

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ENERJİK MALZEMELER: YENİ N,N,N-PİRAZOLİL-PİRİDİN Ag
KOMPLEKSLERİ SENTEZİ, TERMAL BOZUNMA ÖZELLİKLERİNİN
DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ**

Arda ATAKOL

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ENERJİK MALZEMELER: YENİ N,N,N-PİRAZOLİL-PİRİDİN Ag KOMPLEKSLERİ SENTEZİ, TERMAL BOZUNMA ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ

Arda ATAOL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç Dr. Hasan NAZIR

Bis-2,6(pirazol-1-il)piridin (pp) ve Bis-2,6(3,5-dimetilpirazol-1-il)piridin (dmpp) ligandları ve NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- oksitleyici anyonları ile 6 adet Ag(I) kompleksi sentezlenmiştir. Komplekslerin formülleri $[\text{Ag}(\text{pp})(\text{NO}_3)]$ (I), $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{NO}_3)]$ (II), $[\text{Ag}(\text{pp})(\text{ClO}_3)]$ (III), $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{ClO}_3)]$ (IV), $[\text{Ag}(\text{pp})(\text{ClO}_4)]$ (V), $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{ClO}_4)]$ (VI) şeklindedir. Sentezlenen malzemeler infrared spektroskopi ve element analizi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Analize uygun tek kristal formunda elde edilen I, IV ve VI numaralı komplekslerin yapıları, X-ışını difraksiyon yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Tüm komplekslerin ısı bozunma tepkimeleri termogravimetri/diferansiyel termal analiz (TG/DTA) yöntemleri ile analiz edilmiş; parçalanmanın, ekzotermik, patlama benzeri tepkimeler ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. Isıl bozunma sıcaklığının, reaksiyon ısısının ve kütle kaybının kompleks yapısındaki anyonun oksijen sayısına paralel olarak artış gösterdiği gözlenmiştir. Bileşiklerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve teorik oluşum entalpileri yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) kullanılarak hesaplanmıştır. Bozunma tepkimelerinin ısıları diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile belirlenmiştir. Teorik oluşum entalpisi ve deneysel olarak belirlenen ısı bozunma tepkimesinin entalpisi Hess yasası uyarınca bir arada yorumlanarak bozunma ürünleri tahmin edilmiştir. Termo-kinetik analiz için uygun olduğu gözlenen I, II ve VI numaralı komplekslerin termogravimetri eğrileri Coats-Redfern, Flynn-Ozawa-Wall ve Kissinger-Akahira-Sunose yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş, kinetik ve termodinamik değişkenler hesaplanmıştır. II numaralı kompleksin iki basamaklı bir tepkime ile, diğer komplekslerin tek basamaklı, çok hızlı tepkimelerle parçalandığı belirlenmiştir.

Eylül 2020, 87 sayfa

Anahtar Kelimeler: enerjik malzemeler, patlama ısısı, termo-kinetik analiz, X-ışını difraksiyon, ısı bozunma, DFT

ABSTRACT

PhD Thesis

ENERGETIC MATERIALS: NEW N,N,N-PYRAZOLYL PYRIDINE Ag COMPLEXES - SYNTHESIS, THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THERMAL DECOMPOSITION PROPERTIES

Arda ATAOL

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

Supervisor: Doç Dr. Hasan NAZIR

6 energetic Ag(I) complexes- [Ag(pp)(NO₃)] (I), [Ag(dmpp)(NO₃)] (II), [Ag(pp)ClO₃] (III), [Ag(dmpp)ClO₃] (IV), [Ag(pp)ClO₄] (V), [Ag(dmpp)ClO₄] (VI) - were synthesized from the ligands, Bis-2,6(Pyrazol-1-yl)Pyridine (pp), Bis-2,6(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)Pyridine (dmpp) and oxidizing anions, NO₃⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻. The compounds were characterized by IR spectroscopy and elemental analysis. The molecular structure of the complexes numbered I, IV and VI which have been obtained as suitable single crystals were revealed by X-Ray diffraction methods. The thermal decomposition reactions of each complex were analyzed by using thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA). It was seen that they were exothermic explosion-like decompositions. It was noted that the decomposition temperature, enthalpy of reaction and mass loss increased with higher number of oxygen atoms of the oxidizing anion within the complex structure. The theoretical formation enthalpy as well as the HOMO and LUMO energies were calculated by using density functional theory (DFT). The heat of decomposition reactions were measured by using differential scanning calorimetry (DSC). The data were interpreted together and according to Hess' law to estimate decomposition products. The thermogravimetry curves of complexes numbered I, II and VI were found suitable for thermo-kinetic analysis and were analyzed with methods Coats-Redfern, Flynn-Ozawa-Wall and Kissinger-Akahira-Sunose to obtain related kinetic and thermodynamic parameters. It was revealed that the complex II decomposed in a 2 step reaction whereas the others decomposed in rapid, single step reactions.

September 2020, 87 pages

Key Words: high energy materials; heat of explosion; thermo-kinetic analysis; X-Ray diffraction; thermal decomposition; DFT

TEŞEKKÜR

Danışmanım Doç. Dr. Hasan NAZIR'a, çalışmalarına olağanüstü yardımcı olduğu, okul dışında da her konuda bana rehberlik ve yoldaşlık ettiği için teşekkür ederim.

Anne ve babama, bana doğaya dair araştırma merakımı aşıladıkları, bu merakı giderme arayışlarımda itici güç oldukları için teşekkür ederim.

Eşime, hislerimi ve düşüncelerimi paylaşırken, ruh halime aldırmadan yanımda olduğu için teşekkür ederim.

Son olarak, küçük kızıma, yaşantıma rengarenk bir gündem getirdiği için çok teşekkür ederim.

Arda ATAKOL

Ankara Eylül, 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı ve Hipotezi	1
1.2 Çalışmanın Kapsamı	2
1.3 Çalışmanın Önemi.....	4
2. KAYNAK ÖZETLERİ VE KURAMSAL TEMELLER	7
2.1 Kaynak Özetleri.....	7
2.1.1 Koordinasyon kimyası odaklı araştırmalar	7
2.1.2 Termodinamik ve kinetik analiz odaklı araştırmalar	15
2.1.3 Yüksek enerjili malzemeler odaklı araştırmalar	21
2.1.4 Kuantum mekanik hesaplama odaklı araştırmalar	23
2.2 Kuramsal Temeller	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1 Kullanılan Kimyasallar, Analitik Cihazlar ve Temel Analiz Yöntemleri.....	29
3.2 Bileşiklerin Hazırlanması	30
3.2.1 Ligandlar.....	30
3.2.2 Gümüş tuzları	31
3.2.3 Kompleksler	31
3.3 Termo-kinetik Analiz Yöntemleri.....	33
3.4 Kuantum Mekanik Hesaplamalar	34
3.5 Oksijen Balansı.....	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37

5. SONUÇ.....	64
KAYNAKLAR	66
EKLER.....	72
EK 1 Komplekslerin Optimizasyon Hesaplamaları ile Belirlenmiş Yapılarının ve Molekül İçi Etkileşimlerin Bilgisayarla Modellenmiş Görüntüleri.....	73
EK 2 Komplekslerin HOMO ve LUMO Geometrilerinin Bilgisayarla Modellenmiş Görüntüleri.....	76
EK 3 Komplekslerin Moleküler Yüzeydeki Elektrostatik Potansiyellerinin Bilgisayarla Modellenmiş Görüntüleri	82
ÖZGEÇMİŞ.....	85



SİMGELER DİZİNİ

A	Arrhenius ön-üstel faktörü
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
$\text{Ag}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}]$	Gümüş salisilat
dmpp	Bis-2,6(3,5-dimetilpirazol-1-il)piridin
E_a	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
$g(\alpha)$	Tepkimenin tamamlanma oranı
MeOH	Metil alkol
NImag	Sanal frekansların sayısı
pp	Bis-2,6(Pirazol-1-il)piridin
Q	Tepkime ısısı
R	Evrensel gaz sabiti
T	Sıcaklık
<i>t</i> -bütil	Tersiyer bütil
β	ısıtma hızı
ΔH	Entalpideki değişim
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
ΔS	Entropideki değişimi
$\Delta_f H^\circ_{298}$	298 K’de oluşum entalpisi
μ	Dipol momenti
Ω	Oksijen balansı
$^\circ$	Derece

Kısaltmalar

CR	Coats-Redfern termo-kinetik analiz yöntemi
DDT	Parlamadan (deflagrasyon) patlamaya (detonasyon) geçiş
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teori
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
FOW	Flynn-Ozawa-Wall termo-kinetik analiz yöntemi

FTIR	Fourier Transform İnfrared spektroskopi
HOMO	En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
ICTAC	Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu
IR	Kızıl ötesi
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose termo-kinetik analiz yöntemi
LA	Kurşun azit
LUMO	En düşük enerjili boş molekül orbitali
LS	Kurşun stıfnat
MF	Civa fulminat
NBO	Doğal bağ orbitali
NIST	ABD Ulusal Standart ve Teknoloji Enstitüsü
SQUID	Süper-iletken kuantum girişim cihazı magnetometri
TG	Termogravimetri
TG-DTA	Termogravimetri – diferansiyel termal analiz
UV	Mor ötesi
XRD	X-ışını difraksiyon kristalografi
¹ H-NMR	Hidrojen nükleer manyetik rezonans spektroskopi
¹³ C-NMR	Karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Sentezlenen ligand ve komplekslerin genel formülleri.....	3
Şekil 4.1 Komplekslerin TG eğrileri.....	40
Şekil 4.2 Komplekslerin DTA eğrileri	41
Şekil 4.3 II numaralı kompleksin 5 °C.dak ⁻¹ ısıtma hızında kaydedilmiş TG-DTA eğrileri.....	45
Şekil 4.4 II numaralı kompleksin 10 °C.dak ⁻¹ ısıtma hızında kaydedilmiş TG-DTA eğrileri.....	45
Şekil 4.5 I numaralı kompleksin PLUTON molekül modeli, [Ag(pp)(NO ₃)]	53
Şekil 4.6 IV numaralı kompleksin PLUTON molekül modeli, [Ag(dmpp)(ClO ₃)]	53
Şekil 4.7 VI nmaralı kompleksin PLUTON molekül modeli, [Ag(dmpp)(ClO ₄)]	54
Şekil 4.8 I numaralı kompleksin ORTEP-3 molekül modeli, [Ag(pp)(NO ₃)]	54
Şekil 4.9 IV numaralı kompleksin ORTEP-3 molekül modeli, [Ag(dmpp)(ClO ₃)].....	55
Şekil 4.10 VI nmaralı kompleksin ORTEP-3 molekül modeli, [Ag(dmpp)(ClO ₄)].....	55
Şekil 4.11 Komplekslerin molekül orbitallerinin enerji seviyeleri	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Element analizi, atomik absorpsiyon ve IR spektroskopi çalışmalarından elde edilen veriler.....	37
Çizelge 4.2 Ligandların ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma ve kütle spektrometri pikleri	39
Çizelge 4.3 I , V ve VI numaralı komplekslerin çözücü molekülü kaybetme reaksiyonlarının termo-analitik verileri	42
Çizelge 4.4 Komplekslerin ısıl bozunma tepkimelerinin termo-analitik verileri.....	43
Çizelge 4.5 Komplekslerin ısıl bozunma tepkime ısıları	44
Çizelge 4.6 FOW ve KAS yöntemleri ile hesaplanmış E _a ve A değerleri.....	46
Çizelge 4.7 CR yöntemi ile hesaplanmış E _a ve A değerleri	47
Çizelge 4.8 Termo-kinetik çıktılar kullanılarak hesaplanmış termodinamik değişkenler	49
Çizelge 4.9 X-ışını çalışmasında veri toplama koşulları ve kristal özellikleri.....	51
Çizelge 4.10 I , IV ve VI numaralı komplekslerin başlıca bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	56
Çizelge 4.11 Komplekslerin HOMO ve LUMO enerjileri ve atomik orbitallerin bu orbitallere katkı oranları.....	58
Çizelge 4.12 Komplekslerin dipol momentleri ve Ag atomlarının d orbitallerinin doluluk değerleri	60
Çizelge 4.13 Oksijen balansı ve patlama tepkimesine dair diğer teorik değişkenler.....	62

