



Atf için / For Citation: N. ŞEN, S.İ. BOZKUŞ, B. YÜKSEL, K. GÜRPINAR, Y. GÜRSOY, E. ŞAHİN, O. ATAKOL, “Yeni Nesil Enerjik 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün Sentezi, Karakterizasyonu, Termokinetik Analizi ve Enerjik Performans Özellikleri”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 16(2), 468-489, 2021.

**Araştırma Makalesi**

## **Yeni Nesil Enerjik 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün Sentezi, Karakterizasyonu, Termokinetik Analizi ve Enerjik Performans Özellikleri**

Nilgün ŞEN\*<sup>1</sup>, Sinecan İrem BOZKUŞ<sup>2</sup>, Bayram YÜKSEL<sup>3</sup>, Kübra GÜRPINAR<sup>4</sup>, Yaprak GÜRSOY<sup>2</sup>, Ertan ŞAHİN<sup>5</sup>, Orhan ATAKOL<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Polis Akademisi, Adli Bilimler Enstitüsü, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, Türkiye

<sup>3</sup>Giresun Üniversitesi, Espiye Meslek Yüksekokulu, Espiye, Giresun, Türkiye

<sup>4</sup>Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, Türkiye

<sup>5</sup>Ataturk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*yazışılan yazar e-posta: nilgunsen2001@gmail.com; nilgun.sen@pa.edu.tr

(Alınış: 24.04.2021, Kabul: 05.11.2021, Yayımlanma: 25.11.2021)

**Özet:** Azotça zengin, yeni nesil çevre dostu 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol maddesi sentezlenmiş ve yapısı Tek kristal X- ışını kırınımı, <sup>1</sup>H-NMR, Kızılötesi spektroskopisi, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile karakterize edilmiştir. Crystal Explorer 17 programı kullanılarak hesaplanan 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol kristalinin Hirshfeld yüzey analizi sonucunda moleküller arası etkileşimlerinin C<sup>∞</sup>C (% 8.6), C<sup>∞</sup>H (% 4.6), N<sup>∞</sup>H (% 19.4), N<sup>∞</sup>N (% 19.4), Cl<sup>∞</sup>H (% 12.7) ve H<sup>∞</sup>H (% 12.5) atomları arasında olduğu görülmüştür. Kütle kaybı, teorik hesaplamalar ve DSC cihazında ölçülen ısı dikkate alınarak termokinetik analizi yapıldığında maddenin ekzotermik bir tepkimeyle termal olarak bozunduğu ve en olası termal parçalanma ürünlerinin 3-klorofenil radikali ve tetrazol radikali olduğu belirlenmiştir. EXPLO5 V6.03 programı kullanılarak patlama hızı 4409 m/s, patlama basıncı 5.4 GPa ve oksijen dengesi -141.742 olarak hesaplanmıştır. Yapılan bu yeni azotça zengin enerjik madde çalışması ile maddenin kristal yoğunluğu, oksijen dengesi, erime noktası, ayrışma sıcaklığı, termokinetik analizi, patlama performansı (hız, basınç) gibi önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Tasarlan yeni nesil enerjik madde çevre dostu maddelere alternatif bir enerjik madde örneği sunmaktadır. Bu sonuçlar, gelecekteki yeni nesil enerjik materyallerin tasarımında önemli bir hususu vurgulamaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Enerjik madde, 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol, Termokinetik analiz, Enerjik Performans özellikleri

Nilgün ŞEN, nilgun.sen@pa.edu.tr, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1997-1312>

Sinecan İ. BOZKUŞ, sibozkus@ankara.edu.tr, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1106-3424>

Bayram YÜKSEL, adsoyad@adres.edu, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7686-8648>

Kübra GÜRPINAR, kubragurpinar@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9307-7688>

Yaprak G. TUNCER, y.gursoytuncer@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2986-7508>

Ertan ŞAHİN, adsoyad@adres.edu, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6311-8917>

Orhan ATAKOL, atakol@science.ankara.edu.tr, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-5763-4379>

## Synthesis, Characterization, Thermokinetic Analysis and Energetic Performance Properties of New Generation Energetic 1 (3-chlorophenyl) -1*H*- tetrazole

**Abstract:** 1 (3-chlorophenyl)-1*H*-tetrazole, Nitrogen-rich and new generation environmentally friendly, was synthesized and characterized via single crystal X-ray diffraction, 1H-NMR, Infrared spectroscopy, Differential scanning calorimetry techniques. Hirshfeld surfaces and associated fingerprint plots of the compound were calculated using the Crystal Explorer 17 program and the results indicated that the structures are stabilized by C...C (% 8.6), C...H (% 4.6), N...H (% 19.4), N...N (% 19.4), Cl...H (% 12.7) and H...H (% 12.5) intermolecular interactions. Considering mass loss, theoretical calculations and thermo-kinetic analysis, measured heat in the DSC device, 1 (3-chlorophenyl)-1*H*- tetrazole was decomposed by an exothermic reaction and the most likely thermal decomposition products were 3-chlorophenyl radical and tetrazole radical. Using the EXPLO5 V6.03 program, the detonation velocity was calculated as 4409 m/s, the explosion pressure as 5.4 GPa and the oxygen balance as -141.742. With the new energetic nitrogen-rich work obtained, important physical and chemical properties such as crystal density, oxygen balance, melting point, decomposition temperature, thermokinetic analysis, explosion performance (velocity, pressure) have been determined. These results highlight an important consideration in the design of future alternative new generation energetic materials.

**Key words:** Energetic materials, 1 (3-chlorophenyl) -1*H*-tetrazole, Thermokinetic analysis, Energetic Performance Properties

## 1. Giriş

Enerjik maddeler hem askeri hem de sivil kullanımları olan (madencilik, taş ocağı, uzay araştırmaları ve havai fişekler) dışardan oksijen almaya ihtiyaç duymadan hızlı yanma reaksiyonuna uğrayarak yüksek ısı ve basınç açığa çıkaran maddelerdir [1-11]. Sahip oldukları yüksek enerji içerikleri sebebiyle infilak ettiklerinde çevrelerinde yıkıma ve hasara sebep olurlar. Bu materyaller uzun süreli depolama, yüksek sıcaklık, şarapnel etkisi, mekanik şok ve sürtünme etkisi gibi çevresel etkilerden oldukça fazla etkilendiğinden tekrar üretilebilirlik ve güvenilirlik gibi özellikler önem yaratmaktadır. Sivil ve askeri amaçlı patlayıcı madde uygulamalarında geliştirilen/kullanılan maddenin yüksek enerjik özelliklere sahip olurken hassasiyetinin de düşük olması; yani sürtünme, şok, ısı gibi istenmeyen dış etkilere maruz kaldığında kolayca infilak etmemesi amaçlanmaktadır. Bu sebeple iyi bir patlayıcı madde yüksek enerji ve yoğunluğa, termal olarak kararlı bir yapıya; düşük hassasiyete sahip olmalıdır [12,13]. Yeni nesil hassasiyeti düşük enerjik materyaller tasarlanırken performansın belirlenmesinde bu özelliklerin bilinmesi oldukça önemlidir. Bu sebeple mevcut ürünlerin performansını iyileştirmek ve zorlu gereksinimlerini karşılamak için son zamanlarda pek çok çalışma yapılmış birçok yeni enerjik malzemeler ortaya çıkmıştır [14-17]. Hidrojen, oksijen, azot ve karbon yoğunluklu en çok kullanılan enerjik malzemeler arasında, TNT [18-21], 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin (HMX) [22-25], 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX), [26, 27], triaminotrinitrobenzen (TATB) [28-32], 2,4, 6,8,10,12 heksanitro-2,4,6,8,10,12-hekzaazaisowurtzitan (CL-20) [33, 34], oktanitroküban, [35] ve 4,10-dinitro-4,10-diaza-2,6,8,12-tetraoksaizowurtzitan (TEX) [36, 37] gibi maddeler bulunmaktadır. Ancak, bu nitro içeriği yüksek patlayıcıların çoğu son derece çevre kirlenmeye sebep olmaktadır. Enerjik maddelerin çevreye salınması genellikle yüzey ve yer altı sularının, toprakların ciddi oranda kirlenmesine neden olmaktadır [38, 39].

Azot bakımından zengin bileşikler enerjilerini geleneksel patlayıcılarda bulunanlar gibi bir C omurgasının molekül içi oksidasyonu ile değil, yüksek oluşum ısısından almaktadırlar [40]. Yüksek azot içerikli enerjik malzemeler çok sayıda N-N ve C-N bağlarına sahiptir. Bu nedenle büyük pozitif oluşum ısısına sahiptirler. Bu malzemeler genellikle elektrostatik boşalma, sürtünme ve darbe gibi etkilere karşı dikkate değer bir duyarsızlık göstermektedirler [38]. Azot içeren heterosiklikler, enerjik tuzların kaynaklarından biridir. Pratik uygulama için bu maddeler enerjik bir bileşiğin temel gerekliliklerinden olan güvenli ve basit sentezlenmeye ek olarak, kolayca bulunabilen başlangıç materyallerini içermektedirler. Azollerin oluşum entalpileri, halka yapılarına bağlıdır. Hidrojen atomlarının çeşitli enerjik fonksiyonel gruplarla ikame edilmesiyle ayarlanabilirler. Bu gruplar, azollerin fiziksel özelliklerini (yoğunluk, oksijen dengesi, termal stabilite, oluşum entalpisi, duyarlılık veya erime noktası, vb.) önemli ölçüde ayarlayabilmektedir ve bunun sonucunda bu moleküller yanma ve patlama süreçlerinde daha iyi bir ekzotermiklik sağlayabilmektedir [41]. Enerjik bileşiklerin çekirdeği olarak görülen azoller, özellikle tetrazol, triazol, imidazol, pirazol, vb. dir.

Tetrazoller, enerjik malzemeler tasarlanırken istenilen çoğu temel özellikleri içermesi sebebiyle son yıllarda en fazla sentezlenen maddeler arasındadır. Tetrazol halkasının düz yapısı ve yüksek azot içeriği nedeniyle ayrışma/patlama sonucunda önemli miktarda enerji ve gaz açığa çıkarabilmektedirler. Bu durum, birçok tetrazol türevinin üstün patlayıcı özellikler taşımasına yol açmaktadır. Tetrazol türevlerinin fiziksel ve patlayıcı özellikleri, tetrazol halkası üzerindeki ikame edicilerin çeşitli fonksiyonel gruplarla değiştirilmesiyle oldukça kolay bir şekilde modifiye edilir. Enerjik özelliklerin ve kimyasal yapıların kombinasyonu, çok sayıda araştırmacıyı bu benzersiz bileşik sınıfına

çekmiştir. Tetrazol bileşikleri, N-N bağları, halka gerilmesi ve yüksek yoğunluk nedeniyle genellikle yüksek oluşum ısısına sahiptir. Tetrazol temelli birçok patlayıcı, birincil patlayıcı, hassaslaştırıcı veya elektrikli ateşleyici bileşenleri olarak kullanılabilir [38, 42, 43]. Bu enerjik malzemelerin, iyi performansları (yüksek azot içeriği, yüksek yoğunluk, iyi termal kararlılık ve düşük hassasiyet) nedeniyle benzersiz oldukları kanıtlanmıştır. Çevresel açıdan bakıldığında da, çoğu tetrazol bileşiği, yüksek nitrojenli maddeler kategorisine girer. Bu nedenle, ana bozunma ürünleri inert ve toksik olmayan N<sub>2</sub> gazıdır [44]. Bu çalışmada da yukarıda belirtilen enerjik maddeler açısından çarpıcı özelliklerinden dolayı yeni nesil ve çevre dostu enerjik maddeler arasında olan tetrazol türevi yüksek azot içerikli enerjik bir malzeme olarak 1(3-klorofenil)-1*H*-tetrazol sentezlenmiş, kristal yapısı, karakterizasyonu, termal özellikleri, termal kinetiği ve enerjik performans özellikleri incelenmiştir.

