

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DENGESİZLEŞTİRÇİ BİR GRUP VE AZİDO GRUPLARINI BİR ARADA
İÇEREN Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ İLE
İNCELENMESİ**

Melike KUNDURACI

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2010

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DENGESİZLEŞTİRİCİ BİR GRUP VE AZİDO GRUPLARINI BİR ARADA İÇEREN Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

Melike KUNDURACI

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Bu çalışmada yapısında hem azido hem organik bir nitrolanmış ligand içeren Cu(II) kompleksleri hazırlanmış ve nitro grubunun patlamaya olan etkisini araştırmak amacıyla bu kompleksler termal analiz yöntemleri olan termogravimetri (TG) ve diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemleriyle incelenmişlerdir. Azido grubu içeren Cu(II) komplekslerinin termal bozunmalarının patlayıcı maddelere benzer olmasından dolayı bu komplekslere - nitro grubu taşıyan ligandlar eklenmiş ve termal tepkimenin değişimi gözlenmiştir. Bu amaçla ONNO tipinde simetrik Schiff Bazı olan bis-N,N'(salisiliden)-1,3-diaminopropan ve bis- 2,6(pirazol-1-il)piridin'in nitrolanmış halleri ligand olarak kullanılmış ve literatürdekilere benzer şekilde kompleksler hazırlanmıştır. Hazırlanan kompleksler sırasıyla bis-N,N'(3-nitrosalisiliden)-1,3-diaminopropan, bis-N,N'(5-nitrosalisiliden)-1,3-diaminopropan, bis-N,N'(3,5-dinitrosalisiliden)-1,3-diaminopropan, bis- 2,6(pirazol-1-il)-3-nitro piridin ve bis- 2,6(5-nitroindazol-1-il)piridin'dir. Termal analiz sonuçlarında ONNO tipindeki Schiff Bazları ile hazırlanan ve dört çekirdekli oldukları tahmin edilen komplekslerde nitro grubunun termal parçalanma tepkimesinin tepkime ısını azalttığı, pirazolil tipi ligandlarda ise artırdığı belirlenmiştir. Schiff Bazı komplekslerinde gözlenen bu ters sonuç azido grubunun elektron verici buna karşın nitro grubunun elektron çekici olması nedeniyle kompleksin elektron dağılımının homojenleşmesi sonucu kompleksin kararlılığının artması olarak yorumlanmıştır.

Ağustos 2010, 106 sayfa

Anahtar Kelimeler: Termogravimetri, enerjik madde, Cu(II) – azido kompleksleri, azotça zengin kompleks, Cu(II)-pirazolil kompleksleri, patlayıcı madde

ABSTRACT

M.SC. Thesis

THE INVESTIGATION OF THE Cu(II) COMPLEXES INCLUDING BOTH AZIDO AND NITRO GROUPS USING THERMAL ANALYSIS METHODS

Melike KUNDURACI

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

In this study, Cu(II) complexes having both an azido ligand and a nitrated organic ligand were prepared and these complexes were analyzed with thermogravimetry and differential scanning calorimetry methods to investigate the effects of nitro group to the explosions. Since the thermal degradation of the Cu(II) complexes with azido groups resemble explosive materials, nitro group containing ligands were added to these complexes and the changes in the thermal reactions were examined. For this purpose, the ONNO type symmetrical Schiff bases, bis-N,N'(salicylidene)-1,3-diaminopropane and bis-2,6(pyrazol-1-yl)pyridine were nitrated to use as ligands and the complexes were prepared according to the literature references. The prepared complexes are bis-N,N'(3-nitrosalicylidene)-1,3-diaminopropane, bis-N,N'(5-nitrosalicylidene)-1,3-diaminopropane, bis-N,N'(3,5-dinitrosalicylidene)-1,3-diaminopropane, bis-2,6(pyrazol-1-yl)-3-nitropyridine and bis-2,6(5-nitroindazole-1-yl)pyridine, respectively. Thermal analysis results shown that the nitro groups reduce the heat of reaction in the complexes that are prepared from ONNO type Schiff bases and are estimated to have four nuclei, and they increase the heat of reaction in the complexes with pyrazolyl type ligands. This inverse consequence observed in the Schiff base complexes was interpreted as the change in the stability of the complex as a result of the homogenization of the electron distribution caused by the electron donating behavior of azido group and the electron withdrawing behavior of the nitro group.

August 2010, 106 pages

Key Words: thermogravimetry, energetic compound, Cu(II) – azido complexes, nitrogen rich complex, Cu(II)-pyrazolyl complexes, explosive material

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, bana bilgileri ve hayat görüşleriyle her zaman yol gösteren, benden her zaman gülümsememi isteyen, sabırlı ve sevgi dolu danışman hocam Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamda bana yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Ümit ERGUN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Sevi ÖZ'e, deney çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olup beni yalnız bırakmayan sevgili arkadaşım Nilüfer KAYA'ya, tezimi yazarken teknik konuda benden yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Emre AYTÜRE'ye ve sayın hocalarıma teşekkürler.

Benden ilgisini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda beni cesaretlendiren, yapılamayacak şeyin olmadığını, her umutsuzluğa düştüğümde bana söyleyen canım, her şeyim annem Şerife KUNDURACI'ya ve sevgili babam M. Hayrettin KUNDURACI'ya; bir tanecik yol göstericim her şeyim ağabeyim M. Deniz KUNDURACI'ya ve kardeşim diyebildiğim tek kişi olan yengem Ayşin KUNDURACI'ya çok teşekkürler.

Melike KUNDURACI

Ankara, Ağustos 2010

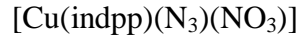
SİMGELER DİZİNİ

ANFO	Amonium Nitrate Fuel Oil
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Anlaiz
FGAN	Fretilizer Grade Amonium Nitrate
HMX	Siklotetrametilentetranitramin
TG	Termogravimetri
TNT,	Trinitrotoluen
TNG	Trinitrogliserin
ΔH	Entalpi değişimi
5-nitroLH ₂	Bis-N,N'(5-nitrosalisiliden)-1,3-propandiamin
3-nitroLH ₂	Bis-N,N'(5-nitrosalisiliden)-1,3-propandiamin
3,5-dinitroLH ₂	Bis-N,N'(5-nitrosalisiliden)-1,3-propandiamin
[Cu-5-nitro-L.Cu(N ₃) ₂] ₂	Cu(II)-Bis-N,N'(5-nitrosalisiliden)-1,3-propandiamin dört ekirdekli azido kompleksi
[Cu-3-nitro-L.Cu(N ₃) ₂] ₂	Cu(II)-Bis-N,N'(3-nitrosalisiliden)-1,3-propandiamin drt ekirdekli azido kompleksi
[Cu-3,5-dinitro-L.Cu(N ₃) ₂] ₂	Cu(II)-Bis-N,N'(3,5-dinitrosalisiliden)-1,3-propandiamin drt ekirdekli azido kompleksi
[Cu-5-nitro-L]	Cu(II)-Bis-N,N'(5-nitrosalisiliden)-1,3-propandiamin tek ekirdekli kompleksi

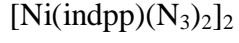
[Cu-3-nitro-L]	Cu(II)-Bis-N,N'(3-nitrosalisiliden)-1,3-propandiamin tek çekirdekli kompleksi
[Cu-3,5-dinitro-L]	Cu(II)-Bis-N,N'(3,5-dinitrosalisiliden)-1,3-propandiamin tek çekirdekli kompleksi
3-nitro-pp	Bis-2,6(pirazol-1-il)-3-nitro piridin
5-nitro-indpp	Bis-2,6(5-nitro indazol-1-il) piridin
indpp	Bis-2,6(indazol-1-il) piridin
[Cu(3-nitro-pp)(N ₃) ₂]	Cu(II)-Bis-2,6(pirazol-1-il)-3-nitro piridin diazido tek çekirdekli kompleksi
[Cu(3-nitro-pp)(N ₃)(Cl)]	Cu(II)-Bis-2,6(pirazol-1-il)-3-nitro piridin azido kloro tek çekirdekli kompleksi
[Cu(3-nitro-pp)(N ₃)(NO ₃)]	Cu(II)-Bis-2,6(pirazol-1-il)-3-nitro piridin azido nitro tek çekirdekli kompleksi
[Ni(3-nitro-pp)(N ₃) ₂] ₂	Ni(II)-Bis-2,6(pirazol-1-il)-3-nitro piridin diazido iki çekirdekli kompleksi
[Cu-5-nitro-indpp(N ₃) ₂]	Cu(II)- Bis-2,6(5-nitro indazol-1-il) piridin diazido tek çekirdekli kompleksi
[Cu-5-nitro-indpp(N ₃)(Cl)]	Cu(II)- Bis-2,6(5-nitro indazol-1-il) piridin azido kloro tek çekirdekli kompleksi
[Cu-5-nitro-indpp(N ₃)(NO ₃)]	Cu(II)- Bis-2,6(5-nitro indazol-1-il) piridin azido nitro tek çekirdekli kompleksi
[Ni-5-nitro-indpp(N ₃) ₂] ₂	Ni(II)- Bis-2,6(5-nitro indazol-1-il) piridin diazido iki çekirdekli kompleksi
[Cu(indpp)(N ₃) ₂]	Cu(II)- Bis-2,6(indazol-1-il) piridin diazido tek çekirdekli kompleksi



Cu(II)- Bis-2,6(indazol-1-il) piridin azido kloro tek çekirdekli kompleksi



Cu(II)- Bis-2,6(indazol-1-il) piridin azido nitro tek çekirdekli kompleksi



Ni(II)- Bis-2,6(indazol-1-il) piridin diazido iki çekirdekli kompleksi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Fransa'nın Brest Limanı'nda 28 Temmuz 1947'de meydana gelen amonyum nitrat patlamasından bir görüntü.....	9
Şekil 2.2 Patlayıcıların sınıflandırılması	15
Şekil 2.3 Termogravimetri; fonksiyonları ve bileşenleri	23
Şekil 2.4 Diferensiyel termal analiz aygıtı	24
Şekil 2.5 Isı akışlı DSC hücresinin şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.1 [Cu-3-nitro-L.Cu(N ₃) ₂] ₂ Kompleksinin açık yapısı.....	33
Şekil 3.2 [Cu-3-nitro-L] Kompleksinin açık yapısı	34
Şekil 3.3 [Cu-5-nitro-L.Cu(N ₃) ₂] ₂ Kompleksinin açık yapısı	34
Şekil 3.4 [Cu-5-nitro-L] Kompleksinin açık yapısı	35
Şekil 3.5 [Cu-3,5-dinitro-L.Cu(N ₃) ₂] ₂ Kompleksinin açık yapısı.....	35
Şekil 3.6 [Cu-3,5-dinitro-L] Kompleksinin açık yapısı	36
Şekil 3.7 [Cu(3-nitro-pp)(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı	36
Şekil 3.8 [Cu(3-nitro-pp)(N ₃)(Cl)] Kompleksinin açık yapısı	37
Şekil 3.9 [Cu(3-nitro-pp)(N ₃)(NO ₃)] Kompleksinin açık yapısı	37
Şekil 3.10 [Ni(3-nitro-pp)(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı.....	38
Şekil 3.11 [Cu-5-nitro-indpp(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı	38
Şekil 3.12 [Cu-5-nitro-indpp(N ₃)(Cl)] Kompleksinin açık yapısı	39
Şekil 3.13 [Cu-5-nitro-indpp(N ₃)(NO ₃)] Kompleksinin açık yapısı	39
Şekil 3.14 [Ni-5-nitro-indpp(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı.....	40
Şekil 3.15 [Cu(indpp)(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı	40
Şekil 3.16 [Cu(indpp)(N ₃)(Cl)] Kompleksinin açık yapısı	41
Şekil 3.17 [Cu(indpp)(N ₃)(NO ₃)] Kompleksinin açık yapısı	41
Şekil 3.18 [Ni(indpp)(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı.....	42
Şekil 4.1 [Cu(3-nitropp)(N ₃) ₂], 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram	55
Şekil 4.2 [Cu(3-nitropp)(N ₃) ₂], 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	56
Şekil 4.3 [Cu(3-nitropp)(N ₃) ₂], 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	56
Şekil 4.4 [Cu(3-nitropp)(N ₃) ₂], 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	57
Şekil 4.5 [Cu(3-nitropp)(N ₃)(Cl)], 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	57
Şekil 4.6 [Cu(3-nitropp)(N ₃)(Cl)], 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	58

Şekil 4.7 [Cu(3-nitropp)(N ₃)(NO ₃)], 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram	58
Şekil 4.8 [Cu(3-nitropp)(N ₃)(NO ₃)], 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram	59
Şekil 4.9 [Ni(3-nitropp)(N ₃) ₂], 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram	59
Şekil 4.10 [Ni(3-nitropp)(N ₃) ₂], 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram	60
Şekil 4.11 [Ni(3-nitropp)(N ₃) ₂], 20°C/dk ısıtma hızındaki termogram	60
Şekil 4.12 [Cu(5-indpp)(N ₃) ₂], 5°C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	61
Şekil 4.13 [Cu(5-indpp)(N ₃) ₂], 10°C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	61
Şekil 4.14 [Cu(5-indpp)(N ₃) ₂], 20°C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	62
Şekil 4.15 [Cu(5-indpp)(N ₃) ₂], 30°C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	62
Şekil 4.16 [Cu(indpp)(N ₃) ₂], 5°C/dk ısıtma hızındaki termogram	63
Şekil 4.17 [Cu(indpp)(N ₃) ₂], 10°C/dk ısıtma hızındaki termogram	63
Şekil 4.18 [Cu(indpp)(N ₃) ₂], 20°C/dk ısıtma hızındaki termogram	64
Şekil 4.19 [Cu(indpp)(N ₃) ₂], 30°C/dk ısıtma hızındaki termogram	64
Şekil 4.20 [Cu(indpp)(N ₃)(Cl)], 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram	65
Şekil 4.21 [Cu(indpp)(N ₃)(Cl)], 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram	65
Şekil 4.22 [Cu(indpp)(N ₃)(Cl)], 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram	66
Şekil 4.23 [Cu(indpp)(N ₃)(Cl)], 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram	66
Şekil 4.24 [Cu(indpp)(N ₃)(NO ₃)], 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	67
Şekil 4.25 [Cu(indpp)(N ₃)(NO ₃)], 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	67
Şekil 4.26 [Cu(indpp)(N ₃)(NO ₃)], 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	68
Şekil 4.27 [Cu(indpp)(N ₃)(NO ₃)], 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	68
Şekil 4.28 [Ni(indpp)(N ₃) ₂], 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	69
Şekil 4.29 [Ni(indpp)(N ₃) ₂], 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	69
Şekil 4.30 [Ni(indpp)(N ₃) ₂], 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	70
Şekil 4.31 [Ni(indpp)(N ₃) ₂], 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	70
Şekil 4.32 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	71
Şekil 4.33 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	71
Şekil 4.34 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	72
Şekil 4.35 [Cu-3,5-dinitroL], Dioksan içinde, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram ...	72
Şekil 4.36 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	73

Şekil 4.37 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	73
Şekil 4.38 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	74
Şekil 4.39 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	74
Şekil 4.40 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	75
Şekil 4.41 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	75
Şekil 4.42 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	76
Şekil 4.43 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	76
Şekil 4.44 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram	77
Şekil 4.45 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram	77
Şekil 4.46 [Cu-3-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	78
Şekil 4.47 [Cu-3-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	78
Şekil 4.48 [Cu-3-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	79
Şekil 4.49 [Cu-3-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	79
Şekil 4.50 [Cu-5-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	80
Şekil 4.51 [Cu-5-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	80
Şekil 4.52 [Cu-5-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	81
Şekil 4.53 [Cu-5-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram.....	81
Şekil 5.1 [Cu-3-nitro-L.Cu(N ₃) ₂] ₂ Kompleksinin açık yapısı	82
Şekil 5.2 [Cu-3-nitro-L] Kompleksinin açık yapısı	82
Şekil 5.3 [Cu-5-nitro-L.Cu(N ₃) ₂] ₂ Kompleksinin açık yapısı.....	83
Şekil 5.4 [Cu-5-nitro-L] Kompleksinin açık yapısı	83
Şekil 5.5 [Cu-3,5-dinitro-L.Cu(N ₃) ₂] ₂ Kompleksinin açık yapısı.....	84
Şekil 5.6 [Cu-3,5-dinitro-L] Kompleksinin açık yapısı	84
Şekil 5.7 [Cu(3-nitro-pp)(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı	85
Şekil 5.8 [Cu(3-nitro-pp)(N ₃)(Cl)] Kompleksinin açık yapısı	85
Şekil 5.9 [Cu(3-nitro-pp)(N ₃)(NO ₃)] Kompleksinin açık yapısı	86
Şekil 5.10 [Ni(3-nitro-pp)(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı	86
Şekil 5.11 [Cu-5-nitro-indpp(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı	87
Şekil 5.12 [Cu-5-nitro-indpp(N ₃)(Cl)] Kompleksinin açık yapısı	87
Şekil 5.13 [Cu-5-nitro-indpp(N ₃)(NO ₃)] Kompleksinin açık yapısı	88
Şekil 5.14 [Ni-5-nitro-indpp(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı.....	88

Şekil 5.15 [Cu(indpp)(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı	89
Şekil 5.16 [Cu(indpp)(N ₃)(Cl)] Kompleksinin açık yapısı	89
Şekil 5.17 [Cu(indpp)(N ₃)(NO ₃)] Kompleksinin açık yapısı	90
Şekil 5.18 [Ni(indpp)(N ₃) ₂] Kompleksinin açık yapısı.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 II. Dünya Savaşında Kullanılan Patlayıcı Karışımları	14
Çizelge 2.2 Termogramlarda gözlenen bazı olaylar	26
Çizelge 5.1 Komplekslerin çeşitli ısıtma hızlarındaki sonuçları.....	96
Çizelge 5.2 Komplekslerin çeşitli patlama hızlarındaki kJ/mol cinsinden patlama ısıları.....	97

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tez Çalışmasının Amacı.....	1
1.2 Çalışmanın Önemi.....	2
1.3 Çalışmanın Hipotezi.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Patlayıcının Tanımı.....	4
2.2 Patlayıcıların Tarihsel Gelişimi	4
2.2.1 Kara barutun gelişimi	4
2.2.2 Nitrogliserinin gelişimi	6
2.2.3 Civa fulminat'ın gelişimi.....	7
2.2.4 Nitroselüloz'un gelişimi.....	7
2.2.5 Dinamit'in gelişimi	7
2.2.6 Amonyum nitratın gelişimi	8
2.2.7 Yasal patlayıcıların gelişimi.....	9
2.2.8 ANFO ve sudan etkilenmez tip patlayıcıların gelişimi.....	10
2.2.9 Pikrik asitin gelişimi.....	10
2.2.10 Tetril'in gelişimi	11
2.2.11 TNT'nin gelişimi.....	11
2.2.12 Nitroguadin'in gelişimi.....	12
2.2.13 PETN'nin gelişimi	12
2.2.14 RDX ve HMX'in gelişimi	12
2.3 Patlayıcıların Sınıflandırılması.....	15
2.3.1 Kimyasal özelliklerine göre patlayıcılar	16
2.3.2 Kullanım amaçlarına göre patlayıcılar	16

2.3.3 Üretim şekillerine göre patlayıcılar	18
2.3.4 Güçlerine göre patlayıcılar	18
2.4 Patlayıcıların Termokimyası	19
2.4.1 Oksijen Balansı.....	19
2.4.2 Patlama mekanizmasının yazılması.....	19
2.4.3 Termokimyasal bir hesaplama örneği.....	21
2.5 Termal Analiz Yöntemleri Hakkında Kuramsal Bilgiler	21
2.5.1 Termal analiz teknikleri.....	22
2.5.2 Termogravimetri (TG)	22
2.5.3 Diferansiyel termal analiz (DTA)	23
2.5.4 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	27
2.6 Kaynak Araştırması.....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1 Patlayıcı Olarak Kullanılan Kompleksler	33
3.1.1 Patlayıcı olarak kullanılan komplekslerin yapıları.....	33
3.1.2 Kullanılan ligandların hazırlanması.....	42
3.1.3 Komplekslerin hazırlanması.....	46
4. SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR.....	55
4.1 TG Sonuçları	55
4.1.1 [Cu-3-nitropp(N ₃) ₂], 5 °C/dk	55
4.1.2 [Cu-3-nitropp(N ₃) ₂], 10 °C/dk	56
4.1.3 [Cu-3-nitropp(N ₃) ₂], 20 °C/dk	56
4.1.4 [Cu-3-nitropp(N ₃) ₂], 30 °C/dk	57
4.1.5 [Cu-3-nitropp(N ₃)(Cl)], 5 °C/dk	57
4.1.6 [Cu-3-nitropp(N ₃)(Cl)], 10 °C/dk	58
4.1.7 [Cu-3-nitropp(N ₃)(NO ₃)], 10 °C/dk	58
4.1.8 [Cu-3-nitropp(N ₃)(NO ₃)], 20 °C/dk	59
4.1.9 [Ni-3-nitropp(N ₃) ₂], 5 °C/dk	59
4.1.10 [Cu-3-nitropp(N ₃) ₂], 10 °C/dk.....	60
4.1.11 [Cu-3-nitropp(N ₃) ₂], 20 °C/dk.....	60
4.1.12 [Cu-5-nitroindpp(N ₃) ₂], 5 °C/dk	61
4.1.13 [Cu-5-nitroindpp(N ₃) ₂], 10 °C/dk	61

4.1.14 [Cu-5-nitroindpp(N ₃) ₂], 20 °C/dk	62
4.1.15 [Cu-5-nitroindpp(N ₃) ₂], 30 °C/dk	62
4.1.16 [Cu-indpp(N ₃) ₂], 5 °C/dk	63
4.1.17 [Cu-indpp(N ₃) ₂], 10 °C/dk.....	63
4.1.18 [Cu-indpp(N ₃) ₂], 20 °C/dk.....	64
4.1.19 [Cu-indpp(N ₃) ₂], 30 °C/dk.....	64
4.1.20 [Cu-indpp(N ₃)(Cl)], 5 °C/dk	65
4.1.21 [Cu-indpp(N ₃)(Cl)], 10 °C/dk	65
4.1.22 [Cu-indpp(N ₃)(Cl)], 20 °C/dk	66
4.1.23 [Cu-indpp(N ₃)(Cl)], 30 °C/dk	66
4.1.24 [Cu-indpp(N ₃)(NO ₃)], 5 °C/dk	67
4.1.25 [Cu-indpp(N ₃)(NO ₃)], 10°C/dk	67
4.1.26 [Cu-indpp(N ₃)(NO ₃)], 20 °C/dk	68
4.1.27 [Cu-indpp(N ₃)(NO ₃)], 30 °C/dk	68
4.1.28 [Ni-indpp(N ₃) ₂] ₂ , 5 °C/dk	69
4.1.29 [Ni -indpp(N ₃) ₂] ₂ , 10 °C/dk	69
4.1.30 [Ni -indpp(N ₃) ₂] ₂ , 20 °C/dk	70
4.1.31 [Ni -indpp(N ₃) ₂] ₂ , 30 °C/dk	70
4.1.32 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 5 °C/dk.....	71
4.1.33 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 10 °C/dk.....	71
4.1.34 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 20 °C/dk.....	72
4.1.35 [Cu-3,5-dinitroL], Dioksan içinde, 10 °C/dk.....	72
4.1.36 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 10 °C/dk.....	73
4.1.37 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 20 °C/dk.....	73
4.1.38 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 30 °C/dk.....	74
4.1.39 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 5 °C/dk.....	74
4.1.40 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 10 °C/dk.....	75
4.1.41 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 20 °C/dk.....	75
4.1.42 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 30 °C/dk.....	76
4.1.43 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 5 °C/dk.....	76

4.1.44 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 10°C/dk.....	77
4.1.45 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 20 °C/dk.....	77
4.1.46 [Cu-3-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 5 °C/dk.....	78
4.1.47 [Cu-3-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 10 °C/dk.....	78
4.1.48 [Cu-3-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 20 °C/dk.....	79
4.1.49 [Cu-3-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 30 °C/dk.....	79
4.1.50 [Cu-5-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 5 °C/dk.....	80
4.1.51 [Cu-5-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 10 °C/dk.....	80
4.1.52 [Cu-5-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 20 °C/dk.....	81
4.1.53 [Cu-5-nitroL.Cu(N ₃) ₂] ₂ , 30 °C/dk.....	81
5. YORUMLAR VE TARTIŞMA	82
KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ	106

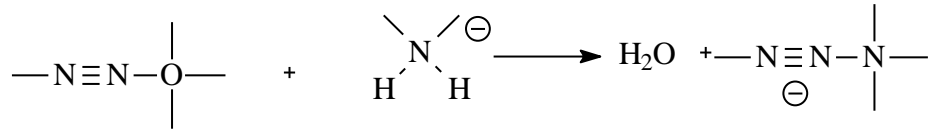
1. GİRİŞ

1.1 Tez Çalışmasının Amacı

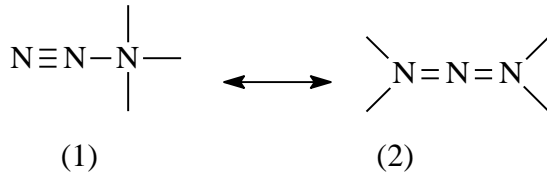
Kuvvetli elektron çekici gruplar olan nitro ve siyano gibi grupların organik molekülleri dengesizleştirdiği 1846 yılından beri bilinmektedir. Molekülde bu tür grupların sayısı arttıkça moleküldeki elektron dağılım aşırı lokalize (belli bir bölgede yoğunlaşma) olur. Bu yüzden de moleküller dengesiz hale gelir. Başka bir tanımla molekül enerjik molekül haline gelir. Enerjik moleküller kolaylıkla tepkime veren veya bir iç tepkime ile hızlıca küçük moleküllü ürünlere parçalanan bileşiklerdir (Olah 1991).

Nitro ve siyano gruplarının yanı sıra kendisi elektronegatif grup olmadığı halde azit iyonu da kolaylıkla gaz ürünlere dönüşebilen bir iyon olması sebebiyle yeni patlayıcı sentezlerinde kullanılan bir grup olarak karşımıza çıkar.

Yaklaşık iki yüz yıl önce N_3^- iyonu NH_2^- ve N_2O 'nun tepkimesinden meydana geldiği keşfedilen bir iyondur ve N_3^- iyonu üç azot atomundan oluşmaktadır. Azit iyonunun oluşum tepkimesi:



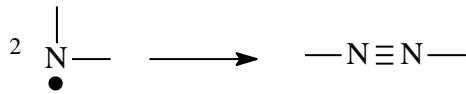
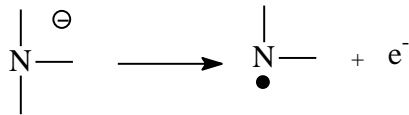
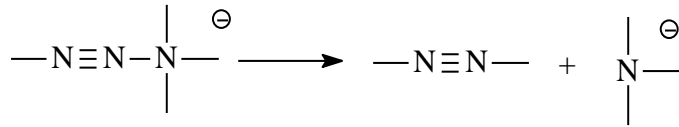
N_3^- iyonu kendi içinde iki rezonans sınır formülüne sahiptir:



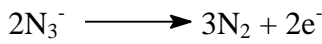
Koordinasyon kimyası literatürlerinde, 1990'lı yıllara kadar azit içeren moleküllere sıklıkla rastlanmazken, azit iyonu oldukça iyi μ -köprüsü oluşturmasından dolayı 1990'lı yıllardan sonra sıklıkla karşımıza çıkmaya başlamıştır. Azitlerle ilgili ilk çalışmayı 1986 yılında Oliver Kahn ve arkadaşları ortaya koymuş ve bundan sonra sıklıkla kullanılan bir grup olmuştur.

Üçlü bağlı olan (1) formu, kümüledien bağlı olan (2) formuna göre oldukça kararlıdır. Ancak burada dikkat edilmesi gereken nokta şudur: Bilindiği gibi N₂ molekölü —N≡N— yapısında olup çok kararlıdır. Molekül yapısına dikkat edilirse (1) formunda

N₂ molekölü bir elektronunu $\begin{array}{c} | \\ \text{N}— \\ | \end{array}$ 'a vermiş durumdadır. Bu da N₂'nin kararlılığını azaltan bir durumdur. O yüzden oda sıcaklığında kararlı olmasına rağmen 200°C civarında termal titreşimler çok arttığından, aşağıdaki gibi bir termal tepkime oluşur:



Toplam tepkime:



1.2 Çalışmanın Önemi

İnsanlığın en önemli mücadele alanlarından birisi uluslararası terörizmdir, terörizmin her yıl ne kadar masum insanın ölümüne neden olduğu herkesçe bilinmektedir. Buna karşın patlayıcı madde tarifleri internette serbestçe dolaşmaktadır. Bu çelişkiyi ortadan kaldırmanın yolu insan yapımı olan patlayıcı maddelerden çekinmek uzak durmak değil aksine bu maddeler ile ilgili mümkün olduğunca fazla bilgi sahibi olmaktır. Patlayıcı maddeler ile ilgili ne kadar çok bilgi sahibi olunursa, mücadele, kontrol ve bertaraf etme o oranda başarılı olur.

1.3 Çalışmanın Hipotezi

Bu çalışmanın hipotezi, birisi azit grubu diğeri nitro grubu olmak üzere elektron dağılımını dengesizleştiren iki fonksiyonlu grubun aynı organik moleküle bağlı olduğu ligandların vermiş oldukları komplekslerin termal bozunmalarında açığa çıkan patlama ısısını ölçerek patlamanın brizans yani tahrip etkisinin daha yükselip yükselmediğine dair bir yorum yapabilmektir.

Bu komplekslerin incelenmesinde, termal kararlılık ve patlayıcılık özellikleri açısından şu hedefler sıralanabilir:

1- Kompleks molekülün kütlesi başına, azit iyonu sayısı arttıkça, patlama ısısı artıyor mu? Molekül tamamen ani bir tepkime ile parçalanıyor mu?

2- Azit iyonu ile birlikte nitrat gibi patlayıcı özellikleri arttıran bir iyonun bulunması, patlama ısısını ve sıcaklığını arttırıyor mu?

2 KURAMSAL TEMELLER

2.1 Patlayıcının Tanımı

Patlayıcı madde, ısı veya şok etkisi ile kimyasal değişikliğe uğrayan; yüksek miktarda ısı, fazla hacimde gaz meydana getiren, katı, sıvı veya gaz halindeki kimyasal maddelerdir (http://tr.wikipedia.org/wiki/Patlay%C4%B1c%C4%B1_madd3).

Kuvvetli patlayıcıların pek çoğu kapalı bir sistemde olmadıkları veya bir şok etkisine maruz kalmazlarsa tutuşturuldukları zaman patlamazlar, sadece yanarlar.

Patlayıcı maddeler, kararlı ancak aktiflenme enerjileri düşük kimyasal madde veya madde karışımları olup darbe veya kıvılcım gibi bir etkiye maruz kalması sonucu kendi kendine ilerleyen son derece hızlı kimyasal reaksiyonlarla CO, CO₂, H₂O, N₂ gibi aşırı kararlı olan veren moleküllerdir. Yanma süresi çok kısa olduğundan yanma reaksiyonu için gerekli oksijen havadan sağlanamaz. Bu nedenle patlayıcı madde yapısında oksijen içeren madde bulunması gerekir.

Günümüzde enerjik moleküller olarak da adlandırılan patlayıcı maddeler, molekül üzerindeki elektron dağılımı heterojen olan kovalent bağlı moleküllerdir. Başka bir tanımlama ile de aktivasyon enerjisi fazla büyük olmayan moleküllerdir.

2.2 Patlayıcıların Tarihsel Gelişimi

2.2.1 Kara barutun gelişimi

Silah barutu olarak da bilinen kara barut, bilinen ilk patlayıcı maddedir. Çinli simyacıların M.Ö. 220 yıllarında kara barutu tesadüfen keşfettiği yazılı kaynaklarda geçmektedir. Düşük sıcaklıkta gümüşten altını ayırmak için yapılan bir çalışmada tesadüfen bulunmuştur. Reaksiyonun ilk aşamasında odun kömürünü, altın cevherine katmayı unutan simyacılar potasyum nitratı ve sülfürü karışıma ekliyorlar. Simyacılar

yaptıkları bu hatayı düzeltmeye çalışırken odun kömürünü daha sonraki aşamada eklemişlerdir. Ancak barut oldukça şiddetli bir tepkime ile patlıyor.

Barutun Avrupa'da tanınması hakkında farklı görüşler vardır. Bu görüşlerden birine göre barut, Markopolo'nun gezileri ile Avrupa'da tanınmış ve Haçlı seferleriyle de yayılmıştır. Diğer bir görüşe göre ise Avrupa'da barutun Çin'den bağımsız olarak icat edildiğidir.

Kara barut Avrupa'da 13.yy'a kadar bilinmiyordu. İngiliz bir rahip olan Roger Bacon 1249'da KNO_3 ile deney yaparken barutu bulmuştur. 1320'de ise Berthold Schwartz adında bir rahip de Almanya'da Bacon'un yazdıkları hakkında çalışmış ve kara barutu sentezleyerek onun özellikleri üzerinde çalışmıştır. Schwartz'ın araştırma sonuçları Avrupa'nın merkezinde hızla benimsenmiştir. Bunun üzerine 13.yy'ın sonlarına doğru kara barut askeri amaçlı kullanılmaya başlanmıştır.

Kara barut bir yakıcı madde ve bir de yakıttan oluşur. Kükürt ve odun kömürü karışımı yakıt olarak kullanılır. Bu karışıma potasyum nitrat yakıcı madde olarak eklenir. 1425 yılında karışım şekillendirildiği bilinmektedir. Buna göre ağır bir tekerlek yardımı ile barut tanecikleri daha küçük parçalar haline getirilerek geliştirilmiş ve zaman içerisinde (15.yy) daha küçük silah ve el bombası yapımında kullanılmıştır. Bunu takiben de 16.yy' da daha geliştirilmiş silahların yapımında kullanılmıştır.

Askeri amaçlar dışında barut ilk kez 1548–1572 yılları arasında kuzey Avrupa'daki Neiman Nehri'nde ilk kez inşaat mühendisliği alanında kullanıldığı kayıtlara geçmiştir. 1627 yılında ise Macaristan'da cevher aramada kara barut kullanılmıştır. Yakın zamana kadar da barut Almanya, İsveç ve diğer ülkelerde kazı amaçlı kullanılmaktaydı (Akhavan 1998).

2.2.2 Nitrogliserin'in gelişimi

19.yy'ın ortalarına kadar kara barut kazı amaçlı kullanıldı. Madencilik ve tünel kazmak için daha gcl patlayıcı maddelere ihtiyaç duyulmaktaydı. 1846 yılında İtalyan bir profesör olan Ascanio Sabrero sıvı nitrogliserini ($C_3H_5O_3(NO_2)_3$) sentezledi. Daha sonradan nitrogliserinin patlayıcı yapısını keşfetti fakat sentezlerine devam edemedi. Bundan birkaç yıl sonra İsveçli Immanuel Nobel, Ascanio Sabrero'nun buluşunu geliştirerek oğlu Alfred Nobel ile birlikte Stockholm'da küçük bir imalathane açtı. Onların ilk üretim metodu nitrik asit ve sülfürik asit karışımını gliserin ile karıştırmaktı. Bu karışım soğuk su yardımı ile soğuk tutularak elde çalkalanıp soğuk suya dökülerek sentez tamamlanıyordu. ikinci üretim metodu ise koni biçiminde bir tekne içerisine soğutulmuş asit karışımı ve gliserin karışımı soğuk su ile akıtılarak yapılıyordu. Bu metot nitrogliserinin ılık ve bazık su ile yıkanması, asitliğinin giderilmesi için gerekiyordu.

Nitrogliserin retimi Nobel'in ailesinin birçok kez zarar görmesine yol açtı. Nobel'in üretim hanesinde birçok patlama olmuştur. 1864 yılında olan patlamada erkek kardeşi Emil Nobel hayatını kaybetmiştir. 1864 yılında Alfred Nobel Blasting cap(bir infilak maddesini ateşlemede kullanılan ve içinde cıva fulminat gibi hassas bir infilak maddesi bulunan ince bir tp) diye adlandırılan bir başlatıcı fünye yapmıştır.

1866 yılının başlıca gelişmelerden birisi de nitrogliserinin taşınması problemine are bulunmasıdır. Çünkü nitrogliserin etki duyarlığı çok yüksek bir sıvıdır ve herhangi bir etkide çok şiddetli bir patlama ile çevresine zarar vermektedir. Bu amaçla Alfred Nobel, nitrogliserinin etki duyarlılığını azaltmak için Kleselguhr (diyatomit) denilen bir tl kil ile karıştırılmıştır ve 1867 yılında patentini almıştır (Akhavan 1998).

Nitrogliserin tek bir molekülde oksitleyici (yakıcı) ve yakıtı bulundurması nedeni ile büyük bir gelişmedir.

2.2.3 Cıva fulminat'nin gelişimi

Cıva Fulminat 17.yy'da İsveç ve Alman simyacıları tarafından ilk kez sentezlendi. Alkol ve nitrik asit karışımı cıva ile muamele edilerek güçlü bir patlayıcı amaçlanmıştı. Alman simyacının bulunduğu bu patlayıcının kullanım alanı bulunamadığı için unutuldu. Ta ki Edward Howard tarafından İngiltere'de tekrar çalışılana kadar. Howard cıva fulminatın özelliklerini inceledi ve kara barutun başlatıcı (ateşleyicisi) olarak kullanılabileceğini söyledi (Akhavan 1998).

2.2.4 Nitroselüloz'un gelişimi

Nitrogliserinin bulunduğu zamanlarda farklı çalışma koşulları altında nitroselüloz (pamuk barutu), 1845 – 1847 yılları arasında sentezlenmiştir. 1833 yılında Bracannot, nişastayı nitroladı; 1838 yılında ise Pelazo, Bracannot'un deneylerini kâğıt, pamuk gibi maddelerin nitrolanmasını da ekledi. Fakat bu nitrolama deneyleri sonucunda nitroselüloz elde ettiğinin farkında değildi. Nitroselülozun üretildiği İngiltere, Fransa ve Avusturya'daki birçok fabrika kaza sonucunda yıkıldı. Bu kazaların olduğu yıllarda İngiliz Hükümeti için çalışan Woolwich ve Waltham Abbey 1865 yılında nitroselülozun kararsızlığı konusundaki problemi ortadan kaldıracak bir çözüm buldu. Bu çözüm, nitroselülozu kâğıt hamuruna emdirilmesi esasına dayanıyordu (Akhavan 1998).

2.2.5 Dinamit'in gelişimi

1875'de Alfred Nobel, nitrogliserin ve nitroselüloz karışımının jel formunu sentezledi. Daha sonra bu jel dumansız barutun gelişiminde kullanıldı. Bu jel bir nitroselüloz, nitrogliserin ve benzen karışımıdır. İngiliz hükümeti tarafından patenti alınan benzer bileşimde bir rakip patlayıcı da 1889'da "cordite" diye adlandırıldı. Bu Cordite'nin çeşitli formları 1930'lara kadar İngiliz Kuvvetleri tarafından temel properlant olarak kullanıldı. 1867'de İsveçli kimyager olan Ohlsson ve Norrbin dinamitlerin yapısının amonyum nitrat ile geliştirilebileceğini buldular. Daha sonra Alfred Nobel Ohlsson ve Norrbin'in çalışmalarını kendi patlayıcı çalışmalarında kullandı (Akhavan 1998).

2.2.6 Amonyum nitratın gelişimi

Amonyum Nitrat ilk olarak 1654 yılında Glauber tarafından bulundu fakat 19.yy başlarına kadar patlayıcı olarak kullanılmadı. Grindel ve Rubin 19.yy başlarında kara barutun içerisinde kullanılan KNO_3 yerine kullanılabilecek başka bir madde ararken amonyum nitratı buldular. Amonyum nitratın patlama özellikleri ise 1849 yılında Reise ve Millon'un amonyum nitrat ve odun kömürünü ısıtması sonucu oluşan bir patlama ile anlaşıldı (Akhavan 1998).