1. GİRİŞ

1990 yılında ilk defa literatüre girmelerini takip eden süreçte, pirazolil piridin türevleri, önemli bir ligand sınıfı olarak göze çarpmıştır (Jameson ve Goldsby 1990). Pirazolil piridinler NN ve NNN tipi terpiridin benzeri ligandlardır. Terpiridinler karşısında en temel avantajları hazırlanmalarının görece daha kolay olmasıdır. Bu kolaylık sebebiyle kısa sürede koordinasyon kimyası literatüründe sık rastlanan malzemeler olmuşlar ve buradaki varlıklarını günümüze kadar korumuşlardır (Halcrow 2005, Atwood vd. 2019). Diğer tarafta, yüksek enerjili malzemeler alanındaki güncel çalışmalar önemli oranda, azotça zengin, çevreye geleneksel alternatiflerinden daha duyarlı malzemelerin üretilmesi alanına odaklanmıştır. Özgün pirazolil piridin kompleksleri, azotça görece zengin bir liganda sahip olmaları sebebiyle bu açıdan başarılı enerjik malzeme adayları olarak değerlendirilebilir (Politzer ve Murray 2003, Agrawal ve Hodgson 2007, Larina ve Lopyrev 2009). Bunun yanında, uzunca bir süredir, belirli gümüş tuzları ve gümüş(I) komplekslerinin patlayıcı davranış gösterdiği bilinmektedir (Breuer ve Riley 1963, Greenwood ve Earnshaw 1998, Atakol vd. 2007, Karaghiosoff vd. 2009, Musil vd. 2013, Tao vd. 2012).

1.1 Çalışmanın Amacı ve Hipotezi

Bu tez çalışmasının bahsi geçen üç araştırma alanının çakıştığı noktada yer alması hedeflenmiştir. Bu çerçevede, özgün bileşikler sentezlemek, bu bileşiklerin farklı bakış açıları ile deneysel ve teorik incelemelerini gerçekleştirmek, elde edilen bulguları karşılaştırıp değerlendirerek yüksek enerjili, azotça zengin ligandların oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin ısıl bozunma reaksiyonlarına ışık tutmak amaçlanmıştır.

Ag elementinin bazı tuzlarının ve komplekslerinin patlayıcı özelliği uzun zamandan beri bilinmektedir, bu tuzlar arasında AgCN, AgN₃, Ag₂C₂O₄, AgHC₂, AgHC₂.6AgNO₃, AgNCO, Ag(C₆H₄(OH)COO) sayılabilir (Greenwood 1998, Guo 1998, Schmidt vd. 2007, Matyas ve Pachman 2013). Ag(I) bileşiklerinin bu patlayıcı özelliğinin sebebi mor ötesi ışık etkisiyle veya ısıl olarak uyarıldıklarında meydana gelen tepkimelerde metalik Ag açığa çıkması esnasında oluşan ara ürünlerin hızlıca gaz bileşiklere

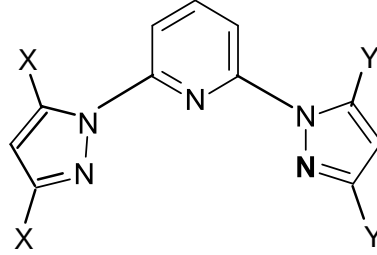
dönüşmesidir. Genel olarak bu bozunma tepkimeleri ısı veren türden olduklarından açığa çıkan gaz türlerin hızla genişmesi patlama etkisi yapmaktadır. Belirli Ag(I) bileşiklerinin gösterdiği bu davranıştan dolayı, günümüzde mühimmat endüstrisinde birkaç Ag bileşiği birincil patlayıcı, diğer bir deyişle fünye malzemesi, olarak kullanılmaktadır (Klapötke 2017). Gümüşün oksitleyici anyonlarla oluşturduğu bileşikler, özellikle anorganik nitrat, klorat ve perklorat tuzları, son derece kararlardır. Bunun yanı sıra bu bileşikler organik ve inorganik ligandlarla kolayca kompleks verebilmekte ve oluşan kompleksler kristalin formda elde edilebilmektedir. Öte yandan oksitleyici anyonlar, kara barut gibi ilkel enerjik maddelerin bile yapısında bulunmaktadır. Bununla birlikte, Ag(I) bileşiklerinin patlama eğiliminin olması; oksitleyici anyon içeren Ag(I) tuzlarına, azotlu organik ligandlar eklenirse meydana gelecek kompleksin termal olarak bozunması sonucu patlama tepkimesi gerçekleşebileceği fikrini doğurmuştur. Çalışma, bu fikirler doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

1.2 Çalışmanın Kapsamı

Çalışma kapsamında, iki pirazolil piridin türevi ligand ve bunların farklı anyonlarla birlikte oluşturdukları gümüş(I) kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen ligandlar Bis-2,6(Pirazol-1-il)piridin (pp) ve Bis-2,6(3,5-dimetilpirazol-1-il)piridin (dmpp), komplekslerin formülleri ise $[Ag(pp)(NO_3)]$ (I), $[Ag(dmpp)(NO_3)]$ (II), $[Ag(pp)(ClO_3)]$ (III), $[Ag(dmpp)(ClO_3)]$ (IV), $[Ag(pp)(ClO_4)]$ (V) ve $[Ag(dmpp)(ClO_4)]$ (VI) şeklindedir. Kompleksler ligandlar ve $AgNO_3$, $AgClO_3$, $AgClO_4$ tuzları ile MeOH ortamında hazırlanmıştır. Şekil 1.1’de sentezlenen ürünlerin genel, açık formülleri verilmiştir.

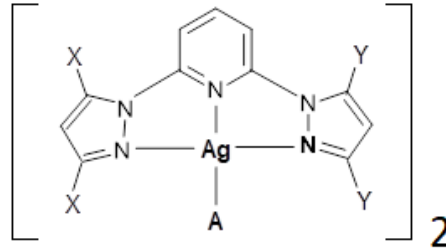
Öncelikle, hazırlanan bileşikler karakterize edilmiştir. Bileşimleri element analizi kullanılarak, fonksiyonel grupları ise IR spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Sonrasında termogravimetri (TG) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleri ile ısıl bozunma davranışları incelenmiştir. TG ve element analizi sonuçları incelendiğinde I, V ve VI numaralı komplekslerin kristal yapılarında bağlanmış çözücü (H_2O ve MeOH) molekülleri olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca I, IV ve VI numaralı

komplekslerin uygun, tek kristal formunda çöktürmeleri elde edilebilmiş ve bunların kimyasal yapıları X-ışını difraksiyon yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



X = Y = H Bis-2,6(Pirazol-1-il)piridin (pp)

X = Y = CH₃ Bis-2,6(3,5-dimetilpirazol-1-il)piridin (dmpp)



X = Y = H A = NO₃ [Ag(pp)(NO₃)] (I)

X = Y = CH₃ A = NO₃ [Ag(dmpp)(NO₃)] (II)

X = Y = H A = ClO₃ [Ag(pp)(ClO₃)] (III)

X = Y = CH₃ A = ClO₃ [Ag(dmpp)(ClO₃)] (IV)

X = Y = H A = ClO₄ [Ag(pp)(ClO₄)] (V)

X = Y = CH₃ A = ClO₄ [Ag(dmpp)(ClO₄)] (VI)

Şekil 1.1 Sentezlenen ligand ve komplekslerin genel formülleri

TG verileri, **II** numaralı kompleks dışındaki tüm komplekslerin çok hızlı ısıl bozunma reaksiyonları ile parçalandıklarını göstermiştir. **I**, **II** ve **VI** numaralı komplekslerin ısıl bozunma reaksiyon kinetikleri de farklı ısıtma hızlarında TG analizleri tekrarlandıktan sonra elde edilen veriler 3 ayrı kinetik analiz yöntemi ile incelenerek araştırılmış ve birbiri ile karşılaştırılmıştır. Burada kullanılan yöntemler izotermal bir yöntem olan Coats Redfern (CR) yöntemi ve izokonversiyonel Kissinger-Akahira-Sunose (KAS),

Flynn-Ozawa-Wall (FOW) yöntemleridir. Böylece karmaşık süreçlerle gerçekleşen ısıl bozunma reaksiyonlarında kinetik çalışmaların, farklı bakış açılarına sahip yöntemler ile gerçekleştirildiğinde ne derece tutarlı oldukları da incelenmiştir. Sonuçlar **II** numaralı kompleksin iki basamaklı bir tepkime ile, diğerlerinin ise tek basamakta parçalandığını göstermiştir. Ne yazık ki **III**, **VI** ve **V** numaralı komplekslerin ısıl bozunma tepkimelerinin kinetik analize izin vermeyecek ölçüde ani ve şiddetli şekilde gerçekleştikleri belirlenmiş; bu nedenle de bu analizler yapılamamıştır. Sentezlenen komplekslerin farklı anyonlar içerdiği gerçeğinden faydalanılarak, termal analiz çalışması kapsamında kompleks yapısındaki oksidatif anyonun ısıl bozunma sıcaklığı ve enerjisi üzerindeki etkisi tartışılmıştır. Literatürde, benzer bir yaklaşımın uygulandığı sınırlı sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür (Karaghiosoff vd. 2009, Tao vd. 2012).

