği minimum bir kritik çapa sahiptir. Kritik çap sıkıştırılmaya, yoğunluğa ve patlayıcının tanecik boyutuna bağlıdır. Sıkıştırılmış kritik çap sıkıştırılmamış kritik çaptan daha küçüktür. Diğer parametreler sabit ise kritik çap tanecik boyutu azalırsa azalmaktadır (Blasters' handbook, 2011).

b) Patlayıcı Çapı : Patlayıcı çapı bir patlayıcı kartuşunun enine kesit alanının genişliğidir. Patlayıcı çapı arttığı zaman detonasyon hızı da bir limit değere kadar artıyor. Bu değerde ideal detonasyon hızı değerine ulaşıyor (Blasters' handbook, 2011).

1.3.5. Viskozite

Viskozite akış karakterinin, fiziksel uygunluğun ve patlayıcı ürünün yapısının bir tanımıdır. Viskozite daha çok su esaslı patlayıcıları tanımlamak için kullanılır. Viskozite akış sürtünmesinin veya ürün kıvamının bir ölçüsüdür. Kullanılan jelleştiricinin çeşidi ve bağlayıcının miktarı emülsiyonların ve jellerin viskozitesini belirlemektedir. Ürünler özel uygulamaların gereksinimlerini karşılayacak şekilde üretilmektedirler (Blasters' handbook, 2011).

1.3.6. Hassaslık

Patlayıcının şok, alev, tutuşma veya başka bir dış etkiyle patlayabilme yeteneği onun fiziksel karakterini tanımlıyor. Patlayıcının şok ile ateşleme hassasiyeti patlayıcının detone olmasının kolaylığını ifade etmektedir. Aynı zamanda aldığı basınç etkisinin süresine ve büyüklüğüne bağlıdır. Bazı patlayıcılar bir kapsül tarafından patlatılırken bazıları yemlemeye ihtiyaç duymaktadırlar (Blasters' handbook, 2011).

1.3.7. Detonasyon hızı

Detonasyon hızı patlayıcının kolon boyunca detonasyon dalgasının ilerlediği hızdır. Ticari patlayıcıların hızları geniş deliklerde ve iyi sıkıştırma ile optimum seviyelere ulaşır. İdeal detonasyon şok dalgasının arkasındaki reaksiyon bölgesinin boyutu ile kontrol edilebilir. Reaksiyon bölgesi küçük ise patlayıcı tarafından üretilen enerjinin tümü detonasyon dalgasını destekleyebilecektir. Bölge geniş ise detonasyonun önündeki şok dalgasını arkasından gelen dalgalar bölgeye yayılacak ve şok dalgalarına destekleri az olacaktır. Aşağıdaki faktörler detonasyon hızını etkiler (Blasters' handbook, 2011).

- Patlayıcı tipi
- Çap ve sıkıştırma
- Sıcaklık
- Ateşleme başlangıcı

1.3.8. Sıcaklık

Sıcaklığın detonasyon hızında ve ateşleme hassasiyetinde etkisi vardır. Ürünün sıcaklığı azaldığı zaman hassasiyeti de azalır. Buda patlamayı büyük ölçüde etkiler.

1.3.9. Patlayıcının gücü

Patlayıcının patlama potansiyeli olarak da tanımlanabilir. Sabit hacimde bir patlama tarafından ortaya çıkan ısı veya basınç miktarıdır. Patlayıcının özgül enerjisi (1.2.) denkleminde gösterilmektedir.

$$B = N \times R \times T \quad (\text{Erkoç, 1990}) \quad (1.2)$$

olarak tanımlanmaktadır. Burada;

B : Özgül enerji

N : Reaksiyon ürünlerin özgül hacimleri

R : Gaz katsayısı

T : Reaksiyon sıcaklığı (°K)

olarak alınmaktadır. Patlayıcıların özgül enerjilerinin teorik olarak hesaplanması veya ölçülmesi sorun olmamaktadır. Değişik literatürde bu değerleri bulmak da olasıdır. Ama yeterli değildir. Çünkü, delik içerisine yerleştirdiğimiz patlayıcı maddeler değişik yoğunluklarda olduğu için, birim hacimde değişik miktarda patlayıcı kullanılması kaçınılmazdır. O zaman, özgül enerjiyi yoğunluk ile çarparsak;

$$E = B \times \rho \quad (1.3)$$

E: Enerji yoğunluğu

B: Özgül enerji

ρ : yoğunluk

Bu formül ile enerji yoğunluğu tanımını oluşturabiliriz. Bu parametre patlayıcının birim hacminin taşıdığı enerjiyi hesap etmemizi sağlar. Son olarak enerji yoğunluğunun da detonasyon hızı ile çarpılması, bize patlayıcı maddenin enerjiyi salma oranını bulmamızı temin eder.

$$I = E \times D \quad (1.4)$$

Burada ;

I: Enerji salma oranı

E: Enerji yoğunluğu

D : Detonasyon

Bu kavram bir anlamda patlayıcı kolonunun birim kesit alanından, birim zaman içinde geçen enerji miktarını işaret etmektedir ve bize oldukça yeterli bir kıyaslama parametresini vermektedir (Erkoç, 1990).

2.4.10. Su direnci

Patlayıcının su direnci suyla karşılaşan patlayıcının duyarsızlaşma etkisine karşı dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Su direnci patlayıcı maddenin durgun suda saatlerce kaldıktan sonra hala patlayabilmesi olarak ifade edilebilir. Çoğu patlayıcı ürün su içine nüfuz ettiğinde etkisini biraz kaybetmektedir. Eğer uzun süre su ile muamele edilirse patlamayacak şekilde duyarsızlaşabilmektedirler (Blasters' handbook, 2011).

1.4. Tutuşma, Parlama Ve Detonasyon

1.4.1. Tutuşma

Tutuşma bir madde ile oksijen arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyondur. Kimyasal reaksiyon çok hızlıdır ve oldukça ekzotermiktir. Tutuşma esnasında üretilen enerji yükselecektir. Tutuşma tutuşabilir maddelerin özelliklerine bağlı olan bir çok adımı içeren kompleks bir süreçtir. Düşük sıcaklıklarda tutuşabilir maddelerin oksidasyonu yavaşça meydana gelir. Bu sıcaklıklarda alev gözlenmez. Sıcaklık yükseldiği zaman oksidasyonun hızı artacaktır. Maddelerin sıcaklığı kendi tutuşma sıcaklıklarının üzerine yükseldiği zaman tutuşma meydana gelir.

Patlayıcı maddelerin tutuşma prosesi kendi kendini destekleyen, ekzotermik ve hızlı oksitleyici reaksiyon olarak tanımlanır. Patlayıcı maddeler tutuşma esnasında yüksek sıcaklıklarda gaz açığa çıkarırlar. Çevresindeki atmosferde oksijen olmadan kendi kendini devam ettiren bir reaksiyondur. Patlayıcılar bileşimlerinde okside edici

madde ve yakıtın ikisini birlikte içerirler. Detonasyon esnasında patlayıcıların tutuşma prosesi ses üstü hıza sahiptir (Köse, 2015).

1.4.2. Parlama

Bir madde sıkıştırılmamış bir ortamda alev, şok, sürtünme veya yüksek sıcaklık ile tutuşursa bu maddeler parlayan maddeler olarak sınıflandırılır. Bu maddeler sıradan tutuşabilir maddelerden daha hızlı ve daha şiddetli yanarlar. Patlayıcıların parlamasının başlama esnasında lokal sıcak bölgeler ya sıvı bileşimdeki boşlukların sıkıştırılmasıyla katı partiküller arasında sürtünmeyle veya ürünün plastik akışı aracılığıyla geliştirilir. Bu da sırasıyla ısıyı üretir ve patlamaya aracılık eder. Gaz fazında oldukça ekzotermik reaksiyon meydana gelir. Parlayıcı olan madde sıkışmış ortamda başlatılırsa gaz ürünleri ortamdan ayrılamayacaktır. Sonuç olarak artan basınç ile parlama hızı da artacaktır. Eğer parlama hızı $1000-1800 \text{ ms}^{-1}$ değerlerine ulaşırsa zayıf detonasyon, değerler 4000 ms^{-1} değerine ulaşırsa kuvvetli detonasyon olarak adlandırılır. Bu yüzden sıkışmamış ortamda parlayan madde sıkışmış ortamda ve kuvvetli bir ateşleme yapıldığı zaman patlayacaktır. Bileşimin yüzeyinin yanma hızı 'liner yanma hızı' aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (Köse, 2015).

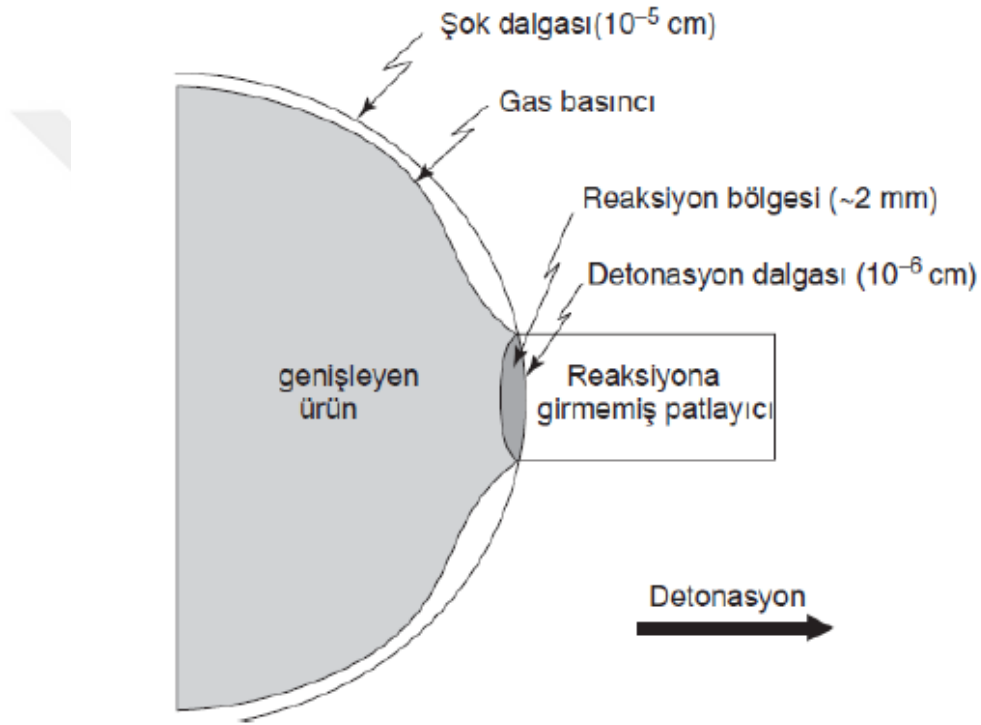
$$r = \beta \cdot P^\alpha \quad (1.5)$$

Burada liner yanma hızı m.s^{-1} , P bileşimin herhangi bir anındaki basınç, β yanma hız katsayısı ve α yanma hız indeksidir. Yanma hız katsayısı β , r ve P ye bağlıdır. Yanma hız indeksi α ise farklı basınçlarda patlayıcı maddelerin yakılmasıyla deneysel olarak bulunabilir (Akhavan, 2004).

1.4.3. Detonasyon

Patlayıcı tetikleyici bir etki aldığı zaman hızlı ve devamlı ekzotermik reaksiyon meydana gelmesi detonasyon olarak adlandırılır. Reaksiyona giren maddede reaksiyon hızı ses hızının aşarsa sesten hızlı şok dalgası meydana gelir. Bu şok dalgası yayılır ve sonunda tüm patlayıcı reaksiyona girer. Dalga yayılırken şok dalgası yüksek basınca

ulaşır ve sonra basınç düşer. Sıkışmış dalgadaki şok dalgası aynı zamanda patlayıcıda ısı üretir. Şok dalgasının hemen arkasında kimyasal dekompozisyonun olduğu reaksiyon bölgesi vardır. Şekil 6’ da detonasyonun nasıl gerçekleştiği gösterilmiştir. Oksijen ile birleşme ve dekompozisyondan dolayı gaz ürünleri oluşur ve gaz ürünleri ısı sebebiyle hızlıca genişler. Bu hızlı genişleme patlamada önemli bir iş gücü sağlar. Şok dalgasının hızı $1500-9000 \text{ ms}^{-1}$ arasında değişmektedir. Ürünün reaksiyon hızı ürünün şok dalgasını ileteceği hız tarafından belirlenir (Mahadevan, 2013).

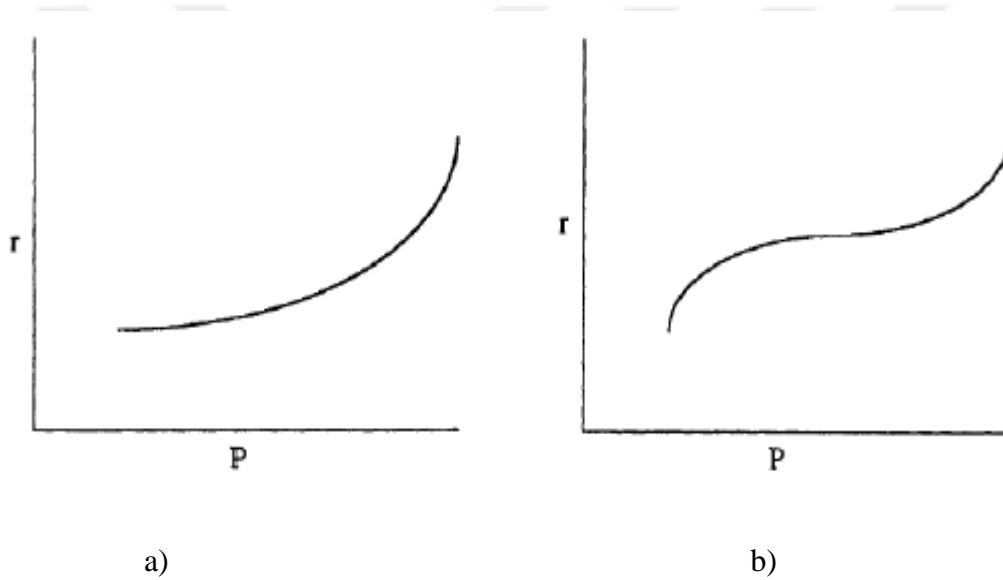


Şekil 1.6. Detonasyon yapısı (Mahadevan, 2013).

Detonasyon iki şekilde farklı şekilde gerçekleşir. Bunlar yanmadan detonasyona ve başlama şoku ile oluşur.

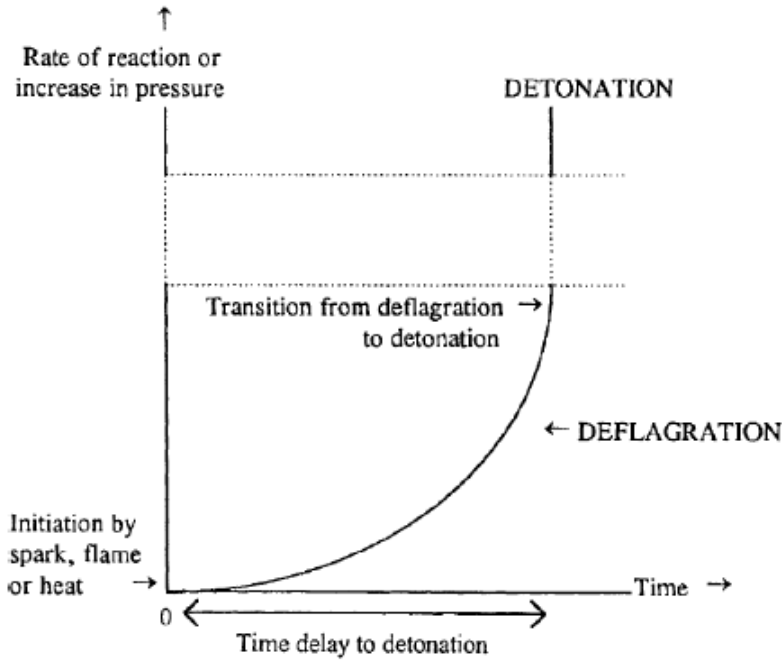
1.4.3.1. Yanmadan detonasyona geçiş

Yanmadan detonasyona geçiş patlayıcı maddenin bir tp içerisinde sıkıştırılması ve tutuşturulması ile gerçekleşir. Patlayıcının kimyasal dekompozisyonundan üretilen gazın sıkıştırılması ile yanma yüzeyindeki basınçta bir artış meydana gelir. Bu da liner yanma hızının artmasına sebep olur. Liner yanma hızı yanan yüzeydeki basınç etkisiyle çok yükselerek ses hızını aşar. Bu da detonasyonla sonuçlanır. Patlayıcının detonasyonu için liner yanma hızı r deki artış ile basınç P deki artış Şekil 1.7. de gösterilmiştir. P ve r için değerler liner yanma hızı eşitliğinden alınmıştır.



