

**T.C.**  
**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**



**WİBERG BAĞ İNDEKSİ HESAPLAMALARINI KULLANARAK**  
**BAZI NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN TETİK BAĞ**  
**ANALİZLERİ**

**BİLGE ÇİRNAL MENEKŞE**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Jüri Üyeleri :** Prof. Dr. AKIN AZİZOĞLU (Tez Danışmanı)  
Prof. Dr. TURGUT KILIÇ  
Doç. Dr. SEMA ÇARIKÇI

**BALIKESİR, NİSAN - 2024**

## **ETİK BEYAN**

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Wiberg Bağ İndeksi Hesaplamalarını Kullanarak Bazı Nitroaromatik Bileşiklerin Tetik Bağ Analizleri**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

**Bilge ÇİRNAL MENEKŞE**

**Bu tez çalışması, Balıkesir Üniversitesi tarafından (2022/064) nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**WİBERG BAĞ İNDEKSİ HESAPLAMALARINI KULLANARAK BAZI  
NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN TETİK BAĞ ANALİZLERİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
BİLGE ÇİRNAL MENEKŞE  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU)**

**BALIKESİR, NİSAN - 2024**

Enerjik maddelerde tetik bağ analizi, bir patlayıcının nasıl tetiklendiğini ve reaksiyonun nasıl başladığını anlamak amacıyla gerçekleştirilen çalışmaları ifade etmektedir. Enerjik maddeler, belirli koşullar altında hızlı bir şekilde enerji açığa çıkaran ve genellikle patlama reaksiyonlarına sebep olan kimyasal maddeler olarak tanımlanırlar. Tetik bağ analizleri, patlayıcı maddelerin başlatılmasında görev alan faktörleri belirlemeye yöneliktir. Bu analizler, patlayıcı maddenin iç yapısını, kimyasal bağlarını, reaksiyon kinetiğini ve tetikleme koşullarını inceleyerek gerçekleştirilebilirler. Tetik bağ analizleri, patlayıcı maddelerin güvenliğini artırmak ve bu maddelerin kontrolsüz bir şekilde patlamalarını önlemek için önemli bir araştırma alanı oluştururlar. Bu yüksek lisans tez çalışmasında, nitrobenzen, trinitrobenzen, toluen, trinitrotoluen, hekzanitrostilben, nitrotriazolone, pikrik asit, RDX enerjik moleküllerin geometrisi ve wiberg bağ indeksi değerleri, yoğunluk fonksiyoneli yöntemi (YFT) kullanılarak irdelenmiştir. Bu amaçla çalışılacak bileşiklerin yapıları Gauss View programı kullanılarak hazırlanmıştır. Burada hazırlanan dosyalar, Gaussian programı kullanılarak teorik hesaplamalara alınmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar, literatürden alınan deneysel verilerle karşılaştırılmış ve teorik yöntemin doğruluğu gösterilmiştir. Özellikle C-NO<sub>2</sub> bağı wiberg bağ İndeksi değerinin, patlama mekanizmasında önemli rol oynadığı tespit edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Patlayıcılar, enerjetik maddeler, WBI, YFT, B3LYP

Bilim Kod / Kodları: 20114, 20119

Sayfa Sayısı: 98

## **ABSTRACT**

### **THEORETICAL BOND ANALYSIS OF SOME NITROAROMATIC COMPOUNDS USING WİBERG BOND INDEX CALCULATIONS**

**MSC THESIS**

**BİLGE ÇİRNAL MENEKŞE**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU )**

**BALIKESİR, APRIL - 2024**

Trigger bond analysis in energetic materials refers to the study of how an explosive is triggered and how the reaction starts. Energetic materials are defined as chemical substances that release energy rapidly under certain conditions and often cause explosive reactions. Trigger bond analyses are aimed at identifying the factors involved in the initiation of explosive materials. These analyses can be performed by examining the internal structure, chemical bonds, reaction kinetics and trigger conditions of the explosive material. Trigger bond analyses constitute an important area of research to improve the safety of explosive materials and prevent their uncontrolled detonation. In this master's thesis, the geometry and wiberg bond index values of nitrobenzene, trinitrobenzene, toluene, trinitrotoluene, hexanitrostilbene, nitrotriazolone, picric acid, RDX energetic molecules were investigated using density functional method (DFT). For this purpose, the structures of the compounds to be studied were prepared using the Gauss View program. The files prepared here were taken into theoretical calculations using the Gaussian program. The theoretical results obtained were compared with experimental data from the literature and the accuracy of the theoretical method was demonstrated. In particular, it was found that the wiberg bond index value of the C-NO<sub>2</sub> bond plays an important role in the explosion mechanism.

**KEYWORDS:** Explosives, energetic substances, WBI, DFT, B3LYP

Science Code / Codes: 20114, 20119

Page Number: 98

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Enerjik Maddeler .....	1
1.1.1 Patlayıcı Maddeler .....	1
1.1.1.1 Detonasyon Hızı .....	2
1.1.1.2 Oksijen Balansı ( $\Omega$ ).....	3
1.2 Patlayıcıların Sınıflandırılması .....	3
1.2.1 Zayıf Patlayıcılar .....	4
1.2.1.1 Propellantlar .....	4
1.2.1.2 Piroteknikler .....	5
1.2.2 Kuvvetli Patlayıcılar.....	6
1.2.2.1 Birincil Patlayıcılar.....	6
1.2.2.2 İkincil Patlayıcılar .....	6
1.2.2.2.1 Hekzanitrostilben.....	7
1.2.2.2.2 Nitrobenzen.....	7
1.2.2.2.3 Nitrotriazolone (NTO) .....	8
1.2.2.2.4 Pikrik Asit (PA) .....	9
1.2.2.2.5 RDX.....	9
1.2.2.2.6 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT) .....	10
1.2.2.2.7 Toluen.....	11
1.2.2.2.8 1,3,5-Trinitrobenzen (TNB).....	11
1.2.2.2.9 Dimetilnitramin (DMNA).....	12
1.3 Dimer (Dimerik) Patlayıcılar .....	13
1.4 Patlayıcı Maddelerin Tarihsel Gelişimi .....	14
1.5 Nitroaromatik Bileşikler .....	14
1.6 Wiberg Bağ İndeksi (WBI).....	15
<b>2. HESAPSAL KİMYA</b> .....	<b>16</b>
2.1 Hesapsal Kimyanın Tarihiçesi .....	16
2.2 Moleküler Mekanik Yöntemler.....	17
2.3 Kuantum Mekanik Yöntemleri .....	17
2.3.1 Semi-Empirik (Yarı Deneysel) Yöntemler .....	19
2.4 Ab-initio Yöntemleri.....	19
2.4.1 Hartree-Fock Metodu .....	20
2.4.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT veya DFT) .....	20
2.4.3 Moller-Plesset .....	21
2.5 Temel Setler (Basis Set).....	21

2.5.1 Minimal Temel Setler .....	22
2.5.2 Split Valence Temel Setler .....	22
2.5.3 Polarize Temel Setler .....	23
2.5.4 Dağınık (Difüz) Temel Setler .....	23
2.6 Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritaları.....	24
2.7 HOMO ve LUMO Sınır Orbitaleri .....	26
<b>3. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER.....</b>	<b>28</b>
3.1 Kullanılan Bilgisayar Programları .....	28
3.2 Kullanılan Bilgisayar Donanımları .....	28
3.3 Wiberg Bağ İndeksi ve İlgili Bilimsel Çalışmalar .....	28
<b>4. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>31</b>
4.1 Çalışılan Moleküllerin Oksijen Balans Değerleri .....	31
4.2 Çalışılan Patlayıcı Moleküllerinin Enerji, Dipol Moment, Polarize Edilebilirlik Değerleri .....	32
4.3 Çalışılan Patlayıcıların Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri.....	34
4.3.1 Nitrobenzen .....	34
4.3.1.1 Nitrobenzen Sınır Moleküler Orbital Analizi.....	36
4.3.1.2 Nitrobenzen İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	37
4.3.1.3 Nitrobenzen İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi.....	38
4.3.2 Trinitrobenzen .....	39
4.3.2.1 Trinitrobenzen Sınır Moleküler Orbital Analizi.....	40
4.3.2.2 Trinitrobenzen için kimyasal sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi değerleri.....	41
4.3.2.3 Trinitrobenzen İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi....	42
4.3.3 Toluen 43	
4.3.3.1 Toluen Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi.....	45
4.3.3.2 Toluen İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri46	
4.3.3.3 Toluen İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi .....	47
4.3.4 Trinitrotoluen (TNT).....	47
4.3.4.1 TNT Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi .....	50
4.3.4.2 TNT İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri... 51	
4.3.4.3 TNT İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi.....	52
4.3.5 Hekzanitrostilben (HNS).....	53
4.3.5.1 HNS Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi .....	57
4.3.5.2 HNS İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri .. 57	
4.3.5.3 HNS için Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi.....	58
4.3.6 Pikrik Asit (PA) .....	59
4.3.6.1 Pikrik Asit Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi .....	61
4.3.6.2 Pikrik Asit İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	62
4.3.6.3 Pikrik Asit İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi .....	63
4.3.7 Dimetilnitramin (DMNA) .....	64
4.3.7.1 DMNA Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi.....	65
4.3.7.2 DMNA İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri 66	
4.3.7.3 DMNA İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi .....	67
4.3.8 RDX (Royal Demolition eXplosive).....	67
4.3.8.1 RDX Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi .....	69

4.3.8.2	RDX İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri..	70
4.3.8.3	RDX İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi.....	71
4.3.9	TNT-Dimer .....	72
4.3.9.1	TNT-Dimer Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi.....	75
4.3.9.2	TNT-Dimer İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	76
4.3.9.3	TNT-Dimer İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi .....	76
4.3.10	Triazol-3-one (TO) .....	77
4.3.10.1	Triazol-3-on (TO) Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi.....	79
4.3.10.2	Triazol-3-on (TO) İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	79
4.3.10.3	Triazol-3-on İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi .....	80
4.3.11	Nitrotriazolon-İzo1 (NTO-izo1) .....	81
4.3.11.1	NTO-izo1 Sınır Moleküler Orbital Analizi .....	82
4.3.11.2	NTO-izo1 İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	83
4.3.11.3	NTO-izo1 İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi.....	84
4.3.12	Nitrotriazolone-İzo2 (NTO) .....	85
4.3.12.1	NTO-izo2 Sınır Moleküler Orbital Analizi .....	87
4.3.12.2	NTO-izo2 İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	88
4.3.12.3	NTO-izo2 İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi.....	88
4.4	Genel Değerlendirme .....	89
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>93</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>98</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: HNS Molekülü.....	7
Şekil 1.2: NB Molekülü .....	8
Şekil 1.3: NTO Molekülü.....	8
Şekil 1.4: PA Molekülü.....	9
Şekil 1.5: RDX Molekülü.....	10
Şekil 1.6: TNT Molekülü.....	10
Şekil 1.7: Toluen Molekülü .....	11
Şekil 1.8: TNB Molekülü.....	12
Şekil 1.9: DMNA Molekülü.....	12
Şekil 3.1: TNT ve Referans Molekülün (NB) WBI Analizi Örneği .....	30
Şekil 4.1: Nitrobenzen Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi.....	35
Şekil 4.2: Nitrobenzen Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi .....	35
Şekil 4.3: Nitrobenzen Molekülü MEP Haritası.....	38
Şekil 4.4: Trinitrobenzen Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi.....	39
Şekil 4.5: Trinitrobenzen Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi.....	40
Şekil 4.6: Trinitrobenzen Molekülü MEP Haritası.....	43
Şekil 4.7: Toluen Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi (Hayali frekans 1)....	43
Şekil 4.8: Toluen Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi (Hayali Frekans 0).....	44
Şekil 4.9: Toluen Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi (Hayali frekans 1).	44
Şekil 4.10: Toluen Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi (Hayali frekans0)	44
Şekil 4.11: Toluen Molekülü MEP Haritası.....	47
Şekil 4.12: TNT Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi (Hayali frekans 2).....	48
Şekil 4.13: TNT Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi (Hayali Frekans 0).....	49
Şekil 4.14: TNT Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi (Hayali frekans 2) ..	49
Şekil 4.15: TNT Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi (Hayali frekans0) ...	49
Şekil 4.16: TNT Molekülü MEP Haritası.....	53
Şekil 4.17: HNS Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi (Hayali frekans 8).....	54
Şekil 4.18: HNS Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi (Hayali Frekans 0).....	54
Şekil 4.19: HNS Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi (Hayali frekans 8) ..	55
Şekil 4.20: HNS Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi (Hayali frekans0) ...	55
Şekil 4.21: HNS Molekülü MEP Haritası.....	58
Şekil 4.22: Pikrik Asit Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi (Hayali frekans 1)....	59
Şekil 4.23: Pikrik Asit Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi (Hayali Frekans 0).....	60
Şekil 4.24: Pikrik Asit Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi (Hayali frekans 1).....	60
Şekil 4.25: Pikrik Asit Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi (Hayali frekans0) .....	60
Şekil 4.26: Pikrik Asit Molekülü MEP Haritası.....	63
Şekil 4.27: DMNA Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi.....	64
Şekil 4.28: DMNA Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi .....	64
Şekil 4.29: DMNA Molekülü MEP Haritası.....	67
Şekil 4.30: RDX Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi.....	68
Şekil 4.31: RDX Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi.....	69
Şekil 4.32: RDX Molekülü MEP Haritası.....	72
Şekil 4.33: TNT-Dimer Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi.....	73

<b>Şekil 4.34:</b> TNT-Dimer Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi.....	73
<b>Şekil 4.35:</b> TNT-Dimer Molekülü MEP Haritası.....	77
<b>Şekil 4.36:</b> Triazol-3-one Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi.....	78
<b>Şekil 4.37:</b> Triazol-3-one Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi .....	78
<b>Şekil 4.38:</b> Triazol-3-one Molekülü MEP Harita.....	80
<b>Şekil 4.39:</b> NTO izo1 Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi.....	81
<b>Şekil 4.40:</b> NTO izo1 Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi .....	82
<b>Şekil 4.41:</b> NTO izo1 Molekülü MEP Haritası.....	85
<b>Şekil 4.42:</b> NTO izo2 Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi (Hayali frekans 2).....	85
<b>Şekil 4.43:</b> NTO izo2 Molekülünün Bağ Uzunluğunun Gösterimi (Hayali Frekans 0).....	86
<b>Şekil 4.44:</b> NTO izo2 Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi (Hayali frekans 2) .....	86
<b>Şekil 4.45:</b> NTO izo2 Molekülünün Wiberg Bağ İndekslerinin Gösterimi (Hayali frekans0) .....	86
<b>Şekil 4.46:</b> NTO izo2 Molekülü MEP Haritası.....	89

# TABLO LİSTESİ

## Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> Bazı Patlayıcı Maddelerin Detonasyon Hızı Değerleri.....	3
<b>Tablo 1.2:</b> Patlayıcıların Sınıflandırılması.....	4
<b>Tablo 2.1:</b> Bazı Semi-Empirik Moleküler Orbital Yöntemleri.....	19
<b>Tablo 4.1:</b> Çalışılan Patlayıcı Maddelerin Oksijen Balans ( $\Omega$ ) Değerleri.....	32
<b>Tablo 4.2:</b> Çalışılan Patlayıcı Moleküllerinin Enerji, Dipol Moment, Polarize Edilebilirlik Değerleri.....	33
<b>Tablo 4.3:</b> NB Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri.....	36
<b>Tablo 4.4:</b> NB Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları.....	36
<b>Tablo 4.5:</b> (devamı).....	37
<b>Tablo 4.6:</b> NB İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	38
<b>Tablo 4.7:</b> TNB Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri.....	40
<b>Tablo 4.8:</b> TNB Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları.....	41
<b>Tablo 4.9:</b> TNB İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	43
<b>Tablo 4.10:</b> Toluen Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri.....	42
<b>Tablo 4.11:</b> Toluen Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları.....	46
<b>Tablo 4.12:</b> Toluen İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	47
<b>Tablo 4.13:</b> TNT Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri.....	50
<b>Tablo 4.14:</b> TNT Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları.....	51
<b>Tablo 4.15:</b> TNT İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	52
<b>Tablo 4.16:</b> HNS Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri.....	56
<b>Tablo 4.17:</b> HNS Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları.....	57
<b>Tablo 4.18:</b> HNS İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	58
<b>Tablo 4.19:</b> PA Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri.....	61
<b>Tablo 4.20:</b> PA Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları.....	62
<b>Tablo 4.21:</b> PA İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	63
<b>Tablo 4.22:</b> DMNA Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri.....	65
<b>Tablo 4.23:</b> DMNA Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları.....	65
<b>Tablo 4.24:</b> devamı.....	66
<b>Tablo 4.25:</b> DMNA İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	67
<b>Tablo 4.26:</b> RDX Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri.....	69

<b>Tablo 4.27:</b> RDX Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları. ....	70
<b>Tablo 4.28:</b> RDX İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri .....	71
<b>Tablo 4.29:</b> TNT-Dimer Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri. ....	74
<b>Tablo 4.30:</b> TNT-Dimer Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları. ....	75
<b>Tablo 4.31:</b> TNT-Dimer İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri. ....	76
<b>Tablo 4.32:</b> TO Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri. ....	78
<b>Tablo 4.33:</b> TO Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları. ....	79
<b>Tablo 4.34:</b> TO İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	80
<b>Tablo 4.35:</b> NTO izo1 Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri. ....	82
<b>Tablo 4.36:</b> NTO izo1 Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları.....	83
<b>Tablo 4.37:</b> NTO izomer1 İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri.....	84
<b>Tablo 4.38:</b> NTO izo2 Molekülüne Ait B3LYP/6-31GG+(d,p) Seviyesinde Elde Edilmiş Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri. ....	87
<b>Tablo 4.39:</b> NTO izo2 Molekülü HOMO ve LUMO Orbital Haritaları.....	87
<b>Tablo 4.40:</b> (devamı) . ....	88
<b>Tablo 4.41:</b> NTO izo2 İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri. ....	88
<b>Tablo 4.42:</b> NB Molekülünün Referans Kullanıldığı Tetik Bağlar. ....	90
<b>Tablo 4.43:</b> DMNA Molekülünün Referans Kullanıldığı Tetik Bağlar. ....	91
<b>Tablo 4.44:</b> HOMO-LUMO Enerji Değeri Farkı ( $\Delta E$ ).....	91

## KISALTMALAR LİSTESİ

<b>BDE</b>	: Bağ Ayrışma Enerjisi
<b>DMNA</b>	: Dimetilnitramin
<b>DNT</b>	: Dinitrotoluen
<b>HEDM</b>	: Yüksek Enerji Yoğunluğuna Sahip Malzeme
<b>HF</b>	: Hartree Fock
<b>HMX</b>	: Siklotetrametilentetranitramin
<b>HNS</b>	: Hekzanitrostilben
<b>MEP</b>	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel Haritalar
<b>MP</b>	: Moller Plesset
<b>NB</b>	: Nitrobenzen
<b>NTO</b>	: Nitrotriazolone
<b>OB</b>	: Oksijen Balans
<b>PA</b>	: Pikrik Asit
<b>RDX</b>	: Royal Demolition eXplosive (Siklotrimetilentrinitramin)
<b>TATB</b>	: Triaminotrinitrobenzen
<b>TNB</b>	: 1,3,5-Trinitrobenzen
<b>TNT</b>	: 2,4,6-Trinitrotoluen
<b>TO</b>	: Triazol-3-on
<b>WBI</b>	: Wiberg Bağ İndeksi
<b>YFT / DFT</b>	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

## ÖNSÖZ

Lisans eğitimim ve yüksek lisans eğitimim süresince derslerime girerek beni bilgilendiren ve yardımcı olan tüm hocalarıma, özellikle yüksek lisans eğitimime başladığımda unuttuğum, yetersiz kaldığım bilgilerimi tamamlayan ve bana her zaman sabır, anlayış göstererek hem psikolojik hem de bilimsel yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU' na teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim ve karşılaştığım her zorlukta bana destek olan, ilerlemem konusunda elinden gelen her yardımı ve sevgiyi bana gösteren sevgili hayat arkadaşım Kadir MENEKŞE' ye, bana her daim sırtımı yaslayabileceğim bir dayanak olan, desteğini hiç esirgemeyen biricik babam Halil ÇİRNAL' a teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans eğitimim için beni cesaretlendiren, beni bu dünyaya getirip büyüten, akademik açıdan ilerlemem için elinden gelenin çok daha fazlasını yapan ve her zaman bana destek olan canım annem Aysel ÇİRNAL' a sonsuz teşekkürlerimi iletiyorum.

**Balıkesir, 2024**

**Bilge ÇİRNAL MENEKŞE**

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Enerjik Maddeler

Enerjik maddeler, kimyasal tepkimelerle yüksek miktarda enerji açığa çıkaran ve genellikle patlayıcı olarak kullanılan maddelerdir. Bu tür maddeler, özel uygulamalarda kullanılan patlayıcılar, roket yakıtları ve ateşleme sistemlerinde yer alır. Genel olarak baktığımızda enerjik maddeler enerji açığa çıkarabilen bileşiklerden oluşur. Bu enerji genellikle ısı, ışık, gazlar ve mekanik kuvvet olarak ortaya çıkar. Enerjik maddelerin yaydığı enerji, çok hızlı bir şekilde ve genellikle ani bir patlama veya yanma şeklinde serbest bırakılır.

ASTM'nin (American Society for Testing and Materials: <http://www.astm.org/>) yapmış olduğu genel tanıma göre enerjik maddeler, oksitleyici (oksijen sağlayan) ve yakıt bileşenlerini bir arada içeren karışımlara denir. Oksitleyici, reaksiyonu destekleyen ve oksijen kaynağı sağlayan bileşikler temsil ederken, yakıt ise enerji açığa çıkaran bileşikler ifade eder. Bu sayede enerjik maddeler, enerji ve gaz vermek için hızlı bir şekilde iç dönüşüm tepkimesi gerçekleştirerek katı ve gaz ürünlere dönüşebilirler [Atakol, 2015].

Enerjik maddelerin kullanım alanları oldukça geniştir. Savunma sanayii, havacılık, roket bilimi, yanma motorları, patlayıcılar, propellantlar ve piroteknikler gibi birçok alanda enerjik maddelerin özellikleri ve performansı değerlendirilir. Bununla birlikte, enerjik maddelerin güvenli kullanımı son derece önem arz etmektedir. Yanlış kullanımı veya uygun olmayan koşullarda saklanmaları ciddi tehlikelere neden olabilir. Bu sebeple enerjik maddeler için özel denetlenebilir depolama sistemleri tasarlanmaktadır [Özler Yiğiter, 2015].

### 1.1.1 Patlayıcı Maddeler

Patlayıcı maddeler genel olarak ısı, darbe, şok, basınç, ateş gibi tetikleyici bir etki ile ani ve şiddetli gaz, ısı, basınç, ses ve ışık oluşturan kimyasal tepkimelerdir. Bu kimyasal tepkime sırasında oluşan ani sıcaklık 3000 ile 5000 °C arasında olup başlangıç hacminin 12000 ile 15000 kat daha fazlası gaz açığa çıkarmaktadır. Patlama tepkimeleri genel olarak birkaç saniye içerisinde gerçekleşir ve çok şiddetli ses ile şok dalgası meydana getirir. Patlayıcı maddeler; katı, sıvı, gaz halinde olabilen kimyasal maddelerdir. Patlayıcılar tehlikeli maddelerdir ve dikkatli bir şekilde saklanmalı, taşınmalı ve kullanılmalıdır.

Patlama risklerini azaltmak ve patlayıcılarla çalışırken güvenliği en üst seviyede sağlamak için titiz önlemler alınmalıdır [Yılmaz, 2013].

Patlayıcı maddelerin çoğu kapalı bir sistem içerisinde olmazlarsa ya da bir etken ile uyarılmaz sadece tutuşturulurlarsa patlama gerçekleştirmez, yanarlar. Patlayıcı maddelerde yanma süresi fazla hızlı olduğu için gereken oksijeni havadan karşılayamazlar. Bu sebeple patlayıcı maddenin yapısında oksijen bulunmalıdır. Bir patlamanın olabilmesi için;

- Ateş kaynağı (alev, kıvılcım, kızgın cisim),
- Yakıt,
- Oksijen,

üçlünün bir arada bulunması gerekmektedir. Bu maddelerden en az birinin yok edilmesiyle patlamalar engellenebilir. Patlayıcı maddeler, kararsız haldeki kimyasal madde veya madde karışımlarına denir. Darbe veya kıvılcım gibi bir etkiye maruz kaldıklarında, kendi kendine ilerleyen reaksiyonlar oluştururlar. Son derece hızlı ilerleyen bu reaksiyonlar, kararsız halden kararlı hale dönüşürler. Bu dönüşüm esnasında yüksek ısı, ses, darbe etkisi ve gazlar ortaya çıkarırlar [Öz, 2010].

Bir patlayıcının sahip olduğu potansiyel enerji başlıca üç temel kaynaklı olabilir. Bunlar;

- Kimyasal Enerji: Genel olarak fiziksel müdahale sonucu tetiklenir ve kimyasal değişim gözlenir. (Nitro gliserin, TNT, Tahıl tozu vb.)
- Sıkıştırılmış Gaz: Isıtma gibi müdahaleler sonucu tetiklenir ve fiziksel değişim olarak etkisini gösterir. Mekanik patlama olarak nitelendirilebilir. (Gaz tüpleri vb.)
- Nükleer Enerji: Radyoaktif türlerde oluşan parçalanmalardır. (Uranyum-235, Plutonium-239 vb.)

Patlama olayına hızlı bir yanma tepkimesi diyebiliriz. Yanmanın hızı, patlayıcı maddenin gücüyle doğru orantılıdır. Patlamalarda alev hızı çok yüksektir ve hacmin genişlemesi, ısı artışı, yayılan gaz miktarı gibi faktörler patlayıcının sınıfını belirler.

#### **1.1.1.1 Detonasyon Hızı**

Detonasyon hızı patlamanın büyüklüğünün bir ölçüsü olarak ifade edilir. Latince ‘yanmak’ anlamı taşıyan detonasyon, patlama sonucu meydana gelen ısı transferinin birim zamanda aldığı yoldur. Patlama sonucu meydana gelen bu ısı transferine ‘detonasyon dalgaları’ adı verilir ve m/s ile ifade edilir. Detonasyon hızı patlayıcı maddelerin türüne göre büyük değişiklik gösterir. Örneğin, birincil patlayıcılar yaklaşık olarak 3500-5500 m/s hız ile



patlarken, ikincil patlayıcılar daha çok 5500 m/s hız değerinin üzerinde sonuçlar verir [Varış, 2013].

**Tablo 1.1:** Bazı patlayıcı maddelerin detonasyon hızı değerleri.

Patlayıcı Adı	Detonasyon Hızı (m/s)
Amonyum Nitrat	4100
Civa Fülminat	3920
Nitrogliserin	7700
Pikrik Asit	7350
Tetrit	7570
TNT	6900
PETN	7720
RDX	8750
HMX	9100

### 1.1.1.2 Oksijen Balansı ( $\Omega$ )

Patlayıcı maddeler, patlama tamamlandıktan sonra içerdikleri atomları karbondioksit, su, azot gibi ürünlere dönüştürebilmesi için belirli bir oksijene sahip olması gerekmektedir. Molekülde bulunan mevcut oksijenin, molekülün tam oksidasyonu için gereken oksijen oranına oksijen balansı (oksijen dengesi) denir. Oksijen balansı, patlayıcı bir maddenin oksidasyon derecesi olarak da tanımlanabilir. Patlayıcı maddelerin oksijen balansını öğrenebilmemiz için bir denklem kullanabiliriz [Atalar, 2009].

$$OB\% = \left[ -\frac{1600}{MW} \right] \times \left[ (2x) + \left( \frac{Y}{2} \right) + (M - Z) \right] \quad (1.1)$$

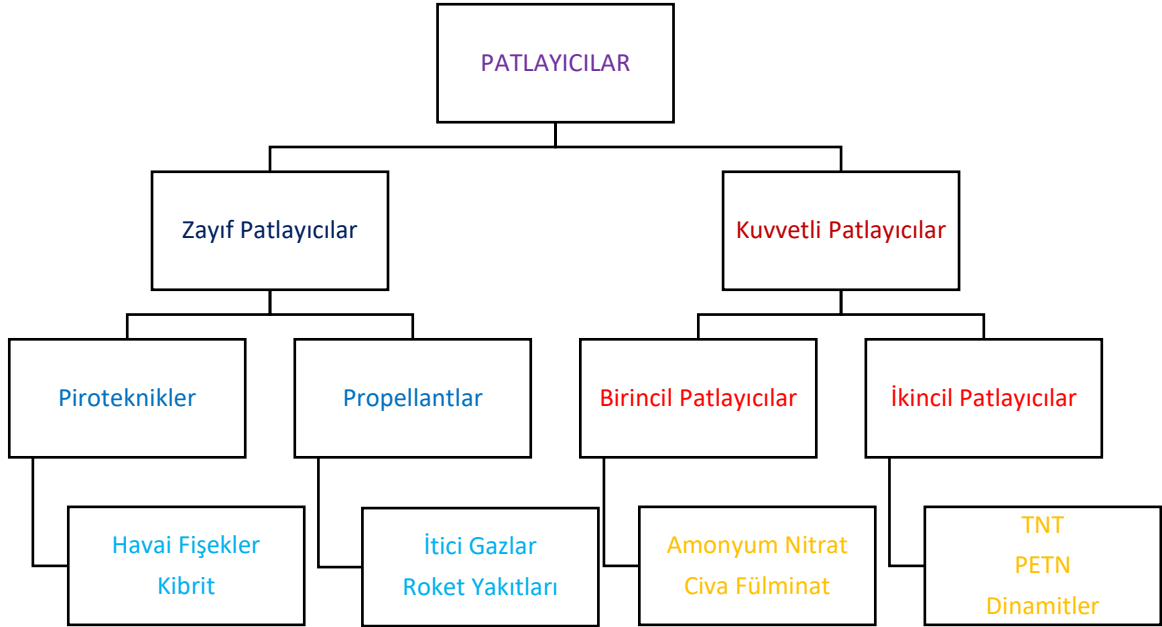
MW= Molekül Ağırlığı, X= Karbon Atom Sayısı, Y= Hidrojen Atom Sayısı  
Z= Oksijen Atom Sayısı, M= Metal Atom Sayısı

## 1.2 Patlayıcıların Sınıflandırılması

Patlayıcılar, kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar sonucunda aniden serbest bırakılan büyük miktarda enerji üreten maddelerdir. Bu enerji, patlayıcı maddenin kimyasal yapısına ve bileşenlerine bağlı olarak patlama, yangın veya başka zararlı etkilere neden olabilir. Patlayıcılar genellikle askeri, inşaat, madencilik, demir-çelik endüstrisi, yangın söndürme,

havacılık ve diğer endüstrilerde kullanılabilir. Patlayıcılar, zayıf patlayıcılar ve kuvvetli patlayıcılar olarak iki temel kategoride incelenebilir.

**Tablo 1.2:** Patlayıcıların sınıflandırılması.



### 1.2.1 Zayıf Patlayıcılar

Zayıf patlayıcılar genellikle düşük patlayıcı güce sahip maddeler olarak tanımlanırlar. Patlama hızları genellikle düşüktür ve patlamayı gerçekleştirebilmek için bir tetikleyiciye ihtiyaç duyarlar. Patlama hızları düşük olduğu için kullanımı güvenli olarak görülür ve daha çok eğlence, konser gibi gösteri alanlarında kullanılırlar. Her ne kadar kontrol edilebilir olsalar da güvenlik önemleri alınarak kullanılmaları gerekmektedir [Beyazkılıç, 2013].

Zayıf patlayıcılar kendi içlerinde piroteknikler ve propellantlar olmak üzere ikiye ayrılırlar.

#### 1.2.1.1 Propellantlar

Propellantlar, bir aracın veya cihazın itme, tahrik gücünü üretmek amacıyla kullanılan madde veya bileşenlere verilen addır. Yakıt ve oksitleyiciyi bir arada barındıran karışım şeklinde de açıklanabilir. Genellikle roketler, jet motorları, roket motorları ve itici sistemler gibi araçlarda kullanılırlar. Propellantlar, bir aracı ileriye itmek veya hareket ettirmek için yanma ya da kimyasal reaksiyon ile enerji üretimi sağlarlar [Yücel, 2020].

Propellantlar, genellikle iki başlık altında incelenir. Bunlar;

- Katı Propellantlar: Yüksek enerjili katı maddelerden oluşmaktadır. Genellikle roket motorları ve füzelerde kullanılırlar. Bu tür propellantlar, roketin yakıt haznesinde sabit bir şekilde bulunur ve yanma süreci başladığında kontrol edilemez. Katı propellantlar genel olarak güvenilir ve basit sayılır. Bu sebeple daha çok tercih edilirler.
- Sıvı Propellantlar: İki veya daha fazla kimyasal bileşenin belirli oranlarla karıştırıldığı sıvı karışımlara denir. Bu tür propellantlar, itme gücünü kontrol etmek için valfler ve yakma odası kullanılarak daha hassas bir şekilde yönlendirilebilir. Roket motorları, uzay mekiği ana motorları ve bazı uçak motorları gibi taşıtlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Propellantlar, genellikle kimyasal reaksiyonlar sonucu yanarak veya patlayarak enerji üretimi sağlarlar. Bu enerji taşıtı hareket ettirerek itme gücü oluşturur. Propellantların tasarımı, verimlilik, güvenilirlik ve güvenlik gibi önemli faktörlere dayanır. Uygulanacakları alanlara göre özel olarak geliştirilirler ve özel, güvenli bir depolama alanına ihtiyaç duyarlar.