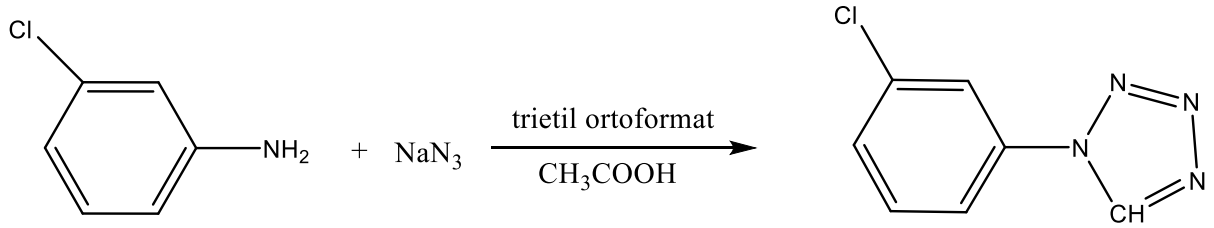
## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Materyal

3-Klorofenil amin, trietil ortoformat, sodyum azit, asetik asit ve dioksan Sigma-Aldrich'ten satın alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır. Sentezlenen madde <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize edilmiştir (Şekil Ek 2). Sentezlenen maddenin açık formülü Şekil 1'de verilmiştir.

### 2.2 1(3-Klorofenil)-1*H*-tetrazol Sentezi

Tek ağızlı balona 0.030 mol 3-klorofenil amin (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>ClN), 0.080 mol trietil ortoformat (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>) ve 0.080 mol sodyum azit (NaN<sub>3</sub>) koyulduktan sonra üzerlerine 100 mL asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH) eklenmiştir. Elde edilen karışım magnetik ısıtıcı karıştırıcıda geri soğutucu altında 75-78 °C'de 14 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra karışım su-buz karışımına döküldükten sonra, çözünmeyen kısım süzülerek ayrılmıştır. Ayrılan katı kısım kurutulduktan sonra dioksan ile yeniden kristallendirilmiştir. [45]. Maddenin erime noktası 106.25 °C olarak bulunmuştur. Sentez yaklaşık olarak %45 verimle gerçekleşmektedir. Sentezlenen maddenin reaksiyon şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. 1(3-klorofenil)-1*H*-tetrazol' ün reaksiyon şeması.

### 2.3. Optik Mikroskop

1(3-Klorofenil)-1*H*-tetrazol'ün kristallerinin optik mikroskop görüntüleri Leica DM1000 dijital görüntüleme sistemine sahip mikroskopa elde edilmiştir.

### 2.4. Tek Kristal X- ışını Kırınımı

1(3-Klorofenil)-1*H*-tetrazol'ün kristalinin tek kristal X ışını kırınım verileri, Oxford Cryo sistemi ile donatılmış Agilent Technologies Süper Nova difraktometresinde toplanmıştır. Veri toplama sırasında kristal sıcaklık T =173.15 K'de tutulmuştur. Olex2 programı [46] ve Intrinsic Phasing Solution yöntemi kullanılarak ShelXT [47] yapı

çözümü programı ile çözülmüştür. Model, en küçük kareler minimizasyonu kullanılarak ShelXL [48] 2017/1 versiyonu ile geliştirilmiştir.

## 2.5. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi

Spektrumların alınmasında 3 yansımali ATR başlıklı Shimadzu-Infinity FTIR spektrometresi kullanılmıştır. Her spektrum 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, çözünürlük oranı 4  $\text{cm}^{-1}$  ile taranmıştır.

## 2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC analizi Shimadzu-DSC-60 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin ısıl davranışı, 2.56 mg numune alüminyum pana yerleştirildikten sonra 25-400  $^{\circ}\text{C}$  aralığında 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızında azot atmosferinde (30.0 mL/dk) incelenmiştir.

## 2.7. Diferansiyel Termal Analizi (TG-DTA)

TG-DTA analizleri için Shimadzu DTG-60H cihazı kullanılmıştır. Termogravimetrik analizler 2.00-5.00 mg numune ile alüminyum pan kullanılarak azot atmosferinde, 75 mL/dk. gaz akış hızında, oda sıcaklığından 400  $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar çıkılarak değişen (2, 5, 10, 15, 20  $^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ ) ısıtma hızlarında yapılmıştır.

## 2.8. Teorik Hesaplamalar

Bu çalışmada, tüm ab initio hesaplamaları Gaussian 09 (Revision-D.01) [49] program paketi kullanılarak yapılmıştır. Oluşumların enerjisini ve bileşiklerin patlama parametrelerini hesaplamak için, entalpiler (H), atomize enerji yöntemine göre hesaplanmıştır (Denklemler (1); Tablo 1) [50-52], tüm temel set Gaussian programına dahil olan (CBS-4M) yöntemine dayanarak hesaplanmıştır. Yapı optimizasyonları DFT-B3LYP metodu ile 6-31G (d, p) esaslı gaz fazında yapılmıştır. Tüm hesaplamalarda girdi dosyası olarak X-ışını verileri kullanılmıştır. Optimize edilmiş yapıların stabilizasyonu, aynı teori düzeyinde hesaplanan moleküllerin molar hacimleri ve frekans analizi ile görüntü frekansları (NIMAG) sayısı ile kontrol edilmiştir. Denklem 1'de  $\Delta_f H^{\circ}(\text{g, M})$  molekülün oluşumunun gaz fazı entalpisini, H (M), molekül M'nin hesaplanan entalpi CBS-4M'yi ( $H_{298}$ , Tablo 1) temsil etmektedir.  $\Sigma H^{\circ}$  (atom) atomları, atomlar için CBS-4 M ile hesaplanan entalpileri belirtmektedir (1 a.u. = 2623.7  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Literatürde belirtilen deneysel oluşum entalpileri H, C, N, O, Br atomları için sırasıyla, 52.103, 171.290, 112.970, 59.560 ve 26.740  $\text{kcal. mol}^{-1}$ 'dir [53]. 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol için hesaplanan molar entalpileri Tablo 1'de gösterilmiştir.

$$\Delta_f H^{\circ}(\text{g, M}) = H(\text{molekül}) - \Sigma H^{\circ}(\text{atom}) + \Sigma \Delta_f H^{\circ}(\text{atom}) \quad (1)$$

Tablo 1. CBS-4M Sonuçları.

Maddeler	p.g. <sup>a</sup>	NIMAG <sup>b</sup>	$\Delta_f H_{298}$ (kJ/mol)
3-klorofenilizonitril	$C_1$	0	325.03
1(3-klorofenil)-1H-tetrazol	$C_1$	0	361.30

## 3. Bulgular

### 3.1. 1(3-Klorofenil)-1H-tetrazol Kristallerinin Mikroskopik Görüntüsü

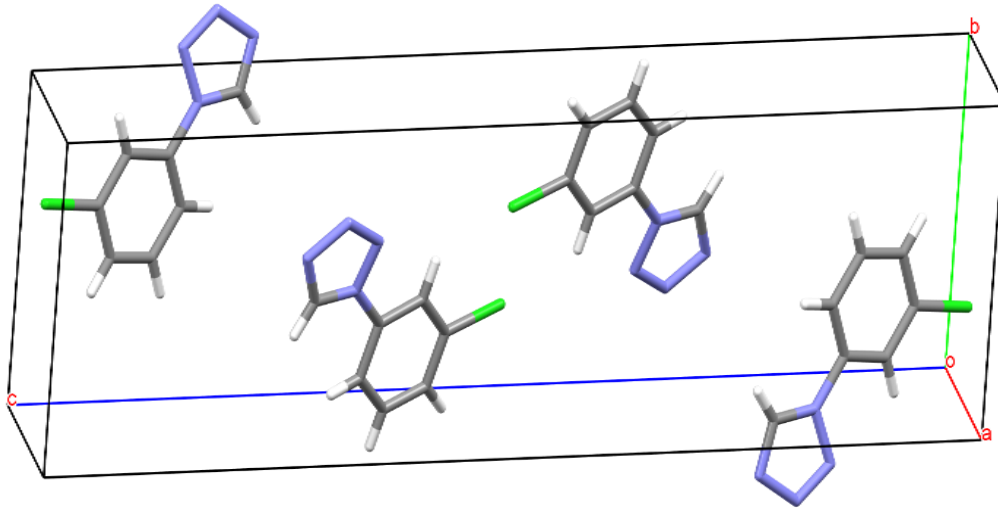
Sentezlenen 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün kristal morfolojileri, Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekil 2'de görüldüğü gibi kristallenen maddeler şeffaf beyaz renkli plakalar ve iğne şeklinde morfolojik yapıya sahiptir.



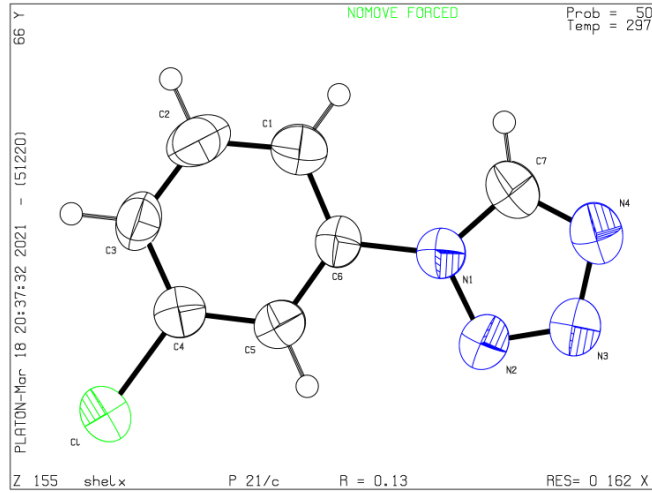
Şekil 2. 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol kristallerinin optik mikroskop görüntüsü.

### 3.2. 1(3-Klorofenil)-1H-tetrazol'ün Yapı Analizi

1(3-Klorofenil)-1H-tetrazol kristallerinin X-ışınları difraksiyonu ile analizi sonucu bulunan kristalografik veriler Tablo 2'de, maddenin kristalografik ve ortep yapısı Şekil 3 (a), (b)'de gösterilmiştir.