Bunlara ek olarak, sentezlenen komplekslerin, kuantum mekanik hesaplama yöntemleri kullanılarak teorik incelemeleri de gerçekleştirilmiştir. Kompleksler yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) kullanılarak modellenmiş, NBO algoritması kullanılarak metal merkezlerinin *d* orbitallerinin doluluk oranları belirlenmiştir. Bu hesaplamalar hem DFT ile optimize edilen yapılar hem de X-ışını çalışmasından elde edilen yapılar üzerine gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan HOMO-LUMO enerji seviyelerinden, komplekslerin ısıl kararlılıkları arasındaki farkları yorumlamakta faydalanılmıştır. Ayrıca atomlaşma teorisinden faydalanılarak bileşiklerin teorik oluşum entalpileri hesaplanmıştır (Rice vd. 1999). Son olarak, hesaplanan teorik oluşum entalpileri ve deneysel olarak tespit edilen ısıl bozunma reaksiyonu entalpileri Hess yasasına uygun olarak bir arada değerlendirilmiş, bu sayede ısıl bozunma ürünleri tahmin edilmiştir.

1.3 Çalışmanın Önemi

Günümüzde kullanılan enerjik maddeler dört ana kategori altında toplanabilirler. Bu kategoriler özellik ve kullanım amacı bakımından birbirinden ayrılır. İlk olarak, piroteknikler basitçe söndürülemeyen ya da geleneksel yöntemlerle söndürülmesi zor olan, yangın çıkarma ve rekreasyon amaçlı kullanılan malzemelerdir. Eğlence amaçlı kullanılan maytap ve saldırı silahı olarak kullanılan napalm bu maddelere örnek teşkil eder. Propellantlar her türlü mermi, füze veya roketin hareket etmesini sağlayan enerjik

maddelerdir. Uyduları dünya çevresinde yörüngeye taşıyan veya kıtalar arası füzelerin hedeflerine varmalarını sağlayan yakıtlar bu sınıfa girer. Birincil patlayıcılar, ikincil patlayıcıların veya diğer adıyla yüksek patlayıcıların mermi veya füze hedefe vardığında patlamasını sağlayan, erken tepkime verebilen, ateşleme amaçlı kullanılan enerjik maddelerdir. Son olarak, yüksek patlayıcılar ise pratikçe merminin veya füzenin tahrip etkisini sağlayan ana patlayıcılardır.

Kısaca, fünye olarak kullanılan birincil patlayıcılarda aranan özelliklerden biri malzemenin homojen olması, diğer bir deyişle, her noktasında aynı özellikleri taşımasıdır. Genellikle fünye malzemeleri kristalin yapıda enerjik maddelerdir. Her ne kadar yöne bağlı olarak basınçtan etkilenseler de termal etkilerin yönünden fazla etkilenmezler. Günümüzde hava silahları endüstrisinde havadan havaya ve karadan havaya kullanılan savunma sistemlerinde, füzelerin sürati yüksek olduğundan patlama zamanının önemi vardır. Fünye materyalinin çok kısa bir sürede, mikrosaniyeler içinde patlaması gerekir. Bu sayede, yüksek patlayıcının mermi veya füze hedefe tam ulaştığı anda patlatılması sağlanabilir. Belli bir sıcaklıkta veya elektrik alanında veya basınç altında fünye malzemesinin tam olarak, pratikçe aynı anda patlaması ve yüksek patlayıcıyı ateşlemesi gerekir.

Bu çalışmada elde edilen Ag(I) kompleksleri tek kristal olarak elde edilebilmekte ve kristaller birkaç mm çapında olabilmektedirler. Çalışmanın amaçları dahilinde açıklandığı üzere, oksitleyici anyon ve organik ligand içeren yeni patlayıcı maddeler üretilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef iki bakımdan önemlidir. Öncelikle, enerjik maddelerin özelliklerinin daha iyi analiz edilebilmesi, tehlike arz eden özelliklerinin tahmin edilebilmesi kritiktir. Örneğin, $Ag_2C_2O_4$ gibi basit bir tuzun patlayıcı özelliği olduğunu derinlemesine inceleme yapmadan tahmin etmek oldukça zordur. Özellikle bazı malzemelerin karışımlarının ne derece tehlike arz ettiği ancak bu tür çalışmalar ve teorik hesaplamalar sayesinde tahmin edilebilir. Şüphesiz, bu konuda ne kadar çok araştırma yapılırsa karşı önlemler o kadar sağlıklı olacaktır. İkinci önemli nokta da yeni birincil patlayıcıların ortaya çıkarılmasının faydalı bir çaba olacağıdır. Fünye malzemelerinin savunma sistemleri için önemi açıklanmıştır. Hazırlanan kristalin komplekslerin bu maddeler arasında yer alabilecek adaylar olduğu düşünülmektedir.

Öte yandan, içinde bulunduğumuz çağda, insanlığı ilgilendiren bir konu sürekli artan dünya nüfusu karşısında lojistik teknolojilerinin durumudur. Birçok endüstriyel madde gerek kullanılmalarında gerekse taşınmalarında tehlike arz eder. Örneğin uçak endüstrisinde kullanılan Mg metalinin, ferro-magnezyum çeliklerinin ve oksitleyici maddelerin bir yerden bir yere nakliyesinde alınacak önlemler, bu maddelerin hangi malzemelerle birlikte taşınabileceği gibi konular endüstriyi doğrudan ilgilendirir. Bu ve benzeri sebeplerden dolayı, malzeme biliminde bilgi birikimi kritik önem taşımaktadır. Bu bağlamda, yapılan çalışma, yeni enerjik maddeler elde edilmesi, bu maddelerin endüstride kullanılabilmesi, depolanabilme özelliklerinin anlaşılabilmesi, ne ölçüde tehlikeli olduklarının anlaşılması bakımından değerlidir. Bu tez çalışmasının yayınlandığı tarihe çok yakın zamanda, Sakarya, Hendek yerleşimindeki havai fişek üretim tesisinde meydana gelen ve üzücü can kayıplarına sebep olan patlamaya dikkat çekmek gerekir. Kullanılan materyallerin özellikleri daha gerçekçi olarak bilinir, bu malzemelerin nasıl muhafaza edilmeleri gerektiği belirlenirse, potansiyel tehlikeleri ile ilgili, tüm ilgili taraflara, ciddi ve gerçekçi bir bilgilendirme yapmak, önlemlerin daha hızlı ve güvenli olarak alınmasını sağlamak mümkün olabilir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ VE KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kaynak Özetleri

Devam eden bölümde, bu tez çalışmasının planlanması ve gerçekleştirilmesi süreçlerinde, incelenen ve başvuru alan araştırmaların özetlerine, ağırlıklı olarak ilgilendikleri konu başlıklarına göre 4 başlık altında yer verilmiştir. Bu çalışmaların önemli bir kısmı disiplinler arası ve/veya farklı konuların bir arada incelendiği yayınlardır. Başlıklar belirlenirken, tez çalışması kapsamında yapılan araştırmaya yönelik odak noktaları hesaba katılmıştır.

2.1.1 Koordinasyon kimyası odaklı araştırmalar

1984 yılında Dobson vd. tarafından yayınlanan çalışmada, Bis(α,α' -diimin)bakır(I) yapısındaki 3 farklı diimin bakır(I) kompleksinin yapılarının ve koordinasyonlarının aydınlatılması konu edilmiştir. Yapılar tek kristal X-ışını difraksiyon yöntemleri kullanılarak ortaya çıkarılmıştır. Çalışılan komplekslerde yapıda tespit edilen anyon ve solvent türlerinin koordinasyona katılmadığı; ligandın 4 N atomu tarafından koordine edilen Cu(I) merkezlerinin tetrahedral geometriden bir hayli sapmış olduğu ifade edilmiştir.

Jameson ve Goldsby tarafından, 4 adet 2,6-bis(N-pirazolil)piridin türevinin, diglim içinde 2,6-dihalopiridinlerden, aşırı potasyum pirazolat varlığında sentezlendiği 1990 yılında rapor edilmiştir. Büyük boyutlu substituent gruplar bağlanmış pirazollerin, sterik engellerden görece uzak azot tarafından reaksiyon verdiği ve bu reaksiyonlardan yalnız bir rejyoizomer elde edildiği belirtilmiştir. 2,6-dibromopiridinindeki ikinci brom grubunun ayrılması bir hayli yavaş olduğundan bu aşamada monosubstitue 2-bromo-6-(N-pirazolil)piridin'in kolayca elde edildiği bildirilmiştir. Bu ara ürün, bir substitue pirazolün potasyum tuzu ile muamele edilerek, asimetrik 3 farklı bis(N-pirazolil)piridin türevi elde edilmiştir.

Gamez vd., 3 dişli 2,6-bis(pirazol-3-il)piridin ligandının, bakırın halojenür (klor ve brom), nitrat ve tetrafloroborat tuzları ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve yapılarının aydınlatılması üzerine yaptıkları çalışmayı 2002 yılında yayınlamıştır. Sentezlenen komplekslerin karakterizasyonları IR spektroskopisi, elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi ve ligand alan spektroskopisi yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Tek kristal X-ışını difraksiyon çalışması ile aydınlatılan yapılardan $[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_5)\text{Br}_2]$ formülüne sahip komplekste bakır(II) merkezin 2,6-bis(pirazol-3-il)piridin ligandının 3 N atomu ile iki Br atomu tarafından koordine edildiği, koordinasyon küresinin trigonal-bipiramit ile kare piramit arasında bir geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kompleks moleküllerinin N-H grupları ile Br atomları arasındaki hidrojen bağları ile 2 boyutlu bir ağ düzleminde çiftlendikleri belirtilmiştir. Cl içeren benzer formüle sahip kompleksin yapısının da Br kompleksine paralel olduğu ifade edilmiştir. Öte yanda, formülü $\{\text{Cu}[(2,6\text{-bis(pirazol-3-il)piridin)}]_2\}(\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{0.5}(\text{MeOH})_3$ olan tetrafloroborat içeren komplekste, bakır iyonunun N_6 çevreli iki mer-oryantasyona sahip tridentat ligandla çevrili halde, bir Jahn-Teller bozulmasına uğramış oktahedral koordinasyon küresi içinde olduğu belirlenmiştir.

Halcrow 2005 yılında 2,6-di(pirazol-1-yl)piridin ve 2,6-di(pirazol-3-il)piridin türevlerinin kompleksleri ve bu komplekslerin koordinasyon kimyası üzerine bir inceleme makalesi yayınlamıştır. Bu ligandların 1990 yılından itibaren koordinasyon kimyası literatüründe yer aldığından ve üzerine çok daha fazla çalışma bulunan, benzer terpiridin türevlerine nazaran avantajları ve dezavantajlarından bahsedilmiştir. Koordinasyon kimyası açısından, ilgili lantanit komplekslerinin luminesan özellikleri sayesinde kazandıkları biyolojik algılayıcı potansiyeline, demir komplekslerinin olağandışı ısı ve fotokimyasal spin geçişi kabiliyetlerinin üzerinde durulmuştur.