### **1.2.1.2 Piroteknikler**

Piroteknik, ateşle ilgili olayları inceleyen ve ısı, ışık, gaz, sis, ses verme gibi özel etkiler üretmek için ateşleme tekniklerini kullanmayı amaçlayan bir bilim ve sanat dalıdır. Piroteknik, genellikle gösteri amaçlı olup etkinliklerde, tiyatro sahnelerinde, konserlerde ve çeşitli eğlence etkinliklerinde kullanılabilirler. Eğlence amaçlı kullanılmasının temel sebeplerinden bir tanesi yangın tehlikesini minimal orana düşürmek ve istenen efektleri daha kolay oluşturabilmektir. Bu amaç doğrultusunda hazırlanıp kullanılan piroteknikler son derece dikkatle tasarlanıp detaylı kontrollerden geçer. Piroteknik malzemeler, genellikle patlama veya yanma yoluyla özel efektler üretmek amacıyla kullanılır. Bunlar arasında havai fişekler, havada patlayan cihazlar, duman efektleri, kibrit, oksijen kandili, otomobil hava yastıkları, roketler ve daha fazlası bulunur. Piroteknik ateşleyiciler çok hızlı yandıkları için roket uçuşu esnasında tek seferlik kullanım sağlarlar ve enjektör odası ya da yanma odasına yerleştirilebilirler [Korkmaz, 2019].

Piroteknik malzemeleri incelediğimizde en belirgin özellikleri kendiliğinden yanma reaksiyonu göstermeleri olacaktır. Bu sebeple, ortamda bulunan oksijenden bağımsız olarak tepkime gerçekleşmektedir ve bu özellik piroteknik malzemeleri tepkime kilit noktası yapar. Tarihte bilinen ilk piroteknik malzeme olarak karaburutu gösterebiliriz. 9.

yy.'dan bu yana karabarut piroteknik malzemelerin başında yer alır. Piroteknik malzemeler, yanlış ateşlenmediği takdirde patlamaz, yanarlar. Bu sebeple piroteknik malzemelerin kullanımı esnasında, piroteknik teknisyenler ve uzmanların bu malzemelerin güvenli kullanımını, performansını denetlemeleri gerekmektedir. Ayrıca birçok ülke ve bölgede piroteknik kullanımını düzenleyen yasalar ve yönetmelikler bulunur. Bu kurallara uymak son derece önem arz etmektedir [Kamal, 2022].

### **1.2.2 Kuvvetli Patlayıcılar**

Kuvvetli patlayıcılar, genellikle yüksek hızda ve şiddetli bir şekilde enerjiyi serbest bırakan patlayıcılardır. Bu sebeple kuvvetli patlayıcılar yıkıcı etkilere sahiptirler ve oldukça tehlikelidirler. Bu patlayıcılar, çeşitli endüstriyel uygulamalarda, askeri mühimmatlarda ve madencilik gibi alanlarda kullanılırlar. Kuvvetli patlayıcılar, özellikle kimyasal reaksiyonlar sonucunda hızlı bir şekilde gerçekleşen enerji açığa çıkarmalarıyla tanınırlar. Kuvvetli patlayıcılar şok veya ısı gibi bir tetikleyici yardımıyla patlama gerçekleştirirler. Kuvvetli patlayıcılar, patlama esnasında büyük parlama, şiddetli ses, yoğun sis ve duman ile birlikte şiddetli yıkım açığa çıkarırlar. Bu sebeple saklanmaları ve tedarikleri ile ilgili çok dikkat edilmeleri gerekmektedir. Kuvvetli patlayıcılar ile çalışılması gerekiyorsa özel izinler, çok güvenli saklama depoları, uyulması gereken birçok kural ve yasaklar mevcuttur [Dursun, 2007].

#### **1.2.2.1 Birincil Patlayıcılar**

Birincil patlayıcılar, ateşlenme için daha duyarlı ve hızlı tepki veren patlayıcılardır. Düşük enerjili; ateşleme cihazları, darbeler, elektrik akımı gibi uyarıcılara karşı oldukça duyarlıdır. Bu patlayıcılar genellikle ikincil patlayıcıları ateşlemek veya patlamayı başlatmak için kullanılır. Patlama enerjileri yüksek olan birincil patlayıcılar genellikle çok küçük miktarda kullanılırlar. Birincil patlayıcılar, patlayıcı maddelerin güvenli ve kontrollü bir şekilde ateşlenmesi için önemli bir rol oynarlar. Bu sebeple birincil patlayıcıların kullanımı, endüstriyel, askeri ve diğer özel uygulama alanlarında önemli güvenlik protokollerine tabi tutulur. Amonyum Nitrat, Civa Fülminat gibi patlayıcılar birincil patlayıcılara örnektir.

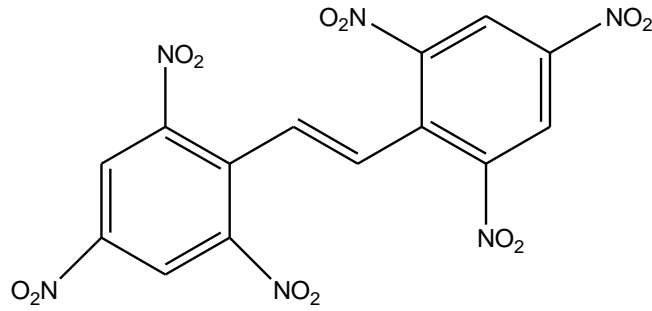
#### **1.2.2.2 İkincil Patlayıcılar**

İkincil patlayıcılar, genellikle daha az duyarlı ve ateşlenmesi daha güç olan patlayıcı maddelerdir. Bu tür patlayıcılar genellikle birincil patlayıcılar veya başka bir enerji

kaynağı tarafından ateşlenir. İkincil patlayıcılar daha büyük patlamalar için kullanılır ve genel olarak güvenlik nedenleriyle daha dikkatli bir şekilde işlenir [Gürpınar, 2019].

#### 1.2.2.2.1 Hekzanitrostilben

HNS, ısıya, çevresel etkilere ve basit darbelere karşı duyarsız sayılabilecek bir kimyasal patlayıcıdır (Şekil 1.1). HNS, -320 °C ile +325 °C derece gibi geniş sıcaklık aralığında çalışılabilen bu sebeple çok tercih edilen bir patlayıcı maddedir [Ucun, 2015].

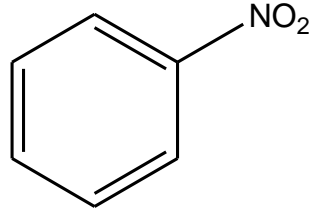


Şekil 1.1: HNS molekülü.

Apollo uzay gemisi programında yakıt tanklarında kullanılmıştır. Tetril gibi diğer bileşiklerle kıyaslandığında, daha az duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Askeri uygulamalarda fitilleri ateşlemek için kullanılmıştır. Wang ve diğerleri, HNS ve türevlerinin elektronik yapısı üzerine teorik hesaplamalar gerçekleştirmiştir. Ayrıca HNS ve türevlerinin patlama hızlarını, moleküler hacimlerini, yoğunluk, patlama basınçlarını ve bağ ayrışma enerjilerini ve diğer özelliklerini ortaya çıkarmışlardır [Wang G-X, 2009].

#### 1.2.2.2.2 Nitrobenzen

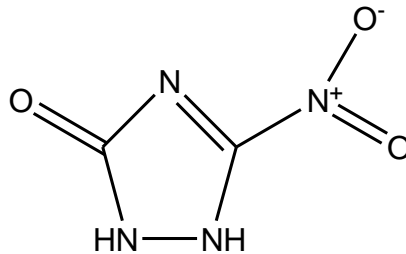
Nitrobenzen, kimyasal formülü C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> olan organik bir bileşiktir (Şekil 1.2). Bu molekül, benzen halkasındaki bir hidrojen atomunun yerine bir nitro grubu (-NO<sub>2</sub>) ile değiştirilmesiyle elde edilir. Nitrobenzen, benzen halkasındaki bir azot ve iki oksijen atomundan oluşan bir nitro grubu içerir. Renksiz veya sarı renkte olabilen, erime noktası 5,9 °C, kaynama noktası 210,9 °C ve yoğunluğu 1.199 g/cm<sup>3</sup> olan bir kimyasaldır. Nitrobenzen, organik sentezlerde çözücü olarak kullanılır. Elektron çeken nitro grubu, benzen halkasındaki elektron yoğunluğunu azaltır ve bu sayede reaktan olarak kullanılmasını kolaylaştırır [Çakır, 2010].



**Şekil 1.2:** Nitrobenzen molekülü.

### 1.2.2.2.3 Nitrotriazolone (NTO)

3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (Nitrotriazolone) bileşiğinin kısaltılmış hali NTO olarak geçer (Şekil 1.3). NTO, özellikle savunma endüstrisinde patlayıcı maddelerin sentezinde kullanılan bir ara üründür. NTO, bir triazol türevi olup nitro grupları içerir. Bu sayede kimyasal olarak reaktif ve enerjisi yoğun bir bileşik olduğu anlamına gelir [Can, 2012]. Kirli beyaz bir renge sahip olan NTO, katı ve kristal tanecik yapısındadır. NTO basınç, şok, darbe gibi etkilere karşı, RDX, HMX ve PETN gibi patlayıcı maddelere nazaran daha az duyarlı bir kimyasaldır. Bu sebeple özellikle askeri alanlarda çok tercih edilen bir patlayıcı madde olarak bilinmektedir [Yıldız, 2012].

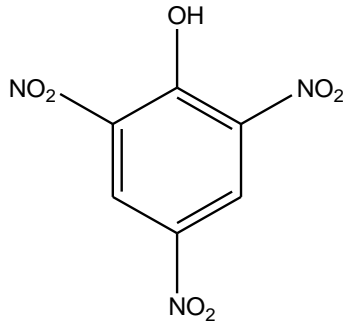


**Şekil 1.3:** NTO molekülü.

Yapılan çalışmalar sonucunda NTO patlayıcısının performansı, RDX patlayıcısına göre biraz daha düşük olarak gözlemlenmiştir. Ancak diğer patlayıcılardan daha üstün özelliklere de sahiptir. Yüksek verimle sentezlenebilmesi ve hammaddelerin bulunabilirliği özelliğinden ötürü NTO patlayıcısı, TATB, RDX ve HMX'e kıyasla tercih edilen bir patlayıcı haline gelmiştir. NTO temel olarak kararlıdır ve radyasyon hasarına ve diğer uyarıcılara karşı düşük hassasiyet gösterir [De Paz JLG, 1993].

#### 1.2.2.2.4 Pikrik Asit (PA)

Kimyasal formülü  $C_6H_2(NO_2)_3OH$  olan pikrik asit organik bir bileşiktir (Şekil 1.4). Sarı kristaller veya sarı toz halinde bulunabilen PA'nın erime noktası  $122\text{ }^{\circ}C$  derecedir. Isıtıldığında genellikle buharlaştığı için bir kaynama noktası belirlenememiştir. Kimyada, boya endüstrisi, ilaç yapımı gibi birçok kullanım alanı olan PA özellikle patlayıcı yapımında tercih edilir. Genellikle kuru halde iken kararlı olan PA, nemli koşullar altında, şok, sürtünme ve ısı gibi bir etki ile karşılaştığında şiddetli bir patlayıcıya dönüşebilir [Bozkuş, 2019].



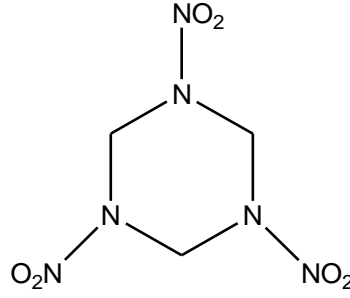
Şekil 1.4: Pikrik asit molekülü.

Son yıllarda kullanımı yaygınlaşan PA ile ilgili yapılan çalışmalardan biri olan Şen'in çalışmasında, pikrik asidin uygulamalarını genişletmek amacıyla pikrik asidin çeşitli tuzları sentezlenmiştir. Bu çalışmada pikrik asidin tuzlarının sentezi, yapısal karakterizasyonu ve supramoleküler etkileşimleri tartışılmıştır. PA dışında, fenolat, hidrojen ve amino grupları arasında da tuz oluşumu gözlenmiştir [Şen, 2018].

#### 1.2.2.2.5 RDX

Hekzahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (Siklotrimetilentritramin) bileşiğinin yaygın adı RDX (Royal Demolition eXplosive) olarak geçer (Şekil 1.5).  $C_3H_6N_6O_6$  kimyasal formüle sahip RDX, genellikle renksiz kristaller veya beyaz toz halindedir. Erime noktası  $204\text{ }^{\circ}C$  olan RDX'nin kaynama noktası,  $260\text{ }^{\circ}C$  ve yoğunluğu  $1,82\text{ g/cm}^3$  olarak bulunmuştur. Patlayıcı maddelerin üretiminde önemli bir yere sahip olan RDX, askeri patlayıcılar, roket yakıtları, ateşleme sistemleri ve mayınlar gibi uygulama alanlarında oldukça yaygındır. Düzgün bir şekilde depolandığı veya işlendiği takdirde RDX kararlı bir patlayıcı maddedir.

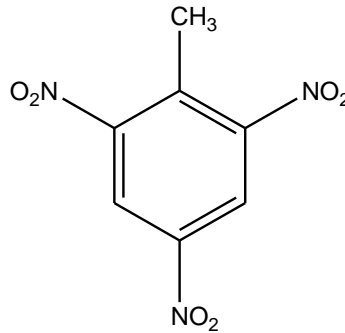
Şok, sürtünme, yüksek sıcaklık gibi etkenlere maruz kalması sonucu ise aşırı derecede duyarlı hale gelir [Atasoy, 2019].



**Şekil 1.5:** RDX molekülü.

#### 1.2.2.2.6 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT)

TNT (Trinitrotoluen), kimyasal formülü  $C_7H_5N_3O_6$  olan, genellikle askeri ve endüstriyel patlayıcılar için kullanılan bir nitrotoluen türevidir (Şekil 1.6). Toluen 'in nitrolanması ile oluşan TNT, dünya genelinde yaygın olarak kullanılan patlayıcılardan biridir. Özellikle askeri mühimmat, madencilik, inşaat gibi birçok endüstriyel uygulamalarda bulunur. Görünüm olarak sarı kristal veya beyaz toz halinde bulunabilir. TNT'nin erime noktası 80 °C, kaynama noktası 240 °C ve yoğunluğu 1,654 g/cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir. TNT, kendi başına patlayıcı madde olarak kullanıldığı gibi diğer patlayıcı maddelerle karıştırılarak, çeşitli özelliklere sahip yeni patlayıcı maddeler oluşturmak için de kullanılır. 1850'li yıllardan itibaren kullanılan TNT, patlayıcı denildiğinde ilk akla gelen maddeler arasında bulunmaktadır [Hışır, 2013].

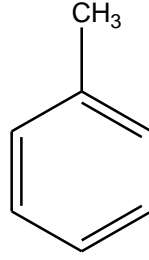


**Şekil 1.6:** TNT molekülü.



### 1.2.2.2.7 Toluen

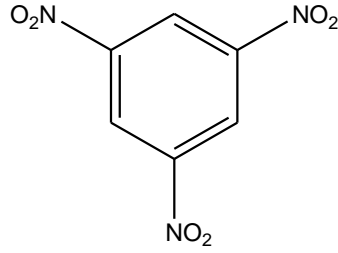
Toluen, renksiz bir sıvı olup benzen halkasının bir metil grubu ile substitüe edilmiş halde bulunan bir aromatik hidrokarbon türüdür (Şekil 1.7). Genel olarak toluen, renksiz, tatlı bir kokuya sahiptir ve organik çözücü olarak geniş bir kullanım alanı mevcuttur. Toluen 'in erime noktası  $-93\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kaynama noktası  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve yoğunluğu  $0,87\text{ g/cm}^3$  olarak belirlenmiştir. Toluen, polar olmayan organik çözücüler arasında yaygın olarak kullanılır. Bu özelliği sayesinde boya, vernik, tutkal, plastik gibi endüstriyel ürünlerin üretiminde ve temizliğinde önemli rol oynar. Hava ile temas ettiğinde, özellikle yüksek sıcaklıklarda ve ultraviyole ışığına maruz kaldığında toluen, atmosferik oksijenle reaksiyona girebilir. Kapalı alanlarda tolüenin buharı, baş dönmesi, baş ağrısı ve solunum gibi problemlere neden olur. Ayrıca yangın ve patlama riski de arttığı için genel olarak açık alanlarda veya iyi havalandırılan yerlerde kullanılması önerilir [Barat, 2022].



Şekil 1.7: Toluen molekülü.

### 1.2.2.2.8 1,3,5-Trinitrobenzen (TNB)

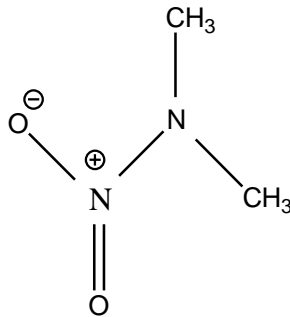
1,3,5-Trinitrobenzen (TNB), benzen halkasının üç nitro grubu ( $-\text{NO}_2$ ) ile substitüe edilmiş formudur (Şekil 1.8).  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6$  kimyasal formülüne sahip 1,3,5-Trinitrobenzen, enerji yoğunluğu nedeniyle patlayıcı özelliklere sahiptir ve özellikle patlayıcı maddelerin sentezinde yaygın olarak kullanılır. TNB, enerji yoğunluğu göz önüne alındığında özellikle askeri ve endüstriyel olarak aktif kullanımı sağlanan kimyasal bir patlayıcıdır.



**Şekil 1.8:** TNB molekülü.

#### 1.2.2.2.9 Dimetilnitramin (DMNA)

Dimetilnitramin (DMNA), kimyasal formülü  $\text{CH}_3(\text{NO}_2)_2$  olan, nitrat grubu içeren organik bir bileşiktir (Şekil 1.9). DMNA iki metil ve iki nitro grubu içerir ve oksijen ile zenginleştirilmiştir. DMNA, patlayıcı özelliklere sahip olan bir kimyasal bileşiktir. Bu özellikler, bileşiğin moleküler yapısı ve kimyasal reaktivitesinden kaynaklanır. DMNA, moleküler yapısındaki nitro gruplarından dolayı yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Nitro grupları, oksijen içerikli bağlardan kaynaklanan, yüksek reaktivite ve enerji salınımı sağlar. Bu sebeple yüksek patlayıcı enerjisine sahiptirler ve özellikle askeri patlayıcılar ile bazı endüstriyel patlayıcıların sentezinde sıklıkla kullanılırlar. DMNA, dış etkenlere (ısı, darbe, sürtünme, vb.) karşı hassas sayılan moleküllerdendir. Bu sebeple, yanlışlıkla veya istenmeden tetiklenmesi durumunda patlamalara neden olabilir. DMNA, hassaslığından kaynaklı genellikle hızlı patlayan bir bileşik olarak tanımlanır. Yüksek patlayıcı etkinliğine sahip olduğundan, patlama esnasında yüksek basınç ile sıcaklık oluşumuna sebep olur.



**Şekil 1.9:** DMNA molekülü.

### 1.3 Dimer (Dimerik) Patlayıcılar

Dimer, iki molekülün bir araya gelerek birleştiği bir kimyasal yapıyı ifade eder. Di- ön eki iki anlamına gelirken, -mer ise birim veya parça anlamını ifade eder. Dolayısıyla dimer, iki birimin bir araya gelmesiyle oluşan bir yapıyı temsil eder. Bir dimer oluşturmak için, genellikle birbirleriyle belirli kimyasal bağlar aracılığıyla etkileşime giren iki molekül gereklidir. Bu bağlar, hidrojen bağları, iyonik bağlar, Van der Waals kuvvetleri veya diğer kimyasal etkileşimler olabilir. Dimerizasyon, iki molekülün birleşmesi sonucu oluşan daha büyük bir molekül yapısını ifade eder. Dimerizasyon, kimyasal olarak çeşitli bileşiklerde görülebilir ve bu süreç, moleküllerin yapıları ile özelliklerini değiştirebilir. Örneğin, proteinlerde dimerizasyon, protein alt birimlerinin birleşmesi sonucu biyolojik fonksiyonları değiştirebilir veya arttırabilir. Benzer şekilde, bazı kimyasal bileşiklerin dimerizasyonu, bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Patlayıcı maddelerin dimerleri, iki patlayıcı molekülün bir araya gelerek birleştiği yapıları ifade eder. Bu dimerler, patlayıcı maddelerin çeşitli kimyasal özelliklerini ve tepkime mekanizmalarını etkileyebilir.

- **Dimerizasyonun Patlayıcılar Üzerindeki Etkisi:** Patlayıcı maddelerin dimerleri, bazen patlayıcı özelliklerini güçlendirebilir veya düşürebilir. Bu, dimerizasyonun, moleküler yapıda değişiklikler meydana getirerek patlama hızını arttırabileceği veya patlayıcı maddenin stabilitesini değiştirebileceği anlamına gelir.
- **Patlayıcıların Dimerleşmesi:** Patlayıcı maddelerin dimerizasyonu, genellikle patlayıcı moleküllerin belirli kimyasal bağlar aracılığıyla bir araya gelmesiyle gerçekleşir. Bu bağlar, moleküller arasındaki hidrojen bağları, Van der Waals kuvvetleri veya diğer moleküler etkileşimler olabilir.
- **Kristal Yapıda Dimerizasyon:** Bazı patlayıcı maddeler, kristal yapıda dimerize olabilirler. Bu durumda, patlayıcı moleküller kristal yapı içinde belirli düzenlemelerle bir araya gelerek dimer oluştururlar. Bu dimerler, patlayıcı maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyebilir.
- **Patlayıcı Dimerlerin Analizi ve Tasarımı:** Patlayıcı dimerlerin analizi ve tasarımı, patlayıcıların özelliklerini anlamak ve geliştirmek için önemlidir. Dimerizasyon, patlayıcıların enerji salınımı, patlama hızı ve stabilitesi gibi kritik özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle, patlayıcı maddelerin dimerleri üzerinde yapılan çalışmalar, patlayıcıların performansını optimize etme ve güvenliklerini artırma potansiyeline sahiptir.

- **Güvenlik ve Riskler:** Patlayıcı maddelerin dimerleri, patlayıcı endüstrisinde kullanılan maddelerin stabilizesi, depolanması ve taşınması gibi güvenlik konularını etkileyebilir. Dimerlerin oluşumu, patlayıcı maddenin beklenmedik tepkimelere girmesine veya depolama ve taşıma sırasında güvenlik risklerine neden olabilir.

Patlayıcı maddelerin dimerleri, patlayıcı endüstrisinde ve güvenlik alanında önemli bir konudur ve bu dimerlerin özellikleri ve etkileri üzerine yapılan araştırmalar, patlayıcıların güvenliğini ve etkinliğini artırmaya yardımcı olabilir.

#### **1.4 Patlayıcı Maddelerin Tarihsel Gelişimi**

Tarihte patlayıcılar, özellikle Çin'de barutun (siyah barut) keşfi ile ortaya çıkmıştır. Barut, 9. Yüzyıl civarında Çinli simyacılar tarafından bulundu ve patlayıcı özelliklere sahip olduğu keşfedildi. Barut potasyum nitrat, kömür ve kükürtün karışımından oluşan bir bileşiktir. İlk başta, barutun keşfi genellikle eğlence ve ritüel amaçlarla kullanıldı. Ancak, barutun savaşlarda kullanılma potansiyeli keşfedildikten sonra, 10. Yüzyılda Çin'de ve ardından diğer bölgelerde savaş teknolojilerinde önemli bir değişim yaşandı. Özellikle barut ateşli silahların, topların ve roketlerin geliştirilmesinde önemli rol oynadı. Barutlu silahlar, orta çağın sonlarından itibaren Avrupa'da ve diğer bölgelerde savaşlarda kullanılmaya başlandı. Barutun ateşli silahlar için kullanılması, savaş taktiklerini önemli ölçüde değiştirdi ve kale savunmalarını, zırhların etkisini azalttı. Patlayıcı maddelerin tarihsel gelişimi, daha sonra nitrogliserin gibi yeni patlayıcıların keşfi ve dinamitin icadı ile devam etti. Alfred Nobel, nitrogliserini daha güvenli bir form olan dinamit haline getirerek, inşaat ve madencilikte güvenli bir patlayıcı olarak kullanılmasını sağlamıştır. Bu nedenle, patlayıcıların tarihsel kullanımı, barutun Çin'de keşfi ile başlamış ve daha sonra dünya çapında savaş, madencilik, inşaat gibi birçok endüstride kullanılmaya başlanmıştır [Şener, 2013].

#### **1.5 Nitroaromatik Bileşikler**

Nitroaromatik bileşikler, bir veya daha fazla nitro grubu (-NO<sub>2</sub>) içeren aromatik halkalara sahip patlayıcı maddelere denir. Nitroaromatik bileşikler, genel olarak aromatik halkalarda bulunan hidrojen atomlarının nitro grupları ile değiştirilmesiyle elde edilir. Bu tür patlayıcılar enerji yoğunluğu nedeniyle askeri ve endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Nitroaromatik bileşikler denildiğinde akla ilk gelen ve en önemli olan, TNT'dir [Özcan, 2017].

Nitroaromatikler, genellikle benzen veya benzen türevidir, ancak başka aromatik halkalar üzerinde de bulunabilirler. Nitro grubu, aromatik halkanın bir veya birden fazla hidrojen atomunun yerini alır. Nitro grupları, reaktiftir ve kimyasal olarak aktif bir halde bulunurlar. Bu gruplar, redüksiyon veya bazı reaksiyonlar sırasında patlayıcı özelliklere sahip olabilirler. Nitrobenzen, nitrotoluenler, dinitrotoluenler (DNT), trinitrotoluen (TNT), nitroanilinler, nitrogliserin, pikrik asit ve Tettil Nitroaromatik bileşiklerin başında yer alır [Ular, 2016].

### 1.6 Wiberg Bağ İndeksi (WBI)

Wiberg Bağ İndeksi (Wiberg Bond Index, WBI), belirli bir molekül içerisindeki kimyasal bağların gücünü ve karakterini ölçen bir indekstir. Bu indeks, bir bağın ne kadar güçlü olduğunu veya ne kadar iyi stabil olduğunu belirlemek üzere kullanılır. WBI, bir bağın karakteristiğini ve bağın çift veya üçlü bağ gibi özelliklerini göstermek amacıyla moleküler orbital teorisine dayanır.

- **Moleküler Orbital Teorisi:** WBI, moleküler orbital teorisini temel alır. Bu teori, moleküllerdeki elektronların ve kimyasal bağların oluşumunu açıklamak için kullanılır. Moleküler orbital teorisine göre, moleküllerdeki elektronlar, atomların orbital birleşimiyle oluşan moleküler orbitallerde bulunur.
- **Bağ İndeksi Hesaplama:** WBI, hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak belirlenir. Bu hesaplamalı yöntemler, bir molekülün elektronik yapısını tahmin etmek için bilgisayar simülasyonlarını içerir. İndeks değeri genellikle 0 ile 1 arasında bir değerdir.
- **Bağ Gücü ve Karakteri:** WBI, bir bağın gücü ve karakteri hakkında bilgi sağlar. İndeks değeri, bir bağın kuvvetini gösterir ve çift bağlar için 1'e yaklaşırken, tekli bağlar için daha düşük değerlere sahiptir. İndeks değeri, bir bağın çift bağ mı yoksa tek bağ mı olduğunu gösterir.

## 2. HESAPSAL KİMYA

Hesaplmalı (hesapsal) kimya, kimya alanında bilgisayar tabanlı, matematiksel ve hesaplmalı yöntemlerin kullanıldığı bir simülasyon yöntemini ifade eder. Hesapsal kimya kullanılarak moleküler yapıları, reaksiyonları, enerji seviyelerini ve diğer kimyasal özellikleri inceleyebiliriz. Bu alandaki temel amaç, deneysel çalışmaların sınırlamalarını aşarak kimyasal sistemlerin daha derinlemesine anlaşılmasını sağlamaktır.

Hesaplmalı kimya, bilgisayar simülasyonları, moleküler modelleme ve çeşitli matematiksel hesaplamaları içerir. Bilgisayarlar, moleküler düzeydeki etkileşimleri ve reaksiyonları simüle ederek, deneysel çalışmaların maliyetini azaltabilir ve bazen ulaşılamayacak durumları modelleyebilir. Bu, yeni ilaçların tasarımı, materyal bilimi, kataliz ve daha birçok kimyasal süreçte kullanışlı olabilir.

Hesaplmalı kimya yöntemleri arasında moleküler dinamik simülasyonları, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), Hartree-Fock yöntemleri ve çeşitli kuantum mekanik hesaplamaları bulunmaktadır. Bu yöntemler, moleküler ve atomik seviyede olayların anlaşılıp tahmin edilmesine yardımcı olur.

### 2.1 Hesapsal Kimyanın Tarihçesi

Hesapsal kimya, kimyanın evriminin bir parçası olarak bilinir. İlk bilgisayarlar geliştirilmeye başladığında, bilim insanları bu yeni teknolojiyi kimya problemlerini çözmek için kullanmaya başladılar. Bu sayede 1950'li yılların başında hesapsal kimyanın temelleri atılmaya başlandı. Bilim insanları, matematiksel yöntemleri ve bilgisayar programlarını kimya alanında kullanarak teorik ve pratik sorunlara çözümler üretmeyi amaçladılar. Bu amaç ile 1960'lı yıllarda moleküler mekanik ve moleküler dinamik gibi hesapsal yöntemler geliştirdiler. Bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle birlikte, daha karmaşık hesaplamalar mümkün hale geldi. 1970'lerde yoğunlaşma (DFT) gibi yeni teorik yaklaşımlar ortaya çıkardılar ve bu sayede moleküler sistemlerin daha doğru bir şekilde modellenmesine olanak sağladılar. 1980-1990 yıllarında bilgisayarların ve yazılımın yaygınlaşması ile birlikte hesapsal kimya, kimya araştırmalarının önemli bir parçası haline geldi. Birçok üniversite ve araştırma kuruluşu, bilgisayar destekli hesaplamaları rutin olarak kullanmaya başladı. 2000'li yıllara adım attığımızdan bu yana hesapsal kimya, büyük veri analitiği ve makine öğrenimi gibi gelişen teknolojilerle birleşerek daha güçlü

bir hal aldı. Bu dönemde, kimyasal veri tabanları ve yapay zeka destekli hesaplamalar, yeni moleküler tasarım ve keşif süreçlerine büyük katkı sağladı [Ateş Tezer, 2011].

## 2.2 Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik, bir molekülün yapısını ve davranışını anlamak için klasik mekanik prensiplerini temel alan bir yaklaşımdır. Bu yöntem, atomları ve molekülleri küçük parçacıklar olarak ele alır. Bu parçacıklar arasındaki kuvvet ve etkileşimleri modellemek için matematiksel denklemleri kullanır. Moleküler mekanik yöntemiyle çalışılırken atomların elektron hareketleri göz ardı edildiği için daha hızlı sonuçlar alınır. Moleküler mekanik yöntemleri genellikle bir bilgisayar programı aracılığıyla uygulanır ve çeşitli simülasyonlar için kullanılır. Moleküler mekanik yöntemleri, ilaç tasarımı, protein-ligand etkileşimleri, polimer özellikleri, kimyasal reaksiyon mekanizmaları gibi birçok alanda kullanılır [Ölüç, 2020].

- **Klasik Mekanik Temeli:** Moleküler mekanik, Newton'un hareket yasaları ve klasik mekanik prensiplerini temel alır. Atomlar ve moleküller, kütlesi ve hızı olan parçacıklar olarak kabul edilir.
- **Atomik Parametreler ve Kuvvet Sabitleri:** Moleküler mekanik modeller, atomik çekirdekler arasındaki bağları, açıları ve dihedralleri tanımlamak için kullanılan parametreleri içerir. Bu parametreler ve kuvvet sabitleri, deneylerden veya kuantum mekanik hesaplamalardan elde edilen verilere dayanabilir.
- **Moleküler Mekanik Hesaplamaları:** Bilgisayar programları, bu parametreleri kullanarak moleküler yapıları ve bağlanma enerjilerini hesaplamak için çeşitli algoritmaları kullanır. Bu hesaplamalar genellikle büyük moleküler sistemlerin modellenmesine izin verir.
- **Moleküler Dinamik Simülasyonları:** Moleküler mekanik, zaman içinde moleküler sistemlerin davranışını anlamak için kullanılır. Bu, bir sistemdeki atomların ve moleküllerin belirli bir süre boyunca nasıl hareket ettiğini taklit eden simülasyonlar içerir.

## 2.3 Kuantum Mekaniği Yöntemleri

Kuantum mekaniği, mikroskobik düzeydeki parçacıkların davranışlarını modelleyen ve tanımlayan bir fizik teorisidir. Atomaltı parçacıkların, özellikle de elektronların davranışlarını anlamak için kullanılır. Kuantum mekaniği, dalga-parçacık ikiliği, belirsizlik

ilkesi ve süperpozisyon gibi temel kavramları içerir. Kuantum mekaniği, bilgisayarlar, elektronik cihazlar ve malzemelerin özelliklerinin anlaşılması gibi birçok modern teknolojinin temelini oluşturur.

- Dalga Fonksiyonu: Kuantum mekaniği, bir parçacığın durumunu tanımlayan matematiksel bir ifade olan dalga fonksiyonu kullanır. Dalga fonksiyonu, bir parçacığın yerini, momentumunu ve diğer özelliklerini belirtir.
- Schrödinger Denklemi: Kuantum mekaniğinde, bir sistemdeki dalga fonksiyonunun evrimini tanımlayan temel denklem Schrödinger denklemidir. Bu denklem, bir parçacığın enerji seviyelerini ve dalga fonksiyonunun evrimini ifade eder. Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger tarafından 1926 yılında geliştirilen bu denklem, kuantum mekaniğinin temel taşlarından biridir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Şeklinde gösterilen H, Hamilton operatörünü ifade eder. Hamilton operatörü molekülde bulunan parçacıkların enerjisini ve bütün parçacıkların birbirleri arasında bulunan elektrostatik etkileşimi ifade eder.  $\Psi$  hal fonksiyonunu (dalga fonksiyonunu) gösterir. İfade de gösterilen E ise taneciğin izin verilmiş enerjisidir.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Schrödinger denkleminde m parçacığın kütlesini, V potansiyel enerjiyi, E taneciğin enerjisini,  $\Psi$  ise dalga fonksiyonunu ifade eder. Denklemin bilinmeyenleri m ve V'dir. E ve  $\Psi$  denklemin çözümünden elde edilirken dalga fonksiyonu kütlesi m, potansiyel enerjisi V ve toplam enerjisi E olan bir tanecik için geçerlidir.