(a)



(b)

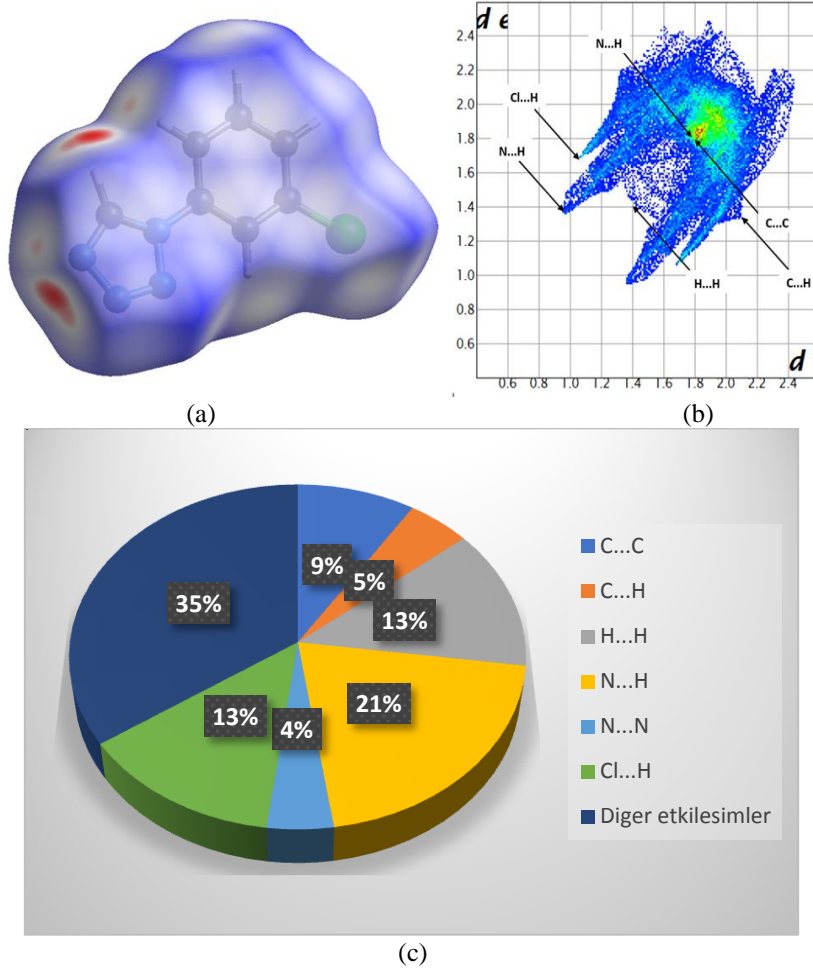
Şekil 3. 1(3-Klorofenil)-1*H*-tetrazol kristallerinin (a) kristalografik ve (b) ortep yapısı.

Kristallografik yapı aydınlatılması sonucu sentezlenmek istenilen kimyasal maddenin yapısı belirlenmiştir. Mercury programı kullanılarak muhtemel bağ uzunlukları ve bağ açıları incelendiğinde sentezlenen 1(3-klorofenil)-1*H*-tetrazol maddesinde herhangi bir hidrojen, halojen bağı ve  $\pi \cdots \pi$  etkileşimlerinin olmadığı görülmüştür [54]. Moleküller arası etkileşimlerin incelenmesi için Crystal Explorer 17 programı kullanılmıştır [55]. Hirshfeld yüzey analizi moleküller arası etkileşimi görselleştirme yaparak kısa veya uzun temaslı etkileşimleri renk kodlamasıyla ve renk yoğunluğu ile gösterir ve maddelerin etkileşimini yüzde olarak görmemizi sağlamaktadır. Ayrıca bir Hirshfeld yüzeyinin boyutu ve şekli de bir kristaldeki farklı atomlar ve moleküller arası temaslar arasındaki etkileşimi yansıtmaktadır. Hirshfeld yüzeylerinden elde edilen sonuçlar 2 boyutlu parmak izi grafikleri bunları tamamlamaktadır. Crystal Explorer 17 programı kullanarak hesaplanmış 1(3-klorofenil)-1*H*-tetrazol kristalinin Hirshfeld yüzey analizi moleküller arası etkileşimi değerleri ve 2 boyutlu parmak izi grafiği Şekil 4'te gösterilmiştir. Moleküller arası etkileşim değerleri incelendiğinde en yüksek etkileşimin C $\cdots$ C (% 8.6), C $\cdots$ H (% 4.6), N $\cdots$ H (% 19.4), N $\cdots$ N (% 19.4), Cl $\cdots$ H (% 12.7) ve H $\cdots$ H (% 12.5) atomları arasında olduğu görülmüştür.

Tablo 2. 1(3-klorofenil)-1*H*-tetrazol'ün kristalografik verileri.

<b>Kimyasal formülü</b>	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>16</sub>
<b>Molekül ağırlığı (a.k.b)</b>	722.40
<b>Sıcaklık (K)</b>	297 (2)
<b>Kristal sistem</b>	Monoklinik
<b>Uzay grubu</b>	P2 <sub>1</sub> /c
<b>a/Å</b>	3.8556 (5)
<b>b/Å</b>	8.1614 (12)
<b>c/Å</b>	25.132 (4)
<b><math>\alpha</math>/°</b>	90
<b><math>\beta</math>/°</b>	90
<b><math>\gamma</math>/°</b>	90
<b>Birim hücre hacmi (Å<sup>3</sup>)</b>	790.82 (19)
<b>Birim hücredeki molekül sayısı (Z)</b>	1
<b>Hesaplanan yoğunluk <math>\rho_{\text{calc}}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.517
<b>Çizgisel soğurma katsayısı (<math>\mu/\text{mm}^{-1}</math>)</b>	0.425
<b>F (000)</b>	368.0

Kristal boyutu (mm <sup>3</sup> )	0.200 × 0.100 × 0.100
Kullanılan ışımada/dalga boyu	M <sub>o</sub> K <sub>α</sub> (λ = 0.71073)
2θ veri toplama aralığı/°	5.952 to 59.27
h, k, l aralığı	-5 ≤ h ≤ 5, -11 ≤ k ≤ 11, -34 ≤ l ≤ 34
Toplam yansıma sayısı	11576
Bağımsız yansıma sayısı	2070 [R <sub>int</sub> = 0.0628, R <sub>sigma</sub> = 0.0673]
Yansıma/sınırlama/parametere	2070/0/110
GooF (F <sup>2</sup> )	1.520
Son R indeksi [I>=2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.1326, wR <sub>2</sub> = 0.4163
R indeksi [Bütün veriler için]	R <sub>1</sub> = 0.1877, wR <sub>2</sub> = 0.4395
Δρ <sub>min</sub> / Δρ <sub>max</sub> (e/ Å <sup>-3</sup> )	0.62/-0.39

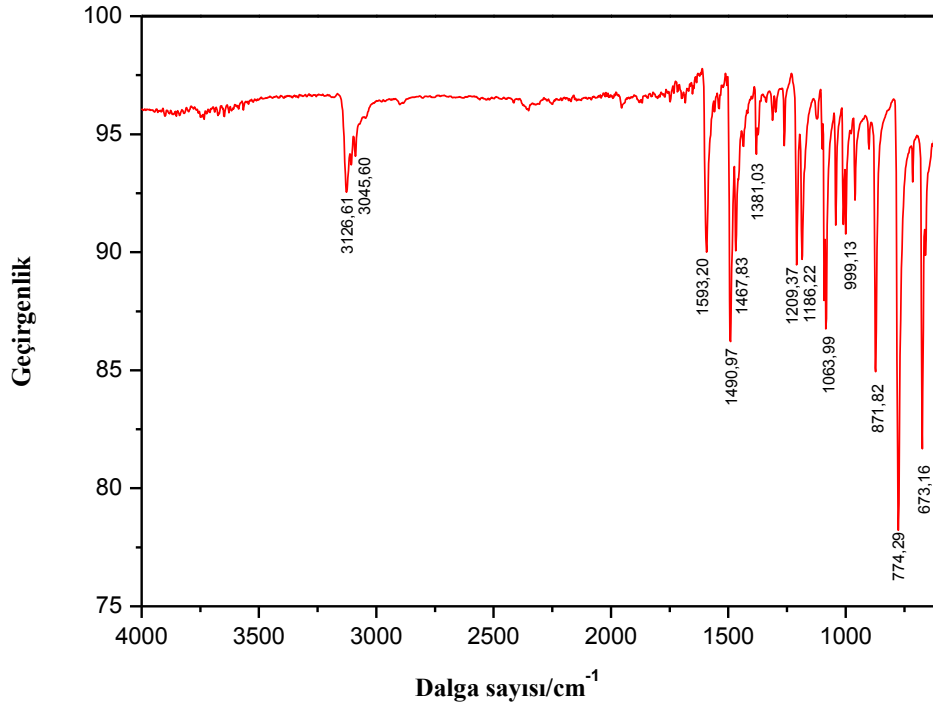


Şekil 4. 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol' ün (a)  $d_{\text{norm}}$  ile haritalanmış Hirshfeld yüzeyi, (b) 2D parmak izi grafiği, (c) moleküller arası yakın temaslarının popülasyonları.

### 3.3. 1(3-Klorofenil)-1H-tetrazol' ün Kızılötesi Spektroskopisi (IR) ve NMR Değerleri

1(3-Klorofenil)-1H-tetrazol' ün IR spektrumlarında beklenen bütün sinyaller Şekil 5 ve Tablo 3' de görülmektedir. IR spektrumunda görülmesi beklenen esneme titreşimleri sırasıyla,  $\nu(\text{C-H aromatic})$  3200-3136  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{N-N})$  1143-1131  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N-N})$  1075-1064  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma(\text{N-C-N})(\text{Ar})$  722-714  $\text{cm}^{-1}$  şeklindedir. Şekil 5'te verilen spektrum değerleri incelendiğinde  $\nu(\text{C-H})$  3126.61  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{N-N})$  1186.22  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N-N})$  1063.99  $\text{cm}^{-1}$  ve  $\gamma(\text{N-C-N})(\text{Ar})$  774.29 titreşimleri 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol' ün oluşumunu doğrulamaktadır.





Şekil 5. 1(3- klorofenil)-1H-tetrazol'ün IR spektrum değerleri.

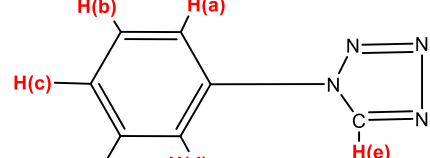
Tablo 3. 1(3- klorofenil)-1H-tetrazol'ün IR spektrum değerlerine karşılık gelen titreşimler.

Madde	$\nu_{C=N(Ar)}$	$\nu_{C-H(Ar)}$	$\nu_{C=C(Ar)}$	$\nu_{C-N(Ar)}$	$\delta_{(C-N)}$	$\delta_{(N-N)}$	$\nu_{(N-N)}$	$\gamma_{(N-C-N)(Ar)}$
1(3- klorofenil)-1H-tetrazol	3126.6	3045.6	1593.2 1490.97 1467.83	1381.03	1209.37	1186.22	1063.99	774.29

Tablo 4. 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün  $^{13}C$ -NMR Spektrumu Değerleri (Şekil Ek 1).