2005 yılında Leita vd. tarafından bildirilen çalışma kapsamında, pirazol ve imidazol temelli N,N-şelatlayıcı ligandlar ile, solvatlanmış, hidrojen bağı yapan 5 demir(II) kompleksinin sentezlenmesi ve bu komplekslerin manyetik özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin karakterizasyonu için IR spektroskopisi ile birlikte yapıların aydınlatılması için X-ışını difraksiyon yöntemlerine başvurulmuştur. Ligand

olarak, cis pozisyonunda 2 adet 3-(2-piridil)pirazol ile birlikte 2 adet NCS veya NCSe içeren, $-\text{OH}_2$ μ -köprülerinin yanında birer su ve metanol molekülü bağlamış dimerik yapıda 2 adet kompleksin, köprü solvat O atomları ile ligand $-\text{NH}$ grupları arasında hidrojen bağı yaptığı gözlenmiştir. Aynı tip hidrojen bağına 3-(2-piridil)pirazol ve NCS ligandları ile yapılan ve yine $-\text{OH}_2$ μ -köprüleri içeren ancak fazladan solvent molekülü bağlanmamış, zincir yapıdaki komplekste rastlanmıştır. Buna NCSe ligandı içeren dimerik komplekste, Fe merkezlerinin %25'inde, 70-125 K aralığında yüksek spin durumundan düşük spin durumuna geçiş gerçekleştiği tespit edilmiştir. Öte yandan, sentezlenen diğer komplekslerde, 4-300 K aralığında yüksek spin-yüksek spin durumunun değişiklik göstermediği belirlenmiştir.

Karam vd. 2005 yılında, $\text{Py}(\text{PzR}_3)\text{MCl}_2$ ve $\text{Py}(\text{CH}_2\text{PzR}_3)\text{MCl}_2$ yapısındaki komplekslerin sentezlendiği ve etilen polimerizasyon reaksiyonunda katalizör olarak değerlendirildiği çalışmalarını yayınlamıştır. Burada M simgesiyle gösterilen metal atomları demir ve kobalt, R simgesiyle gösterilen gruplar ise hidrojen ve metil grubudur. Sentezlenen komplekslerin ko-katalizör olarak metilaluminoksan ile muamele edilmesi sonucunda, etilenden düz zincirli polietilen elde edilmesi reaksiyonu için aktif katalizörler elde edilmiştir. Genel olarak demir içeren katalizörlerin kobalt içeren benzerlerinden daha aktif oldukları gözlenmiştir. Ligandların sterik ve elektronik etkilerinin etilen polimerleşmesi üzerindeki katalitik aktivite üzerine etkisi irdelenmiştir. Pirazolil halkasında metil substitüe grubu içeren komplekslerde diğerlerine oranla düşük katalitik aktivite gözlenmiştir. Ek olarak pirazol halkalar ile piridin halkası arasında metilen ($-\text{CH}_2-$) grubu bulunan komplekslerin de daha düşük katalitik aktivitesi olduğu ifade edilmiştir. Diğer tarafta, substitüe grup olarak metil içeren demir ve kobalt komplekslerinin katıldığı reaksiyonlar sonucunda daha yüksek kütleli polietilen zincirleri elde edilmiştir. Benzer şekilde pirazol halkalar ile piridin arasında metilen grubu bulunan komplekslerin katıldığı reaksiyonlarda da daha yüksek kütleli polietilen zincirleri oluştuğu belirtilmiştir.

2007 yılında yayınlanan çalışmada Atakol vd., 2,6-dikloropiridin, pirazol ve 3,5-dimetilpirazol ligandlarından yola çıkılarak elde edilmiş 3 yeni NNN tipi tridentat ligandın ve bunların gümüş(I) komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonunu

rapor etmiştir. Kompleks yapılar IR spektroskopisi ve element analizi ile karakterize edilmiş, molekül yapıları X-ışını difraksiyon yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin dimerik yapıda oldukları gözlenmiştir. Ligandların 2 azot atomunun bir Ag(I) merkezi koordine ederken, 3. azot atomunun da diğer Ag(I) merkezi koordine ettiği ifade edilmiştir. Yapıda ayrıca yer alan nitratların birer oksijen atomunun yine birer Ag(I) iyonunu koordine eder durumda olduğu ve metal merkezlerin şekli bozulmuş tetrahedral koordinasyon küreleri içinde yer aldığı belirtilmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen termogravimetri çalışması sonucunda, komplekslerin patlayıcı malzemelere benzer şekilde ısı parçalanma gösterdikleri, yapıdaki hidrojen atomu sayısının artışına paralel olarak ısı parçalanma sıcaklığının artış gösterdiği not edilmiştir.

2007 yılında Ojwach vd. tarafından yayınlanan çalışmada; 2,6-bis(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)piridin ve 2,6-bis(3,5-tertbütilpirazol-1-ilmetil)piridin ligandları sentezlenmiş, bu ligandlar Bis(asetonitril) palladyum(II)klorür ve kloro (1,5-sikloheptadien)metilpalladyum(II) ile reaksiyona sokularak 4 yeni mononükleer Pd kompleksi elde edilmiştir. Ayrıca bu komplekslerden üçünün halojenleri sodyum tetrakis[3,5-bis(triflorometil)fenil]borat ile çıkarılarak 3 yeni kararlı, tridentat katyon elde edilmiştir. Ayrıca bu katyonların Pd₂Cl₆ tuzları elde edilmiştir. Elde edilen yapılardan uygun kristal olan 5 tanesi X-ışını difraksiyon yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen 4 mononükleer kompleksin değiştirilmiş metilaluminoksan veya sodyum tetrakis[3,5-bis(triflorometil)fenil]borat ile reaksiyonlarından, aktif bir etilen oligomerasyonu veya polimerleşme katalizörü elde edilemese de, bu türlerin gümüş triflat ile aktivasyonu sonucu fenil asetileni cis-transoidal ve trans-cisoidal polifenilasetilene oligomerleştiren ve polimerleştiren katalizörler elde edilmiştir.

Titanosen dihalojenür bileşiklerinin N,N',N''-şelatlayıcı ligandlarla reaksiyonları sonucu bis(kloro){2,6-bis[(3,5-dimetil)pirazol-1-il]piridin}(η²-perokso)titanium(IV) kompleksinin eldesi, karakterizasyonu ve yapısının aydınlatılması Sofetis vd. tarafından 2009 yılında yayınlanmıştır. Rapor edildiği üzere, X-ışını difraksiyon yöntemleri ile aydınlatılan yapıda, titanium(IV) merkezin bozulmuş pentagonal bi-piramit geometride bir koordinasyon küresi içinde olduğu gözlenmiştir. Ekvatoryal pozisyonlarda, η²-perokso

gruplarının 2 O atomu ile tridentat ligandın N atomları yer almakta, aksiyel pozisyonlarda ise iki klor ligandı yer almaktadır. Ayrıca çalışmada, IR spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi verileri, kristal yapısı ve ligandların koordinasyon tipleri ile harmanlanarak yorumlanmıştır.

Yu vd. 2010 yılında yayınlanan çalışmalarında, 3,6-bis(pirazol-1-il)piridazin ve 3,6-bis(3,5-dimetil-pirazol-1-il)piridazin ligandları ile ClO_4^- , NO_3^- ve PF_6^- anyonları varlığında 4 farklı gümüş(I) kompleksi sentezlemiş, bunların FTIR, element analizi ve X-ışını difraksiyon yöntemleri kullanılarak karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Komplekslerden 3'ünün sonsuz helezon yapılar oluşturarak, ligand C-H uçlarının anyon O atomları ile kurduğu hidrojen bağı neticesinde 2 boyutlu katmanlar halinde kristallendiği tespit edilmiştir. PF_6^- anyonu içeren kompleksin ise 2 moleküllü dinükleer bir yapıda kristallendiği gözlenmiştir. Bu kompleksin de ligand C-H uçlarının anyonun F atomları ile kurduğu hidrojen bağı sebebiyle 2 boyutlu katmanlar halinde kristallendiği ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca tüm komplekslerin oda sıcaklığında, katı halde fotoluminesans özellikleri incelenmiştir.

2011 yılında Olguin ve Brooker tarafından yayınlanan inceleme makalesinde, pirazol ligandları ve spin geçişi olgularına kısaca değinildikten sonra yapıları aydınlatılmış, aktif spin geçişi yapan, pirazol ve pirazolat temelli ligandlarında en az bir piridin veya pirazin birimi içeren demir(II) komplekslerinin sentezi ve manyetik özellikleri üzerine yoğun bir literatür araştırması rapor edilmiştir. Ayrıca, incelenen çalışmalardaki sentez ve kristallendirme yöntemlerinin de üzerinde durulmuştur. Bunun sebebinin, bu etkenlerin, son ürünün yapısındaki solvent molekülleri ve hangi çoklu yapıların elde edildiği dahil birçok değişken üzerine doğrudan etkisi olması olduğu; belirtilen etkilerin, büyük oranda, ürünlerin spin geçişi davranışlarını belirlediği ifade edilmiştir.

Mautner v.d. 2011 yılında, tris[2-etil(pirazol-1-il)]aminin yanında Cl, NCS ve disiyanamid ligandlarından birini bulunduran 3 farklı mono-nükleer bakır(II) kompleksi; tris[2-etil(pirazol-1-il)]amin ile μ -köprü pozisyonunda $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ (skuarat) veya $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ (krokonat) ligandları içeren 2 di-nükleer köprü kompleksinin sentezi ve karakterize edilmesini içeren çalışmalarını yayınlamıştır. Sentezlenen komplekslerde

dengeleyici anyon(lar) ClO_4 'tür. Kompleksler IR ve UV-görünür alan spektroskopi yöntemleri ile karakterize edilmiş, molekül yapıları X-ışını difraksiyon yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda manyetik duyarlık ölçümleri gerçekleştirilmiş ve iki di-nükleer köprü kompleksinde zayıf antiferromanyetik çiftlenme olduğu ortaya çıkarılmıştır.