Schrödinger denklemi, bir parçacığın kinetik enerjisi ile potansiyel enerjisi arasındaki etkileşimi içerir. Schrödinger denklemi, bir parçacığın olası enerji seviyelerini ve dalgasal davranışını anlamak için kullanılır. Herhangi bir fiziksel sistem için bu denklem çözüldüğünde, dalga fonksiyonu ( $\Psi$ ) sistemin kuantum durumunu tanımlar [Emir, 2019].

Kuantum mekaniği, doğanın temel özelliklerini anlamak ve modern teknolojiyi geliştirmek için temel bir teoridir. Hem teorik hem de deneysel olarak birçok kez doğrulanan kuantum mekaniği, mikroskobik düzeydeki dünyayı anlamak ve kontrol etmek için temel bir araçtır.



### 2.3.1 Semi-Empirik (Yarı Deneysel) Yöntemler

Semi-empirik yöntemler, bir yandan teorik modelleme ve matematiksel hesaplamaları, diğer yandan deneysel verileri veya gözleme dayalı parametre ayarlamalarını içerir. Bu sayede hem hesaplamalı kimyanın hem de fiziksel kimyanın bir alt dalı olarak geçer. Semi-empirik yöntemler, daha hızlı ve daha hesaplamalı olarak kabul edilen bir yaklaşım sunar.

**Tablo 2.1:** Bazı semi-empirik moleküler orbital yöntemleri [Yıldız, 2009].

Kısaltma	Tanım
CNDO	Diferansiyel Örtüşmenin Tamamen İhmal Edilmesi (Complete Neglect of Differential Overlap)
INDO	Diferansiyel Örtüşmenin Orta Düzeyde İhmal Edilmesi (Intermediate Neglect of Differential Overlap) (Singlet ve Triplet yarılanmalarda etkilidir)
MINDO/3	INDO'nun Değiştirilmiş Hali (Modified INDO) (Oluşum ısılarında etkilidir)
NDDO	Diatomik Diferansiyel Örtüşmenin İhmal Edilmesi (Neglect of Diatomic Differential Overlap) (Farklı atomlarda orbitaller arası örtüşmeyi yok sayar)
MNDO	Diatomik Örtüşmenin Değiştirilmiş İhmali (Modified Neglect of Diatomic Overlap) (NDDO gibidir. Oluşum ısıları ve moleküler özellik konusunda etkilidir)
AM1	Austin Modeli 1 (Austin Model 1) (MNDO yöntemine benzer)
PM3	MNDO yönteminin geliştirilmiş bir halidir
PM5	Yeni geliştirilen bir yöntemdir

Tablo2 de yer alan orbital yöntemlerinde, CNDO, INDO, NDDO yöntemleri ilk geliştirilen yöntemlerdir. Her ne kadar doğru hesaplama sonuçları elde etseler de bağlanma enerjilerini tam hesaplayamazlar. Bu sebeple MNDO, AM1, PM3 ve PM5 geliştirilmiş ve daha başarılı sonuçlar elde etmemizi sağlamışlardır.

### 2.4 Ab-initio Yöntemleri

Ab initio yöntemleri, kimyasal sistemlerin elektronik yapılarını, enerji seviyelerini ve moleküler özelliklerini hesaplamak için matematiksel ve sayısal teknikler kullanır. Ab initio yöntemleri, bir molekülün veya sistemin davranışını tahmin etmek için kullanılan

hesaplamalı kimya yöntemi olarak da ifade edilebilir. Bu yöntemler, kuantum mekaniğinin temel prensipleriyle örtüşen hesaplamalı kimya yöntemleridir. Ab initio yöntemleri, genellikle deneysel verilere dayanmayan ve tamamen teorik ilkelere dayanan hesaplamalı kimya yöntemleri olarak kabul edilir. Temele bakıldığında ab initio yöntemlerinin asıl amacı Schrödinger denklemini çözmektir. Semi-empirik yöntemlerle kıyaslandığında, ab initio hesaplamaları daha güvenilirdir. Bu sebeple hesaplama süresi semi-empirik yöntemlere göre daha fazladır. Hesaplama süresi göz önünde bulundurulduğunda ab initio yöntemleri ile daha küçük moleküllerin çalışılması tercih edilir [Yıldız, 2011].

#### **2.4.1 Hartree-Fock Metodu**

Hartree-Fock metodu, kuantum mekaniği temellerine dayanarak bir molekülün elektronik yapısını tahmin etmek için kullanılan bir teorik yöntemdir. Bu yöntem, moleküler sistemlerin temel durum enerji seviyelerini ve dalga fonksiyonlarını hesaplamak amacıyla geliştirilmiştir. Hartree-Fock metodu, moleküler orbital teorisine dayanır ve temelde bir dizi matematiksel denklemi çözmeye dayanır. Temel prensibine baktığımızda Hartree-Fock metodu, bir moleküldeki elektronların etkileşimini hesaplamak için kullanılır. Elektronlar, ortalama bir etkileşim içinde oldukları varsayımıyla ele alınır. Elektronlar, bir ortalama alan içinde buldukları varsayımı ile hareket eder. Bu, elektronların diğer elektronlar tarafından oluşturulan ortalama bir elektrik alanı içinde dolaştığı anlamına gelir. Hartree-Fock metodu, elektronların birbirlerini etkilemedikleri bir ortalama alan içinde buldukları bir modelleme yaklaşımına dayanır. Bu, elektron etkileşimini, birbirlerinin varlığını ve etkileşimlerini hesaba katmadan ele alır. Hartree-Fock metodu, bir self-consistent field (SCF) yöntemi olarak adlandırılır. Bu, başlangıçta tahmin edilen dalga fonksiyonu ile hesaplanan enerji seviyeleri arasında bir uyum (consistency) sağlanana kadar iteratif olarak çalışır. Hartree-Fock metodu, elektronik yapıların genel anlayışını sağlamak ve daha gelişmiş hesaplamalı kimya yöntemlerinin temelini oluşturmak için önemlidir [Örnek, 2019].

#### **2.4.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT veya DFT)**

Hartree-Fock yöntemlerinin yetersiz kaldığı ve ab initio yöntemlerinin kullanımında oluşan bazı problemlerin giderilmesi amacıyla yoğunluk fonksiyoneli teorisi geliştirilmiştir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), kuantum mekaniği temellerine dayanan bir hesaplamalı kimya ve fiziksel kimya yaklaşımıdır. Bu teori, bir sistemdeki elektron yoğunluğunu temel alarak moleküler yapıları, enerji seviyelerini ve çeşitli özellikleri

tahmin etmek için kullanılır. DFT, moleküler sistemlerin anlaşılması, tasarımı ve simülasyonunda yaygın bir uygulama alanına sahiptir. Diğer ab initio hesaplamaları göz önünde bulundurulduğunda daha büyük molekülleri daha hızlı hesaplayabilmesinden dolayı kullanımı yaygındır. Genel olarak bakıldığında DFT, diğer ab initio yöntemleriyle aynı temellere dayanır. Sadece daha büyük molekülleri daha kolay hesaplayabilmesinden dolayı bilgisayar programlarında BYLP, B3YLP gibi hazır standart fonksiyonelleri bulunur. DFT, birçok alanda başarıyla uygulanmış, birçok moleküler ve malzeme özelliğini anlama konusunda önemli bilgiler sağlamıştır. Ancak bazı durumlarda, özellikle metal-kompleks sistemleri veya zayıf etkileşimleri modellemek gibi durumlarda sınırlamaları olabilir [Çıtak, 2012].

### **2.4.3 Moller-Plesset**

Moller-Plesset (MP) teorisi, moleküler sistemlerin elektron korelasyonunu hesaplamak için kullanılan bir dizi teorik yöntemdir. Bu teori, Hartree-Fock teorisine dayanır ve HF teorisinin yetersiz kaldığı elektron korelasyonunu daha etkili bir şekilde ele almak amacıyla geliştirilmiştir. Moller-Plesset teorisi, moleküler sistemlerin enerji seviyelerini ve diğer özelliklerini daha doğru bir şekilde tahmin etmek için kullanılır. MP teorisinde, korelasyon terimleri derecelendirilir ve belirli bir düzeltme sırasına göre numaralandırılır.

- MP2 (İkinci dereceden Moller-Plesset): İlk düzeltme olarak elektron korelasyonunu daha doğru bir şekilde ele alır.
- MP3 (Üçüncü dereceden Moller-Plesset): MP2'ye ek olarak daha fazla korelasyon terimini içerir.
- MP4, MP5, vs.: Daha yüksek düzeylerde korelasyon terimleri içeren modifikasyonlardır.

MP teorisi, elektron korelasyonunu daha doğru bir şekilde modelleme eğilimindedir. Ancak daha yüksek dereceli düzeltmeler, daha fazla hesaplama gücü gerektirir. Bu nedenle, pratik uygulamalarda, seçilen düzeltmenin hesaplamalı maliyeti ve doğruluk düzeyi dikkate alınarak bir denge bulunur. Moller-Plesset teorisi, ab initio hesaplamalarda sıkça kullanılan ve kuantum kimyasında önemli bir araç olan yöntemdir [Pelit, 2015].

### **2.5 Temel Setler (Basis Set)**

Temel setler (basis set), atom çekirdeğini çevreleyen elektronların olasılık yoğunluğunu belirtmek için kullanılan matematiksel fonksiyonlardır. Bu setler, bir molekülün elektronik

yapısını modellemede temel oluşturur. Temel setler, bir elektronun bir atom çevresindeki uzayda nasıl dağıldığını tanımlayan fonksiyonlar içerir.

### 2.5.1 Minimal Temel Setler

Minimal temel setler, hesaplamalı kimyada kullanılan en basit ve temel matematiksel fonksiyonları içeren basis setlerdir. Bu temel setler, hesaplama maliyetini azaltmak ve daha hızlı sonuçlar elde etmek amacıyla genellikle küçük sistemlerde ve hızlı tahminlerde kullanılır. Bazı minimal temel set türleri aşağıdaki gibidir;

- STO-3G (Slater-Type Orbitals-3 Gaussians): Bu temel set, her bir orbitali üç Gauss tipi fonksiyonla ifade eder. Atom çekirdeği etrafındaki elektronun olasılık dağılımını basitleştirir.
- 3-21G: Pople notasyonu ile ifade edilen bu temel set, her atom için üç adet STO içerir. Bu sette, her bir orbital için biri s, ikisi p olmak üzere üç Gauss tipi fonksiyon kullanılır.
- 6-31G(d): Bu temel set, bir öncekine benzerdir ancak d orbitali için bir Gauss tipi fonksiyon içerir. Bu, daha büyük ve karmaşık moleküllerde daha iyi bir korelasyonu modellemek için kullanılır.

Bu temel setler, özellikle küçük moleküller veya hızlı tahminlerde kullanılmak üzere optimize edilmiştir. Ancak, daha büyük ve daha karmaşık sistemler için, daha büyük ve daha hassas temel setlere ihtiyaç duyulur [Şası, 2016].

### 2.5.2 Split Valence Temel Setler

Split valence temel setler, hesaplamalı kimya ve kuantum mekaniği alanında kullanılan basis setlerin bir türüdür. Bu temel setler, her atomun belirli orbitalleri için farklı sayıda fonksiyon içerir. Bu belirli orbitalleri daha doğru bir şekilde temsil etmeyi amaçlar. Split valence temel setler, genellikle hem küçük hem de orta büyüklükteki moleküllerin elektronik yapılarını modelleme amacıyla kullanılır.

Bir split valence temel setinin notasyonu genellikle 'X-YZ' formundadır. Buna göre:

- X, temel setin genel büyüklüğünü temsil eder (double, triple vs.)
- Y, temel setin birinci, daha içteki orbital sayısını belirtir.
- Z, temel setin ikinci, daha dıştaki orbital sayısını belirtir.

Örneğin, 6-31G(d) temel seti bir split valence örneğidir:

- 6, temel setin genel büyüklüğünü ifade eder.
- 3, iç orbitaller için kullanılan fonksiyon sayısını ifade eder.
- 1G, dış orbitaller için kullanılan fonksiyon sayısını ifade eder.

Bu temel set, belirli orbitallerin daha doğru bir şekilde temsil edilmesini sağlar. Özellikle d ve f orbitalleri gibi daha yüksek enerji seviyelerindeki orbitallerin daha hassas bir şekilde modellenmesi için bu tür split valence temel setleri tercih edilir.

### 2.5.3 Polarize Temel Setler

Polarize temel setleri (polarized basis sets), bir molekülün elektronik yapısını daha hassas bir şekilde modellemek amacıyla polarizasyon etkilerini içeren ek orbitalleri içeren basis setleridir. Bu tür temel setler, özellikle moleküler özellikler üzerindeki polarizasyon etkilerini daha doğru bir şekilde hesaplamak için kullanılır.

Polarize temel setler genellikle X-pY şeklinde yazılır:

- X, temel setin büyüklüğünü (double, triple),
- p, temel setin polarizasyon seviyesini,
- Y, temel setin ana orbital sayısını, temsil eder.

Örneğin, 6-31+G (d, p) temel seti bir polarize temel set örneğidir:

- 6, temel setin genel büyüklüğünü,
- 3+G, temel setin ana orbital sayısını ve polarizasyon seviyesini ifade eder.

Bu temel set, özellikle d orbitalleri ve polarizasyon etkileri üzerinde daha fazla odaklanarak daha hassas hesaplamalar sağlamayı amaçlar. D ve p orbitalleri, belirli moleküler özelliklerdeki polarizasyon etkilerini daha doğru bir şekilde modellemek için kullanılır [Tutar, 2019].

### 2.5.4 Dağınık (Difüz) Temel Setler

Difüz fonksiyon içeren temel setler, atom çekirdeği etrafındaki elektronların dağılımını daha geniş bir uzayda, daha hassas bir şekilde modellemek için eklenen fonksiyonları içeren basis setlerdir. Bu temel setler, özellikle büyük ve polar moleküllerde, d ile f orbital enerji seviyelerinde daha doğru sonuçlar elde etmek amacıyla kullanılır. Difüz fonksiyonlar, bir orbitalin odaklandığı atom çekirdeği etrafındaki uzayda daha geniş bir alana yayılmasına izin verir. Bu, özellikle moleküler özelliklerdeki polarizasyon etkilerini ve moleküller arası etkileşimleri daha doğru bir şekilde modellemek için önemlidir.

- 6-31++G (d, p): Bu temel set, her bir atom için altı orbitali temsil eden bir seti ve difüz fonksiyonları içerir. Bu set, özellikle d orbitalleri ve polarizasyon etkileri üzerinde daha fazla odaklanarak daha hassas hesaplamalar sağlamayı amaçlar [Sayın, 2017].

## 2.6 Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritaları

Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, bir molekülün elektriksel yük dağılımını gösteren grafiksel temsillerdir. Bu haritalar, bir molekülün farklı bölgelerindeki elektriksel yoğunlukları ve polariteyi görselleştirmek için kullanılmaktadır. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, bir molekülün elektriksel yük dağılımını belirlemek için genellikle kuantum mekanik hesaplamalardan elde edilen elektron yoğunluğu verilerine dayanır. Elektron yoğunluğu, molekülün belirli bir bölgesindeki elektron yoğunluğunu gösterir. Bu bilgi, molekülün polaritesini ve etkileşim özelliklerini anlamak için önemlidir. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, molekülün belirli bölgelerdeki elektrik yüklerinin (pozitif, negatif veya nötr) dağılımını gösterir. Bu haritalar genellikle renk skalaları veya kontur haritalar kullanılarak görselleştirilir. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalarda genellikle renkler, molekülün farklı bölgelerindeki elektrik potansiyelini gösterir. Elektrostatik haritalar, molekül yapısındaki elektrik yüklerinin dağılımını ve molekülün polaritesini görselleştirir.

- **Mavi (veya yeşil):** Pozitif elektrik potansiyeli gösterir. Bu bölgeler genellikle molekülün pozitif yüklü bölgeleri olarak yorumlanır ve elektron fazlalığını ifade eder. Bu bölgeler, polar bağlar veya pozitif yüklü atomlar etrafında yoğunlaşmış olabilir.
- **Kırmızı (veya sarı):** Negatif elektrik potansiyeli gösterir. Bu bölgeler genellikle molekülün negatif yüklü bölgeleri olarak yorumlanır ve elektron eksikliğini ifade eder. Bu bölgeler polar bağlar veya negatif yüklü atomlar etrafında yoğunlaşmış olabilirler.
- **Sarı (veya yeşil):** Orta seviyede elektrik potansiyelini gösterir. Bu bölgeler genellikle elektriksel bakımdan nötr bölgeler olarak yorumlanır ve molekülün çoğunlukla hidrofobik (suyla etkileşimi olmayan) bölgelerini gösterebilirler.
- **Beyaz (veya açık renkler):** Elektrik potansiyeli nötr bölgeleri gösterir. Bu bölgeler genellikle elektriksel olarak dengelendirilmiş veya elektrik potansiyelinin çok düşük olduğu bölgelerdir.

Renk skalası, moleküldeki elektrik potansiyelini yorumlamak ve molekülün polar veya apolar bölgelerini belirlemek için kullanılır. Bu renk skalası, moleküler yapıyı analiz etmek ve molekülün kimyasal özelliklerini anlamak için önemli bir araçtır. Ancak renk skalası farklı yazımlarda ve çalışmalarda farklılıklar gösterebilir. Bu nedenle bir elektrostatik haritayı yorumlamadan önce kullanılan renk skalasını dikkatlice incelemek önemlidir. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, molekülün farklı reaktivite özelliklerini, kimyasal bağ oluşumunu ve moleküller arası etkileşimleri anlamak için kullanılır. Örneğin, bir molekülün elektronegatif bir bölgesi diğer bir molekülle etkileşerek hidrojen bağı oluşturabilir. Bu haritalar ayrıca bir molekülün bir ligand veya bir hedef molekül ile etkileşimini anlamak için kullanılırken, ilaç tasarımı ve moleküler modelleme gibi alanlarda da önemli bir rol oynarlar. Sonuç olarak moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, bir molekülün elektriksel özelliklerini görselleştirmek ve anlamak için güçlü bir araçtır ve birçok farklı bilimsel alanın, kimya, biyokimya, ilaç tasarımı gibi alanların önemli bir parçasıdır. Elektrostatik haritaları çizme için genellikle bir molekül modelleme yazılımı veya moleküler grafik araçları kullanılır. Moleküler elektrostatik potansiyel haritaların çizimi için izlenmesi gereken bazı adımlar vardır.

- **Molekülün Geometrik Yapısının Belirlenmesi:** İlk adım çizilecek molekülün geometrik yapısının belirlenmesidir. Bu, molekülün kimyasal formülünün bilinmesi ile bağ açılarının, bağ uzunluklarının ve diğer geometrik parametrelerin tahmin edilmesi anlamına gelir. Bu bilgiler, moleküler modelleme yazılımı veya deneysel tekniklerle belirlenebilir.
- **Moleküler Modelleme Yazılımı Kullanımı:** Elektrostatik haritalar genellikle moleküler modelleme yazılımları aracılığı ile çizilir. Bu yazılımlar, moleküler yapıyı hesaplamak ve görselleştirmek için kullanılırlar. Programa molekülün yapısı girilerek, moleküler özellikleri ve elektriksel özellikleri hesaplanabilmektedir.
- **Elektrik Yüklerinin Hesaplanması:** Elektrostatik haritalar genellikle moleküldeki farklı atomlar arasındaki elektriksel etkileşimleri gösterir. Bu nedenle, moleküldeki her bir atomun elektrik yükü belirlenmelidir. Bu yükler, moleküler modelleme yazılımı tarafından otomatik olarak hesaplanabilir veya elle tanımlanabilirler.
- **Elektrostatik Potansiyel Haritasının Oluşturulması:** Elektrostatik potansiyel haritası, molekülün farklı bölgelerindeki elektrik potansiyelini gösterir. Bu haritalar, molekülün her bir noktasındaki elektrostatik potansiyeli renkler veya

konturlar aracılığıyla görselleştirir. Elektrostatik potansiyel, moleküldeki elektrik yüklerinin konumlarına ve molekülün geometrisine bağlıdır.

- **Görselleştirme ve Analiz:** Son adım oluşturulan elektrostatik potansiyel haritanın görselleştirilmesi ve analizidir. Harita, molekülün polar bölgelerini, elektriksel etkileşimlerini ve olası reaktiviteyi gösterir. Bu bilgiler, molekülün biyolojik etkileri, kimyasal reaksiyonları ve diğer özellikleri hakkında önemli ipuçları sağlar.

Moleküler elektrostatik potansiyel haritaların çizilmesi, moleküler yapıların ve etkileşimlerin anlaşılması için güçlü bir araçtır ve çeşitli bilimsel alanlarda kullanılmaktadır [G. Özdemir Tarı ve G. Demirtaş, 2022].

## 2.7 HOMO ve LUMO Sınır Orbitaleri

HOMO ve LUMO kavramları, kimyanın geniş bir alanında önemlidir. Doğrudan patlayıcılarla ilgileri olmayan HOMO ve LUMO patlayıcıların kimyasal reaksiyonları, patlama mekanizmaları hakkında bilgi edinilmek için moleküler orbital teorisinde kullanılırlar. Patlayıcılar genellikle kimyasal reaksiyonlar sonucunda büyük miktarda enerji açığa çıkaran maddelerdir. Patlayıcı bir reaksiyon meydana geldiğinde, genellikle kimyasal bağların kopması ve yeni bağların oluşmasıyla birlikte birçok elektronun hareket etmesi gerekebilir. Bu bağların kopması ve oluşması sırasında HOMO ve LUMO orbitalleri arasında elektron transferleri gerçekleşebilir. Bununla birlikte, patlayıcıların çalışma prensipleri genellikle termokimyasal reaksiyonlarla açıklanır. Patlayıcı maddeler hızlı bir şekilde ve büyük bir enerji açığa çıkaran kimyasal reaksiyonlarla bozular. Bu reaksiyonlar, birkaç faktörün bir araya gelmesiyle gerçekleşir. Bunlar arasında patlayıcının kimyasal yapısı, çevresel koşullar ve tetikleyici faktörler bulunur. Bu durumda moleküllerin elektronik yapılarını ve kimyasal bağlarını açıklamak için moleküler orbital teorisi kullanılır. HOMO ve LUMO terimleri, moleküler orbital teorisindeki iki önemli moleküler orbitali temsil ederler.

- **HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital):** HOMO, bir molekülün en yüksek enerjili dolu moleküler orbitallerinden biridir. Bir moleküldeki elektron dağılımının göstergesi olarak işlev görür. HOMO'ya sahip elektronlar, molekülün içinde bulunur ve kimyasal bağları oluşturan elektronlar olarak tanımlanırlar. HOMO, bir moleküldeki elektronların bir sonraki enerji seviyesinde bulunabilecekleri en yüksek enerjili orbitaldir. Kimyasal reaksiyonlarda, HOMO'ya sahip elektronlar genellikle reaksiyonlarda donör rolü oynarlar. Yani diğer moleküllerle elektronları paylaşarak bağ oluştururlar.



- **LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital):** LUMO, bir moleküldeki en düşük enerjili dolu olmayan moleküler orbitallerden biridir. Bir moleküldeki elektronların bir sonraki enerji seviyesinde bulunabilecekleri orbitaldir. Kimyasal reaksiyonlarda, LUMO'ya sahip elektronlar genellikle alıcı rolü oynarlar. Yani, dış moleküllerden elektron alarak bağ oluştururlar.

HOMO ve LUMO kavramları, moleküler orbital teorisiyle ilgili birkaç önemli noktayı vurgularlar. Bunlar;

- Kimyasal reaksiyonlar, genellikle HOMO ve LUMO arasındaki etkileşimlerle yönlendirilir. Örneğin, bir elektron çifti bir moleküldeki HOMO'dan diğer bir moleküldeki LUMO'ya transfer edildiğinde, kimyasal bir bağ oluşur.
- HOMO ve LUMO, moleküler orbital teorisini kullanarak moleküller arasındaki etkileşimleri ve kimyasal reaksiyonların mekanizmalarını anlamak için önemli birer araçlardır.
  - Bu kavramlar, organik kimya, inorganik kimya, fiziksel kimya ve hesaplamalı kimya gibi birçok kimya alanında yaygın olarak kullanılır. HOMO ve LUMO kavramlarının anlaşılması, moleküler orbital teorisiyle ilgili genel bir kavrayışın geliştirilmesine katkıda bulunur ve kimyasal reaksiyonların temel mekanizmalarının anlaşılmasına katkı sağlar [Kaya, 2022].

HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak bazı parametreler hesaplanabilirler. Bunlar; İyonizasyon Potansiyeli,

$$I = -E_{HOMO} \quad (2.3)$$

Elektron İlgisi,

$$A = -E_{LUMO} \quad (2.4)$$

Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı,

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2.5)$$

Mulliken Elektronegatiflik,

$$X = \frac{I+A}{2} \quad (2.6)$$

Kimyasal Sertlik,

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (2.7)$$

### 3. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER

#### 3.1 Kullanılan Bilgisayar Programları

Bu tez çalışması esnasında, HyperChem, Gauss View 6.0 ve GAUSSIAN09W bilgisayar programları kullanılmıştır. Gauss View 6.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla, çalışılan moleküllerin geometrileri hazırlanmış ve elde edilen moleküllerin Wiberg Bağ İndeksi değerleri incelenmiştir. GAUSSIAN09W paket programı yardımıyla da ilgili tüm kuantum kimyasal hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2 Kullanılan Bilgisayar Donanımları

Yüksek lisans tez çalışmasında birden fazla masaüstü bilgisayar kullanılmıştır. Kullanılan bilgisayarların teknik özellikleri aşağıdaki gibidir;

- Intel Core i7-2600 işlemci (3.4 GHz) 6 GB RAM (2GBx3) (Masaüstü)
- Intel Core i7-3770 işlemci (3.4GHz) 8 GB RAM (4GBx2) (Masaüstü)
- Intel Xeon E5-2620 işlemci (2 adet) (2.00 GHz) 64 GB RAM (8GBx8) (Masaüstü)
- Intel Core i5-12450H işlemci (2.50 GHz) 16 GB RAM (Dizüstü)

#### 3.3 Wiberg Bağ İndeksi ve İlgili Bilimsel Çalışmalar

Wiberg bağ indeksi (WBI) analizinin tetikleyici bağları tespit etmek için, verimli bir yöntem olarak literatürde birkaç çalışmada kullanılmıştır [Ashley L, 2018]. WBI'ler, yoğunluk matrisinin köşegen dışı elemanlarının karelerinin toplamı olarak belirlenir [Wiberg K. B., 1968].

$$WBI_{AB} = \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} (D_{pq})^2 \quad (3.1)$$

WBI değerleri, temel kümeyle bağımlı olduğu iyi bilinen Mulliken popülasyonunun aksine, bağ gücünün daha iyi bir ölçüsü olduğu rapor edilmiştir. [Wiberg K. B., 1968]. Teorik olarak optimize edilmiş bir kapalı kabuklu moleküler yapı üzerindeki WBI değerleri, açık kabuklu moleküler parçalar üzerinde çoklu hesaplamalar gerektiren bağ yarışma enerjisi (BDE) değerlerine göre potansiyel bir avantaja sahiptir. Yeni yüksek enerjili yapılarda tetik bağlarını aktive eden faktörlerin WBI analizi yoluyla yorumlanması, ayrışma başlangıcının belirlenmesine rehberlik etmesi ve enerjisel özelliklerin (darbe duyarlılığı ve elektriksel

kıvılcım duyarlılığı gibi) tahmininde kullanılması son derece önemlidir [Harper L. K., 2015].

Ashley ve arkadaşları 2018 senesinde yayınladığı çalışmasında, enerjik malzemelerin wiberg bağ indeksi değerlerini (WBI değerleri) kullanarak ve referans moleküllerle karşılaştırarak, 63 nitroaromatik molekülün tetik bağlarını rapor etmiştir. Molekül içi hidrojen bağı etkileşimlerinin yanı sıra fonksiyonel gruplar arasındaki sterik etkiler, C-NO<sub>2</sub> tetik bağlarını güçlendiren bir etkiye sahiptir. Buna karşılık, nitrofenollerdeki tek yönlü hidrojen bağı, hidrojen bağı yapan bağı güçlendirdiği, ancak yalnız fenol çiftleri, bitişik bir nitro grubu ittiği ve aktive ettiği vurgulanmıştır.

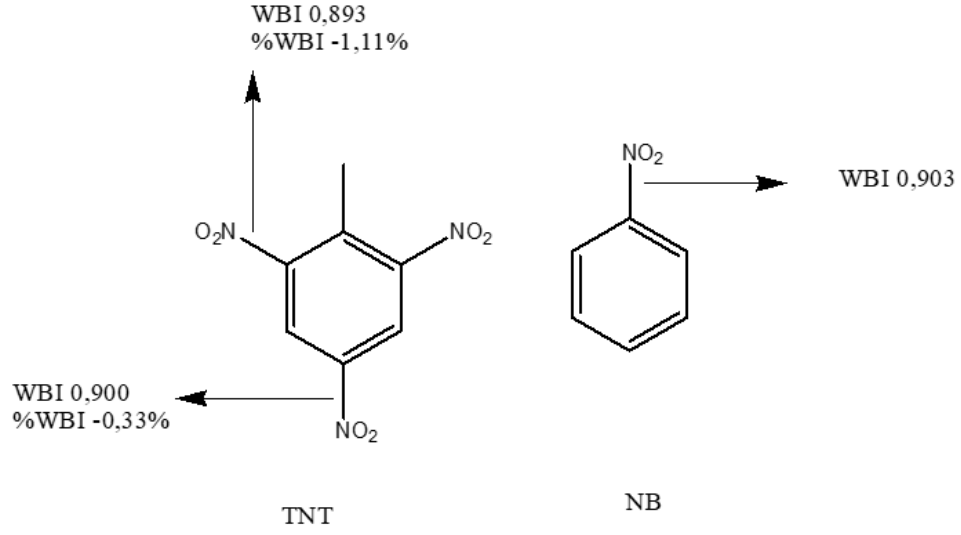
Yüksek enerjili moleküllerde aktive edilmiş bağların daha uzun olması ve aynı bağ tipi, hibridizasyon ve patlayıcı ile referans moleküllere göre daha düşük elektron yoğunluğuna sahip olması beklenmektedir. Her potansiyel tetikleyici bağın aktivasyonu için nispi bir ölçek, yüksek enerjili moleküllerdeki spesifik bağ tipleri için WBI farkı ve referans moleküller (%ΔWBI) karşılaştırılarak belirlenebilir [Harper L. K., 2015].

$$\% \Delta WBI_{AB} = \frac{WBI_{AB}(HEDM) - WBI_{AB}(referans)}{WBI_{AB}(referans)} \times 100 \quad (3.2)$$

Bir molekül için tetikleyici bağ, referansa göre en negatif değer olan %ΔWBI'ye göre atanabilir. Örneğin, TNT bileşiğindeki *ortho*-C-NO<sub>2</sub> ve *para*-C-NO<sub>2</sub> bağları, sırasıyla % -1,11 ve % -0,33'lük %ΔWBI değerlerine sahiptir. Bu değerler nitrobenzen (NB) referans molekülündeki C(sp<sup>2</sup>)-NO<sub>2</sub> bağıyla karşılaştırılarak elde edilmiştir. Buna göre TNT için tetikleyici bağ, daha önceki hesaplamalı ve deneysel çalışmaların sonuçlarıyla uyumlu olarak [Harper L. K., 2015], daha aktif *ortho*-C-NO<sub>2</sub> bağı olarak atanmıştır [Gonzalez A. C.-Brill T. B.-Jianfen F., 1985]. %ΔWBI değerleri bulunan enerjik malzemeler üzerine önceki çalışmalarda referans değerleri uygulanmıştır [Cao Q, 2013].

Özetlemek gerekirse, tetik bağları, %ΔWBI değerine dayalı olarak tek tek moleküller için teorik hesaplama yöntemleriyle hesaplanır. Ayrıca %ΔWBI değerleri aynı bağ tipini ve hibridizasyon/fonksiyonel grubu içeren referans moleküllerden hesaplanabilir. Negatif %ΔWBI değerleri, referans bağına göre daha düşük elektron yoğunluğuna ve kırılmaya karşı

daha yüksek duyarlılığa sahip bir bağı gösterir. Bununla birlikte, pozitif  $\% \Delta WBI$  değerleri ise, referans bağı göre daha da güçlendirilmiş bağı işaret eder.



**Şekil 3.1:** TNT ve referans molekülün (NB) WBI analizi örneği [Ashley L., 2018].

## 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 4.1 Çalışılan Moleküllerin Oksijen Balans Değerleri

Patlayıcı maddelerin oksijen balansı, bir patlayıcı maddenin içindeki yakıt ve oksijen (oksitleyici) arasındaki kimyasal oranı ifade eder. Bu oranın belirli bir aralıkta olması, patlayıcı reaksiyonun gerçekleşmesi için önemlidir. Oksijen balansı, patlayıcı maddenin kimyasal formülüne ve bileşimine bağlı olarak değişiklik gösterir. Basit bir matematiksel formül ile bulunabilen oksijen balansı pozitifse, bu patlayıcı maddenin oksijenle zengin olduğunu ve kendi kendine yanabilme özelliğine sahip olduğunu gösterir. Oksijen balansı negatif olduğunda ise, dışarıdan bir oksijen kaynağına ihtiyaç duyulduğunu ifade eder [Özkaramete, 2014].

Tez kapsamında incelenen patlayıcı maddelerin oksijen balanslarını incelemek için gereken veriler aşağıdaki gibidir.