Madde	$^{13}C$ NMR $\delta$ , ppm						
1(3- klorofenil)-1H-tetrazol	142.44	134.81	134.26	131.79	129.52	121.03	119.78

Tablo 5. 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün  $^1H$ -NMR Spektrumu Değerleri (Şekil Ek 2).

Madde	$^1H$ -NMR $\delta$ , ppm				
	$H_c (s^*)$	$H_d (s, t^*)$	$H_a (d^*, t)$	$H_b (t)$	$H_e (d, t)$
1(3-klorofenil)-1H-tetrazol			7.96	7.72	7.67
	10.18	8.11	7.94	7.70	7.65

\*s:singlet d:dublet t:triplet

Tablo 4, Tablo 5 'de verilen  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR spektrumu değerleri sentezlenen maddenin istenilen yapıda olduğunu doğrulamaktadır.

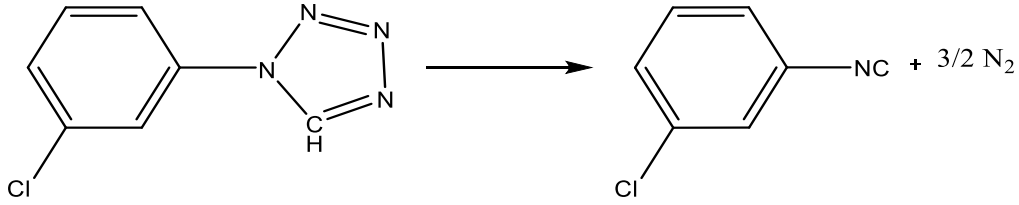
### 3.4. 1(3-Klorofenil)-1H-tetrazol'ün Diferansiyel Termal Analizi

Sentezlenen 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün üzerinde 2, 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızı ile yapılan deneylerde tetrazolün ekzotermik bir tepkimeyle termal olarak bozunduğu belirlenmiştir. Tablo 6'da ilk dört ısıtma hızında ortalama (2, 5, 10, 15°C/dk) %34.30 ±2.00 kütle kaybı, beş veri dikkate alındığında (2, 5, 10, 15, 20°C/dk) %36.37±4.96 kütle kaybı ölçülmüştür. Kütle kayıpları olası olarak termal parçalanma esnasında yapıdan ayrılan grupların tetrazol, HCN veya N<sub>2</sub> olduğunu akla getirmektedir. Birinci olasılıkta beklenen kütle kaybı % 23.26, ikinci ve üçüncü olasılıklarda ise % 38.22'dir. Olası olarak tetrazol grubunun tamamı veya bir kısmı yapıdan ayrıldığı düşünülmekte ya da ısıtma hızına bağlı olarak bu gruplar belli oranlarda yapıdan ayrılmaktadırlar. Bu noktada termal tepkimede ayrılan grubun ne olacağını belirleyebilmek için teorik olarak Gaussian 09 paket programı ile tepkimelerde verilen moleküllerin standart oluşum entalpileri hesaplanmış ve deneysel olarak da DSC cihazında bu tepkimelerde açığa çıkan ısı ölçülerek bir tahminde bulunulmuştur [49]. 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün termal olarak üç ihtimal doğrultusunda parçalanabileceği düşünülmektedir ve bu parçalanma sonrası olası durumları aşağıda gösterilmiştir.

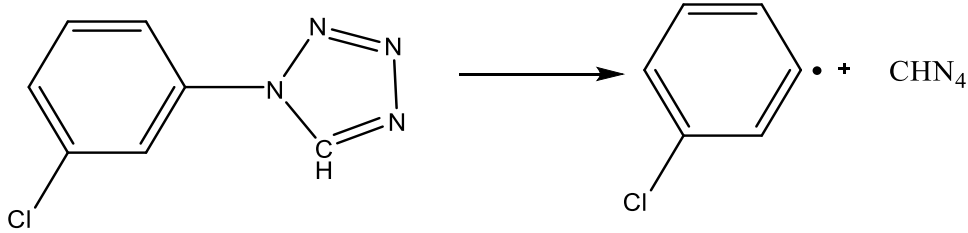
Tablo 6 . 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün termoanalitik verileri.

Isıtma hızı (°C/dk)	Erime noktası sıcaklığı (°C)	Termal bozunma sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)
2	103.53	127.14 - 202.10	36.43
5	104.49	140.54 - 217.26	34.93
10	106.25	151.32 - 230.15	33.59
15	108.6	154.90 - 241.54	31.63
20	109.81	161.17 - 252.44	44.7

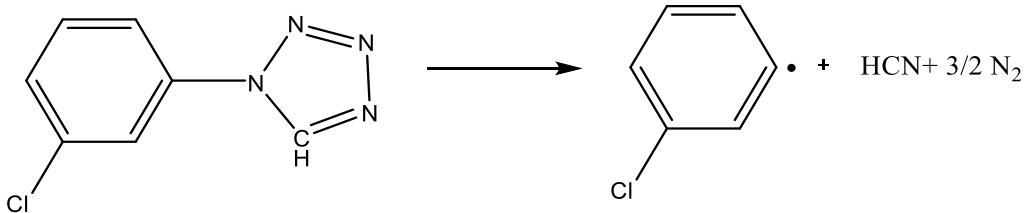
#### 1. ihtimal



#### 2.ihtimal



#### 3. ihtimal



Şekil 6. 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün parçalanma olasılıkları.

Teorik olarak hesaplanan tepkime entalpisi denklem 2'deki eşitlik kullanılarak, Tablo 7'de Gaussian programı ve Nist Chemistry Webbook veri tabanından elde edilen veriler yardımıyla hesaplanmıştır [49, 56]. Deneysel olarak denklem 3'deki eşitlik kullanılmış ve DSC'de ölçülen ısı  $\Delta U$  ve deneyde dış basınca karşı yapılan iş ( $P \Delta V$  veya  $n \cdot C_p \cdot \Delta T$ ) DSC'den bulunan sonuca eklenmelidir. DSC cihazında deneysel olarak bu tepkimelerde açığa çıkan ısı  $136.86 \text{ kJ/mol}$  ( $758.25 \pm 18.48 \text{ J/g}$ ) olarak ölçülmüştür. TG'de gözlenen kütle kaybı, DSC cihazında deneysel olarak ölçülen ısı ve Gaussian'da teorik olarak hesaplanan  $\Delta H_{\text{tepkime}}$  ile karşılaştırıldığında en olası termal parçalanma tepkimesinin 2. olasılık doğrultusunda olduğu izlenimini vermektedir.

$$\Delta H^0_{\text{Tepkime}} = \sum \Delta H^0_f (\text{ürünler}) - \sum \Delta H^0_f (\text{girenler}) \quad (2)$$

$$\Delta H^0_{\text{Tepkime}} = \Delta U + P \Delta V \quad (3)$$

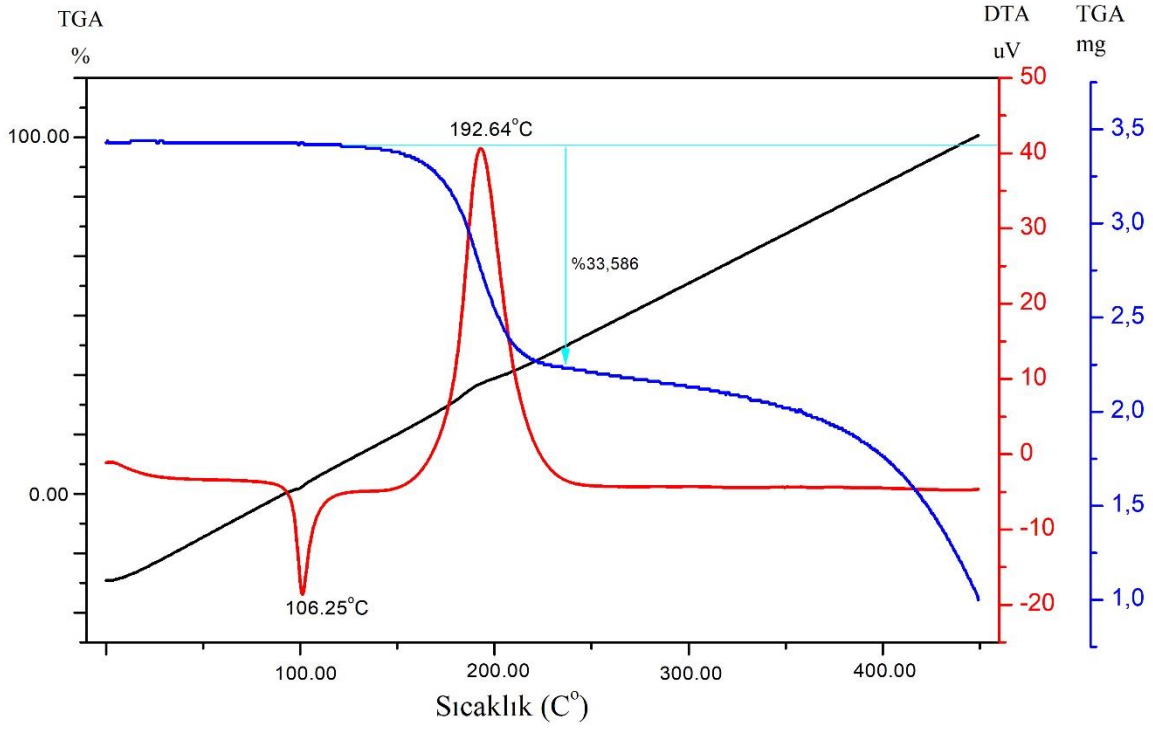
**Tablo 7.** Teorik olarak hesaplanan ısı değerleri ( $\Delta H_{\text{tepkime}}$ ).

	$\Delta H_{\text{ürünler}}$ (kJ/mol)		$\Delta H_{\text{girenler}}$ (kJ/mol)		Dış basınca karşı yapılan iş (kJ/mol) n. $C_p \cdot \Delta T$			$\Delta H_{\text{tepkime}}$ e (kJ/mol)	
					n (mol)	$C_p$	$\Delta T$ (°C)		
<b>1. olası k</b>	3- klorofenilizonitril <sup>a</sup>	N <sub>2</sub>	3- klorofenil-1H-tetrazol <sup>a</sup>		3/2	5/2R <sup>c</sup>	168-25	5.212	419.59
	325.03	0	361.3						
<b>2. olası k</b>	kloro benzen <sup>b</sup>	tetrazol <sup>b</sup> (CHN <sub>4</sub> )	3- klorofenil-1H-tetrazol <sup>a</sup>						114.56
	10.7	236.04	361.3						
<b>3. olası k</b>	kloro benzen <sup>b</sup>	HCN <sup>b</sup>	3- klorofenil-1H-tetrazol <sup>a</sup>		5/2	5/2R <sup>c</sup>	168-25	8.704	215.96
	10.7	135.14	361.3						

<sup>a</sup>Gaussian 09 paket programı ile hesaplanmıştır.