Şekil 1.7. Patlayıcıların Detonasyonu İçin Yanma Hızı ve Basınç Eğrileri (Akhavan, 2004). a) α basınç ile birlikte artıyor. b) α yüksek basınçlarda daha fazla artıyor.

Bu yöntemle olan detonasyonda yanmanın başlangıcıyla detonasyonun başlaması arasında ciddi bir gecikme olabilir. Bu durum Şekil 1 8' de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Parlamadan detonasyona geçiş (Akhavan, 2004).

Bu gecikme patlayıcı bileşiminin doğasına, tanecik boyutuna, yoğunluğuna ve sıkıştırılma koşullarına göre değişir. Yanmanın detonasyona geçişindeki bu prensip gecikmeli füyelerde ve patlayıcı kapsüllerde değerlendirilir.

1.4.3.2. Şok ile detonasyon

Patlayıcı maddeler aynı zamanda yüksek hızlı şok dalgasıyla karşılaştıklarında patlayabilirler. Bu metot ikincil patlayıcıları patlatmak için uygulanır. Birincil patlayıcıların detonasyonu bir şok dalgası üretecek ve kendisiyle temas halinde olduğu ikincil patlayıcıyı patlatacaktır. Şok dalgaları tanecikleri sıkışmaya zorlar. Bu da patlayıcı maddenin dekompozisyon sıcaklığının üzerine sıcaklığı çıkaracak adyabatik ısınmaya neden olur. Patlayıcı tanecikler şok dalgasını hızlandıracak ekzotermik kimyasal dekompozisyon oluştururlar. Patlayıcıdaki şok dalgasının hızı ses hızını aşarsa detonasyon gerçekleşecektir. Detonasyon başlaması aniden olmasa da gecikme mikro saniyelerdedir (Akhavan, 2004).

1.5. Patlayıcıların Termokimyası

Termokimya patlayıcı kimyasında önemli bir yer teşkil eder. Termokimya patlamanın meydana gelmesiyle oluşan kimyasal reaksiyonun tipi, enerjisi, mekanizması ve kinetiği hakkında bilgi sağlar. Patlama reaksiyonu meydana geldiği zaman patlayıcı molekülü kendini oluşturan atomlarına ayrılır. Bu olayı hızlıca ayrılan atomların küçük kararlı moleküllere dönüşmesi takip eder. Bu moleküller genellikle su (H₂O), karbondioksit (CO₂), karbon monoksit (CO) ve azot (N₂) gazlarıdır. Bazı zamanlarda patlayıcıda bulunan ürünlere bağlı olarak hidrojen (H₂), karbon(C), alüminyum oksit (Al₂O₃) ve sülfür dioksit (SO₂) gibi maddeler bulunabilir. Reaksiyondan çıkan ürünler patlamada oksijenin miktarına bağlıdır (Akhavan, 2004).

1.5.1. Oksijen balansı (Ω)

Oksijen balansı bir patlayıcı veya okside edici maddeyi potansiyel olarak tanımlamaktadır. Oksijen balansı su, karbondioksit ve metalleri oksitledikten sonra geriye kalan oksijen miktarı olarak da tanımlanabilir. Patlayıcı oksidasyon reaksiyonundan sonra oksijen kalıyorsa pozitif oksijen balansı, oksijen tamamen tükenmiş yakıt kalmış ise negatif oksijen balansına sahiptir. Yakıt ve oksijenin ikisi de bitmiş ise oksijen balansı sıfırdır. Ancak patlayıcılar çok nadir mükemmel oksijen balanslarına sahiptirler. Bir başka ifade ile oksijen balansı patlayıcının okside olabilme derecesidir. Oksijen balansı tamamen oksidasyon için gerekli olan oksijenin yüzdesi olarak aşağıda formüle edilmiştir (Köse,2015).

$$(\Omega),\% = \frac{\left(d - 2a - \frac{b}{2}\right)}{M} * 1600 \quad [10] \quad (1.6)$$

Burada patlayıcının genel formülü CaHbNcOd şeklindedir. M moleküler ağırlıktır, (Ω) ise oksijen balansı temsil etmektedir

Karışım olan maddelerin oksijen balansları bulunurken kütleli yüzdelerine göre oksijen balansı belirlenir. Oksijen balansı açığa çıkan gazlar hakkında da bize bilgi sağlamaktadır. Oksijen balansı aynı zamanda tahrip gücü, detonasyon hızı ve patlayıcının hassasiyeti gibi önemli özellikler ile de ilişkilidir. Oksijen balansı sıfıra yakın olan patlayıcının tahrip gücü, hassasiyeti ve detonasyon hızı da daha iyi seviyededir (Agrawal, 2010).

1.5.2. Dekompozisyon reaksiyonları

Patlama gerçekleştiğinde oluşacak ürünleri tahmin ederek reaksiyon ısısı hakkında fikir elde edebiliriz. Aşağıdaki kurallara göre ürün oluşumu gerçekleşir.

- 1) Azotun tamamı azot gazına dönüşür.
- 2) Hidrojenler oksijenle birleşerek suya dönüşür.
- 3) Geri kalan oksijen karbonu karbon monoksit'e dönüştürür.
- 4) Oksijen hala mevcut ise karbon monoksit karbondioksit'e dönüşür
- 5) Alüminyum, sülfür gibi maddeler oksijen ile alüminyum oksit ve sülfür dioksit oluşturur.

1.5.3. Patlama ısısı

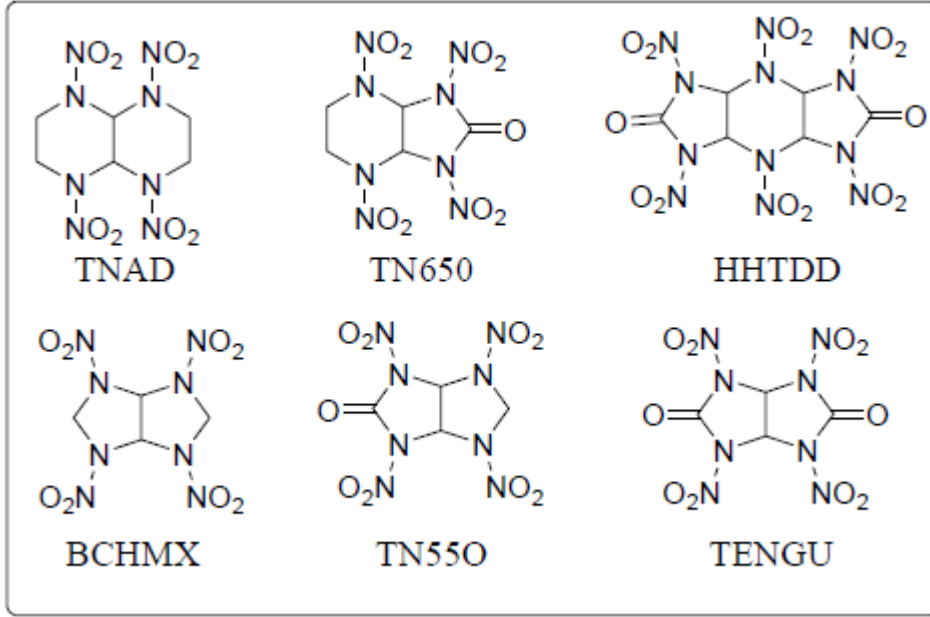
Patlayıcı yanma veya şok ile ateşlendiğinde açığa çıkan enerji ısı oluşumu şeklindedir. Adyabatik koşullar altında ortaya çıkan ısı patlama ısısı olarak adlandırılır ve Q harfiyle gösterilir. Patlama ısısı patlayıcının iş gücü hakkında bize bilgi sağlamaktadır. Patlama tersinmez bir süreçtir ve aşağıdaki gibi gösterilebilir.

Ateşleme \longrightarrow Patlama \longrightarrow gaz ürünleri V, Isı Q

Patlama ısısı ürünlerin oluşum ısılarının toplamından patlayıcının komponentlerinin oluşum ısıları toplamı çıkarılarak bulunabilir.

$$Q = \Delta H_{(\text{reaksiyon})} = \sum \Delta H_{(\text{ürünler})} - \sum \Delta H_{(\text{patlayıcı kompanet})} \quad (1.7)$$

Bu eşitlikten bulduğumuz Q değeri tam olarak kabul edilemez. Çünkü yoğunluk, basınç ve sıcaklık gibi değerleri bu eşitlikte dikkate alınmamıştır. Oksijen balansı sıfıra yakın olursa maksimum patlatma ısı elde edilir. Bunun sebebi hidrojeni suya, karbonu karbondioksit'e dönüştürecek yeterli kadar oksijenin bulunmasıdır.



Şekil 1.9. Bazı yeni patlayıcıların kimyasal yapıları (Atalar, 2009).

1.5.4. Kimyasal patlama sıcaklığı

Patlayıcı reaksiyonu gerçekleştiği zaman çok hızlıdır. Başlangıçta gazların büyük miktarlarda genleşmesi için yeterli zaman yoktur. Patlama sırasında oluşan ısı gazların sıcaklığını artıracak ve gazların genişlemesine sebep olacaktır. Bu da gazların kayaları kaldırma ve parçalama gücünü artıracaktır.

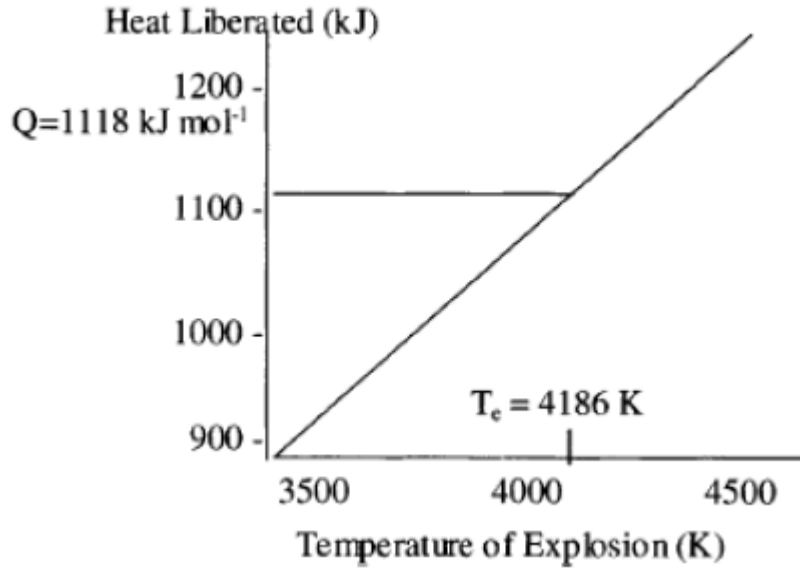
Patlamada adyabatik koşullar altında gerçekleşen maksimum patlama sıcaklığı T_e ve ateşleme sıcaklığı T_i 'dir. Patlamanın ısıyla birlikte T_i başlama sıcaklığı T_e ye yükselir. Bu yüzden T_e değeri Q değerine bağlı olacak ve gaz ürünlerin ısı kapasiteleriyle bağlantısı aşağıdaki eşitlikte gösterilmiştir.

$$Q = \sum \int_{T_i}^{T_e} C_v \cdot dT \quad (\text{Akhavan,2004}) \quad (1.8)$$

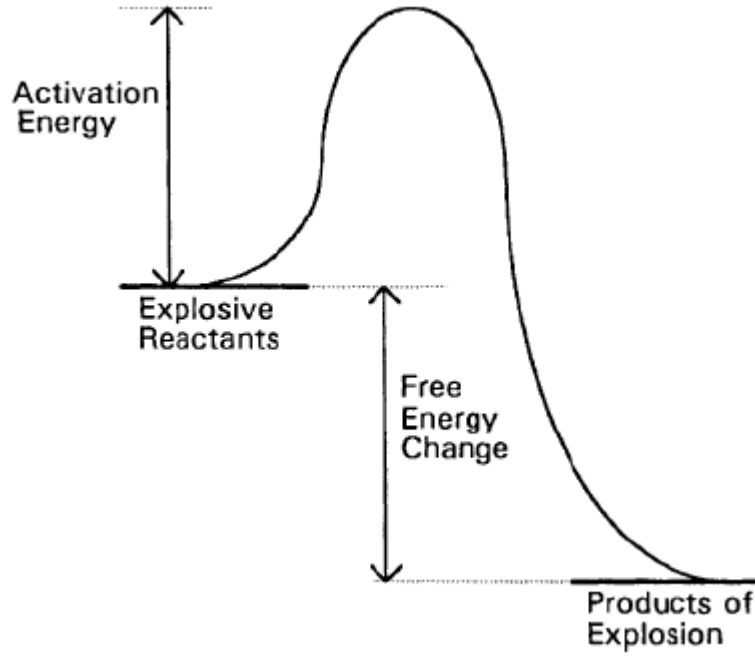
Burada C_v sabit hacimde molar ısı kapasitesidir. Yukarıdaki eşitliğin integrali alındığı zaman aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$T_e = \frac{Q}{\sum C_v} + T_i \quad (\text{Akhavan, 2004}) \quad (1.9)$$

Bu bilgi kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda üretilen patlama ısı miktarı hesaplanabilir (Akhavan,2004). RDX için T_e ye karşı Q grafiği şekil 1.10'da gösterilmiştir.



Şekil 1.10. RDX için farklı T_e sıcaklıklarında ortaya çıkan Q değerleri (Akhavan, 2004).



Şekil 1.11. Kimyasal patlayıcılar için reaksiyon profilinin şematik diyagramı (Akhavan, 2004) .

1.6. Patlayıcı reaksiyonların kinetiği

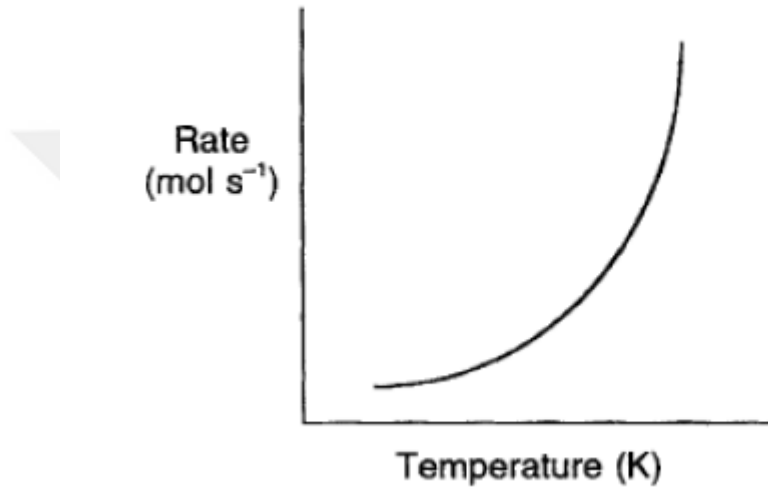
Kinetik kimyasal reaksiyonların hız değişimleri ile ilgilidir. Kimyasal reaksiyonlar detonasyon gibi hızlı olabildiği gibi aynı zamanda çok yavaş da olabilir. Patlama reaksiyonları sıcaklığa, reaksiyon basıncına ve reaksiyona giren maddelerin mol sayısına bağlıdır

1.6.1. Aktivasyon enerjisi

Patlama reaksiyonunda sıcak bölgelerin oluşumu ile tutuşmanın oluşması için ateşleyici ile enerji vermek gereklidir. Verilen enerji patlayıcının sıcaklığını yükseltecektir. Sıcak bölgeler tarafından üretilen enerji aktivasyon enerjisinden büyük ise reaksiyon patlama ürünlerinin oluşumu ile gerçekleşecek ve enerji ortaya çıkacaktır. Bu durum grafikte gösterilmiştir. Aktivasyon enerjisi patlayıcıyı ateşlemek için gerekli olan enerji miktarını göstermektedir (Köse, 2015).