- HNS ( $C_{14}H_6N_6O_{12}$ ) molekülü için; MA: 450,23 g/mol
- NB ( $C_6H_5NO_2$ ) molekülü için MA: 123,11 g/mol
- NTO ( $C_2H_2N_4O_3$ ) molekülü için MA: 130,06 g/mol
- PA ( $C_6H_3N_3O_7$ ) molekülü için MA: 229,10 g/mol
- RDX ( $C_3H_6N_6O_6$ ) molekülü için MA: 222,12 g/mol
- TNT ( $C_7H_5N_3O_6$ ) molekülü için MA: 227,13 g/mol
- Toluen ( $C_6H_5CH_3$ ) molekülü için MA: 92,14 g/mol
- TNB ( $C_6H_3N_3O_6$ ) molekülü için MA: 213,10 g/mol
- DMNA ( $C_2H_6N(NO_2)$ ) molekülü için MA: 90,08 g/mol
- TNT-Dimer ( $C_{14}H_{10}N_6O_{12}$ ) molekülü için MA: 454,26 g/mol
- TO ( $C_2HN_3O$ ) molekülü için MA: 83,04 g/mol

Bu veriler, aşağıdaki formüle entegre edildiğinde bulunan oksijen balans değerleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

$$OB\% = \left[ -\frac{1600}{MW} \right] \times \left[ (2x) + \left( \frac{Y}{2} \right) + (M - Z) \right] \quad (4.1)$$

**Tablo 4.1:** Çalışılan patlayıcı maddelerin oksijen balans ( $\Omega$ ) değerleri.

Patlayıcılar	Oksijen Balans Değerleri ( $\Omega$ )
HNS	-67,52
NB	-162,45
NTO	-24,60
PA	-45,40
RDX	-21,61
TNT	-73,96
Toluen	-312,48
TNB	-56,31
DMNA	-70,04
TNT-Dimer	-73,96
TO	-67,43

#### **4.2 Çalışılan Patlayıcı Moleküllerinin Enerji, Dipol Moment, Polarize Edilebilirlik Değerleri**

Tez çalışması kapsamında çeşitli patlayıcı maddeler ile ilgili genel bilgiler literatürden toplanılmış ve bu bilgiler doğrultusunda bazı hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılmıştır. Teorik yöntemler ile hesaplamaya ilk olarak HyperChem programı ile çalışılan patlayıcı moleküllerinin çizimiyle başlanılmıştır. HyperChem programı ile çizilen her molekül, PM3 yarı ampirik geometri optimizasyonu ile hesabı gerçekleştirilmiştir. HyperChem ile geometri optimizasyonu yapılan moleküllerin Gauss View programı ile teorik hesaplamaya hazırlanmıştır. Gauss View programı ile hazırlanan input dosyaları, Gaussian09 programına yüklenmiştir. DFT teorisi B3LYP/6-31G+(d,p) metodu kullanılarak teorik hesaba koşturulmuştur. Tekrar elde edilen teorik hesaplama verileri, out (Gaussian Output) dosyası şeklinde kayda alınmış ve bu datalar tekrar Gauss View programı ile değerlendirilmiştir. Gauss View programı kullanılarak hesaplama verilerine ait sonuçlar çıkarılmıştır ve kısaca Tablo 4.2'ye aktarılmıştır.

**Tablo 4.2:** Çalışılan patlayıcı moleküllerinin enerji, dipol moment, polarize edilebilirlik değerleri.

Patlayıcılar	E(RB3LYP) a.u.	RMS Gradyan Normu	Hayali Frekans	Dipol Moment	Polarize Edilebilirlik
HNS*	-1767,668633	0,000028	8	0,000985	331,784333
HNS	-1767,730643	0,000004	0	0,000200	271,392333
NB	-436,777866	0,000051	0	4,962900	84,9150000
NTO	-522,007337	0,000186	0	1,626508	67,558667
(İzomeri 1)					
NTO	-521,973357	0,000148	2	6,521602	65,680333
(izomeri 2) *					
NTO	-521,977948	0,000056	0	5,273691	65,438333
(izomeri 2)					
PA*	-921,002839	0,000043	1	1,944836	131,101000
PA	-921,003786	0,000008	0	1,689027	130,704333
RDX	-897,088750	0,000060	0	5,993801	104,134667
TNT*	-885,083870	0,000066	2	1,808013	134,933000
TNT	-885,090531	0,000021	0	1,666027	133,973000
Toluen*	-271,589213	0,000018	1	0,415169	79,559667
Toluen	-271,589221	0,000034	0	0,413578	79,615333
TNB	-845,778195	0,000057	0	0,000500	120,629667
DMNA	-339,680510	0,000006	0	5,007209	51,587333
TNT-Dimer	-1768,961562	0,000004	0	0,463809	271,050333
TO	-317,512307	0,000040	0	3,128892	45,633333

\* Elde ettiğimiz bazı moleküllerde, düzlemsel molekül olduğu takdirde sanal frekans 1-2 bandında bulunmuştur. Sanal frekans değerini sıfır elde ederek doğru global minima yapısını elde edebilmek için molekül geometrisi değiştirilmiş ve bağlı grupların düzlemsel olmadığı durumlarda hayali frekans sıfır elde edilmiştir. Hayali frekansı sıfır harici elde edilen sonuçlar ‘\*’ işareti ile tabloya aktarılmıştır.

### 4.3 Çalışılan Patlayıcıların Bağ Uzunluğu ve Wiberg Bağ İndeksi Değerleri

Tez kapsamında teorik yöntemlerle optimize edilen patlayıcı veya enerjik moleküllerin geometrileri ve wiberg bağ indeksi değerleri ayrı başlıklar altında irdelenmiştir.

#### 4.3.1 Nitrobenzen

Her ne kadar enerjik molekül özelliğine sahip olmasa da, aromatik patlayıcı bileşikleri değerlendirebilmek amacıyla referans molekül olarak nitrobenzen seçilmiştir. Benzen bileşiğindeki aromatik karbon-karbon arasındaki deneysel bağ uzunluğunun 1.39 Å olduğu bilinmektedir. Nitrobenzen molekülündeki C-NO<sub>2</sub> deneysel bağ uzunluğunun 1.47 Å olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca nitro grupları içerisindeki bağ uzunlukları ise, yaklaşık 1.40-1.50 Å aralığında olduğu bilinmektedir. Patlayıcı maddelerde bulunan C-NO<sub>2</sub> bağının, patlamayı tetikleyici etkisi olması nedeniyle daha çok C-NO<sub>2</sub> bağı üzerinde durulmuş ve C-NO<sub>2</sub> bağının bağ uzunluğu ile wiberg bağ indeksi değerleri incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında incelenen nitrobenzen ile literatürdeki ilgili deneysel/teorik (DFT(M06-2X) /TZVP) çalışmalar incelendiğinde;

- $d_{\text{exp}}[\text{Å}]$ : 1,464 ve  $d_{\text{DFT}}[\text{Å}]$ : 1,481
- WBI: 0,902

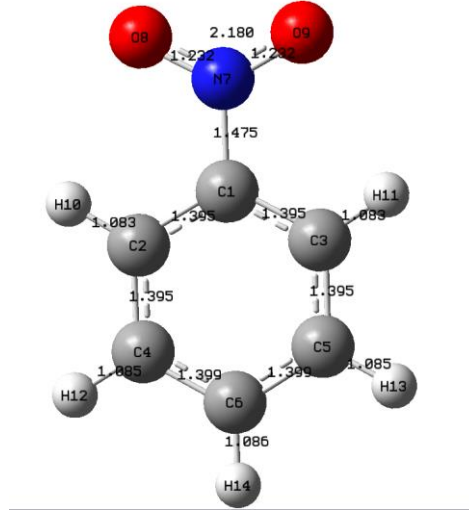
C-NO<sub>2</sub> bağı için verileri rapor edilmiştir. Nitrobenzenin hesaplamaları sırasında Gaussian programı ile optimizasyonunda; DFT düzeyinde B3LYP/6-31G+(d,p) metodu kullanılmıştır. Elde edilen optimizasyon verileri Gaussion09 programı ve tekrar Gauss View programı ile incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar kapsamında, nitrobenzen molekülü için C-NO<sub>2</sub> bağları incelendiğinde gözlenen bağ uzunluğunun;

- $d_{\text{DFT}}[\text{Å}]$ : 1,475
- WBI: 0,927

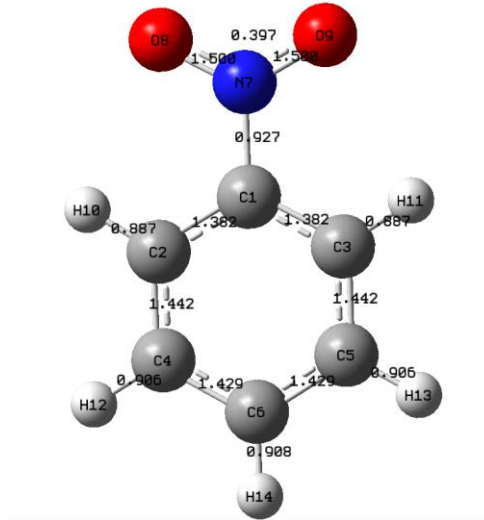
olduğu tespit edilmiştir. Bu verilere göre, seçtiğimiz teorik yöntemin literatür ile tutarlı olduğu sonucuna varılmıştır. Hesapsal kimya yöntemi ile incelenen patlayıcı maddelerin tüm bağlarına ait bağ uzunlukları ve wiberg bağ indeks değerleri, Tablo 4.3'te detaylı olarak sunulmuştur. Daha önce çalışılan deneysel veriler ile bu tez kapsamında elde edilen veriler karşılaştırıldığı zaman, C-NO<sub>2</sub> bağ uzunluklarının ortalama 1.40 Å ila 1.50 Å arasında olduğu gözlemlenmiştir. Genel olarak, DFT ile optimize edilmiş C-NO<sub>2</sub> bağ mesafeleri deneysel verilere göre biraz daha uzun olduğu tespit edilmiştir ve molekül içi N-H, O-NO etkileşimleri deneyde bulunanlara göre daha kısadır. Aynı kıyaslamalar wiberg bağ indeksi değerlerine yapıldığında, elde ettiğimiz hesapsal verilerin daha yüksek olduğu



gözlemlenmiştir. Wiberg bağ indeks değeri 1'e olan yakınlığı bize, tekli bağın daha güçlü bir bağ olduğunu göstermektedir. İkili bağda ise, bu değerin 2'ye yakın olması bağın kuvvetini ifade etmektedir. Nitrobenzen molekülüne ait hesaplanan bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri detaylı olarak Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Tablo 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Nitrobenzen molekülünün bağ uzunluğunun gösterimi.



Şekil 4.2: Nitrobenzen molekülünün wiberg bağ indekslerinin gösterimi.

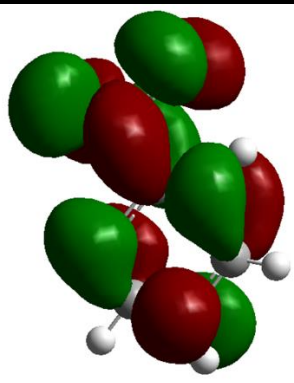
**Tablo 4.3:** Nitrobenzen molekülüne ait B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri (parantezde deneysel değerler verilmiştir; Kuchitsu, 1987).

Bağlar	Bağ Uzunluğu	Wiberg Bağ İndeksi
C1-C2	1,395 (1,399)	1,382
C1-C3	1,395 (1,399)	1,382
C1-N7	1,475 (1,464)	0,927
C2-C4	1,395 (1,399)	1,442
C2-H10	1,083 (1,093)	0,887
C3-C5	1,395 (1,399)	1,442
C3-H11	1,083 (1,093)	0,887
C4-C6	1,399 (1,399)	1,429
C4-H12	1,085 (1,093)	0,906
C5-C6	1,399 (1,399)	1,429
C5-H13	1,085 (1,093)	0,906
C6-H14	1,086 (1,093)	0,908
N7-O9	1,232 (1,223)	1,500
N7-O8	1,232 (1,223)	1,500

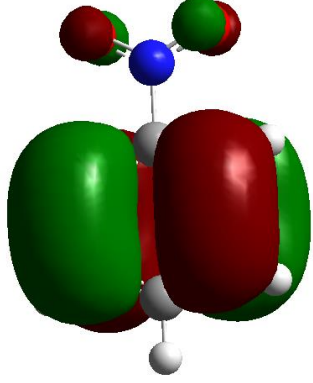
#### 4.3.1.1 Nitrobenzen Sınır Moleküler Orbital Analizi

HOMO enerji değeri bir molekülün elektron verme kabiliyetini gösterirken, LUMO enerji değeri elektron alma kabiliyeti ile ilgilidir. Nitrobenzen molekülünün B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde elde edilen HOMO ile LUMO orbital değerleri Gaussian09 ve Gauss View programları yardımıyla atomik birimde elde edilmiştir. Atomik birim değerleri, eV birimine dönüştürülmüştür. Nitrobenzene ait HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -7,89663 ve -2,92082 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO orbital haritası irdelendiğinde molekülün aromatik kısmında orbitallerin konumlandığı görülmektedir. Bununla birlikte LUMO haritasında orbitallerin molekülün tamamına yayıldığı gözükmemektedir.

**Tablo 4.4:** Nitrobenzen molekülü HOMO ve LUMO orbital haritaları.

LUMO	
Enerji (eV)	-2,92082

**Tablo 4.5:** Tablo 4.4'ün devamı.

HOMO	
Enerji (eV)	-7,89663

#### 4.3.1.2 Nitrobenzen İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri

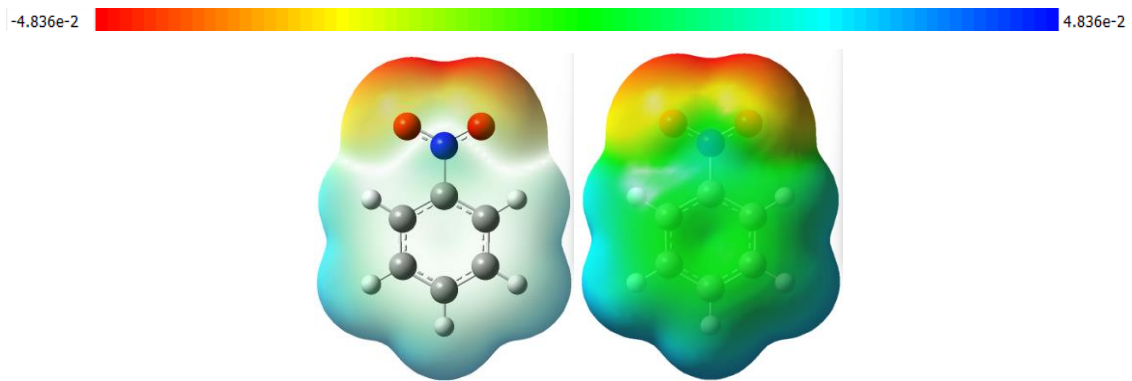
Nitrobenzen molekülüne ait sınır orbital enerji farkı değerleri, sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi ve Mulliken elektronegatifliği HOMO ve LUMO enerji değerleri yardımıyla hesaplaması yapılmış, Tablo 4.6'da verilmiştir. Öncü orbitaller HOMO ve LUMO iyonizasyon işlemlerinde önemli rol oynamaktadır. Enerjik malzemelerin yük gelişimine duyarlılığı esas olarak sınır orbital enerjileri tarafından belirlenebilir. Bu bağlamda nitrobenzenin HOMO, LUMO enerji değeri farkı ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) 4,97581 eV bulunmuştur. HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkının küçük bir değer alması, molekülün polarize olabilme yeteneğinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Enerji farkının yüksek olması, molekülün kimyasal kararlılık gösterdiğinin ve kimyasal reaktifliğinin düşük olduğunun göstergesidir. Sınır orbitallerinin enerji farkının düşük bulunması ise molekülün daha reaktif olduğunu göstermektedir. Hesaplamalar yapılırken moleküllere ait HOMO enerji seviyesinin iyonizasyon potansiyeli ile, LUMO enerji seviyesinin ise elektron ilgisi ile doğru orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Hesaplanan diğer patlayıcı molekülleri ile kıyaslandığı zaman nitrobenzen molekülü, Triazol-3-one, Toluen, DMNA, RDX, TNB molekülüne göre daha reaktif olduğunu gözlemlenmiştir. TNT, TNT-Dimer, HNS, PA, NTO izo1 ve NTO izo2 moleküllerinin ise nitrobenzen molekülüne göre daha çok kimyasal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

**Tablo 4.6:** Nitrobenzen için iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi,  $\Delta E$ , mulliken elektronegatiflik ve kimyasal sertlik değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	7,89663
Elektron İlgisi (A)	2,92082
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	4,97581
Mulliken Elektronegatiflik (X)	5,408725
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	2,487905

#### 4.3.1.3 Nitrobenzen İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, bir molekülün elektriksel yük dağılımını belirlemek için genellikle kuantum mekanik hesaplamalardan elde edilen elektron yoğunluğu verilerinden oluşmaktadır [Saraç, 2018]. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, molekülün belirli bölgelerindeki elektrik yüklerinin (pozitif, negatif veya nötr) dağılımını göstermektedir. Bu haritalar genellikle renk skalaları veya kontur haritalar kullanılarak görselleştirilir. Pozitif yüklü bölgeler mavi veya yeşil gibi soğuk renklerle temsil edilirken, negatif yüklü bölgeler kırmızı veya sarı gibi sıcak renklerle temsil edilmektedir. Nötr bölgeler ise genellikle beyaz veya gri renklerle gösterilmektedir. Nitrobenzen bileşiğine ait moleküler elektrostatik potansiyel haritası incelendiğinde elektron yoğunluğunun fazla olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) nitro grubunun bulunduğu bölgelerde lokalize olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen MEP verilerine göre bu bölgelerin nükleofilik karakterde olduğu görülmekte ve elektrofilik saldırılara karşı en uygun kısımlar olduğu tespit edilmiştir. Elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımlar (mavi renk) ise benzen halkasının bulunduğu bölgede olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu atomların bulunduğu kısımlar elektrofilik özelliğe sahip olup nükleofilik saldırılara karşı en uygun bölgeler olduğu sonucuna varılmıştır.



**Şekil 4.3:** Nitrobenzen molekülü MEP haritası.

### 4.3.2 Trinitrobenzen

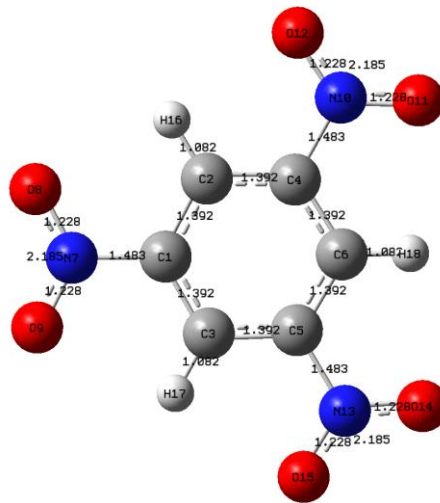
Benzen bileşiğindeki aromatik karbon-karbon arasındaki deneysel bağ uzunluğunun 1.39 Å tespit edilmiştir. Trinitrobenzen molekülündeki C-NO<sub>2</sub> deneysel bağ uzunluğunun 1.48 Å olduğu bulunmuştur. Patlamayı etkileyen tetikleyici bağın C-NO<sub>2</sub> olması nedeniyle tez çalışması kapsamında incelenen trinitrotoluen ile ilgili deneysel/teorik (DFT(M06-2X)/TZVP) çalışmalar incelendiğinde;

- $d_{\text{exp}}[\text{Å}]$ : 1,474 ve  $d_{\text{DFT}}[\text{Å}]$ : 1,485
- WBI: 0,893

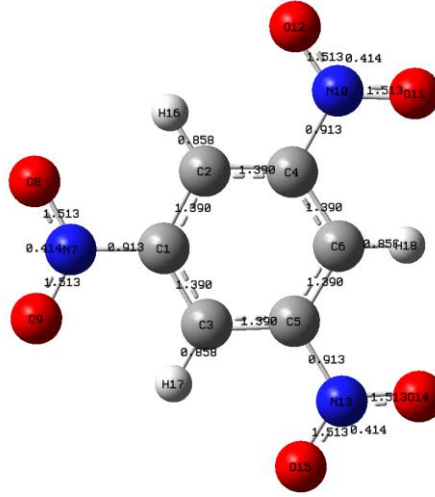
C-NO<sub>2</sub> bağı verileri rapor edilmiştir. Trinitrobenzen 'in hesaplamaları sırasında Gaussian programı ile optimizasyonu; DFT, B3LYP/6-31G+(d,p) metodu ile yapılmıştır. Elde edilen optimizasyon verileri Gaussian09 programı ile hesaplanmış ve tekrar Gauss View programı ile incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar kapsamında, trinitrobenzen molekülünün C-NO<sub>2</sub> bağları incelendiğinde gözlenen bağ uzunluğunun;

- $d_{\text{DFT}}[\text{Å}]$ : 1,483
- WBI: 0,913

olduğu tespit edilmiştir. Hesapsal kimya yöntemi ile incelenen trinitrobenzen molekülüne ait tüm bağ uzunlukları ve wiberg bağ indeksi değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Deneysel veriler ile karşılaştırıldığında trinitrobenzen molekülünün, deneysel bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerlerine kıyasla hesapsal bağ uzunluğunun ve wiberg bağ indeksinin daha fazla olduğu saptanmıştır. Hesaplanan yüksek enerjili moleküller arasında trinitrobenzen ve heksanitrostilben moleküllerinin daha düşük wiberg bağ indeksi değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Hesaplanan diğer bağ uzunlukları ve wiberg bağ indeksi değerleri Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Tablo 4.7'de detaylı olarak sunulmuştur.



Şekil 4.4: Trinitrobenzen molekülünün bağ uzunluğunun gösterimi.



**Şekil 4.5:** Trinitrobenzen molekülünün wiberg bağ indekslerinin gösterimi.

**Tablo 4.7:** Trinitrobenzen molekülüne ait B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri.

Bağlar	Bağ Uzunluğu	Wiberg Bağ İndeksi	% $\Delta WBI^a$
C1-N7	1,483 (1,474)	0,913	-1,510
C1-C2	1,392	1,390	0,578
C1-C3	1,392	1,390	0,578
C2-H16	1,082	0,858	-
C2-C4	1,392	1,390	0,578
C4-N10	1,483 (1,474)	0,913	-1,510
C4-C6	1,392	1,390	0,578
C6-H18	1,082	0,858	-
C6-C5	1,392	1,390	0,578
C5-N13	1,483 (1,474)	0,913	-1,510
C5-C3	1,392	1,390	0,578
C3-H17	1,082	0,858	-
N7-O8	1,228	1,513	0,866
N7-O9	1,228	1,513	0,866
N10-O12	1,228	1,513	0,866
N10-O11	1,228	1,513	0,866
N13-O14	1,228	1,513	0,866
N13-O15	1,228	1,513	0,866

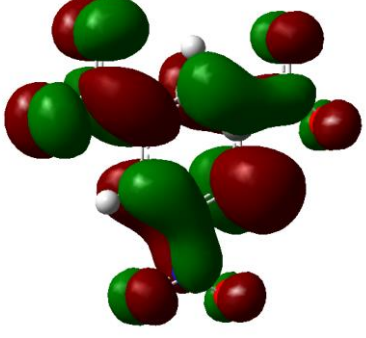
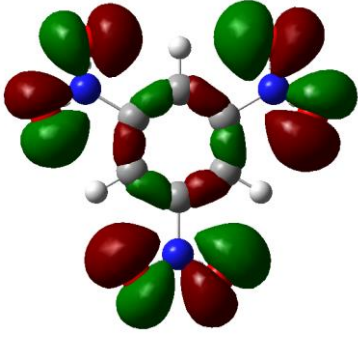
\*<sup>(a)</sup> Nitrobenzen referans molekül olarak seçilmiştir.

#### 4.3.2.1 Trinitrobenzen Sınır Moleküler Orbital Analizi

Trinitrobenzen molekülünün B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde elde edilen HOMO ile LUMO orbital değerleri Gaussian09 ve Gauss View programları yardımıyla atomik birimde bulunmuştur. Atomik birimde bulunan değerler, eV birimine dönüştürülmüştür. Elektron verme kabiliyetini gösteren HOMO orbital enerji değeri trinitrobenzen molekülü

için -9,35895 eV olarak elde edilmiştir. Elektron alma kabiliyetini gösteren LUMO orbital enerji değeri ise -4,13607 eV olarak bulunmuştur. HOMO haritası incelendiğinde elektron yoğunluğunun daha çok aromatik halka üzerinde konumlandığı ve nitro gruplarında parçalar halinde dağıldığı gözlenmektedir. Bir diğer yandan LUMO haritası incelendiğinde orbitallerin simetrik bir şekilde molekül üzerine yayıldığı saptanmıştır.

**Tablo 4.8:** Trinitrobenzen molekülü HOMO ve LUMO orbital haritaları.

LUMO	
Enerji (eV)	-4,13607
HOMO	
Enerji (eV)	-9,35895

#### 4.3.2.2 Trinitrobenzen için kimyasal sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi değerleri

Kimyasal tepkimelerde önemli rol oynayan HOMO ve LUMO orbital değerlerini kullanarak, molekülün sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, Mulliken elektronegatifliği gibi değerlere ulaşılabilir. Enerjik malzemelerin yük gelişimine duyarlılığı esas olarak sınır orbital enerjileri tarafından belirlenebilir. Bu bağlamda trinitrobenzenin HOMO ve LUMO enerji değeri farkı ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) 5,22287 eV olarak bulunmuştur. HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkının küçük bir değer alması, molekülün polarize olabilme yeteneğinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Enerji farkının yüksek olması, molekülün kimyasal kararlılık gösterdiğinin ve kimyasal reaktifliğinin düşük olduğunun göstergesidir. Sınır orbitallerinin enerji

farkının düşük bulunması ise, molekülün daha reaktif olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda hesaplanan diğer patlayıcı maddeler arasında TO, Toluen, DMNA ve RDX molekülüne göre TNB molekülünün daha reaktif olduğu gözlemlenmiştir. Trinitrobenzen molekülü için eşitlik 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 kullanılarak yapılan hesaplama sonuçları, Tablo 4.9’da verilmiştir.

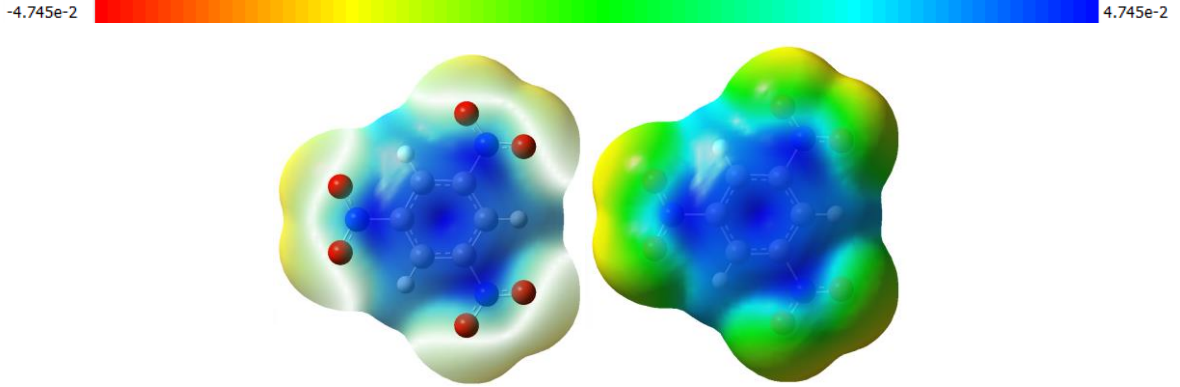
**Tablo 4.9:** Trinitrobenzen molekülü için iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi,  $\Delta E$ , mulliken elektronegatiflik ve kimyasal sertlik değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	9,35895
Elektron İlgisi (A)	4,13607
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	5,22287
Mulliken Elektronegatiflik (X)	6.74751
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	2,61144

#### 4.3.2.3 Trinitrobenzen İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, bir molekülün elektriksel yük dağılımını belirlemek için genellikle kuantum mekanik hesaplamalardan elde edilen elektron yoğunluğu verilerine dayanmaktadır [Saraç, 2018]. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, molekülün belirli bölgelerindeki elektrik yüklerinin (pozitif, negatif veya nötr) dağılımını göstermektedir. Bu haritalar genellikle renk skalaları veya kontur haritalar kullanılarak görselleştirilir. Pozitif yüklü bölgeler mavi veya yeşil gibi soğuk renklerle temsil edilirken, negatif yüklü bölgeler kırmızı veya sarı gibi sıcak renklerle temsil edilmektedir. Nötr bölgeler ise genellikle beyaz veya gri renklerle gösterilmektedir. Trinitrobenzen molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel haritalar incelendiğinde elektron yoğunluğunun fazla olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) nitro gruplarının bulunduğu bölge olduğu gözlemlenmiştir. Bu sayede elektrofilik saldırılara karşı en uygun kısımların da nitro gruplarının bulunduğu bölge olduğu belirlenmiştir. Trinitrobenzen molekülünün elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımlarının (mavi renk) ise, aromatik halkanın bulunduğu bölge olduğu ve olası nükleofilik saldırılara karşı en uygun bölgenin aromatik halkada olduğu tespit edilmiştir.

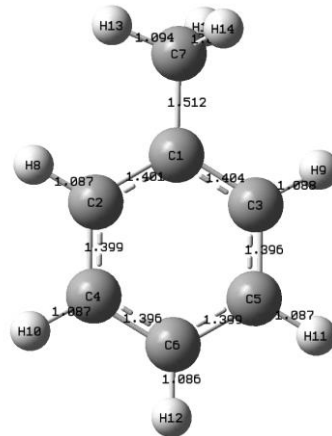




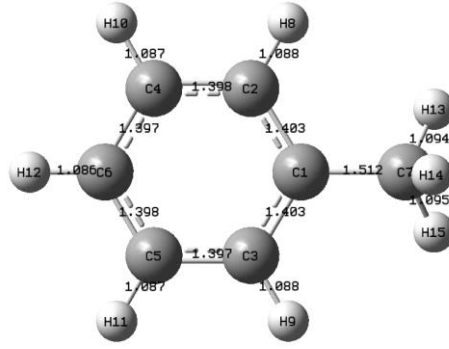
Şekil 4.6: Trinitrobenzen molekülü MEP haritası.

### 4.3.3 Toluen

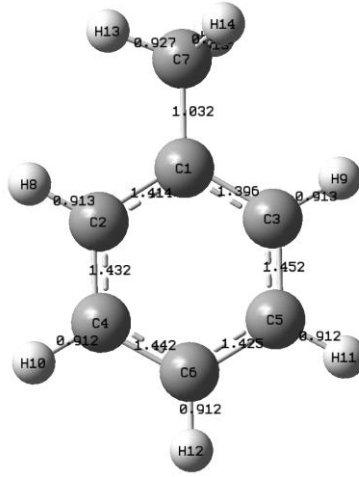
Aromatik bir hidrokarbon molekülü olan toluen, doğrudan bir patlayıcı olarak kabul edilmemektedir. Toluenin patlayıcı etkisi, spesifik koşullara, ortama ve diğer faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Gaussian programı üzerinden DFT/B3LYP6/-31G+(d,p) metodu ile optimizasyonu yapılmıştır. Toluen molekülünün Gaussian09 ve Gauss View programları ile modellenen yapılar, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 sunulmuştur. Bağ uzunluğu verileri ve eşitlik 3.1 ve 3.2 kullanılarak hesaplanan WBI değerleri, Tablo 4.10'da detaylı olarak sunulmuştur. Elde edilen bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi hesaplamaları incelendiğinde, toluenin hayali frekansı sıfır veya bir olan yapılarının farklı değerlere sahip olmadığı tespit edilmiştir.



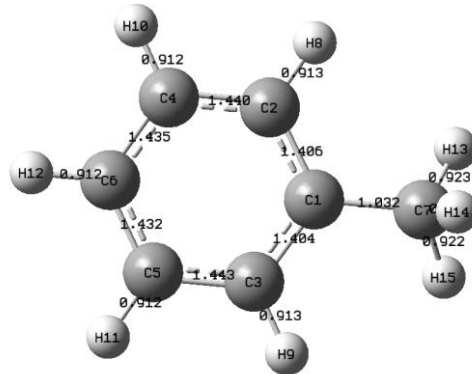
Şekil 4.7: Toluen molekülü bağ uzunluğunun gösterimi (hayali frekansı 1 olan).



Şekil 4.8: Toluen molekülü bağ uzunluğunun gösterimi (hayali frekansı 0 olan).



Şekil 4.9: Toluen molekülünün wiberg bağ indekslerinin gösterimi (hayali frekans 1 olan).



Şekil 4.10: Toluen molekülünün wiberg bağ indekslerinin gösterimi (hayali frekans 0 olan).

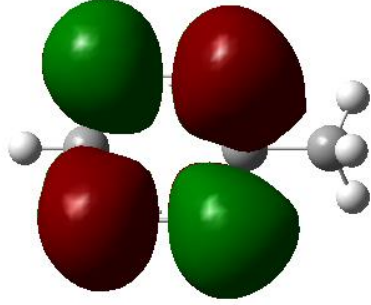
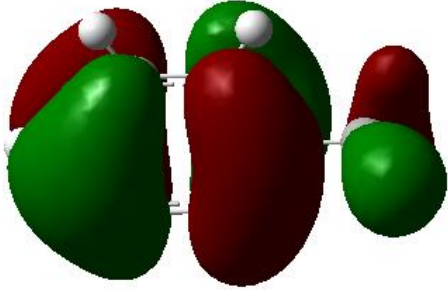
**Tablo 4.10:** Toluen molekülüne ait B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri.