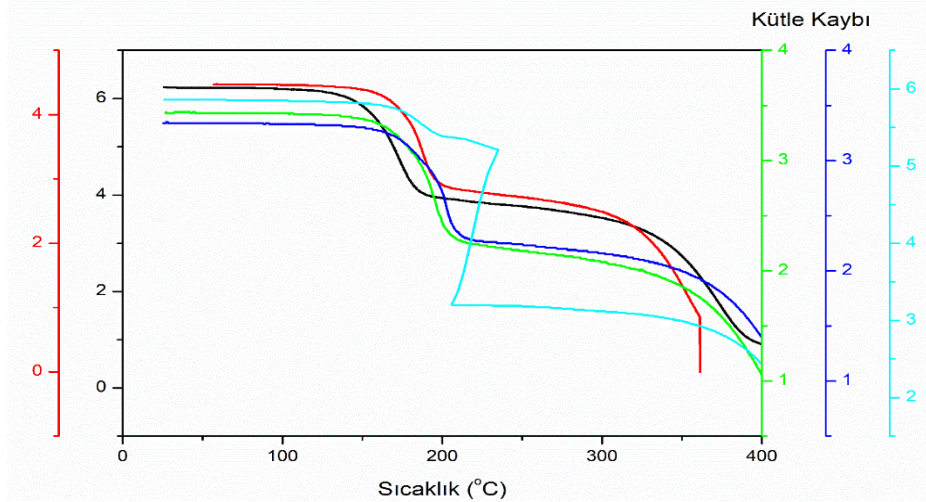
<sup>b</sup>Nist Chemistry Webbook

R=8.314, T<sub>2</sub>=168 °C (DSC ölçülen sıcaklık Şekil 7), T<sub>1</sub>=25 °C oda sıcaklığı.

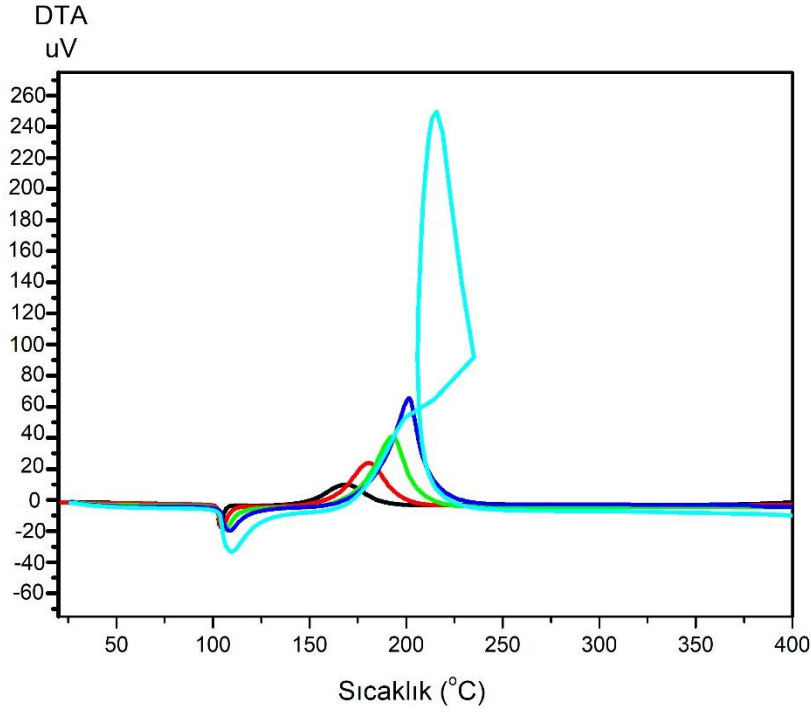


Şekil 7. 10 °C/dk ısıtma hızında 3-klorofenil-1H-tetrazol'ün TG eğrisi.

Şekil 7'de 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün yapısındaki tetrazol 106 °C civarında erimekte ve 192 °C sıcaklıkta ısı veren hızlı bir tepkime ile bozunmaktadır. Tetrazoller termal olarak kolay parçalanabilen maddeler olduklarından bu beklenen bir durumdur. TG eğrisi son derece düzgün, kütle kaybı son derece nettir ve ısı veren sinyal neredeyse tam bir Gaussian eğrisi görünümündedir. Bu eğri termal tepkimede tepkimeye giren ve tepkimeden çıkan maddelerin belli olduğu anlamına gelmektedir. Olası olarak bozunma sonunda ortaya çıkan maddelerinde belli molekül formüllerinde olması anlamına gelmektedir. Ancak tüm ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri aynı değildir, ısıtma hızı arttıkça eğrilerin formu değişmektedir. Şekil 8'de 2-20 °C/dk ısıtma hızlarında kaydedilmiş TG eğrileri ve Şekil 9'da bu eğrilerle birlikte kaydedilmiş DTA eğrileri toplu halde verilmişlerdir.

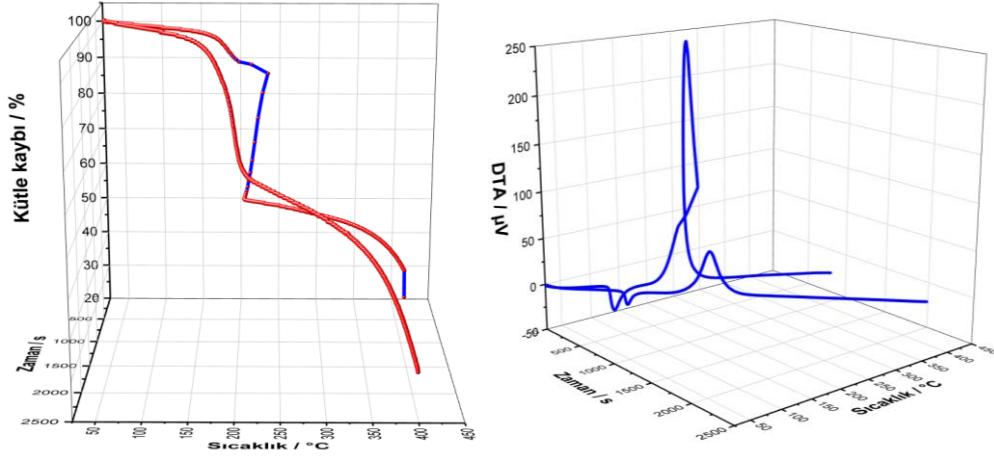


Şekil 8. 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün farklı ısıtma hızlarında kaydedilmiş TG eğrileri (siyah: 2 °C/dk, kırmızı: 5 °C/dk, açık yeşil: 10 °C/dk, mavi: 15 °C/dk ve turkuaz: 20 °C/dk).



**Şekil 9.** 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'ün farklı ısıtma hızlarında kaydedilmiş DTA eğrileri (siyah: 2 °C/dk, kırmızı: 5 °C/dk, açık yeşil: 10 °C/dk, mavi: 15 °C/dk ve turkuaz: 20 °C/dk).

Şekil 8 ve 9'dan görüldüğü gibi 2, 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızlarında bir aykırılık yoktur. Ancak Şekil 9'da, 20 °C/dk ısıtma hızında elde edilen TG eğrisinin (turkuaz eğri) eğimi belli bir sıcaklıktan sonra pozitif olmuştur, bu kütle kaybı ile birlikte sıcaklığın azalması anlamına gelmektedir. Benzer olay Şekil 9'da DTA eğrilerinde de görülmektedir. Önce ısı veren tepkimenin DTA eğrisinde eğrinin düzgün bir şekilde artarken belli bir sıcaklık derecesinde birden geri dönüşe başladığı ve sıcaklıkla ters olarak bir akış izlediği görülmektedir. Bu sebepten dolayı grafiksel hesaplamalarda 20 °C/dk ısıtma hızındaki değerler dikkate alınmamıştır. Bu farklılığın sebebi tepkimenin enerjik maddelerde gözlenen sıcaklığın artmasıyla birlikte patlama tepkimelerinde tepkimenin aşırı hızlanmasından dolayı ortaya çıkan gaz ürünlerin hızlı bir şekilde ortamdaki uzaklaşmalarıdır. Tepkimede açığa çıkan ısıyı cihazın panlarına ve kefelelerine aktaramadan ortamdaki uzaklaşırlar ve bunun sonucunda pan düzgün bir şekilde ısınmaya devam edeceği yerde ortaya çıkan gazların tepkime ısını absorblayarak uzaklaşması sebebiyle kısa bir süre düşük sıcaklığa doğru kayar, cihazda böyle kaydettiği için eğriler anomali gösterebilmektedirler. Bu durum düşük ısıtma hızlarında bu durum gözlenmemektedir. Şekil 10'da anlatılan bu durum daha net gözlenmektedir.



**Şekil 10.** 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızı ile kaydedilen TG ve DTA eğrilerinin üç boyutlu olarak çizilmiş eğrilerinin karşılaştırılması.

Bu termal tepkime üzerinde farklı ısıtma hızlarında çalışılarak termokinetik analiz yapılmıştır, termokinetik analizde bu termal tepkimeye ait termodinamik veriler elde edilmiştir. Termokinetik analiz bir izotermal yöntemle, Coats-Redfern (CR), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Ozawa-Flynn-Wall (OFW) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Bu grafiksel yarı deneysel yöntemler ile önce termal tepkimenin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve Arrhenius pre-exponansiyal faktörü bulunmuş, bu değerler yardımıyla ise termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Grafiksel yöntemlerde  $E_a$  ve A değerleri KAS, OFW, CR yöntemleri için sırasıyla eşitlik 4, 5, 6 kullanılmıştır.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{A E_a}{R g(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

$$\ln \beta = \ln \frac{0.0048 A E_a}{R g(\alpha)} - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

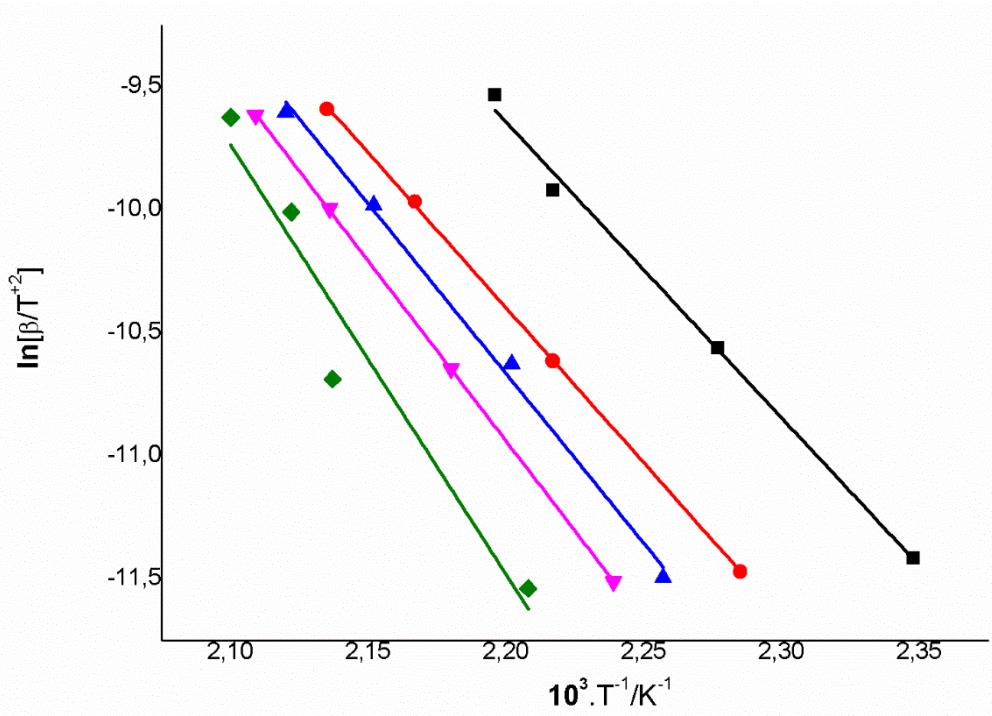
$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E_a} \left( 1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

KAS yönteminde  $1/T$  değerine karşılık  $\ln(\beta/T^2)$ , OFW eşitliğinde  $1/T$  değerine karşılık  $\ln \beta$  ve CR eşitliğinde  $1/T$  değerine karşılık  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  grafiklenmiş, eğim değerlerinden  $E_a$  parametresi, kayma değerlerinden de A değeri hesaplanmıştır. 2, 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında TG eğrilerinden hesaplanan ve grafiklenen değerler Tablo 8’de gösterilmiştir. Tablo 8’de verilen  $g(\alpha)$  değeri ondalık sayı olarak tepkimenin tamamlanma derecesidir. Bu çizelgedeki verilerden KAS, OFW ve CR yöntemlerine göre elde edilen grafikler aşağıda Şekil 11, 12 ve 13’te verilmişlerdir.