Dünyada amonyum nitrat ile ilgili patlamalar ve yangınlar olmasına rağmen, amonyum nitrat bir patlayıcı olarak nitelendirilmez.

II. Dünya Savaşı sonrasında ABD Hükümeti, Avrupa'ya Fertilizer Grade Amonium Nitrate(FGAN) ticaretine başladı. Bu madde, %0.35 yağ ve %3,5 kilden oluşuyordu. Bu madde patlayıcı olarak nitelendirilmediği için, sevkiyat sırasında özel önlemler alınmamıştı.

16–17 Nisan 1947'de Texas'daki patlamaya kadar, bir sürü sevkiyat sorunsuz bir biçimde yapılmıştı. 15 Nisan 1947'de bir Fransız yük gemisi olan Grandcamp, Teksas Limanına demir attı ve 1.400 ton amonyum nitrat gübre gemiye yüklendi. O gece çıkan yangın tüm gemiyi etkisi altına aldı. Gemiden yükselen yoğun siyah dumanlar yetkilileri telaşlandırdı. Çünkü yaklaşık 1 km ötede bir nükleer santral vardı. İşlerini şansa bırakmak istemeyen yetkililer geminin açık denize çekilmesine karar verdiler. Rumorkörler gemiyi uzaklaştırmaya başlarken kıyıda da meraklı bir kalabalık olan biteni seyrediyordu. Aniden gemiyi bir ateş topu sardı ve çoğu kişinin son gördüğü de bu oldu. Oluşan alev gemiden başlayarak önüne geleni yok etti ve dakikalar sonra nükleer santral de patladı. Nükleer santralin patlamasıyla birlikte gemiden sağ kurtulanlarla birlikte yüzlerce çalışan da öldü. Ticaret bölgesinin çoğu yıkıldı ve yangınlar deniz kenarında korumasız olarak duran gaz depolarına kadar ulaştı. Gece yarısından kısa bir süre sonra nitrat taşıyan ikinci bir yük gemisi daha patladı ve tüm olay dizisi tekrar yaşandı. 500 den fazla kişi öldü 1.000'den fazlası da ağır yaralandı.



Şekil 2.1 Fransa'nın Brest Limanı'nda 28 Temmuz 1947'de meydana gelen amonyum nitrat patlamasından bir görüntü.

Bunun üzerine amonyum nitrat ile organik ve inorganik karışımlarının patlama özellikleri araştırıldı. Benzer bir patlama Fransa'nın Brest Limanı'nda 28 Temmuz 1947'de meydana geldi (<http://www.listemiste.com/tarihin-en-enteresan-10-felaketi.html>).

Araştırmalar sonucunda amonyum nitratın düşünülenden daha tehlikeli bir madde olduğu, depolanması ve taşınması esnasında daha ciddi düzenlemelerin yapılmasının gerektiği görüldü.

2.2.7 Yasal patlayıcıların gelişimi

1870'e kadar kömür madenlerinde patlayıcı olarak yalnızca kara barut kullanılıyordu ve birçok patlama meydana geldi. Kara barutu geliştirmek için birçok deneme yapıldı. Kara barutun üretilmesinde üç maddenin toz haline getirilip karıştırılmasından kaynaklanan sakıncalar vardı. Bu olumsuz etkilerden kurtulmak için bu üç kimyasal madde, alkol ile birleştirip tanecikli olarak kurutarak imal edildi. Nitroselüloz ve nitrogliserin bulunduktan sonra, kömür madenlerinde patlayıcı olarak kullanılması

denendi. Fakat bunların gaz sıkışması olan madenlerde kullanılmasının uygun olmadığı anlaşıldı. Bazı hükümetler bilim adamlarını bu sakıncalı durumu araştırması için görevlendirdi. 1877–1880 yılları arasında Fransa’da, Büyük Britanya’da, Belçika’da ve Almanya’da komisyonlar oluşturuldu. Fransa’daki komisyonda madencilikte kayaların parçalanması için gerekli olan maksimum sıcaklıklar belirlendi. Bu arada Almanya ve İngiltere’de patlayıcı maddeyi kararlı tutmanın tek şartının patlama sıcaklığını belli bir sıcaklıkta tutmak olduğu bulundu. Sonrasında, yeni bulunan patlayıcıları test etmek üzere 1880’de Almanya’da Gelsenkirchen’de bir test laboratuvarı kuruldu. Bu test laboratuvarı maden koşulları ile benzer olacak şekilde düzenlendi. Bu laboratuvarında çeşitli patlayıcılar denendikten sonra amonyum nitrat içeren patlayıcıların madencilikte kullanılması tavsiye edildi. Bu laboratuvarında analiz edilip uygun şartları taşıyan patlayıcılar yasal patlayıcılar olarak nitelendirildi. Dinamit ve kara barut bu testi geçemediği için amonyum nitrat içerikli patlayıcılar bunların yerini aldı (Akhavan 1998).

2.2.8 ANFO ve slurry (sudan etkilenmez) tip patlayıcıların gelişimi

1913’e kadar İngiltere’de 287 milyon ton kömürün çıkarılması için yıllık 5000 tondan daha fazla patlayıcı madde kullanılmıştır. 1917 yılına kadar ise kullanılan patlayıcıların %92’si amonyum nitrat içerikli olduğu bilinmektedir. Kullanılan patlayıcıların maliyetini düşürmek için amonyum nitrat bileşiminde değişiklikler yapılmış ancak bu geliştirilen patlayıcı maddeler suya karşı dayanıksız hale gelmiştir. Madenlerin nemli ortamlar olması nedeniyle bu önemli bir problemdi. Kimyacılar bu problemi ortadan kaldırmak için nem girişlerini engelleyecek bir paketleme sistemi geliştirdiler. Buna rağmen hala kaza patlamaları madenlerde devam ediyordu. 1950’de üreticiler su geçirmez ve daha zararsız amonyum nitrat içeren patlayıcılar üretmeye başladılar. En bilinen örneği ANFO (Amonyum Nitrat Fuel Oil) dur (Akhavan 1998).

2.2.9 Pikrik asidin gelişimi

Pikrik asit daha doğru bir ifadeyle 2,4,6-trinitrofenol (TNP) denilen kimyasal bileşiktir. Asidik yapıdaki bu fenol sarı kristal katı halde bulunur. TNT benzeri, yüksek oranda

nitratlanmış diğerk bileşikler gibi, pikrik asitte bir patlayıcıdır. Adını "acı" anlamına gelen Yunanca $\pi\kappa\rho\varsigma$ (*pik' ros*) kelimesinden alan pikrik asitin tadı, adı gibi acıdır.

1830'larda Welter tarafından patlayıcı olarak kullanıldı. 1885'de Turpin tarafından Pikrik asit(trinitrofenol)'in karabarutun yerine geçebilecek uygun bir madde olduğu bulundu. İngiliz mühimmatında "liddite" olarak adlandırılan pikrik asit 1888'de kara barutun yerini aldı. 1742'de Glauber'in simyasında bahsedildiği üzere, pikrik asit muhtemelen ilk bilinen nitro fenoldü. Pikrik asit ipek ve yün için 19. Yüzyılın ikinci yarısında boya olarak kullanılmaktaydı. 1894'de Rusya'da Panpushko tarafından pikrik asit hazırlandı ve onun potansiyel patlayıcı özelliği anlaşıldı. Bunun üzerine tüm dünyada askeri patlayıcı olarak kabul gördü (Akhavan 1998).

2.2.10 Tetrilin gelişimi

Tetril olarak bilinen patlayıcı madde pikrik asit ile aynı zamanlarda geliştirilmiştir. Tetril ilk olarak 1877'de Mertens tarafından hazırlandı ve yapısı Romburgh tarafından yayınlandı. Tetril 1906'da patlayıcı olarak kullanıldı (Akhavan 1998).

Tetrilin patlayıcı gücü TNT den yüksek ancak oldukça kararsızdır.

2.2.11 TNT'nin gelişimi

1863'de Wilbrand tarafından hazırlanan trinitrotoluen [(TNT),(C₇H₅N₃O₆)], yaklaşık 1902'lerde Almanlar ve İngilizler tarafından incelendi. 2,4,6-trinitrotoluenin hazırlanması ile ilk detaylı çalışma 1870'de Beilstein ve Kuhlberh tarafından yapıldı. Fakat çalışmaları sırasında 2,4,5- trinitrotolueni buldular. 1880'de saf 2,4,6-trinitrotoluen Hepp tarafından hazırlandı. Onun yapısı 1883 yılında Claus ve Becker tarafından yayınlandı. 1891 yılında Almanya'da TNT üretimine başlandı ve 1899 yılında bir patlayıcı bileşimi yapmak için alüminyum eklendi. 1902 yılında Alman Askeriyesinde pikrik asidin yerini aldı. 1912 yılında ise Amerikan askeriyesinde kullanılmaya başlandı. 1914'e kadar tüm askeriyeler için bir standart oldu (I. Dünya Savaşı) (Akhavan 1998).

2.2.12 Nitroguaninin gelişimi

Patlayıcı nitroguanidin I. Dünya savaşında Almanlar tarafından patlayıcıların ana bileşeni olarak kullanıldı. Bu amonyum nitrat ve parafin ile karıştırılarak bomba topu olarak kullanıldı. Nitroguanidin ayrıca II. Dünya Savaşında ve daha sonra properlantlar içerisinde kullanıldı.

1877 yılında Jouselin tarafından sentezlenen nitroguanidin özellikleri 1901 yılında Vieille tarafından incelendi. I. Dünya Savaşında nitroguanidin nitro selüloz karışımı falassless properlant olarak kullanıldı. Ancak bu karışım bir arada olduklarında etkileşmektedir. Bu problem 1937’de Dynamit AG Şirketinin “Gudol Pulver” adındaki nitroguanidin içeren bir properlant karışımını bulması ile çözümlendi. Gudal pulver oldukça az duman çıkartıyordu ve bu nedenle silah ağızındaki birikimlerini azaltarak silahın kullanım ömrünü artırıyordu. I. Dünya savaşından sonra yeni ve daha güçlü patlayıcılar bulmak üzere büyük araştırma programları başladı. Bu programlar sayesinde RDX ve PETN geliştirildi (Akhavan 1998).

2.2.13 PETN’nin gelişimi

PETN ilk olarak 1894 yılında pentaeritrol un nitratlanması ile sentezlendi. PETN’nin ticari üretimi yapılamadı, çünkü pentaeritrol’ün sentezinde kullanılan formaldehit ve asetaldehit II. Dünya savaşından ancak 10 yıl önce bulunmuştu. II. Dünya Savaşı’ndan sırasında RDX daha çok kullanıldı. Çünkü PETN’nin etki duyarlılığı daha fazlaydı ve kimyasal kararlılığı daha azdı. “Pentrolit” adı ile bilinen %50 PENT ve %50 TNT karışımını geliştirildi. Bu karışım el bombası, bomba ve fitillerde kullanıldı (Akhavan 1998).

2.2.14 RDX ve HMX ‘in gelişimi

RDX 1899 yılında bir Alman Kimyager olan Henning tarafından ilaç için kullanıldı. 1920 yılında Herz tarafından bulunana kadar patlayıcı özelliğı bilinmiyordu. Herz hekzaaminin doğrudan nitratlanması ile RDX’i hazırlamayı başardı. Ancak, bu ürünün

verimi düşüktü ve oldukça pahalıydı. Ayrıca yüksek oranda üretim için uygun değildi. Hale 1925’de RDX üretimi için verimi %68 olan bir yöntem geliştirdi. 1940’dan önce fazla bir gelişme görülmedi. Sonra Meissler RDX üretimi için kesintisiz bir metot geliştirdi; Kanada’dan Rossschiessler de hezaamini başlangıç maddesi olarak kullanılmayan bir yöntem geliştirdiler. Aynı zamanda Bachmann da hekzaaminden en fazla verimi sağlayan RDX üretim yöntemi buldu.

Bachmann ürünleri B tip RDX olarak biliniyordu ve %8–12 arasında sabit safsızlık içeriyordu. Bu safsızlığın özelliklerinden daha sonra yararlanıldı ve oktajen olarak bilinen HMX geliştirilmiştir. Bachmann’ın bu işlemi Kanada hükümeti tarafından II. Dünya savaşı sırasında, daha sonra da Amerika’da benimsendi. Bu üretim yöntemi daha ekonomikti ve aynı zamanda yeni patlayıcıların bulunmasına da öncülük etti. Saf RDX Brockmann tarafından geliştirildi ki buda RDX tip A olarak bilinir.

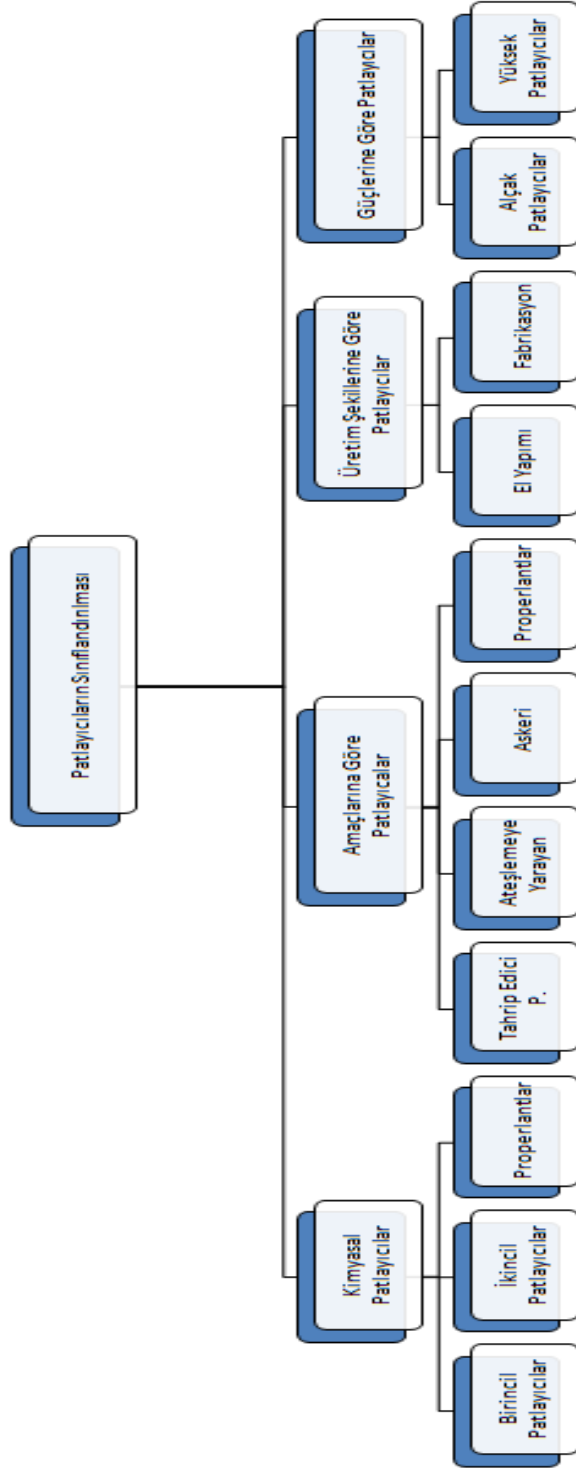
Herz’in 1920 yılındaki RDX üretimi için patent almasından sonra, İngiltere’de bir Askeri Araştırma biriminde RDX için bir üretim yöntemi geliştirildi. Küçük ölçekli bir fabrikada 1933 ile 1939 yılları arasında günde 75 lbs RDX üretildi. 1941’de ise tam ölçekli bir fabrika Bridgewater’da kuruldu. RDX II. Dünya savaşı boyunca İngiliz bombalarını yapmakta kullanılmadı. Fakat patlayıcı karışımlarının gücünü artırmak için TNT eklendi. RDX; Almanya, Fransa, İtalya, Japonya, Rusya, Amerika, İspanya ve İsveç’te patlayıcı karışımlarında kullanıldı.

II. Dünya Savaşı boyunca yeni ve daha güçlü patlayıcı ve patlayıcı karışımlarını araştırma- geliştirmeler devam etti. Torpex(TNT/RDX/Alüminyum) ve oktajen olarak bilinen siklotetrametilentetranitramin[(HMX)(C₄H₈N₈O₈)] II. Dünya savaşıdan sonra elde edildi. 1954’den sonra Octol olarak bilinen patlayıcı karışımı geliştirilmiştir. Bu karışım %75 HMX, %25 TNT içeriyordu. Ayrıca II. Dünya Savaşında plastik patlayıcılar üretildi. Bu karışımlar plastikleştirme amacıyla vazelin ya da jelatinleşen nitro grupları içeriyordu (Akhavan 1998).

Çizelge 2.1 II. Dünya Savaşında Kullanılan Patlayıcı Karışımları (Akhavan 1998).

İsim	Karışım
Baronal	Baryum nitrat, TNT ve alüminyum
Karışım A	%83 RDX ve %11 patlayıcı olmayan plastikleştirici
Karışım B	RDX, TNT ve yağ
H-6	%45 RDX, %30 TNT, %20 Alüminyum ve %5 yağ
Minol-2	%40 TNT, %40 Amonyum Nitrat ve %20 Alüminyum
Pentolites	%50 PETN ve %50 TNT
Picratos	%50 Pikrik Asit ve %48 TNT
Pipe	%81 PETN ve %19 Gulf Crown E Oil
PTX-1	%30 RDX %50 Tetryl ve %20 TNT
PTX-2	%41-44 RDX, %26-28 PETN ve %28-33 TNT
PVA-4	%90 RDX, %8 PVA ve %2 Dibütil fitalat
RIPE	%85 RDX ve %15 Gulf Crown E Oil
Tetrytols	%70 Tetryl ve %30 TNT
Torpex	%42 RDX, %40 TNT ve %18 Alüminyum

2.3 Patlayıcıların Sınıflandırılması



Şekil 2.2 Patlayıcıların Sınıflandırılması (Akhavan 1998).

2.3.1 Kimyasal özelliklerine göre patlayıcılar

1. Birincil patlayıcılar
2. İkincil patlayıcılar
 - Askeri patlayıcılar
 - Ticari patlayıcılar
3. Propellantlar
 - Silah propellantları
 - Roket propellantları

2.3.2 Kullanım amaçlarına göre patlayıcılar

2.3.2.1 Tahrip edici

Bu çeşit patlayıcılar, kömür ocaklarında ve tünel inşaatlarında kullanılır. Tahrip edici patlayıcıların en iyilerinden biri, granüller bir madde olan dinamit, temel olarak TNG, amonyum nitrat, sodyum nitrat ve talaş tozunun, silindirik kutular içine yerleştirilmesinden ibarettir. İstenilen güce göre kullanılan malzemelerin miktarı ve oranı değiştirilebilir.

Özellikle jelatin dinamiti, granit tünelleri açmak ve sualtında tahribat yapmak için kullanılır. Ayrıca yeraltı metal madenciliğinde kullanımı önemli ölçüdedir. Bu çeşit dinamit yüksek güçte bir patlayıcı olup, nitroselülozla jelatinlenmiş %25 - %50 nitrogliserin içerir.

Amonyum nitratı fazla olan ve içinde biraz sodyum klorür veya sodyum karbonat bulunan dinamit, az alev çıkardığından, metan (grizu) patlamalarına neden olmaz ve bu yüzden kömür ocaklarında güvenli bir şekilde kullanılır.

Amonyum nitrat içeren patlayıcılar ucuz ve güvenli olduğundan, inşaatlarda ve yüzey maden ocaklarında kullanılır. Bunlardan başka bir de ANFO patlayıcıları vardır. Bunlar

%95 amonyum nitrat %5 fuel oil karışımından meydana gelir. Kayalarda açılan deliklere akıtılarak kolayca yerleştirilebildiğinden, taş ocaklarında kullanılır.

2.3.2.2 Ateşlemeye yarayan

Detonatör, ateşleyici anlamına gelir. Detonatör patlayıcılar, hassasiyeti düşük patlayıcılarla yakıt patlayıcılarını ateşlemek amacıyla kullanılır. Hassas patlayıcılar oldukları için ufak bir sıkıştırma ile çabucak ateş alır. Cıva fulminat ve 1930 yılından beri kurşun azotür, detonatör olarak kullanılmaktadır. Kurşun azotür ateşlenince ikinci bir detonatör bölgeyi tetikler. Bu bölgede bulunan bir gram civarındaki PETN, RDX veya Tetryl ise asıl patlayıcıyı ateşler.

2.3.2.3 Askeri

Askerî amaçlarla kullanılan patlayıcıların, fiziksel ve kimyasal olarak uzun zaman aşırı sıcakta durmaya dayanıklı olması, çevrelerine bomba düştüğünde bundan etkilenmemesi gerekir. Ayrıca savaş zamanında sıkıntı çekilmemesi için bu patlayıcıların hammaddelerinin de bol olması gerekmektedir. Bu nedenlerle, en iyi askerî patlayıcı TNT'dir. Askerî patlayıcılardan olan pentolin (%50 PENT, %50 TNT) bazukalarda; amotol (%50 amonyum nitrat, %50 TNT) uçaktan atılan bombalarda; tritonal (%80 TNT, %20 alüminyum) torpidolarda kullanılır.

2.3.2.4 Propellantlar

Bu patlayıcılar mermi ve roketleri hedefe ulaştırmak için kullanılır. Diğer patlayıcı tiplerinin aksine bu patlayıcılar patlamaz, bol miktarda gaz üretir.

Modern tabanca fırlatıcı yakıtı, dumansız bir maddedir. Bu etil eter ve etil alkol karışımı nitro selüloz içerir. Uçak cephaneliklerinde ve uzun menzilli balistik füzelerde katı roket fırlatıcı yakıtı bulunur.

2.3.3 Üretim şekillerine göre patlayıcılar

1. Fabrikasyon

- Ticari
- Askeri

2. El yapımı

2.3.4 Güçlerine göre patlayıcılar

2.3.4.1 Alçak patlayıcılar

Alçak patlayıcılar, nispeten yavaş olarak patlar veya belirli bir dayanma süresinden sonra katı halden, yaklaşık 400 m/s hızla gaz haline dönüşür. Bunlara dumansız ve kara barutlar örnek olarak verilebilir.

2.3.4.2 Yüksek patlayıcılar

Bu tür patlayıcı maddelerde, gaz haline dönüşme hızı 3000 m/s ile 9000 m/s arasındadır. Patlama aniden meydana gelir. Bunlara TNT, C3 ve C4 örnek gösterilebilir.

2.4 Patlayıcıların Termokimyası

2.4.1 Oksijen balansı

Enerjik moleküllerin tepkimeleri genellikle bir iç bozunma tepkimesidir. Ama genelde oksitleyiciler yanında tepkimeden çıkan gaz ürünler, dolayısıyla patlayıcı etkisi artar. Bu iç tepkimelerin mekanizması oksijen balansı adı verilen bir sayısal değere göre yapılır (O'Keefe 1995).

Oksijen balansı, Ω :

$$\Omega = \frac{N - [(X + Y + Z)] * 16}{\text{mol kütlesi}}$$

X: moleküldeki C'ları CO₂ yapmak için gerekli oksijen miktarı,

Y: moleküldeki H'leri H₂O yapmak için gerekli oksijen miktarı,

Z: moleküldeki metalleri metal oksit yapmak için gerekli oksijen miktarı,

N: moleküldeki oksijen sayısıdır.

Ω , gerekirse % olarak da verilebilir:

$$\Omega = \frac{N - [(X + Y + Z)] * 16}{\text{mol kütlesi}} * 100$$

Ω , genelde alışılmış moleküllerde negatiftir.

2.4.2 Patlama mekanizmasının yazılması

Ω değeri -%40'ın altında ise iç dönüşüm tepkimesi şu esaslara göre gerçekleşir:

- Moleküldeki metal iyonu metal oksit haline dönüşür,
- Moleküldeki Hidrojenler H₂O haline dönüşür,
- Oksijen artmışsa artan oksijen kadar CO ortaya çıkar.
- Eğer oksijen sayısı çok az ve hidrojenleri bile H₂O'ya çevirmeye yetmiyorsa C₂H₂ veya C₂H₄ oluşumu söz konusudur.

e. Tüm azotlar N_2 haline geçer.

Ω değeri -%40'ın üzerinde ise iç dönüşüm tepkimesi şu şekilde gerçekleşir:

- a. Moleküldeki metal iyonu metal oksit haline dönüşür
- b. Moleküldeki Hidrojenler H_2O haline dönüşür
- c. Artan oksijen ile mümkün olduğunca karbon CO_2 haline dönüştürülür, oksijen sayısı yetmiyorsa CO basamağında bırakılır.
- d. Hala artan oksijen varsa O_2 olarak açığa çıkar.
- e. Tüm azotlar N_2 haline getirilir.

Özellikle H_2O , N_2 ve CO_2 çok kararlılırlar. Bu bağlamda bir patlama tepkimesinden çıkan gaz miktarı ne kadar çok ise tepkime ısısı ve basıncı çok olur. Yeni enerjik madde çalışmaları bu nokta üzerine yoğunlaşmıştır.

Özellikle CO_2 'in çok oluşabilmesi için Ω değerinin mümkün olduğunca pozitive yaklaşması gerekir. Yani moleküldeki O/C oranı arttığında CO_2 oluşma olasılığı da artar.

Burada bir nokta önem kazanmaktadır. Patlayıcı maddenin termal tepkimesi sonucunda CO yerine CO_2 'in çıkmasıdır. Çünkü CO_2 'in kararlılığı CO'in kararlılığından daha fazladır. Başka bir deyimle ΔH patlama ısısı daha yüksek değer almaktadır. Tepkime sonucunda gaz çıkışı aynı miktarda olmasına rağmen patlama ısısı yüksek olması nedeni ile CO_2 oluşumu istenmektedir.

Bunu yanı sıra enerjik moleküllerin iç tepkimesinde en nötr molekül azottur ve azot diğer atomlardan bağımsız bir şekilde N_2 'a dönüşür.

Bu düşünce ile enerjik moleküllerin geleneksellikten kurtulup yenilenmeye başladığı 1970'li yıllarda iki nokta önem kazanmıştır:

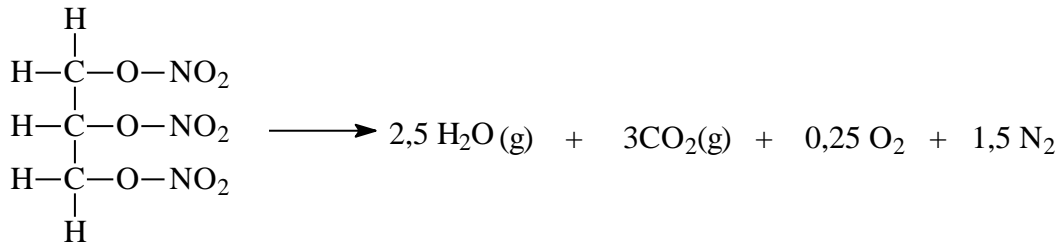
1. O/C oranını yükseltmek,
2. Molekülde N sayısını artırmak.

O/C oranını artırmak istememizin sebebi oksijen balansını pozitif olarak yaklaştırarak tepkime mekanizmasını değiştirmektir.

Moleküldeki N sayısını artırmak istememizin sebebiyse kararlı gaz miktarını artırmaktır. Dolayısıyla tepkime ısısını artırmaktır.

2.4.3 Termokimyasal bir hesaplama örneği

Burada TNG yani trinitrogliserinin termal bozunma tepkimesinin mekanizmasını açıklayacak olursak:



Burada oksijen balansı değerinin pozitif olduğunu dikkate alarak tepkime mekanizmasını açıklarız. Molekülde metal iyonu olmadığı için metal oksit oluşmaz. Moleküldeki 5 Hidrojeni suya çevirmek için gerekli olan oksijen miktarı 2,5 tanedir. Toplam 9 oksijenden 6,5 oksijen kalır. Bu 6,5 oksijen, 3 karbonu karbon mono oksit yapmak için 3 tane oksijen harcanır. Geriye 3,5 tane oksijen kalır. Buda karbon mono oksiti karbondioksit yapmak için 3 tane oksijen daha kullanılır. Geriye 0,5 oksijen kalır ki buda 0,25 mol oksijen gazı olarak açığa çıkar.

İşte çalışmalar bu yönde gelişmiştir. 1900-1960 yılları arasında organik molekülleri nitrolamak ile yapılan moleküller günümüze yukarıdaki iki kıstas ile tasarlanmaktadır.

2.5 Termal Analiz Yöntemleri Hakkında Kuramsal Bilgiler

Termal analiz, uluslararası termal analiz konfederasyonu (ICTA) tarafından, “maddedeki fiziksel ve kimyasal değişimleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir dizi ölçme tekniğinin tamamıdır” şeklinde tanımlanmıştır (Mackenzie vd. 1972).

Bir maddeye uygulanan termal işlemlerle, ısıtma veya soğutma sırasında meydana gelen tepkimeler nedeni ile olan kütle ve enerji değişimlerinin bulunmasında kullanılan yöntemlere termoanalitik yöntemler denir. Bu tanıma göre bir termal yöntemin, termoanalitik olarak kabul edilebilmesi için aşağıdaki şartları yerine getirmesi gereklidir (Skoog 2001).

1. Fiziksel bir özellik (kütle, sıcaklık, entalpi gibi) ölçülmelidir.
2. Ölçüm doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde ifade edilmelidir.
3. Ölçüm kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir

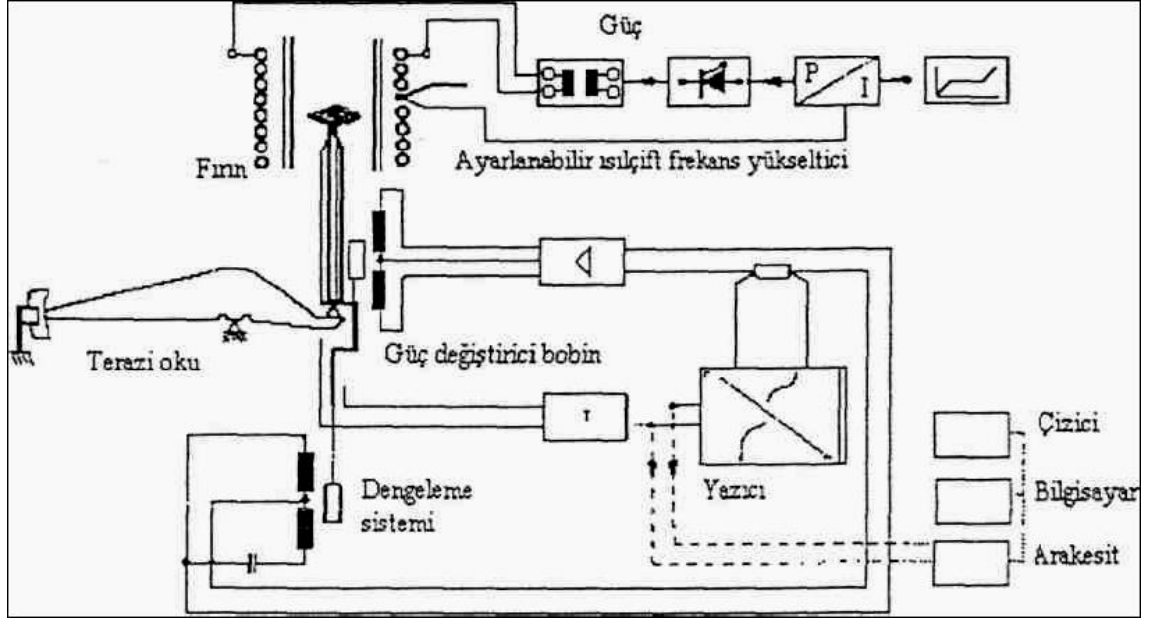
Isının madde üzerinde yaptığı fiziksel ve kimyasal değişikliklerden ortaya çıkan sinyallerin büyüklüğüne bağlı olarak gerçekleştirilen analizlere termal analiz denir. Termal yöntemler uzun süredir bilinmelerine rağmen 1970'lerden sonra aletli analiz sınıfına girmiştir.

2.5.1 Termal analiz teknikleri

1. Termogravimetri (TG)
2. Diferansiyel termal analiz (DTA)
3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)
4. Termo mekanik analiz (TMA)
5. Envolved gaz analiz (EGA)

2.5.2 Termogravimetri (TG)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilir (Skoog 2001).



Şekil 2.3 Termogravimetri; fonksiyonları ve bileşenleri

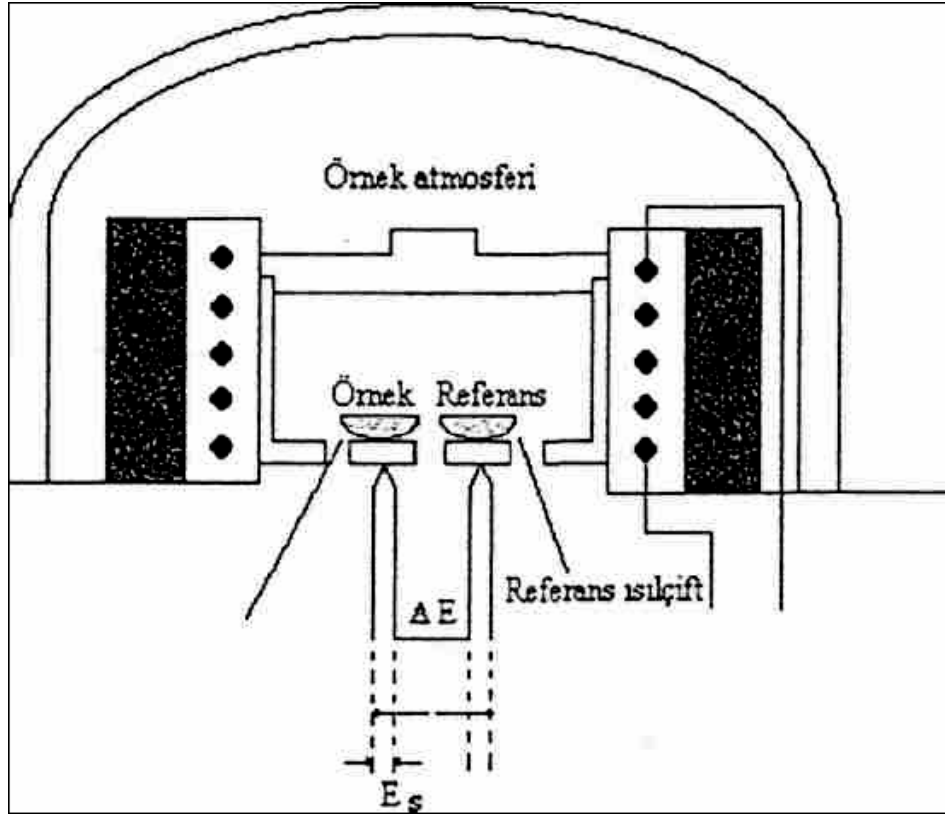
Termal analiz grafiklerine termogram adı verilir. Termogramlar genellikle sıcaklığa karşı fiziksel veya kimyasal değişimin büyüklüğünü gösterir. Ancak kinetik çalışmalar yapılacaksa, termogramlar çift eksenli olur. X-ekseninde süre bulunurken, birinci y-ekseninde fiziksel veya kimyasal değişim, ikinci y-ekseninde ise sıcaklık bulunur. Termogravimetrik uygulamalarda ise x-ekseninde sıcaklık ve y-ekseninde kütle bulunur. Kütle miligram, mikrogram olarak ifade edilebileceği gibi, analize başlama kütlesi %100 kabul edilip meydana gelen değişiklikler başlangıç kütlelerinin yüzdesi olarak da ifade edilebilir.

Termogravimetri cihazları sıcaklık kontrollü bir fırın içerisine yerleştirilmiş olan bir terazi kefesinden meydana gelir. Terazi kefesine örnek yerleştirilir ve belirli bir ısıtma hızında örneğin kütledeki değişimler grafiğe geçirilir.

2.5.3 Diferansiyel termal analiz (DTA)

DTA sistemleri ısı kontrollü bir fırın içine yerleştirilmiş olan iki kefedenden ibarettir. Bu kefelelerin üzerine sıcaklık ölçmek amacıyla birer termoçift yerleştirilir. Kefelerden bir tanesine örnek yerleştirilirken diğerine çalışılan sıcaklık aralığında termal bir

bozunmaya uğramayan standart bir madde yerleştirilir. Bu standart madde çoğunlukla $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'tür. Sistemin çalışmasında, fırın sabit bir ısı pompalayarak ısıtılır. Fırının sıcaklık artış hızına paralel olarak örnek ve standartın sıcaklıkları da artar. Örnekte termal bir tepkime olursa örnek sıcaklığı standartın sıcaklığının altına düşebilir veya üstüne çıkabilir. Cihaz bu sıcaklık farkını aşağı veya yukarı doğru pik şeklinde kaydeder.



Şekil 2.4 Diferensiyel termal analiz aygıtı

DTA, TG'de gözlenemeyen kütle değişikliği olmayan değişiklikleri de fark eder (Erime noktası, kaynama noktası, kristal yapı değişimi gibi değişiklikleri fark eder). Bu sebepten dolayı DTA, TG'den üstündür. Fakat tekniğin özünde karşılaştırma olduğundan, alınıp verilen gerçek ısıyı net olarak ölçemez. Bu yüzden de DTA ile nicelik (Kantitatif) analizi yapılamaz. Bu noktada TG'ye göre dezavantajı vardır.

Son 20 yıldır üretilen tüm termal analiz cihazları DTA ve TG'yi aynı fırın içinde bulundurmaktadır. Çünkü bu iki yöntem birbirinin tamamlayıcısıdır.

DTA için gerekli olan 2 tane kefe birer teraziye bağlanmış, bu kefelere aynı zamanda birer tremoçift eklenmiştir. Fırındaki sıcaklık değişimi esnasında kütle değişimi kaydedilirken eş zamanlı olarak örnek ve standardın sıcaklık değişimi de kaydedilir. Yani iki yöntem de aynı termogramda görülebilir.

DTA ve TG'nin en çok yararlı olduğu alanlardan bir tanesi, polimerlerin karakterizasyonudur.

Polimerlerin karmaşık molekül yapılarından dolayı sabit bir erime noktaları bulunmaz. Belirli bir sıcaklık aralığında yumuşama gösterirler. Bu sıcaklık aralığına "Camsı geçiş sıcaklığı" denir. Camsı geçiş sıcaklığı ve polimerin parçalanma sıcaklık aralığı polimerleri karakterize eden en önemli parametrelerdendir. Bu değerlere bakarak polimerin zincir uzunluğu, polimerde iki boyutlu veya 3 boyutlu dallanmaların olup olmadığı anlaşılabilir.

Aynı reaktörden farklı zamanlarda üretilen polimer maddelerin molekül kütleleri bile birbirinden farklı olabilmektedir. Bu sebepten dolayı aynı ürünün termogramları birbirinden biraz farklı olabilir. Camsı geçişten sonra polimerde parçalanma gözlenir. Bazı polimerlerde aromatik yapı fazlalığından dolayı bir parça kristal karakteri olabilir. Çoğunlukla bu tür polimerlerde camsı geçiş sıcaklığından önce kristal yapı değişimine ait pikler gözlenebilir. (Aromatik yapıdan dolayı kristallenme ve bu nedenle istiflenme olur).

PE 375°C'de parçalanarak gaz ürünlerine ayrışır. Buna karşılık PVC yaklaşık 274°C'de basamaklı olarak parçalanır. PTFE (teflon) 475°C'e kadar hiçbir değişikliğe uğramaz. Bu sıcaklık aralıkları molekül uzunluklarına bağlı olarak 30°C kadar değişebilir (sabit ısıtma hızında ve inert atmosferde). Ancak 100–150°C kadar büyük değişiklikler göstermez. 1980'de ticari olarak üretilen polimit dediğimiz polimerler 600°C'e kadar dayanır.