1.6.2. Reaksiyon hızı

Reaksiyon hızı patlama meydana geldiği zaman aktivasyon enerjisinin büyüklüğünden belirlenebilir. Patlayıcının sıcaklığı arttığı zaman gerekli aktivasyon enerjisini karşılayacak moleküllerin sayısı da üssel olarak artmaktadır. Bu yüzden sıcaklık arttığı zaman reaksiyon hızı grafikte gösterildiği gibi üssel olarak artmaktadır. (Akhavan, 2004). Sıcaklığın reaksiyon hızında ki etki şekil 1.12’de gösterilmiştir



Şekil 1.12. sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi (Akhavan,2004).

Reaksiyonun hızı, hız-sıcaklık ilişkisi olarak bilinen Arrhenus eşitliğinden faydalanarak belirlenir.

$$k = A \cdot e^{-E.R/T} \quad (1.10)$$

burada;

k: Reaksiyon hız sabiti

A: Her maddeye özel sabit sayı (çarpışma faktörü olarak bilinir ve moleküller arasında saniyede birim hacim başına çarpışma sayılarını gösterir.)

E: Aktivasyon enerjisi

R: Gaz sabitidir.

T: Reaksiyon sıcaklığı (Kelvin)

Birincil patlayıcılar ikincil patlayıcılarla kıyaslandığında düşük aktivasyon enerjisi ve çarpışma faktörü değerine sahiptirler. Bu yüzden birincil patlayıcıları ateşlemek için daha az enerji gerekir ve onları dış uyarılara karşı daha hassas yapar. İkincil patlayıcılar yüksek aktivasyon enerjisi ve çarpışma faktörü değerlerine sahip olduklarından dolayı ateşlemek daha zordur ve dış uyarılara karşı daha az hassastırlar (Akhavan, 2004).



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

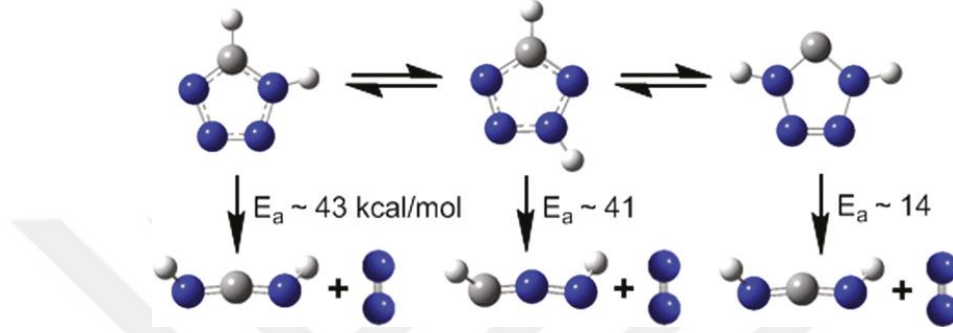
Doğa dostu kimya (yeşil kimya) çevresel sorunlar nedeniyle son yıllarda önem kazanmıştır. Kimyanın her alanında doğa dostu ürünlerin kullanılması ve üretilmesine dikkat çekilmektedir. Enerjetik materyaller konusunda ise termal dekompozisyon ürünleri çevre kimyasını ilgilendiren bir konudur.

Enerjetik materyaller, hava yastıklarından roket yakıtlarına, patlayıcılardan yangın söndürücülere, kibritlerden havai fişeklere kadar uzanan geniş bir yelpazede kullanım alanına sahiptir. Bu alandaki çalışmalar son yıllarda doğa dostu enerjetik materyaller başlığı altında toplanmaya başlamıştır. Bir ürünün doğa dostu olarak değerlendirilmesi birtakım kriterlerle ölçülmektedir; a) Hammaddenin en etkin biçimde kullanılması (tercihen yenilenebilir olması), b) üretim aşamasında atık üretilmemesi (temiz atık üretilmesi), c) üretim aşamasında toksik ve zararlı kimyasal ve çözücü kullanımı içermemesi (Sheldon, 2000).

Bir maddenin performansı stokiyometri ile bağlantılıdır. Enerjetik materyaller için performansın değerlendirilmesi ise tepkime sonrası açığa çıkan enerji ile, yani enerjetik materyal ve yanma ürünlerinin oluşma ısılarının karşılaştırılması ile yapılır (Petrie ve ark., 1997). Son yıllarda yapılan yeni performansı daha yüksek enerjetik materyallerin araştırılmasına yönelik çalışmalar, çevresel faktörlere de dikkat çekmektedir (Talawar ve ark., 2009).

Bu bağlamda azotça zengin enerjetik materyaller ve bunların türevleri, doğa dostu enerjetik yapılar olarak oldukça ilgi çekmektedir (Huynh ve ark., 2006; Singh ve ark., 2006; Klapotke, 2007; Singh ve ark., 2007; Steinhauser ve Klapotke, 2008). Tetrazol ise bütün bu bileşikler içinde en dikkat çekici molekül olarak yerini almıştır (Lesnikovich ve ark., 1986; Lesnikovich ve ark., 1987; Ivashkevich ve ark., 1997). Tetrazol yüksek oluşma ısı (heat of formation) ve termal kararlılık özelliği çok daha büyük enerjetik materyaller için yapıtaş olma özelliği taşımaktadır (Hammerl ve ark., 2005; Huynh ve ark., 2006; Klapotke ve ark., 2008; Klapotke ve Sabate, 2008; Klapotke ve Sabate, 2008; Klapotke ve ark., 2008; Joo ve Shreeve., 2009; Karaghiosoff ve ark., 2009; Klapotke ve ark., 2009; Klapotke ve Stierstorfer., 2009; Pagoria ve ark., 2009; Guo ve ark., 2010). Bunların dışında elektron donor olan azot atomu bir çok metale koordine

olarak kararlı kompleks moleküller oluşturabilir (Moore ve Robinson, 1988; Zhang, 2005; Gaponik ve ark., 2006). Tetrazolün termal dekompozisyonu ile ilgili detaylı bir teorik çalışma literatürde bulunmaktadır. (Kiselev ve ark., 2011). Bu çalışmada tetrazolün olası tautomerleri ve bu tautomerle üzerinden gidebilecek olası termal dekompozisyon mekanizmaları G3B3 yöntemiyle incelenmiştir (Şekil 2.1).

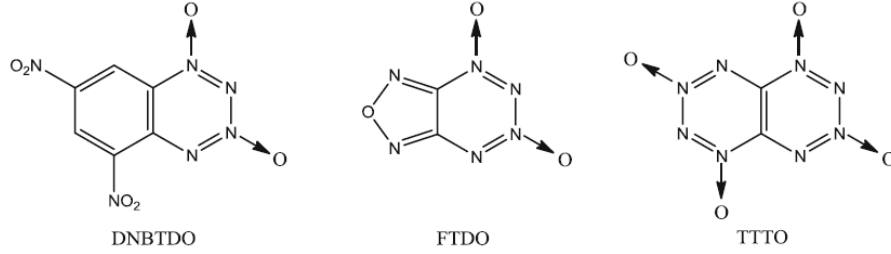


Şekil 2.1. Tetrazolün tautomerizasyonu ve olası termal dekompozisyon ürünleri.

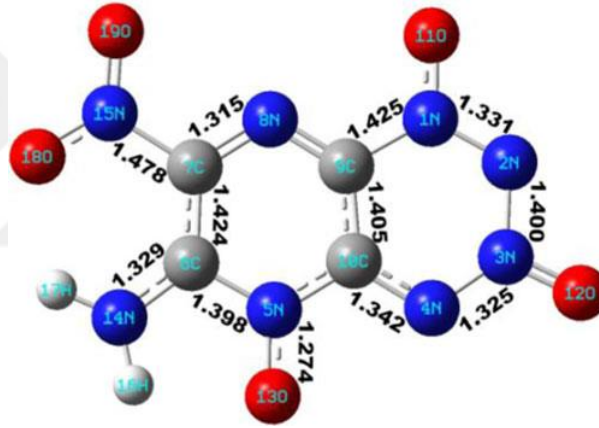
Tetrazin de bir diğer azotça zengin halka olup, temiz enerjetik materyaller kimyasında önemli yeri mevcuttur. Tetrazinin üç izomerik yapısı vardır, bunlar, 1,2,3,4-tetrazin (v-tetrazin), 1,2,3,5-tetrazin (as-tetrazin) ve 1,2,4,5-tetrazin (s-tetrazin) dir. Bu üç yapı arasında 1,2,3,5-tetrazin (as-tetrazin) ve türevleri üzerine literatürde fazla çalışma bulunmamaktadır. 1,2,4,5-tetrazin (s-tetrazin) ve türevleri ise literatürde yaygın çalışma alanına sahip iyi bilinen bir enerjetik materyaldir. Literatür araştırması s-tetrazin veya türevleri hakkında herhangi bir termal dekompozisyon çalışması içermemektedir. Ancak s-tetrazin ve türevlerinin enerjetik özelliklerinin incelendiği bir çok çalışma mevcuttur (Wei ve ark., 2010; Ghule ve ark., 2012; Ghule, 2013; Li ve ark., 2013; Luo ve ark., 2014; Liu ve ark., 2013; Wang ve ark., 2014).

(Wang ve ark., 2014) 1,2,3,4-tetrazin N-oksitlerin oluşum ısılarını hesaplamışlardır. ANPTTO, DNBTDO, FTDO ve TTTO yapılarının potansiyel enerjetik özelliklerinin tayini için B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile optimizasyon ve oluşum ısılarının hesabı için izodesmik tepkimeler düzenlenmiştir (Şekil 2.2 ve şekil

2.3). Sentezlenmiş olan DNBTDO, FTDO ve TTTO yapılarının özellikleri ANPTTO molekülü ile karşılaştırılmıştır.



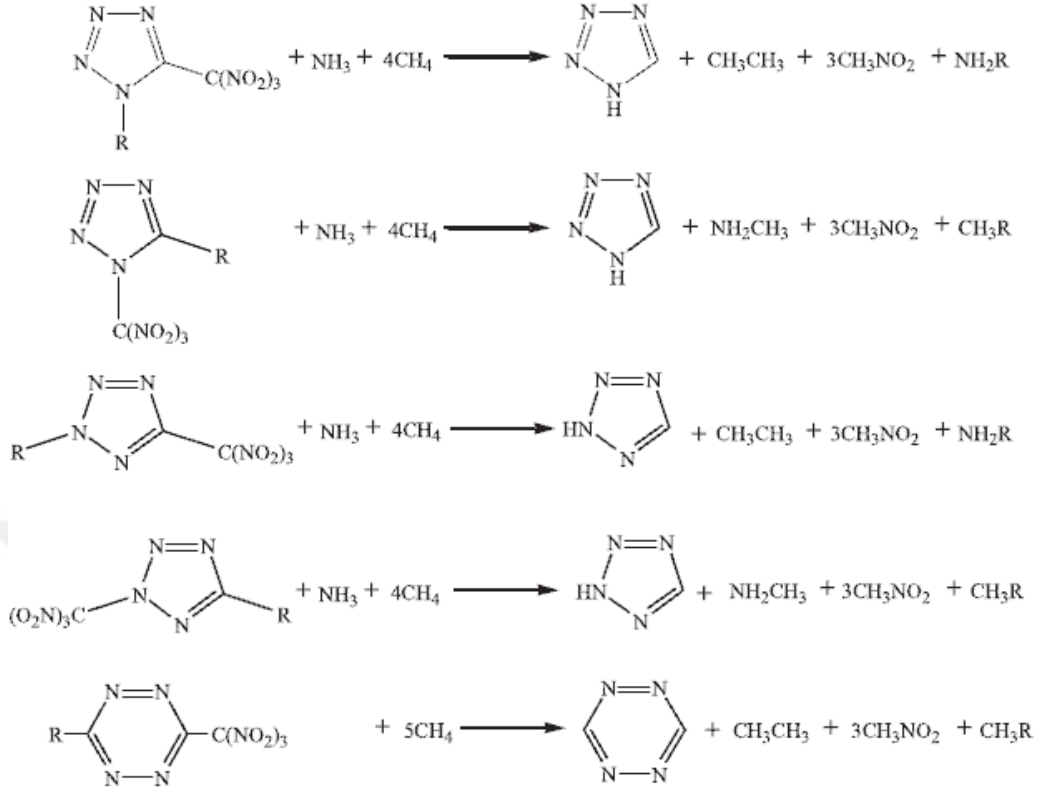
Şekil 2.2. Sentezlenmiş 1,2,3,4-triazin N-oksit türevleri.



Şekil 2.3. ANPTTO yapısı.

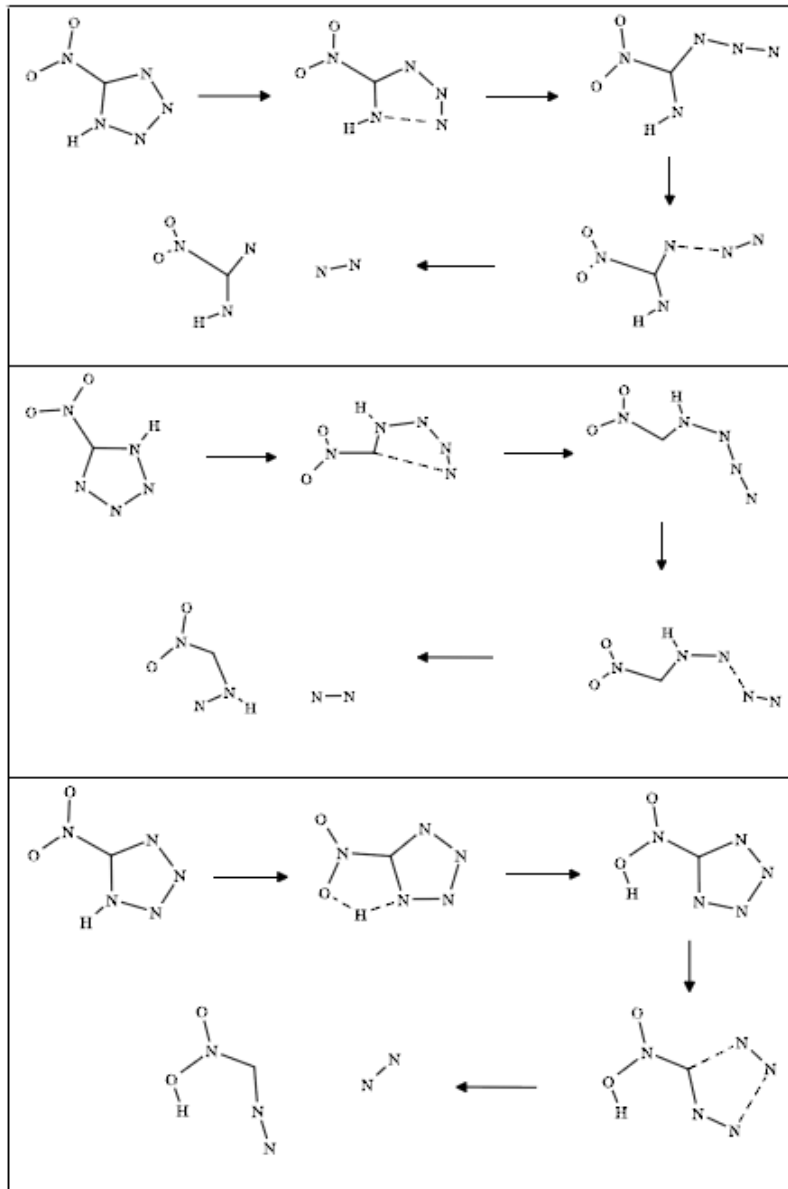
Çalışması yapılan moleküller arasında yapılan karşılaştırma sonucu ANPTTO yapısının yüksek yoğunluklu enerjetik materyallere aday olabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Wang ve ark., 2014).