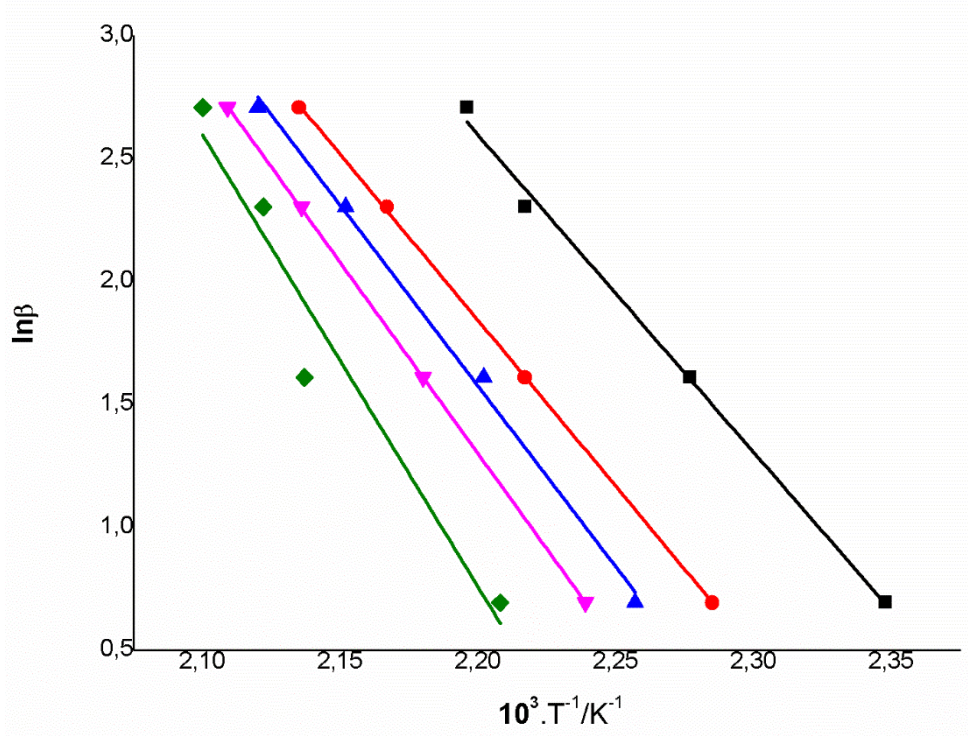
**Tablo 8.** Farklı ısıtma hızları ve  $g(\alpha)$  değerlerinde ölçülen sıcaklıklar ve hız eşitliğine göre y ekseninde yer alan hesaplanan değerler.

Isıtma hızı	$g(\alpha)$	T(K)	$1/T \cdot 10^{-3}$	$\ln \beta$	$\ln(g(\alpha)/T^2)$	$\ln(\beta/T^2)$
2°C/dk	0.2	425.96	2.348	0.693	-13.718	-11.415
	0.4	437.70	2.285	0.693	-13.079	-11.470
	0,5	443.15	2.257	0.693	-12.881	-11.495
	0.6	446.63	2.239	0.693	-12.714	-11.510
	0.8	452.93	2.208	0.693	-12.455	-11.538
5°C/dk	0.2	439.25	2.277	1.609	-13.780	-10.561

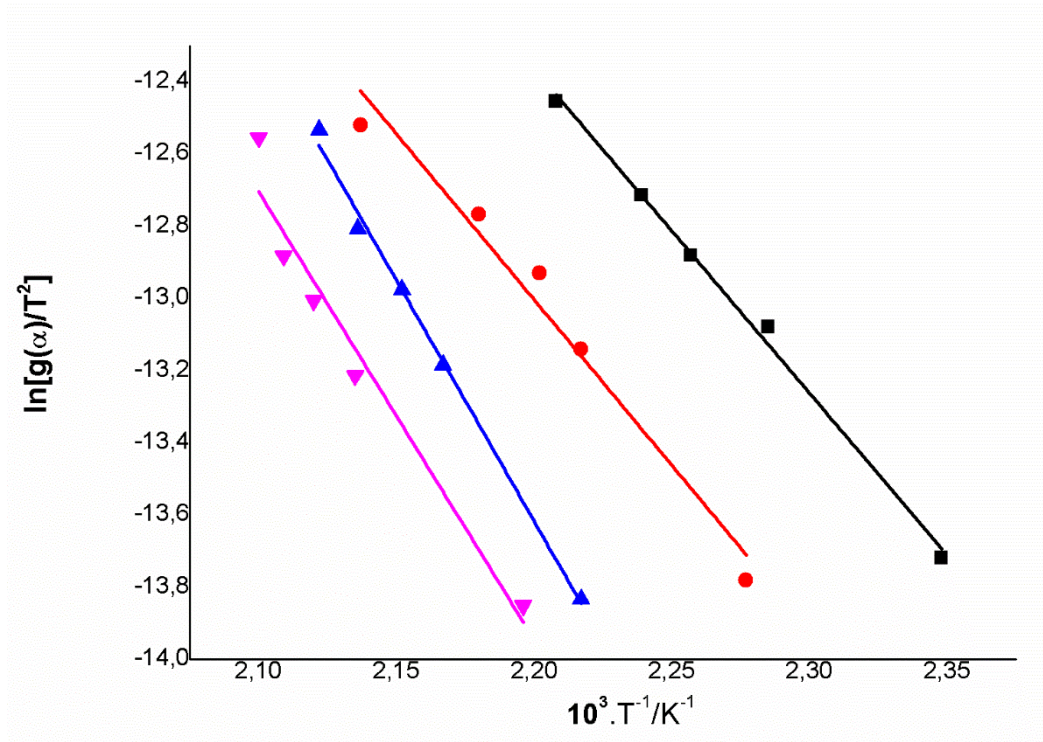
	0.4	451.09	2.217	1.609	-13.140	-10.614
	0.5	454.01	2.202	1.609	-12.929	-10.627
	0.6	458.61	2.180	1.609	-12.767	-10.647
10°C/dk	0.8	468.00	2.137	1.609	-12.520	-10.687
	0.2	451.10	2.217	2.303	-13.833	-9.921
	0.4	461.34	2.167	2.303	-13.185	-9.966
	0.5	464.75	2.152	2.303	-12.976	-9.980
	0.6	468.16	2.136	2.303	-12.808	-9.995
15°C/dk	0.8	471.35	2.122	2.303	-12.534	-10.009
	0.2	455.35	2.196	2.708	-13.851	-9.534
	0.4	468.30	2.135	2.708	-13.214	-9.590
	0.5	471.74	2.120	2.708	-13.006	-9.605
	0.6	474.06	2.109	2.708	-12.883	-9.615
20°C/dk	0.8	476.22	2.100	2.708	-12.555	-9.624
	0.2	507.74	1.970	2.996	-14.069	-9.464
	0.4	499.45	2.002	2.996	-13.343	-9.431
	0.5	496.45	2.015	2.996	-13.108	-9.419
	0.6	493.00	2.028	2.996	-12.912	-9.405
	0.8	486.08	2.057	2.996	-12.596	-9.377



Şekil 11. KAS Yöntemi ile  $g(\alpha) = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$  değerlerinde elde edilen doğrular.



Şekil 12. OFW Yöntemi ile  $g(\alpha) = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$  değerlerinde elde edilen doğrular.



Şekil 13. CR Yöntemi ile  $g(\alpha) = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$  değerlerinde elde edilen doğrular.

Eşitliklerden de görüleceği üzere doğruların eğimlerinden  $E_a$  değerleri, kaymalarından da  $A$  değerleri hesaplanabilmektedir.

$$\Delta H = E_a - R\Delta T \quad (7)$$

$$\Delta S = 2.303 \left( \log \frac{Ah}{kT} \right) R \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$



Denklem 7, 8 ve 9 yardımıyla termal tepkimenin termodinamik parametreleri bulunmaktadır. Bulunan termodinamik değerler aşağıda Tablo 10'da verilmiştir. Beklendiği gibi  $\Delta G$  değerleri beklediği gibi pozitifdir.

**Tablo 9.1** (3-Klorofenil)-1*H*-tetrazol'ün termodinamik parametreleri.

	Metot						
	OFW		KAS		Temperature	CR	
	Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (dk. <sup>-1</sup> )	Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (dk. <sup>-1</sup> )			Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$g(\alpha) = 0.4$	110.532	3.103.10 <sup>14</sup>	104.716	1.048.10 <sup>6</sup>	5°C	76.264	6.01.10 <sup>4</sup>
$g(\alpha) = 0.5$	120.426	3.889.10 <sup>15</sup>	114.651	1.269.10 <sup>7</sup>	10°C	110.892	9.012.10 <sup>8</sup>
$g(\alpha) = 0.6$	127.273	2.108.10 <sup>16</sup>	121.507	6.705.10 <sup>7</sup>	15°C	103.123	1.546.10 <sup>8</sup>
$g(\alpha) = 0.8$	150.508	7.109.10 <sup>18</sup>	145.008	2.190.10 <sup>10</sup>			

**Tablo 10.** 1(3-Klorofenil)-1*H*-tetrazol'ün hesaplanan termodinamik değerleri.

Metot	$\Delta H$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J. K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )
OFW	121.497	220.306	19.11
KAS	115.78	-112.624	168.12
CR	89.845	-77.183	125.709

### 3.5. Patlayıcı Performansı

Bu çalışmada sunulan patlama hızı ve basıncı, oksijen dengesi gibi tüm patlama parametreleri, EXPLO5 V6.03 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Program, kimyasal denge, sabit durum patlatma modeline dayanmaktadır. EXPLO5, katı karbon için Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW) durum denklemini (EOS) kullanmaktadır. Patlama parametreleri, sistemin Hugoniot eğrisinden birinci türevi ile bulunan Chapman-Jouguet (CJ) noktasında hesaplanmıştır. EXPLO5 hesaplamaları için aşağıdaki BKW EOS parametreleri seti kullanılmıştır:  $\alpha = 0.5$ ,  $\beta = 0.38$ ,  $\kappa = 9.32$ ,  $\theta = 4120$  [57]. Enerjik parametrelerin hesaplanması için ana patlama ürünlerinin, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, HCl, CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> olduğu varsayılmıştır. Patlama parametreleri, deneysel olarak belirlenen kristal yoğunluğu (X-ışını kırınım verilerinden) kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 14). EXPLO5 programı kullanılarak hesaplanan oksijen dengesi ( $\Omega$ ), patlama hızı (D) ve basınç (P) değerleri Tablo 11'de listelenmiştir.