Camsı geçişler bir pik olarak gözlenmezler. Camsı geçiş olayı termogramlarda bir omuz şeklinde gözlenir. Termogramlarda gözlenen olaylar şunlardır:

Çizelge 2.2 Termogramlarda gözlenen bazı olaylar

	Olay	Endotermik-Ekzotermik
1	Kristal Yapı Değişimi	Endotermik veya Ekzotermik
2	Erime	Endotermik
3	Camsı Geçiş	Endotermik ama pik şeklinde değil
4	Kaynama	Endotermik
5	Parçalanma	Çoğunlukla endotermik ama kararlı ürünler meydana geliyorsa ekzotermik olabilir
6	Oksidasyon	Ekzotermik

Termogramlar 2 şekilde alınabilir:

1. İnert atmosferde (N_2 , Ar)
2. Reaktif gaz atmosferde (O_2)

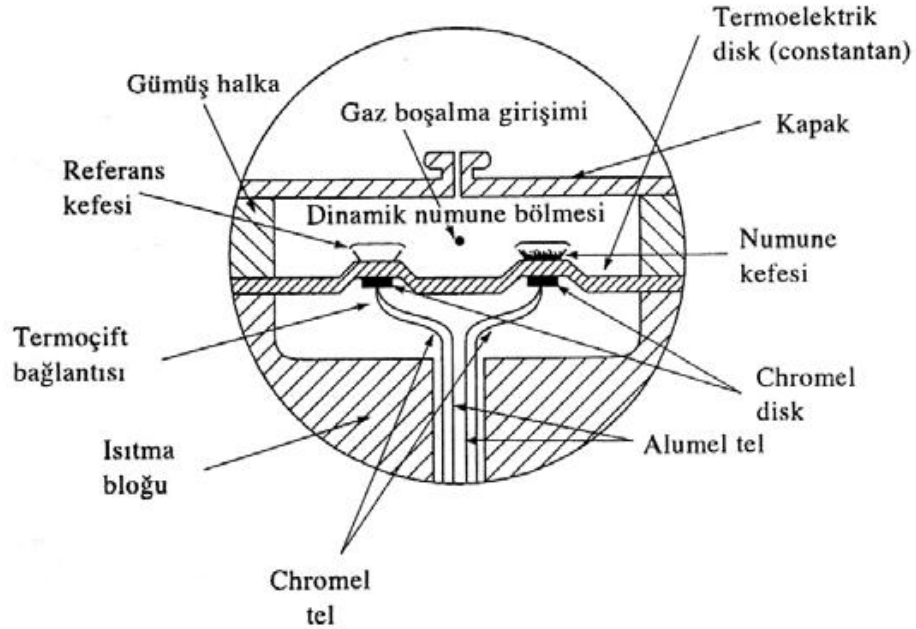
O_2 atmosferinde $270^\circ C$ civarında C ile O_2 , CO ve CO_2 vermek üzere tepkimeye girdiğinden bu sıcaklıktan itibaren kütle azalmaya başlar ve bir süre sonra kütle kaybolur. Ya da polimerlerden geriye kalan kül içerisinde polimere destek için konulan katkı maddelerindeki metallerin oksitleri geriye kalır.

Polietilen (PE) ne kadar dallanmışsa, inert atmosferde elde edilen termogramdaki kütle azalması o kadar azdır.

Polimerik maddeler malzeme yapımında kullanıldıklarından dolayı ömürlerinin tahmin edilebilmesi için bazı hızlandırılmış testler yapılmalıdır. Polimerin atmosfer şartlarındaki direnci bu testlerle tahmin edilir. Bu amaçla polimer sabit sıcaklıkla süre değişken olmak üzere DTA'ya tâbi tutulur ve oksijenin polimeri bozmaya başladığı süre ölçülür. Başlangıçta dirençli olan polimer, bir süre sonra oksitlenmeye başlar. Bu sürenin uzunluğu polimer malzemenin atmosfer şartlarına direnci ile ilgili bilgi verir.

2.5.4 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

DSC cihazlarının DTA cihazlarından farkı termal tepkime esnasında endotermik ve ekzotermik ısıyı net olarak ölçmesidir. DTA ile de bu ısı ölçülebilir ama kabaca standart bir maddenin DTA termogramındaki pik büyüklüğü ile analitin DTA termogramındaki pik büyüklüğü karşılaştırılarak analitin aldığı veya verdiği ısı bulunabilir. Ama bu ölçüm kabaca olur. DSC cihazlarında bu ısı büyük doğrulukla ölçülür.



Şekil 2.5 Isı akışlı DSC hücresinin şematik gösterimi

DSC cihazları 2 şekilde üretilir:

1. Güç kontrollü
2. Isı Akışlı

Ek olarak kefelere birer ısıtıcı elektrik devresi bağlanmıştır. Bu devreler fırını ısıtan ana devreden bağımsızdır. Cihazın çalışması esnasında DTA'da olduğu gibi termodüfletler

kefeler arasındaki sıcaklık farklarını ayırt eder. Termoçiftlerin bağlı olduğu elektronik devreye ek ısıtıcı devreler de bağlıdır. Standart veya örneğin birinin sıcaklığı diğerinden aşağıda kaldığı zaman kefedeki ek ısıtıcı devre çalışmaya başlar. Sıcaklık farkı kalmayana kadar kefeyi ısıtır. Bu esnada verilen ısı ölçülür. Ek devreler örneği ısıtıyorsa olay endotermik, standardı ısıtıyorsa olay ekzotermiktir.

Safılık azaldıkça erime noktaları düşer, pik simetrisi bozular. %100 ya da %99.99 safılıkta ise pik tamamen simetriktir. DTA ile yapılabilen bu durum, DSC ile daha hassas bir biçimde yapılabilir.

Günümüz teknolojisi ile üretilen DSC cihazlarının en büyük sıkıntısı, kullanılabilen sıcaklık aralığının daha dar olmasıdır.

2.6 Kaynak Araştırması

McNesby ve arkadaşlarının 1997 yılında yaptıkları çalışmada kristalin patlayıcıların etki duyarlılığını oda sıcaklığında tahmin etmek için bir teori geliştirildi. Bu teoride enerjik materyalin titreşim enerji seviyesini belirlemek için Raman spektroskopisi kullanıldı. Enerji transfer oranları belirlendi. Enerji transfer oranları Fermi'nin altın kuralları kullanılarak belirlendi. 7 farklı patlayıcı örneğinin Raman spektroskopisi kullanılarak enerji seviyesi belirlendi. Bunlar ağırlık düşmesi testinin sonuçlarıyla uyumlu olduğu öngörüldü.

Hiskey ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptıkları araştırmada yüksek azot içerikli azotetrazol anyonlarının özellikleri belirlendi. Amonyum, guanidinyum ve triaminoguanidinyum katyon olarak belirlendi. Bu komponentler oldukça az duman çıkarıyordu. Bu materyallerinin patlayıcı, proteknik ve properlantlarda kullanım alanına sahip olduğu öngörüldü.

Singh ve arkadaşlarının 1999 yılında yaptıkları çalışmada 5-nitro-2,4dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO)'un yapısı X-ışını, UV, lazer yöntemleriyle belirlenmiştir. NTO'nun termal davranışları incelenmiştir.

Adam ve arkadaşlarının 1999 yılında yaptıkları araştırmada; aşağıdaki 3 nitrofenil azitinin termal bozulması deneysel olarak çalışıldı ve reaksiyon enerjisi kuantum kimyası ile hesaplandı.

1. 1,3,5-(NO₂)₃-2,4,6-(N₃)₃-C₆, (TNTA,1)
2. 1,3-(NO₂)₂-2,4,6-(N₃)₃-C₆H, (DNNTA,2)
3. 1,3,5-(NO₂)₃-2(NO₃)-C₆H₂, (TNMA,3)

Bu komponentler yüksek enerjili yoğun materyal (HEDM), TNTA olarak bulundu nkn termal bozulmasında sadece N₂ ve CO oluşmaktadır. TNTA, 1 ve NH₄NO₃ karışımının oksijenle yanması üzerinde çalışıldı ve ayrıca hesaplandı. NH₄NO₃ ve TNTA,1 in karışımının 1'e 6 molar oranındaki katı karışımı üzerine çalışıldı ve potansiyel bir yeni HEDM olduğu dşnld.

Oxley ve arkadaşlarını 2002 yılında yaptıkları çalışmada; 3,6-dihidroazido-1,2,4,5-tetrazin'in (Hz₂Tz) ve onun diperklorat [Hz₂Tz(HClO₄)₂] tuzunun, dinitrat[Hz₂Tz(HNO₃)₂] tuzunun, bisdintramidat[Hz₂Tz(HDN)₂] tuzunun, bisdinitroimidazolat tuzunun[Hz₂TzBim] termal kararlılığı incelenmiş ve diğer 3,6-disbstitent tetrazinlerle karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda, ntrl tetrazinlerin başlıca iki parçalanma durumu olduğu belirlenmiştir.

Pagoria ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptıkları araştırmada enerjik materyaller olan patlayıcılar, properlantlar ve proteknikler üzerinde çalışılmıştır. Askeri ve sivil alanda yaygın olarak kullanılmakta olan enerjik materyaller üzerine çalışmışlardır. şok ve termal etkisi yüksek, daha az etki duyarlılığına sahip ve yüksek performanslı properlant, patlayıcı ve proteknik maddelerin gelişimi için dünya çapında bir araştırma olduğu grlmştir. Son yıllarda enerjik heterosiklik komponentlerin sentezi oldukça ilgi görmektedir. Heterosiklik yapılarda oksijen balansı yoğunluk ve yüksek sıcaklık özellikleri karboksilik analoglarına göre daha yüksek olduğuna araştırmalar sonucunda varılmıştır. Bunlarla ilgili birçok çalışma literatürde vardır.

Öz ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları çalışmada; Tek çekirdekli Cu(II) kompleksleri ve türevleri bis-*N,N'*(salisiliden)-1.3-propandiaminbis-*N,N'*(salisiliden)-1.3-propandiamin ile sentezlendi. Daha sonra bu Cu(II) komplekslerine μ - köprüleri yardımıyla azit iyonları eklenerek tetranükleer yapı kazandırıldı. Bu komplekslerin IR, elementel analiz ve X-ışını yöntemleri ile yapıları tayin edildi. Yapıları belirlenen bu kompleksler DSC ve TG ile analiz edildi. TG ile analizinde 200 derece civarında oldukça yüksek bir ekzotermik pik olduğu gözlemlendi. Bu termal reaksiyon DSC verileri ile desteklendi ve enerjik molekül sınıfına girebileceği öngörüldü.

Talawar ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları araştırmada; Yeşil kimya çevresel konuların önemi nedeniyle son yıllarda önemli derecede ilgi gören ve sentez metotlarını çevresel olarak daha uygun yapabilmek gibi önemli bir amacı olan bir ilgi konusudur. Kimya alanındaki araştırmacılar yeni yaklaşımların yanı sıra kanıtlanabilir gelişme, endüstriyel çevre bilim, daha temiz sentez metotları ve yaşam döngüsü analizleri üzerine de çalışmalar yapmaktadır. Sheldon'a göre yeşil kimya hammaddeleri (tercihen yenilenebilen) verimli bir şekilde kullanmak, atıkları yok etmek ve kimyasal ürünlerin imalat ve uygulanmasında kullanılan toksik çözücülerin kullanımından kaçınmaktır.

Yeşil Kimyanın İlkeleri:

Herhangi bir kimya endüstrisinde yeşil metotların kullanımı çevreye büyük ölçüde katkıda bulunmuştur:

- a. Atık oluşumunun önemli ölçüde önlenmesi
- b. Reaktantların tüketiminde artış
- c. Daha az toksik reaktant ve çözeltiler kullanımı
- d. Reaksiyonda atom ekonomisinin artırılması
- e. Hammaddelerin geri dönüşümü
- f. Zararlı materyal oluşumundan kaçınmak ve zarar risklerini en aza indirmek

Bu ilkeler kimyagerlerin işlerini daha güvenli ve daha temiz bir şekilde yapmalarına yardımcı olacaktır. Dahası, yeşil kimya kimyager, kimya mühendisleri, bilim adamlarının kullandığı metotları daha çevre dostu metotlar haline getirmiştir. Yeşil kimya ilkeleri

temel olarak metot geliştirme ile daha ilgilidir. Sikdar ve Howel son zamanlarda kimyasal alanda daha az nitrat içeren reaksiyonlar için bazı yaklaşımlar sundular. Yazarlara göre reaksiyonların atıklarından saflaştırma metodu düzenleyerek daha çevre dostu sentezler yapılabileceğini söylediler. Yeşil kimyagerlerin enerjik materyal alanında göz önünde bulundurmaları gereken en önemli amaçlar:

- i. İmalat, test etme, depolama esnasında yaşam döngüsü atık üretimini en aza indirme
- ii. Cephane kullanımında üretilen, kirliliğe yol açan ürünleri en aza indirmek. Atık üretiminin yaklaşık %40'ı imalat sırasında açığa çıkar.
- iii. Yüksek azot içeren bileşikler ve klor benzeri elementlerden yoksun olan, özünde kirliliğe yol açmayan HEM'leri kullanmak.
- iv. Silah properlantlarının imalatında çözücüsüz metotlar kullanmak.
- v. Sıvı veya süper kritik karbondioksitten ve HEM'lerin sentezi için enzimlerden yararlanan teknolojiler kullanmak.
- vi. HEM'lerin ve ürünlerin ayrışımının yol açtığı su ve toprak kirliliği problemini azaltmak için HEM'lerin biyolojik olarak ayrışması.

Gelişmiş patlayıcı ve properlant teknolojisi, daha çok performans ve daha az kırılma sağlayan parçaların kullanımını vurguluyor.

Klapötke ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları araştırmaya göre;

Aşağıda verilen enerjik maddeler:

1. 5-nitriminotetrazol(H_2AtNO_2)
2. 1-metil-5- nitriminotetrazol(1 MeHAtNO₂)
3. 2-metil-5- nitriminotetrazol(2 MeHAtNO₂)

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ve $CuCl_2 \cdot H_2O$ ile sulu ortam gibi davranan sulu amonyakta reaksiyona sokuluyor. Sentezin ürünleri olan aşağıdaki kompleksler oluşuyor:

4. $[Cu(HAtNO_2)_2(H_2O)_4]$
5. $[Cu(AtNO_2)(NH_3)_3]_2$
6. $(NH_4)_2[Cu(AtNO_2)_2(H_2O)_2]$
7. $[Cu(1-MeAtNO_2)_2(NH_3)_2]$

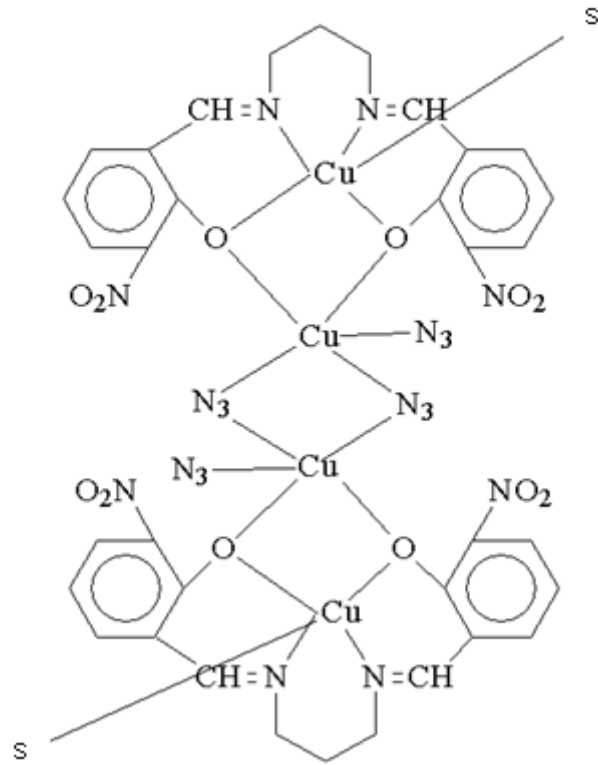
8. $[\text{Cu}(2\text{-MeAtNO}_2)_2(2\text{-MeHAtNO}_2)_2]$
9. $[\text{Cu}(2\text{-MeAtNO}_2)_2]_\infty$
10. $[\text{Cu}(2\text{-MeAtNO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$
11. $[\text{Cu}(2\text{-MeAtNO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Tüm bu kompleksler düşük sıcaklık kristal X-ışını kırınımı, IR, elemental analiz ve DSC de analiz edildi. Bu 6 kompleksin manyetik özellikleri araştırıldı. Enerjik karakterlerine göre etki ve sürtünme hassasiyetleri BAM ve sürtünme test cihaz (friction tester) ile araştırıldı. Bu kompleksler için bulunan değerler koordine olmuş amonyak ve suya bağlı olarak değiştiği öngörüldü.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

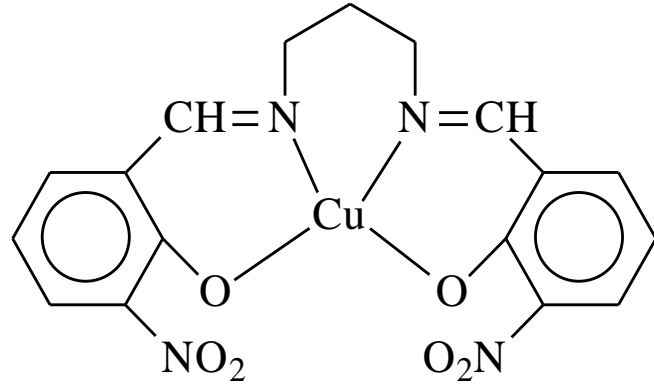
3.1 Patlayıcı Olarak Kullanılan Kompleksler

3.1.1 Patlayıcı olarak kullanılan komplekslerin yapıları

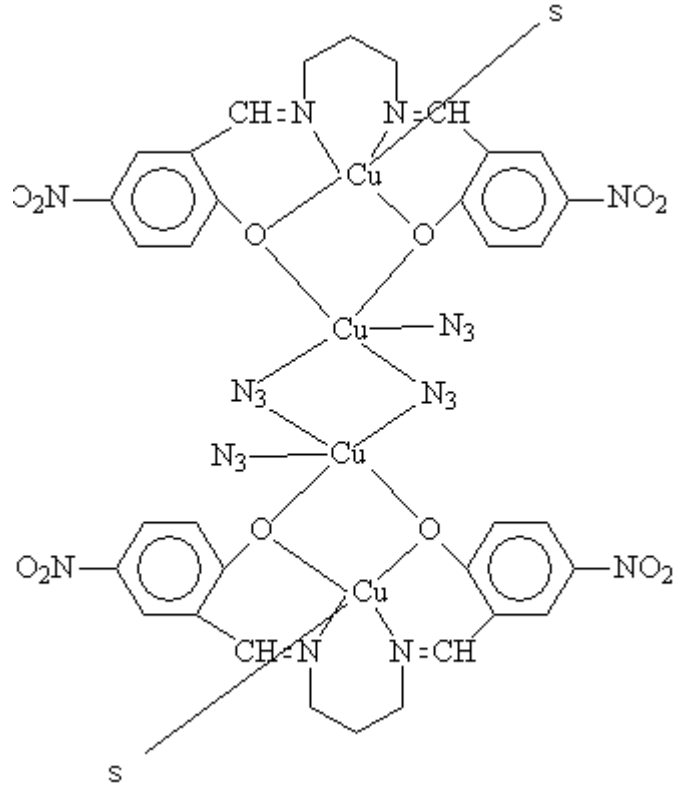


Şekil 3.1 [Cu-3-nitro-L.Cu(N₃)₂]₂ kompleksinin açık yapısı

S: DMF, dioksan

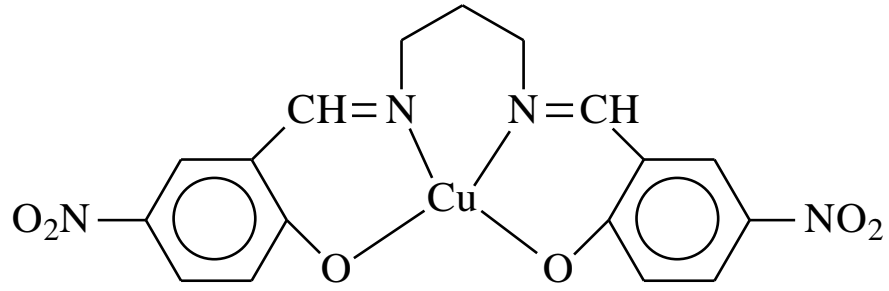


Şekil 3.2 [Cu-3-nitro-L] kompleksinin açık yapısı

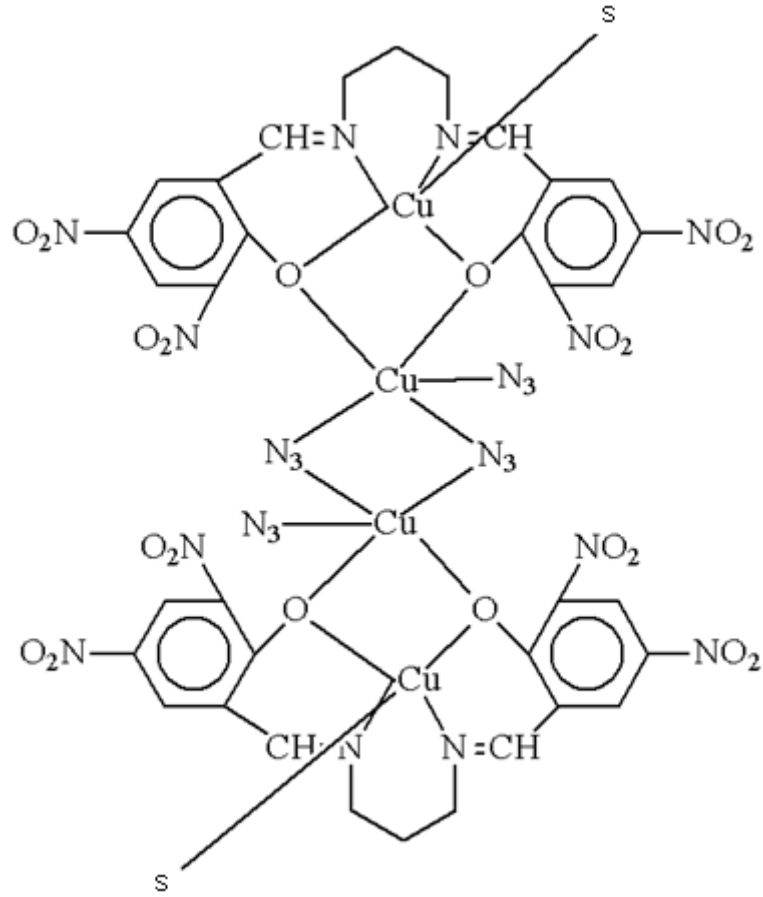


Şekil 3.3 [Cu-5-nitro-L.Cu(N₃)₂]₂ kompleksinin açık yapısı

S: DMF, dioksan

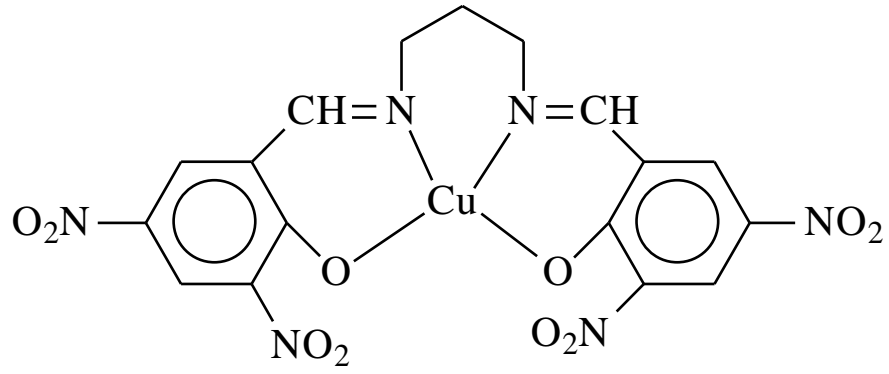


Şekil 3.4 [Cu-5-nitro-L] kompleksinin açık yapısı

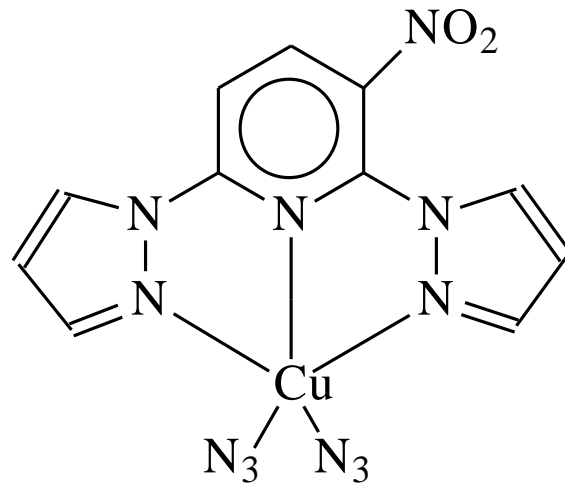


Şekil 3.5 [Cu-3,5-dinitro-L.Cu(N₃)₂]₂ kompleksinin açık yapısı

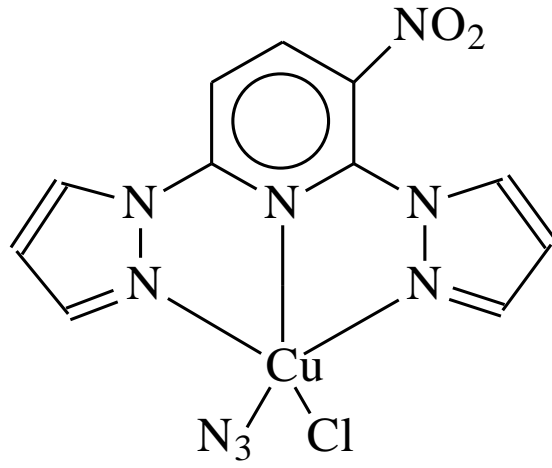
S: DMF, dioksan



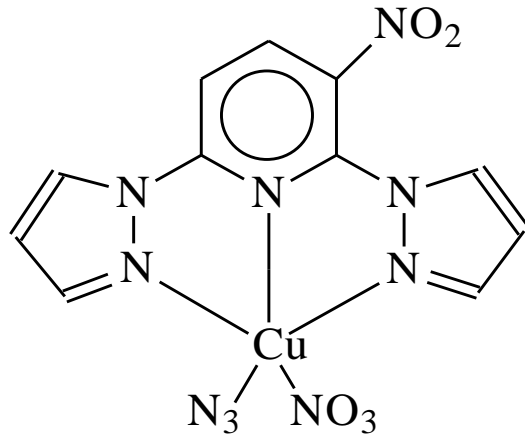
Şekil 3.6 [Cu-3,5-dinitro-L] kompleksinin açık yapısı



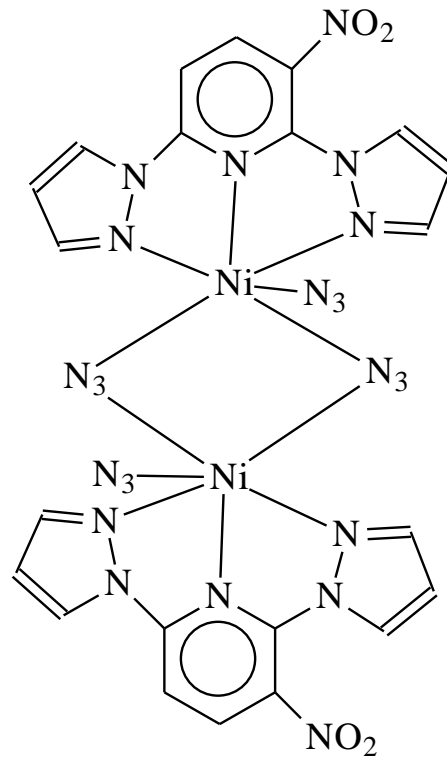
Şekil 3.7 [Cu(3-nitro-pp)(N₃)₂] kompleksinin açık yapısı



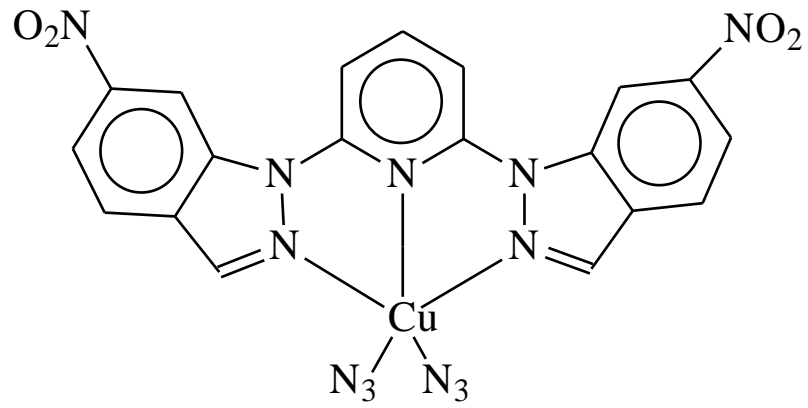
Şekil 3.8 [Cu(3-nitro-pp)(N₃)(Cl)] kompleksinin açık yapısı



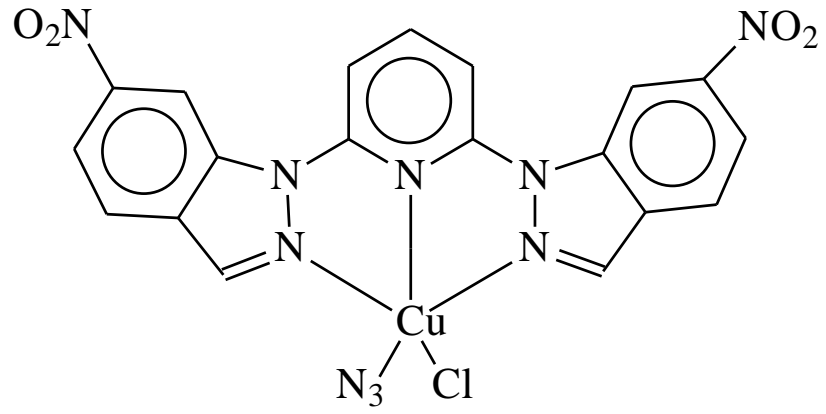
Şekil 3.9 [Cu(3-nitro-pp)(N₃)(NO₃)] kompleksinin açık yapısı



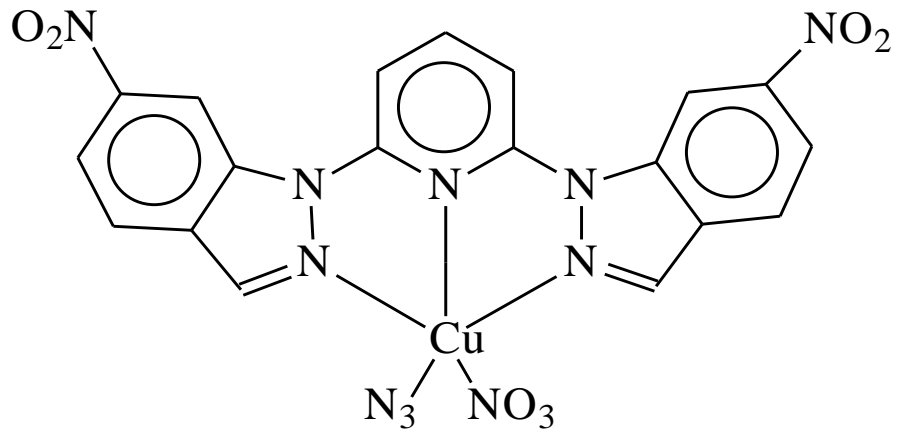
Şekil 3.10 $[\text{Ni}(3\text{-nitro-pp})(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksinin açık yapısı



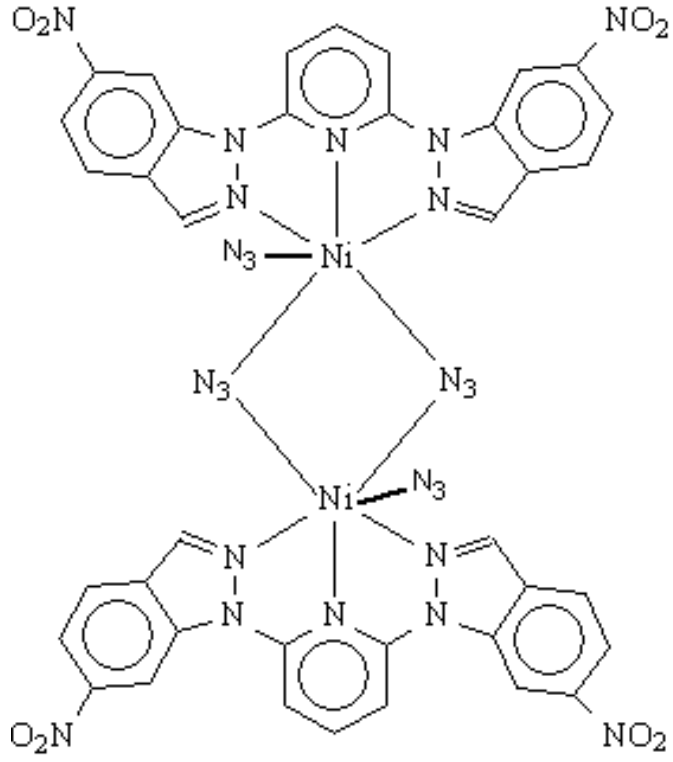
Şekil 3.11 $[\text{Cu-5-nitro-indpp}(\text{N}_3)_2]$ kompleksinin açık yapısı



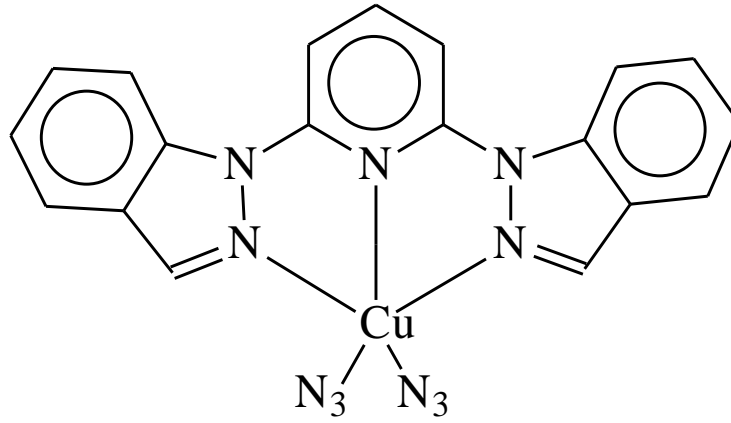
Şekil 3.12 [Cu-5-nitro-indpp(N₃)(Cl)] kompleksinin açık yapısı



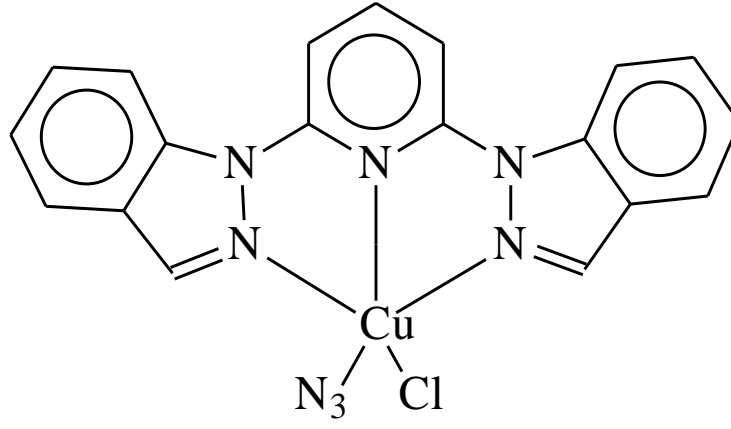
Şekil 3.13 [Cu-5-nitro-indpp(N₃)(NO₃)] kompleksinin açık yapısı



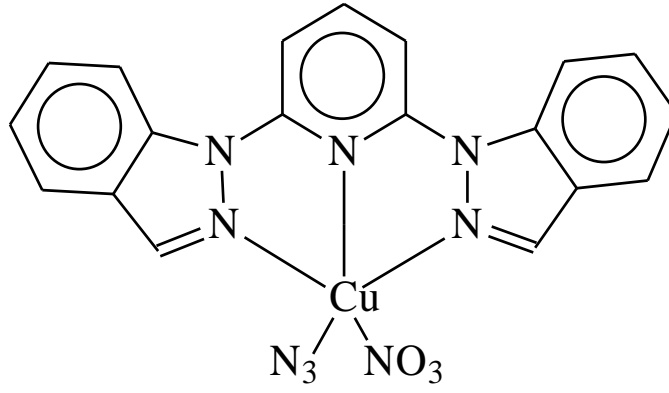
Şekil 3.14 [Ni-5-nitro-indpp(N₃)₂]₂ kompleksinin açık yapısı



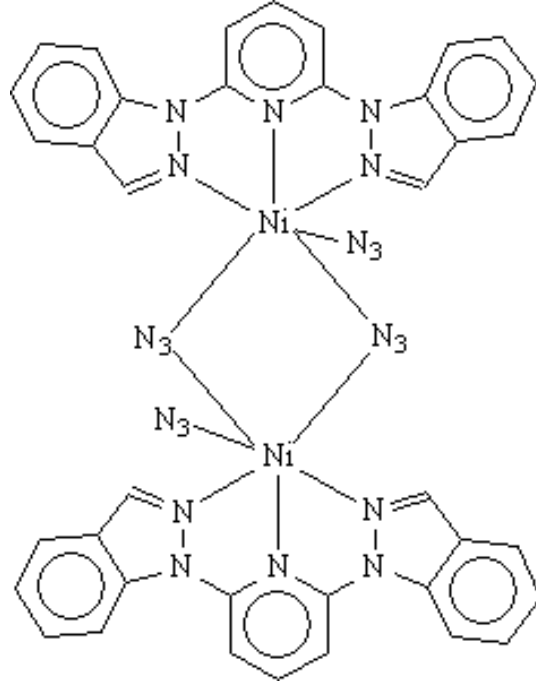
Şekil 3.15 [Cu(indpp)(N₃)₂] kompleksinin açık yapısı



Şekil 3.16 [Cu(indpp)(N₃)(Cl)] kompleksinin açık yapısı



Şekil 3.17 [Cu(indpp)(N₃)(NO₃)] kompleksinin açık yapısı

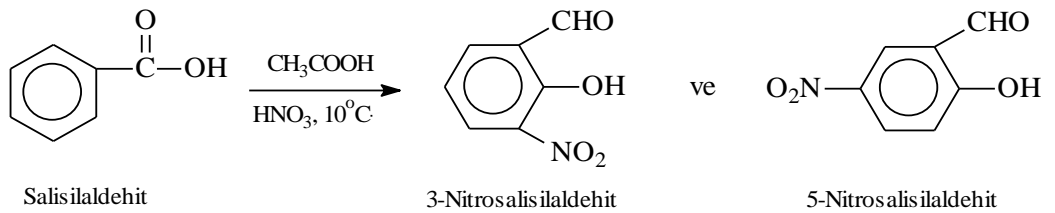


Şekil 3.18 $[\text{Ni}(\text{indpp})(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksinin açık yapısı

3.1.2 Kullanılan ligandların hazırlanması

3.1.2.1 3- ve 5- nitrosalisilaldehit karışımının sentezlenmesi

10 mL salisilaldehit 300 mL'lik beher içerisinde 40mL asetikasitte çözüldü. Bu çözelti kum banyosunda bir miktar ısıtıldı ve 1mL %63 lük nitrikasit ilave edildi, bu tepkime şiddetli ekzotermik bir tepkime olduğu için hemen buz banyosunda soğutuldu ancak donmasına izin verilmedi. Bu işleme 15 mL nitrik asit bitene kadar devam edildi. Bir süre sonra renk sarıdan kahverengine doğru değişti ve daha sonrada ani bir ekzotermik tepkime ile kaynamaya başladı, kaynamanın olduğu anda hızlı bir şekilde bu karışım 250 mL su-buz banyosuna boşaltıldı. Oluşan çökelek buzlar tamamen eridikten sonra süzüldü ve kurumaya bırakıldı. Süzülen bu çökelek 3- ve 5- nitrosalisilaldehit karışımıdır (Miller 1887).