Bağlar	Bağ Uzunluğu (Hayali Frekans 0 olan)	Bağ Uzunluğu (Hayali Frekans 1 olan)	Wiberg Bağ İndeksi (Hayali Frekans 0 olan)	Wiberg Bağ İndeksi (Hayali Frekans 1 olan)
C1-C2	1,403	1,401	1,406	1,414
C1-C7	1,512	1,512	1,032	1,032
C1-C3	1,403	1,404	1,404	1,396
C2-H8	1,088	1,087	0,913	0,913
C2-C4	1,398	1,399	1,440	1,432
C4-H10	1,087	1,087	0,912	0,912
C4-C6	1,397	1,396	1,435	1,442
C6-H12	1,086	1,086	0,912	0,912
C6-C5	1,398	1,399	1,432	1,425
C5-H11	1,087	1,087	0,912	0,912
C5-C3	1,397	1,396	1,443	1,452
C3-H9	1,088	1,088	0,913	0,913
C7-H14	1,098	1,096	0,907	0,913
C7-H13	1,094	1,096	0,923	0,927
C7-H15	1,095	1,096	0,922	0,913

#### 4.3.3.1 Toluen Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi

Toluen molekülüne ait B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde elde edilen HOMO ile LUMO orbital değerleri, Gaussian09 ve Gauss View programları yardımıyla atomik birimde bulunmuştur. Atomik birimde bulunan değerler, eV birimine dönüştürülmüştür (1 a.u. = 27,2116 eV). Toluen molekülüne ait enerji verme kabiliyetini gösteren HOMO orbitali değeri, -6,68166 eV bulunmuştur. Elektron alma kabiliyetini gösteren LUMO orbitali değeri ise, -0,37496 eV olarak saptanmıştır. Referans molekül olarak kullandığımız tolueen molekülünün enerji alma kabiliyetini değerlendirmek için LUMO orbital dizilimine baktığımızda elektron yoğunluğunun aromatik halkada toplandığı gözlemlenmiştir. HOMO orbital diziliminde ise hem aromatik halkada hem de metil grubunda orbitallerin bir düzen içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 4.11:** Toluen molekülü HOMO ve LUMO orbital haritaları.

LUMO	
Enerji (eV)	-0,37496
HOMO	
Enerji (eV)	-6,68166

#### 4.3.3.2 Toluen İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri

HOMO ve LUMO orbital enerjilerini kullanarak toluen molekülüne ait, sınır moleküler orbital enerji farkı değerleri, kimyasal sertlik, elektron ilgisi, Mulliken elektronegatiflik ve iyonizasyon potansiyeli gibi değerleri daha önce belirtilen formüllere konularak hesaplaması gerçekleştirildi. Eşitlikler 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 kullanılarak elde edilen veriler, Tablo 4.12'de verilmiştir. Öncü orbitaller HOMO ve LUMO iyonizasyon işlemlerinde önemli rol oynamaktadır. Enerjik malzemelerin yük değişimine duyarlılığı, esas olarak sınır orbital enerjileri tarafından belirlenir. HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkının küçük bir değer alması, molekülün polarize olabilme yeteneğinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Enerji farkının yüksek olması, molekülün kimyasal reaktifliğinin düşük olduğunun göstergesidir. Sınır orbitallerinin enerji farkının düşük bulunması ise, molekülün daha reaktif olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda toluen molekülü için hesaplanan enerji değeri farkı ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ), 6,3067 eV olarak bulunmuştur. Yürütülen tez çalışması kapsamında, toluen molekülünün TO molekülüne göre daha reaktif olduğu fakat DMNA, RDX, TNB, NB, TNT, TNT-Dimer, HNS, PA,

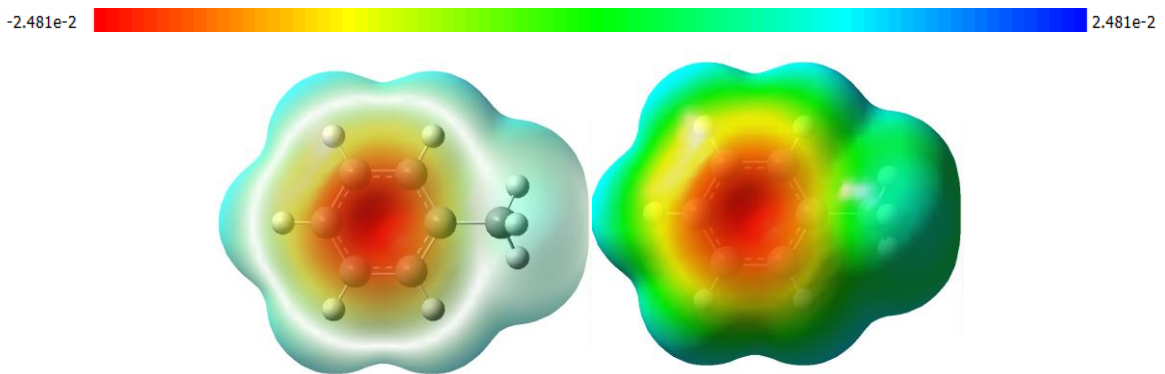
NTO izo1 ve NTO izo2 moleküllerine göre daha fazla kimyasal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

**Tablo 4.12:** Toluen için iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi,  $\Delta E$ , mulliken elektronegatiflik ve kimyasal sertlik değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	6,68166
Elektron İlgisi (A)	0,37496
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	6,3067
Mulliken Elektronegatiflik (X)	3,52831
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	3,15335

#### 4.3.3.3 Toluen İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar incelenirken pozitif yüklü bölgeler mavi veya yeşil gibi soğuk renklerle temsil edilirken, negatif yüklü bölgeler kırmızı veya sarı gibi sıcak renklerle temsil edilmektedir. Nötr bölgeler ise, genellikle beyaz veya gri renklerle gösterilmektedir. Toluen molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel haritalar incelendiğinde elektron yoğunluğunun fazla olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) aromatik halkada olduğu gözlemlenmiştir. Böylelikle elektrofilik saldırılara karşı en uygun kısımların bu bölgeler olduğu belirlenmiştir. Toluen molekülünün elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımlarının (mavi renk) ise, molekülü kaplayan bir tabaka gibi dış kısımda olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4.11:** Toluen molekülünün MEP haritası.

#### 4.3.4 Trinitrotoluen (TNT)

Wiberg bağ indeksi, yüksek enerji yoğunluğuna sahip patlamayı başlatan ve kırılma olasılığı en yüksek bağların tespiti için kullanılmıştır. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip

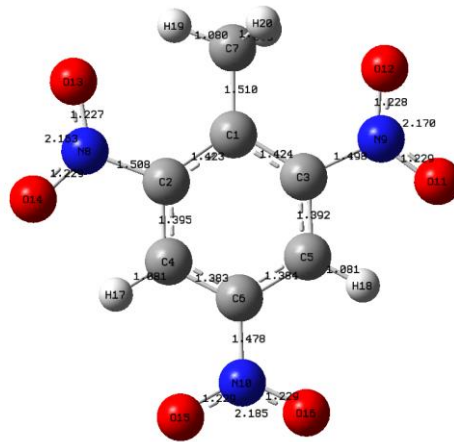
enerjik maddelerde bulunan C-NO<sub>2</sub> bağlarının diğer bağlara oranla daha tetikleyici olduğu saptanmıştır. Bu bilgiler doğrultusunda yapılan deneysel/teorik (DFT(M06-2X)/TZVP) çalışmalar incelendiğinde trinitrotoluen için C-NO<sub>2</sub> bağlarına ait veriler;

- $d_{\text{exp}} [\text{Å}]$ : 1,471 ve  $d_{\text{DFT}} [\text{Å}]$ : 1,481
- WBI: 0.899

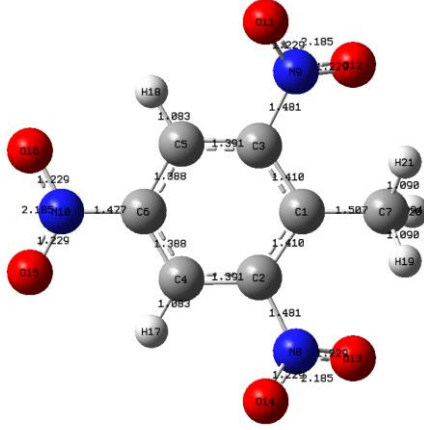
şeklinde literatürde rapor edilmiştir [Ashley 2018]. Tez kapsamında, trinitrotoluen molekülü için optimizasyon işlemi DFT, B3LYP/6-31G+(d,p) metodu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen geometri optimizasyonu verileri Gauss View programı incelenmiştir. Elde edilen teorik veriler ise;

- $d_{\text{DFT}}[\text{Å}]$ : 1,481
- WBI: 0,910

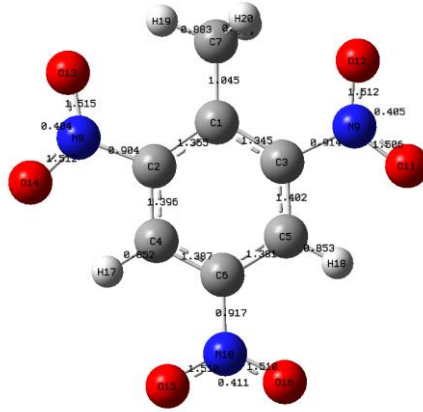
şeklinde belirlenmiştir. Literatüre rapor edilen deneysel veriler ile hesapsal yöntemlerle elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Hesaplanan değerlerin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Wiberg bağ indeksi değerleri incelenmiş ve özellikle C-NO<sub>2</sub> bağ uzunluğu verileri değerlendirilmiştir. Trinitrotoluen molekülünün, nitrobenzen, RDX, nitrotriazolone moleküllerine kıyasla daha uzun bağa sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca TNT molekülünün sahip olduğu bağ yapılarının çoğunluğu (C1-C2, C1-C3, C2-N8, C2-C4, C6-N10, C5-C3 ve C3-N9) eksi  $\Delta\text{WBI}$  değerine sahip olması dikkat çekici bir husustur. Bununla birlikte, nitro gruplarının N-O atomları arasındaki bağların tamamı, pozitif  $\Delta\text{WBI}$  değerlerine sahiptir. TNT molekülüne ait hesaplanan tüm wiberg bağ indeksi ve bağ uzunlukları değerleri, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Tablo 4.13'te gösterilmiştir.



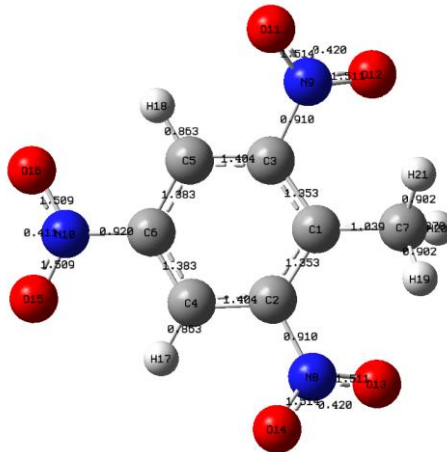
**Şekil 4.12:** TNT molekülü bağ uzunluğunun gösterimi (hayali frekans iki olarak elde edilmiş yapı).



Şekil 4.13: TNT molekülü bağ uzunluğunun gösterimi (hayali frekans sıfır olarak elde edilmiş yapı).



Şekil 4.14: TNT molekülünün wiberg bağ indekslerinin gösterimi (hayali frekans iki olarak elde edilmiş yapı).



Şekil 4.15: TNT molekülünün wiberg bağ indekslerinin gösterimi (hayali frekans sıfır olarak elde edilmiş yapı).

**Tablo 4.13:** TNT molekülüne ait B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri (parantez içinde deneysel veriler verilmiştir, Clarkson, 2003).

Bağlar	Bağ Uzunluğu (Hayali Frekans 0 olan)	Bağ Uzunluğu (Hayali Frekans 2 olan)	Wiberg Bağ İndeksi (Hayali Frekans 0 olan)	Wiberg Bağ İndeksi (Hayali Frekans 2 olan)	% $\Delta$ WBI <sup>a</sup> (Hayali Frekans 0 olan)	% $\Delta$ WBI <sup>a</sup> (Hayali Frekans 2 olan)
C1-C2	1,410(1,411)	1,423	1,353	1,355	-2,098	-1,953
C1-C3	1,410(1,411)	1,424	1,353	1,345	-2,098	-2,677
C1-C7	1,507(1,509)	1,510	1,039	1,045	0,678	1,259
C2-N8	1,481(1,481)	1,508	0,910	0,904	-1,833	-2,481
C2-C4	1,391(1,391)	1,395	1,404	1,396	-1,749	1,013
C4-H17	1,083(1,082)	1,081	0,863	0,852	-	-
C4-C6	1,388(1,386)	1,383	1,383	1,387	0,072	0,361
C6-N10	1,477(1,475)	1,478	0,920	0,917	-0,755	-1,078
C6-C5	1,388(1,386)	1,384	1,383	1,381	0,072	-0,072
C5-H18	1,083(1,082)	1,081	0,863	0,853	-	-
C5-C3	1,391(1,391)	1,392	1,404	1,402	-1,749	1,447
C3-N9	1,481(1,481)	1,498	0,910	0,914	-1,833	-1,402
C7-H20	1,094(1,094)	1,093	0,878	0,884	-	-
C7-H21	1,090(1,090)	1,093	0,902	0,884	-	-
C7-H19	1,090(1,094)	1,080	0,902	0,883	-	-
N9-O11	1,229(1,228)	1,229	1,514	1,506	0,933	0,4
N9-O12	1,229(1,228)	1,228	1,511	1,512	0,733	0,8
N8-O13	1,229(1,228)	1,227	1,511	1,515	0,733	1
N8-O14	1,229(1,228)	1,229	1,514	1,512	0,933	0,8
N10-O16	1,229(1,228)	1,229	1,509	1,510	0,6	0,666
N10-O15	1,229(1,228)	1,229	1,509	1,510	0,6	0,666

\*<sup>(a)</sup> Nitrobenzen ve toluen referans molekül olarak seçilmiştir.

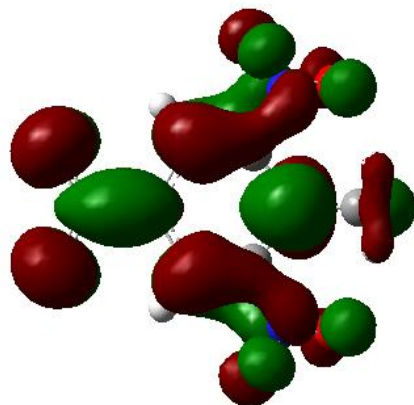
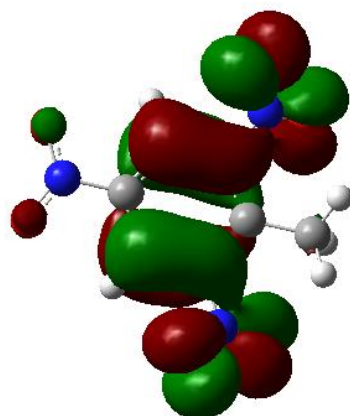
#### 4.3.4.1 TNT Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi

TNT molekülü için yapılan hesaplamalı kimya çalışmaları sonucunda elektron verme kabiliyetini gösteren HOMO ve elektron alma kabiliyetini gösteren LUMO orbital haritası ortaya çıkarılmıştır. TNT molekülünün B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde elde edilen HOMO ile LUMO orbital değerleri, teorik kimya programları yardımıyla atomik birimde (a.u.) bulunmuştur. Daha sonra ilgili değerler, eV birimine dönüştürülmüştür (1 a.u. = 27,2116 eV). Sınır orbitaller, LUMO ve HOMO, enerji değerleri sırasıyla, -3,92845 eV ve -8,81010 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO orbital haritası ayrıntılı incelediğinde, TNT molekülüne bağlı metil grubunun yanındaki nitro grupları ve aromatik halka üzerinde orbitallerin daha yoğun konumlandığı görülmektedir. LUMO orbital haritasına bakıldığında ise, daha simetrik bir şekilde molekülün tamamına yayıldığı gözlemlenmiştir.



HOMO ve LUMO sınır orbital haritaları ve enerji değerleri, Tablo 4.14’de detaylı olarak sunulmuştur.

**Tablo 4.14:** TNT molekülü HOMO ve LUMO orbital haritaları.

LUMO	
Enerji (eV)	-3,92845
HOMO	
Enerji (eV)	-8,81010

#### 4.3.4.2 TNT İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri

TNT molekülüne ait sınır moleküler orbital enerji farkı değerleri, kimyasal sertlik, elektron ilgisi, Mulliken elektronegatiflik ve iyonizasyon potansiyeli değerleri hesaplanmıştır. Bu amaçla Tablo 4.14’de verilen HOMO ve LUMO orbital enerji değerleri kullanılmıştır. Molekülün öncü orbitallerinden HOMO enerjisi iyonizasyon potansiyeli ile ilgili iken, LUMO enerjisi elektron aktifleşmesi ile ilgilidir. HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark, bir molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanmaktadır. Enerjik malzemelerin yük gelişimine duyarlılığı esas olarak sınır orbital enerjileri tarafından belirlenebilir. Elde edilen veriler kullanılarak sınır moleküler orbital enerji farkı ( $\Delta E$ ) değeri, 4,88165 eV olarak bulunmuştur. HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri arasındaki

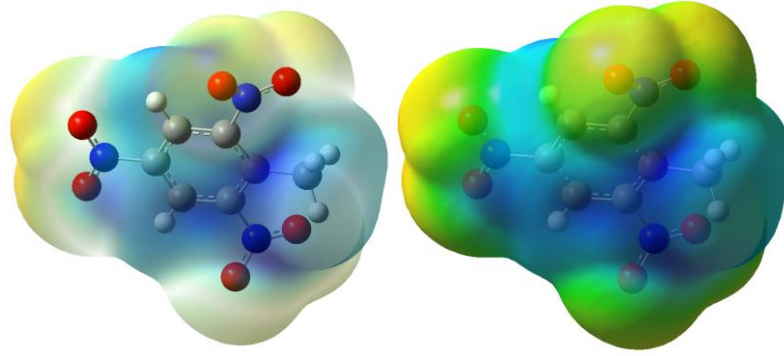
enerji farkının küçük bir değer alması, molekülün polarize olabilme yeteneğinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Enerji farkının yüksek olması, molekülün kimyasal kararlılık gösterdiğinin ve kimyasal reaktifliğinin düşük olduğunu göstergesidir. Sınır orbitallerinin enerji farkının düşük bulunması ise, molekülün daha reaktif olduğunu göstermektedir. Bu bilgilerden yola çıkılarak hesaplanan sınır enerji farkının TO, Toluen, DMNA, RDX, TNB ve NB moleküllerine kıyasla daha düşük bulunması ile, TNT molekülünün bu moleküllerden daha reaktif olduğu tespit edilmiştir. Eşitlikler 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, ve 2.7 kullanılarak elde edilen teorik veriler, Tablo 4.15’de detaylı olarak sunulmuştur.

**Tablo 4.15:** TNT için iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi,  $\Delta E$ , mulliken elektronegatiflik ve kimyasal sertlik değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	8,81010
Elektron İlgisi (A)	3,92845
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	4,88165
Mulliken Elektronegatiflik (X)	6,369272
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	2,440825

#### 4.3.4.3 TNT İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

TNT molekülüne ait yük dağılımını belirlemek amacıyla moleküler elektrostatik potansiyel haritası Gaussian09 ve Gauss View programları yardımıyla ortaya çıkarılmıştır. İncelenen moleküler elektrostatik potansiyel haritada pozitif yüklü bölgeler mavi veya yeşil gibi soğuk renklerle temsil edilirken, negatif yüklü bölgeler kırmızı veya sarı gibi sıcak renklerle temsil edilmektedir. Nötr bölgeler ise, genellikle beyaz veya gri renklerle gösterilmektedir. TNT molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel haritalar incelendiğinde elektron yoğunluğunun fazla olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) nitro gruplarının bağlı olduğu kısımlarda olduğu ve dış kısımda bulunduğu görülmektedir. Bu sayede elektrofilik saldırılara karşı en uygun kısımların ilgili bölgeler olduğu belirlenmiştir. TNT molekülünün elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımlarının (mavi renk) aromatik halka etrafında toplandığı ve TNT molekülüne bağlı metil grubunun üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Söz konusu bölgelerin nükleofilik saldırılara karşı en uygun bölgeler olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.16: TNT molekülü MEP haritası.

#### 4.3.5 Hekzanitrostilben (HNS)

Hekzanitrostilben molekülünün yapısı deneysel ve teorik çalışmalarla incelenmiştir. Nitro grubunun karbon ile yaptığı bağın daha kırılğan ve patlamaya daha müsait olduğu vurgulanmıştır. İlgili çalışmalar kapsamında hekzanitrostilben molekülüne ait;

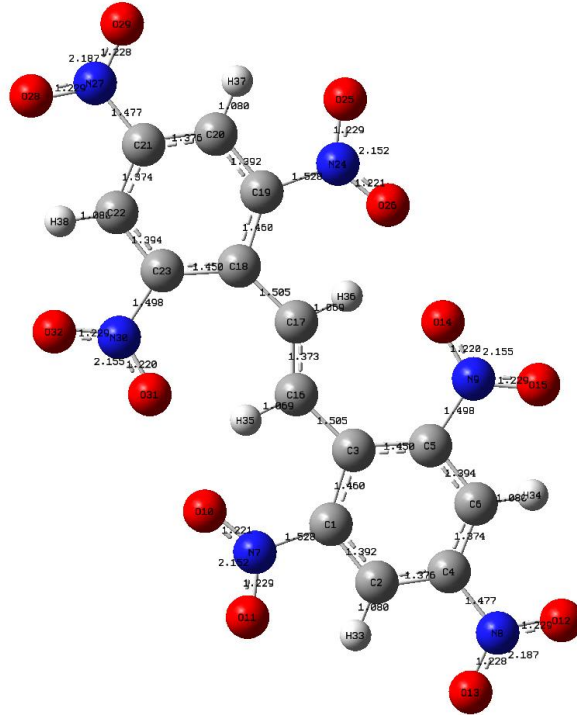
- $d_{DFT}[\text{Å}]$ : 1,485 ve  $d_{exp}[\text{Å}]$ : 1,472
- WBI: 0,890

verileri rapor edilmiştir [Ashley, 2018]. Yapılan bu deneysel analiz sonuçlarından yola çıkılarak Gaussian programı yardımıyla optimizasyonu; DFT, B3LYP/6-31G+(d,p) metodu kullanılarak Gaussian09 ve Gauss View programları yardımıyla hesaba koyulmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda;

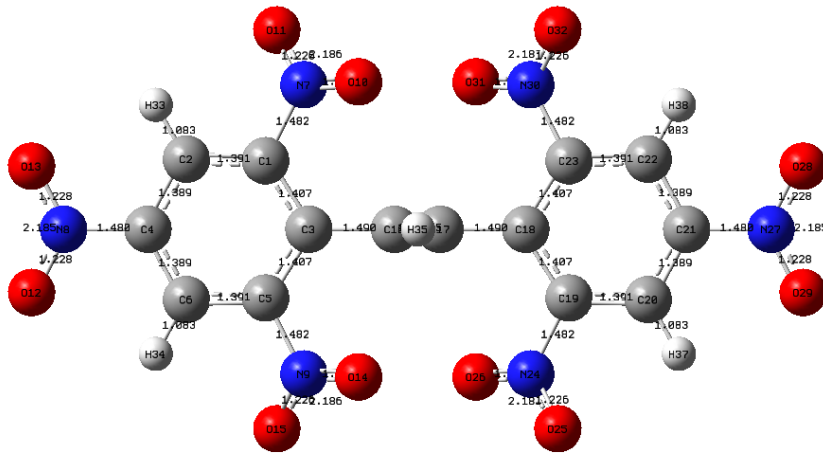
- $d_{DFT}[\text{Å}]$ : 1,482
- WBI: 0,910

şeklinde gözlenmiştir. Elde edilen hesapsal veriler ile deneysel veriler karşılaştırıldığında, hesapsal verilerin daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Geometri optimizasyon işlemleri esnasında, HNS molekülü için ilk olarak hayali frekans değeri 8 (sekiz) bulunmuştur. Hayali frekansın sıfır haricinde bulunan sonuçların geçiş yapısı olma durumlarından dolayı, HNS molekülü için tekrar hesapsal çalışmalar başlatılmıştır. Gerçekleştirilen yeni hesaplamalar sonucunda hayali frekans istenildiği gibi sıfır elde edilmiştir. Yapılan her hesaplama sonucu değerlendirilmiş ve hekzanitrostilben molekülüne ait hayali frekans değeri hem 8 olan hem de sıfır olan, iki farklı hesaplama için tüm bağların bağ uzunlukları ve wiberg bağ indeksleri, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de resmedilmiş ve Tablo 4.16’ya aktarılmıştır. Hayali frekans farklılıkları göz önüne alındığında geometrik veriler açısından ortaya çıkan tabloda, hayali frekansı 8 olan

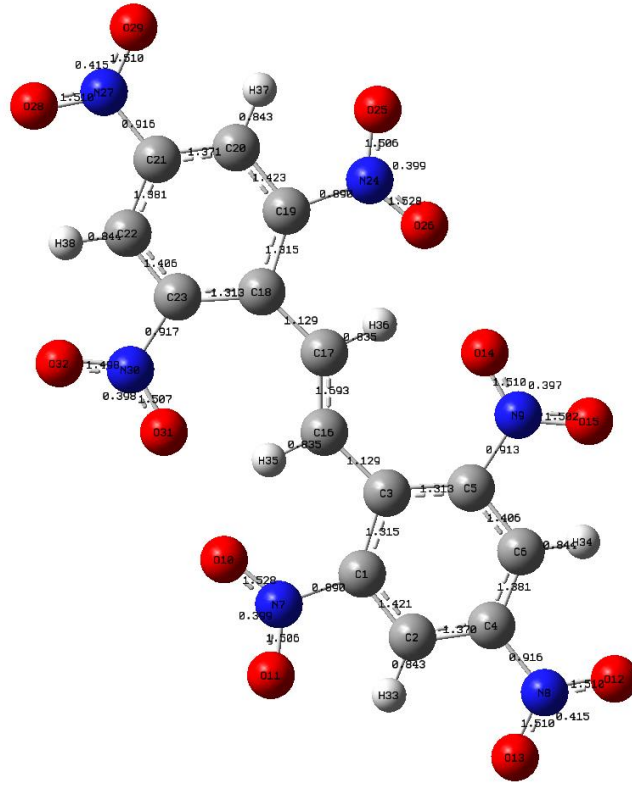
hesaplama sonucu verilerinin, hayali frekansı sıfır olan hesaplama sonuçlarına göre bir miktar daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



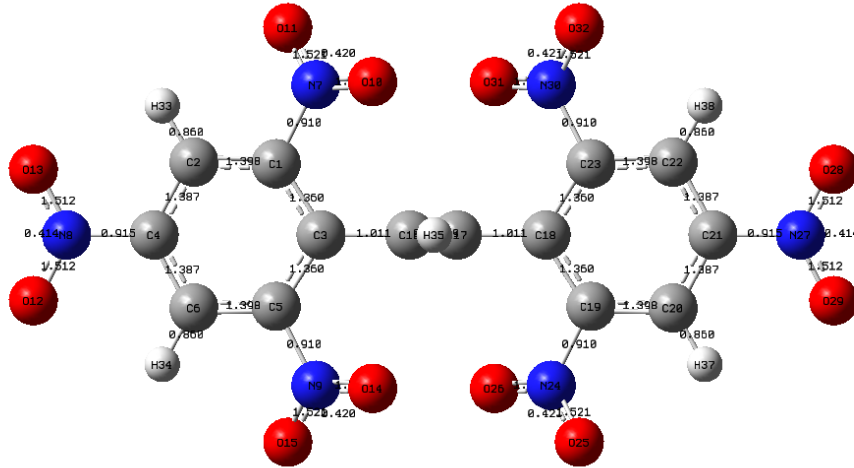
Şekil 4.17: HNS molekülünün bağ uzunluğunun gösterimi (hayali frekans 8 olan).



Şekil 4.18: HNS molekülünün bağ uzunluğunun gösterimi (hayali frekans 0 olan).



Şekil 4.19: HNS molekülünün wiberg bağ indekslerinin gösterimi (hayali frekans sekiz olarak elde edilmiş yapı).



Şekil 4.20: HNS molekülünün wiberg bağ indekslerinin gösterimi (hayali frekans sıfır olarak elde edilmiş yapı).

**Tablo 4.16:** HNS molekülüne ait B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri.

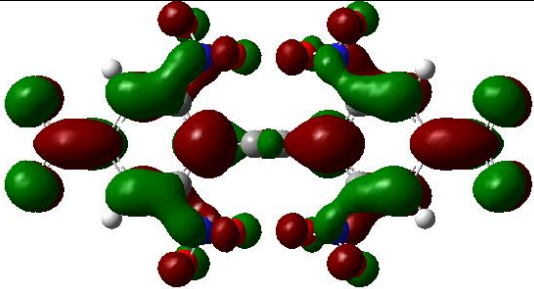
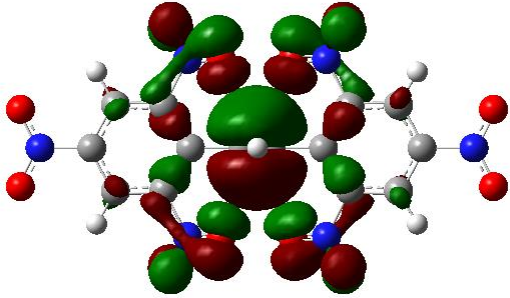
Bağlar	Bağ Uzunluğu (Hayali Frekans 8 olan)	Bağ Uzunluğu (Hayali Frekans 0 olan)	Wiberg Bağ İndeksi (Hayali Frekans 8 olan)	Wiberg Bağ İndeksi (Hayali Frekans 0 olan)	% $\Delta$ WBI <sup>a</sup> (Hayali Frekans 0 olan)
C1-N7	1,528	1,482	0,890	0,910	-1,833
N7-O10	1,221	1,229	1,528	1,521	1,4
N7-O11	1,229	1,226	1,506	1,505	0,333
C1-C3	1,460	1,407	1,315	1,360	-1,591
C1-C2	1,392	1,391	1,421	1,398	1,157
C2-H33	1,080	1,083	0,843	-	-
C2-C4	1,376	1,389	1,370	1,387	0,361
C4-N8	1,477	1,480	0,916	0,915	-1,294
N8-O12	1,229	1,228	1,510	1,512	0,8
N8-O13	1,228	1,228	1,510	1,512	0,8
C4-C6	1,374	1,389	1,381	1,387	0,361
C6-H34	1,080	1,083	0,844	-	-
C6-C5	1,394	1,391	1,406	1,398	1,157
C5-N9	1,498	1,482	0,913	0,910	-1,833
N9-O14	1,220	1,229	1,502	1,506	0,4
N9-O15	1,229	1,226	1,510	1,521	1,4
C5-C3	1,450	1,407	1,313	1,360	-1,591
C3-C16	1,505	1,490	1,129	1,011	-
C16-H35	1,069	1,085	0,835	-	-
C16-C17	1,373	1,335	1,693	1,889	-
C17-H36	1,069	1,085	0,835	-	-
C17-C18	1,505	1,490	1,129	1,011	-
C18-C19	1,460	1,407	1,315	1,360	-1,591
C19-N24	1,528	1,482	0,890	0,910	-1,833
N24-O25	1,229	1,226	1,506	1,521	1,4
N24-O26	1,221	1,229	1,528	1,506	0,4
C19-C20	1,392	1,391	1,423	1,398	1,157
C20-H37	1,080	1,083	0,843	-	-
C20-C21	1,376	1,389	1,371	1,387	0,361
C21-N27	1,477	1,480	0,916	0,915	-1,294
N27-O29	1,228	1,228	1,510	1,512	0,8
N27-O28	1,229	1,228	1,510	1,512	0,8
C21-C22	1,374	1,389	1,381	1,387	0,361
C22-H38	1,080	1,083	0,844	-	-
C22-C23	1,394	1,391	1,406	1,398	1,157
C23-N30	1,498	1,482	0,917	0,910	-1,833
N30-O31	1,220	1,229	1,507	1,506	0,4
N30-O32	1,229	1,226	1,498	1,521	1,4
C23-C18	1,450	1,407	1,313	1,360	-1,591

\*<sup>(a)</sup> Nitrobenzen referans molekül olarak seçilmiştir.

#### 4.3.5.1 HNS Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi

Geometri optimizasyonu sırasında hayali frekansı sıfır olan HNS molekülünün B3LYP/6-31G+ (d, p) seviyesinde elde edilen HOMO ile LUMO orbital değerleri, Gaussian09 ve Gauss View programları yardımıyla atomik birimde bulunmuştur. Atomik birimde elde edilen değerler, eV birimine dönüştürülmüştür. HNS molekülüne ait LUMO ve HOMO enerji değerleri sırasıyla, -4,18641 eV ile -8,45391 eV teorik olarak hesaplanmıştır. HNS molekülü için HOMO orbital haritasını incelediğimizde, HNS molekülünde bulunan iki aromatik halkanın köprü oluşturduğu bölgede orbitallerin daha yoğun olduğu tespit edilmiştir. LUMO orbital haritasına baktığımızda ise, daha simetrik bir şekilde molekülün tamamına yayıldığı gözlemlenmiştir. HOMO ve LUMO orbital haritaları ve enerji değerleri, Tablo 4.17’de detaylı olarak verilmiştir.

**Tablo 4.17:** HNS molekülü HOMO ve LUMO orbital haritaları.

LUMO	
Enerji (eV)	-4,18641
HOMO	
Enerji (eV)	-8,45391

#### 4.3.5.2 HNS İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri

HNS molekülüne ait sınır moleküler orbital enerji farkı değerleri, kimyasal sertlik, elektron ilgisi, Mulliken elektronegatiflik ve iyonizasyon potansiyeli gibi değerler, HOMO ve LUMO orbital değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler incelendiğinde HOMO ve LUMO sınır moleküler orbital enerji farkı ( $\Delta E$ ) değeri; 4,2675 eV olarak bulunmuştur. Hesaplanan sınır enerji farkının TO, Toluen DMNA, RDX, TNB, NB, TNT,

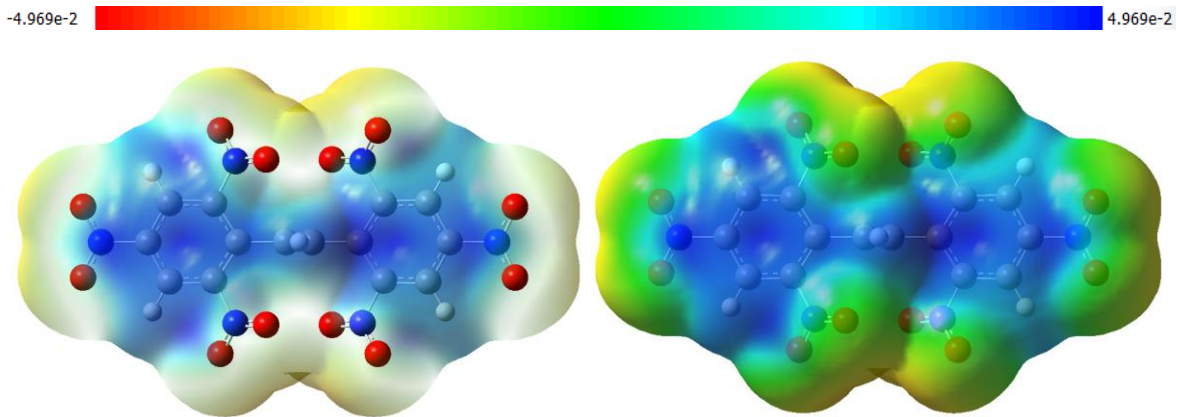
TNT-Dimer moleküllerine göre daha düşük bulunması ile HNS molekülünün bu moleküllere oranla daha reaktif olduğu tespit edilmiştir. İkinci kısımda verilen eşitlikler 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7 kullanılarak yapılan elde edilen hesaplama sonuçları, Tablo 4.18'e aktarılmıştır.