2012 yılında yayınlanan çalışmalarında Tao vd. azotça zengin 5-(1-metilhidrazinil)tetrazol ligandının sentezlenmesi, bu ligandın Cu(II) ve Ag(I) komplekslerinin sulu çözeltide hazırlanmasını ve hazırlanan komplekslerin karakterizasyonunu konu edinmiştir. Komplekslerin ısı kararlılıkları diferansiyel taramalı kalorimetri ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile tayin edilmiştir. Darbe hassasiyeti deneyleri de gerçekleştirilmiş ve komplekslerin Birleşmiş Milletler standartlarına göre güvenli darbe hassasiyeti gösterdikleri ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca yanma ısıları oksijen bomba kalorimetri yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak oluşum entalpileri hesaplanmıştır. Sonuç olarak sentezlenen komplekslerin ve ligandın yüksek ısı kararlılıkları ve düşük darbe hassasiyetleri sebebiyle çevreye duyarlı yüksek enerjili malzeme adayları olarak değerlendirilebilecekleri yorumu yapılmıştır.

2,6-bis(pirazol-1-il)piridin ve 2,6-bis(3',5'-dimetilpirazol-1-il)piridin ligandlarının bakır nitrat ile reaksiyonu sonucu 3 yeni mononükleer bakır(II) kompleksinin sentezlendiği ve karakterize edildiği, ayrıca bunların ikisinin yapısının X-ışını difraksiyon yöntemleri ile aydınlatıldığı çalışma 2014 yılında Dolzhenko vd. tarafından yayınlanmıştır. 2,6-bis(pirazol-1-il)piridin. Komplekslerde temel ligandın yanında iki NO_3 de ligand olarak yapıda yer almaktadır. 2,6-bis(pirazol-1-il)piridin içeren iki kompleksten -ki yapısı aydınlatılanlar bunlardır- biri farklı olarak yapısında ligand olarak bir su molekülü bulundurmaktadır. Ürünlerin karakterizasyonları IR spektroskopi ve elektron paramanyetik rezonans spektroskopi ile gerçekleştirilmiştir. X-ışını difraksiyon yöntemleri ile aydınlatılan yapılarda merkez atomunun, ilk molekülde 5'li, yapısında bir H_2O olan diğerinde 6'lı koordinasyon içinde olduğu gözlenmiştir. Bu 6'lı koordinasyonda, müküler birimlerin birer nötral supramoleküler düğüm gibi yapılandığı ifade edilmiştir. Bu düğümlerin, birbirine, su molekülünün O-H birimi ile

bir nitrat oksijeni arasındaki moleküller arası hidrojen bağı ile bağlanmış 2 paralel 1 boyutlu zincirden meydana gelen fermuar benzeri bir motif ile istiflendiği belirtilmiştir.

Chang ve Chi tarafından, 2017 yılında yayınlanan çalışmada, merkez piridil birimi etrafında 5-dodesiltien-2-il veya *t*-bütil substitüentleri içeren, uç pirazolil bölümlerine 4 farklı perfloroalkilden (CF_3 , C_3F_7 , C_5F_{11} , C_7F_{15}) biri takılmış 2,6-dipirazolil piridin türevi ligandların görev aldığı 4,4',4''-trikarboksi-2,2':6',2''-terpiridin dayanağına bağlı Ru(II) kompleksleri tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerden faydalanılarak, boya duyarlı güneş pilleri hazırlanmıştır. Hazırlanan komplekslerin hepsinin bu amaca uygun optik ve elektrokimyasal özellikleri olduğu tespit edilmiştir. Pil performansları karşılaştırıldığında; görece düşük soğurma-sönüm katsayısına rağmen *t*-bütil substitüe ligandların TiO_2 fotoanot yüzeyine küçük molekül boyutları sayesinde daha rahat yerleşmesi sebebiyle daha iyi performans gösterdikleri bulunmuştur. Benzer şekilde, *t*-bütil içeren komplekslerde perfloroalkil gruplarından C_3F_7 içerenin daha yüksek performans sağladığı gözlenmiştir.

2017 yılında Magubane vd. tarafından yayınlanan çalışmada, 2-[1-(3,5-dimetilpirazol-1-il)etil]piridin ve 2-[1-(3,5-difenilpirazol-1-il)etil]piridin ligandlarının asetilpiridin NaBH_4 ile indirgenmesi, SOCl_2 ile alkol ortamının klorlanması ve uygun pirazoller ile ara ürünün reaksiyonunu temel alan 3 aşamalı bir prosedür ile sentezlenmesi açıklanmaktadır. Bu ligandlar daha sonra Ni(II) ve Fe(II) halojenürleri ile reaksiyona sokulmuş ve 4 farklı kompleks rasemik karışımlar halinde elde edilmiştir. Komplekslerin, ketonların 2-propanol içinde asimetrik transfer hidrojenasyonu reaksiyonlarında etkin katalizör olarak görev alabildikleri tespit edilmiş; katalizör yapısının, keton substratların ve reaksiyon şartlarının reaksiyona etkisi belirlenmiştir.

2018 yılında Attwood vd. tarafından yayınlanan çalışmada, 2-6-bis(pirazol-1-il)piridin ligandını farklı tiyoamidler ekleyip çeşitlendirerek elde edilen 2 yeni ligandın demir(II) komplekslerinde oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda spin geçişi araştırılmıştır. Çalışmada öncelikle 2,6-dikloropiridin-4-karboksilik asitten yola çıkılarak 2,6-bis(pirazol-1-il)piridin-4-karboksilik asit sentezi, sonrasında karboksilik asit grubunun amid gruplarına çevrilmesi ve elde edilen amidlerden P_2S_5 veya Lawesson reaktifi

kullanılarak tiyoamidlerin eldesi anlatılmıştır. Eldesi gerçekleştirilen özgün ligandlar 2,6-bis(pirazol-1-il)piridin-4-karbotiyoamid ve N-metil-2,6-bis(pirazol-1-il)piridin-4-karbotiyoamiddir. Devamında, bu ligandların BF_4 ve ClO_4 iyonları içeren, solvatlanmış ve solvatlanmamış demir(II) komplekslerinin hazırlanması ile ilgili detaylara yer verilmiştir. Hazırlanan komplekslerin karakterizasyonları tek kristal X-ışını difraksiyon ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile gerçekleştirilmiş; manyetik özellikleri SQUID magnetometri ve Evans yöntemi ile, termal özellikleri de türev taramalı kalorimetri ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. 2,6-bis(pirazol-1-il)piridin-4-karbotiyoamid kompleksinin tuzlarının katı halde, 350 K altında düşük spin halinde kaldığı belirlenmiş ve bu kararlılaşma eğilimi 2 nitrometan ile solvatlanmış kompleksin BF_4 tuzunun molekül yapısında gözlenen moleküller arası etkileşimler ile açıklanmıştır. Ayrıca ClO_4 içeren türevin N_2 altında gerçekleştirilen termal analizlerinde $250\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta patladığı ifade edilmiş ve deneycilere bu konuda uyarıda bulunulmuştur. N-metil-2,6-bis(pirazol-1-il)piridin-4-karbotiyoamid komplekslerinde ise 300 K üzerinde spin geçişi gözlemlendiği ifade edilmiştir. Bu ligandın solvatlanmış BF_4 kompleksinin 332 K’de spin geçişi gözlenmeden önce solvent molekülü kaybettiği, solvatlanmamış ClO_4 kompleksinin 325 K’de başka değişikliğe uğramadan spin geçişi yaptığı belirtilmiştir. Yazarlarca, solvatlanmış ve solvatlanmamış kristal yapılar incelenerek, spin geçişinde pekişme davranışının tiyoamid gruplarının komşu moleküllerin pirazolil ve piridil parçaları ile etkileşimi sayesinde gerçekleştiği yorumlanmıştır.

Lengyel v.d. 2018 yılında yayınlanan makalelerinde, metanol içinde FeCl_2 , AgNO_2 ve 2,6-bis(pirazol-3-il)piridin (3- H_2bpp olarak anılıyor) arasındaki redoks reaksiyonundan $[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-3-bpp})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OMe})_{3.67}(\mu_2\text{-OH})_{0.33}\text{Cl}_2].0.33\text{MeOH.H}_2\text{O}$ altı çekirdekli demir(III) kompleksinin eldesini açıklamıştır. Elde edilen kompleksin kristal yapısı tek kristal X-ışını difraksiyon yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Kompleksin iki adet üç çekirdekli alt birimden meydana gelen simetrik bir yapı oluşturduğu, bu simetriden dolayı kümelenme içindeki merkez atomlarının oktahedral düzende konumlandığı belirtilmiştir. Ekvatoryel konumdaki 4 demir merkezinin $\mu_2\text{-OMe}$ ve $\mu_2\text{-OH}$ köprüleri ile bağlantılı olduğu, 4 adet 3- bpp^{-2} köprüsünün de ikişer aksiyel ve birer ekvatoryel demir merkezi etrafında konumlandığı; iki Cl^- ligandının aksiyel demir merkezlerinin

boş kalan uçlarını kapattığı ortaya çıkarılmıştır. Ekvatoryel ve aksiyel demir merkezlerinin koordinasyon çevrelerindeki farklılığın kompleksin Mössbauer spektrumunda gözlenen iki kuadropol dublet ile desteklendiği ifade edilmiştir. Mössbauer spektrumu aynı zamanda tüm metal merkezlerin yüksek spin Fe(III) iyonları olduğunu göstermiştir. Kompleksin sıcaklığa bağlı manyetik duyarlık ölçümleri Fe(III) iyonları arasında kuvvetli antiferromanyetik alış-veriş çiftlenmesi olduğunu göstermiştir. Çalışmada ayrıca yoğunluk fonksiyonel teori kuantum-kimya hesaplamaları yapılmış ve hesaplanan değerlerin manyetik duyarlık ölçümlerini desteklediği belirtilmiştir.

Metherell ve Ward'un, 2018 yılında yayınlanan çalışmalarında, merkezi bir aminofenil halkasına ortho pozisyonundan bağlı iki pirazolil-piridin grubundan oluşan, iki dişli, L^{an} kodlu ligandın sentezi ve karakterizasyonu; bu ligandın Ag, Co ve Na metalleri ve ClO_4 , BF_4 ko-ligandları ile oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması ve koordinasyon kimyalarının aydınlatılması rapor edilmiştir. L^{an} ligandının farklı merkez atomları ile verdiği bileşiklerin koordinasyonlarının hem merkez atom sayısı hem de molekül yapısı itibarıyla çeşitlendiği gözlenmiştir.

2.1.2 Termodinamik ve kinetik analiz odaklı araştırmalar

2011 yılında yayınlanan ve kinetik analiz alanında temel kılavuz olarak değerlendirilen makalelerinde Vyazovkin vd., Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu (ICTAC) Kinetik Komitesinin geçmiş çalışmalar ışığında ortaya koyduğu bir dizi öneriyi açıklamaktadır. Çalışma kapsamında termogravimetri, diferansiyel termogravimetri ve diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemlerinden elde edilen veriler kullanılarak tepkimelerin aktivasyon enerjisi, pre-eksponansiyel faktör ve tepkime model fonksiyonu değişkenlerinin hesaplanmasını sağlayan en yaygın kinetik analiz yöntemlerine yer verilmiştir. İncelenen yöntemler hem modelden bağımsız (izokonversiyonel) hem de model fonksiyona oturtmalı tipleri içermektedir. Çalışmanın ana odağı çeşitli kinetik yöntemler kullanılırken karşılaşılan zorluklar ve bu zorlukların üstesinden gelmek için uygulanabilecek işlemlerdir. Bunun yanında, konunun tam olarak uzmanı olmayan araştırmacıların güvenilir kinetik tahminler yapabilmeleri için yönlendirmelere de yer verilmiştir.