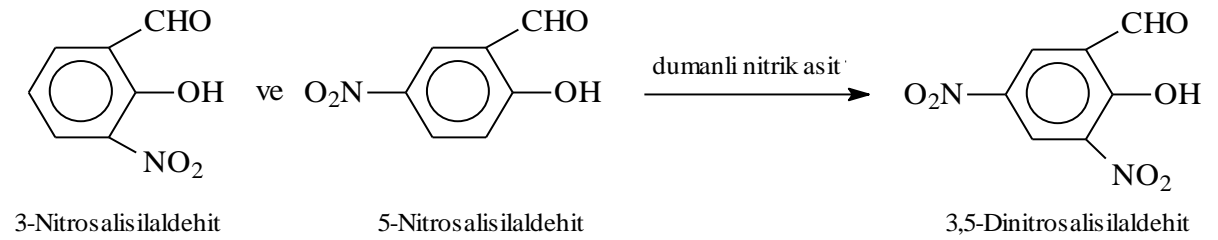


3.1.2.2 3- ve 5- nitrosalisilaldehit karışımının ayrılması

5g 3- ve 5- nitrosalisilaldehit karışımı 40 mL suda 2,5 g NaOH beraberinde bir beherde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti 12 veya 24 saat bekletilerek sarı ve kırmızı kristallerin ayrılması sağlandı. Kristal oluşumundan sonra süzüntü ve sarı-kırmızı kristaller ayrı beherler içerisinde asitlendirme işlemlere tabi tutuldu. Süzüntü HCl ile asitlendirildiğinde 3-nitrosalisilaldehit çökerek ayrıldı. Bu çökelek süzülerek kurutuldu. Sarı-kırmızı kristaller bir miktar suda ısıtılarak çözüldü. Ortam HCl ile bolca asitlendirilerek 5-nitrosalisilaldehitin çökmesi sağlandı. Bu çökelek süzülerek kurutuldu.

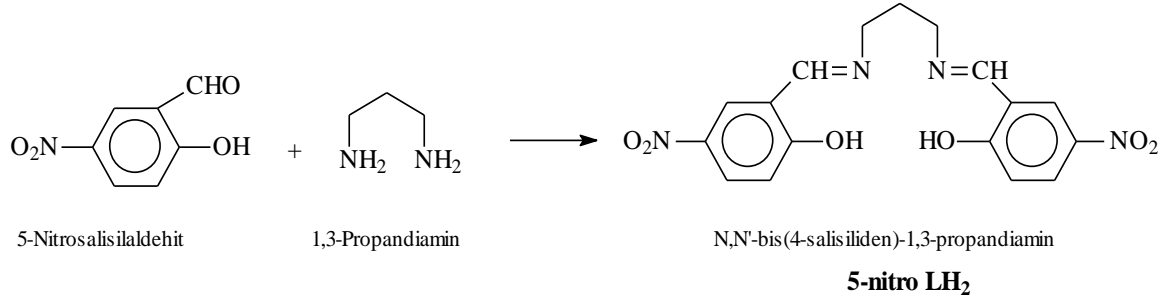
3.1.2.3 3,5 – dinitrosalisilaldehit sentezi (dinitrolama)

3- ve 5- nitrosalisilaldehit karışımının 20-30g'ı 10 mL H₂SO₄ ile çözüldü. Üzerine 25 mL dumanlı nitrik asit 1'er mL olarak yavaş yavaş eklendi. Bir süre sonra rengi sarıdan kahverengiye döndü. Ani bir ekzotermik tepkime ile kaynamaya başladı. Kaynama olduğu anda 250 mL'lik su-buz karışımına döküldü. Bir gün bekletildikten sonra çöken sarı renkli çökelek süzüldü ve kurutuldu.(Hill 1933)



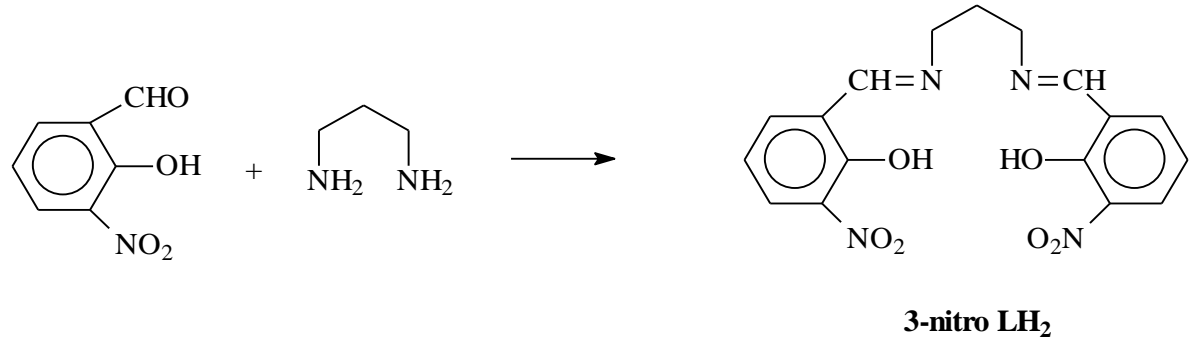
3.1.2.4 5-nitrosalisilaldehit'den Schiff Bazı sentezi(5-nitroLH₂)

0,02 mol 5-Nitrosalisilaldehit 50mL etanol ile ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0,01 mol 1,3-propandiamin'in 10mL etanoldeki çözeltisi eklendi. Bir süre sonra sarı Schiff Bazı çöktü. Bu çökelek süzülüp kurutuldu.



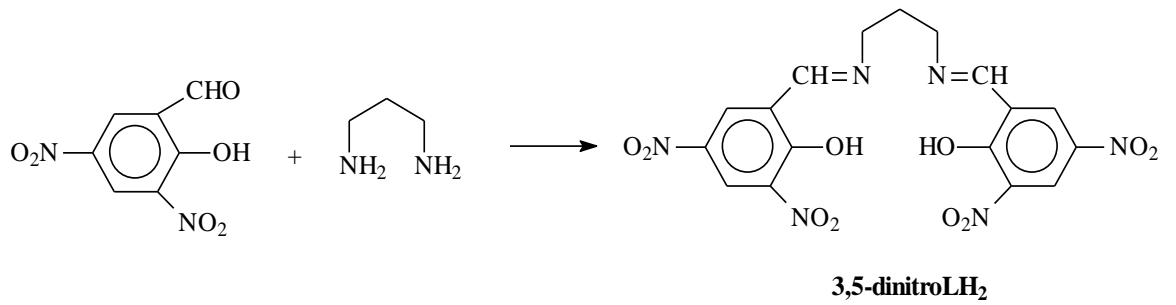
3.1.2.5 3-nitrosalisilaldehyd'den Schiff Bazı sentezi(3-nitroLH₂)

0,02 mol 3-Nitrosalisilaldehyd 50mL etanol ile ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0,01 mol 1,3-propandiamin'in 10mL etanoldeki çözeltisi eklendi. Bir süre sonra sarı Schiff Bazı çöktü. Bu çökelek süzülüp kurutuldu.



3.1.2.6 3,5 – dinitrosalisilaldehyd'den Schiff Bazı sentezi(3,5-dinitroLH₂)

0,02 mol 3-Nitrosalisilaldehyd 100mL etanol ile ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0,01 mol 1,3-propandiamin'in 10mL etanoldeki çözeltisi eklendi. Bir süre sonra sarı Schiff Bazı çöktü. Bu çökelek süzülüp kurutuldu (Emregül vd. 2009).



3.1.2.7 3-nitro-pp' nin ligandının sentezi

0,05 mol pirazol tartıldı, 100 mL dietilenglikoldimetileter ile bir balon içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye 0,05 mol K eklendi ve 50°C' a ayarlı ısıtıcıda K çözülmeye kadar karıştı, bu işlem yaklaşık 3-4 saat sürdü. Bu karışıma 0,025 mol 3-nitro-2,6-dikloropridin eklendi ve sıcaklığı 200°C' a ayarlı ısıtıcıda 2 gün boyunca karıştı. İki günün sonunda oluşan karışım süzüldü, katı kısım (KCl) atıldı. Sıvı olan kısım ise hacminin 2-3 katı kadar su buz karışımına döküldü. Bir gün beklendikten sonra süzüldü ve kurutuldu. Bu prosedür literatürde verilen yöntemine uygun olarak yapıldı (Jameson 1990).

3.1.2.8 5-nitro-indpp' nin ligandının sentezi

0,05 mol 5-nitro indazol tartıldı, 100 mL dietilenglikoldimetileter ile bir balon içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye 0,05 mol K eklendi ve 50°C' a ayarlı ısıtıcıda K çözülmeye kadar karıştı, bu işlem yaklaşık 3-4 saat sürdü. Bu karışıma 0,025 mol 5-nitro-2,6-dikloropridin eklendi ve sıcaklığı 200°C' a ayarlı ısıtıcıda 2 gün boyunca karıştı. İki günün sonunda oluşan karışım süzüldü, katı kısım (KCl) atıldı. Sıvı olan kısım ise hacminin 2-3 katı kadar su buz karışımına döküldü. Bir gün beklendikten sonra süzüldü ve kurutuldu (Jameson 1990).

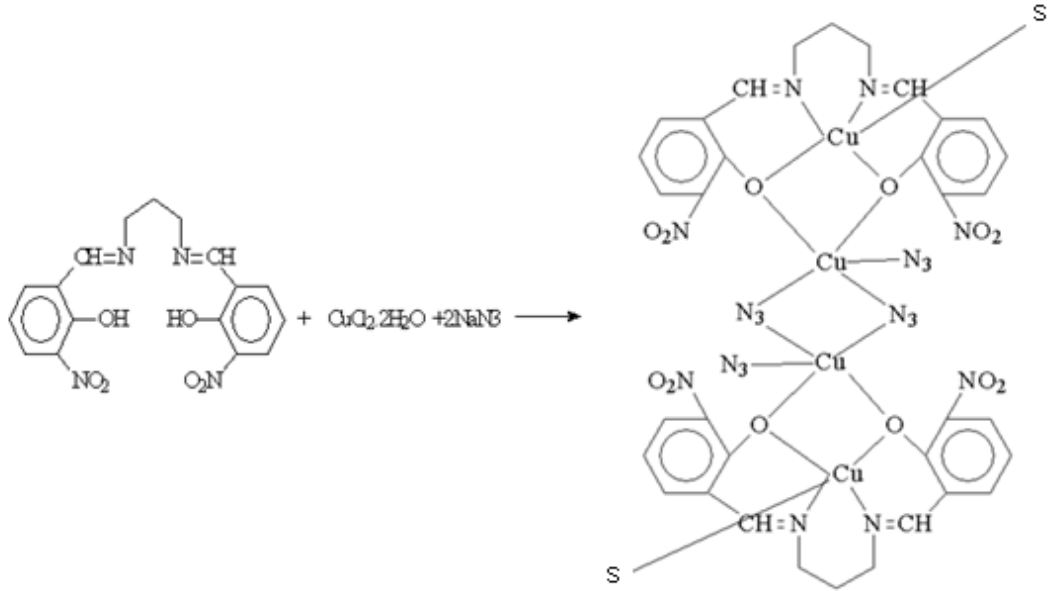
3.1.2.9 indpp' nin ligandının sentezi

0,05 mol indazol tartıldı, 100 mL dietilenglikoldimetileter ile bir balon içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye 0,05 mol K eklendi ve 50°C' a ayarlı ısıtıcıda K çözülmeye kadar karıştı, bu işlem yaklaşık 3-4 saat sürdü. Bu karışıma 0,025 mol 2,6-dikloropridin eklendi ve sıcaklığı 200°C' a ayarlı ısıtıcıda 2 gün boyunca karıştı. İki günün sonunda oluşan karışım süzüldü, katı kısım (KCl) atıldı. Sıvı olan kısım ise hacminin 2-3 katı kadar su buz karışımına döküldü. Bir gün beklendikten sonra süzüldü ve kurutuldu (Jameson 1990).

3.1.3 Komplekslerin hazırlanması

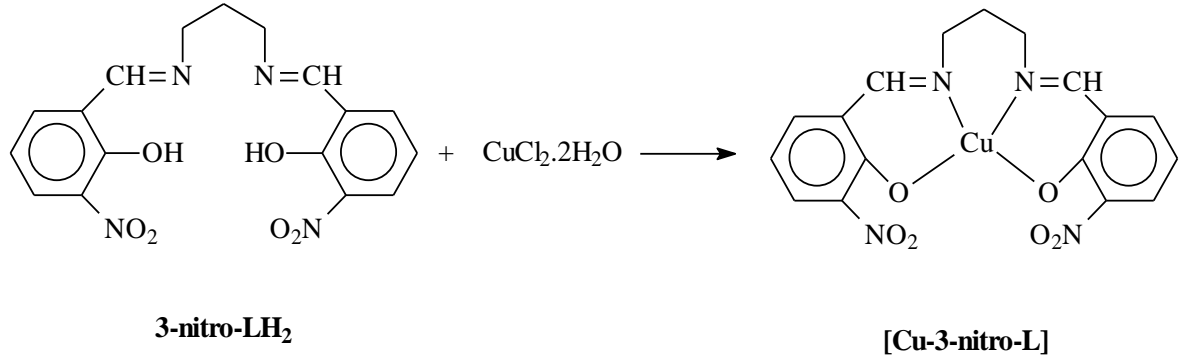
3.1.3.1 [Cu-3-nitro-L.Cu(N₃)₂]₂ kompleksinin sentezi

0,01 mol 3-nitroLH₂ ligandı 50 mL DMF içerisinde çözüldü; 0,02 mol CuCl₂.2H₂O 20mL metanol içerisinde çözüldü; 0,04 mol NaN₃ 10 mL su içerisinde çözüldü. Bu üç çözelti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu (Kurtaran 2003), (Koner 2003), (Khalaji 2009), (Öz 2009).



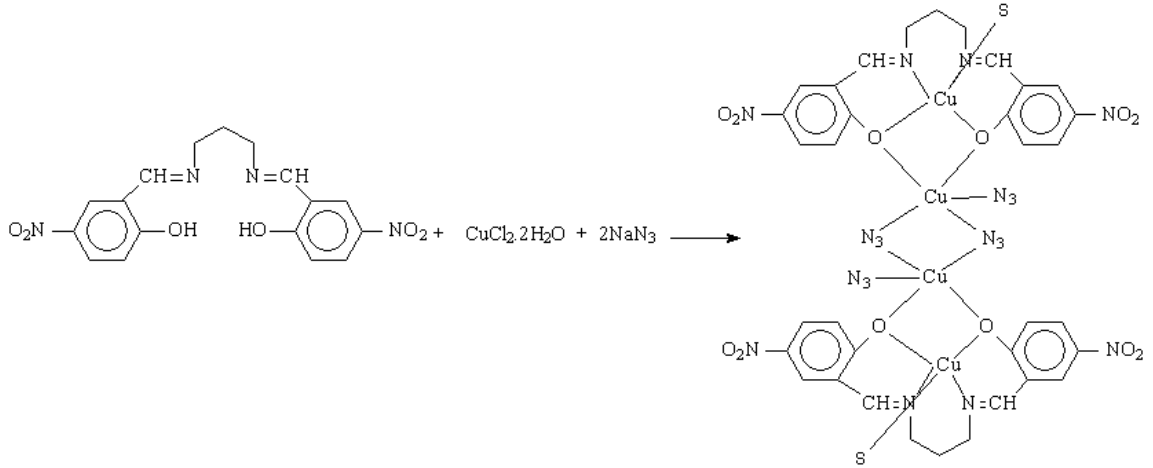
3.1.3.2 [Cu-3-nitro-L] kompleksinin sentezi

0,001 mol 3-nitroLH₂ ligandı 40 mL DMF içerisinde çözüldü; 0,003 mol CuCl₂.2H₂O 20mL Dioksan içerisinde çözüldü. Bu iki çözelti yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu.



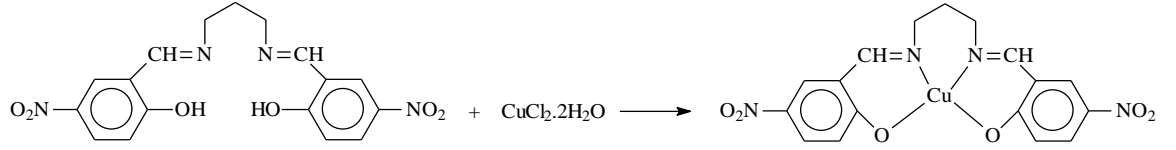
3.1.3.3 [Cu-5-nitro-L.Cu(N₃)₂]₂ kompleksinin sentezi

0,001 mol 5-nitroLH₂ ligandı 40 mL DMF içerisinde çözüldü; 0,003 mol CuCl₂·2H₂O 20mL metanol içerisinde çözüldü; 0,007 mol NaN₃ 5 mL su içerisinde çözüldü. Bu üç çözelti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu.



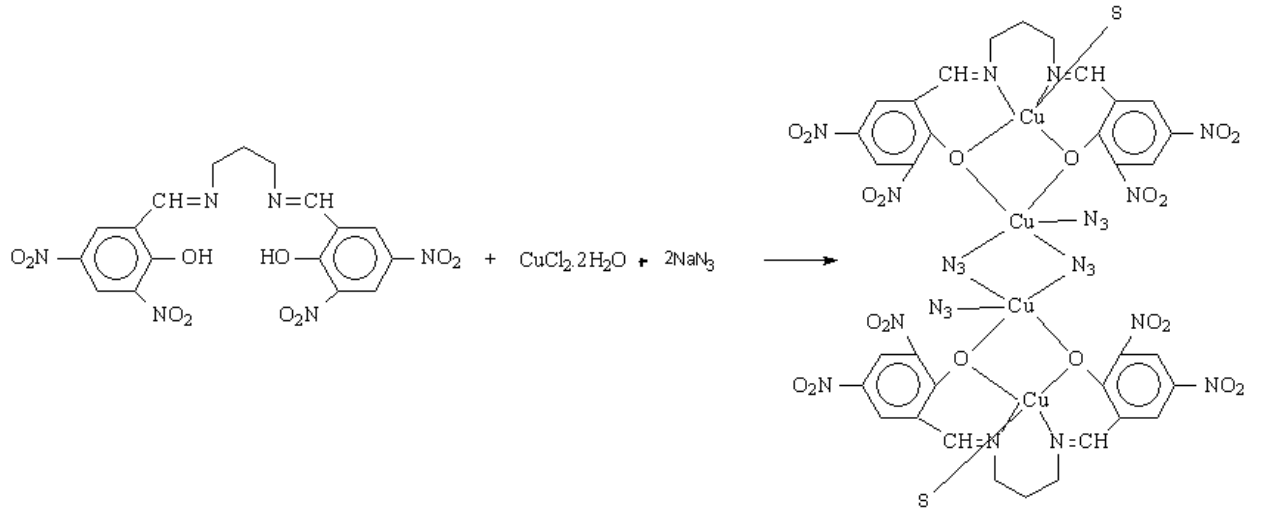
3.1.3.4 [Cu-5-nitro-L] kompleksinin sentezi

0,001 mol 5-nitroLH₂ ligandı 40 mL DMF içerisinde çözüldü; 0,003 mol CuCl₂·2H₂O 20mL metanol içerisinde çözüldü. Bu iki çözelti yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu.



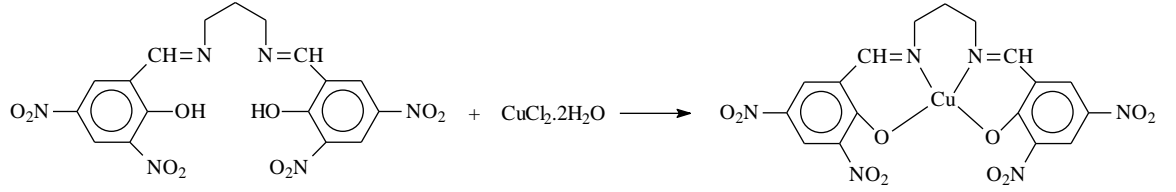
3.1.3.5 [Cu-3,5-dinitro-L] kompleksinin sentezi

0,001 mol 3,5-dinitro-LH₂ ligandı 40 mL DMF içerisinde çözüldü; 0,003 mol CuCl₂.2H₂O 20mL metanol içerisinde çözüldü; 0,007 mol NaN₃ 5 mL su içerisinde çözüldü. Bu üç çözelti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu.



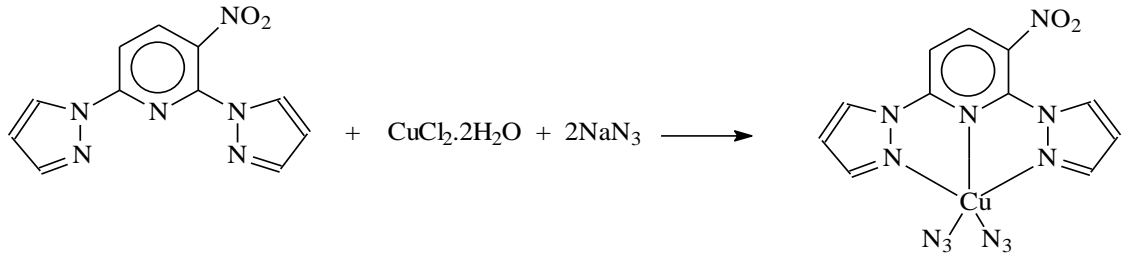
3.1.3.6 [Cu-3,5-dinitro-L] kompleksinin sentezi

0,001 mol 3,5-dinitro-LH₂ ligandı 40 mL DMF içerisinde çözüldü; 0,003 mol CuCl₂.2H₂O 20mL dioksan içerisinde çözüldü. Bu iki çözelti yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu.



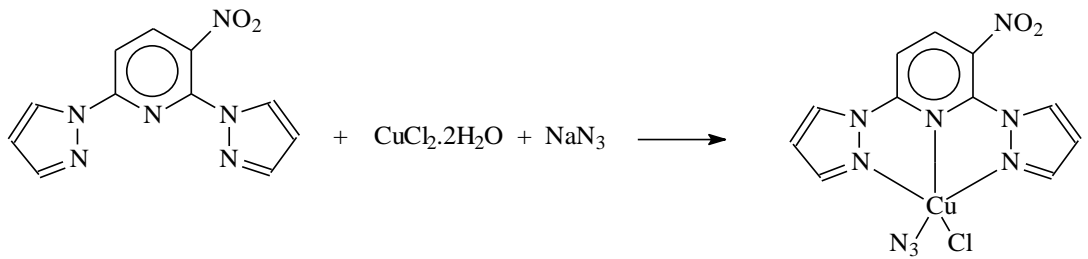
3.1.3.7 [Cu(3-nitropp)(N₃)₂] kompleksinin sentezi

0,001mol 3-nitropp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözeltisi karışımında çözüldü; 0,001mol CuCl₂.2H₂O 20mL metanolde çözüldü;0,002 mol NaN₃ 10 mL suda çözüldü. Bu üç çözelti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu (Manikandan 2000), (Arıcıl 2003), (Taştekin 2007), (Taştekin 2008).



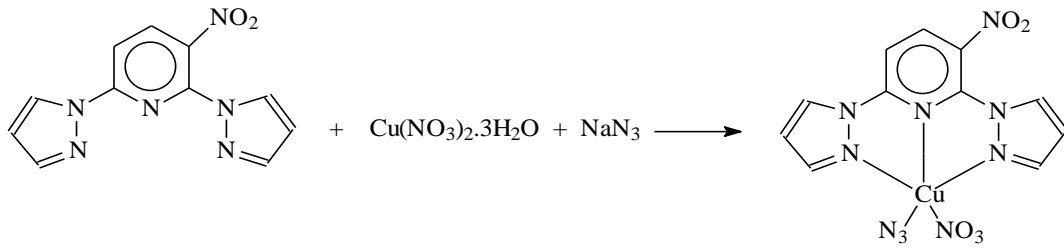
3.1.3.8 [Cu(3-nitropp)(N₃)(Cl)] kompleksinin sentezi

0,001mol 3-nitropp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözeltisi karışımında çözüldü; 0,001mol CuCl₂.2H₂O 20mL metanolde çözüldü;0,001 mol NaN₃ 10 mL suda çözüldü. Bu üç çözelti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu (Kurtaran 2003).



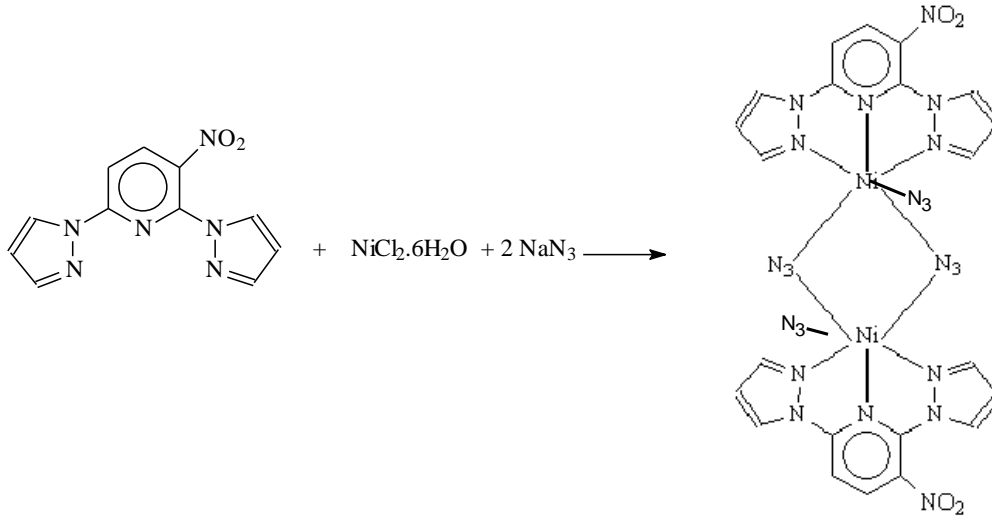
3.1.3.9 [Cu(3-nitropp)(N₃)(NO₃)] kompleksinin sentezikompleksinin sentezi

0,001mol 3-nitro-pp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözültisi karışımında çözüldü; 0,001mol Cu(NO₃)₂.3H₂O 20mL metanolde çözüldü; 0,001 mol NaN₃ 10 mL suda çözüldü. Bu üç çözülti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu.



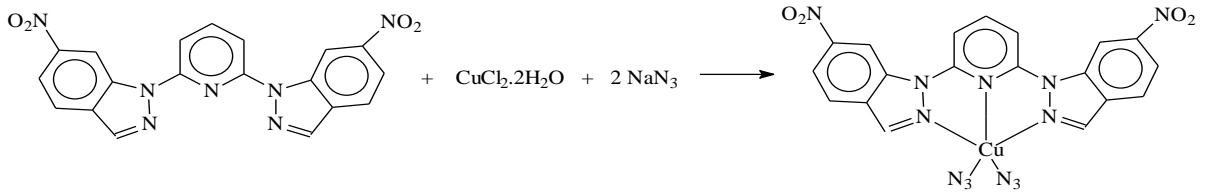
3.1.3.10 [Ni(3-nitropp)(N₃)₂]₂ kompleksinin sentezi

0,001mol 3-nitro-pp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözültisi karışımında çözüldü; 0,001mol NiCl₂.6H₂O 20mL metanolde çözüldü;0,002 mol NaN₃ 10 mL suda çözüldü. Bu üç çözülti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu (Kurtaran 2003), (Nazlı 2008).



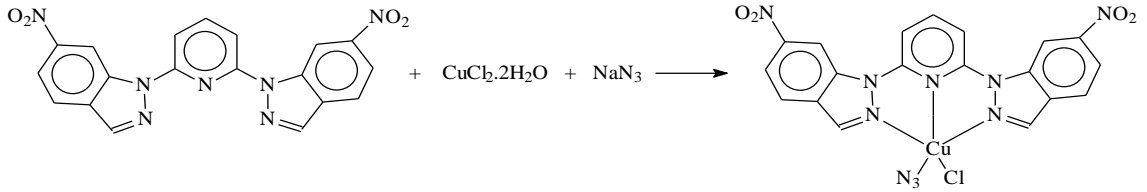
3.1.3.11 [Cu-5-nitro-indpp(N₃)₂] kompleksinin sentezi

0,001mol 5-nitro-indpp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözeltisi karışımında çözüldü; 0,001mol CuCl₂.2H₂O 20mL metanolde çözüldü;0,002 mol NaN₃ 10 mL suda çözüldü. Bu üç çözelti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu.



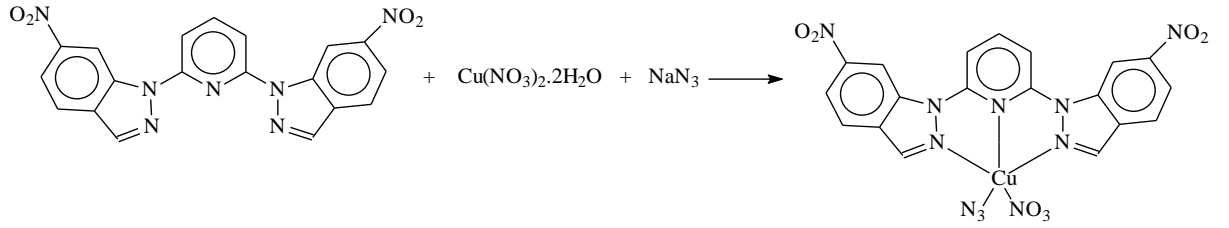
3.1.3.12 [Cu-5-nitro-indpp(N₃)(Cl)] kompleksinin sentezi

0,001mol 5-nitro-indpp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözeltisi karışımında çözüldü; 0,001mol CuCl₂.2H₂O 20mL metanolde çözüldü;0,001 mol NaN₃ 10 mL suda çözüldü. Bu üç çözelti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu



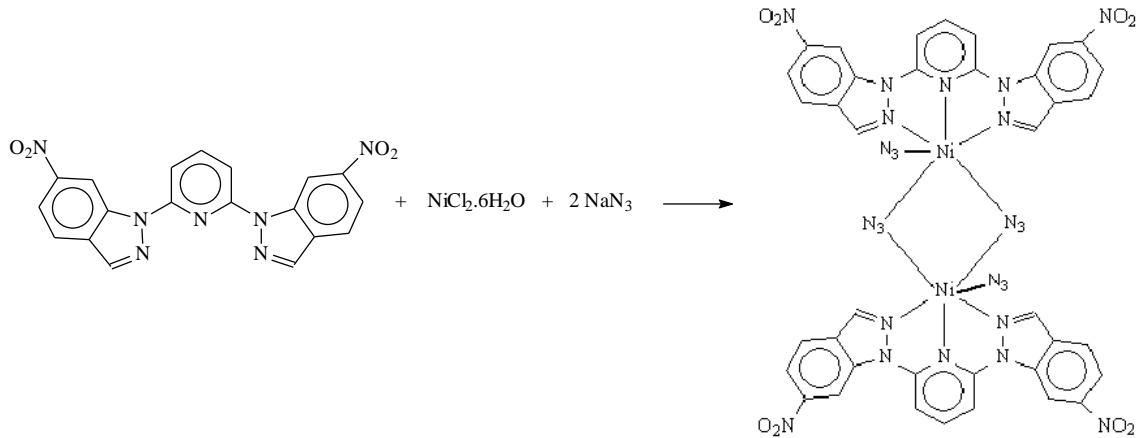
3.1.3.13 [Cu-5-nitro-indpp(N₃)(NO₃)] kompleksinin sentezi

0,001mol 5-nitro-indpp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözeltisi karışımında çözüldü; 0,001mol Cu(NO₃)₂.3H₂O 20mL metanolde çözüldü;0,001 mol NaN₃ 10 mL suda çözüldü. Bu üç çözelti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu.



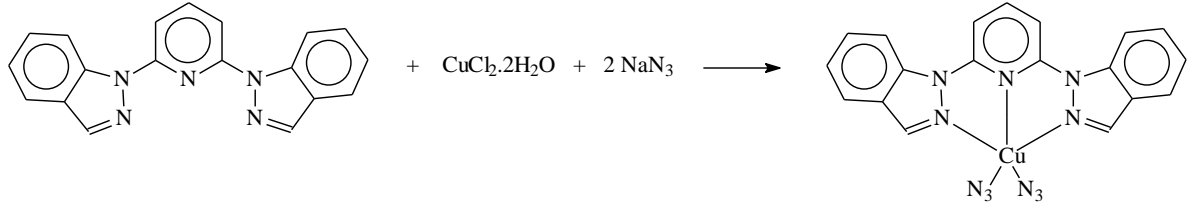
3.1.3.14 [Ni-5-nitro-indpp(N₃)₂]₂ kompleksinin sentezi

0,001mol 5-nitro-indpp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözültisi karışımında çözüldü; 0,001mol NiCl₂.6H₂O 20mL metanolde çözüldü;0,002 mol NaN₃ 10 mL suda çözüldü. Bu üç çözülti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzöldü ve kurutuldu.



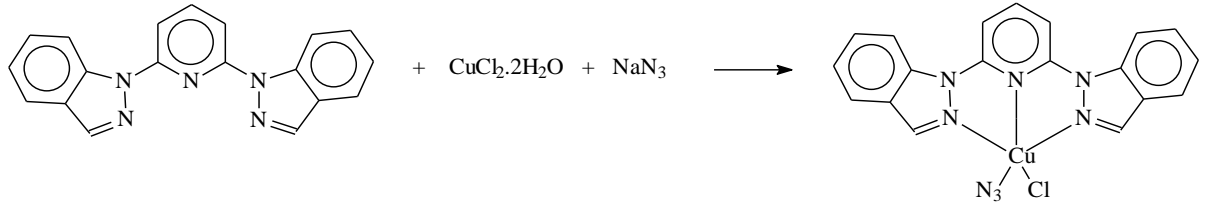
3.1.3.15 [Cu(indpp)(N₃)₂]₂ kompleksinin sentezi

0,001mol indpp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözültisi karışımında çözüldü; 0,001mol CuCl₂.2H₂O 20mL metanolde çözüldü;0,002 mol NaN₃ 10 mL suda çözüldü. Bu üç çözülti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzöldü ve kurutuldu.



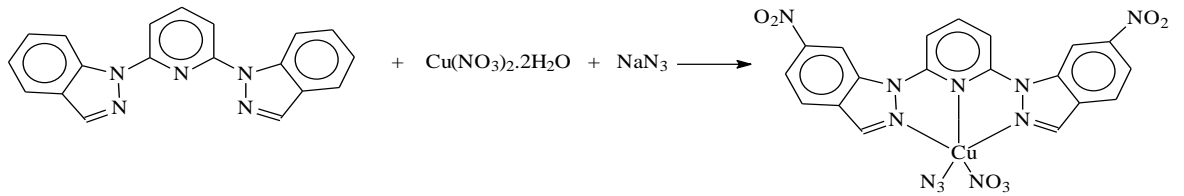
3.1.3.16 [Cu(indpp)(N₃)(Cl)] kompleksinin sentezi

0,001mol indpp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözeltisi karışımında çözüldü; 0,001mol CuCl₂.2H₂O 20mL metanolde çözüldü;0,001 mol NaN₃ 10 mL suda çözüldü. Bu üç çözelti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu.



3.1.3.17 [Cu(indpp)(N₃)(NO₃)] kompleksinin sentezi

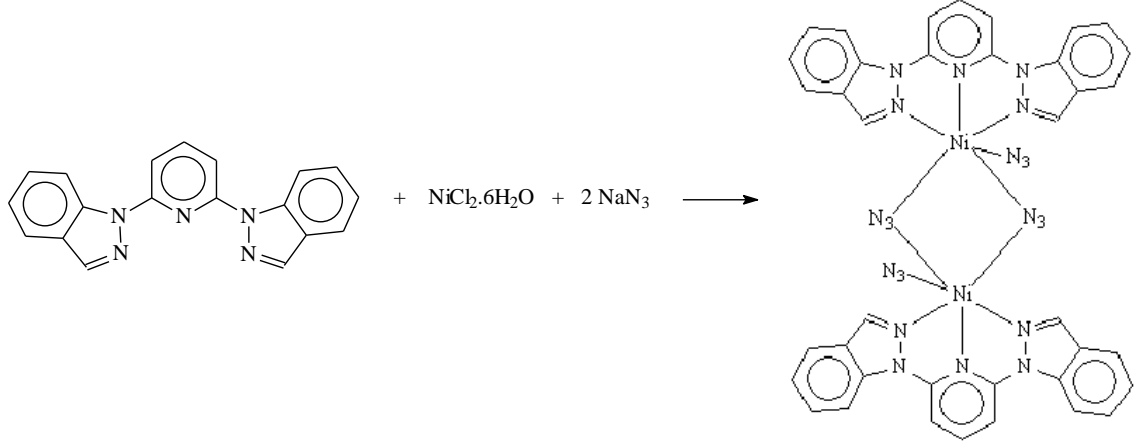
0,001mol indpp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözeltisi karışımında çözüldü; 0,001mol Cu(NO₃)₂.3H₂O 20mL metanolde çözüldü;0,001 mol NaN₃ 10 mL suda çözüldü. Bu üç çözelti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu.



3.1.3.18 [Ni(indpp)(N₃)₂]2 kompleksinin sentezi

0,001mol indpp ligandı 15 mL DMF, 20 mL CH₃CN dioksan ve 20mL metanol çözeltisi karışımında çözüldü; 0,001mol NiCl₂.6H₂O 20mL metanolde çözüldü;0,002 mol NaN₃

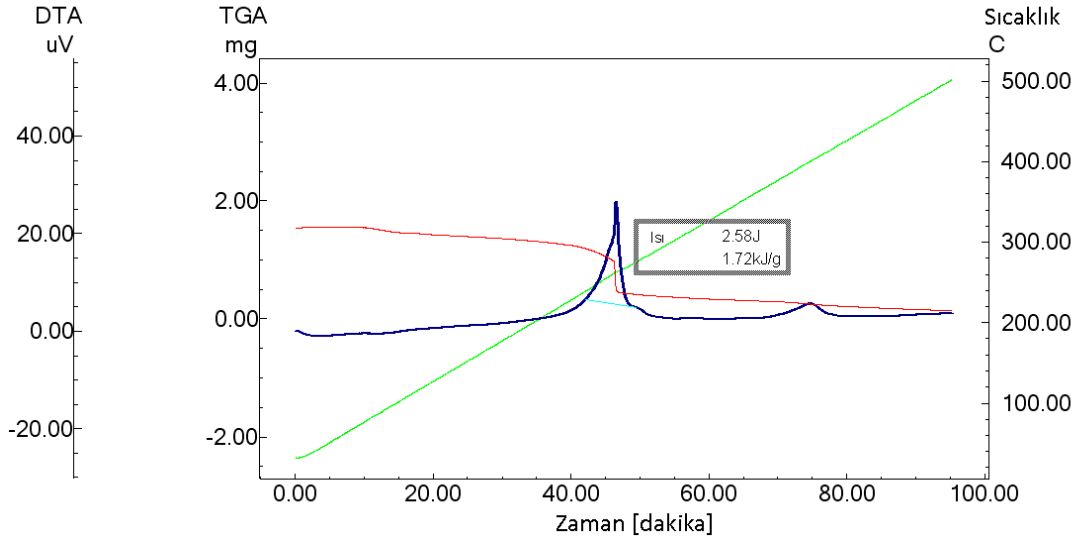
10 mL suda çözüldü. Bu üç çözelti sırası ile yavaş yavaş birbirine eklendi, hafifçe karıştırılıp çökme olayının olması için beklendi. Oluşan çökelek süzüldü ve kurutuldu.



4. SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR

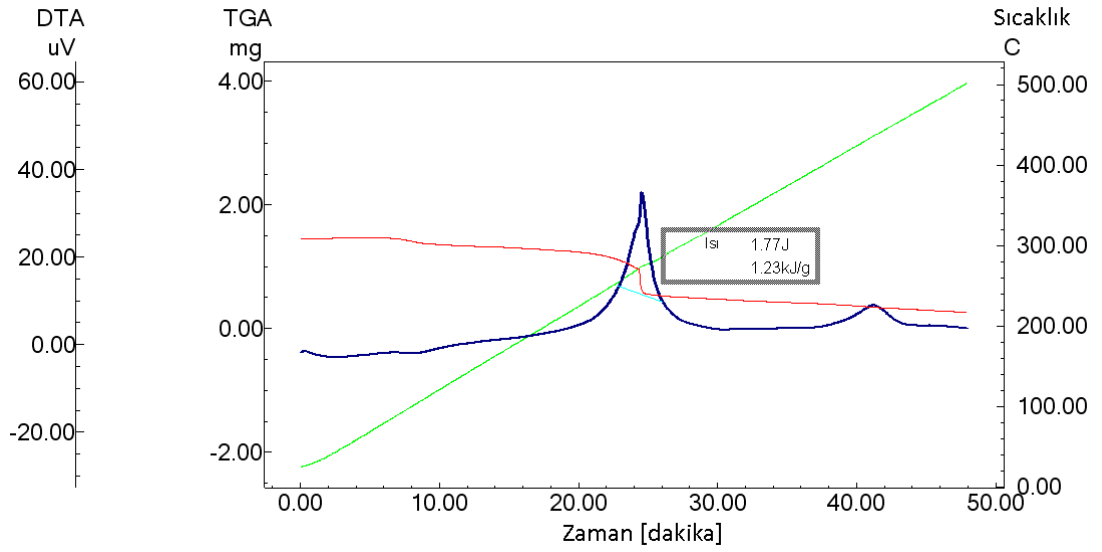
4.1 TG Sonuçları

4.1.1 [Cu(3-nitropp)(N₃)₂], 5 °C/dk



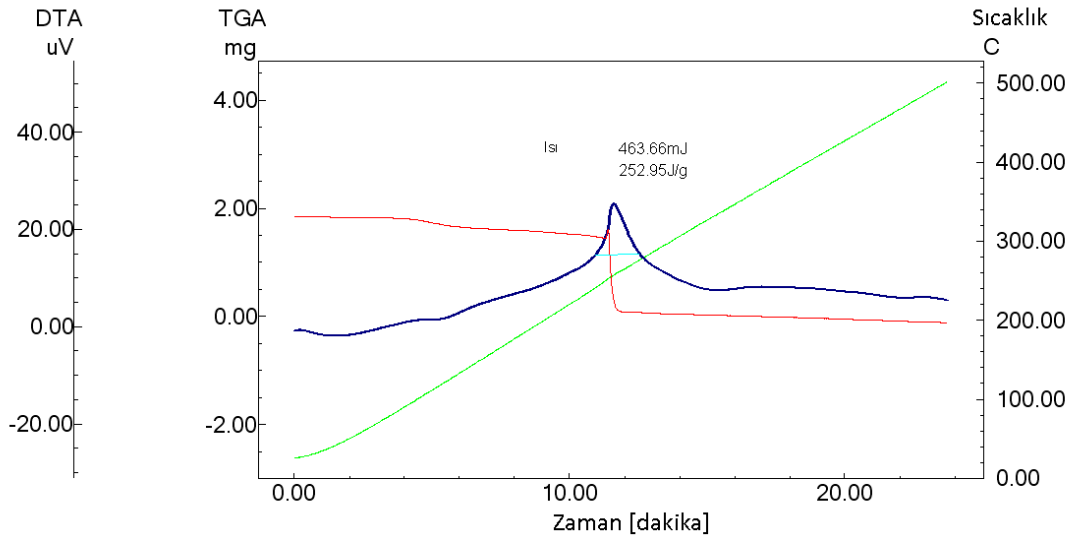
Şekil 4.1 [Cu(3-nitropp)(N₃)₂], 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.2 [Cu(3-nitropp)(N₃)₂], 10°C/dk



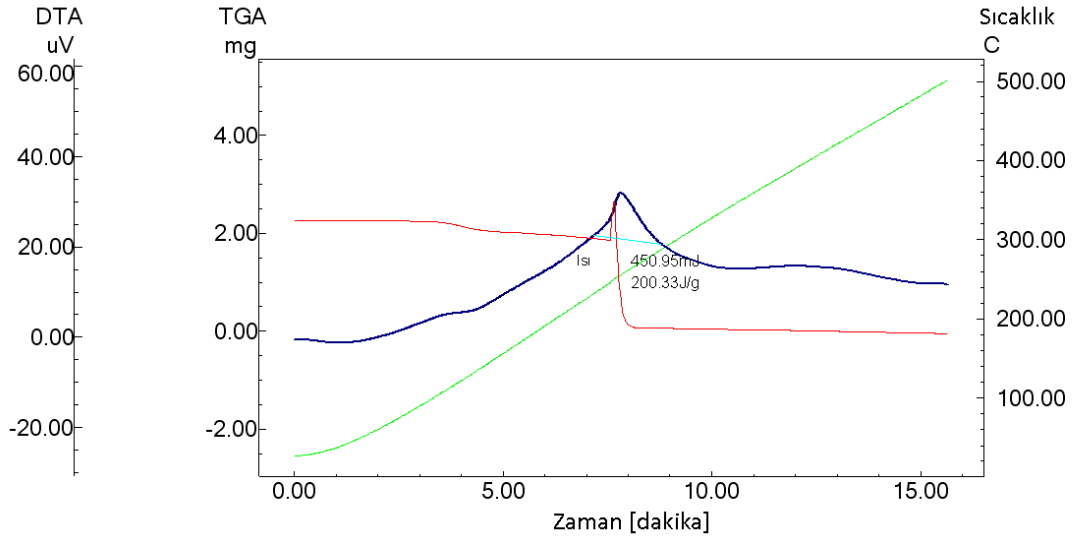
Şekil 4.2 [Cu(3-nitropp)(N₃)₂], 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.3 [Cu(3-nitropp)(N₃)₂], 20 °C/dk



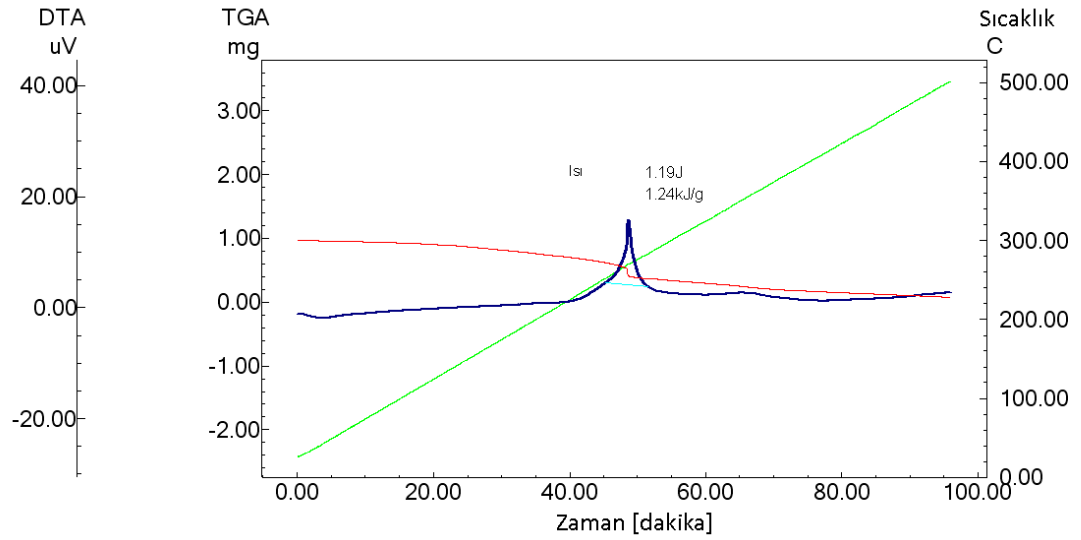
Şekil 4.3 [Cu(3-nitropp)(N₃)₂], 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.4 [Cu(3-nitropp)(N₃)₂], 30 °C/dk



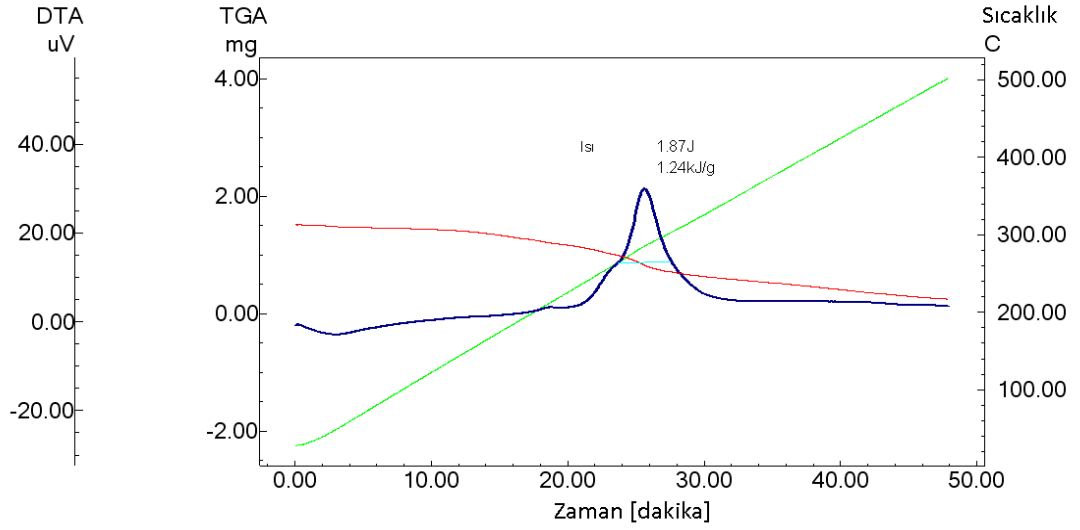
Şekil 4.4 [Cu(3-nitropp)(N₃)₂], 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.5 [Cu(3-nitropp)(N₃)(Cl)], 5 °C/dk



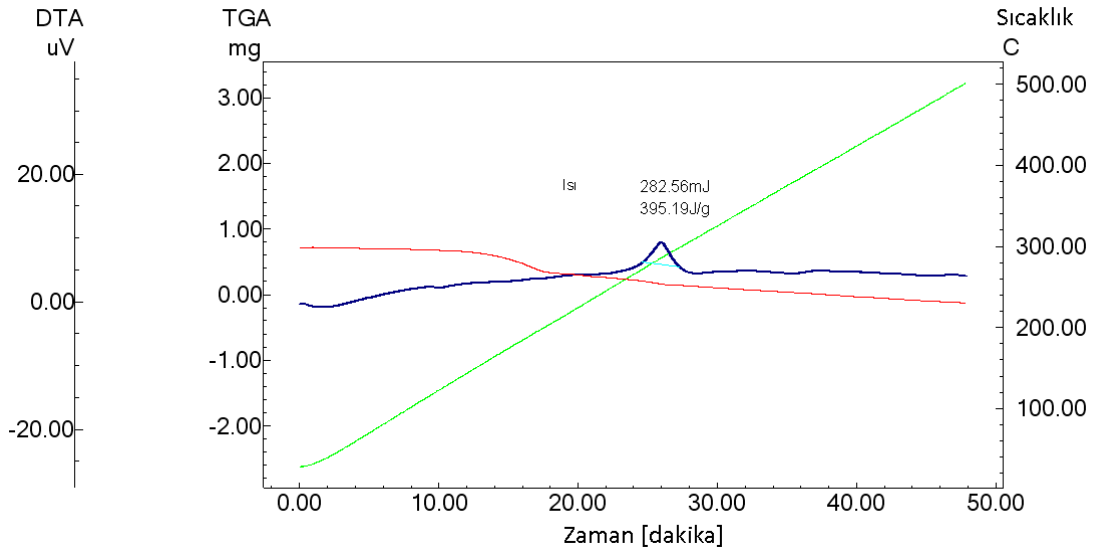
Şekil 4.5 [Cu(3-nitropp)(N₃)(Cl)], 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.6 [Cu(3-nitropp)(N₃)(Cl)], 10 °C/dk



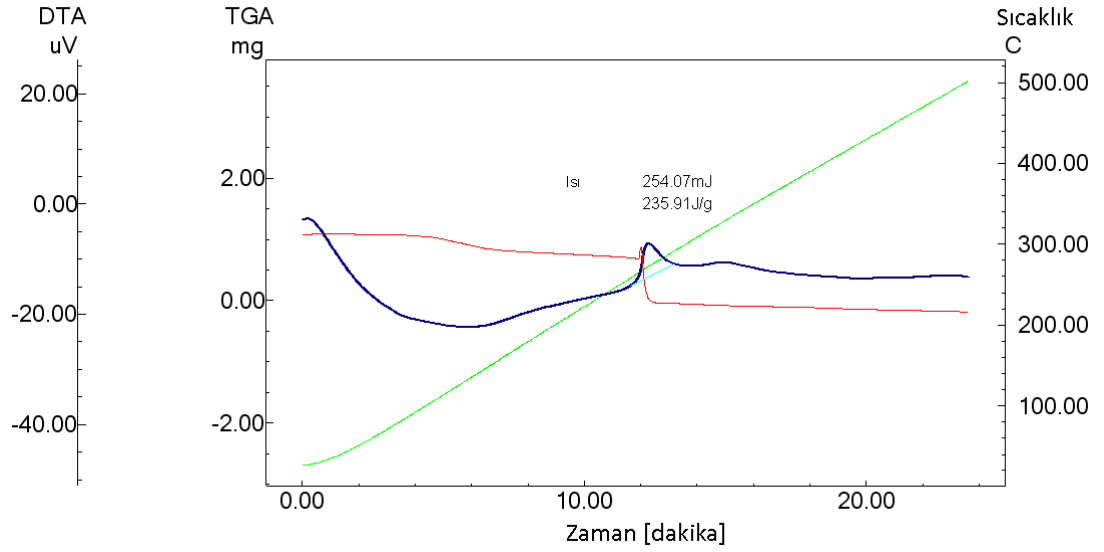
Şekil 4.6 [Cu(3-nitropp)(N₃)(Cl)], 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.7 [Cu(3-nitropp)(N₃)(NO₃)], 10 °C/dk



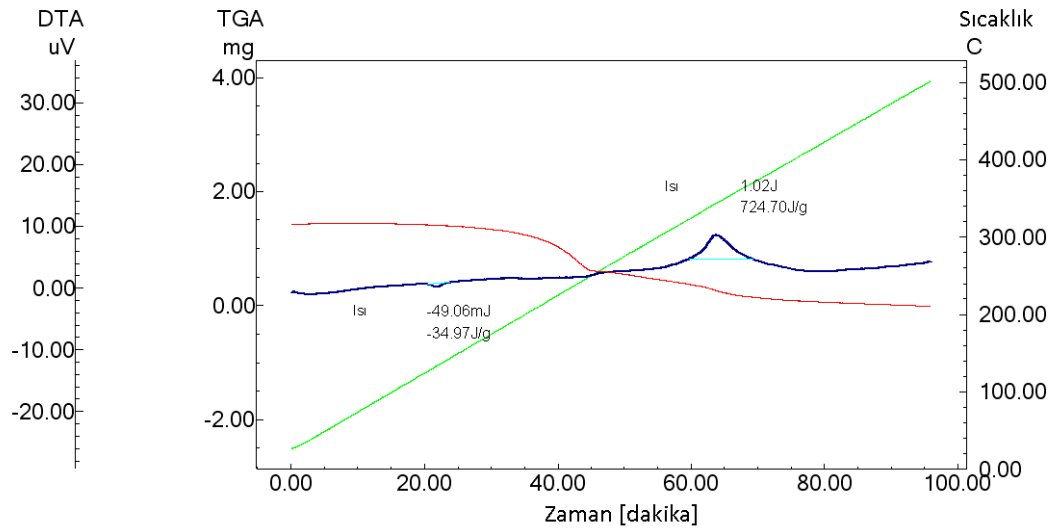
Şekil 4.7 [Cu(3-nitropp)(N₃)(NO₃)], 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.8 [Cu(3-nitropp)(N₃)(NO₃)], 20 °C/dk



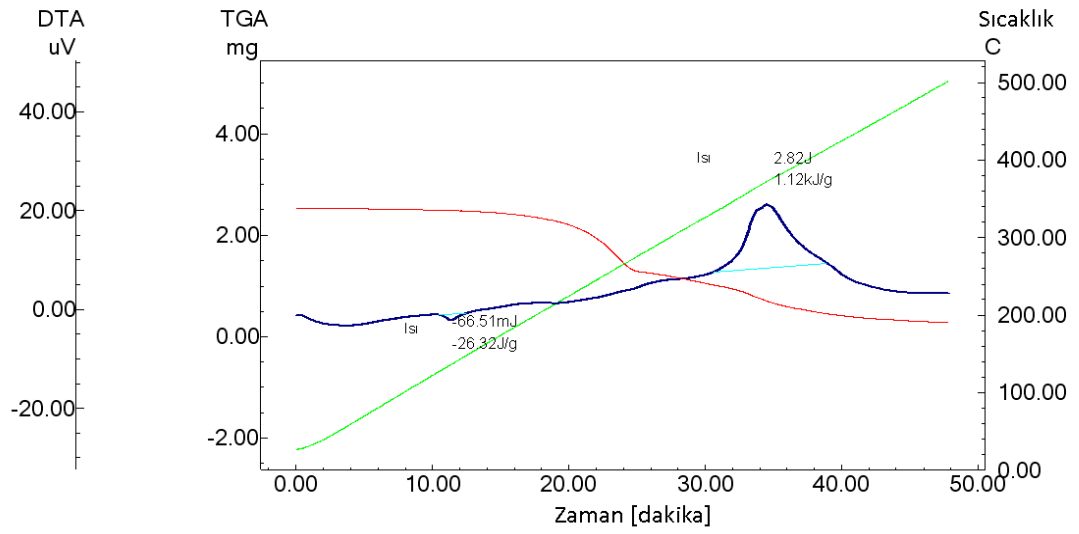
Şekil 4.8 [Cu(3-nitropp)(N₃)(NO₃)], 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.9 [Ni(3-nitropp)(N₃)₂]₂, 5 °C/dk



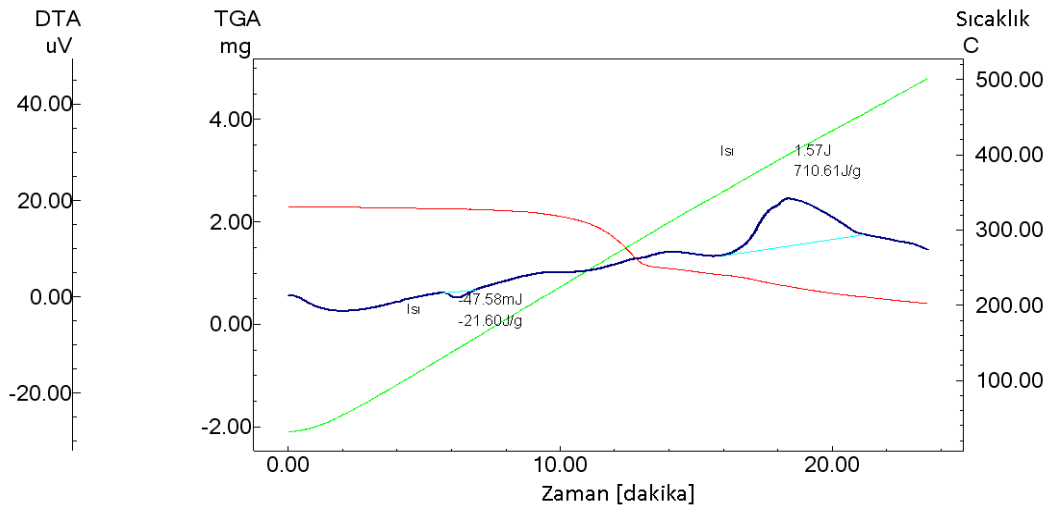
Şekil 4.9 [Ni(3-nitropp)(N₃)₂]₂, 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.10 [Ni(3-nitropp)(N₃)₂]₂, 10 °C/dk



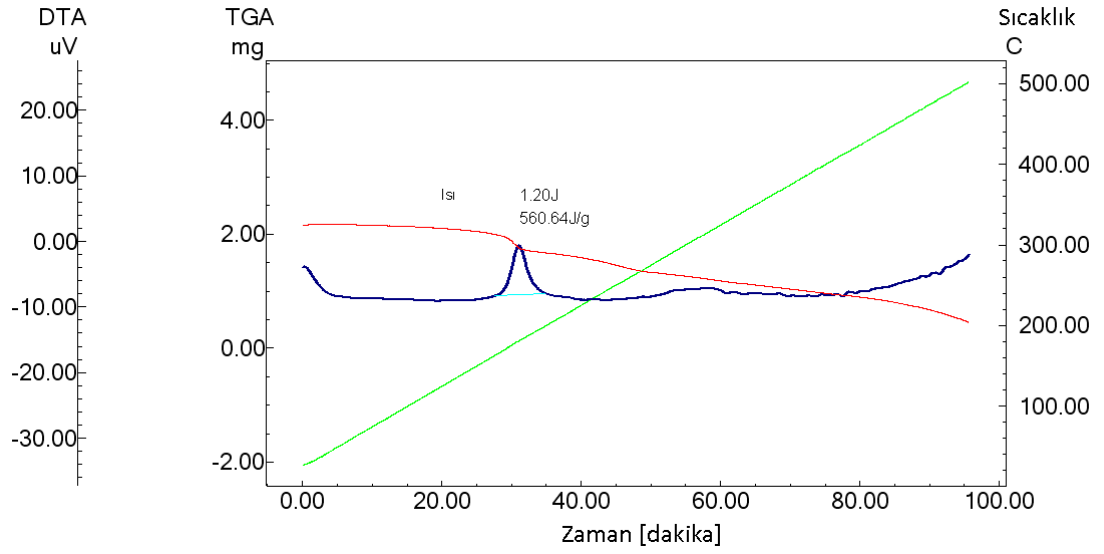
Şekil 4.10 [Ni(3-nitropp)(N₃)₂]₂, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.11 [Ni(3-nitropp)(N₃)₂]₂, 20 °C/dk



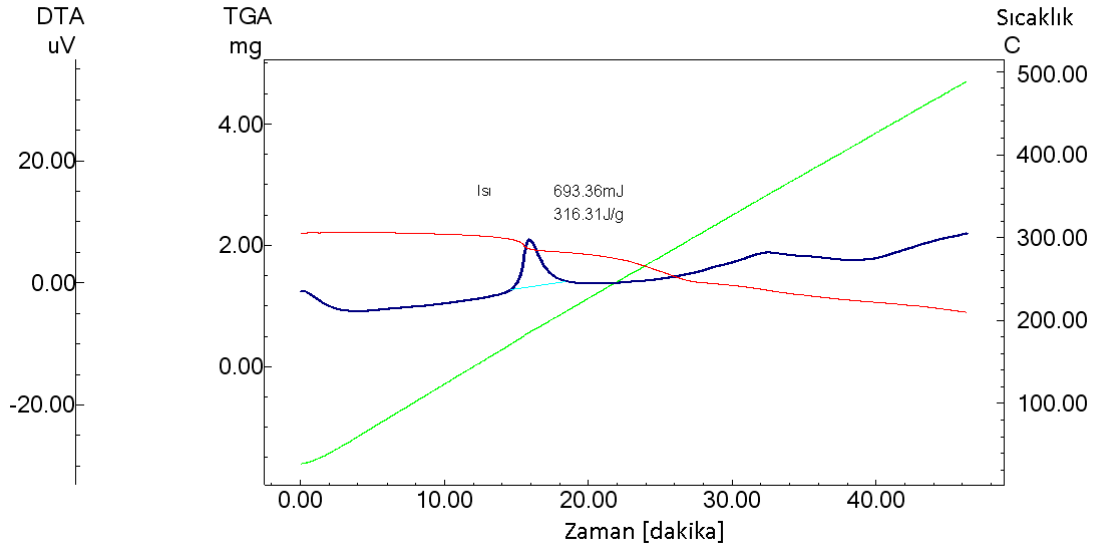
Şekil 4.11 [Ni(3-nitropp)(N₃)₂]₂, 20°C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.12 [Cu(5-indpp)(N₃)₂], 5°C/dk



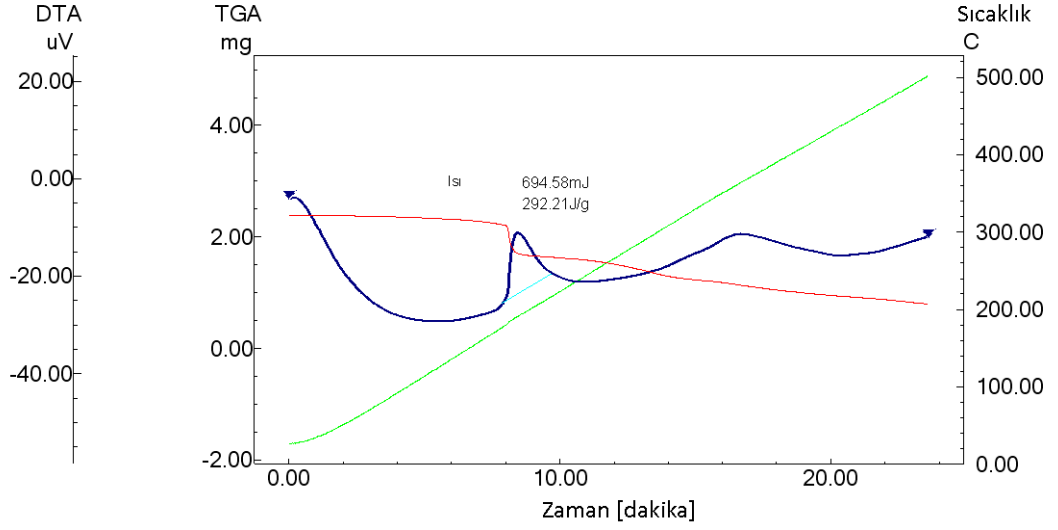
Şekil 4.12 [Cu(5-indpp)(N₃)₂], 5°C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.13 [Cu(5-indpp)(N₃)₂], 10°C/dk



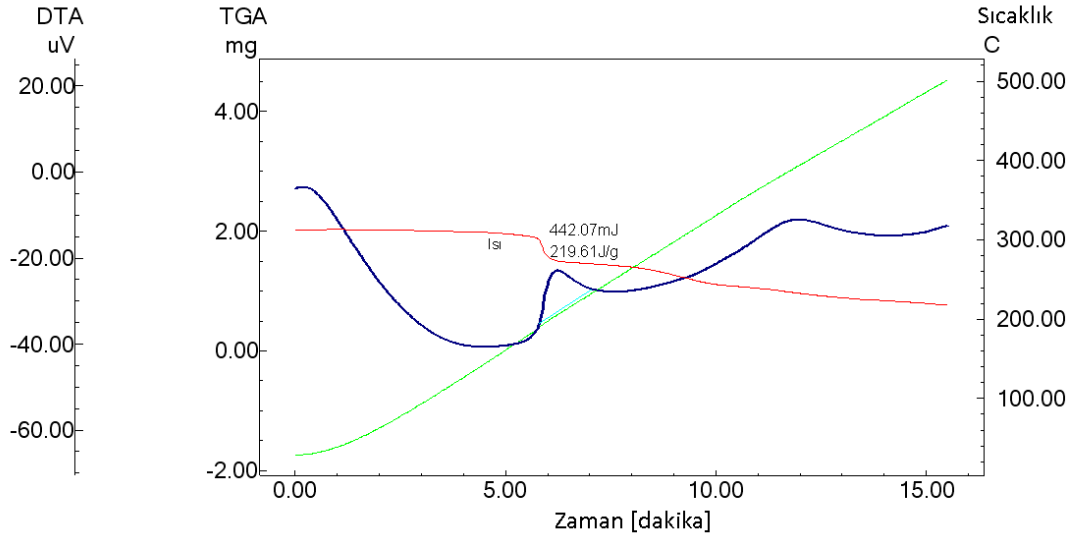
Şekil 4.13 [Cu(5-indpp)(N₃)₂], 10°C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.14 [Cu(5-indpp)(N₃)₂], 20°C/dk



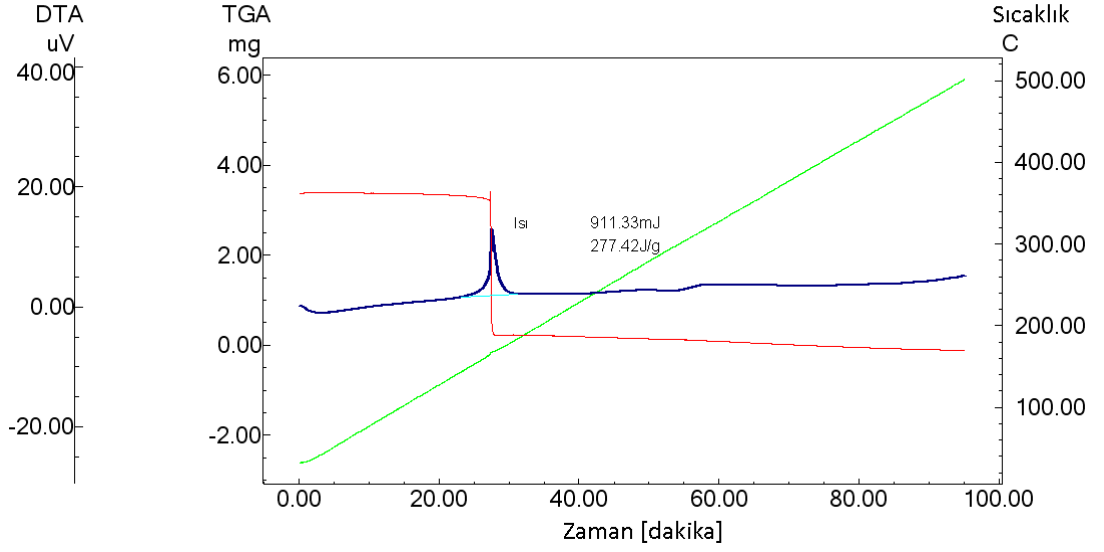
Şekil 4.14 [Cu(5-indpp)(N₃)₂], 20°C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.15 [Cu(5-indpp)(N₃)₂], 30°C/dk



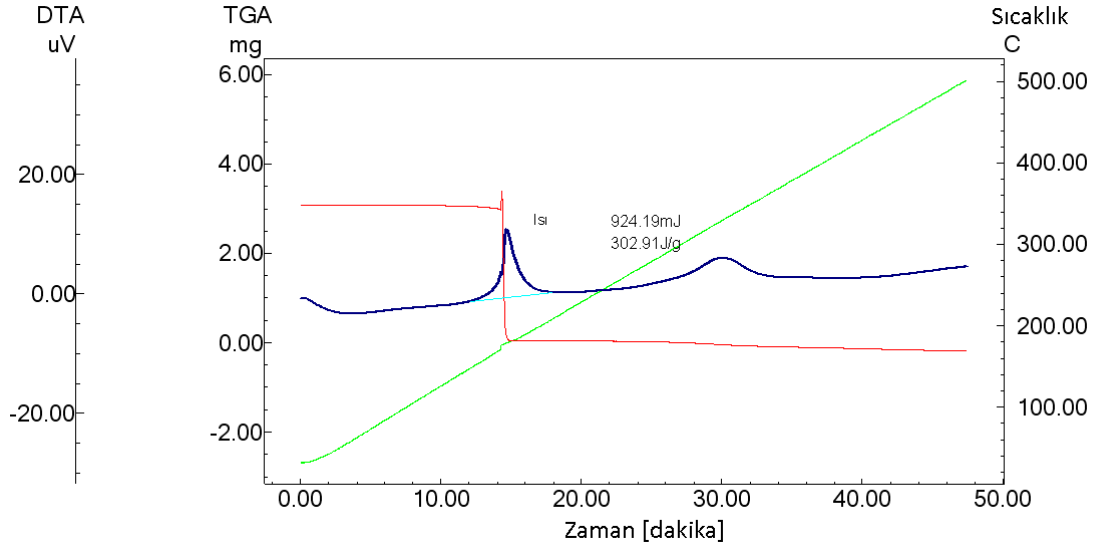
Şekil 4.15 [Cu(5-indpp)(N₃)₂], 30°C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.16 [Cu(indpp)(N₃)₂], 5°C/dk



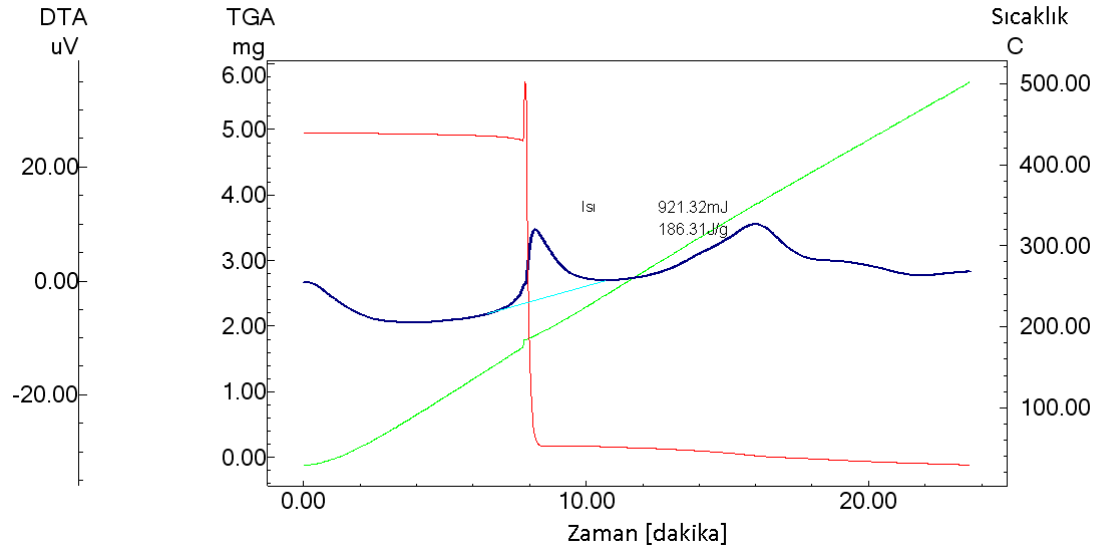
Şekil 4.16 [Cu(indpp)(N₃)₂], 5°C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.17 [Cu(indpp)(N₃)₂], 10°C/dk



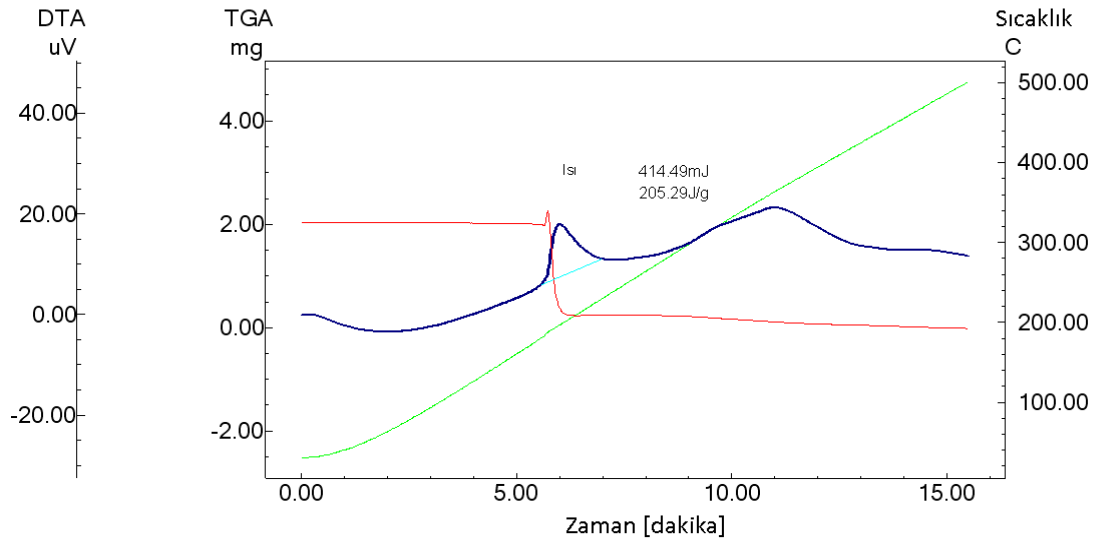
Şekil 4.17 [Cu(indpp)(N₃)₂], 10°C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.18 [Cu(indpp)(N₃)₂], 20°C/dk



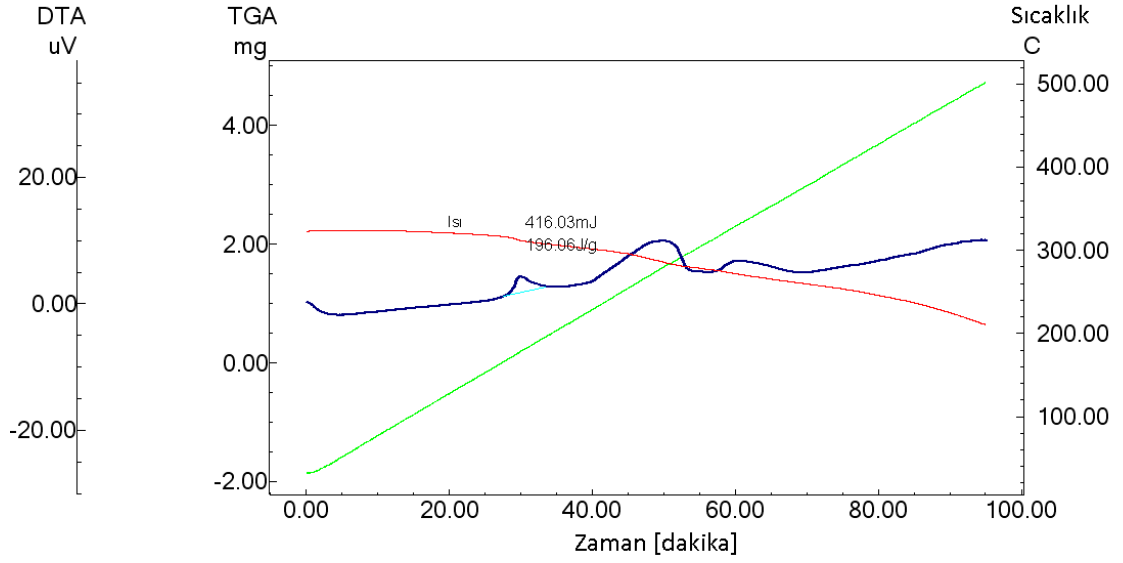
Şekil 4.18 [Cu(indpp)(N₃)₂], 20°C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.19 [Cu(indpp)(N₃)₂], 30°C/dk



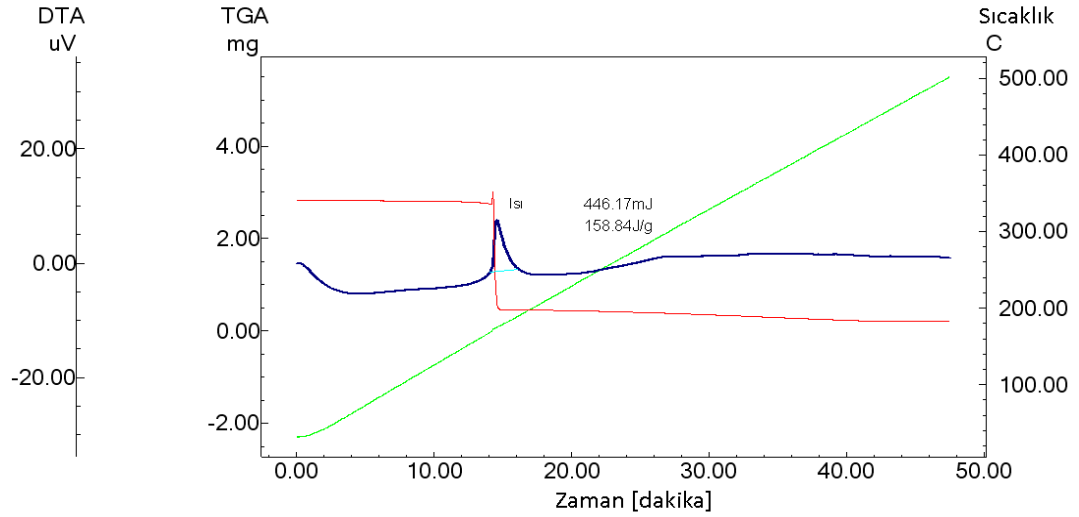
Şekil 4.19 [Cu(indpp)(N₃)₂], 30°C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.20 [Cu(indpp)(N₃)(Cl)], 5 °C/dk