Trinitrometil-tetrazin ve tetrazol moleküllerinin ve diğer türevlerinin oluşum ısıları yine izodesmik tepkimeler üretilerek hesaplanmıştır (Liu ve ark., 2014) (Şekil 2.4). Bu çalışmada hesaplasal yöntem olarak 6-311G(d,p) kullanılmıştır.



Şekil 2.4. Triazol ve tetrazin türevlerinin oluşum ısılarının hesaplanması için dizayn edilen izodesmik tepkimeler.

Nitrotetrazol molekülünün termal dekompozisyon mekanizması Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları ile çalışılmıştır (Wang ve ark., 2002). Yapılan çalışmalar dekompozisyonun üç kanal üzerinden yürüyebileceğini ve azot gazı ürünü içerdiği görülmektedir (Şekil 2.5). Azot gazı ayrıldıktan sonra kalan kısım yine azotça zengin bir organik maddedir.



Şekil 2.5. Nitrotriazol yapısının termal dekompozisyon mekanizması.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Hesaplamalı Kimya

Hesaplamalı kimya, kimyasal problemlerin çözümünde bilgisayarların kullanıldığı bir kimya dalıdır. Hesaplamalı kimyanın popülaritesi bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere ve değişimlere paralel olarak artmıştır. Moleküllerin yapı ve özelliklerini hesaplamak için etkili bir bilgisayar programı içerisinde teorik kimya, sonuçlarını kullanır. Sonuçlar normalde kimyasal deneyler sonucu elde edilen bilgileri tamamlarken, bazı durumlarda şimdiye kadar fark edilmemiş kimyasal olayları tahmin edilebilir kılar. Yaygın olarak yeni ilaçlar, patlayıcılar ve malzeme tasarımı için kullanılmaktadır (Gümüş, 2009).

Kimya geleneksel olarak deneysel bir bilim dalıdır. Bir molekül üzerinde çalışma yapabilmek için bu molekülün laboratuvarında sentezlenmesi veya doğada bulunduğu yerden izole edilmesi gerekir. Son yüz yıl içerisinde kuantum kimyasında ve son elli yıl içerisinde bilgisayar donanım ve yazılımlarındaki gelişmeler herhangi bir molekülün özelliklerini artık hesaplamalı olarak incelenebilir kılmıştır (Karabulut, 2011).

Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa-ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş hallerini de hesaplamak mümkün olur. Bu şekilde, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir, yorumlar yapılabilir. Bu hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar, kimyacıların çok faydalı öngörülerde bulunmasını sağlar. Kimyacıların kullandığı diğer araçlarda (spektrofotometrik yöntemler, yaş analizler, fiziksel sabit ölçümleri) olduğu gibi hesaplamalı kimyada da amaç kimyasal reaksiyonların ve süreçlerin daha iyi anlaşılabilmesidir (Anonim, 1996).

Hesaplamalı kimya için iki farklı çalışma alanı mevcuttur. Bunlar:

- Hesaplamalı çalışmalar bir laboratuvar sentezi için deneysel verilerle bir başlangıç noktası bulmak ya da tepe noktalarının konumu ve kaynak olarak anlaşılmasına, yardımcı olmak üzere yapılabilir.
 - Bilinmeyen molekülleri öngörmek için veya deney yoluyla okunmamış reaksiyon mekanizmalarını keşfetmek için kullanılır.
- Böylelikle, hesaplamalı kimya, deneysel kimyacılar yardımcı olabilir ya da tamamen yeni bir kimyasal madde bulabilir.

Hesaplamalı kimya yaygın olarak aşağıdaki sorunlara daha çok cevap vermektedir. Bunlar;

- ✓ **Moleküler geometri:** Moleküllerin şekilleri (bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açılar)
- ✓ **Moleküllerin enerjileri ve geçiş halleri:** Hangi izomerin dengede daha kararlı olduğunu, geçiş kompleksinin ve reaktantların enerjilerine bakarak reaksiyonun ne kadar hızlı ilerleyeceği
- ✓ **Kimyasal reaktivite:** Elektronların molekül üzerinde nerelerde yoğunlaştıklarını (nükleofilik merkezler) ve nereye gitmek istedikleri (elektrofilik merkezler)
- ✓ **İnfrared (IR), Ultraviyole (UV) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumları:** Bir molekülün titreşim frekanslarının, mor ötesi spektrumunun veya NMR spektrumunun nasıl olacağı
- ✓ **Bir substratın enzimle olan ilişkisi:** Bir molekülün, enzimin aktif merkezine nasıl yerleştiği
- ✓ **Bir bileşiğin fiziksel özellikleri:** Moleküller arası ilişkilerin fiziksel özelliklere etkileri olarak sıralanabilir (Rao, 1963).

3.2. Hesaplamalı Kimyanın Tarihçesi

1927 tarihinde kuantum mekaniğinin hesapsal kimya ile ilgili ilk teori kısmını Walter Heitler ve Fritz London oluşturmuştur. Yine aynı tarihte Douglas Hartree kendi içinde tutarlı alan (SCF) yöntemini yayınlamıştır.

1940 yıllarında bilgisayar teknolojisinin gelişimiyle, karmaşık atom sistemleri için ayrıntılı dalga denklemlerinin çözümleri gerçekleştirilebilir olmaya başlamıştır. 1950'li yılların başlarında, ilk yarı-deneysel atomik yörünge hesaplamaları gerçekleştirilmiştir İlk poliatomik hesaplamalar Gaussian orbitaller kullanılarak 1950 yıllarında gerçekleştirilmiştir. İlk konfügirasyon etkileşim hesaplamaları Cambridge'de 1950 yıllarında Boys ve grubu tarafından Gaussian orbitalleri kullanarak EDSAC adlı bilgisayar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Diatomik moleküller için sistematik çalışmalar minimum temel set ve büyük temel set kullanılarak Ransil ve Nesbet tarafından 1960 yılında yayınlandı. 1964 yılında Pierre Hohenberg ve Walter Kohn yoğunluk fonksiyonu teorisini (DFT) tanıtmışlardır. 1971 yılında, ab-initio hesaplamaları bibliyografyası yayınlandı. Bu yayında büyük molekül olan naftalin ve azulende yer almıştır 1970'li yılların başında, ATMOL, GAUSS, IBMOL ve POLYAYTOM gibi ab initio bilgisayar programları, kullanılmaya başlandı. Bu dört programdan, sadece Gaussian geliştirilmiştir. Bu program günümüzde de, yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer programlar ise, etkinliğini kaybetmiştir. 1970'li yıllarda, hesapsal kimyada kullanılan yöntemler yeni ortaya çıkan bir bilim dalının bir parçası olarak görülmeye başlanmıştır. The Journal of Computational Chemistry dergisi ilk olarak, 1980 yılında yayınlanmaya başlamıştır (Tezer, 2011).

3.3. Geometri Optimizasyonu

Geometri optimizasyonu kararlı hal geometrisinin hesaplanmasıdır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlarına göre birinci türevinin sıfır ve ikinci türevinin pozitif olması anlamına gelir. Kullanılan yöntem gradient optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir.

Bilgisayar hesaplamaları, moleküler sistemin belirlenen bir geometri ve konumu üzerinden gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişiklikler gösterecektir. Geometrik optimizasyonla bir molekülün en kararlı yapısı elde edilir; yani minimum enerjili stabil moleküler tespit edilir. Geometri optimizasyon sırasında bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar optimize edilir. Kısaca geometri optimizasyonu, geometrik

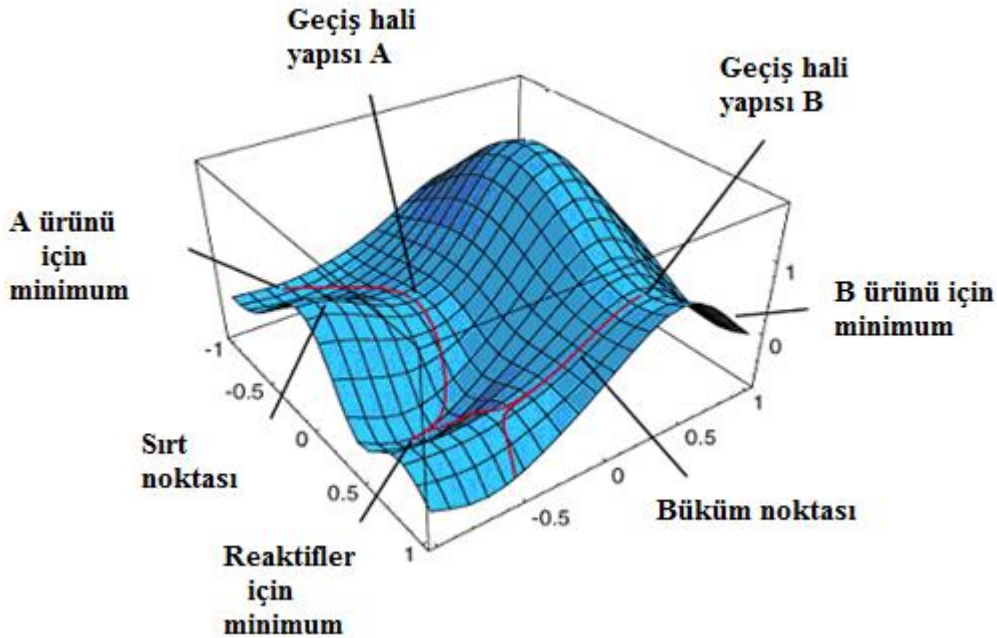
parametrelerini değiştirerek moleküler sistemin enerjisini minimum hale getirecek şekilde matematiksel bir prosedürün uygulamasıdır.

Teorik hesaplamaların deneysel sonuçlara en iyi şekilde benzemesi için, verilen bir kimyasal formüle ait tek bir yapıyı değil bütün olası yapıların incelenmesi gerekir. Kimyanın birçok yönü potansiyel enerji yüzeylerine (PEY) ait sorularla açıklanabilir.

Bir potansiyel enerji diyagramı (PED), molekülün enerjisini geometrilerinin fonksiyonu olarak gösterir (Cramer, 2004).

Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi (PEY) olarak adlandırılır (Şekil 3.1) PEY, moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir. Geometrik optimizasyonu sırasında molekül yapısında meydana gelen değişiklikler (molekülün konformasyonu) ve mevcut geometriye karşılık gelen molekülün toplam enerjisi, o molekülün PED'ini oluşturur. Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir.

PEY vadilerden ve tepelerden oluşur. PED çok boyutlu bir grafik olabilir ancak bazı önemli noktaları göstermek amaçlı 3 boyutlu grafik kullanılmıştır (Simons, 2003).



Şekil 3.1. Potansiyel enerji diyagramı (Gümüş, 2009).

Çekirdek ve elektronların belirli bir numarası için bir potansiyel enerji yüzey formu, her olası dizi için atomik koordinatları Schrödinger denklemi çözerek hesaplanabilir. Bir reaksiyon geçiş hali reaksiyonu koordinat ve diğer bütün koordinatlar, en az bir maksimuma karşılık gelir.

Bir reaksiyon yolu bir dağ geçidi boyunca reaktanları ve ürünleri bağlar. Reaksiyonların reaktanları ve ürünleri için minimum enerjileri veya yükseklikleri hesaplanabilir. Bunun dışında yapısı, enerjisi, özellikleri, reaktivitesi, spektrumları ve moleküllerin dinamikleri kolaylıkla potansiyel enerji yüzeyleri açısından anlaşılabilir. Çok basit durumlar dışında, potansiyel enerji yüzeyi deneylerle elde edilemez (Gümüş, 2009).

3.4. Hesaplama Yöntemleri

Hesaplamalı kimyada uygulanan yöntem, statik ve dinamik durumların her ikisini de kapsar. Tüm durumlarda hesap zaman ve diğer kaynaklar (örneğin, bellek ve disk alanı gibi) çalışan sistemin büyüklüğü ile hızla artar. Bu sistem, tek bir molekül, bir molekül grubu, ya da bir katı olabilir. Hesaplamalı kimya yöntemleri son derece doğru ve doğruya çok yaklaşık aralığında değişir; son derece hassas yöntemlerle sadece küçük sistemler için genellikle mümkün olmaktadır (Gümüş, 2009).

Bilgisayarlı hesaplama metotlarında moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel (semi empirik), moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemleri yer alır. Her iki metot da aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da yetersiz olduğu durumlar vardır (Akar, 2011).

3.4.1 Moleküler mekanik metotlar

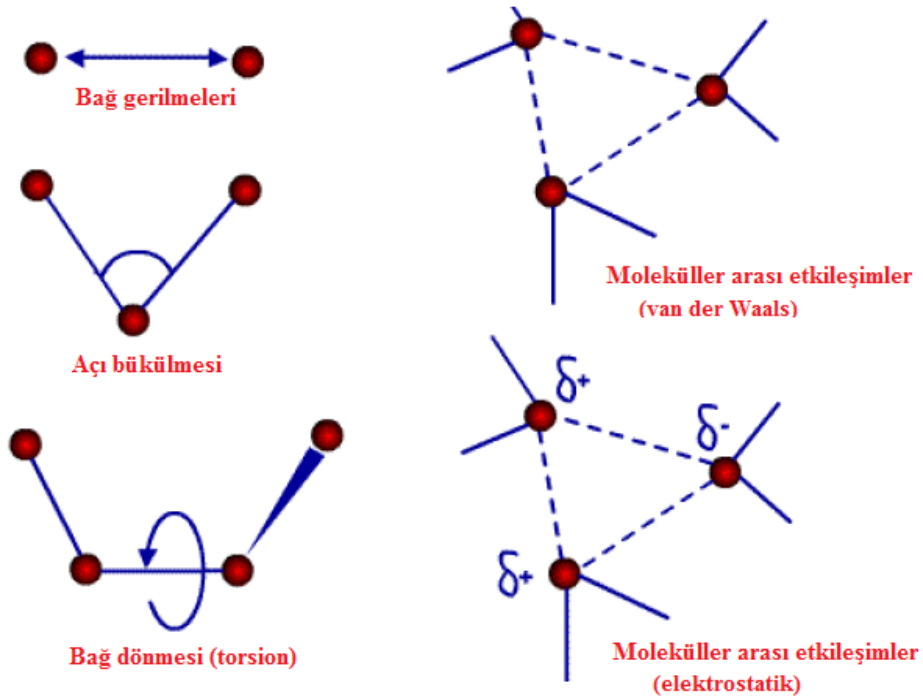
Moleküler mekanik yöntem molekülleri, atomların (toplar) bağlar (yaylar) vasıtasıyla birleşmesi sonucunda oluşan üç boyutlu şekiller olarak kabul eder. Eğer normal yay uzunlukları ve bunlar arasındaki açılar ile bu yayı germek ve bükmek için

gerekli olan enerji biliniyorsa, toplar ve yaylardan oluşan bu sistemin (molekül) enerjisi hesaplanabilir. Atomları dış yüzeyi eksi yüklü toplar olarak kabul eden moleküler mekanik yöntemiyle steroidler gibi büyük moleküllerin geometri optimizasyonları kısa sürede yapılabilir (Karabulut, 2011).

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının, basit klasik–mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir (Cook, 1974).

Moleküler mekanik hesaplamaları yapan programlar, bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Moleküler mekanik metotlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifade ile elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

Moleküler mekanik metotlarında sistemin enerjisi molekül içi (bonded) ve moleküller arası (non-bonded) etkileşimleri içeren kuvvet alanları kullanılmak sureti ile hesaplanır (Şekil 3.2), (Irak, 2015).



Şekil 3.2. Moleküllerde titreşim türleri.