2013 yılında Zianna vd. tarafından yayınlanan çalışmada, 5-klorosalisilaldehit, 5-nitro salisilaldehit ve 5-metilsalisilaldehit ligandlarının metanol içinde Zn(II) kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen kompleksler IR ve ^1H -NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiş, iki tanesinin X-ışını difraksiyon yöntemleri kullanılarak molekül yapıları aydınlatılmıştır. Nitro ve kloro substitüe ligandların oluşturduğu komplekslerin ikisinin de oktahedral koordinasyonda oldukları tespit edilmiştir. Komplekslerin termal özellikleri inert atmosfer altında, TG/DTA yöntemi ile belirlenmiştir. Termal analiz çalışmasında, ısıl bozunma tepkime mekanizmalarının belirlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Mekanizmaların bir ligand molekülünün atılmasına eşlik eden birden fazla aşamadan meydana geldiği ortaya çıkarılmıştır. Çalışmada son olarak, Ozawa-Flynn-Wall ve Kissinger-Akahira-Sunose yöntemleri kullanılarak bozunma sürecinin kinetik analizi gerçekleştirilmiştir.

Koga 2013 tarihli araştırmasında, termal analiz yöntemlerinin katı hal süreçlerinin kinetik analizlerinde kullanılmasının tarihçesini tartışmıştır. Bunu yaparken, Ozawa'nın ortaya koyduğu termo-analitik eğrilerin analiz edilmesine dayanan kinetik yöntemin teorik temelleri ve bu yöntemin geliştirilmesine yol açan kronolojik bakış açısı üzerinde durmuştur. Çalışmada, izotermal olmayan kinetik analiz alanındaki güncel teorik gelişmelerin Ozawa'nın kinetik yönteminin teorik temelleri ile uyumlu oldukları ifade edilmiştir. Yapılan incelemeler çerçevesinde, kompleks tepkime kinetiklerinin analizi için yöntem geliştirilmesinde Ozawa'nın yönteminin rolü tartışılmıştır.

Krajnikova vd. tarafından 2015 yılında yayınlanan çalışmada, 2-aminobenzoatın yanında, fenazon, N-metilnikotinamid ve izonikotinamidten birinin ligand olarak görev aldığı Zn(II) kompleksleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve termal analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen komplekslerin genel formülü $[\text{Zn}(\text{2-aminobenzoat})_2(\text{L})_2]$ olarak verilmiştir. Burada L, fenazon, N-metilnikotinamid veya izonikotinamidtir. Kompleksler element analizi ve FTIR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. TG/DTG, DTA yöntemleri kullanılarak sentezlenen bileşiklerin ısıl kararlılıkları ve ısıl bozunma tepkimeleri çalışılmış, bu tepkimeler için mekanizma önerisi yapılmıştır. Tüm komplekslerin çok basamaklı tepkimelerle bozunma gösterdiği belirtilmiştir. FTIR spektroskopisi ile katı haldeki ara ürünlerin karakterize edilmesi ve

uçucu türlerin kütle spektrometri yöntemiyle belirlenmesi yardımıyla tepkimelerde 2-aminobenzenkarbaldehit biyo-aktif ligandının yapıyı terketmesi ve 2-aminobenzen ile karbondioksit salımı gerçekleştiği belirlenmiştir. Bozunma sonucu katı kalıntının çinko oksit olduğu X-ışını difraksiyon ve FTIR spektroskopik yöntemleri ile teyit edilmiştir. Ayrıca N-metilnikotinamid kompleksinin izotermal olmayan şartlarda kinetik analizi izokonversiyonel yöntemlere başvurulmuş ve gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen komplekslerin çeşitli bakteri türleri karşısında anti-mikrobiyal aktivitesi de, Zn(II) 4-bromobenzoat türevleri ile karşılaştırılarak ortaya çıkarılmıştır.

2015 yılında Feng vd. tarafından, katı-hal yöntemi ile hazırlanmış $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin hava ortamında ısı bozunma tepkimesinin TG/DTG ve DSC yöntemleri kullanılarak analizini konu alan çalışma yayınlanmıştır. Çalışmada başlangıç maddesi ve farklı sıcaklıklarda elde edilen bozunma ürünleri FTIR ve X-ışını difraksiyon yöntemleri ile analiz edilmiştir. Sonuçlar tepkimenin iki aşamada gerçekleştiğini göstermiştir. Tespit edilen ikinci tepkimenin kinetik analizi, izotermal olmayan koşullarda Ozawa ve Coats-Redfern yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kinetik hesaplamaların doğruluğunun artırılması için bozunma tepkimesinin farklı seviyelerinde, farklı sıcaklık artış hızlarında çalışılmıştır. Bu sayede iki aşamanın birbirinden ayrılması kolaylaşmış, daha keskin sonuçlar elde edilmesi mümkün olmuştur. Analiz yöntemindeki bu modifikasyon, makalenin sunduğu önemli yeniliklerden biri olarak tanıtılmıştır. Hesaplama sonuçlarının, tepkimenin çekirdeklenme ve büyüme modeline uygun seyrettiğini gösterdiği belirtilmiş, buna göre aktivasyon enerjisi ve kinetik mekanizma fonksiyonu ortaya çıkarılmıştır.

2016 yılında yayınlanan çalışmada, Abdel-Kader vd. tarafından, 2-aminopiridin ve 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilbenzopiran-4-on bileşiklerinin kondensasyon reaksiyonu ile bir Schiff bazı ligand sentezlenmesi, bu ligandın Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin hazırlanması rapor edilmiştir. Çalışmada element analizi, FTIR, elektron absorpsiyon ve kütle spektroskopik analizleri, termal analiz, iletkenlik ölçümleri ve manyetik duyarlılık ölçümleri yapılmıştır. Bu verilerden faydalanılarak komplekslerin yapıları tahmin edilmiştir. IR spektrumları ligandın, O, N donör atomları ile metal iyonunu koordine ederek mono-bazik bidentat davranış gösterdiğini ortaya

çıkarmıştır. Tüm komplekslerin ısıl bozunma kinetikleri Coats-Redfern yöntemi ile hesaplanmıştır. Ayrıca Ni(II) ve Co(II) kompleksleri Flynn-Wall-Ozawa ve Starink yöntemleri ile izotermal olmayan şartlarda analiz edilmiş ve termodinamik değişkenler hesaplanmıştır. Tüm yöntemlerle belirlenen aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirine uyumlu olduğu ifade edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin hepsinin, ısıl bozunma reaksiyonlarında görece yüksek aktivasyon enerjileri olduğu belirtilmiş, bu nedenle de ısıl olarak kararlı kompleksler olduklarına karar verilmiştir. Isıl olarak en kararlı kompleksin Ni(II) kompleksi olduğu, en düşük kararlılığa sahip olanın da Mn(II) kompleksi olduğu not edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen Schiff bazı, Cu(II) kompleksi ve Mn(II) kompleksinin anti-bakteriyel aktivitesi de çalışılmış ve Mn(II) kompleksinin aktif olduğu tespit edilmiştir. Bu kompleks daha sonra kanser hücreleri karşısında aktivitesi için de teste tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlara göre gelecekte anti-kanser ilaçlarının geliştirilmesinde aday olabileceği yorumu yapılmıştır.

Sarada ve Muraleedharan tarafından 2016 yılında rapor edilen çalışmada, farklı gümüş derişimleri ile birlikte çöktürme yaparak elde edilmiş $\text{Ag}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çökeltiler hazırlanmış, karakterize edilmiş ve termal analizleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon için IR spektroskopisi, X-ışını difraksiyon yöntemleri ve taramalı elektron mikroskopi (SEM) yöntemlerinden faydalanılmıştır. Termogravimetrik analizler 4 farklı ısıtma hızında gerçekleştirilmiş; elde edilen eğrilerden Kissinger-Akahira-Sunose, Ozawa-Flynn-Wall, Vyazovkin ve Tang kinetik analiz yöntemleri ile kinetik değişkenlerin hesaplanmasında faydalanılmıştır. Vyazovkin ve Ozawa-Flynn-Wall yöntemleri ile elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin diğerlerinden biraz daha yüksek olduğu, ancak farklı yöntemlerin sonuçlarının genel olarak birbiriyle uyumlu olduğu belirtilmiştir. Kinetik çalışma sonuçları, bakır-gümüş okzalat çökeltilerinde gümüş okzalat oranı ile ortalama aktivasyon enerjisi arasında tersine bir ilişki olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca aktivasyon enerjisinin, dönüşüm derecesi ile birlikte yükseliş gösterdiği, bunun da tepkimenin kompleks yapısına işaret ettiği ifade edilmiştir.

N,N'-bis(furan-2-ylmetilen)oksalamid Schiff bazı ligandının sentezlenmesi; bu ligandın ve 1,10-fenantrolin ligandının koordinasyonda yer aldığı Cr(III), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II), komplekslerinin hazırlanması; komplekslerin termal

özelliklerinin ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi konulu çalışma 2017 yılında Abd El-Halim vd. tarafından yayınlanmıştır. Hazırlanan kompleksler IR, UV-Vis, ¹H-NMR, kütle, elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi, element analizi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Molekül yapıları toz halde numunelerle X-ışını difraksiyon yöntemleri ile belirlenmiş ve komplekslerin oktahedral koordinasyonda oldukları tespit edilmiştir. Komplekslerin ısı özellikleri diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile çalışılmıştır. Bileşiklere dair teorik termodinamik değişkenler Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger denklemleri çözülerek hesaplanmıştır. Ayrıca manyetik duyarlık ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında, ligandların ve komplekslerin anti-bakteriyel, anti-fungal ve anti-kanser biyolojik aktiviteleri çeşitli deneylerle sınanmış ve ilgili alanlarda aktivite gösterdikleri ifade edilmiştir.