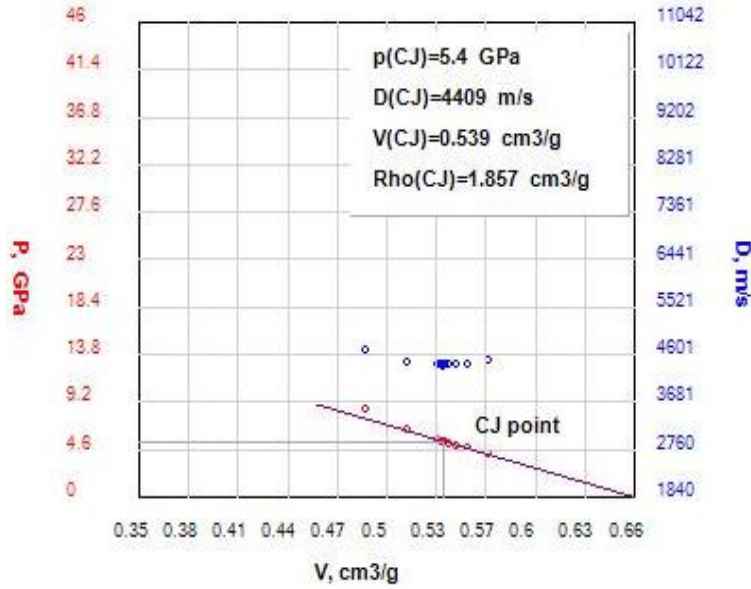
**Tablo 11.** 1(3-klorofenil)-1*H*-tetrazol'ün hesaplanan patlayıcı performans özellikleri.

$\Omega$ (%) <sup>a</sup>	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>	D (km. s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	P(GPa) <sup>a</sup>
-141.742	361.3	1.517	4.4	5.4

<sup>a</sup> EXPLO5 V6.03

<sup>b</sup> X-ışını verileri kullanılarak hesaplandı.

<sup>c</sup> CBS-4M



Şekil 14. 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol'un şok adyabat ve genişleme izantropu.

#### 4. Sonuç ve Yorum

Azotça zengin halkalı bileşiklerin termal bozunmalarının ısı veren tepkimeler olduğu uzun zamandan beri bilinmektedir [58, 59], bu sebepten dolayı azotça zengin heterohalkalı bileşikler enerjik maddeler sınıfında yer almaktadırlar. Bu çalışmada 3-klorofenil halkasına bağlı bir tetrazol grubu yerleştirilerek enerjik madde olmaya aday bir yeni bileşik sentezlenmiş ve termal bozunması incelenerek termal bozunma tepkimesinin patlayıcı enerjik maddeler gibi davranıp davranmadığının belirlenmesi hedeflenmiştir. Heterohalkalı grubun termal bozunmasında açığa çıkan ısının tüm molekül üzerinde etkili olup olmadığı, molekülün tamamının parçalanıp parçalanmadığı araştırılmıştır.

3-klorofenil aminden yola çıkılarak hazırlanan tetrazol bileşiğinin hedeflendiği gibi 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol olarak sentezlendiği IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR verilerinden (Şekil Ek 1 ve 2) ve X-ışını kırınımı ile karakterize edilerek doğrulanmıştır. Tetrazol halkası elektron çekici bir halka olmakla birlikte fenil halkasının  $\pi$  elektron sistemini kuvvetle deforme edebilecek kadar elektron çekici değildir [60]. Ayrıca fenil halkasına bağlı olan klor atomu halkayı elektronca besleyen yani aktive eden bir gruptur. Bu sebepten dolayı 1(3-klorofenil)-1H-tetrazol bileşiğinde fenil halkasının  $\pi$  elektron sisteminde büyük bir deformasyon olması ve moleküller arasında bir  $\pi... \pi$  etkileşimi beklenmemektedir. Şekil 3'ten görüldüğü gibi böyle bir etkileşim istiflenmede gözlenmemektedir. Bunun yanı sıra hidrojen bağı oluşturabilecek gruplarda yoktur. Her ne kadar literatürde C-H...X şeklinde hidrojen bağlarından bahsedilse de [61] birim hücre içinde istiflenmeyi etkileyecek bir hidrojen bağı yoktur. Hirshfeld analizi de böyle bir etkileşimin olmadığını net olarak ortaya koymaktadır. Enerjik maddelerde moleküller arası kuvvetli etkileşimler özellikle hidrojen bağları enerjik molekülün patlama performansını etkilemektedir. Ama bu maddenin molekülleri arasında kuvvetli bir etkileşim yoktur ve böyle bir durum söz konusu değildir.

Şekil 7'de bileşiğin 10 °C/dk ısıtma hızında kaydedilmiş TG eğrisi verilmiştir. Bileşik 106 °C sıcaklıkta düzgün bir ısı alan (endotermik) sinyal vererek erimekte ve 168 °C sıcaklıkta tam bir Gaussian eğrisi şeklinde bir bu tepkimeleri biraz etkilediğinden ısıtma hızı değiştikçe tepkimelerin sıcaklık aralıkları da değişmektedir, bu veriler Tablo 6'da

verilmiştir. Dikkat edilirse 2, 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızlarında kütle kaybı yaklaşık aynıdır, % 31.63 ile % 36.43 arasında ölçülmüştür ve ısı veren tepkimenin sinyali Gaussian sinyali şeklindedir. Buna karşın ısıtma hızı daha da artırıldığında kütle kaybı artmakta % 44 civarına yükselirken eğride Gaussian eğrisi formunu yitirmektedir. Patlayıcı maddelerde gözlenen bu durum makalede detaylı olarak açıklanmıştır. Isıtma hızı arttıkça belli bir hızdan sonra termal bozunma tepkimesinin aşırı hızlanması ve tam bir patlama tepkimesine dönüşmektedir. Tek bir tetrazol halkasının termal bozunmada kendisinden daha büyük bir halkayı parçalaması beklenemez, ayrıca çalışılan bileşikte fenil halkasına aktive edici grup olan klor grubu bağlıdır. Fenil halkasına halkayı gerginleştiren -NO<sub>2</sub> veya -CN gibi grupların bağlı olması durumunda fenil halkasının da tetrazol halkası parçalanırken parçalanması beklenebilir ama bu bileşikte böyle bir durum söz konusu değildir. Yapılan çalışmada yüksek ısıtma hızlarında tepkimenin patlama tepkimesine dönüştüğü gözleniyor ve % 44'lük kütle kaybı fenil halkasının da etkilendiği izlenimini veriyor. Aslında yüksek ısıtma hızlarında çalışmak enerjik maddelerin incelenmesinde yararlı sonuçlar vermemektedir. Farklı ısıtma hızlarında çalışılarak termal bozunma tepkimesinin termodinamik verilerinin hesaplanması çalışmanın amaçlarından birisidir ama dikkat edilirse kullanılan 3 termokinetik yöntemde de 20°C/dk ısıtma hızlarındaki veriler kullanılamamıştır. Bu çalışmada TG yöntemi yardımı ile üç farklı termokinetik analiz yöntem (Coats-Redfern (CR), Flynn-Ozawa-Wall (OFW) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)) kullanılmıştır. Üç yöntemde de bulunan sonuçlar birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Termodinamik temel yasalarından birisi olan Hess Yasası [62] kullanılarak termal bozunma tepkimesinde açığa çıkan ısı ölçülmüş ve olası termal bozunma tepkimesi ürünleri tahmini yapılmıştır. Ω Kurallarına göre Springall-Roberts yaklaşımı [63] ile bu tepkimenin ürünleri yazılacak olursa; sinyal vererek ısı veren (ekzotermik) bir tepkime ile bozunmaktadır ve ölçümde net bir kütle kaybı gözlenmektedir. Isıtma hızı

$C_7H_6N_4Cl \rightarrow 2N_{2(g)} + 3H_{2(g)} + 1/2 Cl_{2(g)} + 7 C_{(k)}$  şeklinde olması beklenirdi ve çıkan tüm ürünler element formunda olduklarından tepkimenin entalpisinin  $\Delta H^0_{Tepkime} = \sum \Delta H^0_f$  (ürünler) -  $\sum \Delta H^0_f$  (girenler) eşitliği uyarınca  $\Delta H^0_{Tepkime} = [0 + 0 + 0 + 0] - 361.3 = -363.1$  kJ/mol olması beklenirdi. Oysa DSC cihazı yardımıyla ölçülen ısı bu değerın 1/3'ü civarındadır. Yani 1(3-klorofenil)-1H tetrazolün termal parçalanma tepkimesi sırasında Ω kurallarının tam olarak gerçekleştiği söylenemez. Kütle kaybı, teorik hesaplamalar ve DSC cihazında ölçülen ısı dikkate alınarak termokinetik analizi yapıldığında maddenin ekzotermik bir tepkimeyle termal olarak bozunduğu ve en olası termal parçalanma ürünlerinin 3-klorofenil radikali ve tetrazol radikali olduğu belirlenmiştir. EXPLO5 V6.03 programı kullanılarak patlama hızı 4409 m/s, patlama basıncı 5.4 GPa ve oksijen dengesi -141.742 olarak hesaplanmıştır.

Özetle, sentezlenen enerjik azotça zengin madde çalışması ile maddenin kristal yoğunluğu, oksijen dengesi, erime noktası, ayrışma sıcaklığı, termokinetik analizi, patlama performansı (hız, basınç) gibi önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş, tasarlan yeni nesil enerjik madde ile çevre dostu maddelere alternatif bir enerjik madde örneği sunmaktadır.