**Tablo 4.18:** HNS bileşiği için iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi,  $\Delta E$ , mulliken elektronegatiflik ve kimyasal sertlik değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	8,45391
Elektron İlgisi (A)	4,18641
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	4,2675
Mulliken Elektronegatiflik (X)	6,32016
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	2,13375

#### 4.3.5.3 HNS için Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

Geometri optimizasyonu esnasında hayali frekans sıfır olarak elde edilmiş HNS molekülü için moleküler elektrostatik potansiyel haritası incelendiğinde, pozitif yüklü bölgeler mavi veya yeşil gibi soğuk renklerle temsil edilirken, negatif yüklü bölgeler kırmızı veya sarı gibi sıcak renklerle temsil edildiği gözlemlenmektedir. Nötr bölgeler ise genellikle beyaz veya gri renklerle gösterilmektedir. Ayrıca HNS molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel haritalar incelendiğinde elektron yoğunluğunun fazla olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) nitro gruplarının bağlı olduğu kısımlarda olduğu ve dış kısımda bulunduğu belirlenmiştir. HNS molekülünün elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımlarının (mavi renk) ise aromatik halkaların etrafında toplandığı ve olası nükleofilik saldırılara karşı en uygun bölgenin aromatik halkaların bulunduğu bölge olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 4.21:** HNS molekülü MEP haritası.



#### 4.3.6 Pikrik Asit (PA)

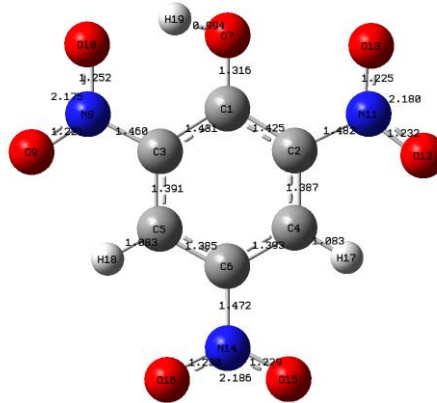
Pikrik asit, üç nitro grubu bulunduran, yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir molekül olarak tanımlanmaktadır. Pikrik asit içerisinde bulunan C-NO<sub>2</sub> bağları, aromatik halka içerisinde bulunan C-C bağlarına oranla daha güçlü oldukları bilinmektedir. Pikrik asidin C-NO<sub>2</sub> bağları üzerine yapılan analizler sonucu;

- $d_{DFT}[\text{Å}]$ : 1,478 ve  $d_{exp}[\text{Å}]$ : 1,482
- WBI: 0,899

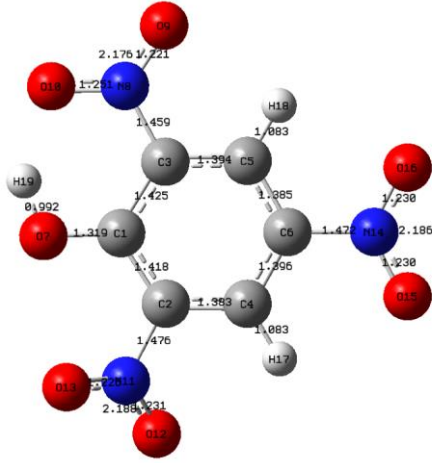
olarak rapor edilmiştir [Ashley, 2018]. Tez çalışması kapsamında, ilgili deneysel verinin değerlendirilmesi için Gaussian programı yardımıyla DFT, B3LYP/6-31G+(d,p) metodu kullanılarak geometri optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Teorik hesaplamalar Gaussian09 ve GaussView programlarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre C-NO<sub>2</sub> bağı üzerine;

- $d_{DFT}[\text{Å}]$ : 1,476
- WBI: 0,916

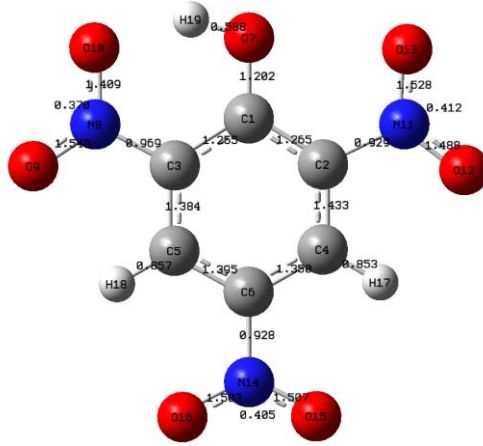
değerleri bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen verilere göre bağ uzunluğu değerleri kıyaslandığında, deneysel veriler ile hesapsal verilerin hemen hemen benzer oldukları sonucuna varılmıştır. Wiberg bağ indeksi değerleri karşılaştırıldığında ise, B3LYP/6-31G+(d,p) düzeyinde elde edilen hesapsal verilerin daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Pikrik asit molekülünün hesaplanan wiberg bağ indeksi değerleri incelendiğinde, NTO, RDX moleküllerine kıyasla daha düşük patlayıcı güce sahip olduğu belirlenmiştir. Pikrik asit için hesaplanan wiberg bağ indeksi ve bağ uzunluğu değerlerinin tümü Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Tablo 4.19'da detaylı olarak gösterilmiştir.



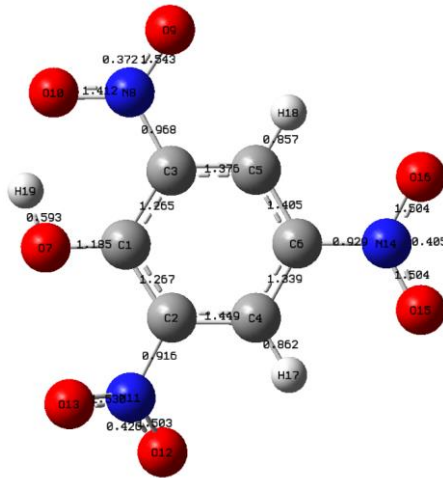
Şekil 4.22: Pikrik asit molekülü bağ uzunluğunun gösterimi (hayali frekans: 1).



Şekil 4.23: Pikrik asit molekülü bağ uzunluğunun gösterimi (hayali frekans: 0).



Şekil 4.24: Pikrik asit molekülü wiberg bağ indekslerinin gösterimi (hayali frekans: 1).



Şekil 4.25: Pikrik asit molekülü wiberg bağ indekslerinin gösterimi (hayali frekans: 0).

**Tablo 4.19:** Pikrik asit molekülüne ait B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri.

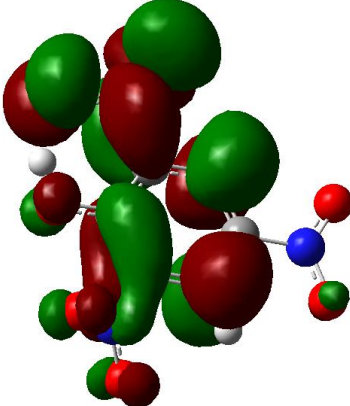
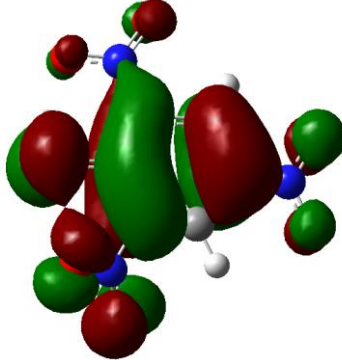
Bağlar	Bağ Uzunluğu (Hayali Frekans 0 olan)	Bağ Uzunluğu (Hayali Frekans 1 olan)	Wiberg Bağ İndeksi (Hayali Frekans 0 olan)	Wiberg Bağ İndeksi (Hayali Frekans 1 olan)	% $\Delta$ WBI <sup>a</sup> (Hayali Frekans 0 olan)	% $\Delta$ WBI <sup>a</sup> (Hayali Frekans 1 olan)
C1-O7	1,319	1,316	1,185	1,202	-	-
C1-C2	1,418	1,425	1,267	1,265	-8,321	-8,465
C1-C3	1,425	1,431	1,265	1,255	-8,465	-9,189
C2-N11	1,476	1,482	0,916	0,929	-1,186	0,215
C2-C4	1,383	1,387	1,449	1,433	0,485	3,690
C4-H17	1,083	1,083	0,862	0,853	-	-
C4-C6	1,396	1,393	1,339	1,350	-3,111	-2,315
C6-N14	1,472	1,472	0,929	0,928	0,215	0,107
C6-C5	1,385	1,385	1,405	1,395	-	-
C5-H18	1,083	1,083	0,857	0,857	-	-
C5-C3	1,394	1,391	1,376	1,384	-0,434	0,144
C3-N8	1,459	1,460	0,968	0,969	4,422	4,530
O7-H19	0,992	0,994	0,593	0,588	-	-
N11-O13	1,225	1,225	1,530	1,528	2	1,866
N11-O12	1,231	1,232	1,503	1,488	0,2	-0,8
N14-O15	1,230	1,229	1,504	1,507	0,266	0,466
O16-N14	1,230	1,230	1,504	1,503	0,266	0,2

\*<sup>(a)</sup> Nitrobenzen referans molekül olarak seçilmiştir.

#### 4.3.6.1 Pikrik Asit Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi

HOMO enerji değeri bir molekülün elektron verme kabiliyetini gösterirken, LUMO enerji değeri elektron alma kabiliyeti ile ilgilidir. Pikrik asit molekülünün B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde modellenen HOMO ile LUMO orbital değerleri, Gaussian programları yardımıyla atomik birimde hesaplanmıştır. Atomik birimde bulunan değerler, eV birimine dönüştürülmüştür. Pikrik asit molekülüne ait HOMO ve LUMO orbital haritalar incelendiğinde, HOMO orbitali değeri, -8,59432 eV ve LUMO orbitali değeri -4,33961 eV olarak saptanmıştır. Pikrik asit molekülünün elektron alma ve elektron verme kabiliyetine sahip konumları değerlendirdiğimizde hem HOMO hem de LUMO orbitallerinin molekül üzerinde dağınık olduğu gözlemlenmiştir. HOMO ve LUMO enerji değerleri ve görselleri Tablo 4.20’de detaylı olarak verilmiştir.

**Tablo 4.20:** Pikrik asit molekülü HOMO ve LUMO orbital haritaları.

LUMO	
Enerji (eV)	-4,33961
HOMO	
Enerji (eV)	-8,59432

#### 4.3.6.2 Pikrik Asit İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri

Pikrik asit molekülüne ait sınır moleküler orbital enerji farkı değerleri, kimyasal sertlik, elektron ilgisi, Mulliken elektronegatiflik ve iyonizasyon potansiyeli gibi değerlere, ilgili formüller (formül 2.3, 2.4, 2.5 ve 2.6, sayfa 27) kullanılarak ulaşılmıştır. Elde edilen teorik veriler, Tablo 4.21’de rapor edilmiştir. HOMO ve LUMO orbitalleri, kimyasal tepkimelerde önemli rol oynadıklarından dolayı öncü orbitaller olarak da isimlendirilebilir [Fleming, 2010]. Enerjik malzemelerin yük gelişimine duyarlılığı esas olarak öncü orbital enerjileri tarafından belirlenebilir. Bu bağlamda pikrik asit molekülüne ait HOMO, LUMO enerji değeri farkı ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) 4,25471 eV bulunmuştur. HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkının küçük bir değer alması, molekülün polarize olabilme yeteneğinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Enerji farkının yüksek olması, molekülün kimyasal kararlılık gösterdiğinin ve kimyasal reaktifliğinin düşük olduğunun göstergesidir. Sınır orbitallerinin enerji farkının düşük bulunması ise, molekülün daha reaktif olduğunu göstermektedir. Bu bilgilerden yola çıkılarak hesaplama

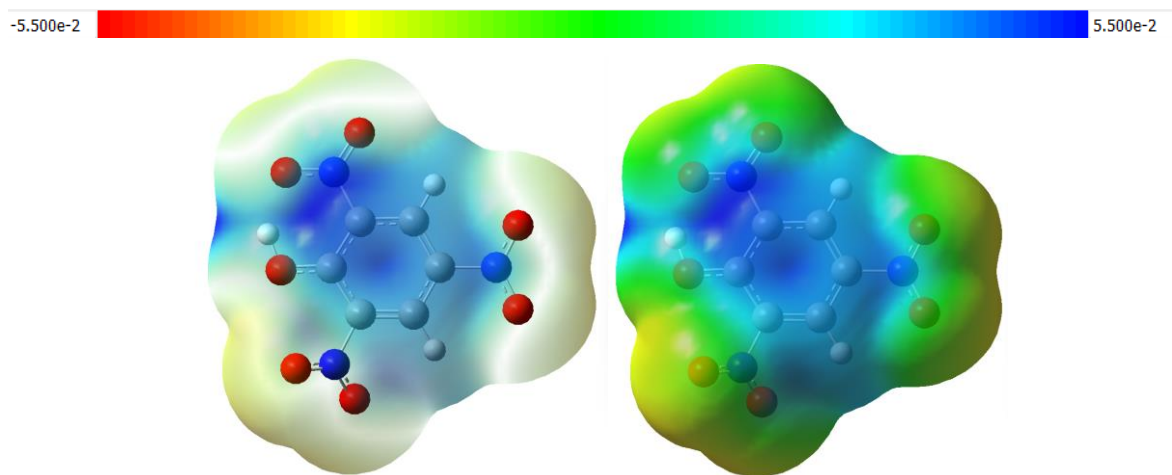
sonuçları incelendiğinde, pikrik asit molekülünün, TO, Toluen, DMNA, RDX, TNB, NB, TNT, TNT-Dimer, HNS moleküllerine göre daha reaktif olduğu gözlemlenmiştir. Pikrik asit molekülünün incelenen NTO izo1 ve NTO izo2 moleküllerine oranla daha fazla kimyasal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

**Tablo 4.21:** Pikrik asit için kimyasal sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	8,59432
Elektron İlgisi (A)	4,33961
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	4,25471
Mulliken Elektronegatiflik (X)	6,46696
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	2,12735

#### 4.3.6.3 Pikrik Asit İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

Pikrik asit bileşiğine ait moleküler elektrostatik potansiyel haritalar incelendiğinde, elektron yoğunluğunun fazla olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) aromatik halkanın dışında, nitro gruplarının bulunduğu alanlarda olduğu gözlemlenmiştir. Böylelikle elektrofilik saldırılara karşı en uygun kısımların nitro gruplarının bağlı olduğu bölgelerde yoğunlaştığı belirlenmiştir. Pikrik asit molekülünün elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımlarının (mavi renk) ise, aromatik halka üzerinde konumlandığı görülmektedir. Nükleofilik saldırılara karşı en uygun bölge olabileceği değerlendirilmiştir.

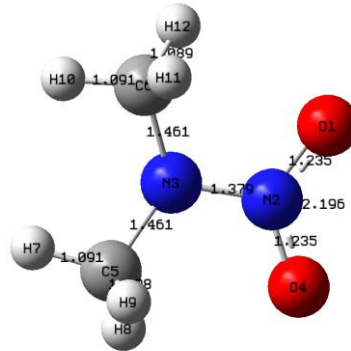


**Şekil 4.26:** Pikrik asit molekülünün MEP haritası.

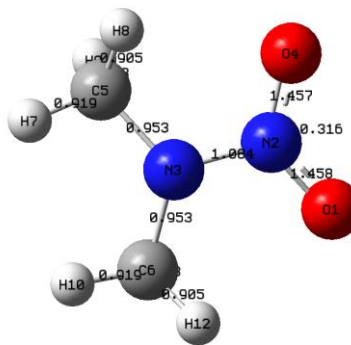
#### 4.3.7 Dimetilnitramin (DMNA)

Genel olarak patlayıcı özelliği gösteren nitroaminler, bu tez çalışması kapsamında incelenmiştir. Nitroaminlerin, patlayıcı özellik göstermelerinin temel sebebi yapılarında buldukları nitro gruplarının kimyasal reaksiyonlarda enerji açığa çıkarmaları olarak kabul edilmiştir. Nitroaminler, endüstride patlayıcı madde üretiminde, roket yakıtlarında ve bazı ilaçların sentezlerinde kullanılmaktadırlar.

Tez çalışmasında incelediğimiz RDX molekülü ile yapısal benzerliği göz önüne alındığında, ilk olarak dimetilnitramin üzerinde teorik hesaplar yapılmıştır. DMNA yapısı HyperChem programıyla modellenmiştir. Daha sonra DFT, B3LYP/6-31G+(d,p) metodu kullanılarak teorik hesaplamalar Gaussian09 programıyla gerçekleştirilmiştir. Tamamlanan hesaplamaların sonuçları Gauss View programı ile irdelenmiş ve Tablo 4.22'ye detaylı olarak aktarılmıştır. Bağ uzunluğu ve WBI verileri, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.27: DMNA molekülü bağ uzunluğunun gösterimi.



Şekil 4.28: DMNA molekülünün wiberg bağ indekslerinin gösterimi.

**Tablo 4.22:** DMNA molekülüne ait B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri.

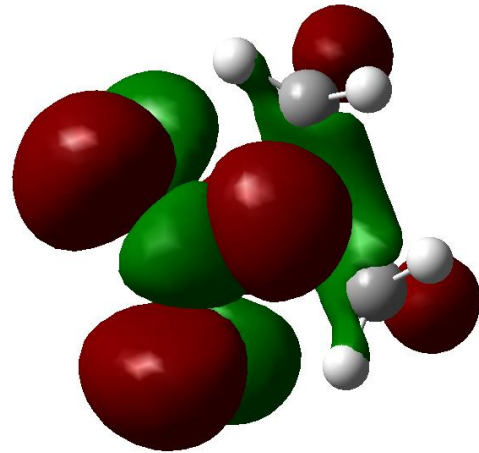
Bağlar	Bağ Uzunluğu	Wiberg Bağ İndeksi
N3-C5	1,461	0,953
N3-C6	1,461	0,953
C5-H7	1,091	0,919
C5-H8	1,098	0,905
C5-H9	1,089	0,913
C6-H10	1,091	0,919
C6-H11	1,098	0,913
C6-H12	1,089	0,905
N3-N2	1,379	1,084
N2-O1	1,235	1,458
N2-O4	1,235	1,457

#### 4.3.7.1 DMNA Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi

DMNA molekülünün elektron verme kabiliyetini gösteren HOMO ve elektron alma kabiliyetini gösteren LUMO orbital haritası incelenmiştir. İlk olarak B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde elde edilen HOMO ile LUMO orbital enerji değerleri, Gaussian09 ve Gauss View programları yardımıyla atomik birimde bulunmuştur. Atomik birimde bulunan değerler, eV birimine dönüştürülmüştür. LUMO ve HOMO enerji değerleri sırasıyla, -1,62857 eV ile -7,73744 eV olarak elde edilmiştir. DMNA molekülünün HOMO orbital dağılım haritasını incelediğimizde orbitallerin molekülün tamamı üzerinde yoğunlaştığını, LUMO orbital haritasına bakıldığında ise yine molekülün her tarafına orbitallerin yayıldığı gözlemlenmiştir. Modellenen HOMO ve LUMO orbital haritaları, Tablo 4.23 ve 4.24'te detaylı olarak sunulmuştur.

**Tablo 4.23:** DMNA molekülü HOMO ve LUMO orbital haritaları.

LUMO

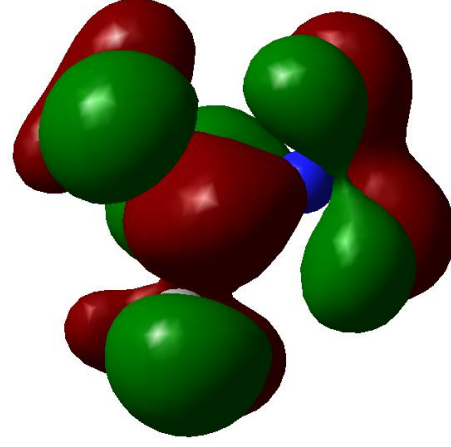


Enerji (eV)

-1,62857

**Tablo 4.24:** Tablo 4.23'ün devamı.

HOMO



Enerji (eV)

-7,73744

#### 4.3.7.2 DMNA İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri

DMNA molekülüne ait sınır moleküler orbital enerji farkı değerleri, kimyasal sertlik, elektron ilgisi, Mulliken elektronegatiflik ve iyonizasyon potansiyeli değerleri, HOMO ve LUMO orbital enerji değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Sınır orbitaller HOMO ve LUMO iyonizasyon işlemlerinde önemli rol oynamaktadır [Göcen, 2020]. Enerjik malzemelerin yük gelişimine duyarlılığı esas olarak sınır orbital enerjileri tarafından belirlenebilir. Bu bağlamda elde edilen veriler incelendiğinde DMNA molekülü için HOMO ve LUMO sınır moleküler orbital enerji farkı ( $\Delta E$ ) değeri; 6,10887 eV olarak elde edilmiştir. Eşitlikler 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, ve 2.7 kullanılarak elde edilen hesaplamalı veriler, Tablo 4.25'te detaylı olarak rapor edilmiştir. Tez çalışması kapsamında elde edilen sınır moleküler orbital enerji farkı ( $\Delta E$ ) değerleri kıyaslandığında, DMNA molekülünün TO ve Toluen moleküllerine kıyasla daha reaktif olduğu fakat incelenen diğer moleküllere kıyasla daha fazla kimyasal kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

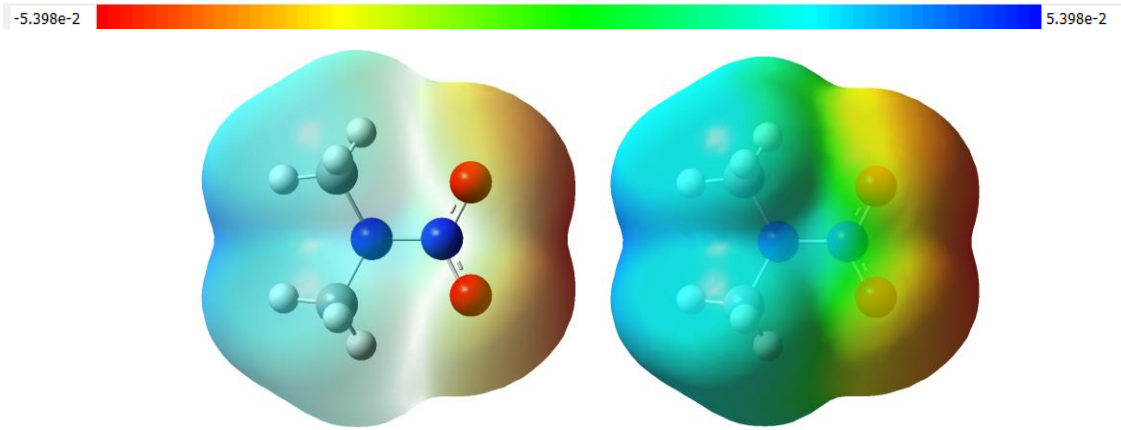


**Tablo 4.25:** DMNA için kimyasal sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	7,73744
Elektron İlgisi (A)	1,62857
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	6,10887
Mulliken Elektronegatiflik (X)	4,683005
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	3,054435

#### 4.3.7.3 DMNA İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

DMNA molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel haritalar incelendiğinde elektron yoğunluğunun en fazla olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) nitro grubunun bağlı olduğu kısımda olduğu ve görünüş olarak molekülün yarısında bulunduğu, bu sayede elektrofilik saldırılara karşı en uygun kısmın nitro grubunun olduğu bölüm olarak belirlenmiştir. DMNA molekülünün elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımlarının (mavi renk) ise metil gruplarının bağlı olduğu kısımda olduğu ve DMNA molekülünde olası nükleofilik saldırılara karşı en uygun bölgenin metil gruplarının bulunduğu bölge olduğu tespit edilmiştir. DMNA molekülüne ait MEP haritası Şekil 4.29'da görsel olarak sunulmuştur.



**Şekil 4.29:** DMNA molekülü MEP haritası.

#### 4.3.8 RDX (Royal Demolition eXplosive)

İlk olarak 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinan (diğer adları: 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazasikloheksan veya siklotrimetilen-trinitramin, RDX) bileşiğinin, bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerlerini belirlemek için teorik çalışmalar yürütülmüştür. Hesaplamalı kimya çalışmaları

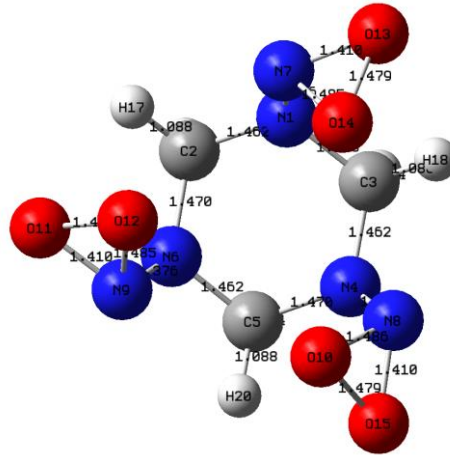
kapsamında, RDX molekülünün referans molekül olarak alınan DMNA molekülü ile kıyaslamaları yapılmıştır. Yapılan kıyaslama sonucu RDX molekülünde C-NO<sub>2</sub> bağ uzunluğunun daha kısa ve wiberg bağ indeksi değerlerine göre daha küçük değerler aldığı belirlenmiştir. C-NO<sub>2</sub> bağı üzerine deneysel ve teorik sonuçlar aşağıdaki gibi literatürde rapor edilmiştir [Ashley, 2018].

- $d_{DFT}[\text{Å}]$ : 1,444 ve  $d_{exp}[\text{Å}]$ : 1,443
- WBI: 0,983

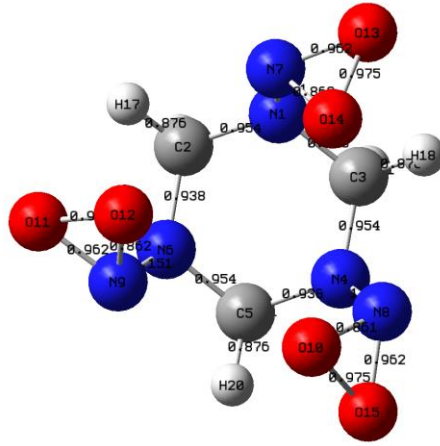
Gaussian09 programı yardımıyla DFT, B3LYP/6-31G+(d,p) metodu kullanılarak, RDX molekülünün geometri optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Gaussian09 ve Gauss View programları ile sonuçlar irdelenmiştir. C-NO<sub>2</sub> bağı üzerine hesaplama sonuçları,

- $d_{DFT}[\text{Å}]$ : 1,462
- WBI: 0,938

şeklinde elde edilmiştir. Teorik hesaplanan bağ uzunlukları ve wiberg bağ indeks değerleri ile deneysel verileri kıyasladığımızda bağ uzunluklarının hesapsal verilerde daha uzun olduğunu, wiberg bağ indeks değerlerinin ise B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. RDX molekülüne ait diğer bağ uzunlukları ve diğer wiberg bağ indeksi değerleri Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Tablo 4.26' da detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 4.30: RDX molekülü bağ uzunluğunun gösterimi.



Şekil 4.31: RDX molekülünün wiberg bağ indekslerinin gösterimi.

**Tablo 4.26:** RDX molekülüne ait B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri.

Bağlar	Bağ Uzunluğu	Wiberg Bağ İndeksi	% $\Delta$ WBI <sup>a</sup>
N1-C2	1,462	0,954	0,104
N1-C3	1,470	0,938	-1,573
N1-N7	1,376	1,151	6,180
C2-H16	1,094	-	-
C2-H17	1,088	-	-
C2-N6	1,470	0,938	-1,573
C3-H18	1,088	-	-
C3-N4	1,462	0,954	0,104
C3-H19	1,094	-	-
N4-C5	1,470	0,938	-1,573
N4-N8	1,376	1,151	6,180
C5-H21	1,094	-	-
C5-H20	1,088	-	-
C5-N6	1,462	0,954	0,104
N6-N9	1,376	1,151	6,180
N7-O13	1,410	0,962	-
N7-O14	1,485	0,862	-
N8-O10	1,486	0,861	-
N8-O15	1,410	0,962	-
N9-O12	1,485	0,862	-
N9-O11	1,410	0,962	-
O10-O15	1,479	0,975	-
O11-O12	1,479	0,975	-
O13-O14	1,479	0,975	-

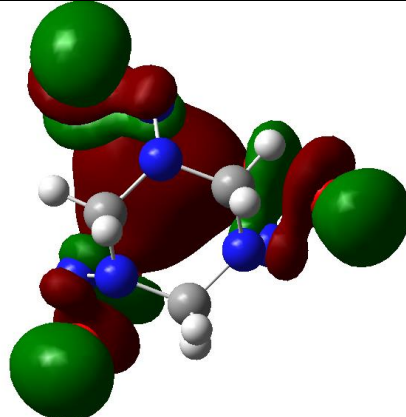
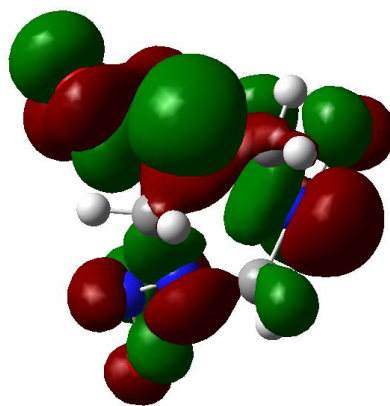
\*<sup>(a)</sup> DMNA referans molekül olarak seçilmiştir.

#### 4.3.8.1 RDX Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi

En yüksek dolu moleküler orbital, HOMO, bir elektron verme yeteneğini belirtirken en düşük boş moleküler orbital, LUMO, bir elektron alma yeteneğini ifade etmektedir.

B3LYP/6-31G+ (d, p) seviyesinde yapılan geometri optimizasyonu sonrasında elde edilen RDX molekülüne ait yapı LUMO ve HOMO hesaplamaları için kullanılmıştır. Orbitalerin enerjileri atomik birimde bulunmuştur. Atomik birimde bulunan değerler, eV birimine dönüştürülmüştür (1 a.u. = 27,2116 eV). Buradan LUMO ve HOMO enerji değerleri sırasıyla, -1,978511 eV ile -7,74914 eV olarak bulunmuştur. RDX bileşiğinin HOMO ve LUMO diyagramları, Tablo 4.27'de sunulmuştur. Buradaki şekillere göre, HOMO orbitallerinin elektron yoğunluğu molekülün tamamı üzerinde yoğunlaşırken, LUMO orbitalinde elektron yoğunluğu nitro grupları üzerindedir.

**Tablo 4.27:** RDX molekülü HOMO ve LUMO orbital haritaları.

LUMO	
Enerji (eV)	-1,978511
HOMO	
Enerji (eV)	-7,74914

#### 4.3.8.2 RDX İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri

RDX molekülü için sınır moleküler orbital enerji farkı değerleri, kimyasal sertlik, elektron ilgisi, Mulliken elektronegatiflik ve iyonizasyon potansiyeli değerleri hesaplanmıştır. Bu amaçla HOMO ve LUMO orbital enerji değerleri kullanılmıştır. Enerjik malzemelerin yük gelişimine duyarlılığı esas olarak sınır orbital enerjileri tarafından belirlenebilir. RDX

molekülü için HOMO ve LUMO sınır moleküler orbital enerji farkı ( $\Delta E$ ) değeri; 5,77062 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO-LUMO sınır orbitalleri arasındaki enerji farkının küçük olması molekülün yumuşak olduğunu, aksine büyük olduğunda sert olduğunu ifade etmektedir. Bir başka deyişle, HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkının küçük bir değer alması, molekülün polarize olabilme yeteneğinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Enerji farkının yüksek olması, molekülün kimyasal kararlılık gösterdiğinin ve kimyasal reaktifliğinin düşük olduğunun göstergesidir. Sınır orbitallerinin enerji farkının düşük bulunması ise molekülün daha reaktif olduğunu göstermektedir. Edinilen bu bilgiler ışığında hesaplama sonuçları incelendiğinde, RDX molekülüne ait sınır moleküler orbital enerji farkı ( $\Delta E$ ) değerinin TO, Toluen, DMNA moleküllerinin  $\Delta E$  değerlerine oranla daha düşük olduğu, yani bu moleküllere göre daha reaktif olduğu gözlemlenmektedir. Eşitlikler 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, ve 2.7 kullanılarak hesaplanan veriler, Tablo 4.28’de detaylı olarak rapor edilmiştir.