Jayaraman vd. tarafından, kavak ağacı, fındık kabuğu ve buğday kepeği biyo-kütle örneklerinin termogravimetri ile çiftlenmiş kütle spektroskopisi yöntemi ile analizleri 2017 yılında rapor edilmiştir. Analizler hava ortamında, 3 farklı ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Tüm biyo-kütle örneklerinin yanma tepkimelerinin karakter olarak birbirine benzer olduğu ortaya çıkarılmıştır. Çalışmada ayrıca biyo-kütle yanması sonucu açığa çıkan ana uçucu türlerin derişimleri de incelenmiştir. Bunlara ek olarak, termogravimetri eğrileri Ozawa-Flynn-Wall ve Kissinger-Akahira-Sunose yöntemlerinden faydalanılarak analiz edilmiş ve yanma reaksiyonlarının kinetik değişkenleri hesaplanmıştır. Biyo-kütle reaktivitesinin doğrudan açığa çıkan hafif uçucu türlere bağlı olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Abdelouahed vd. tarafından 2017 yılında rapor edilen araştırmada, kayın ağacı ve keten tohum kabuğunun piroliz tepkimesine dair kinetik değişkenlerin hesaplanmasında farklı yöntemlere başvurulması konusu çalışılmıştır. Yöntem olarak, Kissinger yöntemi, modelden bağımsız Kissinger-Akahira-Sunose ve Friedman yöntemleri ile genetik algoritma optimizasyonu ve lineer olmayan en küçük kareler yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca selüloz, hemiselüloz ve ligninin piroliz reaksiyonları için de kinetik parametreler hesaplanmış ve literatürdeki verilerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen kinetik değişkenlerin kullanılan yöntemle bağlı olarak bir hayli fazla değişiklik gösterebildiği ifade edilmiştir. Sonuçların karşılaştırılması sonucunda, yazarlarca, Kissinger

yönteminin bu gibi tepkimeler için en başarılı yöntem olduğu yorumu yapılmıştır. Bu yöntemin biyo-kütlenin yapısının ve mineral içeriğinin hesaba katılmasını sağlayan bir metodolojisi olması sebebiyle üstün olduğu savunulmuştur. Düşük ve orta dereceli dönüşüm derecelerinde izokonversiyonel yöntemlerin de uygun olduğu belirtilmiştir.

$\text{Co}_3\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ karışık metal tuzunun karmaşık dehidrasyon tepkimesinin analizini konu alan çalışma Kullyakool vd. tarafından 2017 yılında yayınlanmıştır. Çalışma kapsamında öncelikle bileşik elde edilmiş ve FTIR, Raman ve atomik absorpsiyon spektroskopisi ve X-ışını difraksiyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Termal analiz çalışması sonucu elde edilen termogravimetrik eğrilerde birbirine karışmış olan birden fazla sürecin verileri, Fraser-Suzuki denklemi ile kıvrımsızlaştırma (deconvolution) yöntemi kullanılarak ayrılmıştır. Ayrılan aşamalar için, Kissinger-Akahira-Sunose yöntemi kullanılarak kinetik değişkenler hesaplanmıştır. Ayrıca bozunmanın her bir aşamasını tayin etmek amacıyla kinetik telafi etkisi (kinetic compensation effect, KCE) yaklaşımına başvurulmuştur. Her bir ana grafik genel denklemleri oluşturulup lineer olmayan regresyon eğrilerine oturtularak basitleştirilmiştir. Bu şekilde modifikasyon yapılarak uygulanan kinetik analiz sonucunda 5 aşamada gerçekleşen tepkimenin ilk 4 aşamasında farklı tepkime dereceleri ile çekirdeklenme ve takip eden büyüme mekanizmasının işlediği tespit edilmiştir. Son aşamada da aynı mekanizma belirlenmiş ancak buna kristal yapısının yeniden düzenlenmesi şeklinde hal değişiminin eşlik ettiği ifade edilmiştir.

Polietilen tereftalatın (PET) biyo-kütle ile piroliz ve birlikte piroliz reaksiyonlarının kinetik değişkenlerinin belirlenmesine dair çalışma 2018 yılında Ganeshan tarafından yayınlanmıştır. Çalışmada biyo-kütle olarak mango tohumları ve mango tohum kabuklarından faydalanılmıştır. Kinetik değişkenler Coats-Redfern yöntemi ile analiz edilmiştir. Termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak, öncelikle, üç numune ayrı ayrı üç ısıtma hızında analiz edilmiş; sonra farklı oranlarda mango tohum kabuğu – PET, mango tohumu – PET ve mango tohumu – mango tohum kabuğu karışımları bir ısıtma hızında deneye tabi tutulmuştur. Belirlenen kinetik değişkenlerin kontrol edilmesi ve tepkime derecesinin belirlenmesi için korelasyon katsayısı (R^2) değerlerinden faydalanılmıştır. Sonuçlar ışığında, pirolizin 3 aşamada gerçekleştiği, bu aşamaların her

birinde tepkime derecesinin farklılaştığı tespit edilmiştir. Ayrıca tepkime derecesinin ham madde karışım oranlarına bağlantılı olduğu gözlenmiştir. Bunun yanında çalışmada ham maddelerin FTIR spektroskopisi yöntemi kullanılarak karakterize edildiği de rapor edilmiştir.

2.1.3 Yüksek enerjili malzemeler odaklı araştırmalar

2009 yılında Karaghiosoff vd. tarafından yayınlanan çalışmada 5-amino-1*H*-tetrazol, 1-metil-5-amino-1*H*-tetrazol ve 2-metil-5-amino-1*H*-tetrazol ligandları ile, perklorat ve nitrat anyonları içeren bir yüksek enerjili gümüş kompleksi ailesinin hazırlanması ve karakterize edilmesi konu edilmiştir. Çalışmada karakterizasyon için, IR, Raman, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁴N-NMR ve ³⁵Cl-NMR spektroskopik yöntemlerine ek olarak element analizi ve kütle spektrometrisinden faydalanılmıştır. Komplekslerden uygun kristal elde edilebilenlerin yapıları X-ışını difraksiyon yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen komplekslerin ısı kararlılıkları diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Komplekslerin 225 °C ve daha yüksek sıcaklıklara kadar kararlı kaldıkları tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak, darbe ve titreşim hassasiyeti deneyleri de gerçekleştirilmiş ve sentezlenen komplekslerden bazılarının yaygın kullanılan birincil patlayıcılarla karşılaştırılabilir değerlerde hassasiyet gösterdiği saptanmıştır. Açık alevle temas durumunda ise komplekslerin, hızlı tutuşma veya gürültülü patlama davranışı gösterdiği belirtilmiştir. Son olarak bu bileşikler arasından, digümüş 5-amino-1*H*-tetrazolyum nitrat tuzunun ısı şok karşısında hızla tepkime vermesi, gümüş azit veya gümüş fulminat gibi diğer tuzlarla karşılaştırılabilir seviyede düşük hassasiyeti olması ve yüksek ısı kararlılığı sayesinde gümüş(II)diazit gibi geleneksel patlama başlatıcı malzemelere, çevreye daha duyarlı bir alternatif olabileceği ifade edilmiştir.

Yüksek enerji yoğunluklu malzemelerin patlama performanslarını tahmin etmekte başarılı olduğu bilinen Kamlet-Jacobs yönteminde modifikasyonlar yaparak bu yöntemi C, H, N, O atomları dışında metal atomları da barındıran moleküller için kullanışlı hale getirmeyi hedefleyen bir çalışma Wang vd. tarafından 2014 yılında yayınlanmıştır. Çalışmada, en yüksek ekzoterm prensibi temel alınarak, metal elementlerin metal oksit

halde oldukları varsayılan yeni bir empirik yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde metal oksitler gazların yanında ısı da açığa çıkarabilen inert katılar olarak değerlendirilmiştir. Yeni yöntemle çeşitli türler için hesaplanan patlama hızı ve patlama basıncı değişkenleri deneysel değerlerle karşılaştırılmış ve önerilen yöntemin, bu değerleri tahmin etmede oldukça başarılı olduğu yorumu yapılmıştır.

2014 yılında Musil vd. tarafından yayınlanan çalışmada, kısaca AgDANT olarak isimlendirilen, 4,6-diazido-N-nitro-1,3,5-triazin-2-amin bileşiğinin gümüş tuzu hazırlanmış, karakterize edilmiş ve birincil patlayıcı olarak özellikleri incelenmiştir. Karakterizasyon için IR spektroskopisi ve diferansiyel termal analiz yöntemlerine başvurulmuş, molekül yapısı tek kristal X-ışını difraksiyon yöntemleri ile ortaya çıkarılmıştır. Molekülün yüksek derecede düzlemsel sentro-simetrik dimerik yapıda olduğu gözlenmiştir. Yapıdaki gümüş atomları arası mesafenin, 331 pm, görece düşük olduğu ve aralarındaki etkileşimin kuvvetli arjentofilik etkileşim olarak değerlendirilebileceği belirtilmiştir. Sentezlenen yeni patlayıcının geleneksel birincil patlayıcılarla çeşitli davranışlarının karşılaştırması yapılmıştır. AgDANT'nin sudaki çözünürlüğünün gümüş azit ile benzer seviyelerde olduğu, molekülün higroskopik olmadığı belirlenmiştir. Darbe hassasiyetinin civa fulminata oranla biraz daha yüksek olduğu, sürtünme hassasiyetinin kurşun azit ile aynı seviyede olduğu, elektrik deşarj hassasiyetinin de kurşun stifnat ile civa fulminat arasında bir seviyede olduğu ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca AgDANT'nin ilk ateşlenme etkinliği elektrikli patlatıcılarla sınanmış ve dekstrinlenmiş gümüş azit ile karşılaştırılmıştır.

2017 yılında Pouretedal vd. tarafından yayınlanan çalışma, geleneksel bir patlayıcı olan pentaeritritol tetranitrat (PETN), bunun balmumu ve trinitrotoluen (TNT) karışımlarının ısıl bozunma tepkimelerinin analizini konu almaktadır. Çalışmada, numuneler TG/DTA yöntemi ile farklı ısıtma hızlarında analiz edilmiştir. Termogravimetri eğrileri Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose ve Friedman kinetik yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve tepkime kinetiklerine dair değişkenler hesaplanmıştır. Bununla birlikte, PETN-TNT karışımında iki patlayıcı maddenin sinerjisi de hesaplanan aktivasyon enerjisindeki düşüş ile gösterilmiştir. Ayrıca bozunma tepkimesinin mekanizma fonksiyonu için uygun modeller önerilmiştir.

2.1.4 Kuantum mekanik hesaplama odaklı araştırmalar

1999 yılında Rice vd. tarafından yayınlanan araştırmada, çeşitli yüksek enerjili moleküllerin gaz, sıvı ve katı hal oluşum ısılarını tahmin etmek için deneysel değerleri de hesaba katan bileşik kuantum mekanik hesaplama sistemlerine başvurulmuştur. Basit bir atom-eşleniği yöntemi kullanılarak, moleküllerin ve atomik bileşenlerinin kuantum mekanik enerjileri malzemelerin gaz hal oluşum ısılarına çevrilmiştir. Vakum içinde varsayılan moleküllerin kuantum mekaniksel belirlenmiş elektrostatik potansiyelleri ile bağlantılı özellikleri ve buharlaşma ile süblimleşme ısıları arasındaki fonksiyonel ilişkiler kurulmuştur. Bunlar gaz hali oluşum ısıları değerlerini yoğunlaşmış hal oluşum ısılarına çevirmekte kullanılmıştır. Son olarak, birçok molekül için, hesaplanan oluşum ısıları ile literatürde sunulan deneysel sonuçların karşılaştırması sunulmuştur.