Genellikle atomlar veya ilgili moleküllerin kabul modelleri, deneysel sonuçlara dayandıkları için diğer (tipik olarak daha az doğru) yöntemler deneysel veya yarı deneysel olarak adlandırılır. Hem ab initio hem de yarı deneysel yöntemler yaklaşımlarını içerir. Bu yaklaşımlar çözümü kolay ve basit olan basitleştirilmiş temel ilkeler ve eşitliklerden, sistem limitleme yaklaşımları ve bunları genellemek için çözümler üretilmesine kadar geniş bir alanı kapsar (Gümüş, 2009).

3.4.2. Ab initio metotları

Latince “başlangıçtan beri” anlamına gelen bu yöntem Schrödinger denklemine dayanır. Modern fiziğin en temel eşitliklerinden olan Schrödinger denklemi elektronların moleküldeki davranışını tanımlar. Ab initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir (Gümüştüfek, 2013)

Ab initio yöntemi temelde zamana bağlı veya bağımsız olarak Schrödinger denklemini yaklaşık yöntemlerle çözmeyi amaçlar ve molekülün enerjisinin ve dalga fonksiyonunun tespit edilmesini sağlar. Dalga fonksiyonu bir matematiksel fonksiyondur ve molekülün elektron dağılımının ve teorik olarak diğer özelliklerinin hesaplanmasını sağlar. Elektron dağılımı bilinen moleküllerinde ne kadar polar olduğu, hangi kısımlarının nükleofil veya elektrofil olarak davranacağı tahmin edilebilir. Schrödinger denklemi, tek elektrondan fazla elektron içeren herhangi bir sistem için tam olarak çözülememektedir. Çözülebilmesi için bazı yaklaşımlar ve kabullenmeler yapılmalıdır. Ab initio yöntemleri genel olarak uzun hesaplama zamanlarına ihtiyaç duyar. Moleküldeki atom sayısı ile hesaplama süresi doğru orantılıdır (Karabulut, 2011). Çok atomlu sistemlerde atomlar arası etkileşimlerin tanımlanması zor olduğundan dolayı Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zor hale gelmektedir. Modern fiziğin en temel eşitliklerinden olan Schrödinger denklemi moleküldeki parçacıkların davranışını tanımlar. Schrödinger denklemi, tek elektrondan fazla elektron içeren herhangi bir sistem için tam olarak çözülememektedir. Çözülebilmesi için bazı yaklaşımlar ve kabullenmeler yapılmalıdır (Irak, 2015).

Moleküllerinin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemleri ile hesaplanması Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen bir metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree–Fock (HF) elde edilmiştir (Akar, 2011).

İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab initio metotlarda Hartree–Fock Yöntemi (HF), Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) için 1970–1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. Analitik türevleri alınarak spektroskopi büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometri optimizasyonu yapılır. İkinci türev bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir.

Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerde analitik türevleri kullanılır (Irak, 2015).

3.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density functional theory, DFT)

Enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağımlı ise bu yönteme DFT denir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır. Bunlardan;

Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho_{\text{birkaç}}$; Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu,

Tekdüze Elektron Gazı Modeli; Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı bir modeldir.

DFT yöntemi Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Bu hesaplama yöntemi, dalga fonksiyonunu değil, elektron yoğunluğunu hesaplar. Diğer metotlara göre daha yenidir. Toplam elektron yoğunluğu fonksiyonu olarak bir sistemin enerjisi düşüncesi ilk kez 1920'lerin sonunda Fermi (Fermi, 1927) ile Thomas (Thomas, 1927) tarafından ima edildi. Bu teorilerin elektron yoğunluğu ile sistemin enerji ve diğer

özellikleriyle ilgili başarılı olmalarına rağmen, ancak 1960'larda bu kavramın resmi kanıtı geldi. Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964; Parr ve Yang, 1989), temel haldeki elektronik enerjinin tamamen elektron yoğunluğu tarafından belirlendiğini ileri sürdüler. İlk kez Hohenberg ve Kohn tarafından taban durumda (dejenere olmamış) bir molekül için, taban durum molekül enerjisi, dalga fonksiyonu ve sistemin taban durumdaki bütün özellikleri elektron olasılık yoğunluğuna bağlı olarak hesaplanmıştır. Bir başka deyişle, enerji ve sistemin elektron yoğunluğu arasında bire bir uyum olduğu ortaya konuldu. Bunun önemi, belki dalga fonksiyonu yaklaşımı ile karşılaştırarak en iyi açıklanır.

Elektron yoğunluğu yalnız üç koordinata bağlıdır, elektronların sayısından bağımsızdır. Bir dalga fonksiyonunun karmaşıklığı, elektron sayısının artması ile artar. Elektron yoğunluğu, aynı sayıdaki değişkenlere sahip sistemlerin boyutundan bağımsızdır.

Bilim adamları elektronik özellikleri ve elektron yoğunluğu arasındaki böyle bir ilişkinin kanıtını ve bunları bağlayabilen özelliklerini araştırmaya çalışmıştır. Aslında DFT'nin temelinde 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya konmuş olan iki ana teorem vardır:

- 1) Durağan bir kuantum mekaniksel sistemin her gözlenebilir. Örneğin enerji, prensipte tam olarak sadece temel hal yoğunluğundan hareketle hesaplanabilir. Yani her gözlenebilir temel hal yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir.
- 2) Temel hal yoğunluğu, varyasyonel metot kullanarak tam olarak hesaplanabilir. DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için kullanılan bir yöntemdir.

DFT kuantum mekaniğinde Slater'in çalışmalarına göre geliştirilmiştir. Bütün ab initio yöntemleri, spin yörüngeleri ile sonuç veren ve elektron korelasyonlarını hesaba katan HF yaklaşımı ile başlar. Bu yöntemler ile yapılan hesaplamaların güvenilirliğinin yüksek olmasına karşın yoğun ve geniş moleküllere kolaylıkla uygulanamaz. Ancak, DFT metotlarında bu değerlerde hesaba katılır. DFT modelinde elektronların birbirlerini itme ve birbirlerinden uzak durma eğilimleri sistemin elektron yoğunluk dağılımını etkiler. Elektron etkileşiminin (korelasyon) oluşturduğu bu enerji, elektronların

korelasyon enerjisi elektronların o bölgede bulunma yoğunluğuna dayanan bir dağılım fonksiyonunun integrali ile hesaplanır.

DFT metotları genellikle en yaygın fonksiyonelleri birçok deneysel veri elde parametreleri kullanıyor olsa da, moleküler elektronik yapının belirlenmesi için ab initio yöntemi olarak kabul edilir ve daha karmaşık hesaplamalardan elde edilir. DFT metodunda, toplam enerji daha çok dalga fonksiyonunun toplam bir elektron yoğunluğu ile ifade edilir. Bu nedenle adındaki yoğunluk fonksiyoneli elektron yoğunluğu fonksiyonellerin kullanımı anlamına geliyor. DFT yoğun madde fiziği, hesaplamalı fizik ve hesaplamalı kimya alanında bulunan en popüler ve çok yönlü yöntemler arasındadır.

DFT hesaplamalarında, Hamilton yaklaşımı ve toplam elektron yoğunluğu için yaklaşım ifadesi vardır. DFT yöntemleri hesaplamada az maliyetle çok doğru olabilir. Bazı yöntemler HF ile fonksiyonel yoğunluk değişimi fonksiyonel birleştirmek ve hibrid işlevsel yöntemler olarak bilinir.

Kohn ve Sham'ın matematiksel metodu kinetik enerji için fonksiyon açısından enerji fonksiyonu olarak yazılmıştır. Enerji fonksiyonunu minimum yapan yoğunluğun bulunmasını sağlayan denkleme *Kohn–Sham denklemleri* denir. Bu yeni formülasyon ile kinetik enerjinin büyük bölümünü tam olarak iyileştirmeleri mümkün olmuştur. Böylelikle, günümüzün en başarılı ve kabul edilen hesaplamalı kimya yöntemi olan DFT temel ilkeleri oluşturulmuştur. DFT için önemli bazı parametreler vardır. B3LYP bunlardan en önemli karma yoğunluk fonksiyonu arasında bulunur.

B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi: Becke 3 parametre fonksiyonu ve Lee, Yang, Parr korelasyon fonksiyonu anlamına gelen bu teoride dalga mekaniğine dayanır ve HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir; fakat değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar. Böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır (Irak, 2015).

3.6. Yarı Deneysel (Semi-empirik) Metotlar

Bu metotlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler bulunur. Bu yüzden bu yöntem isimlendirilmesinde “yarı deneysel” ismi kullanılmıştır. Büyük moleküllerin ab initio metotları ile hesaplamaları çok fazla bilgisayar olanaklarına ve zamana ihtiyaç vardır. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler yarı deneysel (semi empirik) yöntemlerde kullanılmaktadır ancak Schrödinger denklemini çözerken çok fazla yaklaşım kullanır. Yarı deneysel hesaplamalarda program, molekülün bilinen bir veya birkaç özelliğini en iyi hesaplayan integrallerden oluşur. Doğruluğu kesin olarak bilinen bazı deneysel değerler matematiksel denklemlerde yerine konular ve denklemin tamamının çözülmesi kolaylaşır. Yarı deneysel hesaplamalar moleküler mekanikten 100 kat daha yavaştır ama ab initio hesaplamalarından 100–1000 kat daha hızlı bir yöntemdir. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekmektedir.

Yarı deneysel metotların moleküler mekanik metotlar ve ab initio metotları arasında bir sınır noktasında olduğu söylenebilir. Yarı deneysel yöntemleri Hamilton operatörünün iki elektron parçası açıkça bulunmayan yerlerde genellikle deneysel yöntemleri takip eder. Bundan dolayı, yarı deneysel hesaplamalar onların ab initio benzerlerine göre daha hızlıdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir.

Yarı deneysel bazı yöntemler şunlardır: AM1 (Austin Model), PM3 (Parametrik Metot 3) (Gümüş, 2009).

3.7. Temel Setler (Basis sets)

Atomik orbitallerin matematiksel ifadesine temel set denir. Moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı moleküler orbital atomik orbitallerin lineer toplamları olarak yazılabilir.

Modern hesaplamalı kimyada, kuantum kimyasal hesaplamalar genellikle temel fonksiyonların sonlu kümesi içinde yapılmaktadır. Bu durumlarda, incelenmekte olan dalga fonksiyonları tüm vektörler, ve bu bileşenler, kullanılan temel set fonksiyonlarının doğrusal bir kombinasyon halinde katsayılarına tekabül eden bir bileşen olarak temsil edilmektedir.

1951 yılında Roothan HF orbitallerinin, bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini ortaya koymuştur. Bunun üzerine, ana iki önemli temel küme geliştirilmiştir.

- 1) Slater tipi orbital (STO)
- 2) Gaussian tipi orbital (GTO)

Moleküler hesaplamalar yapıldığında, her bir atom çekirdeği etrafında moleküllerle birlikte merkezde yer edinmiş, atomik orbitallerinin sonlu sayıda atomik orbitallerinden oluşan bir temel, yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlangıçta bu atomik orbitaller, çekirdekten belirli katsayılarla parçalanan (azalan) bir dizi fonksiyona karşılık gelen, Slater orbitalleriydi. Daha sonra Boys tarafından bu Slater tipi orbitallere, Gaussian orbitallerinin lineer kombinasyonları şeklinde yaklaşılacağı fark edilmiştir.

Bugün yüzlerce Gaussian tip orbitallerden (GTOs) oluşan temel setler vardır. GTO ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için, bu tip fonksiyonlar günümüzde daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Dört seviye temel küme geliştirilmiştir ve bunlar aşağıda kısaca belirtilmiştir.

Minimal Basis Set: STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir. Örnek olarak; STO-3G, STO-4G.

Split-Valence Basis Set: GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir. Örnek olarak; 4-21G, 6-31G.

Polarization Basis Set: Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir. Örnek olarak; 6-31G*, 6-31G**.

Difüzyon Fonksiyonları: Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir. Örnek olarak; 6-31+G*, 6-31+G**.

Split valans temel setler orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açıl momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir.

Minimum bir temel set olan, moleküldeki her bir atomda, tek bir temel set fonksiyonu her orbital için HF hesabında serbest atom üzerinde kullanılır (İrak, 2015).

Tez çalışmaları çerçevesinde yapılan tüm hesaplamalarda Gaussian 09 paket programı kullanılmış ve hesaplar Ubuntu Linux işletim sistemi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekillerin çizimi ve sonuçların görüntülenmesi ise Gaussview 5.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır.

Tepkime mekanizması araştırma çalışmalarında seçilecek hesaplama yönteminin doğru belirlenmesi son derece önemlidir. Enerjetik moleküllerin termal dekompozisyon mekanizmasını incelerken biradikalik ve/veya zwitter iyonik ara ürünlerden yada geçiş hallerinden (transition state) geçilecektir. Nitekim bu çalışmada da böyle geçiş konumları tespit edilmiştir.

Açık kabuk singlet biradikalik sistemleri (Open Shell Singlet Biradical Systems) multideterminant yada multireferans karakteri taşıyacağından tek determinant yöntemleri olan HF (Hartree-Fock) veya HF tabanlı korelasyon düzeltilmiş yöntemlerin kullanılmasına temkinli yaklaşmak gerekliliği rapor edilmiştir (Grafenstien ark., 2002). Güvenilir sonuçların ise G1-G3 veya W1-W4 gibi komposit kuantum kimyasal yöntemlerinin kullanılarak elde edilebileceği bildirilmiştir (Kiselev ve ark., 2011).

Gaussian programı bir seri komposit metodun kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Komposit kuantum kimyasal yöntemler, Termodinamik Reçete, olarak da adlandırılmaktadır. Tepkime termodinamiği gerekli durumlarda kullanılması önerilmektedir. Yakın tarihli bir çalışmada Hudzik ve ark. (2014) alkan izomerlerinin ayrılma enerjilerini G3MP2B3 yöntemi kullanarak incelemişlerdir. Benzer şekilde Halim, ve ark. (2014) glutaminin deaminasyon tepkimesini G3MP2B3 yöntemiyle takip etmişlerdir.

3.8. Teorik Çalışmalar

Literatür bilgilerinden yola çıkılarak bu projedeki optimizasyon hesaplamalarında G3MP2B3 yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir. Gaussian-3 (G3) yöntemi, ab initio metodu tabanlı ve atom numarası 18'den küçük atomlar içeren moleküllerin total enerjilerini hesaplamada kullanılan bir kompozit methodur. G3MP2B3 metodu ise G3 yönteminin bir modifikasyonudur. Büyük yapıli moleküllerde hesaplama zamanı kazancını, enerji verisinde önemli bir eksikliğe neden olmayacak şekilde sağlar (Janoscheck ve Rossi, 2002).

G3MP2B3 metodu detayları şöyle sıralanabilir (Baboul ve ark., 1999). Öncelikler yapılar B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle optimize edilir ve aynı temel küme (basis set) ile tüm titreşimsel frekanslar da hesaplanır. Sıfır noktası enerjisi (Zero-Point energy-ZPE) faktörü 0.96'dır. İkinci olarak, QCISD(T,FC)/6-31G(d) (kuadratik konfigürasyon interaksiyon) yöntemiyle, tek nokta (single point) enerjisi hesaplanır. Üçüncü olarak, Moller Plesset ikinci seviye Pertürbasyon Teorisi (MP2) hesaplaması, H-He için 6-31G(d), Li-Ne için 6-311+G(2df,2p) ve Na-Ar için 6-311+G(3d2f,2p) uygulanır. Program çıktısında G3MP2large şeklinde ifade edilir. Daha sonra, atomik birimler için spin-orbit (SO) düzeltmesi hesaba dahil edilir. Son olarak, enerji hesabında doğabilecek eksikler, yüksek seviye düzeltme (High Level Correction-HLC) uygulamasıyla hesaplanır. HLC basit tanımıyla, α ve β spinine sahip valans elektronlarının lineer fonksiyonudur. Özetle G3MP2B3 enerjisi;

$$E0[G3MP2B3] = E[QCISD(T)/6-31G(d)] + E[MP2/G3MP2large] - E[MP2/6-31G(d)] + \Delta E(SO) + E(HLC) + \Delta E(ZPE)$$

Formülüyle ifade edilebilir.