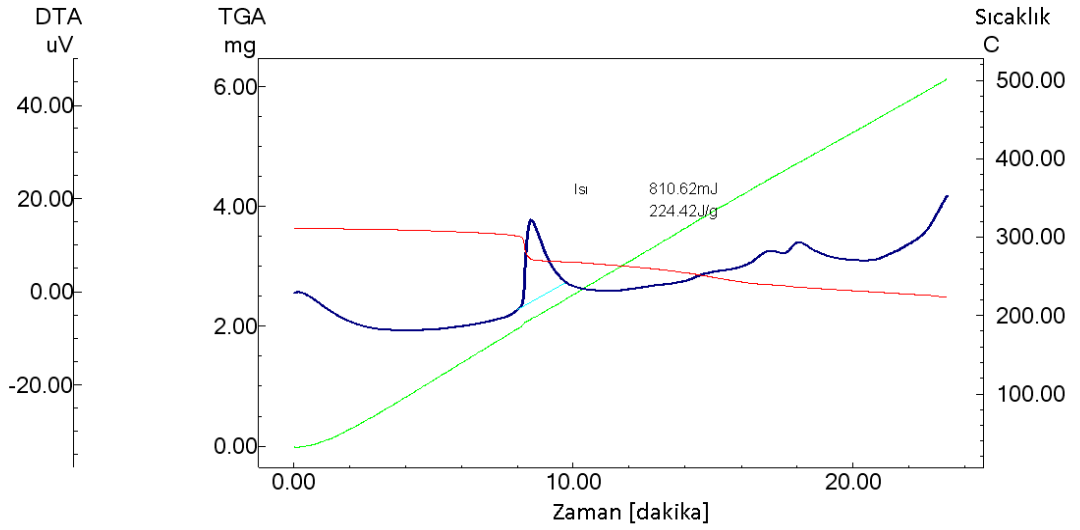
Şekil 4.20 [Cu(indpp)(N₃)(Cl)], 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.21 [Cu(indpp)(N₃)(Cl)], 10 °C/dk



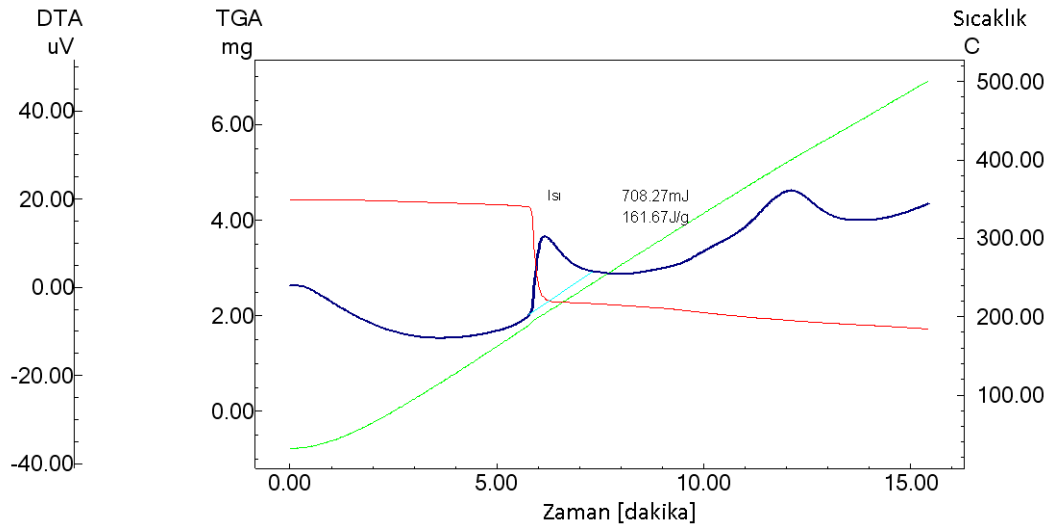
Şekil 4.21 [Cu(indpp)(N₃)(Cl)], 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.22 [Cu(indpp)(N₃)(Cl)], 20 °C/dk



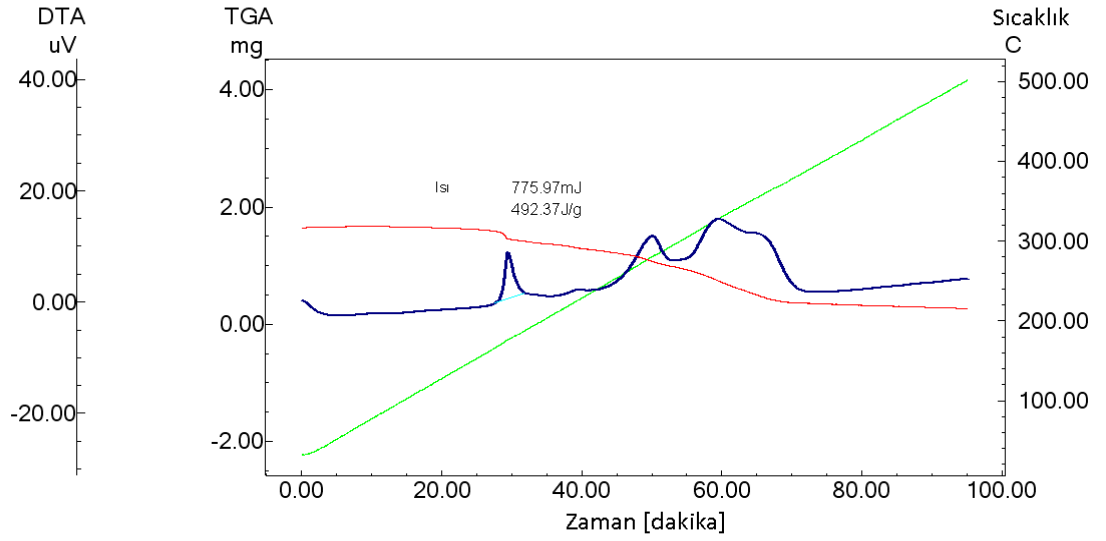
Şekil 4.22 [Cu(indpp)(N₃)(Cl)], 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.23 [Cu(indpp)(N₃)(Cl)], 30 °C/dk



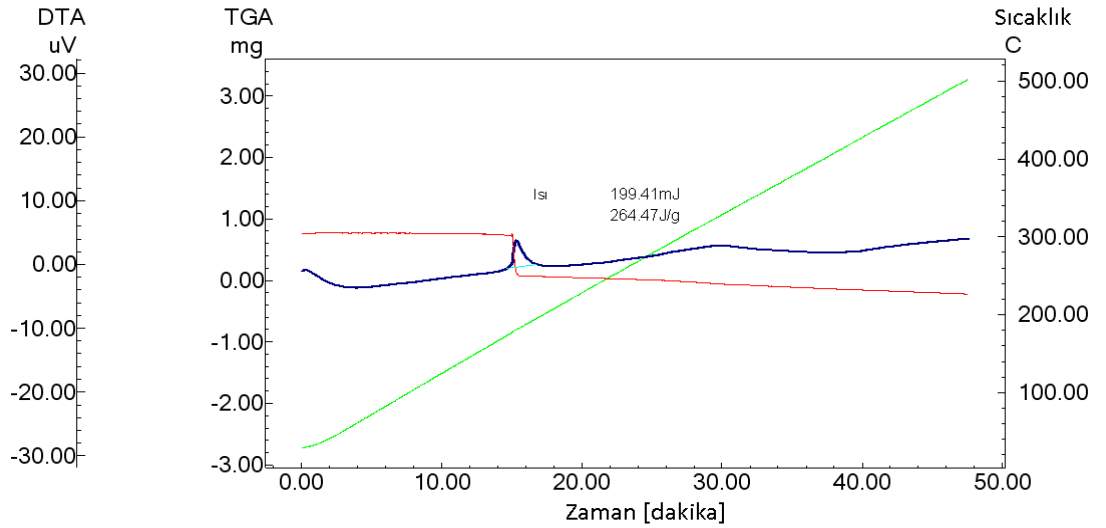
Şekil 4.23 [Cu(indpp)(N₃)(Cl)], 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.24 [Cu(indpp)(N₃)(NO₃)], 5 °C/dk



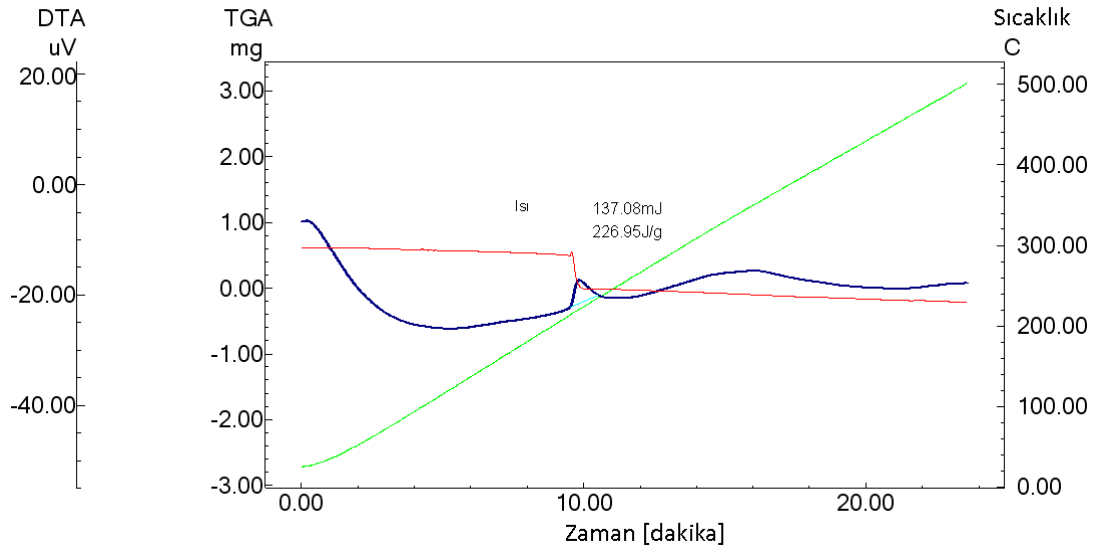
Şekil 4.24 [Cu(indpp)(N₃(NO₃)), 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.25 [Cu(indpp)(N₃(NO₃)), 10 °C/dk



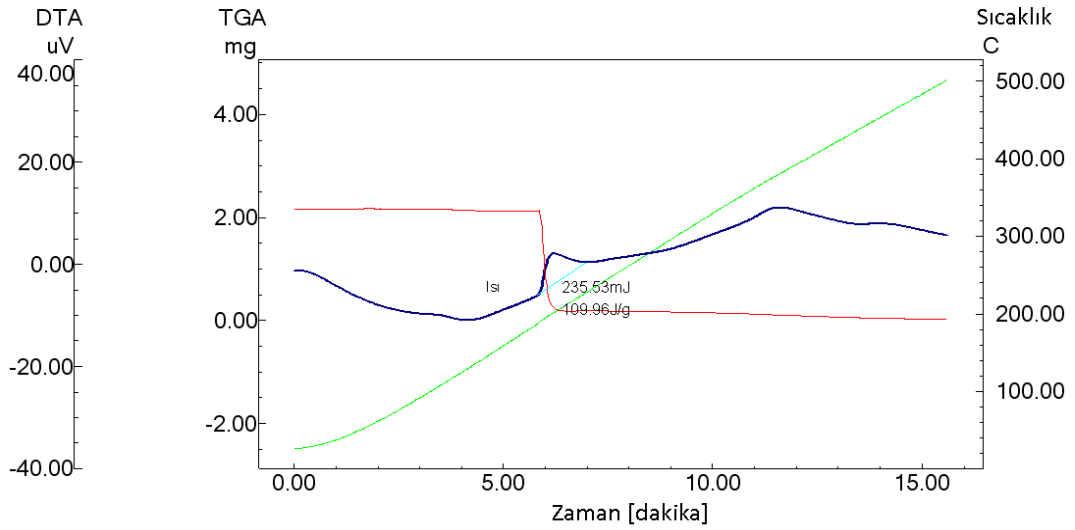
Şekil 4.25 [Cu(indpp)(N₃(NO₃)), 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.26 [Cu(indpp)(N₃)(NO₃)], 20 °C/dk



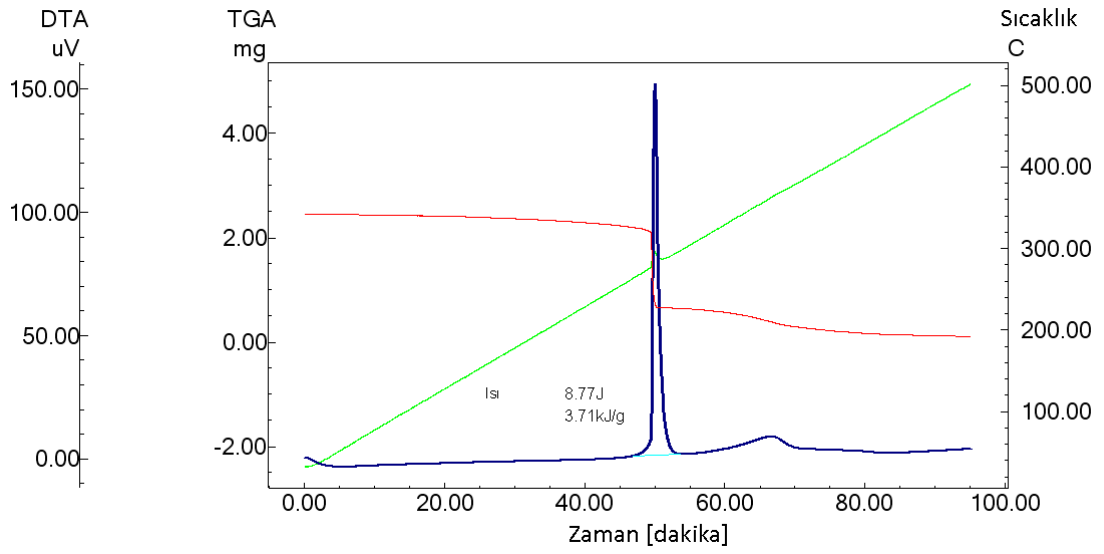
Şekil 4.26 [Cu(indpp)(N₃)(NO₃)], 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.27 [Cu(indpp)(N₃)(NO₃)], 30 °C/dk



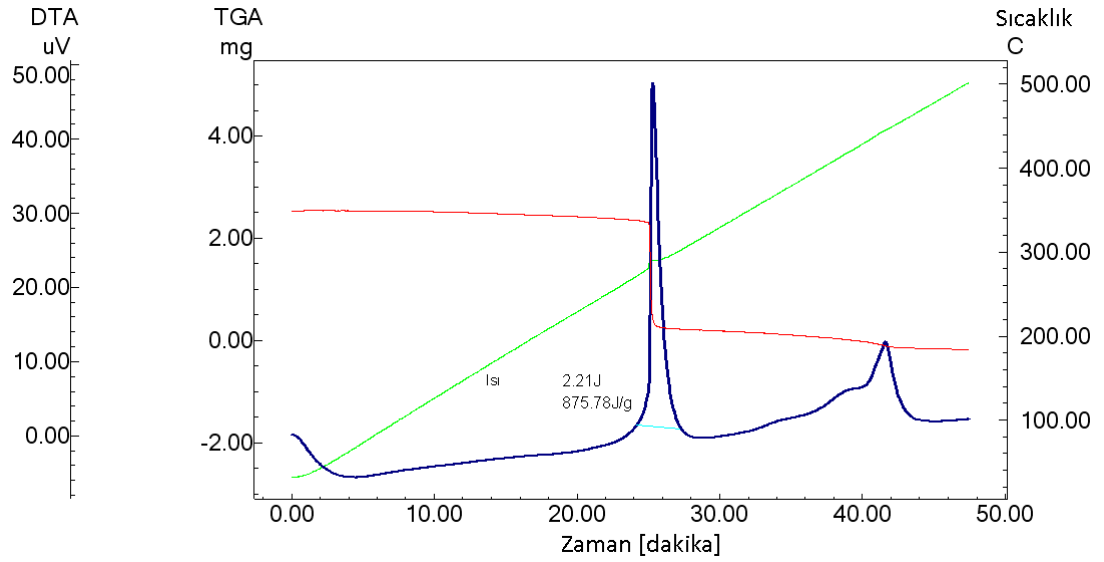
Şekil 4.27 [Cu(indpp)(N₃)(NO₃)], 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.28 [Ni(indpp)(N₃)₂]₂, 5 °C/dk



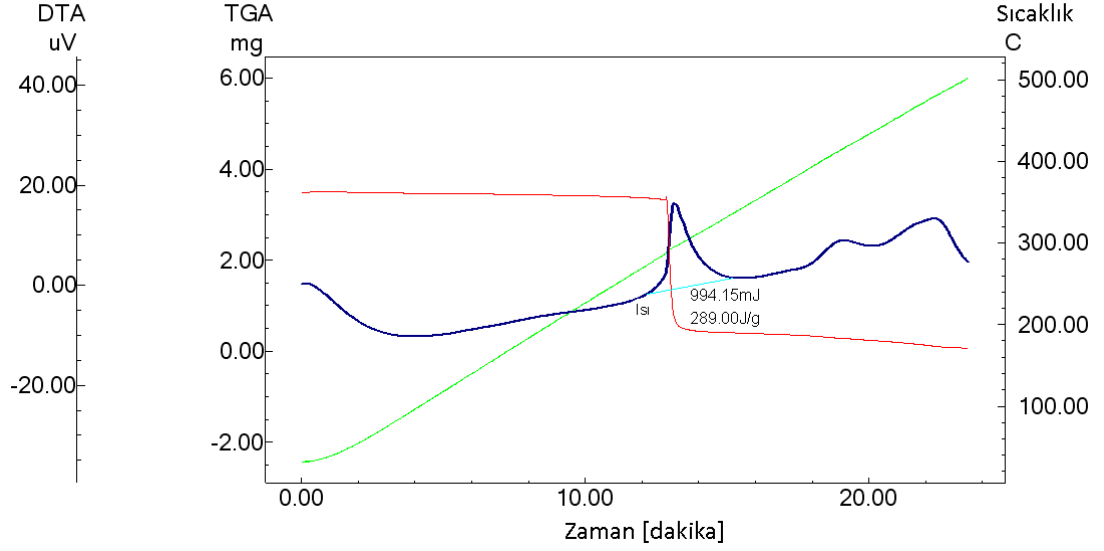
Şekil 4.28 [Ni(indpp)(N₃)₂]₂, 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.29 [Ni(indpp)(N₃)₂]₂, 10 °C/dk



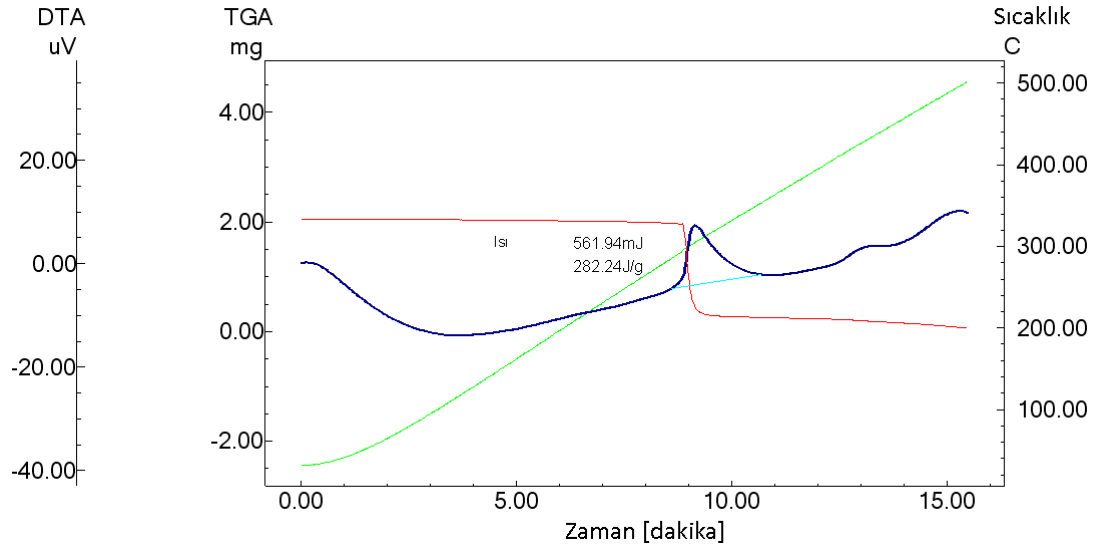
Şekil 4.29 [Ni(indpp)(N₃)₂]₂, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.30 [Ni(indpp)(N₃)₂]₂, 20 °C/dk



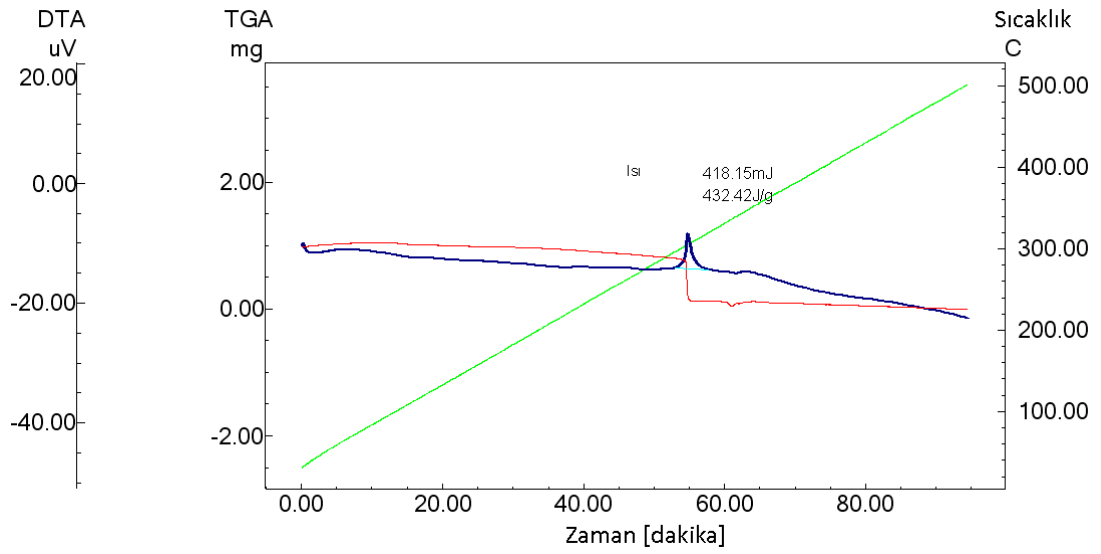
Şekil 4.30 [Ni(indpp)(N₃)₂]₂, 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.31 [Ni(indpp)(N₃)₂]₂, 30 °C/dk



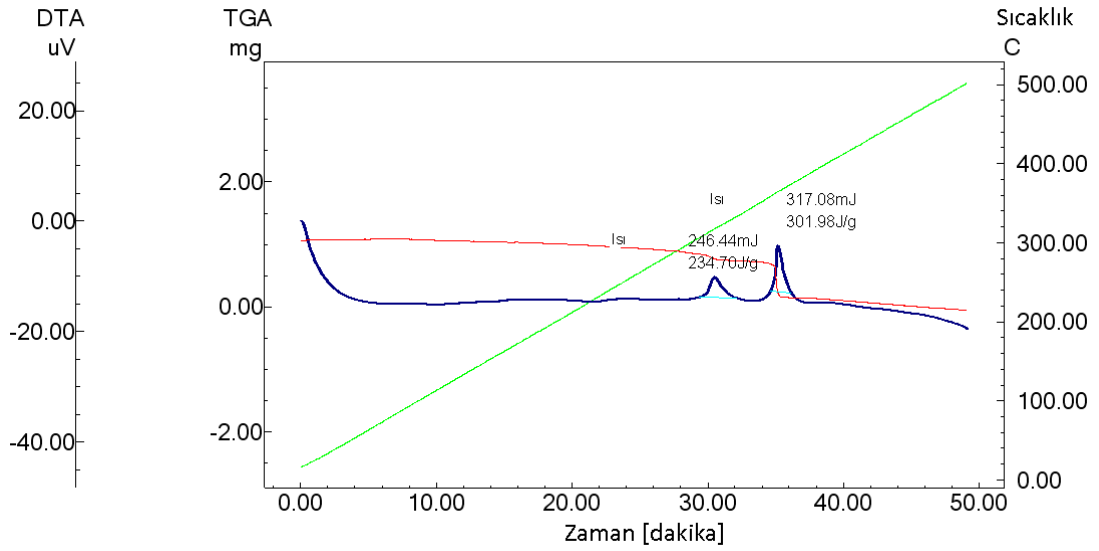
Şekil 4.31 [Ni(indpp)(N₃)₂]₂, 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.32 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 5 °C/dk



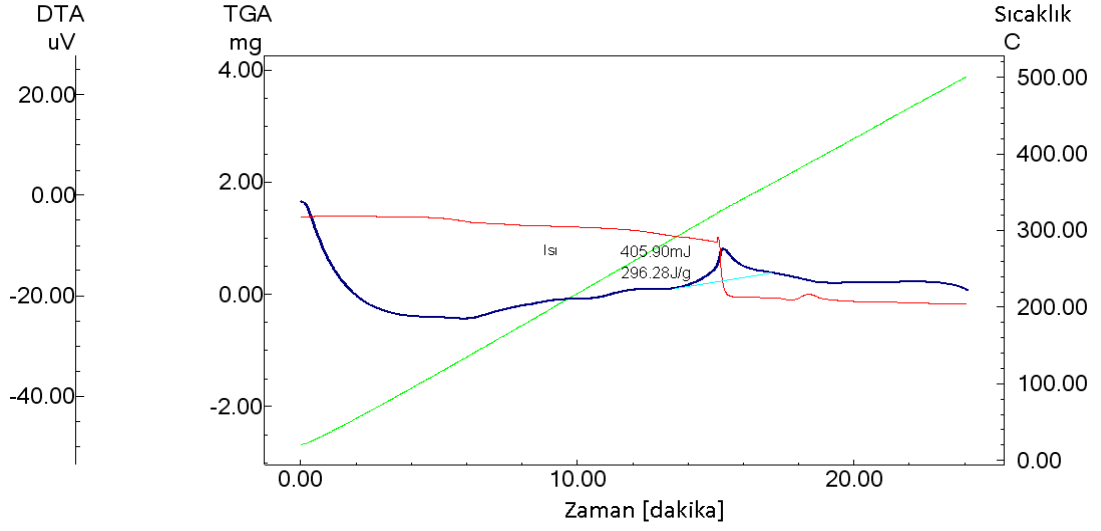
Şekil 4.32 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.33 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 10 °C/dk



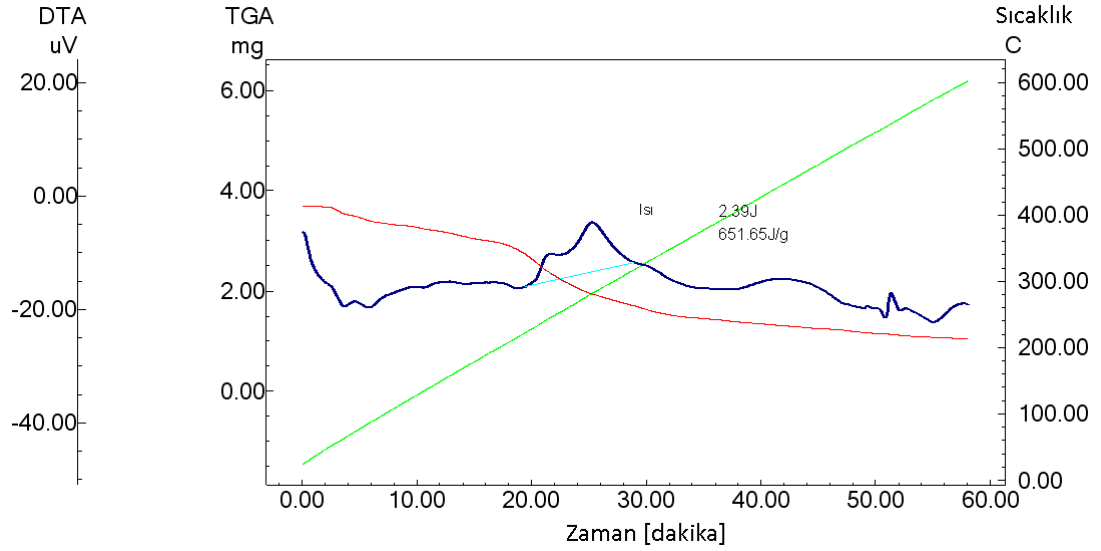
Şekil 4.33 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.34 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 20 °C/dk



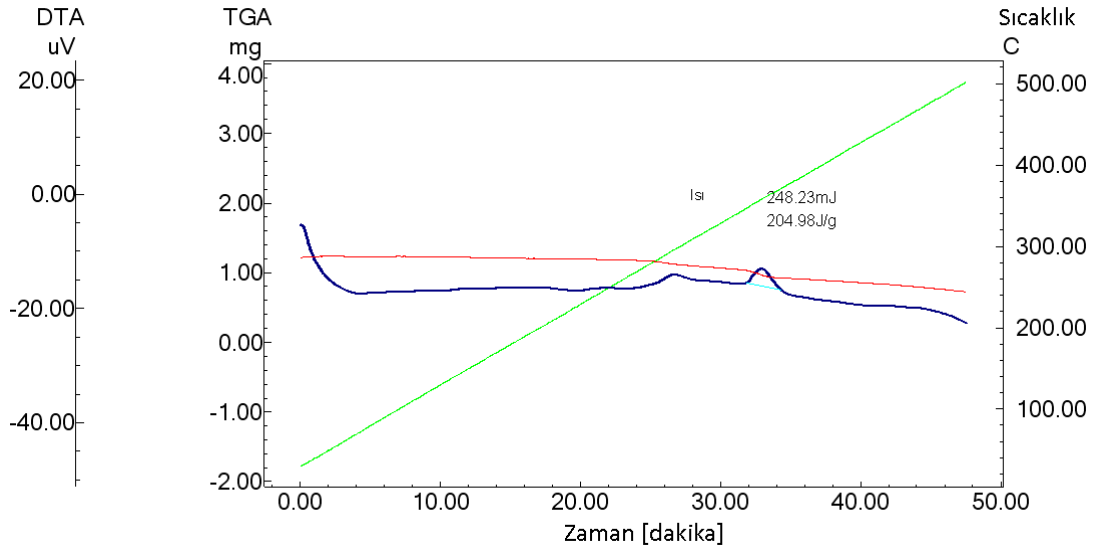
Şekil 4.34 [Cu-3,5-dinitroL], DMF içinde, 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.35 [Cu-3,5-dinitroL], Dioksan içinde, 10 °C/dk



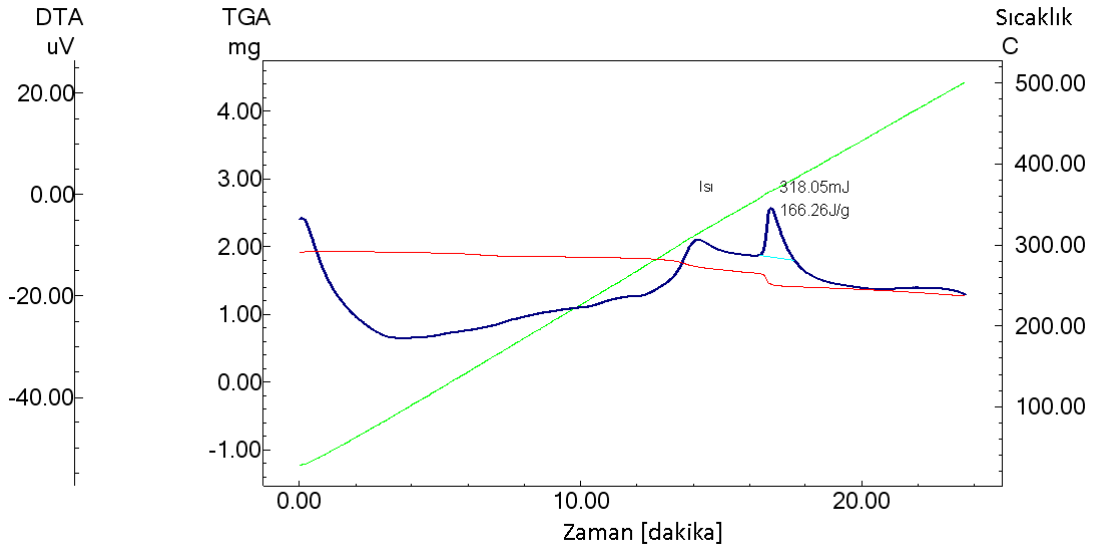
Şekil 4.35 [Cu-3,5-dinitroL], Dioksan içinde, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.36 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 10 °C/dk



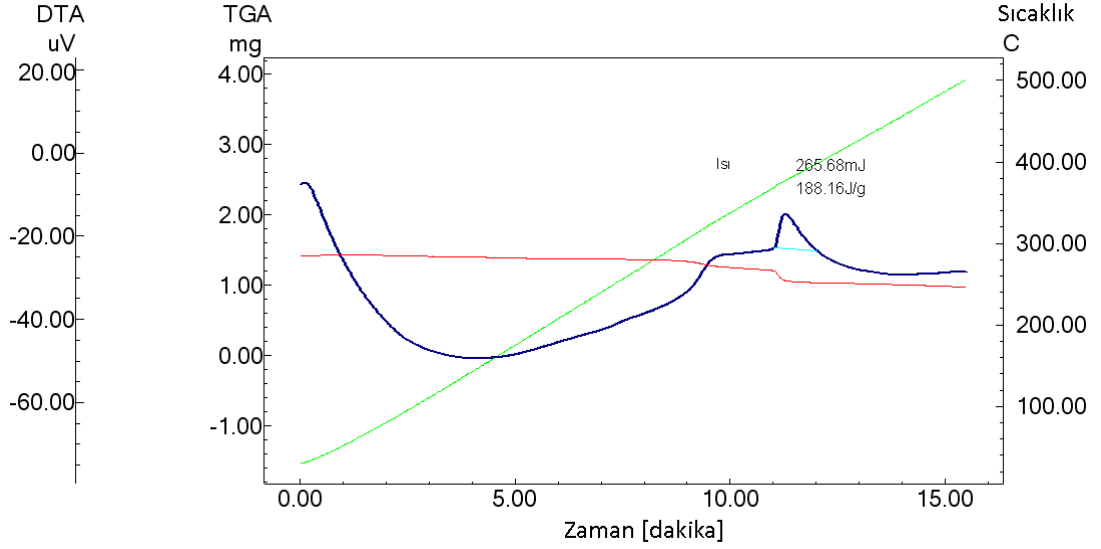
Şekil 4.36 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.37 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 20 °C/dk



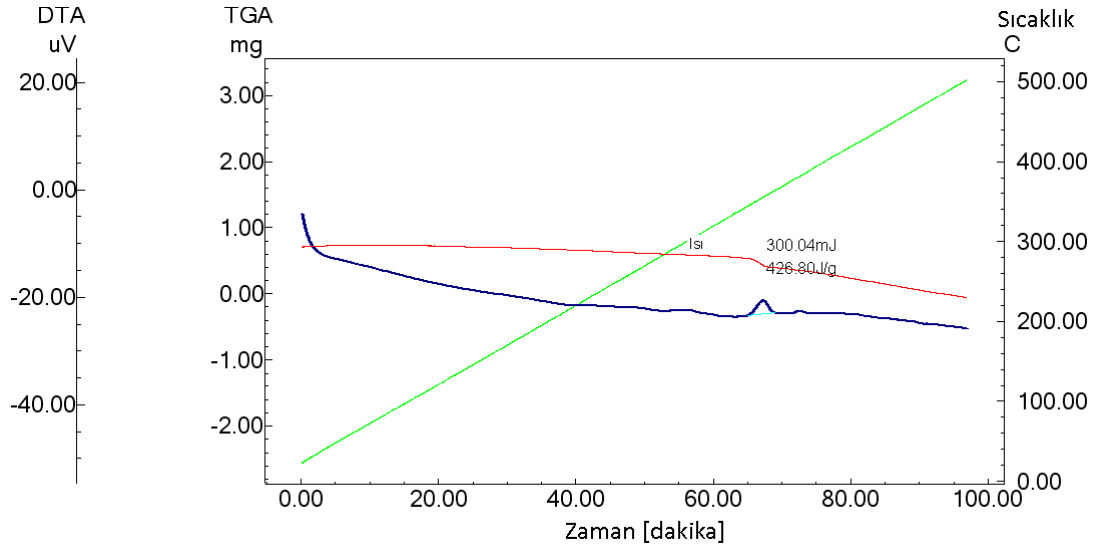
Şekil 4.37 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.38 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 30 °C/dk



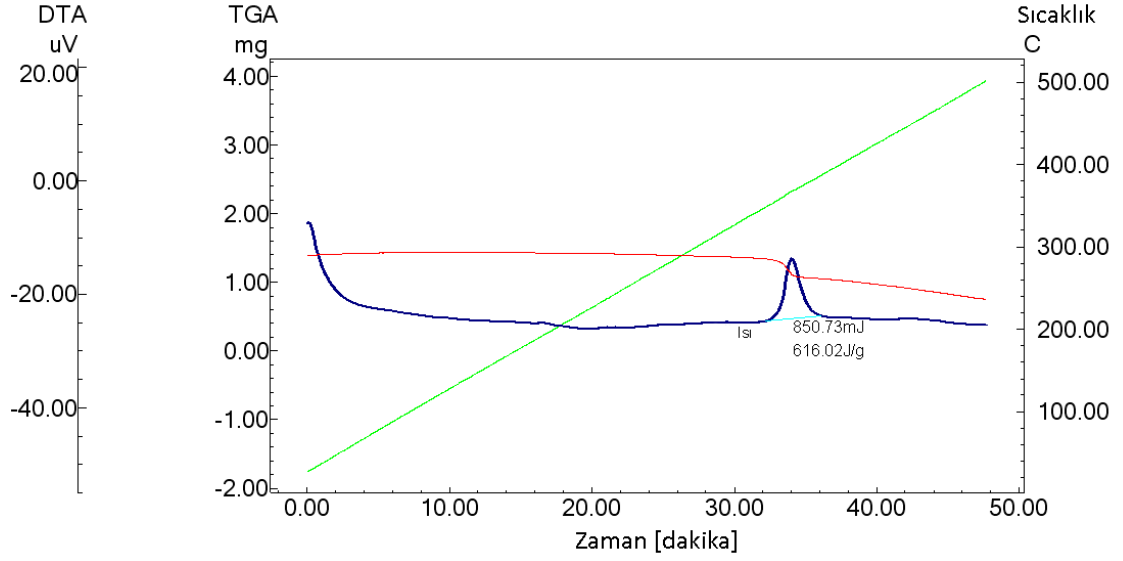
Şekil 4.38 [Cu-3-nitroL], DMF içinde, 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.39 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 5 °C/dk