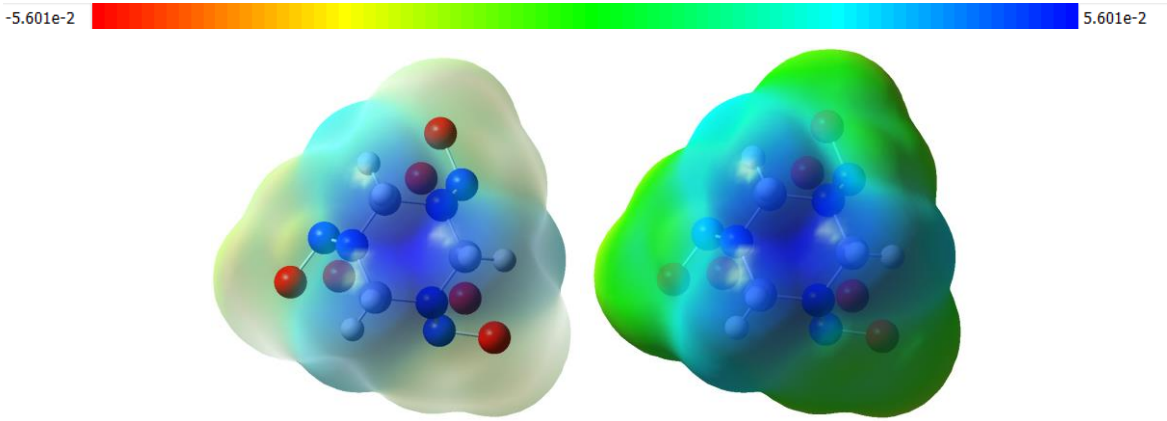
**Tablo 4.28:** RDX için kimyasal sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	7,74914
Elektron İlgisi (A)	1,978511
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	5,77062
Mulliken Elektronegatiflik (X)	4,863825
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	2,885314

#### 4.3.8.3 RDX İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, moleküler sistemlerin yük dağılımlarını üç boyutlu olarak gösteren ve kimyasal reaktiviteleri, hidrojen bağı etkileşimleri, elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri tayin etmek için sıklıkla kullanılan yararlı bir yöntem olarak bilinmektedir. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, bir molekülün elektriksel yük dağılımını belirlemek için genellikle kuantum mekanik hesaplamalardan elde edilen elektron yoğunluğu verilerine dayanmaktadır. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, molekülün belirli bölgelerindeki elektrik yüklerinin (pozitif, negatif veya nötr) dağılımını göstermektedir. Bu haritalar genellikle renk skalaları veya kontur haritalar kullanılarak görselleştirilir. Pozitif yüklü bölgeler mavi veya yeşil gibi soğuk renklerle temsil edilirken, negatif yüklü bölgeler kırmızı veya sarı gibi sıcak renklerle temsil edilmektedir. Nötr bölgeler ise genellikle beyaz veya gri renklerle gösterilmektedir. RDX molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel haritalar incelendiğinde elektron yoğunluğunun en fazla

olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) nitro grubunun bağlı olduğu kısımda olduğu, bu sayede elektrofilik saldırılara karşı en uygun kısmın nitro grubunun olduğu bölüm olarak belirlenmiştir. RDX molekülünün elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımlarının (mavi renk) ise aromatik bölge üzerinde olduğu ve molekülde büyük bir alan kapladığı görülmektedir. RDX molekülünde olası nükleofilik saldırılara karşı en uygun bölgeler olduğu tespit edilmiştir. RDX molekülüne ait MEP haritası Şekil 4.32’de detaylı olarak sunulmuştur.



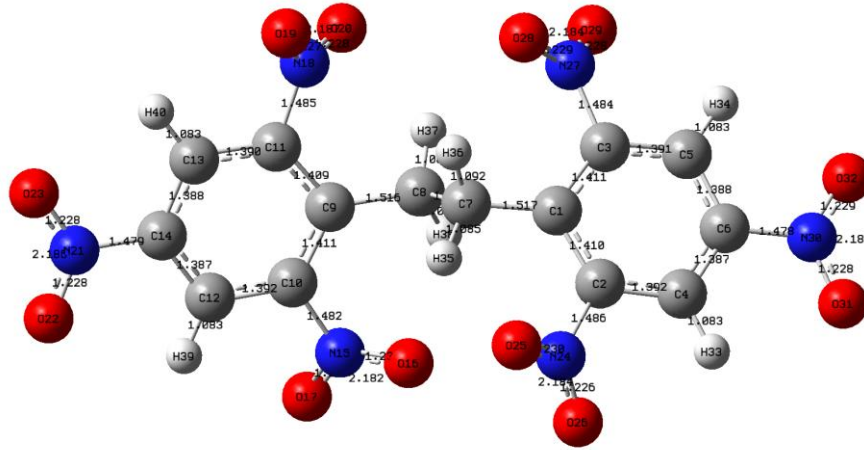
Şekil 4.32: RDX molekülü MEP haritası.

#### 4.3.9 TNT-Dimer

TNT dimeri, TNT bileşiğinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini taşıyan ve bu bileşiğin patlayıcı özelliklerini koruyan bir kristal yapıdır. Bu nedenle, patlayıcı endüstrisi ve savunma amaçlı uygulamalarda önemli bir rol oynar. TNT (trinitrotoluen) dimerinin patlayıcı gücü, TNT'nin patlayıcı gücünün iki katı değildir. Dimerizasyon, iki TNT molekülünün bir araya gelmesiyle oluştuğunda, patlayıcı güç doğrudan iki kat artmaz. Bunun nedeni, TNT dimerinin oluşumu sırasında enerji salınımının ve patlama potansiyelinin birleşen moleküllerin toplamından daha fazla olmamasıdır. TNT'nin patlayıcı gücü, birçok faktörden etkilenir, bunlar arasında kimyasal yapısı, kristal yapı, yoğunluk, çevresel koşullar ve patlayıcı maddenin nasıl kullanıldığı gibi faktörler bulunur. Dimerizasyon sırasında, TNT moleküllerinin birleşerek daha büyük bir yapı oluşturması, patlayıcı özelliklerinde belirgin bir artışa neden olmayabilir. Bunun yerine, TNT dimeri, TNT'nin patlayıcı özelliklerini korur veya hafif değişikliklere uğrayabilir. Patlayıcı gücün değerlendirilmesi, genellikle patlayıcıların enerji içeriği, patlama hızı, basınç dalgası etkisi ve diğer faktörlerin ölçümüne dayanır. Ancak, genel olarak, patlayıcı maddelerin dimerizasyonu, patlayıcı gücünü doğrudan iki kat artırmaz. Bununla birlikte, patlayıcıların

dimerizasyonu, moleküler yapıda değişikliklere neden olarak patlama özelliklerini etkileyebilir veya patlayıcı maddenin stabilitesini değiştirebilir.

Tez çalışması kapsamında TNT-Dimer molekülü HyperChem programı ile modellenmiş ve ardından Gaussian09 programları yardımı ile B3LYP/6-31G+(d,p) teori düzeyinde optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Gauss View programı ile optimizasyon sonuçlar frekans analizi yapılarak irdelenmiştir. Hayali frekansın sıfır olmasında dikkat edilmiştir. Teorik hesaplamalı çalışmaların ardından elde edilen bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri hem görsel olarak hem de sayısal veri olarak, Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Tablo 4.29’da detaylı olarak sunulmuştur.



**Tablo 4.29:** TNT-Dimer molekülüne ait B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri.

Bağlar	Bağ Uzunluğu	Wiberg Bağ İndeksi	% $\Delta$ WBI <sup>a</sup>
C1-C7	1,517	1,014	-
C1-C3	1,411	1,357	-1,808
C3-N27	1,484	0,904	-2,481
N27-O28	1,229	1,511	0,733
N27-O29	1,228	1,518	1,20
C3-C5	1,391	1,407	-1,539
C5-H34	1,083	-	-
C5-C6	1,388	1,382	-4,160
C6-N30	1,478	0,918	-0,970
N30-O32	1,229	1,510	0,666
N30-O31	1,228	1,511	0,733
C6-C4	1,387	1,387	-3,814
C4-H33	1,083	-	-
C4-C2	1,392	1,401	-2,843
C2-N24	1,486	0,902	-2,696
N24-O26	1,226	1,530	2,00
N24-O25	1,230	1,504	0,266
C2-C1	1,410	1,367	-1,085
C7-H36	1,092	-	-
C7-H35	1,085	-	-
C7-C8	1,561	0,971	-
C8-H37	1,089	-	-
C8-H38	1,090	-	-
C8-C9	1,516	1,014	-
C9-C10	1,411	1,361	-1,519
C10-N15	1,482	0,909	-1,941
N15-O16	1,231	1,498	-0,133
N15-O17	1,227	1,525	1,666
C10-C12	1,392	1,397	-3,120
C12-H39	1,083	-	-
C12-C14	1,387	1,390	0,578
C14-N21	1,479	0,917	-1,078
N21-O22	1,228	1,512	0,8
N21-O23	1,228	1,511	0,733
C14-C13	1,388	1,380	-0,144
C13-H40	1,083	-	-
C13-C11	1,390	1,408	-2,357
C11-N18	1,485	0,896	-3,344
N18-O19	1,227	1,522	1,466
N18-O22	1,228	1,518	1,2
C11-C9	1,409	1,362	-1,447

\*<sup>(a)</sup> Nitrobenzen referans molekül olarak seçilmiştir.

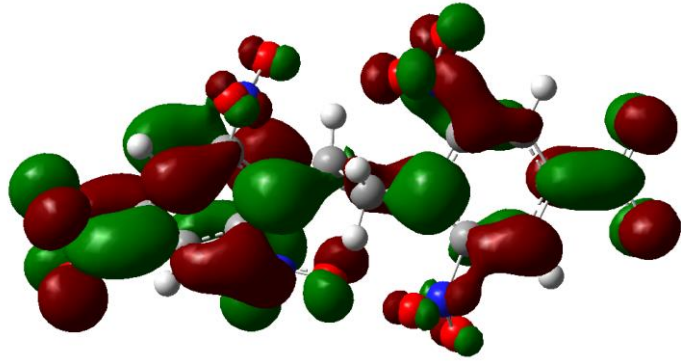


#### 4.3.9.1 TNT-Dimer Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi

TNT-Dimer molekülünün HOMO ve LUMO orbital haritaları da, Gaussian09 ve Gauss View programları yardımıyla modellenmiştir. B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde elde edilen HOMO ile LUMO orbital değerleri atomik birimde bulunmuştur. Atomik birimde bulunan değerler, eV birimine dönüştürülmüştür (1 a.u. = 27,2116 eV). HOMO orbitali değeri, -8,89908 eV ve LUMO orbitali değeri -4,22341 eV olarak saptanmıştır. TNT-dimer molekülünün elektron alma ve elektron verme kabiliyeti değerlendirildiğinde HOMO enerji değerinin molekülün yarısında toplandığı, LUMO enerji değerlerinin ise daha dağınık olduğu gözlemlenmiştir. HOMO ve LUMO enerji değerleri ve görselleri Tablo 4.30'da detaylı olarak gösterilmiştir.

**Tablo 4.30:** TNT-Dimer molekülü HOMO ve LUMO orbital haritaları.

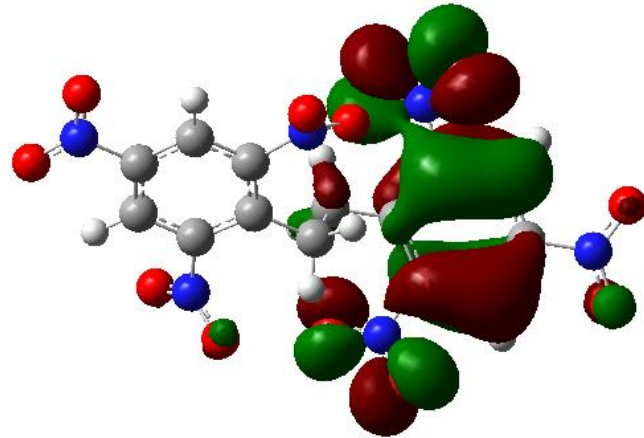
LUMO



Enerji (eV)

-4,22341

HOMO



Enerji (eV)

-8,89908

#### 4.3.9.2 TNT-Dimer İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri

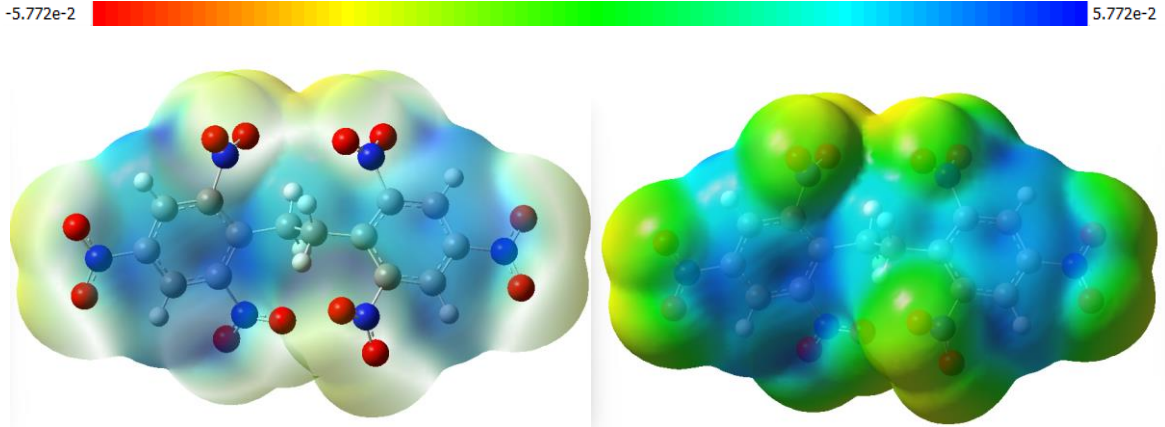
TNT-dimer molekülü için sınır moleküler orbital enerji farkı değerleri, kimyasal sertlik, elektron ilgisi, Mulliken elektronegatiflik ve iyonizasyon potansiyeli gibi değerlere HOMO ve LUMO orbital değerleri üzerinden formüllere entegre ederek hesaplaması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Tablo 4.31'e aktarılmıştır. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki enerji farkına ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) enerji aralığı denir ve ilgili molekülün kimyasal tepkimelere karşı kararlılığının belirlenmesinde önemli bir etkidir. Kısaca, en küçük enerji farkına ( $\Delta E$ ) sahip molekül daha reaktif olarak nitelendirilebilir.  $\Delta E$  değerinin daha büyük olması ise, molekülün kimyasal olarak daha kararlı olduğu anlamına geldiği vurgulanmaktadır [Azizoğlu, 2003]. Tez çalışması kapsamında çalışılan diğer patlayıcıların  $\Delta E$  değeri kıyaslandığında, TNT-Dimer bileşiğinin, TO, Toluen, DMNA, RDX, TNB, NB, TNT moleküllerine göre daha düşük  $\Delta E$  değerine sahip olduğu ve daha reaktif olduğu tespit edilmiştir. Bu yaklaşıma göre, TNT-Dimer molekülü, HNS, PA, NTO izo1 ve NTO izo2 moleküllerine göre daha kararlıdır.

**Tablo 4.31:** TNT-Dimer için kimyasal sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	8,89908
Elektron İlgisi (A)	4,22341
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	4,67567
Mulliken Elektronegatiflik (X)	6,56124
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	2,33783

#### 4.3.9.3 TNT-Dimer İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

TNT-dimer molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel haritaları da modellenmiştir. Elektron yoğunluğunun fazla olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) aromatik halkanın dışında, nitro gruplarının bulunduğu alanlarda olduğu gözlemlenmiştir. Bu sayede elektrofilik saldırılara karşı en uygun kısımların nitro gruplarının bağlı olduğu bölgelerde yoğunlaştığı belirlenmiştir. TNT-dimer molekülünün elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımların (mavi renk) ise, aromatik halka üzerinde konumlandığı açık bir şekilde görülmektedir. TNT-dimer molekülüne ait modellenen MEP haritası, Şekil 4.35'te görsel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.35: TNT-Dimer molekülü MEP haritası.

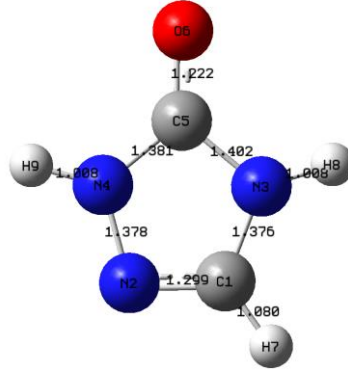
#### 4.3.10 Triazol-3-one (TO)

Triazol-3-on, kimyasal olarak 1,2,3-triazol yapısına sahip bir bileşiktir. Triazol halkası, bir azot atomundan ve iki karbon atomundan oluşur. Bu yapı, bir karbonil grubu ile bağlanmış olan 3. konumda bir oksijen atomu içerir, bu nedenle "3-on" ismi verilir.

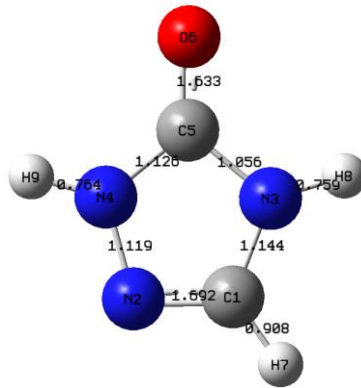
Triazol-3-on, birçok sentetik uygulamada kullanılan önemli bir ara bileşiktir. Triazol halkası, ilaç endüstrisinde, tarım kimyasallarında, boya ve pigment üretiminde ve diğer organik sentezlerde kullanılan bir yapıdır. Bu bileşik sıklıkla farmasötik alanında, özellikle de triazol bazlı ilaçların geliştirilmesinde önemli bir yapı taşına dönüşür. Ayrıca, triazol-3-on, metal komplekslerinin sentezinde ve katalitik reaksiyonlarda ligand olarak da kullanılabilir. Triazol-3-on doğası gereği patlayıcı bir madde değildir ancak, triazol-3-on'un belirli kimyasal türevleri, patlayıcı özelliklere sahip olabilir. Örneğin, triazol halkasını içeren bazı nitro ve azido türevleri patlayıcı bileşikler olabilir. Ancak, bu tür türevler, triazol-3-onun kendisi değildir ve spesifik olarak tasarlanmış ve üretilmiş patlayıcı bileşiklerdir.

Böylece tez kapsamında nitrotriazolon enerjik molekülünün  $\Delta WBI$  değerlerini hesaplayabilmek için, triazol-3-on molekülü referans molekül olarak seçilmiştir. Diğer çalışılan patlayıcı moleküllerde olduğu gibi triazol-3-on molekülü de, HyperChem uygulaması ile modellenmiştir. Gauss View ve Gaussian09 programları ile B3LYP/6-

31G+(d,p) metodu kullanılarak teorik hesaba tabi tutulmuştur. Yapılan hesaplamalar doğrultusunda triazol-3-on molekülüne ait bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri elde edilmiştir. İlgili teorik veriler Şekil 4.36, Şekil 4.37 ve Tablo 4.32’de detaylı olarak sunulmuştur.



Şekil 4.36: Triazol-3on molekülü bağ uzunluğunun gösterimi.



Şekil 4.37: Triazol-3-on molekülü wiberg bağ indekslerinin gösterimi.

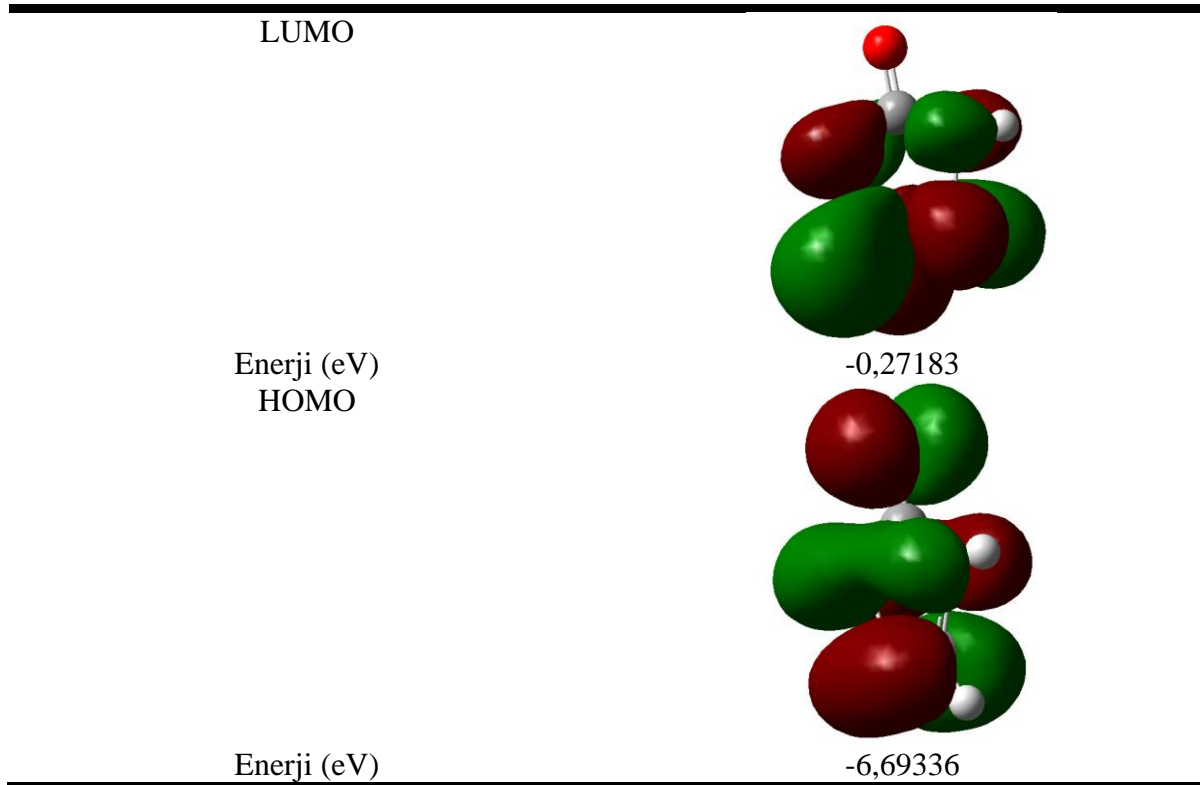
**Tablo 4.32:** Triazol-3-on molekülüne ait B3LYP/6-31G(d,p) teori seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri.

Bağlar	Bağ Uzunluğu	WBI
C1-H7	1,080	0,908
C1-N3	1,376	1,144
N3-H8	1,008	0,759
N3-C5	1,402	1,056
C5-O6	1,222	1,633
C5-N4	1,381	1,126
N4-H9	1,008	0,764
N4-N2	1,378	1,119
N2-C1	1,299	1,692

#### 4.3.10.1 Triazol-3-on (TO) Molekülü Sınır Moleküler Orbital Analizi

Triazol-3-on molekülüne ait HOMO ve LUMO orbital haritalarını incelemek üzere, optimizasyon işlemlerinde hayali frekansı sıfır olarak elde edilen geometri kullanılmıştır. B3LYP/6-31G+(d,p) teori seviyesinde elde edilen HOMO ile LUMO orbital değerleri Gaussian09 ve Gauss View programları yardımıyla atomik birimde bulunmuştur. Atomik birimde bulunan değerler, eV birimine dönüştürülmüştür (1 a.u. = 27,2116 eV). HOMO enerji değeri, -6,69336 eV ve LUMO enerji değeri -0,27183 eV olarak saptanmıştır. NTO molekülü için referans molekül olarak kullandığımız triazol-3-on molekülünün enerji alma kabiliyetini değerlendirmek için LUMO orbital dizilimine incelediğimizde, yoğunluğun halka kısmında toplandığı gözlemlenmiştir. HOMO orbital diziliminde ise, elektron yoğunluğunun molekülün her kısmına dağılmış olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 4.33:** Triazol-3-on molekülü HOMO ve LUMO orbital haritaları.



#### 4.3.10.2 Triazol-3-on (TO) İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri

TO molekülüne ait sınır moleküler orbital enerji farkı değerleri, kimyasal sertlik, elektron ilgisi, Mulliken elektronegatiflik ve iyonizasyon potansiyeli değerler, HOMO ve LUMO

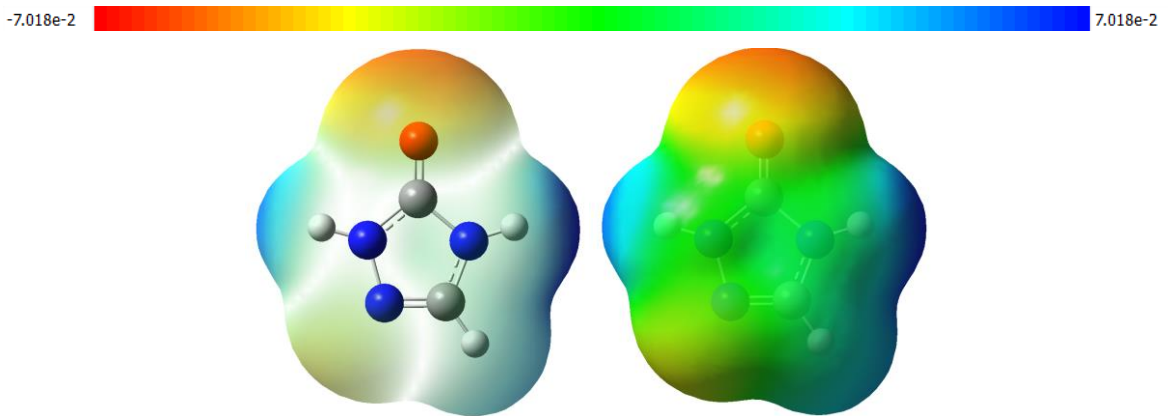
orbital enerji değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlikler 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, ve 2.7 kullanılarak elde edilen teorik veriler, Tablo 4.34'te gösterilmiştir. Bilindiği üzere, büyük HOMO-LUMO enerji farkı molekülün tepkimelere karşı daha az reaktif olduğunu açıklamaktadır [Kolancılar, 2019]. Tez alışması kapsamında triazol-3-on molekülünün, çalışılan tüm patlayıcı maddeleri içerisinde en kararlı olduğu ve en yüksek  $\Delta E$  değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

**Tablo 4.34:** Triazol-3-one için kimyasal sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	6,69336
Elektron İlgisi (A)	0,27183
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	6,42152
Mulliken Elektronegatiflik (X)	3,482595
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	3,210765

#### 4.3.10.3 Triazol-3-on İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

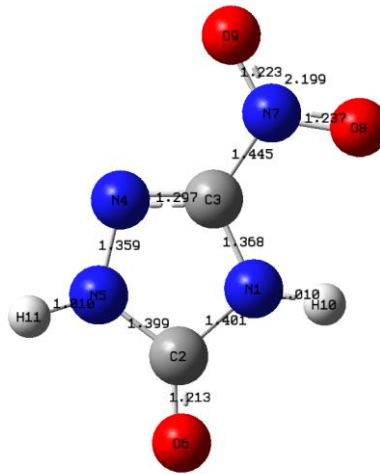
Triazol-3-on molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel haritaları incelendiğinde elektron yoğunluğunun en fazla olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) nitro gruplarının olduğu bölgelerde olduğu gözlemlenmiştir. Bu sayede elektrofilik saldırılara karşı en uygun kısımların bu bölgeler olduğu belirlenmiştir. TO molekülünün elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımlarının (mavi renk) ise hidrojenlerin bulunduğu bölgede olduğu ve olası nükleofilik saldırılara karşı en uygun bölgenin hidrojenlerin bulunduğu bölge olduğu tespit edilmiştir.



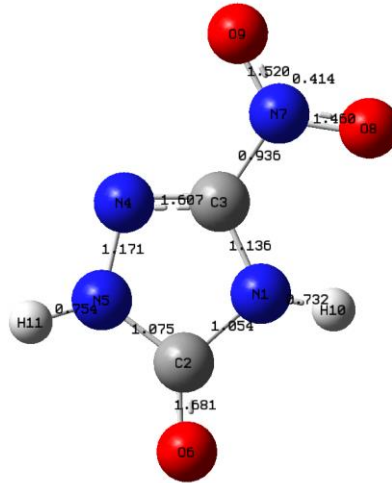
**şekil 4.38:** Triazol-3-on molekülü için MEP haritası.

#### 4.3.11 Nitrotriazolon-İzo1 (NTO-izo1)

Literatür araştırmaları neticesinde elde edilen nitrotriazolon molekülüne ait deneysel bağ uzunluğu değerleri, Tablo 4.35'te verilmiştir [Ciezek, 2005]. Nitrotriazolon molekülü yüksek verimle sentezlenebilmesi, hammadde bulunabilirliği ve özellikle patlayıcı madde sentezinde önemli bir ara ürün olması sebebiyle tez kapsamında teorik hesaplamalarla incelenmiştir. Nitrotriazolon ile çalışılırken iki farklı izomer yapısı incelenmiştir. Bu iki izomer yapı NTO-izo1 ve NTO-izo2 şeklinde kodlandırılmıştır. Diğer çalışılan yüksek enerjili moleküllerde olduğu gibi Gaussian programı üzerinden, DFT, B3LYP/6-31G+ (d, p) metodu kullanılarak geometri optimizasyonları gerçekteşirilmifitir. Optimizasyon sonuçları Gaussian09 ve Gauss View programları ile değerlendirilmiştir. Elde edilen hesaplama sonuçları, Tablo 4.35'te detaylı olarak sunulmuştur. B3LYP/6-31G+(d,p) düzeyinde elde edilen teorik veriler göz önüne alındığında, nitrotriazolon molekülünün, çalışılan RDX, PA, NB, TNT, TNB ve HNS moleküllerine göre çok daha güçlü patlayıcı olabileceği değerlendirilmiştir. Bağ uzunlukları üzerine literatürden toplanan deneysel veriler ile teorik hesaplama sonuçları karşılaştırıldığında, değerlerin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel ve hesapsal yöntemlerden elde edilen sonuçlar arasındaki fark, deneysel verilerin katı fazda toplanması, hesapsal verilerin ise gaz fazı ortamında gerçekteştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Deneysel ve hesapsal veriler arasındaki ufak sapmalar, bu temel sebepten dolayı meydana gelmektedir. NTO molekülü ile ilgili tüm bağ uzunlukları ve wiberg bağ indeks değerleri, şekil 4.39, şekil 4.40 ve Tablo 4.35'te detaylı olarak sunulmuştur.



şekil 4.39: NTO-izo1 molekülü bağ uzunluğunun gösterimi.



**Şekil 4.40:** NTO-izo1 molekülünün wiberg bağ indekslerinin gösterimi.

**Tablo 4.35:** NTO-izo1 molekülüne ait B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri (deneysel değerler parantez içinde verilmiştir, Cizek, 2005).

Bağlar	Bağ Uzunluğu	Wiberg Bağ İndeksi	% $\Delta$ WBI <sup>a</sup>
N1-C2	1,401 (1,403)	1,054	-0,189
N1-C3	1,368 (1,366)	1,136	0,888
N1-H10	1,010 (1,009)	0,732	-4,188
C2-O6	1,213 (1,210)	1,681	2,939
C2-N5	1,399 (1,399)	1,075	-4,529
N5-H11	1,010 (1,009)	0,754	-0,658
N5-N4	1,359 (1,360)	1,171	4,647
N4-C3	1,297 (1,297)	1,607	-5,024
C3-N7	1,445 (1,445)	0,936	-
N7-O9	1,223 (1,222)	1,520	-
N7-O8	1,237 (1,236)	1,450	-

\*<sup>(a)</sup> Triazol-3-on molekülü referans molekül olarak seçilmiştir.

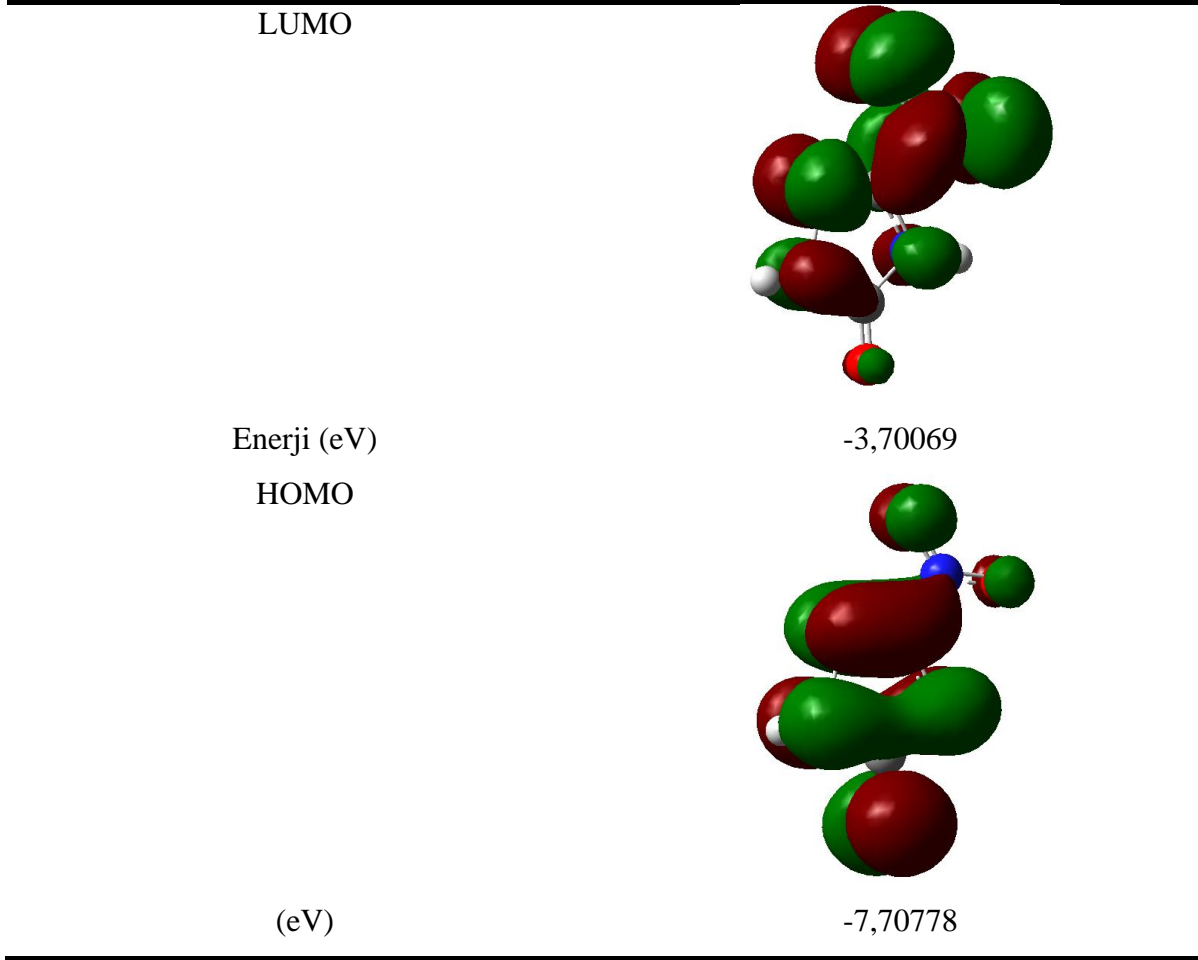
#### 4.3.11.1 NTO-izo1 Sınır Moleküler Orbital Analizi

HOMO enerji değeri bir molekülün elektron verme kabiliyetini gösterirken, LUMO enerji değeri elektron alma kabiliyeti ile ilgilidir [Fleming, 2010]. NTO izomeri1 molekülünün B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde elde edilen HOMO ile LUMO orbital değerleri Gaussian09 ve Gauss View programları yardımıyla atomik birimde hesaplanmıştır. Atomik



birimde bulunan değerler, eV birimine dntrlmtr. NTO-izo1 yapısına ait HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -7,70778 ve -3,70069 eV olarak bulunmuştur. NTO-izo1 molekülüne ait HOMO ve LUMO orbitallerinin elektron yoğunluğu tamamıyla molekül üzerine dağılmış olarak gözlemlenmiştir. İncelenen sınır orbitallerinin enerjileri ve yapıları, Tablo 4.36'da detaylı olarak aktarılmıştır.