B3LYP/6-31G(d) optimizasyonu sonucunda elde edilen yapı ve titreşimsel frekanslar, sonraki termodinamik düzeltmelere ve total enerji hesabına temel oluşturmaktadır.

Fakat tarama hesaplamalarında ve geçiş hali titreşimsel frekans hesaplamalarında kompozit metodun yerine MP2/6-31G(d,p) metodu kullanılmıştır. G3MP2B3 kendi içinde optimizasyon içerdiği için tek nokta hesabı yapılmasına olanak

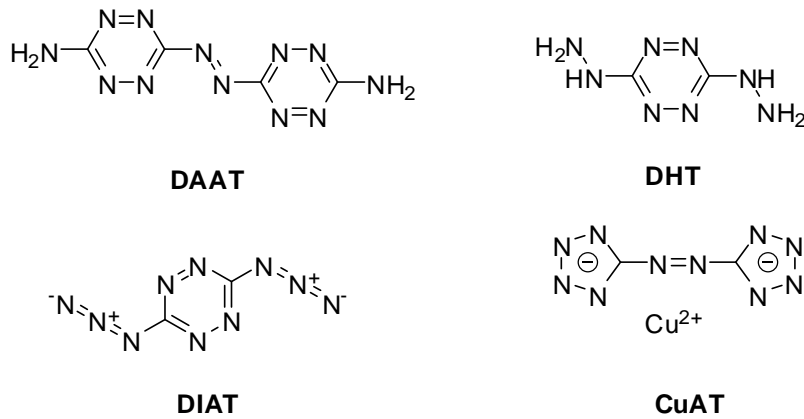
vermemektedir. Bu bağlamda hesaplar arası uyumsuzluk yaşanmaması için geometri optimizasyonları ve tarama işlemlerinin hepsi için MP2/6-31G(d,p) metodu kullanılmıştır

3.9. Araç ve Gereç

Proje kapsamında yapılan hesaplamalarda Gaussian 09 kimyasal hesaplama programı kullanılmıştır. Program üniversitemizde lisanslı olarak kullanılmaktadır. Hesaplamalar DELL marka 12 çekirdek 32 GB RAM kapasitesine sahip iş istasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu iş istasyonu bu proje bütçesiyle satın alınmış ve üniversitemize kazandırılmıştır.

Bu proje kapsamında, DAAT (3,3-azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazin)), DHT (3,6-di (hidrazino)-1,2,4,5-tetrazin), DIAT (3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazin), ve CuAT (Bakır(II)azotetrazolat) (moleküllerinin dekompozisyon mekanizmaları teorik olarak incelenmiştir (Şekil 3.3).

Çalışılması planlanan moleküller, dekompozisyon sonunda birden fazla azot molekülünün üretilebileceği yapılar olarak seçilmiştir. Dekompozisyon esnasında birden fazla azot molekülü ana yapıdan basamak basamak veya aynı anda koparak ayrılabilir. Çalışmanın amacı dekompozisyon mekanizmasının hangi kanallar üzerinden yürüyebileceğini araştırmak ve genel bir dekompozisyon mekanizması çıkarmaktır.



Şekil 3.3. Proje kapsamında çalışılan moleküller.



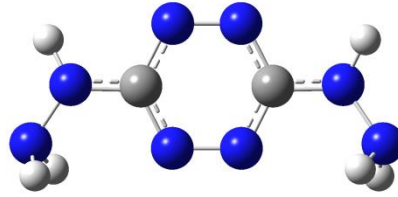
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Patlayıcılar çok ilginç moleküllerdir ve patlama anı ise çok komplekstir. Patlama anı hem mikrosaniyeler ile ölçülebildiğinden hem de tehlikeli olduğundan, takibi, ara ürün tespiti ve hatta ürünlerin belirlenmesi neredeyse imkansızdır. Bu yüzden dekompozisyon mekanizmaları halen net değildir. Bu durumda enerjetik materyallerin dekompozisyon mekanizmalarının teorik olarak incelenmesi son derece önemli bir konudur. Bu proje kapsamında bir seri yeşil, doğa dostu enerjetik materyalin dekompozisyon mekanizması incelenmiştir. Ara ürünler, geçiş halleri tespit edilip dekompozisyonun enerji profili çıkarılmıştır.

4.1. 3,6-di(hydrazino)-1,2,4,5-tetrazin (DHT) dekompozisyon çalışması

Kütlece yüksek miktarda azot içeren enerjetik materyaller yeşil yada temiz patlayıcılar sınıfına dahil edilmektedir. Ayrıca tetrazin türevleri yüksek özkütleleri, termal kararlılıkları, elektrostatik yük boşalmasına, darbeye ve sürütünmeye karşı aşırı duyarlı olmayışları nedeniyle dikkat çekiciliklerini korumaktadırlar.

3,6-di (hydrazino)-1,2,4,5-tetrazin (DHT) bu piroteknik malzemelerden biridir (Şekil 4.1). DHT, yapısındaki yüksek hidrojen içeriği sayesinde, roket ve silahlarda itici olarak yoğunlukla kullanılmaktadır. DHT patlayıcı gücünü 536 kJ/mol olan yüksek oluşum entalpi ve 7.54 km/s detonasyon hızına borçludur.



Şekil 4.1. Geometri optimize edilmiş DHT yapısı.

Geometri optimizasyonu MP2/6-31G(d,p) seviyesinde yapılmıştır, optimizasyonu takiben dekompozisyon çalışmalarına geçilmiştir. Öncelikle merkezi altılı halkadan bir azot gazı eksileceği düşünülerek N₂ gaz çıkışı için tarama işlemi yapılmıştır. Tarama işlemi mümkün olan en kısa mesafeler ile en büyük sayıdaki

adımlarla gerçekleştirilmelidir. İş istasyonumuzun el verdiği en iyi şekilde tarama işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2). Tarama işlemi için örnek bir veri giriş dosyası (input) şöyledir:

```
%mem=36GB
```

```
%nprocshared=12
```

```
# opt=modredun MP2/6-31g(d,p)
```

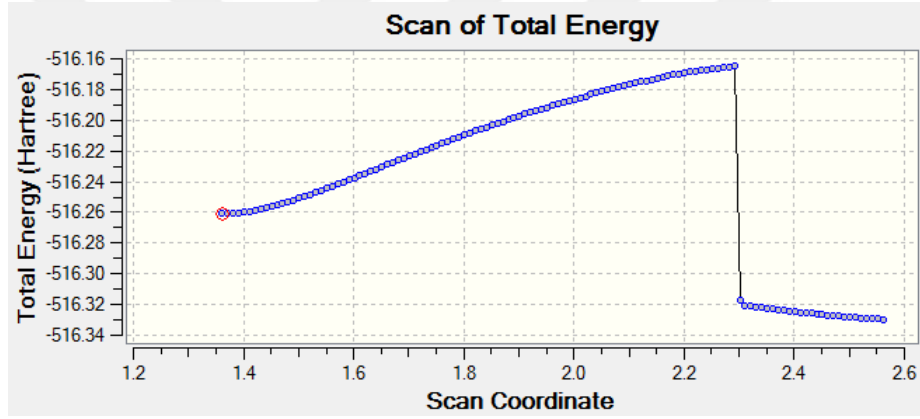
```
0 1
```

```
C      -1.27911  0.27032  0.05540
C       1.27911  0.27032 -0.05541
N       0.66210  1.48312 -0.02643
N      -0.66210  1.48312  0.02644
N       0.67003 -0.93502 -0.02880
N      -0.67003 -0.93502  0.02881
N      -2.64322  0.29890  0.16988
N       2.64322  0.29890 -0.16989
N      -3.41421 -0.84460 -0.12734
H      -3.07482  1.16817 -0.10612
H       3.07481  1.16817  0.10612
N       3.41421 -0.84460  0.12735
H      -3.33462 -1.46827  0.66924
H      -2.97647 -1.33869 -0.90310
H       2.97646 -1.33868  0.90311
H       3.33462 -1.46828 -0.66923
```

```
B 1 4 1.3610 S 120 0.0100
```

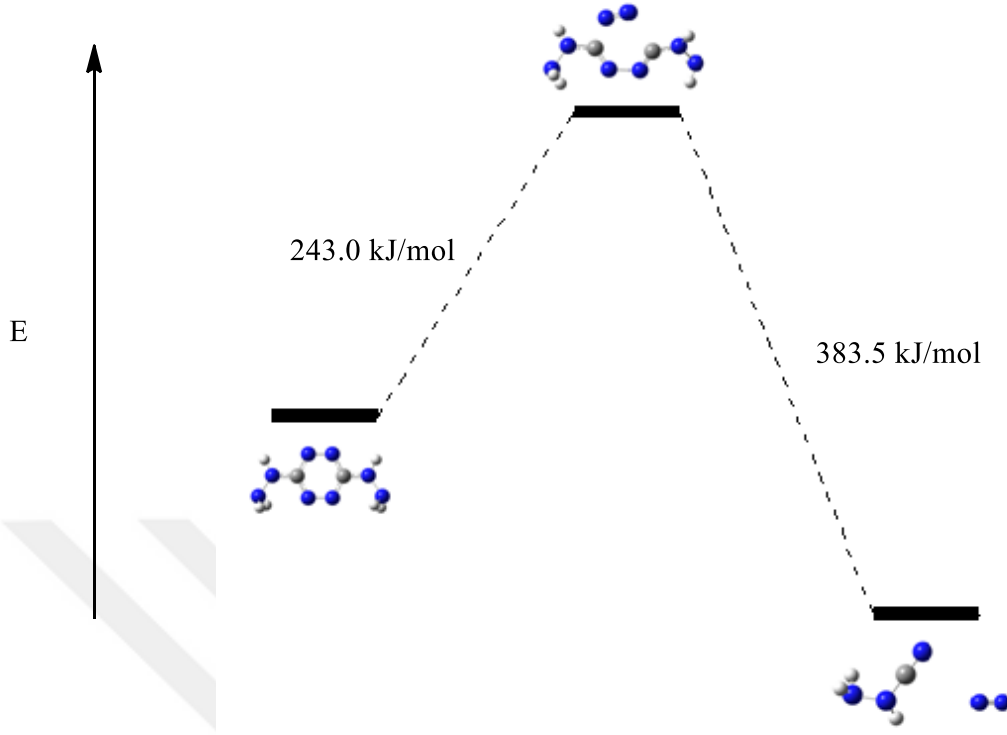

Şekil 4.3'te verilen DHT yapısında C(1) ile N(4) arasındaki bağ uzunluğu 1.3610 Å'dur. Dekompozisyon gerçekleşirken C-N bağının uzaması, yeterince uzadıktan sonra kopması ve akabinde N₂ gazı çıkması beklenmektedir. Bağ uzatma işlemi devam ederken bir noktada bağın kopması ve bu noktada geçiş hali optimizasyonu yapılması gerekmektedir. Geçiş hali hesabına en doğru yapıyı verebilmek, geçiş halinin doğru tespit edilmesinde en büyük eten olmaktadır. Bu bağlamda en doğru geçiş hali input geometrisini yakalamak için tarama adımları oldukça kısa olmalıdır.

Bu çalışmada daha geniş aralıklı ön tarama işlemleri yaptıktan sonra 0.01 Å'lık tarama adım aralığının uygun olduğu kanısına varılmıştır. Tarama mesafesinin daha da düşürülmesi durumunda zaman anlamında sorun yaşanılacağı düşünülmüştür.



Şekil 4.2. DHT yapısı, koparılacak bağ (C(1)-N(4) bağı) ve merkezi halkadan N₂ gazı çıkarılması tarama işlemi.

C(1)-N(4) bağının kısa tarama adımlarıyla uzatılması ile bu bağın kırılması hedeflenmiştir. Ancak tarama sonucunda sadece bahsi geçen bağın değil C(2)-N(3) bağının da koptuğu gözlemlenmiştir. N₂ çıkışını iki basamakta gözlemlemek için tarama aralığı küçültülüp yapılan hesaplamalarda sadece C(1)-N(4) bağının koptuğu geçiş hali yakalanmıştır ancak ileri ve geri (forward and reverse) IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) hesabı başlangıç maddesine gittiği için bir ara ürün tespit edilememiştir. Dolayısı ile N₂ çıkışının tek basamakta olduğu sonucuna varılmıştır. Altılı halkanın bozunması ve N₂ gaz çıkışının sağlanmasını ve sonrasında ürünlerin optimizasyonu sonucunda Şekil 4.3'teki enerji profili ortaya çıkmıştır.

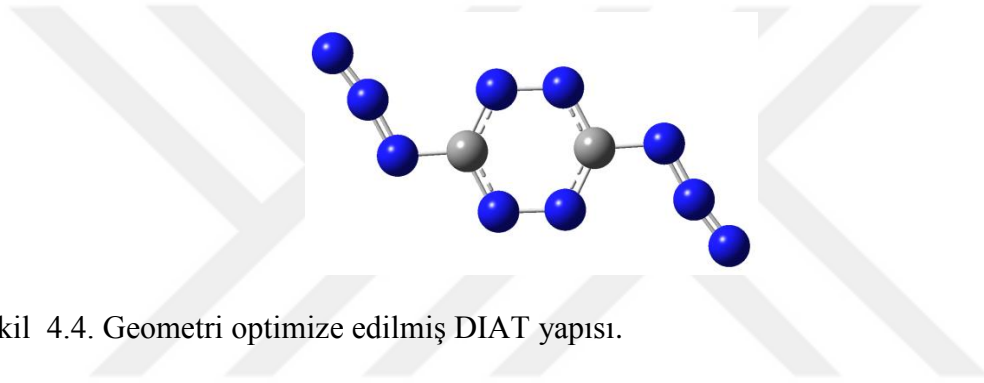


Şekil 4.3. DHT dekompozisyon enerji profili.

DHT dekompozisyon profilinde de görüldüğü gibi merkez altılı halkadan bir N_2 molekülü ayrıldığında molekül tek basamakta bozunur ve ürünler elde edilir. Ürünler N_2 gazı ve kütlece düşük miktarda karbon içeren hidrazinkarbonitril'dir. Tepkimenin gaz fazı aktivasyon enerjisi (E_a) 243.0 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. DHT yapısı oda sıcaklığında termal olarak kararludur ve aktivasyon enerjisi kadar enerji verebilecek bir ön patlayıcı ile patlatılabilir. Tepkime genel olarak ekzotermiktir. Aynı işlem tetrahidrofur (THF) çözücü ortamında tekrarlanmış ve E_a 244.8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. DHT molekülünün THF içinde muhafazası da sağlıklıdır. Tepkime geçiş hali titreşimsel frekans hesabı tek bir hayali frekans içermektedir ve değeri -326.52 olarak bulunmuştur.