## Kaynakça

- [1] A. Becuwe, A. Delclos, "Low- sensitivity explosive compounds for low vulnerability warheads.", *Propell. Explos. Pyrotech.*, 18(1), 1-10, 1993.
- [2] A. Zhurova, V. V. Zhurov and A. A. Pinkerton, " Structure and Bonding in  $\beta$ -HMX- Characterization of a Trans-Annular N...N Interaction.", *JACS*, 129(45), 13887-13893, 2007.
- [3] H. Östmark, S. Wallin, and P. Goede, " High energy density materials (HEDM): overview, theory and synthetic efforts at FOI.", *CEJEM*, 4(1-2), 83-108, 2007.
- [4] T. Klapötke, C. Janiak, and R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie*, Berlin:Walter de Gruyter, 2007.
- [5] R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. N. M. Shreeve, "Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids." *Angew. Chem.*, 45(22), 3584-3601, 2006.
- [6] T. M. Klapötke, "New nitrogen-rich high explosives", *High Energy Density Materials*, Springer, Berlin: Heidelberg, , 85-121, 2007.
- [7] N. Şen, "Characterization and properties of a new energetic co-crystal composed of trinitrotoluene and 2,6-diaminotoluene", *J. Mol. Struct.* 1179, 2019.
- [8] N. Şen, "A 1:1 energetic co-crystal formed between trinitrotoluene and 2,3-diaminotoluene", *Mac. J. Chem Chem. Eng.* 37, 2018.
- [9] S.I. Bozkus, K.S. Hope, B. Yüksel, N. Atçeken, H. Nazır, O. Atakol, N. Şen, "Characterization and properties of a novel energetic co-crystal formed between 2,4,6-trinitrophenol and 9-bromoanthracene", *J. Mol. Struct.*, 1179, 2019.
- [10] N. Şen, H. Nazır, N. Atçeken, K.S. Hope, N. Acar, O. Atakol, "Synthesis, characterisation and energetic performance of insensitive energetic salts formed between picric acid and 2,3-diaminotoluene, 2,4-diaminotoluene", *J. Mol. Struct.*, 1205, 2020.
- [11] S. Konar, A.A.L. Michalchuk, N. Şen, C.L. Bull, C.A. Morrison, C.R. Pulham, "Highpressure study of two polymorphs of 2, 4, 6-trinitrotoluene using neutron powder diffraction and density functional theory methods", *J. Phys. Chem.*, C 123, 2019.
- [12] M. Jaidann, S. Roy, H. Abou-Rachid and L. S. Lussier, "A DFT theoretical study of heats of formation and detonation properties of nitrogen-rich explosives", *J. Hazard. Mater.*, 176(1-3), 165-173, 2010.
- [13] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, " Halogen bonding: the  $\sigma$ -hole", *J. Mol. Model*, 13, 291-296, 2007.
- [14] M. B. Talawar, R. Siyabalan, T. Mukundan, H. Muthurajan, A.K. Sikder, B.R. Gandhe, A. Rao, " Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs)", *. Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 289-305, 2008.
- [15] G. Steinhauser, and T.M. Klapötke, " "Green" pyrotechnics: a chemists challenge." *Angewandte Chemie International Edition*, 47(18), 3330-3347, 2008.
- [16] U. R. Nair, S. N. Asthana, A. S. Rao, B. R. Gandhe, "Advances in high energy materials.", *Defence Science Journal*, 60(2), 137.2010.
- [17] L. Türker, and Variş, S., "A review of polycyclic aromatic energetic materials.", *Polycyclic Aromatic Compounds*, 29(4), 228-266, 2009.
- [18] A. V. Samet, V. N. Marshalkin, K. A. Lyssenko, V.V. Semenov, "Synthesis of substituted dibenz[b,f]oxepines from 2,4,6-trinitrotoluene.", *Russ Chem Bull* 58, 347-350, 2009.
- [19] C. W. An, F. S. Li, X. L. Song, Y. Wang, X. D. Guo, "Surface Coating of RDX with a Composite of TNT and an Energetic- Polymer and its Safety Investigation.", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 34(5), 400-405, 2009.
- [20] J. C. Oxley, J. L. Smith, J. Yue, J. Moran, J., "Hypergolic reactions of TNT.", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 34(5), 421-426, 2009.
- [21] A. T. Burtzell, *The Chemistry of Powder and Explosives*. Volume II (Davis, Tenney L.). *Journal of Chemical Education*, 20(8), 414, 1943.
- [22] M. A. Cook, *The science of high explosives*, Reinhold Publ. Corp., London, 1958
- [23] C. J. An, Y. L. He, G. H. Huang, Y. H. Liu, "Performance of mesophilic anaerobic granules for removal of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) from aqueous solution.", *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 526-532, 2010.
- [24] Y. Q. Wu, and F. L. Huang, "Frictional properties of single crystals HMX, RDX and PETN explosives.", *Journal of hazardous materials*, 183(1-3), 324-333, 2010.

- [25] Y. Bayat, M. Eghdamtalab, V. Zeynali, "Control of the particle size of submicron HMX explosive by spraying in non-solvent.", *Journal of Energetic Materials*, 28(4), 273-284, 2010.
- [26] H. Qiu, V. Stepanov, A. R. Di Stasio, T. Chou, W. Y. Lee, 2RDX-based nanocomposite microparticles for significantly reduced shock sensitivity. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 489-493, 2011.
- [27] A. S. Kumar, V.B. Rao, R. K. Sinha, A. S. Rao, "Evaluation of plastic bonded explosive (PBX) formulations based on RDX, aluminum, and HTPB for underwater applications." *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 35(4), 359-364, 2010.
- [28] D. S. Viswanath, T. K. Ghosh, V. M. Boddu, 1, 3, 5-Triamino-2, 4, 6-Trinitrobenzene (TATB). *Emerging Energetic Materials: Synthesis, Physicochemical, and Detonation Properties*, 247-271, 2018.
- [29] C. M. Tarver, "Corner turning and shock desensitization experiments plus numerical modeling of detonation waves in the triaminotrinitrobenzene based explosive LX-17.", *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(8), 2727-2736, 2010.
- [30] J. Sun, B. Kang, C. Xue, Y. Liu, Y. Xia, X. Liu, W. Zhang, "Crystal state of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) undergoing thermal cycling process.", *Journal of Energetic Materials*, 28(3), 189-201, 2010.
- [31] D. M. Hoffman and A. T. Fontes, "Density distributions in TATB prepared by various methods". *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 35(1), 15-23, 2010.
- [32] C. Le Gallic, R. Belmas, P. Lambert, "Preheating Sensitization of a TATB composition. Part two: Microstructure evolution.", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 29(6), 339-343, 2004.
- [33] J. Bottaro, Overviews of Recent Research on Energetic Materials. *Adv. Ser. Phys. Chem*, 16, 473, 2005.
- [34] S. V. Sysolyatin, A. A. Lobanova, Y. T. Chernikova, G. V. Sakovich, Methods of synthesis and properties of hexanitrohexaazaisowurtzitane. *Russian chemical reviews*, 74(8), 757, 2005.
- [35] P. E. Eaton, R. L. Gilardi, M. X. Zhang, "Polynitrocubanes: advanced high- density, high-energy materials.", *Advanced Materials*, 12(15), 1143-1148, 2000.
- [36] K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, A. Michailovski, G. Holl, "4, 10-Dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazaisowurtzitane (TEX): a nitramine with an exceptionally high density.", *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 58(9), o580-o581, 2002.
- [37] S. Zeman, Z. Jalový, "Heats of fusion of polynitro derivatives of polyazaisowurtzitane.", *Thermochimica acta*, 345(1), 31-38, 2000.
- [38] H. Gao and J. N. M. Shreeve, "Azole-based energetic salts.", *Chemical reviews*, 111(11), 7377-7436, 2011.
- [39] J. A. Steevens, B. M. Duke, G. R. Lotufo, T. S. Bridges, "Toxicity of the explosives 2, 4, 6- trinitrotoluene, hexahydro- 1, 3, 5- trinitro- 1, 3, 5- triazine, and octahydro- 1, 3, 5, 7- tetranitro- 1, 3, 5, 7- tetrazocine in sediments to Chironomus tentans and Hyalella azteca: Low- dose hormesis and high- dose mortality.", *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 21(7), 1475-1482, 2002.
- [40] G. Steinhauser, G. Giester, N. Leopold, C. Wagner, M. Villa, A. Musilek, " Nitrogen- Rich Compounds of the Lanthanoids: Highlights and Summary.", *Helvetica Chimica Acta*, 93(2), 183-202, 2010.
- [41] S.M. Danali, R. S. Palaiah, K. C. Raha, "Developments in Pyrotechnics.", *Defence Science Journal*, 60(2), 2010.
- [42] R. S. Damse, A. K. Sikder, " Suitability of nitrogen rich compounds for gun propellant formulations.", *Journal of Hazardous materials*, 166(2-3), 967-971, 2009.
- [43] J. C. Gálvez-Ruiz, G. Holl, K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, K. Löhnwitz, P. Mayer, H. Nötch, K. Polborn, C. J. Rohbogner, M. Suter, J. J. Weigand, "Derivatives of 1, 5-diamino-1 H-tetrazole: a new family of energetic heterocyclic-based salts.", *Inorganic Chemistry*, 44(12), 4237-4253, 2005.
- [44] T. Brinck, *Introduction to green energetic materials* (pp. 1-13). John Wiley & Sons Ltd: Chichester, UK., 63-68, 2014.

- [45] Y. Satoh and N. Marcopulos, "Application of 5-lithiotetrazoles in organic synthesis.", *Tetrahedron letters*, 36(11), 1759-1762, 1995.
- [46] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, "OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program.", *J. Appl. Crystallogr.*, 42(2), 339-341, 2009.
- [47] G. M. Sheldrick, "Crystal structure refinement with SHELXL.", *Acta Crystallogr C Struct Chem*, A71(1), 3-8, 2015.
- [48] G. M. Sheldrick, "Crystal structure refinement with SHELXL.", *Acta Crystallogr C Struct Chem*, C71, 3-8, 2015.
- [49] *Gaussian 09*, Revision B.01. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. 148
- [50] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern and J. A. Pople, "Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation.", *J. Chem. Phys.*, 106, 1063-1079, 1997.
- [51] E. F. C. Byrd and B. M. Rice, "Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations.", *J. Chem. Phys.*, A113, 5813-5813, 2009.
- [52] B. M. Rice, S. V. Pai and J. Hare, "Predicting heats of formation of energetic materials quantum mechanical calculations.", *Combust. Flame*, 118, 445-458, 1999.
- [53] P. J. Linstrom and W. G. Mallard, "NIST Standard Reference Database Number 69.", *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, MD, USA, 2005.
- [54] Mercury CSD 4.1.0 (Build 235316), <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>.
- [55] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Crystal Explorer 17*, University of Western Australia, 2017.
- [56] Nist Chemistry Webbook. <https://webbook.nist.gov/>
- [57] M. Sucasca, M. Sucasca, EXPLO5, Version 6.01; Brodarski Institute, Zagreb, Croatia, EXPLO5 (2013). Version 6.01.
- [58] R. W. Shaw, T. B. Brill, D. L. Thompson, *Overviews of recent research on energetic materials*, World Scientific, 266-267, 2005.
- [59] T. M. Klapötke, "Chemistry of high energy Materials", *Walter de Gruyter*, 4<sup>th</sup> Edition, 231-247, 2017.
- [60] T. M. Klapötke, M. Stein, J. Stierstorfer, "Salts of 1-H-tetrazole-synthesis characterization and properties", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634, 1711-1723, 2008.
- [61] G. R. Desiraju, "The C-H...O Hydrogen Bond", *Acc. Chem. Res.*, 29, 441-449, 1996.
- [62] P. Atkins, J. De-Paula, "Atkins's Physical Chemistry", *Oxford Uni. Press*, 8<sup>th</sup> Edition, 2006.