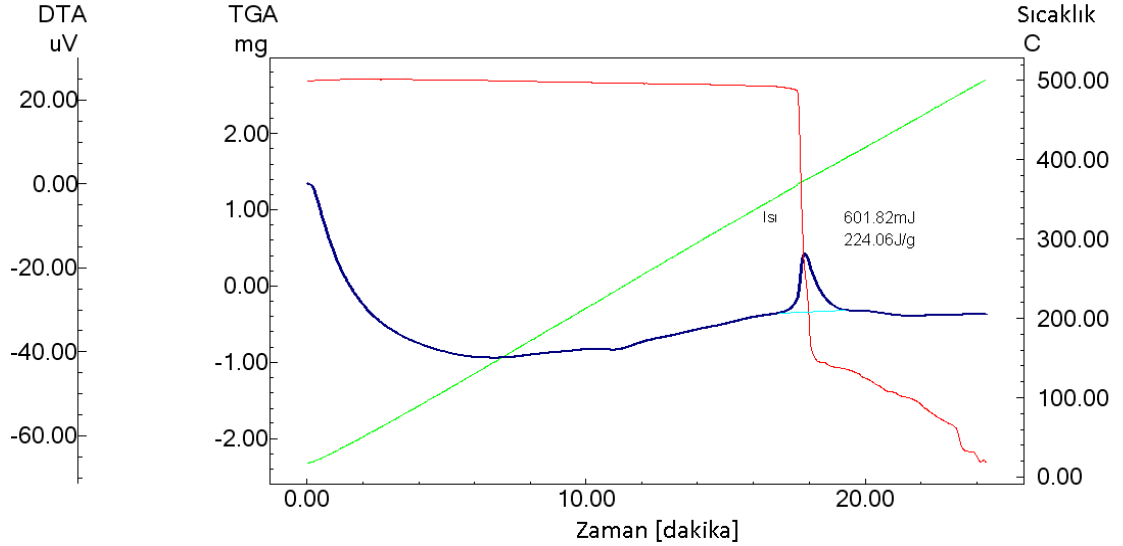
Şekil 4.39 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.40 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 10 °C/dk



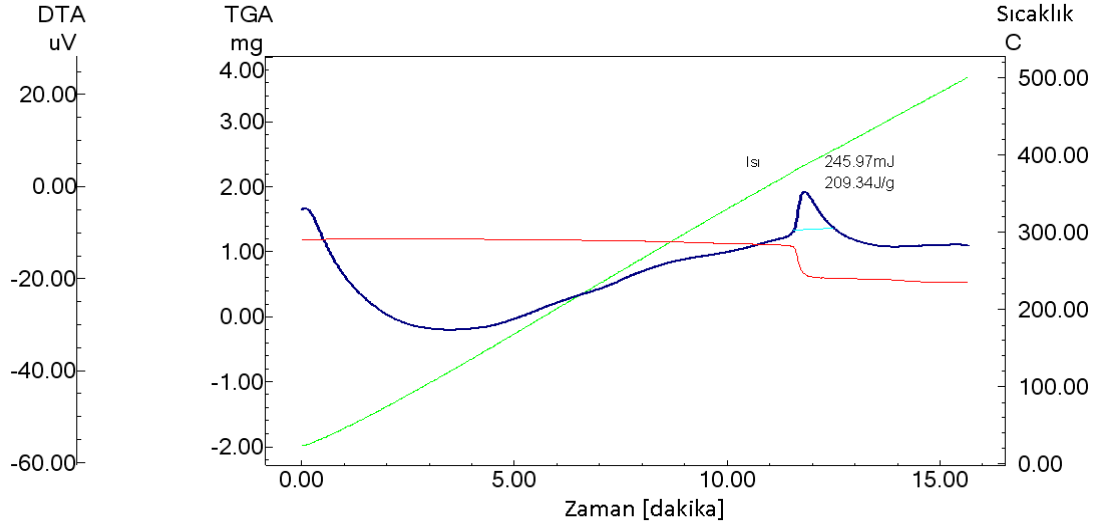
Şekil 4.40 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.41 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 20 °C/dk



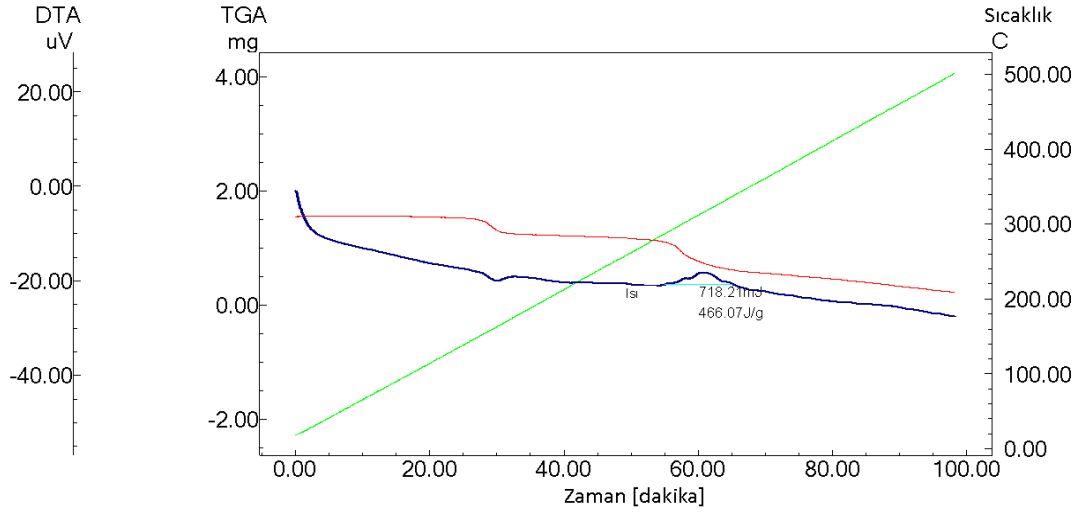
Şekil 4.41 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.42 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 30 °C/dk



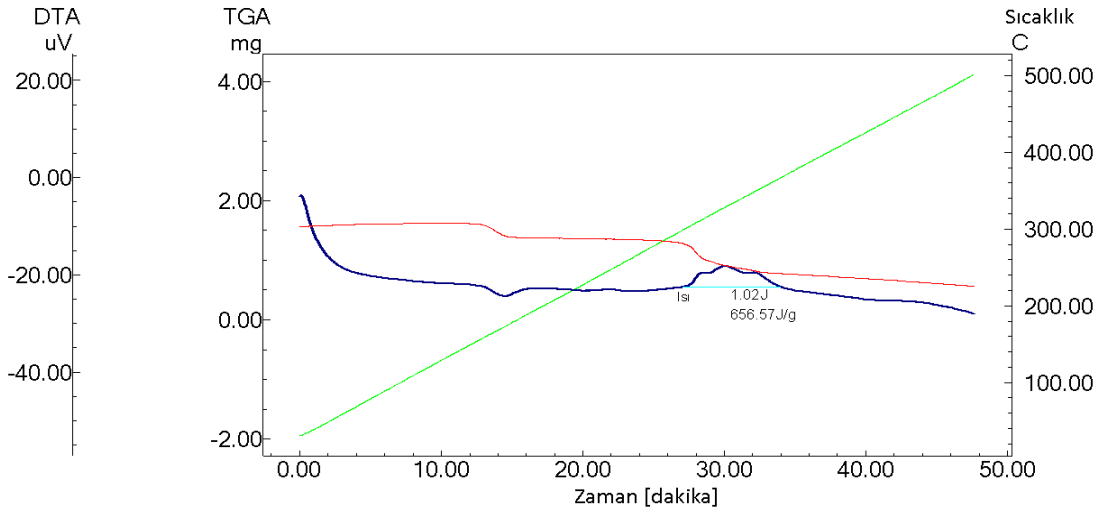
Şekil 4.42 [Cu-5-nitroL], DMF içinde, 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.43 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N₃)₂]₂, 5 °C/dk



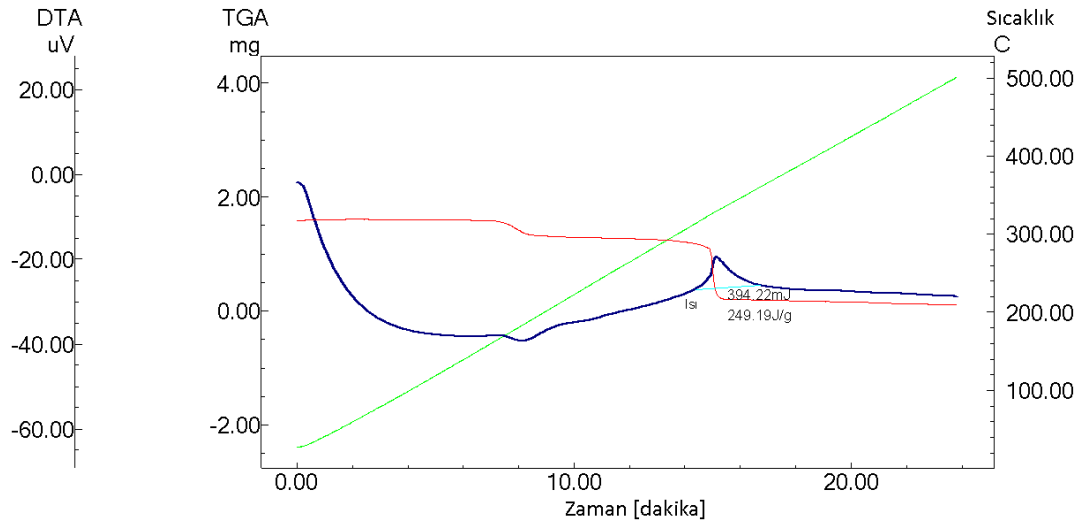
Şekil 4.43 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N₃)₂]₂, 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.44 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N₃)₂]₂, 10 °C/dk



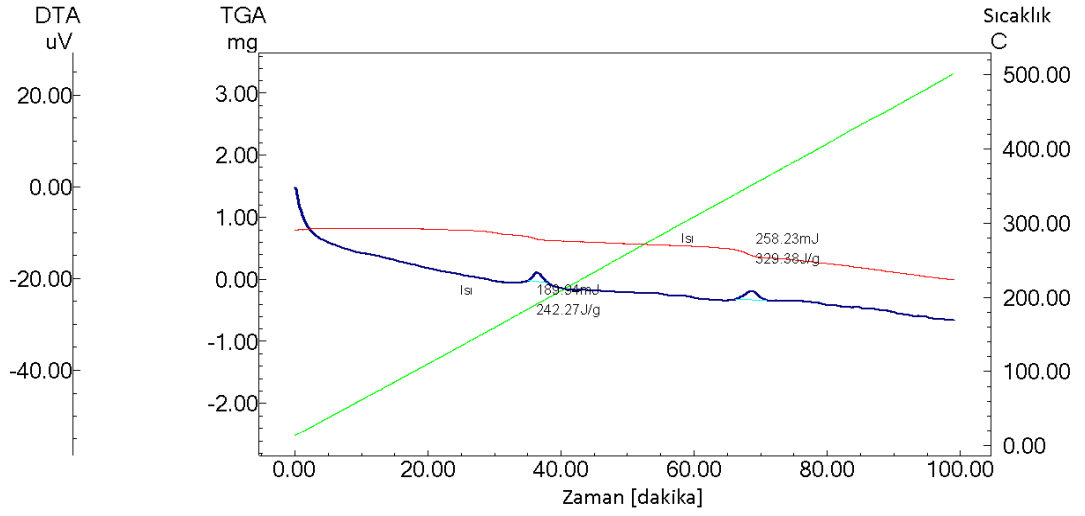
Şekil 4.44 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N₃)₂]₂, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.45 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N₃)₂]₂, 20 °C/dk



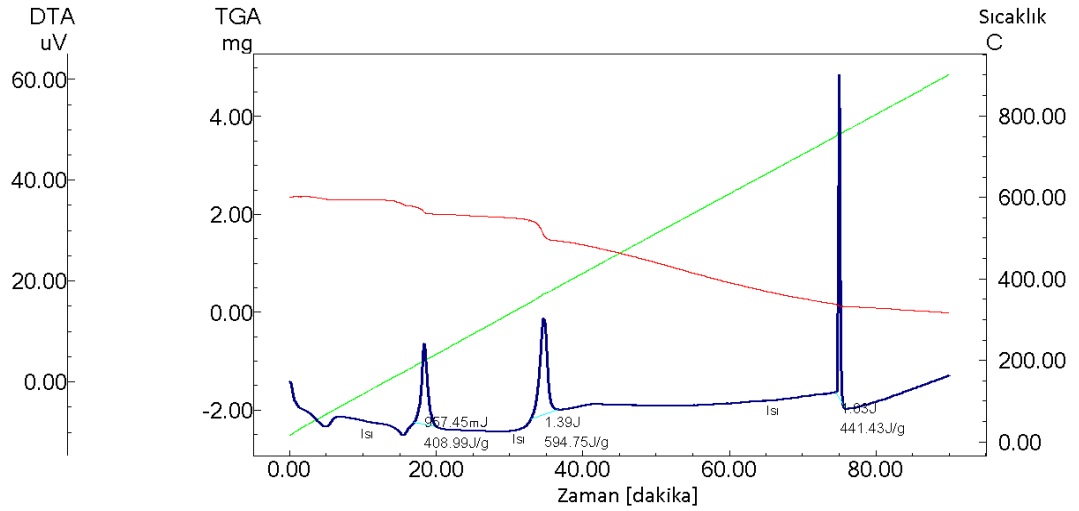
Şekil 4.45 [Cu-3,5-dinitroL.Cu(N₃)₂]₂, 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.46 [Cu-3-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 5 °C/dk



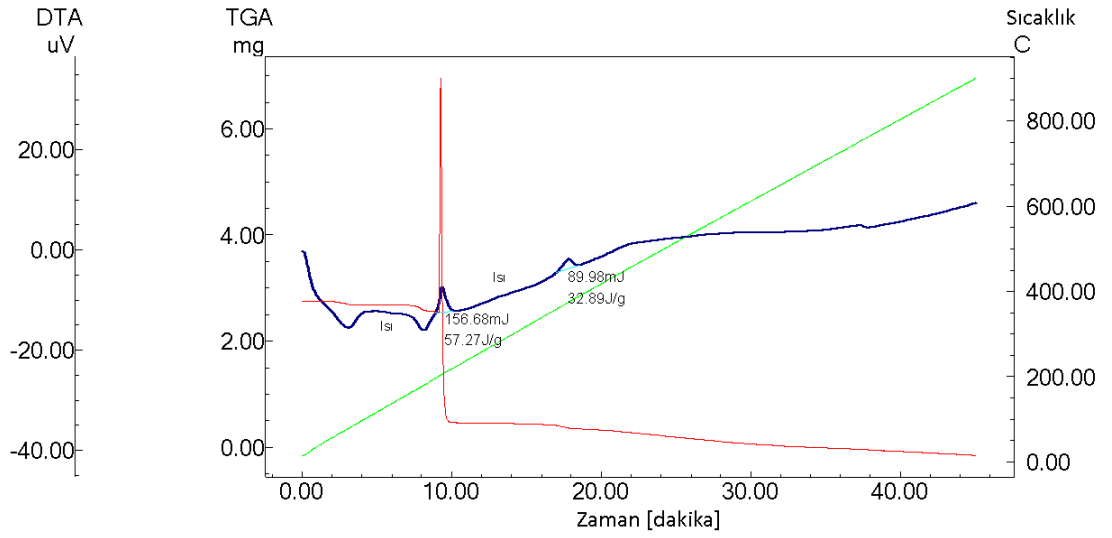
Şekil 4.46 [Cu-3-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.47 [Cu-3-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 10 °C/dk



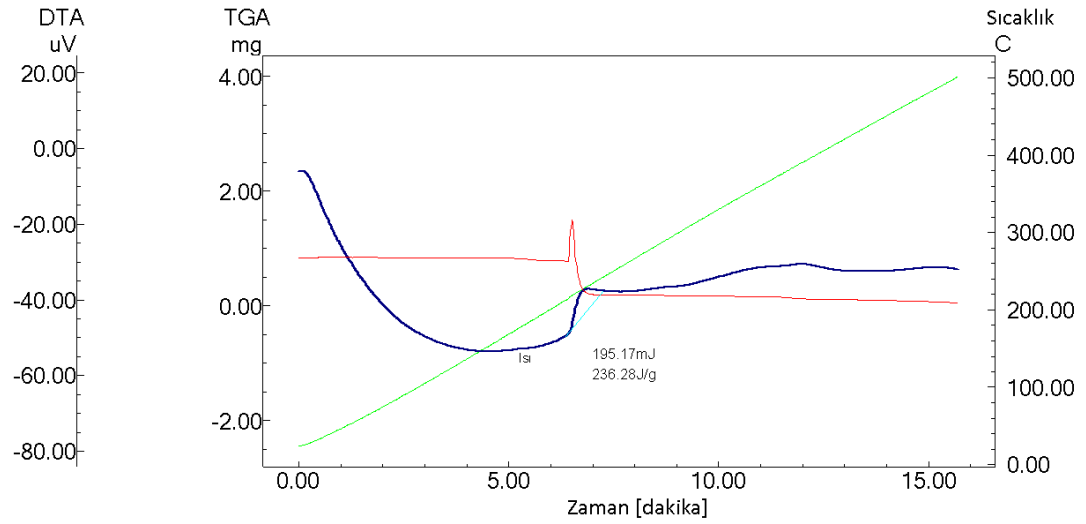
Şekil 4.47 [Cu-3-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.48 [Cu-3-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 20 °C/dk



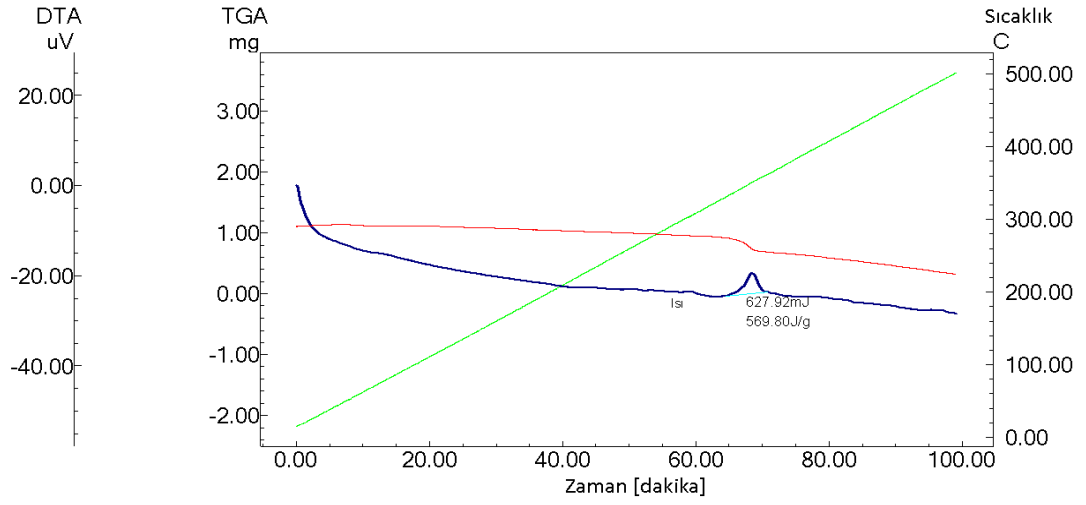
Şekil 4.48 [Cu-3-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.49 [Cu-3-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 30 °C/dk



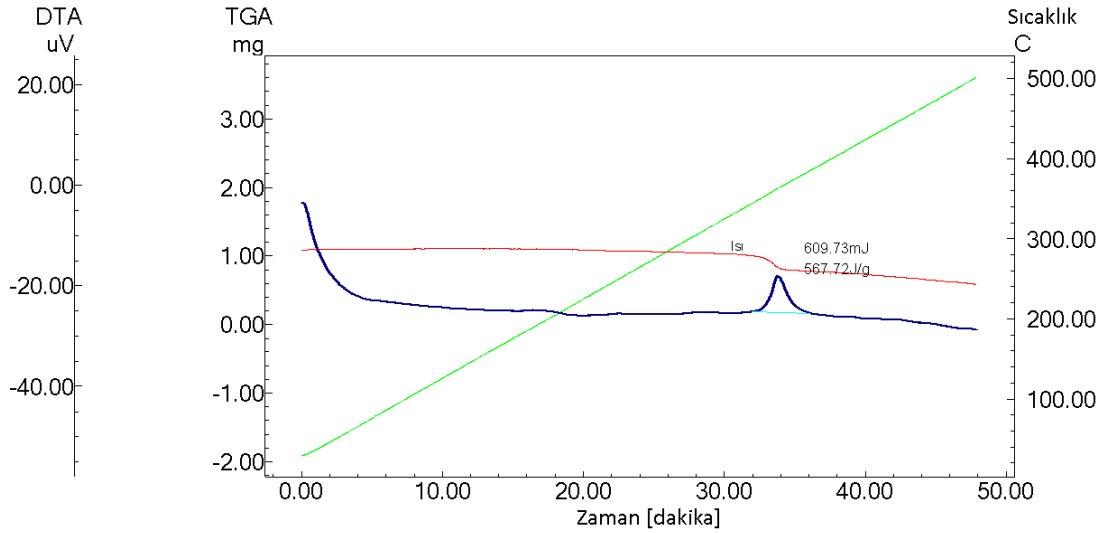
Şekil 4.49 [Cu-3-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.50 [Cu-5-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 5 °C/dk



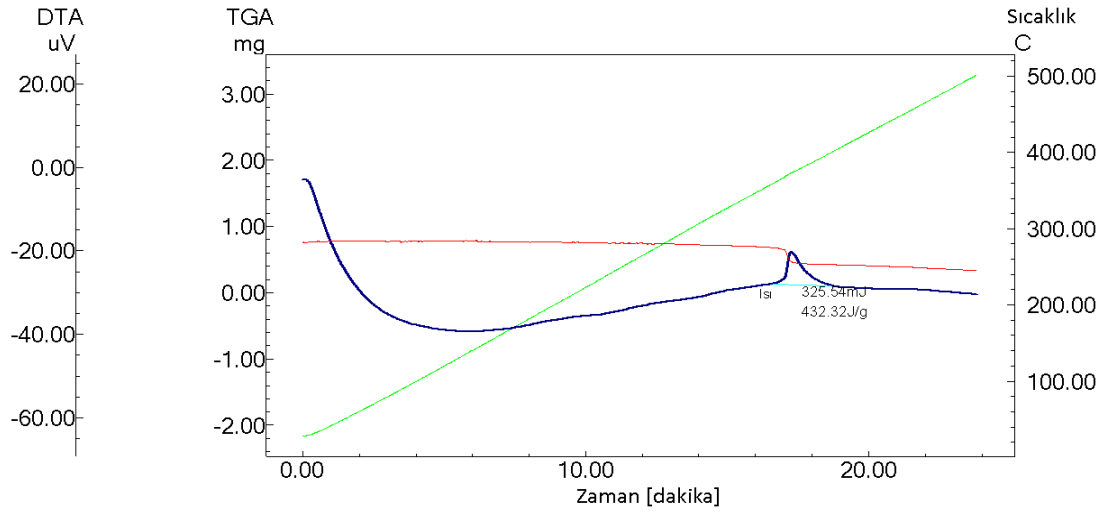
Şekil 4.50 [Cu-5-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 5 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.51 [Cu-5-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 10 °C/dk



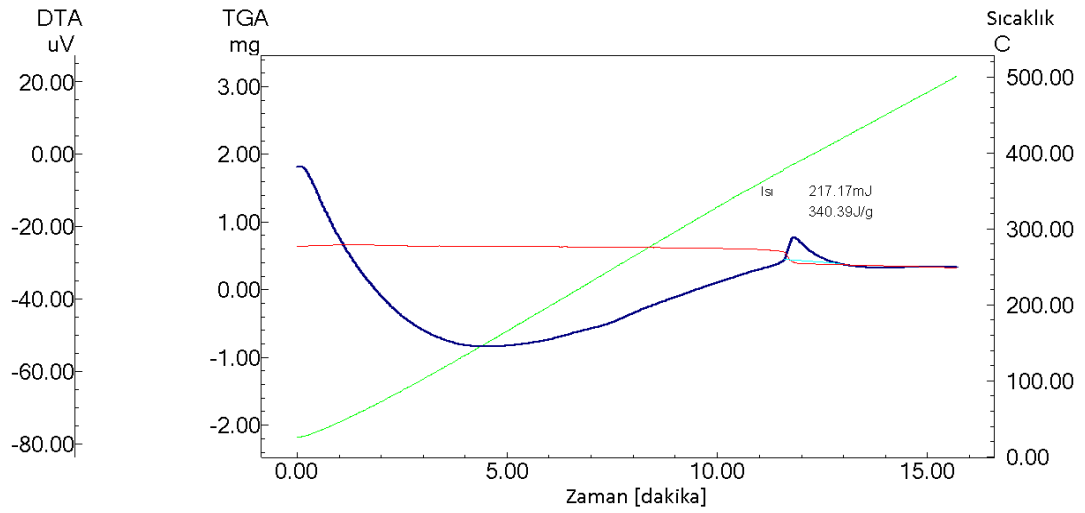
Şekil 4.51 [Cu-5-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 10 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.52 [Cu-5-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 20 °C/dk



Şekil 4.52 [Cu-5-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 20 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

4.1.53 [Cu-5-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 30 °C/dk



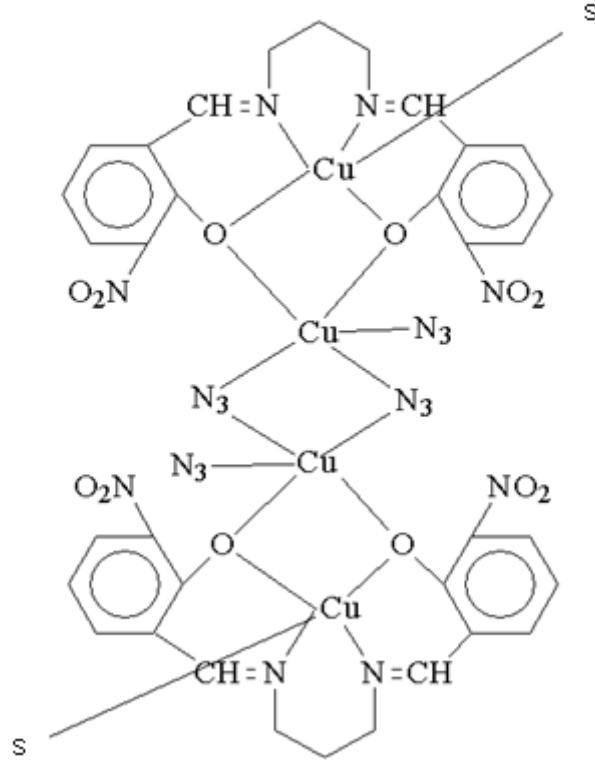
Şekil 4.53 [Cu-5-nitroL.Cu(N₃)₂]₂, 30 °C/dk ısıtma hızındaki termogram

5. YORUMLAR VE TARTIŞMA

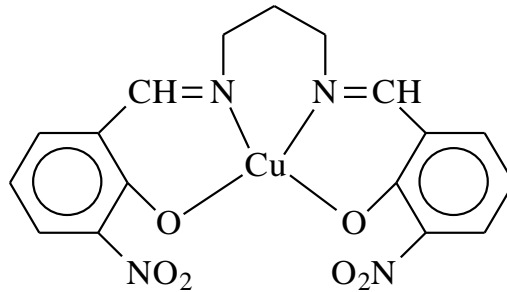
Bu çalışmanın hipotezi birisi azit grubu olmak üzere elektron dağılımını dengesizleştiren iki fonksiyonlu grubun aynı organik moleküle bağlı olduğu ligandların vermiş oldukları komplekslerin termal bozunmalarında açığa çıkan patlama ısısını ölçerek patlamanın brizans yani tahrip etkisinin yükselip yükselmediğine dair bir yorum yapabilmektir. Azit grubu yanında dengesizleştirici ikinci fonksiyonlu grup olarak organik sentez bakımından kolaylık sağlayan nitro grubu seçilmiştir. Zaten bilindiği gibi nitro grubu konvansiyonel patlayıcıların temel grubudur. Belki siyano grubu gibi bir grup daha dengesizleştirici olarak düşünülebilirdi ama siyano grubu taşıyan maddelerle çalışmanın zorluğu, organik sentezlerin uzun sürmesi ve pahalılığı bu grupla çalışmaya şimdilik engel olmuş durumdadır; bu yüzden sadece nitro grubu bulunduran ligandlarla çalışılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan kompleksler dikkat edilirse iki sınıfa ayrılabilir, bu sınıflar

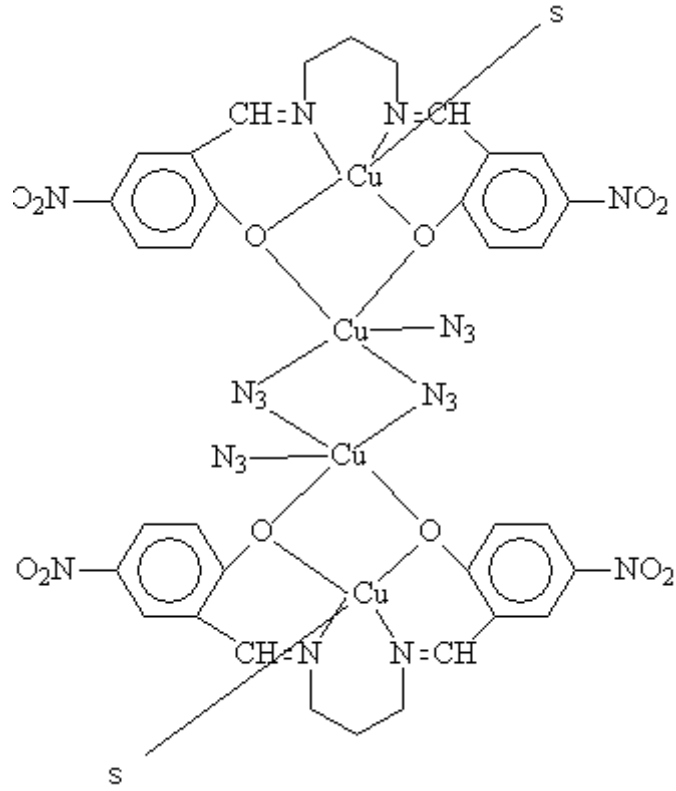
- Nitro grubu içeren ONNO tipindeki Schiff bazları ile azit beraberinde yapılan Cu(II) Kompleksleri



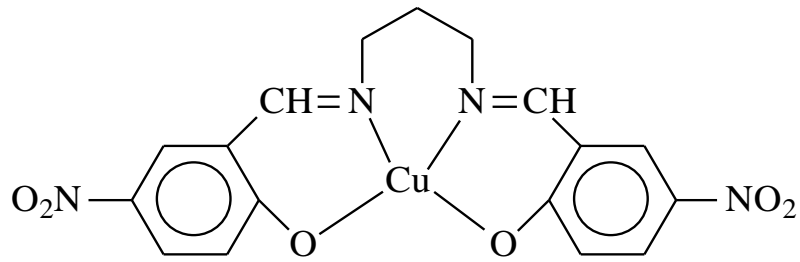
Şekil 5.1 [Cu-3-nitro-L.Cu(N₃)₂]₂ kompleksinin açık yapısı



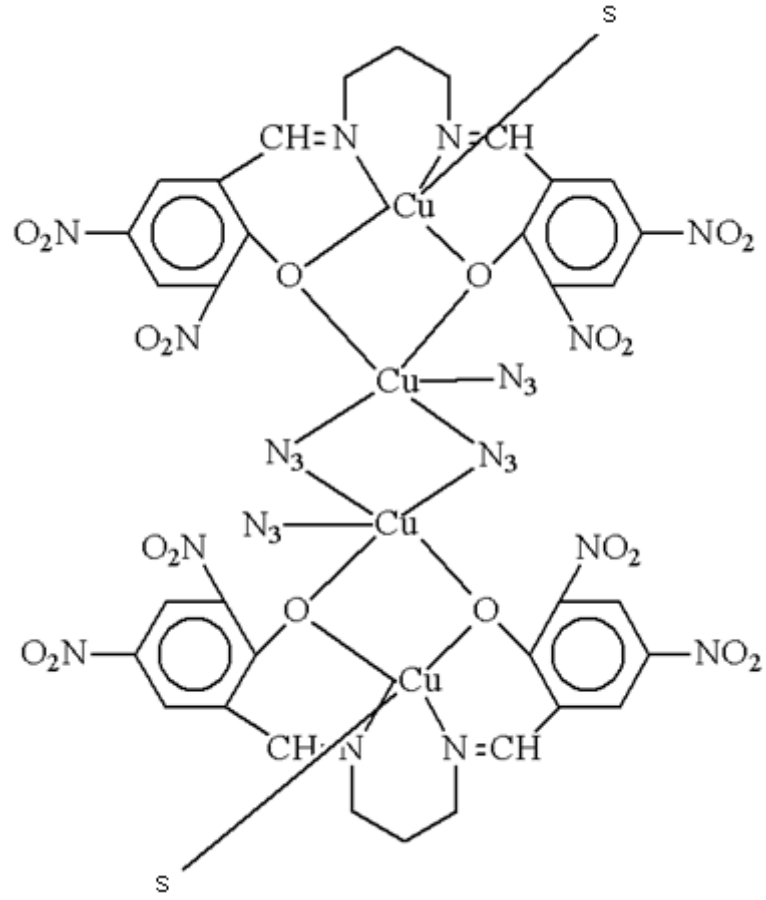
Şekil 5.2 [Cu-3-nitro-L] kompleksinin açık yapısı



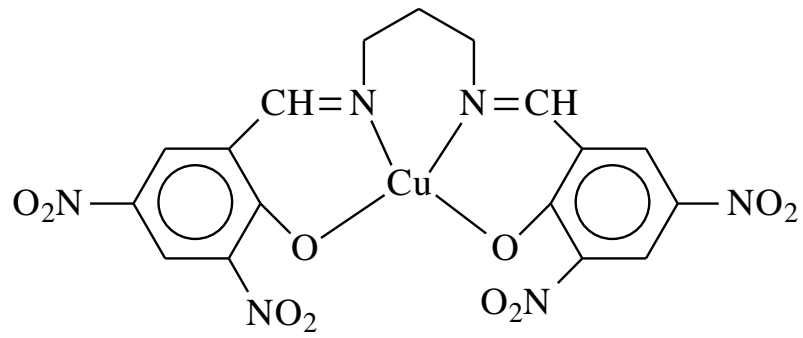
Şekil 5.3 [Cu-5-nitro-L.Cu(N₃)₂]₂ kompleksinin açık yapısı



Şekil 5.4 [Cu-5-nitro-L] kompleksinin açık yapısı

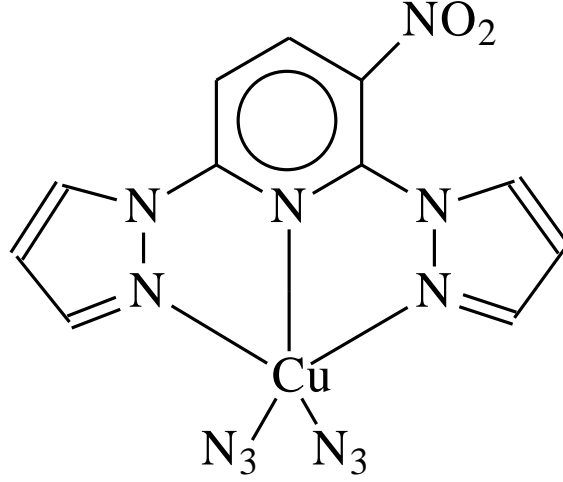


Şekil 5.5 $[\text{Cu}-3,5\text{-dinitro-L.Cu}(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksinin açık yapısı

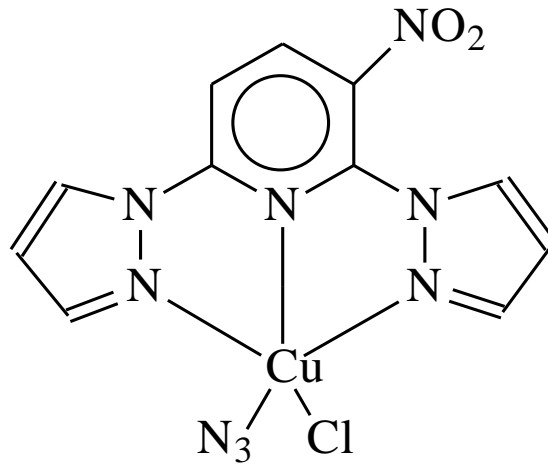


Şekil 5.6 $[\text{Cu}-3,5\text{-dinitro-L}]$ kompleksinin açık yapısı

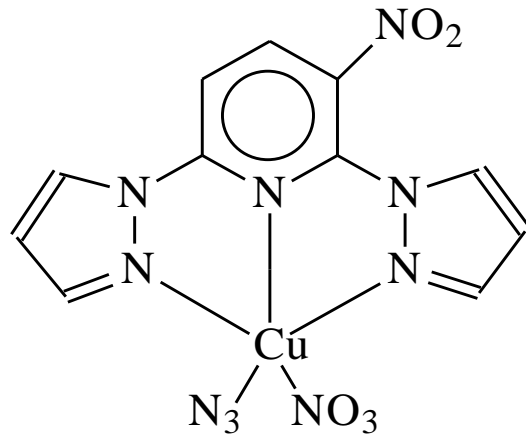
- Nitro grubu içeren Pirozalil piridin tipinde ligandlarla yapılan Ni(II) ve Cu(II) kompleksleridir.