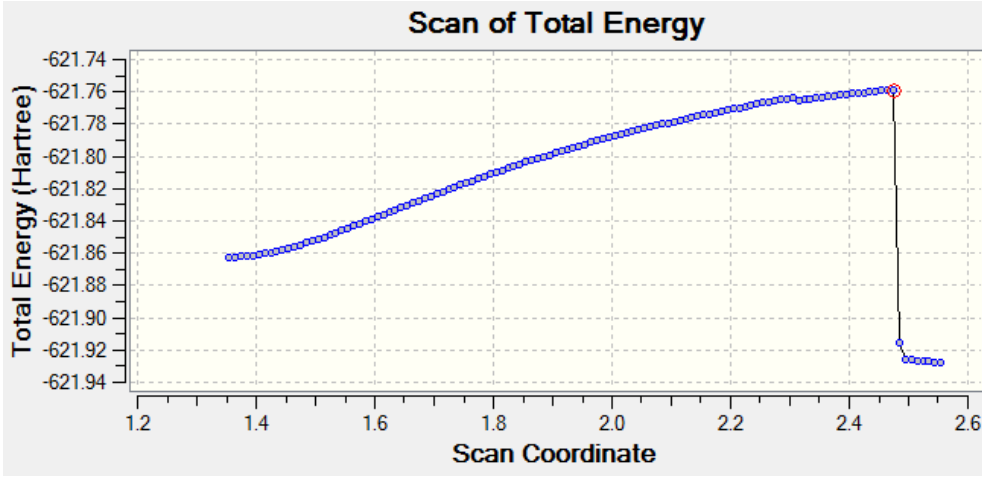
4.2. 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazin (DIAT) dekompozisyon çalışması

3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazin bir diğer temiz yada yeşil patlayıcı örneğidir (Şekil 4.4). Oluşma ısısı, detonasyon hızı ve detonasyon basıncı sırasıyla, 1125.05 kJ/mol, 8280 m/s ve 29.35 GPa olarak bulunmuştur ki bu DIAT'ı bir öncül patlayıcı sınıfına sokmaktadır. Nitro içeren patlayıcı bileşiklere nazaran azit grubu içeren patlayıcılarla ilgili çalışmalar oldukça azdır. Sebebi ise darbeye ve hatta sürtünmeye karşı aşırı duyarlı ve dolayısı ile tehlikeli oluşlarından dolayıdır. Bu nedenle azit türevi patlayıcılar ile ilgili teorik, bilgisayarlı hesaplamalar önem kazanmaktadır.



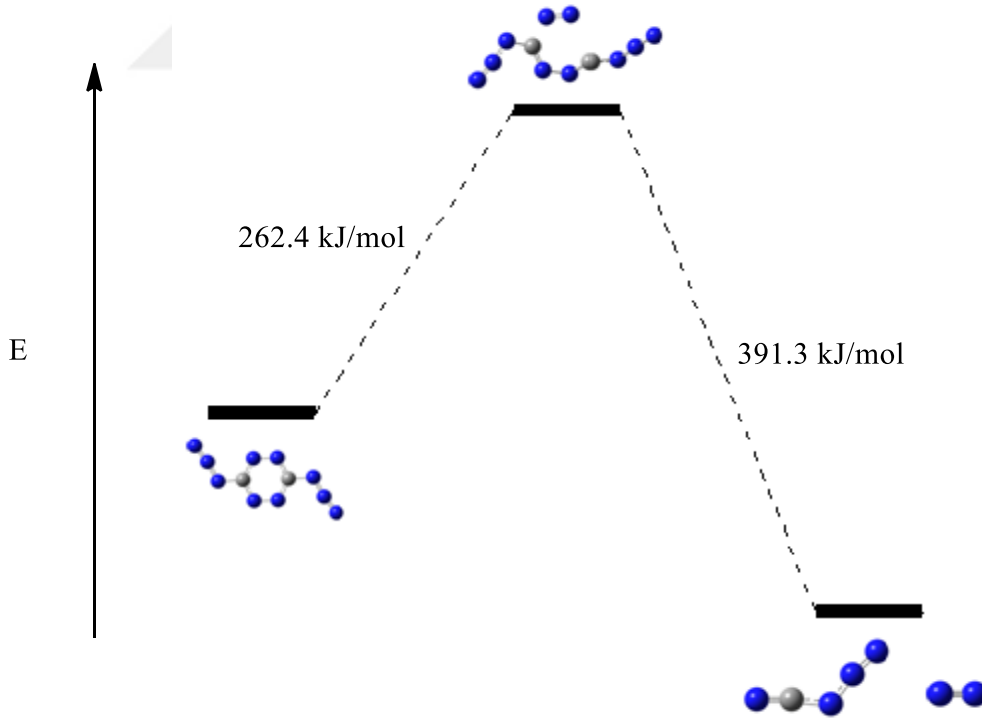
Şekil 4.4. Geometri optimize edilmiş DIAT yapısı.

DIAT molekülünün de aynı metodla geometri optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Geometri optimizasyonu yapıldıktan sonra dekompozisyon çalışmalarına geçilmiştir. DHT yapısında elde edilen tecrübeye göre, DIAT dekompozisyonu da aynı tarama aralığı ve sayısı kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle merkezi altılı halkanın dekompozisyona uğrayacağı ve bir azot gazı eksileceği düşünülerek N₂ gaz çıkışı için tarama işlemi yapılmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Merkezi halkadan N_2 gazı çıkarılması tarama işlemi.

DHT de olduğu gibi DIAT yapısının da merkez altılı halkadan dekompoze olmaya başlayacağı düşünülmüştür. Hesaplama sonucu aşağıdaki enerji profili elde edilmiştir (Şekil 4.6).

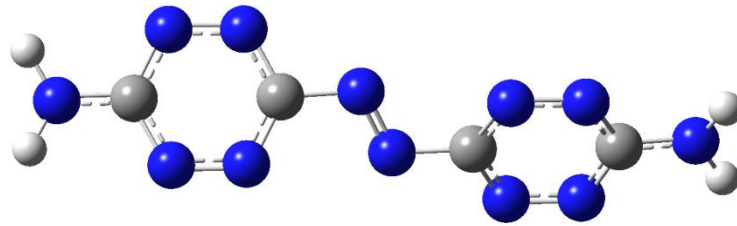


Şekil 4.6. DIAT dekompozisyon enerji profili.

DIAT dekompozisyon profilinde de görüldüğü DHT'de olduğu gibi, merkez altılı halkadan bir N₂ molekülü ayrıldığında molekül tek basamakta bozunur ve ürünler elde edilir. Ürünler N₂ gaz ve kütlece düşük miktarda karbon içeren siyanojenazit'dir. Tepkimenin gaz fazı aktivasyon enerjisi (E_a) 262.4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. DIAT molekülü oda sıcaklığında termal olarak kararlıdır ve aktivasyon enerjisi kadar enerji verebilecek bir ön (primer) patlayıcı ile patlatılabilir. Tepkime genel olarak ekzotermiktir. Aynı işlem tetrahidrofuran (THF) çözücü ortamında tekrarlanmış ve E_a 264.2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. DIAT molekülünün de THF içinde muhafazası mümkündür. Tepkime geçiş hali titreşimsel frekans hesabı tek bir hayali frekans içermektedir ve değeri -185.71 olarak bulunmuştur.

4.3. 3,3-Azobis-(6-amino-1,2,4,5-tetrazin) (DAAT) dekompozisyon çalışması

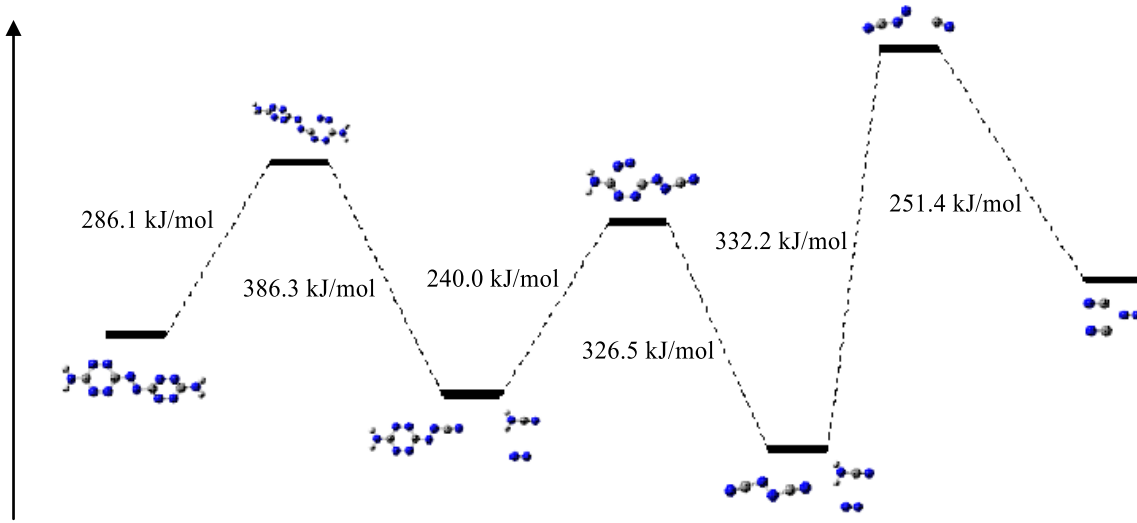
3,3-Azobis-(6-amino-1,2,4,5-tetrazin) (DAAT) da yaygın kullanım alanı olan temiz enerjetik materyallerden biridir. Yüksek oluşma ısısı, 1032 kJ/mol, detonasyon hızı 8.25 km/s, detonasyon basıncı 31.14 GPa DAAT'ı tercih edilen bir patlayıcı malzeme yapmaktadır. Dolayısıyla, detonasyon mekanizmasının ve ürünlerinin tayini son derece önemlidir. Şekil 4.7'de MP2/6-31G(d,p) seviyesinde gerçekleştirilen geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen yapı verilmiştir.



Şekil 4.7 Geometri optimize edilmiş DAAT yapısı.

DAAT yapısının da dekompozisyonuna halkaların birinden N₂ gazı çıkacağı düşünülmüş başlanmıştır. Her bir adımda N₂ ayrılması tek basamakta gerçekleşmiş ve ara ürünler de optimize edilmiştir. Birinci halkada dekompozisyona başlandıktan sonra,

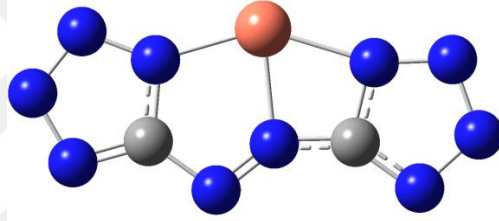
geçiş hali ve ara ürünler tespit edilmiş sonra ikinci halkanın üzerinden dekompozisyona devam edilmiştir. Son basamakta ise başlangıçta iki halkayı birbirine bağlayan N-N köprüsünden N_2 gazı çıkarılarak son ürünler elde edilmiştir. Her bir geçiş hal optimizasyonunda titreşimsel frekanslar incelenmiş ve tek bir hayali frekans tespit edilmiştir. Dekompozisyon basamakları incelendiğinde her bir adımda aktivasyon enerjilerinin 240 kJ/mol'den yüksek olduğu görülmektedir. Bu da yapıların oda sıcaklığında kararlı ve dekompozisyona uğramayacağını ifade etmektedir. Literatürde hassas olmayan patlayıcılar sınıfında yer alan bu serideki her enerjetik malzeme gibi DAAT'ın da patlatılabilmesi için bir primer patlayıcıya ihtiyaç olduğu bulunmuştur. Bu patlayıcılarda aranan bir özelliktir. Bu özellikler malzemeye, depolama ve taşıma kolaylığı sunmaktadır. Tüm hesaplamalar sonucunda ortaya çıkan enerji profili Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. DAAT dekompozisyon enerji profili.

4.4. Bakır(II) azotetrazolat (CuAT) dekompozisyon çalışması

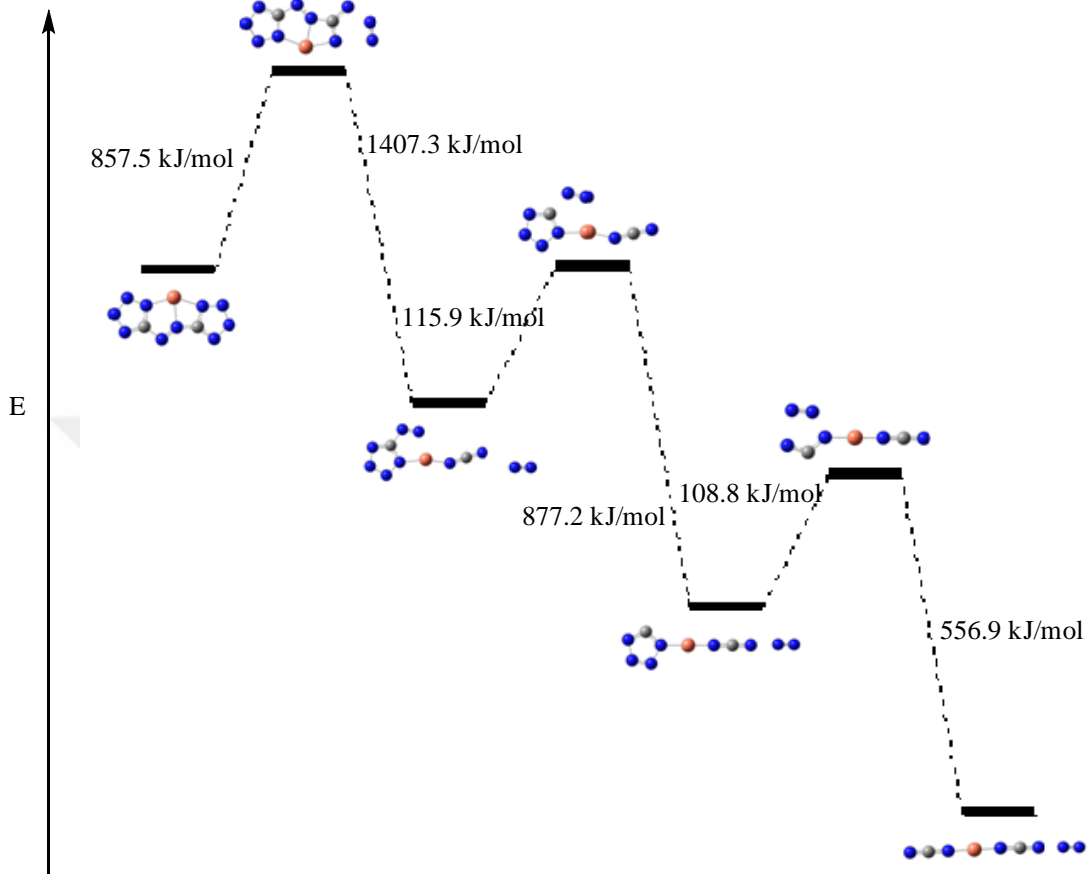
Bakır(II) azotetrazolat (CuAT) yapısında metal içeren bir piroteknik malzemedir (Şekil 4.9) 100 °C'ye kadar termal kararlılığa sahiptir. Enerjetik materyallerin yapısına metal koordine etmek patlama esnasında renk elde edilmesi için uygulanan bir yöntemdir. Ancak ağır metallerin büyük bir bölümü toksik olduğundan kullanımı uygun görülmemektedir. Bakır ise toksik olmayan bir metal olduğu için yeşil pirotekniklerde kullanılması uygundur. CuAT havai fişek uygulamalarında kullanılan bir pirotekniktir. Bakır(II) azotetrazolat (CuAT) yeşil renk elde etmek için kullanılmıştır.



Şekil 4.9. Geometri optimize edilmiş CuAT yapısı.

CuAT yapısının da dekompozisyonuna yine halkaların birinden N₂ gazı çıkararak başlanmıştır. Geçiş hali ve ara ürünler tespit edildikten sonra halkaya bağlı N₂ grubunun çıkarılmasıyla dekompozisyona devam edilmiştir. Sonraki basamakta ise diğer halkadan N₂ gazı çıkarılarak işlem yapılmıştır. Her bir geçiş hal optimizasyonunda titreşimsel frekanslar incelenmiş ve tek bir hayali frekans tespit edilmiştir. Dekompozisyon basamakları incelendiğinde her bir adımda aktivasyon enerjilerinin 105 kJ/mol'den yüksek olduğu görülmektedir. Bu yapıların da sıcaklığında kararlı ve dekompozisyona uğramayacağını ifade etmektedir. CuAT organik piroteknik malzemelere göre daha yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir. Literatürde hassas olmayan patlayıcılar sınıfında yer alan bu serideki her enerjetik malzeme gibi CuAT'ın da patlatılabilmesi için bir primer patlayıcıya ihtiyaç olduğu bulunmuştur. Bu patlayıcılarda aranan bir özelliktir. Bu özellikler malzemeye, depolama ve taşıma

kolaylığı sunmaktadır. Şekil 4.10 'da CuAT dekompozisyon hesaplamaları sonucunda oluşturulan enerji profili verilmiştir.