**Tablo 4.36:** NTO izomeri1 molekülü HOMO ve LUMO orbital haritaları.



#### 4.3.11.2 NTO-izo1 İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri

NTO-izo1 için sınır orbital enerji farkı değerleri, sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi ve Mulliken elektronegatifliği değerleri Tablo 4.36'da verilmiştir. nc orbitaller HOMO ve LUMO iyonizasyon işlemlerinde önemli rol oynamaktadır [Azizoğlu, 2003]. Enerjik malzemelerin yk gelişimine duyarlılığı esas olarak sınır orbital enerjileri tarafından belirlenebilir. NTO-izo1 molekülüne ait hesaplama sonuçları, Tablo 4.37'de detaylı olarak sunulmuştur. HOMO-LUMO enerji farkı ne kadar küçük ise, bileşik

içerisinde elektronik transferler ve molekülün tepkimeye girmesi de o kadar rahat gerçekleşecektir. En az HOMO-LUMO ( $\Delta E$ ) aralığına sahip bileşik daha tepkimeye yatkın olacaktır.  $\Delta E$  değerinin daha büyük olması ise, molekülün kimyasal olarak daha kararlı olacağını ifade etmektedir. Buna göre, NTO-izomer1 molekülü, TO, Toluen, DMNA, RDX, TNB, NB, TNT, TNT-Dimer, HNS ve PA moleküllerine göre daha reaktif olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, NTO-izo2 molekülüne oranla ise, daha fazla kimyasal kararlılık gösterebileceği incelenmiştir.

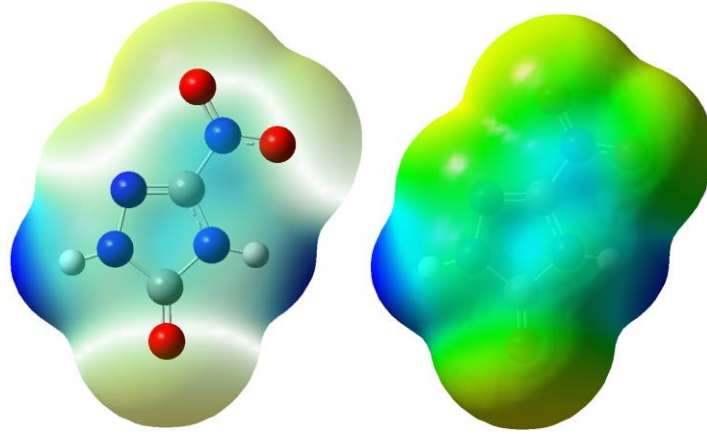
**Tablo 4.37:** NTO izo1 için kimyasal sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	7,70778
Elektron İlgisi (A)	3,70069
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	4,00709
Mulliken Elektronegatiflik (X)	5,704235
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	2,003545

#### 4.3.11.3 NTO-izo1 İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, bir molekülün elektriksel yük dağılımını belirlemek için genellikle kuantum mekanik hesaplamalardan elde edilen elektron yoğunluğu verilerine dayanmaktadır [Kaya, 2022]. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, molekülün belirli bölgelerindeki elektrik yüklerinin (pozitif, negatif veya nötr) dağılımını göstermektedir. Bu haritalar genellikle renk skalaları veya kontur haritalar kullanılarak görselleştirilir. Pozitif yüklü bölgeler mavi veya yeşil gibi soğuk renklerle temsil edilirken, negatif yüklü bölgeler kırmızı veya sarı gibi sıcak renklerle temsil edilmektedir. Nötr bölgeler ise genellikle beyaz veya gri renklerle gösterilmektedir. NTO-izo1 bileşiğine ait moleküler elektrostatik potansiyel haritası incelendiğinde elektron yoğunluğunun en fazla olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) nitro grubunun bulunduğu bölgelerde lokalize olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen MEP verilerine göre bu bölgelerin nükleofilik karakterde olduğu görülmekte ve elektrofilik saldırılara karşı en uygun kısımlar olduğu tespit edilmiştir. Elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımlar (mavi renk) ise hidrojenlerin bulunduğu bölgede olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu atomların bulunduğu kısımlar elektrofilik özelliğe sahip olup nükleofilik saldırılara karşı en uygun bölgeler olduğu sonucuna varılmıştır.

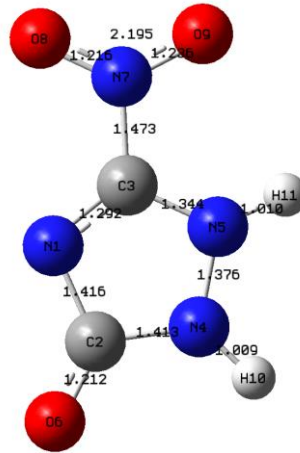
-7.624e-2  7.624e-2



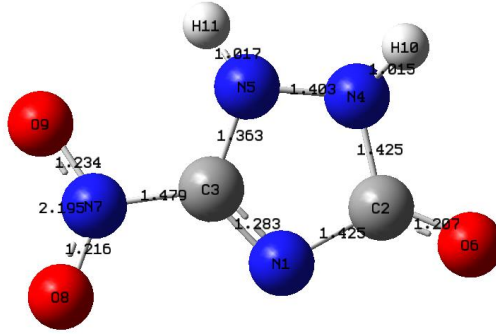
Şekil 4.41: NTO-izo1 molekülüne ait MEP haritası.

#### 4.3.12 Nitrotriazolone-İzo2 (NTO)

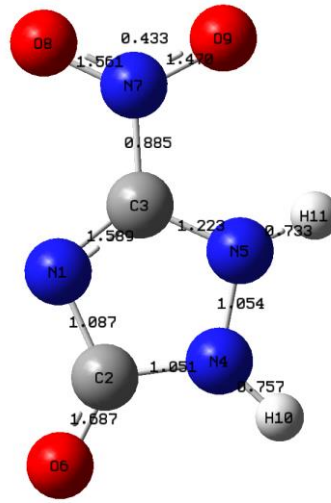
NTO molekülü ile yapılan çalışmalarda, yapının izomeri HyperChem programı ile çizilmiş ve modelleme çalışmaları yapılmıştır. Diğer moleküllerde olduğu gibi, Gaussian09 ve Gauss View programları ile DFT, B3LYP/6-31G+ (d,p) metodu kullanılarak teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bağ uzunluğu ile wiberg bağ indeksi değerleri elde edilmiştir. Yapılan teorik hesaplamalar doğrultusunda, ilk olarak hayali frekans 2 olarak bulunmuştur. Daha sonra hesaplamalar üzerine gidilerek tekrar çalışmalar yürütülmüş ve sonucunda hayali frekans değeri 0 elde edilmiştir. Teorik tüm hesaplama verileri, Şekil 4.42, Şekil 4.43, Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Tablo 4.38'e aktarılmıştır.



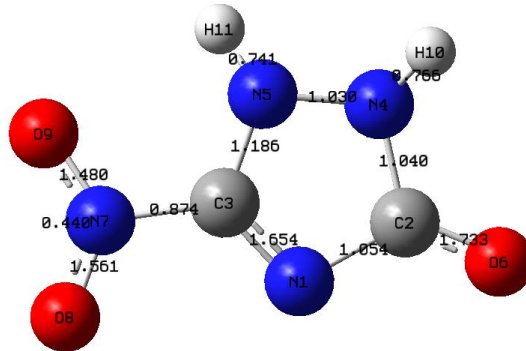
Şekil 4.42: NTO-izo2 molekülü bağ uzunluğunun gösterimi (hayali frekans iki olarak elde edilmiş yapı).



Şekil 4.43: NTO-izo2 molekülü bağ uzunluğunun gösterimi (hayali frekans sıfır olarak elde edilmiş yapı).



Şekil 4.44: NTO-izo2 molekülü wiberg bağ indekslerinin gösterimi (hayali frekans iki olarak elde edilmiş yapı).



Şekil 4.45: NTO-izo2 molekülü wiberg bağ indekslerinin gösterimi (hayali frekans sıfır olarak elde edilmiş yapı).

**Tablo 4.38:** NTO-izo2 molekülüne ait B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde elde edilmiş bağ uzunluğu ve wiberg bağ indeksi değerleri.

Bağlar	Bağ Uzunluğu (Hayali Frekans 2 olan)	Bağ Uzunluğu (Hayali Frekans 0 olan)	WBI (Hayali Frekans 2 olan)	WBI (Hayali Frekans 0 olan)	% $\Delta$ WBI <sup>a</sup> (Hayali Frekans 2 olan)	% $\Delta$ WBI <sup>a</sup> (Hayali Frekans 0 olan)
N1-C3	1,292	1,283	1,589	1,654	-6,087	-2,246
N1-C2	1,416	1,425	1,087	1,054	-4,982	-0,189
C2-O6	1,212	1,207	1,687	1,733	3,306	6,123
C2-N4	1,413	1,425	1,051	1,040	-6,660	-7,638
N4-H10	1,009	1,015	0,757	0,766	-0,916	0,261
N4-N5	1,376	1,403	1,054	1,030	-5,808	-7,953
N5-H11	1,010	1,017	0,733	0,741	-3,425	-2,371
N5-C3	1,344	1,363	1,223	1,186	8,614	5,328
C3-N7	1,473	1,479	0,885	0,874	-	-
N7-O9	1,236	1,234	1,470	1,480	-	-
N7-O8	1,216	1,216	1,531	1,561	-	-

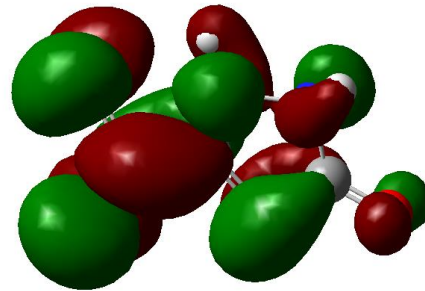
\*<sup>(a)</sup> Triazol-3-on molekülü referans olarak seçilmiştir.

#### 4.3.12.1 NTO-izo2 Sınır Moleküler Orbital Analizi

HOMO enerji değeri bir molekülün elektron verme kabiliyetini gösterirken, LUMO enerji değeri elektron alma kabiliyeti ile ilgilidir. NTO-izo2 molekülünün B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde elde edilen HOMO ile LUMO orbital değerleri, Gaussian09 ve Gauss View programları yardımıyla atomik birimde bulunmuştur. Atomik birimde bulunan değerler, eV birimine dönüştürülmüştür. NTO-izo2'ye ait HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -7,91023 ve -4,07974 eV olarak bulunmuştur. NTO-izo2 molekülüne ait HOMO orbitallerinin elektron yoğunluğu nitro grubu haricinde dağıldığı gözlenmiştir. LUMO orbitallerinin tüm molekül üzerine dağılmış olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sınır enerji orbitalleri, Tablo 4.39 ve 4.40'ta detaylı olarak sunulmuştur.

**Tablo 4.39:** NTO-izo2 molekülü HOMO ve LUMO haritaları.

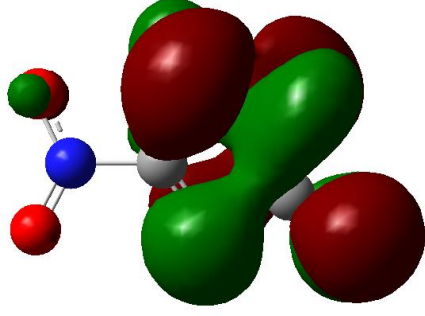
LUMO



Enerji (eV)

-4,07974

**Tablo 4.40:** Tablo 4.39'un devamı.

HOMO	
	
Enerji (eV)	-7,91023

#### 4.3.12.2 NTO-izo2 İçin Kimyasal Sertlik, İyonizasyon Potansiyeli, Elektron İlgisi Değerleri

NTO izo2 için sınır orbital enerji farkı değerleri, kimyasal sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi ve Mulliken elektronegatifliği Tablo 4.41'de verilmiştir. Öncü orbitaller HOMO ve LUMO iyonizasyon işlemlerinde önemli rol oynamaktadır. Enerjik malzemelerin yük gelişimine duyarlılığı esas olarak sınır orbital enerjileri tarafından belirlenebilir. NTO-izo2 molekülüne ait bu hesaplamalar Tablo 4.41'de detaylı olarak sunulmuştur. NTO-izo2 molekülü yürütülen tez çalışması kapsamında incelenen tüm patlayıcı maddelere göre, en düşük  $\Delta E$  değerine sahip olduğu tespit edilmiş ve çalışılan diğer tüm patlayıcılara oranla daha reaktif olduğu sonucuna varılmıştır.

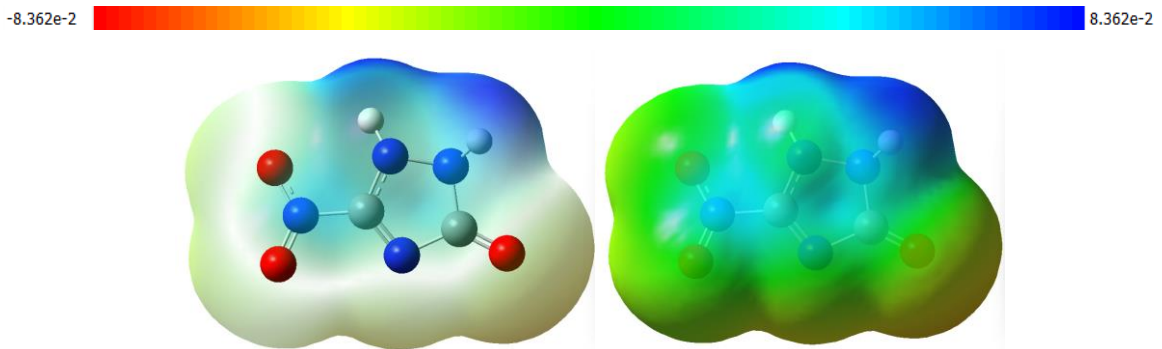
**Tablo 4.41:** NTO izo2 için kimyasal sertlik, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi değerleri.

İyonizasyon Potansiyeli (I)	7,91023
Elektron İlgisi (A)	4,07974
Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı ( $\Delta E$ )	3,83049
Mulliken Elektronegatiflik (X)	5,994985
Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	1,915245

#### 4.3.12.3 NTO-izo2 İçin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Harita Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, bir molekülün elektriksel yük dağılımını belirlemek için genellikle kuantum mekanik hesaplamalardan elde edilen elektron yoğunluğu verilerine dayanmaktadır [Saraç, 2018]. Moleküler elektrostatik potansiyel haritalar, molekülün belirli bölgelerindeki elektrik yüklerinin (pozitif, negatif veya nötr)

dağılımını göstermektedir. Bu haritalar genellikle renk skalaları veya kontur haritalar kullanılarak görselleştirilir. Pozitif yüklü bölgeler mavi veya yeşil gibi soğuk renklerle temsil edilirken, negatif yüklü bölgeler kırmızı veya sarı gibi sıcak renklerle temsil edilmektedir. Nötr bölgeler ise genellikle beyaz veya gri renklerle gösterilmektedir. NTO izo2 bileşiğine ait moleküler elektrostatik potansiyel haritası incelendiğinde elektron yoğunluğunun en fazla olduğu negatif bölgelerinin (kırmızı renk) nitro grubunun bulunduğu bölgelerde lokalize olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen MEP verilerine göre bu bölgelerin nükleofilik karakterde olduğu görülmekte ve elektrofilik saldırılara karşı en uygun kısımlar olduğu tespit edilmiştir. Elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif yüklü kısımlar (mavi renk) ise hidrojenlerin bulunduğu bölgede olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu atomların bulunduğu kısımlar elektrofilik özelliğe sahip olup nükleofilik saldırılara karşı en uygun bölgeler olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.46: NTO-izo2 molekülüne ait MEP haritası.

#### 4.4 Genel Değerlendirme

Tez çalışması kapsamında çalışılan moleküllerin bağ uzunlukları, wiberg bağ indeksleri, MEP haritaları ve HOMO ile LUMO değerlerini incelemek üzere hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılmıştır. Moleküller öncelikle HyperChem programı yardımıyla çizilerek teorik modellemeleri gerçekleştirilmiş ve PM3 yöntemi ile geometri optimizasyonu hesabına tutulmuştur [Stewart, 2004]. Daha sonra DFT/B3LYP/6-31G+(d,p) teori seviyesinde tekrar geometri optimizasyonu yapabilmek için, Gaussian programı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Gaussview programı ile irdelenmiştir. Geometrilerin global minima olup olmadıkları, hayali frekans kontrol edilerek sağlanmıştır. Hayali frekansın sıfırdan farklı olan yapılar, geçiş yapısı olarak değerlendirilmiştir. Teorik hesaplamalar tekrarlanmıştır.

Genellikle tetik bağlar patlayıcı ayrışmayı başlatacak şekilde, stres altında kırılmaya en duyarlı bağ olduğu düşünülmektedir. Bir başka deyişle tetik bağlar stres altında bölünmeye daha duyarlı olanlardır. Tetikleyici bağlar, genel olarak bağın zayıflamasını belirtmektedir. Çalışılan moleküllerin belirli bağ türlerindeki WBI değerlerinin, referans moleküllerdeki analoglarıyla karşılaştırılmasıyla, göreceli bir ölçek sağlamak üzere hesaplanmıştır. Bu tarz bağların wiberg bağ indeksi değerleri referansa göre düşüktür ve daha az elektron yoğunluklarına sahiptir. Bu sebeple tetik bağların kıyaslaması esnasında C-NO<sub>2</sub> bağı üzerinde durulmuştur. Tetikleyici bağlar 12 adet nitro aromatik bileşik için, WBI değerleri kullanılarak %ΔWBI değerleri hesaplanmış ve bu değerler karşılaştırılarak en etkili tetik bağ belirlenmiştir. %ΔWBI değerleri hesaplanırken, referans bağlar başlangıç noktası olarak alınmıştır. Referans bağlar olarak nitrobenzen, toluen, triazol-3-one, DMNA bileşikleri kullanılmıştır. Elde edilen verilere göre, negatif %ΔWBI değerlerine sahip yani referans bağdan daha düşük elektron yoğunluğa ve kırılmaya karşı daha yüksek duyarlılığa sahip bağların tetik bağ olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, pozitif %ΔWBI değerlerine sahip bağların, referans bağa göre daha da güçlendirilmiş (kuvvetli) bağları işaret etmekte olduğu gözlemlenmiştir.

**Tablo 3.42:** NB molekülünün referans kullanıldığı C-NO<sub>2</sub> tetik bağlarının hesaplama verileri.

Molekül Adı	WBI	%ΔWBI
Nitrobenzen (Referans)	0,927	-
TNB	0,913	-1,510
TNT	0,910	-1,833
HNS	0,910	-1,833
PA	0,916	-1,186
TNT-Dimer	0,902	-2,696

Tablo 4.42’de özetlenen veriler ışığında, negatif %ΔWBI değerlerine sahip TNB, TNT, PA ve TNT-Dimer molekülleri referans molekül olan nitrobenzene göre daha düşük elektron yoğunluğuna ve bağ kırılmasına karşı yüksek duyarlılık söz konusudur. Özellikle TNT-dimer bileşiğinde bulunan C-NO<sub>2</sub> tetik bağı oldukça düşük %ΔWBI değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçla ilgili olarak, konformasyon ve sterik etkinin de rolü olduğu düşünülmektedir. Genel olarak, bitişik fonksiyonel gruplar arasındaki sterik etkiler ve itme, bükülmelere neden olmakta ve C-NO<sub>2</sub> tetikleyici bağlarını aktive etmektedir.



Ancak pikrik asit bileşiginde bulunan üç C-NO<sub>2</sub> bağından birisi pozitif %ΔWBI değerine sahip olduğu tespit edilmiştir (WBI: 0,968 ve %ΔWBI: 4,422). Diğer C-NO<sub>2</sub> tetik bağlarında negatif %ΔWBI değerleri gözlenmiştir. Bunun nedeni pikrik asit bileşiginin molekül içi hidrojen bağlanma etkileşimleri, düzlemselliğe ve artan stabiliteye neden olmasıyla açıklanmaktadır.

**Tablo 4.43:** DMNA molekülünün referans olarak kullanıldığı C-NNO<sub>2</sub> tetik bağı hesaplama verisi.

Molekül Adı	WBI	%ΔWBI
DMNA (Referans)	0,953	-
RDX	0,938	-1,573

RDX molekülüne ait WBI değerleri, Tablo 4.43 özetlenmiştir. Negatif %ΔWBI değerine sahip olduğu için referans molekül olarak incelenen DMNA molekülüne göre daha zayıf bağlara sahip olduğunu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.44’de çalışılan bileşiklerin HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri arasındaki enerji farkı (ΔE) özetlenmiştir. ΔE değerinin küçük bir değer alması, molekülün polarize olabilme yeteneğinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Ayrıca molekülün daha reaktif olduğunu göstermektedir. Enerji farkının yüksek olması, molekülün kimyasal kararlılık gösterdiğinin ve kimyasal reaktifliğinin düşük olduğunu göstergesidir [Fleming, 2010].

**Tablo 4.44:** HOMO-LUMO enerji değeri farkı (ΔE).

Molekül Adı	HOMO-LUMO Enerji Değeri Farkı (ΔE)
NB	4,97581
TNB	5,22287
Toluen	6,3067
TNT	4,88165
HNS	4,2675
PA	4,25471
DMNA	6,10887
RDX	5,77062
TNT-Dimer	4,67567
TO	6,42152
NTO izo1	4,00709
NTO izo2	3,83049

Yürütülen tez çalışması kapsamında çalışılan moleküllere ait elde edilen HOMO-LUMO enerji farkı ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) değerleri göz önüne alındığında, çalışılan moleküller için aşağıdaki sıralama oluşturulmuştur.

- TO>Toluen>DMNA>RDX>TNB>NB>TNT>TNT-Dimer>HNS>PA>NTO-izo1>NTO-izo2

Sınır orbitallerin enerji farkına göre oluşturulan sıralama dikkate alındığında, çalışılan patlayıcılar arasında en reaktif olan molekülün NTO-izo2 olabileceği, en çok kimyasal kararlılık gösteren molekülün ise triazol-3-on (TO) olduğu sonucuna varılmaktadır.

## 5. KAYNAKLAR

- Ashley, L. S. and Bayse C. A. (2018). Bayse. Trigger Bond Analysis of Nitroaromatic Energetic Materials Using Wiberg Bond Indices. *Journal of Computational Chemistry*, 39(3), 1236–1248.
- Atakol, M. (2015). Amino, Nitro, Azido Grupları İçeren Tek ve İki Halkalı Aromatik Enerjik Maddelerin Kromatografik Yöntemlerle Analizlerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Atalar, T. (2009). Molecular Modelling of Some Explosives and Propellants, Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara.
- Atasoy, A. (2019). Laboratuvar Ölçekte Siklotrimetilen Trinitramin (RDX) Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi
- Ateş, T. D. (2011). Bazı Gerilimli Halkalı Allenlerin VCD ve NMR Spektrumlarının Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.
- Azizoğlu, A. (2003). Quantum Chemical Investigation of Monostanna [n] cyclacenes, *Structural Chemistry*, 14(6), 575–580.
- Barat A. (2022). Toluene Maruziyetinin Oksidatif Stres Etkisi Üzerine Resveratrol'ün Koruyucu Özelliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi
- Beyazkılıç, P. (2013). Nitroaromatik Patlayıcıların Görsel Tespiti İçin Mezopor Organik Olarak Modifiye Silika İne Filmlerde Piren Eksimerlerinin Oluşumu, Bilkent Üniversitesi, Ankara
- Bozkuş, S. İ. (2019). Pikrik Asidin Enerjik Olmayan Maddelerle Ko-Kristalizasyonu ve Ko-Kristallerin Enerjik Madde Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Polis Akademisi, Ankara
- Brill, T. B. and James, K. J. (1993). Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives. *Chemical Reviews*, 93(8), 2667-2692.
- Can, Z. and Üzer, A., Tekdemir, Y., Erçağ, E., Türker, L. and Apak, R. (2012). Spectrophotometric and chromatographic determination of insensitive energetic materials: HNS and NTO, in the presence of sensitive nitro-explosives, *Talanta*, 90, 69-76.
- Cao, Q. (2013). Dinitroamino benzene derivatives: a class new potential high energy density compounds. *Journal of Molecular Modeling*, 19(6), 2205-2210.

- Clarkson, J., Smith, W. E., Batchelder, D. N., Smith, D. A. and Coats, A. M. (2003). A theoretical study of the structure and vibrations of 2, 4, 6-trinitrotoluene. *Journal of Molecular Structure*, 648(3), 203-214.
- Çakır, A. (2010). Atık Sulardan Nitrobenzen Gideriminin Araştırılmasında Uzun Havalandırmalı ve Kesikli Aktif Çamur Sistemlerinin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Çıtak S. (2012). Çeşitli Sideritis Türlerinden İzole Edilen Linearol Bileşiği Üzerine Deneysel ve Hesapsal Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.
- De Paz, J. L. G., and Ciller, J. (1993). On the use of AM1 and PM3 methods on energetic compounds. *Propellants, explosives, pyrotechnics*, 18(1), 33-40.
- Dursun H. (2007). Determination of The Postexplosion Residues of Nitro Group Containing Explosives in Soil With Gas Chromatography- Mass Spectrometry and Gas Chromatography Thermal Energy Analyser, ODTÜ.
- Emir D. (2019). Halojenli Sumanen ve Trigermasumanen Bileşiklerinin Çeşitli Hesapsal Yöntemlerle Teorik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.
- Fleming, I. (2010). *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*. New York: John Wiley & Sons Ltd. Press.
- Özdemir, G. T. ve Demirtaş, G. (2022). 2-(2- İyodofenil) isoindolin-1,3-dion Molekülünün Hesaplamalı Kimya Yöntemiyle Yapısal Analizi, *I.J.M.S.I.T.*, 6(1), 91-96.
- Gonzalez, A. C., Larson, C. W., McMillen, D. F., and Golden, D. M. (1985). Mechanism of decomposition of nitroaromatics. Laser-powered homogeneous pyrolysis of substituted nitrobenzenes. *The Journal of Physical Chem.*, 89(22), 4809-4814.
- Göcen, T. ve Güven, M. H. (2020). Palmitoleik Asidin Moleküler Yapısı, Titreşim Spektrumları ve Elektronik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi. *BSEU Journal of Science*, 7(2), 553-573.
- Gürpınar, K., (2019). Nitro ve Amino Grupları İçeren Azotça Zengin Yeni Enerjik Maddelerin Sentezi ve Termal Analiz Yöntemleriyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi
- Harper, L. K., Shoaf, A. L., and Bayse, C. A. (2015). Predicting trigger bonds in explosive materials through Wiberg bond index analysis. *ChemPhysChem*, 16(18), 3886-3892.
- Hışır, A., (2013). TNT'nin Duyarsızlaştırılmasında Nano Vanadyum Pentaoksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)'in Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

- Ciezek, J. A. and Trevino S. F. (2005). Theoretical and experimental study of the inelastic neutron scattering spectra of -5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 732, 211-2185.
- Jianfen, F. and Heming, X. (1996). Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. Nitro derivatives of benzene. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 365(2-3), 225-229.
- Kamal, H. (2022). Granül ve Hidrofobik Film Yapılı Piroteknik/Termik Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- Kaya A. ve Azizoğlu A. (2022). Abietan İskeletine Sahip Szemaoenoid A Molekülünün Teorik Olarak İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 17(1), 82-95.
- Kolancılar, H. (2019). DFT Yöntemi Kullanılarak 1,3-Bis- {(2-Aminobenzoil) Amino} Propanın Teorik Hesaplamaları Ve Bu Değerlerin Literatürdeki Deneysel Değerler İle Karşılaştırılması. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7, 1319-1334.
- Korkmaz, S. (2019). Sıvı Yakıtlı Roket Motor Tasarımı ve Performans Karakteristiklerinin Teorik Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi
- Kuchitsu, K. (1987). *Landolt-Bornstein: Group II: Atomic and Molecular Physics Volume 15: Structure Data of Free Polyatomic Molecules*. Berlin: Springer-Verlag press.
- Li, X. H., Zhang, R. Z., and Zhang, X. Z. (2013). Theoretical investigations on heat of formation, detonation performance, and pyrolysis mechanism of 1, 3, 5, 7, 9, 11-hexo (nitramine)-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [5,5,0,0,0] dodecane. *Canadian Journal of Chemistry*, 91(12), 1213-1218.
- Ölüç, İ. B. (2020). Fındık Bitkisinin Antioksidan Aktivitesinin Hesaplamalı Kimya Yöntemleri ile Tespit Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Üsküdar Üniversitesi.
- Örnek, M. (2019). Tetrazol, Tiyazol, Triazin ve Siklobütül İçeren Tek Kristal Yapıların Deneysel ve Hesaplamalı Kimya Yöntemleriyle Aydınlanması, Yüksek Lisans Tezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi.
- Öz, S. (2010). Bazı Yeni Patlayıcı Maddelerin Termal Analiz Yöntemleriyle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi
- Özcan, Ç. (2017). Nitroaromatik Enerjetik Maddelerin Yüzey Aktif ile Stabilize Edilmiş Altın Nanoparçacıklar Kullanılarak Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

- Özkaramete, E. (2014). Azotça Zengin Enerjik Azido Bileşiklerinin Bazı Termodinamik Özelliklerinin Termal Analiz ve Teorik Hesaplama Yöntemleri ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Özler, Y. A. (2015). Trinitrofenil Grubu İçeren Heterohalkalı Enerjik Maddelerin Kromatografik Yöntemlerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Pelit, E. (2015). Bazı Aromatik Yapılara Sübstitüent Etkisinin Hesapsal Yöntemlerle Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.
- Kamuran, S. (2018). 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin Bileşiğinin Sentezi ve Teorik Kimyasal Hesaplamaları, *BEU Journal of Science*, 7(2), 311-319.
- Sayın, K. (2017). Hesaplamalı Kimya Yöntemleriyle Bazı Bor Komplekslerinin Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi.
- Stewart, J. J. P. (2004). Optimization of parameters for semiempirical methods IV: Extension of MNDO, AM1, and PM3 to more main group elements. *Journal of Molecular Modeling*. 10 (2), 155–64.
- Sizova, O. V., Skripnikov, L. V., and Sokolov, A. Y. (2008). Symmetry decomposition of quantum chemical bond orders. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 870(1-3), 1-9.
- Şası, O. (2016). Silasiklopropilinden- Silaallen Düzenlenmesine Bağlı Grup ve Çözücü Etkisinin Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.
- Şen, N. (2018). A New Cocrystal Trinitrotoluene (TNT):1-Amino-4-Bromonaphthalene With Reduced Sensitivity, *Turkish Journal of Chemistry*. 42, 1321-1333.
- Şener, H. (2013). Topraktan Nitramin, Nitroaromatik ve Nitrat Ester Grubu Patlayıcıların LC-MS/MS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Tutar, N. N. (2019). 6,7-Dihidroksi-4-Metil-8-(Arizo) Kumarin Türevlerinin Korozyon İnhibisyon Etkilerinin Hesaplamalı Kimya Yöntemleriyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi.
- Ucun, B (2015). HNS-IV Patlayıcısına Bağlayıcı Ekleme Prosesinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Ular, N. (2016). Modifiye Altın Nanoparçacıklar Yardımıyla Nitroaromatik Enerjetik Maddelerin Spektroskopik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Varış, S. (2013). Molecular Modelling of Some Explosives and Propellants, Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara.

- Wang, G-X, C-H Shi, X-D Gong, H-M Xion (2009). Theoretical Investigation on Structures, Densities, Detonation Properties And The Pyrolysis Mechanism of The Derivatives of HNS., *J. Phys. Chem. A*, 113(7), 1318-1326.
- Wiberg, K. B. (1968). Application of the popple-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbonyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron*, 24(3), 1083-1096.
- Yıldız, M. (2009). Metalli Ftalosiyenin Bileşiklerinin Katalizör Etkilerinin Hesapsal Kimya Yöntemleri ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi.
- Yıldız, C. B. (2011). Silasiklopropilinden- Silaallen Düzenlenmesinin Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.
- Yıldız, H. K. (2012). TNT'nin Değişik Oranlarda NTO ile Karışımlarının Hazırlanması ve Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Yılmaz, N. (2013). Azotça Zengin Organik Bazların Pikrat ve Perklorat Tuzlarının Tasarımı, Sentezi ve Termal Analiz Yöntemleriyle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Yücel, A. (2020). Enerjik Maddelerin Kimyasal Yöntemlerle Bertaraf Edilmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı :

Doğum tarihi ve yeri :

E-posta :

### Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya Anabilim Dalı	2021-2024
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya Bölümü	2014-2020
Lise	Edremit Körfez Anadolu Lisesi	2010-2014