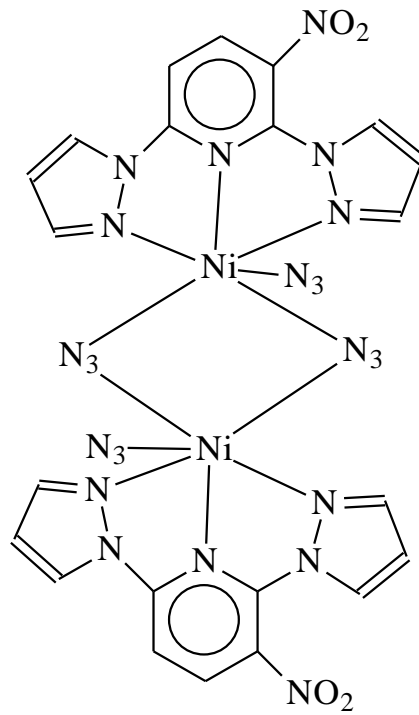
Şekil 5.7 [Cu(3-nitro-pp)(N₃)₂] kompleksinin açık yapısı



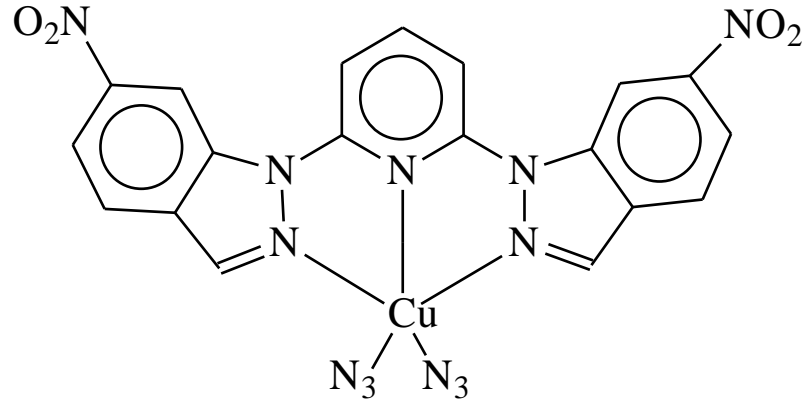
Şekil 5.8 [Cu(3-nitro-pp)(N₃)(Cl)] kompleksinin açık yapısı



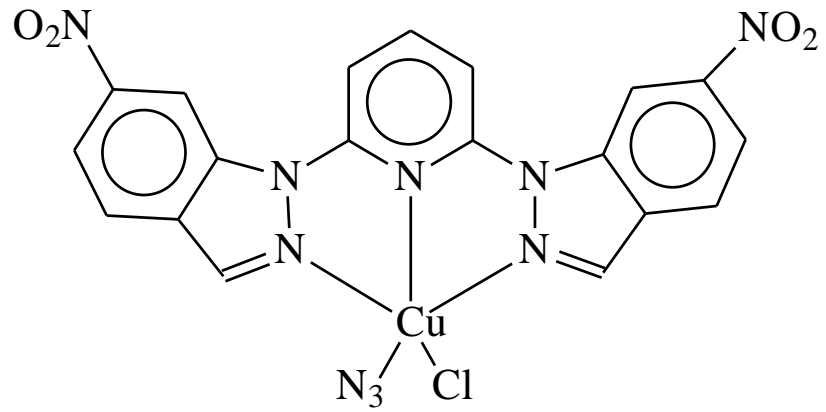
Şekil 5.9 [Cu(3-nitro-pp)(N₃)(NO₃)] kompleksinin açık yapısı



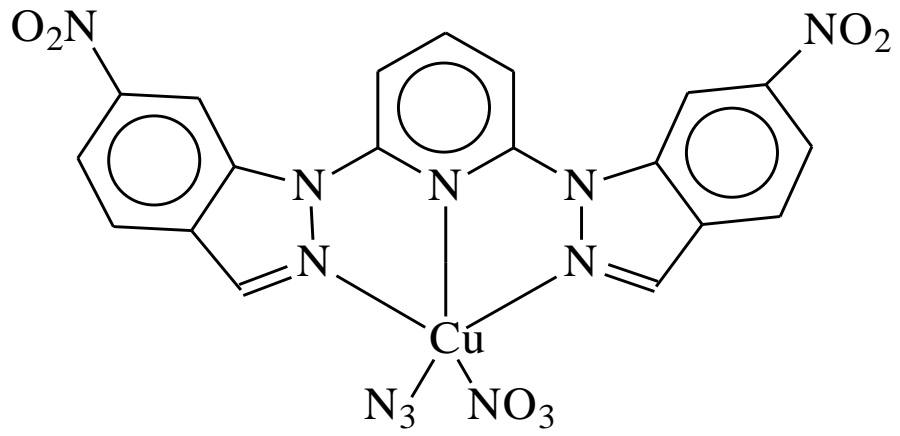
Şekil 5.10 [Ni(3-nitro-pp)(N₃)₂]₂ kompleksinin açık yapısı



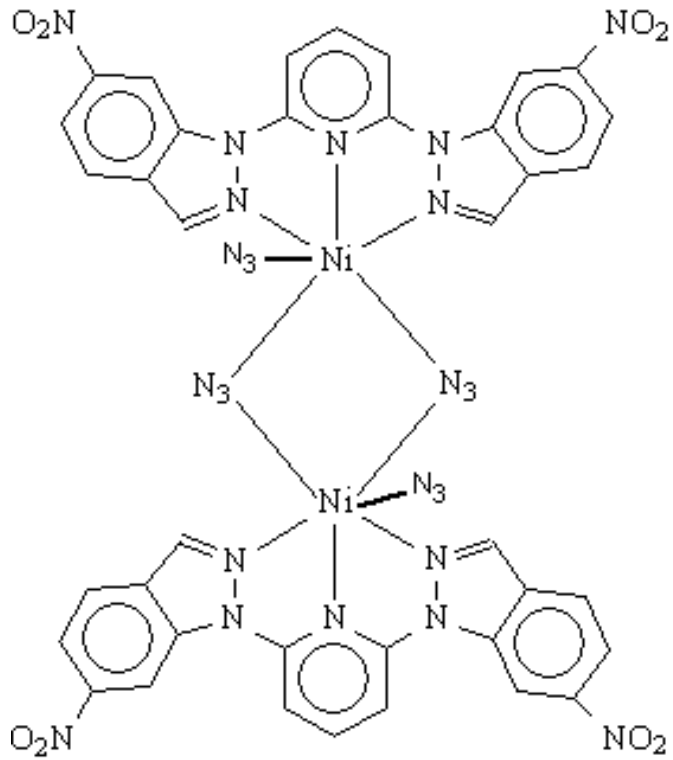
Şekil 5.11 [Cu-5-nitro-indpp(N₃)₂] kompleksinin açık yapısı



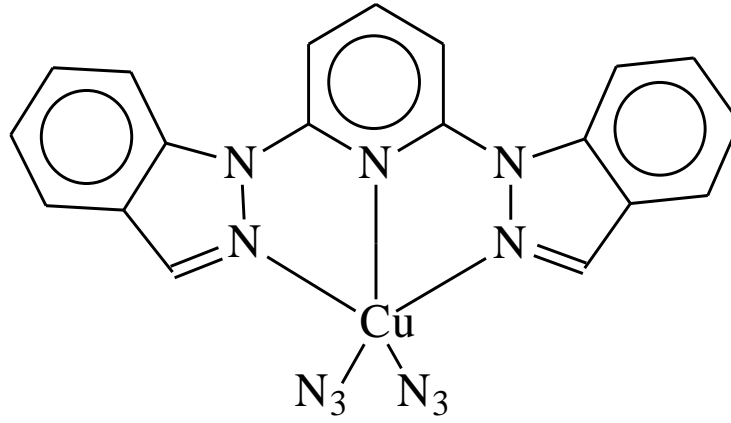
Şekil 5.12 [Cu-5-nitro-indpp(N₃)(Cl)] kompleksinin açık yapısı



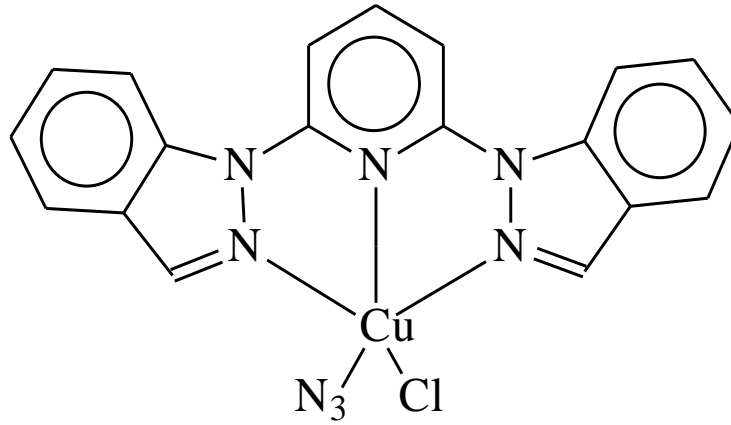
Şekil 5.13 [Cu-5-nitro-indpp(N₃)(NO₃)] kompleksinin açık yapısı



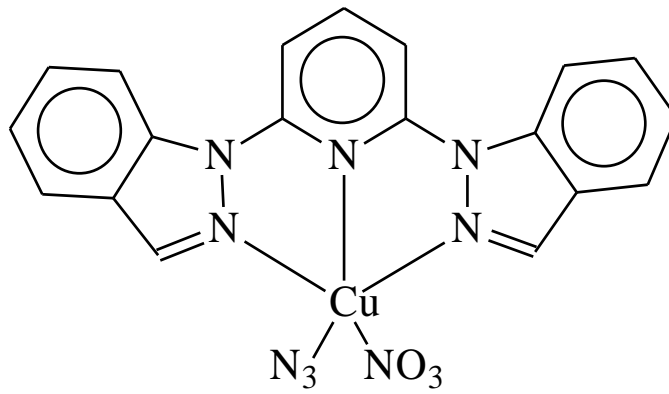
Şekil 5.14 [Ni-5-nitro-indpp(N₃)₂]₂ kompleksinin açık yapısı



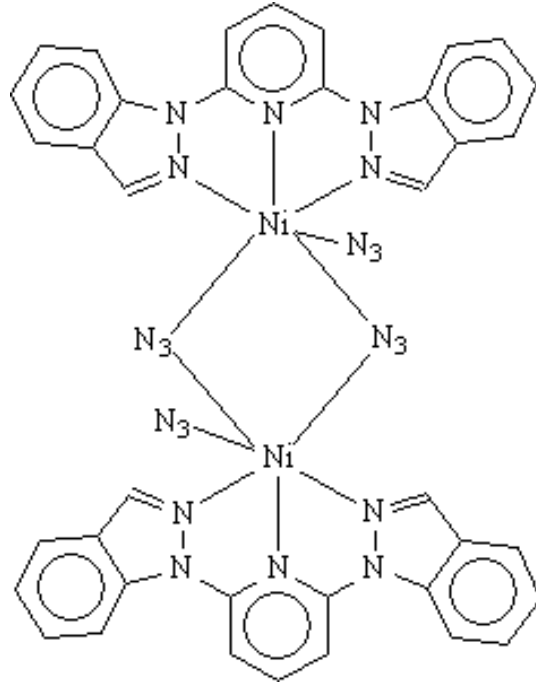
Şekil 5.15 [Cu(indpp)(N₃)₂] kompleksinin açık yapısı



Şekil 5.16 [Cu(indpp)(N₃)(Cl)] kompleksinin açık yapısı



Şekil 5.17 [Cu(indpp)(N₃)(NO₃)] kompleksinin açık yapısı



Şekil 5.18 $[\text{Ni}(\text{indpp})(\text{N}_3)_2]_2$ kompleksinin açık yapısı

Nitro grubu içeren ONNO tipindeki Schiff Bazları deneysel kısımdan da görüleceği gibi 3-nitro, 5-nitro ve 3,5- dinitro salisilaldehitten elde edilmişlerdir. Bu karbonil bileşikleri 1,3-diamino propan ile kondensasyon tepkimesine sokulmuş ve ONNO tipinde çalışılan Schiff Bazları elde edilmiştir. Nitro grubu donör atomların elektron yoğunluğunu azaltacağından nitrosuz hallerine oranla ligand olarak daha zayıftırlar ama bu maddelerle Cu(II) komplekslerini hazırlayabilmek mümkün olmuştur.

Bu ligandlarda bulunan nitro grupları bu maddelerin elektron dağılımını dengesizleştirdiğinden ligandları enerjik molekül yapmaktadır. Başka bir deyişle ligandlar potansiyel patlayıcı madde olabilir. Ancak hatırlanacağı gibi çalışmanın amacı bu değildir, daha önce nitrosuz gruplarla yapılan komplekslerde azit iyonu kullanıldığında kompleks enerjik molekül olmakta ve termal bozunmasında patlama şeklinde tepkime vermektedir (Nazlı vd. 2008), (Öz vd. 2009). Bu çalışmada liganda da enerjikleştirici bir grup bağlanmış ve bu kez termal parçalanmanın nasıl değiştiği incelenmiştir.

Bis-N,N'(3,5-dinitrosalisiliden)-1,3-diaminopropan, Bis-N,N'(3-nitrosalisiliden)-1,3-diaminopropan ve Bis-N,N'(5-nitrosalisiliden)-1,3-diaminopropan ligandları ile yapılan komplekslerin yapıları muhtemelen şekil 5.1, şekil 5.2, şekil 5.3, şekil 5.4, şekil 5.5, şekil 5,6'da verildiği gibidir, çünkü ligandların nitrosuz halleri ile yapılan komplekslerin x-ışını kırınımı çalışmaları ile elde edilen modelleri bilinmektedir (Kurtaran vd. 2003), (Koner vd. 2003).

ONNO tipi Schiff Bazları ile yapılan azit içermeyen Cu kompleksleri TG ile incelendiklerinde enerjik molekül olduğu termogramlarından görülmektedir (4. bölüm). 3-Nitro ve 5-nitro salisilaldehitten elde edilen azit içermeyen Cu komplekslerinde 5 °C/dakika ısıtma hızında 300–320 °C civarında %20–32 civarında bir kütle kaybı gözlenmiş olup bu kayıp dikkat edilirse kütlelerindeki nitro gruplarının yaklaşık kütesidir ve molekülün geri kalan kısmının kütesini koruduğu gözlenmiştir. 10 °C /dakika ısıtma hızında ise 325–340 °C ta aynı kütle kaybına karşılık gelen bir bozunma gözlenmektedir. Yani 3-nitro ve 5-nitro salisilaldehitten elde edilen Bis-N,N'(3-nitrosalisiliden)-1,3-diaminopropan ve Bis-N,N'(5-nitrosalisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff Bazları ile yapılan azit içermeyen Cu kompleksleri taşıdıkları iki nitro grubundan dolayı enerjik materyal olsalar da termogramlar bu maddelerin konvansiyonel patlayıcı olarak kullanılamayacağını gösteriyor. 3,5-dinitrosalisilaldehitten üretilen Schiff bazı olan Bis-N,N'(3,5-dnitrosalisiliden)-1,3-diaminopropan ligandı ile yapılan azit içermeyen Cu kompleksinde ise 300 °C civarında %40-%80 kütle kaybı ile parçalanmaktadır. Bu kütle kaybı beklendiği gibi bu molekülü patlayıcı sınıfına sokabilmektedir.

Termogramlardan elde edildiği kadarıyla nitro grubunun ONNO tipi Schiff bazlarında termal bozunmaya etkisi beklendiği gibi olmamıştır. Beklentimiz nitronun liganda yarattığı gerginlikten dolayı azit koordine etmiş komplekste termal bozunmada yani patlama tepkimesinde molekülün % 90'dan daha fazla kütle kaybı ile parçalanması idi, ancak durum böyle değildir, termogramlar beklendiği gibi çıkmamıştır. 3-nitro komplekslerinde azit grubu ve nitro grupları ayrı ayrı parçalanmışlardır. 200°C civarında azit iyonu termal olarak ekzotermik parçalanmış, daha sonra nitro grubu içeren ligandlı kalıntı 360 °C civarında parçalanmıştır, kütle kayıpları da azit ve nitro

gruplarından beklenen değerlerdedir. Nitrosuz Schiff Bazları ile yapılan çalışmalar bu tez çalışmasına paralel yürütülen bir doktora çalışmasında incelenmişti(Öz 2010). Bu doktora çalışmasında bu tür dört çekirdekli komplekslerde azit grubunun ekzotermik olarak parçalandığı ancak bu ekzotermal tepkimenin μ köprüsü ile bağlandığı molekülü tamamen etkilemediği, molekülü meydana getiren Schiff Bazı-Cu(II) biriminin kısmen parçalandığı bir kısmının geri kaldığı tespit edilmişti. Buna sebep olarak da azit iyonlarının termal bozunmaları sırasında elektron verdiklerinden dolayı kararlı bir Cu(I) basamağı olabileceği önerilmişti. Burada nitrosuz ligandlarla gözlediğimiz kütle kaybını bile göremiyoruz, belirtilen doktora çalışmasında azit grubu yine 200 °C civarında parçalanmakta ve kompleks molekülün kütlelerinin bazen % 50 den fazlasını bazen %90 'a varan oranlarda kaybettirdiğini gözlemlemiş idik, burada beklentilerin tam tersi olmuştur, kompleks molekülü oluşturan birimlerden bir tanesine azit eklenince kütle kaybı bilakis azalmıştır. Gerek paralel doktora çalışmasında gerek bu çalışmada dikkat edilirse kompleks iki birimden meydana gelmektedir. Bu birimler Schiff Bazı –Cu(II) kompleksi ve $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ birimleridir. Schiff bazı –Cu(II) birimi diğer gruba fenolik oksijenlerden μ köprüsü ile bağlanmış ve iki birimde azit iyonlarının yaptığı 1,1 μ -köprüsü ile dördü bir birim oluşturmuştur. Pseudo halojen gruplarının (N_3 , OCN, SCN) katıldığı komplekslerde μ -köprüleri sık rastlanan bir durumdur (Charlot vd. 1986), (Ribas vd. 1999), (Goher vd. 2001), (Deoghoria vd. 2003), (Cabort vd. 2003), (Liu vd. 2009), (Sun vd. 2009), (Liu vd. 2009). Azit iyonu termal parçalanırken μ -köprüleri üzerinden muhtemelen tüm enerjisini diğer atomlara aktaramamaktadır ve Schiff Bazı-Cu(II) birimi bundan az etkilenmektedir. Ama nitrolu analoglarda etkilenme daha azdır. Bunun sebebi olarak ortaya koyacağımız gerekçe nitro ile azit gruplarının her ikisinin de patlayıcı olmalarına rağmen grup elektronegativitelerindeki farklılıktır. Nitro grubu şiddetli elektron çeken ve aromatik halkaları elektron deformasyonuna uğratan donör atomların elektron verebilmesini azaltan bir grup olmasına karşın, azido grubu elektron salıcı ve halkaları aktive edebilen bir gruptur. Bu durumda Schiff Bazı-Cu(II) kompleks birimi nitro grubu eklendiğinde donör atomlarından Cu(II)' ye verdiği elektronları azaltacak bu da kompleksi kararsızlaştıracaktır, oysa μ -köprüsü ile bağlanan azitli kompleks birimi elektron sunacağı için kısmen terminal birimlere elektron yollayarak bu uç grupları rahatlatmaktadır ve kompleksin kararlılığı artmaktadır, bu yüzden beklendiği gibi bir tepkime olmamıştır. Termogramlara dikkat edilirse 3-nitro

grubunda gözlenen ekzotermik tepkime dışında 200 °C civarında tepkime yoktur, hatta 3,5-dinitro bileşiklerinin komplekslerinde 170–190 °C arasında endotermik bir tepkime vardır. Azit grubunun termal parçalanması 200°C civarında olmaktadır, bu sıcaklıktan önce yapıyı terk eden azit gruplarında HN₃ ayrılması şeklinde bozunmalar tarafımızdan gözlenmiştir (Ateş vd. 2010) Burada akla şu aksi durum da gelmektedir, acaba beklenen kompleks oluşmadı mı? Bu olasılık vardır özellikle 5-nitro bileşikleri ile yapılan çalışmaların termogramları bunu işaret etmekle birlikte, yapılan Cu(II) ve diğer element analizleri ve ilaveten alınan IR spektrumları ise kompleksin stokiometrisinin doğruluğu yönündedir.

Dört çekirdekli komplekslerden sonra ikinci grup komplekslerimize gelecek olursak, yine sözü edilen doktora çalışmasına paralel yürütülmüş olan bir durum burada da söz konusudur. Paralel çalışmada pirozalil piridinlerin Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri çalışılırken bu çalışmada elden geldiğince liganda nitro grubu eklenerek çalışmalar yapılmıştır. Yukarıdaki gruptan farklı olarak bu grupta beklenen bulunmuştur, nitro grubu patlama ısısını büyük ölçüde artırmıştır, çizelge 5.1'den bu durumu görebilmekteyiz. Özellikle pirozalil piridinlerde ölçülen termal tepkimenin bozunma ısısı nitrosuz analoglarına göre belirgin yüksektir, aynı durum indazol ile elde edilen komplekslerin termogramlarında gözlenmektedir. İndazol ve nitro indazol kullanılarak hazırlanan ligandlar Bis-2,6(İndazol-1-y-il)piridin ve bis-2,6(5-nitroindazol-1-il)piridindir. Bu ligandlarla sadece Cu(II) kompleksleri hazırlanabilmiş, CuCl₂ ve Cu(NO₃)₂ tuzlarından yola çıkılarak üç türlü kompleks elde edilmiştir, bunlar sırasıyla 3.bölümde verilmiştir. Bu kompleksler iki azit, bir azit ve bir klorür ve bir azit bir nitrat grubu içeren komplekslerdir. İçerdikleri azit grubundan dolayı ekzotermik bir termal bozunma tepkimesi vermektedirler ve bu parçalanma tepkimeleri enerjik moleküllere yani patlayıcı maddelere benzer bir şekilde yürümektedir, hemen hemen hepsinde %90 civarında kütle kaybı vardır. İndazol ve nitro indazol ligandları ile yapılan komplekslerde nitroindazol ligandı kullanılarak sadece iki azit grubu içeren kompleks net olarak elde edilmiştir ve onun DSC ölçümlerinden elde edilen sonuç çok açıktır, her ikisinde kütle kayıpları yakın olduğu halde bis-2,6(5-nitroindazol-1-il)piridin ile elde edilen kompleksin termal parçalanmasında ortaya çıkan ısı nitrosuz benzerine oranla çok büyüktür. Benzer durum pirozalil komplekslerinde de

gözenmektedir. Bis-2,6(pirazol-1-il)-3-nitro piridin ile elde edilen komplekslerin ölçülen ekzotermik parçalanma ısıları nitrosuz hallerinden çok daha fazla bulunmuştur. Sözü edilen doktora çalışmasında nitrosuz analoglar eşzamanlı olarak DSC cihazında ölçüldüklerinden bu çalışmada bu tezin verileri kullanılmış (Öz, 2010), bu çalışma kapsamında sadece nitrolu kompleksler hazırlanıp TG ve DSC ile incelenmişlerdir. Gerek iki azit iyonu, gerekse tek azit iyonu taşıyan tüm komplekslerden nitrolu olanların termal bozunma ısıları nitrosuzlara nazaran belirgin büyüktür, yani bu çalışma planlanırken düşünülen olay bu komplekslerde gerçekleşmiştir. Bunun yanı sıra pirozalil piridin ile Ni(II) kompleksi hazırlanmış olup bahsedilen doktora çalışmasında incelendiğinden buna paralel olarak bis-2,6(pirazol-1-il)-3-nitro piridin ile Ni(II) kompleksi hazırlanmış, TG ve DSC ile incelendiğinde aynı sonuç bulunmuştur, nitro içeren kompleks daha fazla tepkime ısıyı dışarı vermektedir.

Çizelge 5.1 Komplekslerin Komplekslerin çeşitli ısıtma hızlarındaki patlama ısıları

Kompleks	5 °C/dk	10 °C/dk	20 °C/dk	30 °C/dk
[Cu(3-nitropp)(N ₃) ₂]	1,72 kj/g	1,23 kj/g	252,95 j/g	200,33 j/g
[Cu(3-nitropp)(N ₃)(Cl)]	1,24 kj/g	1,24 kj/g	***	***
[Cu(3-nitropp)(N ₃)(NO ₃)]	***	395,19 j/g	235,91 j/g	***
[Ni(3-nitropp)(N ₃) ₂] ₂	724,7 j/g	1,12 kj/g	710,61 j/g	***
[Cu(5-indpp)(N ₃) ₂]	560,64 j/g	316,31 j/g	292,21 j/g	219,61 j/g
[Cu(indpp)(N ₃) ₂]	277,42 j/g	302,91 j/g	186,31 j/g	205,29 j/g
[Cu(indpp)(N ₃)(Cl)]	196,06 j/g	158,84 j/g	224,42 j/g	161,67 j/g
[Cu(indpp)(N ₃)(NO ₃)]	492,37 j/g	264,47 j/g	226,95 j/g	100,06 j/g
[Ni(indpp)(N ₃) ₂] ₂	3,71 kj/g	875,78 j/g	289,00 j/g	282,24 j/g
[Cu-3,5-dinitroL]	432,42 j/g	301,98 j/g	296,28 j/g	***
[Cu-3-nitroL]	***	204,98 j/g	166,26 j/g	188,16 j/g
[Cu-5-nitroL]	426,80 j/g	616,02 j/g	224,06 j/g	209,34 j/g
[Cu-3,5-dinitroL(N ₃) ₂] ₂	466,07 j/g	656,57 j/g	249,19 j/g	***
[Cu-3-nitroL(N ₃) ₂] ₂	329,38 j/g	408,99 j/g	594,75 j/g	441,43 j/g
[Cu-5-nitroL(N ₃) ₂] ₂	569,80 j/g	567,72 j/g	432,32 j/g	340,39 j/g

Çizelge 5.2 Komplekslerin çeşitli patlama hızlarındaki kJ/mol cinsinden patlama ısıları

Kompleks	5 °C/dk	10 °C/dk			20 °C/dk	30 °C/dk
[Cu(3-nitropp)(N ₃) ₂]	718,67	513,93			105,83	83,566
[Cu(3-nitropp)(N ₃)(Cl)]	509,96	509,96			***	***
[Cu(3-nitropp)(N ₃)(NO ₃)]	***	172,94			102,88	***
[Ni(3-nitropp)(N ₃) ₂] ₂	577,68	893,65			566,51	***
[Cu(5-indpp)(N ₃) ₂]	315,25	177,89			164,38	123,28
[Cu(indpp)(N ₃) ₂]	131,00	142,83			87,96	96,95
[Cu(indpp)(N ₃)(Cl)]	91,41	73,69			104,47	75,09
[Cu(indpp)(N ₃)(NO ₃)]	242,53	130,13			111,40	49,29
[Ni(indpp)(N ₃) ₂] ₂	3369,23	794,63			262,45	256,09
[Cu-3,5-dinitroL]	233,23	162,51			159,81	***
[Cu-3-nitroL]	***	91,78			74,68	84,58
[Cu-5-nitroL]	191,66	277,14			100,78	94,03
[Cu-3,5-dinitroL(N ₃) ₂] ₂	625,55	880,61			334,25	***
[Cu-3-nitroL(N ₃) ₂] ₂	382,59	474	609,76	512,84	***	274,44
[Cu-5-nitroL(N ₃) ₂] ₂	661,69	659,36			502,37	395,38

Çalışılan iki grup arasında belirgin bir fark bulunmaktadır, bu fark ONNO tipindeki Schiff Bazları ile hazırlanan dört çekirdekli komplekslerde nitro grubu eklendiğinde termal parçalanma ısısının beklendiği gibi artmadığı, gözlenen kütle kaybının enerjik moleküllerden beklenenden daha küçük olduğu, buna karşın pirozalil piridin ile hazırlanan komplekslerde nitro grubunun termal parçalanmasında açığa çıkan ısının kuvvetle artmasıdır. Daha önceki çalışmalarımızda Schiff Bazları ile elde edilen dört çekirdekli komplekslerde azit grubu varsa enerjik moleküllerden beklendiği gibi veya yakın bir kütle kaybı ile molekülün parçalanması gözlenmişti ancak kalıntı olarak geriye bir parça molekülün Schiff bazı birimlerinden kalıyordu (Öz 2010). Nitro grubunun yarattığı elektron dağılımı bozukluğunu muhtemelen azit iyonları giderdiğinden dolayı bu komplekslerde bozunma beklendiği gibi olmamaktadır. Zaten Schiff bazı-Cu(II) kompleks birimi terminal olarak bulunduğu kompleks merkezindeki azit iyonlarının termal parçalanması onları çok fazla etkilememektedir, çünkü kararlı bir birimdir ve merkeze μ köprüleri ile bağlıdırlar, bu köprüler ortadan kalktığı zaman terminal Schiff bazı-Cu(II) kompleksi bundan çok etkilenmez. Ancak pirozalil piridin komplekslerinde durum farklıdır. Bu komplekslerde kompleksi oluşturan birimler yoktur, kompleks bir bütündür, bir kısmının parçalanması yada ayrılmasında kompleksin tamamı bundan etkilenir ve kompleks özelliği kaybolur. Bu sebepten dolayı pirozalil piridin komplekslerinde azit grubunun birden termal parçalanması tüm molekülü etkiler ve molekül birden parçalanır, bu parçalanmada eğer varsa nitro grubunun yarattığı dengesizlikte kendini gösterir ve patlama ısısı artar. Bu konuda sadece bir azit bir nitrat içeren komplekslerin davranışları tam olarak tarafımızdan anlaşılamamıştır.

Çalışılan iki kompleks grubu karşılaştırıldığında, daha önceki çalışmalarla ilişkilendirildiğinde düşüncelerimize göre aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmaktadır:

1- Azit grubu ve nitro grupları bağlandıkları molekülleri enerjik molekül haline getiren gruplar olarak bilinselerde, parçalanma mekanizmaları birbirinden farklıdır. Nitro grubu pek çok konvansiyonel enerjik molekülün yapısında bulunmaktadır ve bu moleküllerin elektron dağılımlarını şiddetle bozduğu, heterojen hale getirdiği için nitro grubu taşıyan moleküller enerjiktirler. Azit grubu ise tam tersine elektron salıcı bir grup

olup molekülleri elektronca rahatlatır, moleküllerde gerginlik yaratmaz ancak termal olarak N₂ gazı haline geçmeye çok eğilimli olduğundan 200°C veya daha yukarı sıcaklıklarda patlama tepkimesi şeklinde gaz haline geçer. Bu noktadan yola çıkılarak yeni, güvenlik seviyesi daha yüksek kontrolü daha kolay enerjik moleküller planlanabilir ve hazırlanabilir, bunun en güzel örneğini literatürde T.M. Klapötke vermiş olup bir aromatik halkaya üç nitro üç azit grubu bağlamayı başarmış ve elde ettiği enerjik molekül son derece etkili bir maddedir, normalde bir aromatik halkaya üçten fazla elektron çekici grubun bağlanması zordur, teknikte uygulamak mümkün değildir.

2- Molekül birden fazla sayıda birimden meydana geliyorsa ve bu birimleri birbirine bağlayan kuvvetler kimyasal bağdan zayıf ise birimlerden bir tanesinin bozunması sonucunda tüm molekül parçalanmayabilir, birimler kararlı birimler ise molekülün bir kısmının bozunması ile kararlı birimler bağımsız olarak kalabilirler.

3- Bu çalışmadan ve bu çalışmaya paralel olarak yapılmış çalışmalardan elde edilen bir diğer sonuç ise azit grubu sayısının artmasıyla molekülün termal parçalanmasında ortaya çıkan ekzotermik ısının artmasıdır. Metal iyonu başına iki azit grubu bulduran komplekslerin termal bozunmaları bu sonucu işaret etmektedir.

4- Azit grubu kolaylıkla termal olarak parçalanan ve N₂ gazına yükseltgenen bir gruptur, dolayısıyla tüm metal azotürler patlayıcı özelliktedirler. Ancak metal azotürler etraflarına organik ligandlar topladıkları zaman yani kompleks hale geldikleri zaman bu özelliklerini molekülün tümüne yaymaktadırlar, belki patlama ısısı sayısal olarak birim kütle başına azalsada, mol başına artış göstermektedir. Bununla birlikte ligandın molekül kütle başına bu hallerde etkili olabilmektedir. Azit parçalanırken muhtemelen enerjisini liganda kısmen aktarmakta ve azitin parçalanmasıyla kompleks yapı ortadan kalktığından liganda aldığı enerji ile parçalanmaktadır.

KAYNAKLAR

Anonim. 2010. Web Sitesi:

http://tr.wikipedia.org/wiki/Patlay%C4%B1c%C4%B1_madde, Erişim Tarihi:
07/08/2010

Anonim. 2010. Web Sitesi:

<http://www.listemiste.com/tarihin-en-enteresan-10-felaketi.html>, Erişim Tarihi:
07/08/2010

Adam, D., Holl, G. and Klapötke, M.T. 1999. Nitrophenily Azides: A Combined Experimental and Theritical Study. *Heteroatao Chemsitry*, 10;548-553.

Akhavan, J. 1998. *The Chemistry Of Explosives*. Cambridge,173, İngiltere.

Analysis. Saunders college publishing, 849, USA.

Arıcı, C., Ülkü, D., Kurtaran, R., Emregül, K.C. and Atakol, O. 2003. Synthesis, crystal structure and electrochemical behaviour of [2,6-bis(3,5-dimethylpyrazolyl)pyridine](dithiocyanato)cobalt(II). *Z. Kristallogr.*, 218; 497-500.

Ateş, B.M., Zeybek, B., Aksu, M., Ergun, Ü., Ercan, F., Aksu, M. L. and Atakol, O. 2010. Thermal Decomposition of New Mononuclear Ni^{II} Complexes with ONNO Type Reduced Schiff Bases and Pseudo Halogens. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 636; 840-845.

Cabort, A., Therrien, B., Bernauer, K. and Süß-Fink, G. 2003. Copper(II) azido complexes containing trinitrogen ligands: [Cu(η^3 -L)(N₃)₂][Cu₂Cl₂(N₃)₄] [L=2,6-bis(3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)pyridine], tridimensional network of cationic and anionic copper complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 349; 78-84.

- Charlot, M. F., Kahn, O., Chaillet, M. and Larrieu, C. 1986. Interaction between copper(II) ions through the azido bridge: concept of spin polarization and ab initio calculations on model systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 108; 2574-2581.
- Deoghoria, S., Sain, S., Soler, M., Wong, W. T., Christou, G., Bera, S. K. and Chandra, S. K. 2003. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a new ferromagnetic nickel(II) dimer derived from a hexadentate Schiff base ligand. *Polyhedron*, 22; 257-262.
- Emregül, K. C., Çakırer, O., Ergun, Ü., Yücel, A., Kunduracı, M. ve Atakol, O. 2009. *SDÜ Fen Dergisi*, 4(2); 151-159
- Goher, M. A. S., Escuer, A., Mautner, F. A. and Al-Salem, N. A. 2001. Synthesis, spectral, magnetic and crystal structural characterization of two new copper(II) azido complexes: catena- $[\mu(\text{N}_3)\text{Cu}(\text{pyridine})_3]_n(\text{PF}_6)_n$ and dimeric $[\text{Cu}(4\text{-ethylpyridine})(\text{N}_3)_2]_2$. *Polyhedron*, 20; 2971-2977.
- Hill, P. and Robinson, R. 1933. Synthesis of dinitrostrycholamide. *J. Chem. Soc.*, VOL; 486-488.
- Hiskey, M.A., Goldman, N. and Stine, J., R. 1998. High- Nitrogen Energetic Materials Derived From Azotetrazolate. *Journal of Energetic Materials*, 16; 119-127.
- Jameson, D. L. 1990. 2,6-bis(N-pyrazolyl)pyridines: the convenient synthesis of a family of planar tridentate N_3 ligands that are terpyridine analogs. *J. Org. Chem.*, 55; 4992-4994.
- Klapötke, M. T., Minar, N. K. and Stierstorfer, J. 2009. Investigations of bis(methyltetrazolyl)triazenes as nitrogen-rich ingredients in solid rocket propellants – Synthesis, characterization and properties. *Polyhedron*, 28; 13-26.

- Klapötke, M. T., Stierstorfer, J. and Weber, B. 2009. New energetic materials: Synthesis and characterization of copper 5-nitriminotetrazolates. *Inorganica Chimica Acta*, 362; 2311-2320.
- Kurtaran, R., Emregül, K. C., Arıcı, C., Ercan, F. and Atakol, O. 2003. Synthesis and Crystal Structure of Linear Chain Homotetranuclear Complexes with N_3^- . *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33; 281-296.
- Kurtaran, R., Arıcı, C., Durmuş, S., Ülkü, D. and Atakol, O. 2003. Crystal structure of [2,6-bis(3,5-dimethyl-N-pyrazolyl)pyridine](azido)(chloro)copper(II). *Anal. Sci.*, 19; 335-336 .
- Kurtaran, R., Arıcı, C., Emregül, K. C., Ülkü, D., Atakol, O. and Taştekin, M. 2003. Synthesis, Crystal Structure, and Electrochemical Behaviour of an Azido m -bridged Ni^{2+} Complex. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629; 1617-1621.
- Khalaji, A. D., Amirasr, M. and Triki, S. 2009. New Coordination Polymer Based on Salpn Schiff Base and Azide Bridging Ligands: Synthesis and Structural Characterization of $\{Na[Co(\mu\text{-salpn})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]\}_n$. *Inorganica Chimica Acta*, 362; 587-590.
- Koner, S., Saha, S., Okamoto, K. and Tuchagues, J. P. 2003. A Novel Tetranuclear Copper(II) Complex with Alternating $\mu_{1,1}$ -Azido and Phenoxo Bridges: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of $[Cu_4(\mu\text{-salen})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(N_3)_2]$. *Inorg. Chem.*, 42(15); 4265-4267.
- Liu, J. J., He, X., Shao, M. and Li, M. 2009. Syntheses, crystal structures and characterizations of three new copper(II) azide coordination polymers with 1,2,4-triazole ligands. *Journal of molecular Structure*, 919; 189-195.

- Liu, C. M., Zhang, D. Q. and Zhu, D. B. 2009. A copper(II) coordination polymer with alternating double EO-azido bridges and mixed EO-azido/alkoxo double bridges. *Inorganica Chimica Acta*, 362; 1383-1386.
- Mackenzie, R. C., Keatch, C. J., Dollimore, D., Forrester, J. A., Hodgson, A. A., and Redfern, J. P. 1972. Nomenclature in thermal analysis-II. *Talanta*, 19(9); 1079-1081.
- Manikandan, P., Thomas, K. R. J. and Manoharan, P. T. 2000. (2,6-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)pyridine)copper(II) thiocyanate. *Acta Crystallogr.*, C56; 308-309.
- McNesby, K. L. and Coffey, C. S. 1997. Spectroscopic Determination of Impact Sensitivities of Explosives. *J. Phys.Chem.*, 101; 3097-3104.
- Miller, W. V. and Berichte, C. 1887. Nitrirung Des Salicylaldehyds. *Dergi adı*, 20; 1927-1929.
- Nazlı, F., Kaya, D., Svoboda, I., Atakol, O., Ergun, Ü., Kenar, A., Sarı, M. and Emregül, K. C. 2008. Nickel(II) Complexes prepared from NNN Type Ligands and Pseudohalogen Synthesis, Structure and thermal decomposition. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 92; 617-624.
- O'Keefe, M. P. 1995. *Modern Applications of Chemistry, Second Edition*, Department of Chemistry. United States Military Academy. McGraw-Hill.Inc., 328-338, USA.
- Olah, G. A. and Squire, D. R. 1991. *Chemistry Of Energetic Materials*. Academic Press. San Diego, 212, California.

- Oxley, J. C., Smith, J. L. and Chen, H. 2002. Thermal decomposition of high-nitrogen energetic compounds—dihydrazido-S-tetrazine salts. *Thermochimica Acta*, 384; 91-99.
- Öz, S., Kunduracı, M., Kurtaran, R., Ergun, Ü., Arıcı, C., Akay, M. A., Atakol, O., Emregül, K. C. and Ülkü, D. 2009. Thermal decomposition of linear tetranuclear copper(II) complexes including m-azido bridges. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101; 221-227.
- Öz, S. 2010. Bazı Yeni Patlayıcı Maddelerin Termal Analiz Yöntemleri İle İncelenmesi. Ankara Üniversitesi. Doktora Tezi.
- Ribas, J., Escuer, A., Monfort, M., Vicente, R., Cortés, R., Lezama, L. and Rojo, T. 1999. Polynuclear Ni^{II} and Mn^{II} azido bridging complexes. Structural trends and magnetic behavior. *Coordination Chemistry Reviews*, 193-195; 1027-1068.
- Singh, G., Kapoor, I. P. S., Tiwari, S. K. and Felix, P. S. 2001. Studies on energetic compounds: Part 16. Chemistry and decomposition mechanisms of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (NTO). *Journal of Hazardous Materials*, B81; 67-82.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A. 2001. *Principles of Instrumental*
- Sun, W. W., Qian, X. B., Tian, C. Y. and Gao, E. Q. Synthesis, structure and ferromagnetic properties of a copper(II) coordination polymer with azide and 4-pyridylacrylate. *Inorganica Chimica Acta*, 362; 2744-2748.
- Tastekin, M., Arıcı, C., Svoboda, I., Emregül, K. C., Kurtaran, R., Atakol, O. and Fuess, H. 2007. The Synthesis, Structure and Thermal Decomposition of Some Cu(II) Complexes with NNN Type Ligands and Thiocyanate Anion. *Z. Kristallogr*, 222; 255-258.

- Taştekin, M., Durmuş, S., Şahin, E., Ancı, C., Emregül, K. C. and Atakol, O. 2008. Crystal structure and thermal analysis of new mononuclear nickel (II) complexes with NNN type pyrazolyl ligands and halids. *Z. Kristallogr*, 223; 424-429.
- Talawar, M. B., Sivabalan, R., Mukundan, T., Muthurajan, H., Sikder, A. K., Gandhe, B. R., and Rao, A. S. 2009. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs). *Journal of Hazardous Materials*, 161; 589-607.
- Wingborg, N. and Eldsater, C. 2002. 2,2-Dinitro-1,3-Bis-Nitrooxy-Propane(NPN): A New Energetic Plasticizer. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 27; 314-319.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Melike KUNDURACI

Doğum Yeri : Malatya

Doğum tarihi : 22.02.1985

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bahçelievler Deneme Lisesi, 2002

Lisans : İnönü Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,
2003-2007.

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim
Dalı, Eylül 2007 –Ağustos 2010

Yayımları :

- Emregül, K. C., Çakırer, O., Ergun, Ü., Yücel, A., **Kunduracı, M.**, Atakol, O. 2009. SDÜ Fen Dergisi, 4(2); 151-159
- Öz, S., **Kunduracı, M.**, Kurtaran, R., Ergun, Ü., Arıcı, C., Akay, M. A., Atakol, O., Emregül, K. C., Ülkü, D. 2009. Thermal decomposition of linear tetranuclear copper(II) complexes including μ -azido bridges. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 101; 221-227.