Şekil 4.10. CuAT dekompozisyon enerji profili.

5. SONUÇ

Barutun icadı ve organik maddelerin potasyum nitrat kullanılarak daha hızlı yandığının keşfi ile insanoğlu piroteknik malzemeleri çok çeşitli uygulama alanlarında kullanır oldular. Hava yastıkları, havai fişekler, yangın söndürücüler, yol işaretleyicileri, kibritler, nanogeçirgen köpükler ve iticiler (propellants) bunlardan bazılarıdır. Yeni piroteknik malzemelerin geliştirilmesi enerjetik materyaller alanında hızla gelişen bir bilimsel alan olarak yerini almaktadır.

Yeni pirotekniklerin üretimi alanındaki gelişmeler azotça zengin bileşiklerin kullanılmasına odaklanmıştır. Bu tür bileşikler, geleneksel piroteknik malzemelerin aksine, enejilerini karbon iskeletlerinin oksidasyonundan değil de çok yüksek oluşum ısılarından sağlarlar. Azotça zengin bileşikler patlama sonrası oluşan ürünlerin düşük karbon içeriği ve gaz ürün olarak sadece N_2 çıkması dolayısıyla, temiz, yeşil veya doğa dostu piroteknik malzemeler olarak nitelendirilirler.

Tetrazol ve Tetrazin türevleri gibi azotça zengin enerjetik materyallerin geleneksel piroteknik malzemelerin yerini alması bu alanda devrim niteliği taşıyabilecek ölçüde önemlidir.

Azotça zengin materyallerin piroteknik malzemeler olarak uygulanması ile ağır metaller ve perkloratlar kullanılmadan, çevre dostu yanma ürünleri, daha net ve keskin renk ve dumansız yanma elde edilebilir. Yeşil renk eldesi için ağır metaller yerine Cu kullanımı konusunda araştırmalar devam etmektedir.

Bu projede azotça zengin ve çevre dostu (yeşil) piroteknikler olan DAAT (3,3-azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazin), DHT (3,6-di(hidrazino)-1,2,4,5-tetrazin), DIAT (3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazin), CuAT (Bakır(II) azotetrazolat) ve tuzlarının dekompozisyon mekanizmalarının teorik olarak incelenmiş önemli bulgulara rastlanmıştır. Literatürde sentezi verilmiş DAAT, DHT, DIAT ve CuAT bileşiklerinin dekompozisyon mekanizmalarının aydınlatılmıştır.

Patlayıcılar çok ilginç moleküllerdir ve patlama anı ise çok komplekstir. Patlama anı hem mikrosaniyeler ile ölçülebildiğinden hem de tehlikeli olduğundan, takibi, ara ürün tespiti ve hatta ürünlerin belirlenmesi neredeyse imkansızdır. Bu yüzden dekompozisyon mekanizmaları halen net değildir. Bu durumda enerjetik materyallerin

dekompozisyon mekanizmalarının teorik olarak incelenmesi son derece önemli bir konudur. Bu çalışma kapsamında bir seri yeşil, doğa dostu enerjetik materyalin dekompozisyon mekanizması incelenmiştir. Ara ürünler, geçiş halleri tespit edilip dekompozisyonun enerji profili çıkarılmıştır.

Organik piroteknik malzemelerin aktivasyon enerjileri metal içeren patlayıcılara göre daha düşük aktivasyon enerjisine sahiptir.



KAYNAKLAR

- Agrawal, J. P., 1998. *Recent Trends In High-Energy Materials, Progress in Energy and Combustion Science*, **24**: 1-30.
- Agrawal, J. P., 2010. *Salient Features of Explosives, High Energy Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH, India, 1-30.
- Akar, İ., 2011. Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8 Hidroksikinolin ve Zn Ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans tezi, basılmamış). Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Akhavan, J., 2004. *The Chemistry of Explosives, 2nd Ed.* The Royal Society of Chemistry, Cornwall, ISBN: 0-85404-640-2, 23.
- Atalar, T., January 2009. *In Partial Fulfillment of The Requirements For The Degree of Doctor of Philosophy in Chemistry*
- Baboul, A. G., Curtiss, L. A., Redfern, P. C., Raghavachari, K., 1999. Gaussian-3 theory using reduced Møller-Plesset order. *The Journal of Chemical Physics*, **110**: 7650-7657.
- Bement, L.J., 1970. *Applications of Temperature Resistant Explosives to NASA Missions*.
- Cramer, C. J., 2004. *Essentials of Computational Chemistry*. John-Wiley, USA. 607
- Erkoç, Ö. Y., 1990, *Kaya Patlatma Tekniği*, İstanbul.
- Gaponik, P. N., Voitekhovich, S. V., Ivashkevich, O. A., 2006. Metal derivatives of tetrazoles. *Russian Chemical Reviews*, **75**: 569-603.
- Gaurav, D., malik, A. K., Rai, P. K., 2007. High-performance liquid chromatographic. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. **37**: 227-268.
- German, M. E., Knapp, M. J., 2009. Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on. *Chemical Society Reviews*, **38**: 2543–2555
- Ghule, V.D., 2013. Computational screening of nitrogen-rich energetic salts based on substituted triazine. *The Journal of Physical Chemistry, C* **117**: 16840–16849.
- Ghule, V.D., Sarangapani, R., Jadhav, P.M., Tewari, S.P., 2012. Quantum-chemical investigation of substituted s-tetrazine derivatives as energetic materials. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **33**: 564-570.
- Grafenstein, J., Kraka, E., Filatov, M., Cremer, D., 2002. Can unrestricted density-functional theory describe open shell singlet biradicals. *International Journal of Molecular Sciences*, **3**: 360–394.
- Guo, Y., Tao, G. H., Zeng, Z., Gao, H. X., Parrish, D. A., Shreeve, J. M., 2010. Energetic salts based on monoanions of N,N-bis[1H-Tetrazol-5-yl]amine and 5,5'-Bis(tetrazole). *Chemistry - A European Journal*. **16**: 3753-3762.
- Gümüş, S., 2009. *Investigation of Novel Topological Indices and Their Applications in Organic Chemistry* (Doktora tezi, basılmamış). ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Halim, M.A., Almatarneh, M.H., Poirier, R.A., 2014. Mechanistic study of the deamidation reaction of glutamine: A computational approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, **118**: 2316-2330.
- Hammerl, A., Klapotke, T. M., Mayer, P., Weigand, J. J., 2005. Synthesis, structure, molecular orbital calculations and decomposition mechanism for tetrazolyazide

- CHN7, its phenyl derivative PhCN7 and tetrazolypentazole CHN9. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **30**: 17-26
- Shipp, K. G., 1964. Reactions of α -substituted polynitrotoluenes. I. Synthesis of 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene. *Journal of Organic Chemistry*, **29**: 2620–2623.
- Hudzik, J.M., Bozzelli, J.W., Simmie, J.M., 2014. Thermochemistry of C7H16 to C10H22 alkane isomers: Primary, secondary, and tertiary C–H bond dissociation energies and effects of branching. *The Journal of Physical Chemistry A*, **118**: 9364–9379.
- Huynh, M. H. V., Coburn, M. D., Meyer, T. J., Wetzler, M., 2006. Green primary explosives: 5-nitrotetrazolato-N²-ferrate hierarchies. *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.* **103**: 10322-10327.
- Huynh, M. H. V., Hiskey, M. A., Meyer, T. J., Wetzler, M., 2006. Green primaries: environmentally friendly energetic complexes. *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.* **103**: 5409-5412.
- Ivashkevich, O. A., Krasitsky, V. A., Lesnikovich, A. I., Astashinsky, V. M., Kostyukevich, E. A., Khusid, B. M., Mansurov, V. A., 1997. Liquid-flame combustion II: some physical and chemical characteristics of the burning process. *Combustion and Flame*, **110**: 113-126.
- İrak, T. Ş. Z., 2015. *Click Tepkimesi Mekanizmasının Teorik Olarak İncelenmesi* (doktora tezi, basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Janoscheck, R., Rossi, M. J., 2002. Thermochemical properties of free radicals from G3MP2B3 calculations. *International Journal of Chemical Kinetics*, **34**: 550-560.
- Joo, Y.-H., Shreeve, J. M., 2009. Energetic Mono, Di-, and Trisubstituted nitroiminotetrazoles. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**: 564-567.
- Karabulut, S., 2011. *Bazı Düz Zincirli İmitlerin Sentezi, İmitlerin ve 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Tautomer Oranlarının Deneysel ve Hesapsal Olarak İncelenmesi* (doktora tezi, basılmamış). B.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Karaghiosoff, K., Klapotke, T. M., Sabate, C. M., 2009. Energetic silver salts with 5-aminotetrazole ligands. *Chemistry - A European Journal*. **15**: 1164-1176.
- Kiselev, V.G., Cheblakov, P.B., Gritsan, N.P., 2011. Tautomerism and thermal decomposition of tetrazole: High-Level ab initio study. *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**: 1743–1753.
- Klapotke, T. M., 2007. New nitrogen-rich high explosives. *High Energy Density Materials*, **125**: 85-125.
- Klapotke, T. M., Mayer, P., Sabate, C. M., Welch, J. M., Wiegand, N., 2008. Simple, nitrogen-rich, energetic salts of 5-nitrotetrazole. *Inorganic Chemistry*, **47**: 6014-6027.
- Klapotke, T. M., Sabate, C. M., 2008. 1,2,4-triazolium and tetrazolium picrate salts: “On the way” from nitroaromatic toazole-based energetic materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2008**: 5350-5366.
- Klapotke, T. M., Sabate, C. M., 2008. “Bistetrazoles: Nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds. *Chemistry of Materials*, **20**: 3629-3637.
- Klapotke, T. M., Sabate, C. M., Stierstorfer, J., 2009. Neutral 5-nitrotetrazoles: easy initiation with low pollution. *New Journal of Chemistry*, **33**: 136-147.

- Klapotke, T. M., Stein, M., Stierstorfer, J., 2008. Salts of 1H-Tetrazole - Synthesis, characterization and properties. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **634**: 1711-1723.
- Klapotke, T. M., Stierstorfer, J., 2009. The CN⁷⁻Anion. *Journal of the American Chemical Society*, **131**: 1122-1134.
- Lesnikovich, A. I., Printsev, G. V., Ivashkevich, O. A., Lyutsko, V. A., Kovalenko, K. K., 1987. Tetrazole combustion. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, **24**: 549-551.
- Lesnikovich, A. I., Sviridov, V. V., Printsev, G. V., Ivashkevich, O. A., Gaponik, P. N., 1986. A new type of self-organization in combustion. *Nature*, **323**: 706-707.
- Li, X., Zhang, R.-Z., Zhang, X.-Z., 2013. Theoretical studies of 1,2,4,5-tetrazine-based energetic nitrogen-rich compounds. *Structural Chemistry*, **24**: 393-400.
- Liu, Z., Wu, Q., Zhu, W., Xiao, H., 2013. Theoretical study of energetic trinitromethyl-substituted tetrazole and tetrazine derivatives. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **26**: 939-947.
- Luo, Y. F., Zhou, Q., Wang, B. Z., Li, H., Zhou, C., Li, J. Z., Fan, X. Z., 2014. Synthesis and properties of energetic oxidizer N-oxides 3, 3'-azo-bis(6-amino-1, 2, 4, 5-tetrazine) *Chinese Journal of Energetic Materials*, **22**: 7-11.
- Mahadevan, E. G., 2013. Ammonium nitrate explosives for civil applications, wiley-methods for the analysis of explosives. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **37**: 227-268.
- Moore, D. S., Robinson, S. D., 1988. Catenated nitrogen ligands. *Advances in Inorganic Chemistry*, **32**: 171-239.
- Pagoria, P. F., Lee, G. S., Mitchell, A. R., Schmidt, R. D., 2002. A review of energetic materials synthesis. *Thermochimica Acta*, **384**: 187-204.
- Petrie, M.A., Sheehy, J.A., Boatz, J.A., Rasul, G., Surya Prakash, G.K., Olah, G.A., Christie, K.O., 1997. Novel high-energy density materials. synthesis and characterization of triazidocarbenium dinitramide, -perchlorate, and -tetrafluoroborate, *Journal of the American Chemical Society*, **119**: 8802-8808.
- Proceedings of the Symposium *On Thermally Stable Explosives*, Whiteoak, MD
- Stiehr, J. F., Dean, J.L., 2011. *Isee Blasters Handbook*, USA, 18 th Edition.
- Sheldon, R.A., 2000. Atom utilisation, e factors and the catalytic solution. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, **3**: 541-551.
- Shipp, K.G., 1964. Reaction of substituted polynitrotoluenes: synthesis of 2,2',4,4',6,6'-Hexanitrostilbene. *The Journal of Organic Chemistry*, **29 (9)**: 2620-2623
- Simons, J., 2003. *An Introduction to Theoretical Chemistry*. Cambridge University Press, USA. 467.
- Singh, R. P., Gao, H., Meshri, D. T., Shreeve, J. M., 2007. Nitrogen-rich heterocycles. *High energy density materials*, **125**: 35-83.
- Singh, R. P., Verma, R. D., Meshri, D. T., Shreeve, J. M., 2006. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*. **45**: 3584-3601.
- Steinhauser, G., Klapotke, T. M., 2008. Green" pyrotechnics: a chemists' challenge. *Angewandte Chemie International Edition*. **47**: 3330-3347.
- Talawar, M.B., Sivabalan, R., Mukundan, T., Muthurajan, H., Sikder, A.K., Gandhe, B.R., Subhananda Rao, A., 2009. Environmentally compatible next generation

- green energetic materials (GEMs). *Journal of Hazardous Materials*, **161**: 589–607.
- Mahadevan, E.G., 2013. *Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications*. VCH Verlag, Weinheim.
- Wang, J., Gu, J., Tian, A., 2002. The mechanisms of the thermal decomposition of 5-nitro-1-hydrogen-tetrazole: ab initio MD and quantum chemistry studies. *Chemical Physics Letters*, **351**: 459–468.
- Wang, T., Zheng, C., Yang, J., Zhang, X., Gong, X., Xia, M., 2014. Theoretical studies on a new high energy density compound 6-amino-7-nitropyrazino[2,3-e][1,2,3,4]tetrazine 1,3,5-trioxide (ANPTTO). *Journal of Molecular Modeling*, **20**: 2261-2271.
- Wei, T., Zhu, W., Zhang, J., Xiao, H., 2010. DFT study on energetic tetrazolo-[1,5-b]-1,2,4,5-tetrazine and 1,2,4-triazolo-[4,3-b]-1,2,4,5-tetrazine derivatives. *Journal of Hazardous Materials*, **179**: 581–590.
- Yinon, J. 1999. *Forensic And Environmental Detection of Explosives*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, New York, ISBN: 0471983713
- Zhang, X. M., 2005. Hydro(solvo)thermal in situ ligand syntheses. *Coordination Chemistry Reviews*, **249**: 1201-1219.

ÖZGEÇMİŞ

Temmuz 1991 yılında Muş'ta doğdu. Lise öğrenimini Muş Cumhuriyet Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2010 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne başladı. 2014 yılında aynı bölümden mezun oldu. 2014 yılı Eylül ayında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü'nde Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen aynı üniversitede ve aynı bilim dalında yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir. Aynı zamanda UNİTGAZ Sınai ve Tıbbi Gazlar Ltd. Şti.'nde Kimya Mühendisi olarak çalışmaktadır.

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 26/12/2017

Tez Başlığı / Konusu:

**ÇEVRE DOSTU ENERJETİK METARYALLERİN DEKOMPOZİSYON
MEKANİZMALARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**


Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 65 sayfalık kısmına ilişkin, 26 /12 /2017 tarihinde tez danışmanım tarafından TURNITIN intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4 (dört) tür.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


26/12/2017
Rıdvan UYGUR

Adı Soyadı: Rıdvan UYGUR

Öğrenci No: 9911210172

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Organik Kimya

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR

Doç.Dr. Selçuk GÜMÜŞ

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI

UYGUNDUR

(Unvan, Ad Soyad, İmza)