2013 yılında Özkaramete vd. tarafından yayınlanan çalışma kapsamında, 2-nitroazidobenzen, 2,4-dinitroazidobenzen, 2,4,6-trinitroazidobenzen bileşiklerinin ısıl bozunması sonucu benzofuran, 4-nitrobenzofuroksan ve 4,6-dinitrobenzofuroksan oluşumunun gerçekleştiği tepkimeler termoanalitik yöntemlerle deneysel olarak, kuantum mekanik hesaplamalar ile de teorik olarak incelenmiştir. Tüm bileşikler element analizi, IR spektroskopi ve kütle spektrometri yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Tüm bileşiklerin yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları ile optimize yapıları ortaya çıkarılmış; 2,4,6-trinitroazidobenzen bileşiğinin molekül yapısı tek kristal X-ışını difraksiyon yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bu bileşik için hesaplanan optimize yapı ile deneysel olarak belirlenen yapının çok uyumlu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, bileşiklerin CBS-4M teorik oluşum ısıları ve bu değerlerden ve bozunma ürünlerinden faydalanılarak ısıl bozunma tepkime ısıları hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler DSC yöntemi ile belirlenen deneysel bulgularla karşılaştırılmış ve aralarında iyi bir uyum olduğu yorumu yapılmıştır.

Liu vd. tarafından 2014 yılında rapor edilen çalışmada; 4-amino-1,2,4-tetrazol (AT), 3,5-dinitrobenzoik asit (DNBA), melamin (MA), 3,5-dinitrosalisilik asit (DNSA), amino guanidin (AG) ve 3,5-diamino-1,2,4-tirazol (DAT) bileşiklerinden hazırlanan AT.DNBA ko-kristali, MA.DNSA tuzu, AG.DNBA.H₂O hidratlı tuzu ve

DAT.DNSA.H₂O hidratlı tuzu hazırlanmış ve supramoleküler etkileşimler temelinde yapısal olarak XRD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin çeşitli fiziko-kimyasal özellikleri teorik olarak hesaplanmış ve aynı zamanda deneysel olarak belirlenmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) kullanılarak optimize edilmiş yapılar, toplam moleküler enerjiler, dış orbital enerjileri ve yük yoğunlukları hesaplanmıştır. Deneysel sonuçların hazırlanan moleküllerin hepsinin yüksek ısı kararlılık ve düşük hassasiyet gösterdiğini işaret ettiği ifade edilmiştir. Deneysel olarak tespit edilen darbe hassasiyeti değerlerinin de teorik hesaplama ile elde edilen nitro grubu yükleri ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, sabit hacim yanma enerjileri ve bu değerlerden faydalanılarak standart molar oluşum ısıları hesaplanmıştır. Son olarak, tepkimelere dair kinetik değişkenler Kissinger ve Ozawa yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

2014 yılında Ebrahimi vd. tarafından yayınlanan çalışmada, *o*-vanilin ve 4-metil-1,2-fenilendiamin bileşiklerinden elde edilmiş salen tipi Schiff bazı ile bu Schiff bazının Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Pb(II) komplekslerinin sentezlenmesi, karakterize edilmesi, termal analizleri, Coats-Redfern yöntemi ile bozunma tepkimelerinin kinetik ve termodinamik değişkenlerinin belirlenmesi, yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) kullanılarak molekül geometrilerinin ve Mulliken atomik yük değerlerinin tahmin edilmesi konu alınmıştır. Sentezlenen bileşikler IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektroskopisi, termal analiz ve element analizi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca molar iletkenlikleri de belirlenmiştir. DFT çalışması sonucunda optimize edilen geometrinin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunun kontrolü, teorik olarak hesaplanan ¹³C kimyasal kayma değerlerinin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması yoluyla yapılmıştır. DMF içinde gösterdikleri düşük molar iletkenlikten dolayı komplekslerin çözeltilerinin elektrolit olmadıkları belirtilmiştir. Spektral analizler ve termal analiz sonuçları Cu(II) kompleksinin kare düzlemsel, diğer komplekslerin ise oktahedral geometride olduğunu göstermiştir. TG/DTG analizleri sentezlenen komplekslerin tümünün ısı olarak yüksek kararlılık gösterdiklerini ve birden fazla basamakta ısı bozunma tepkimesi gerçekleştirdiklerini ortaya çıkarmıştır.

2016 yılında, Magubane v.d., toplam 9 adet, 2-pirazolil(metil)piridin, 2,6-bis(pirazolilmetil)piridin ve 2,6-bis(pirazolil)piridin ligandları ile oluşturulmuş şelatlı

demir(II) ve nikel(II) kompleksinin ketonlarda transfer hidrojenasyon reaksiyonu için katalizör olarak değerlendirildiği çalışmalarını yayınlamıştır. Diğer komplekslerden uygun kristal elde edilemese de iki Ni(II) kompleksinin X-ışını difraksiyon yöntemleri ile yapısı aydınlatılmıştır. Ayrıca tüm komplekslerin yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) simülasyonları ile yapıları modellenmiştir. 9 kompleksin de ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak etkin olduğu tespit edilmiş, kataliz kinetikleri çalışılmıştır. Yapısı açıkça aydınlatılamayan komplekslerin katalitik aktiviteleri ve DFT modelleri ele alınarak kompleks yapılarının benzer olduğu yorumlanmıştır. Ek olarak, DFT hesaplamalarından elde edilen değişkenler ve kinetik çalışmada elde edilen verilerden faydalanılarak kompleksler için kantitatif yapı-aktivite ilişkisi ortaya konmuştur. Hazırlanan katalizörlerin tümünün aril keton substratlara eğilimli olduğu gözlenmiş, buradan yola çıkılarak katalitik çevrimlerde π -tipi katalizör-substrat ara ürünlerin oluştuğu yorumu yapılmıştır. Son olarak, DFT simülasyonlarından elde edilen kararlı ara yapılar ışığında, elde edilen deneysel verilerle örtüşen 4 basamaklı bir katalitik çevrim mekanizması önerilmiştir.

2.2 Kuramsal Temeller

Genel tanımıyla enerjik malzemeler, diğer adıyla yüksek enerjili malzemeler, yapılarında yüksek miktarda kimyasal potansiyel enerji bulunduran bileşik ve karışımlardır. Basınç, ısı uygulaması, elektrik deşarjı veya tutuşturma yoluyla etkinleştirildiklerinde tepkime vererek depolanmış enerjinin, malzemeye tipine bağlı olarak, arzu edilen hız ve şiddette; ısı, genleşen gaz ürünler ve ışık olarak açığa çıkmasını sağlamak amacıyla kullanılırlar (Millar 2012).

Enerjik malzemelerin ilk kullanımları Çin'de 3. Yüzyılın ilk çeyreğinde siyah barutun tesadüfi olarak keşfedilmesine kadar geriye gitmektedir. Konuya dair sistematik kayıtları ise 6. Yüzyılda Sun Simiao isimli bir simyacının kükürt ve nitrat tuzlarının toz karışımının yanmasının açıklandığı metine kadar takip edebiliyoruz. Askeri kullanımları ile ortaya çıkmış ve çağlar boyunca bu şekilde değerlendirilmiş olan enerjik malzemeler, 16. Yüzyıl ve sonrasında sivil amaçlarla, özellikle de kazı ve yıkım çalışmalarında kullanılmaya başlanmıştır. Ancak, 19. Yüzyıl ortasında nitrogliserinin

keşfine ve 1867 yılında Alfred Nobel'in dinamiti icat etmesi ve ticari hale getirmesine kadar enerjik malzeme kimyasında fazla bir değişiklik kayda geçmemiştir. Dinamitin kullanım kolaylığı ve görece güvenli olması 1. Dünya Savaşında çok yüksek talep görmesine sebep olmuş ve yeni arayışlara yol açmıştır. Savaşın bir 10 yıl sonrasında patlak verecek 2. Dünya Savaşında ise 20'den fazla, bugün geleneksel hale gelmelerine yetecek yüksek etkinlikte, parlayıcı/patlayıcı malzeme ve patlayıcı karışım kullanılmıştır. Günümüzde yüksek enerjili malzemeler savunma teknolojilerine ek olarak, jeoloji, inşaat mühendisliği, hava taşımacılığı, ve uzay araştırmalarında geniş ve alternatif olmayan bir kullanım alanı kazanmış durumdadır. Her ne kadar gelişim tarihleri çok geriye dayansa da halen güvenli, çevreye saygılı, daha kuvvetli ve daha uygun maliyetli enerjik malzemeler arayışı devam etmekte; hatta post-modern kaygılar sebebiyle hızlanmaktadır. (Akhavan 2004, Liu 2014, Klapötke 2017)

Yüksek enerjili malzemelerin yapılarındaki potansiyel enerjiyi dışarı aktarmaları başladıktan sonra kendinden yürüyen ekzotermik ısı parçalanma tepkimeleri ile gerçekleşir. Burada, tepkimeyi tanımlarken yanma, deflagrasyon (parlama) ve detonasyon (patlama) terimleri kullanılır. Bunlar tepkime hızına göre farklılaşır. Yanma terimi, genel olarak alevin eşlik ettiği, oksidatif parçalanma tepkimelerini kapsamaktadır. Bu konu özelinde, kontrollü, görece yavaş hızlarda seyreden; sıklıkla, parlama ve patlamalara oranla uzun sürede, daha yüksek ısı açığa çıkaran tepkimeler yanma ismi ile anılır. Bunlar, itki sistemlerinde sıklıkla faydalanan, süreye yayılmış, sıcaklık kontrolünü mümkün kılan ve düzenli olarak belli oranda ısı ve gaz ürünler açığa çıkaran tepkimelerdir. Yanma tepkimeleri, parçalanma sonucu meydana çıkan aktive olmuş reaktif parçacıkların ve zincirleme ekzotermik tepkimelerin dallanma sayısında büyük artışlar sonucu kendi kendine hızlanabilir. Basitçe, radikaller gibi aktive olmuş parçacıklar, tepkime başlangıcında enerjik malzemede meydana gelen ilk parçalanmalar sonucu ortamda birikmeye ve reaksiyona katılmaya başlar. Bunların yoğunluğu kritik bir seviyeye ulaşırsa reaksiyon, pratikçe sınırsız oranda yeni aktive olmuş parçacık açığa çıkmasıyla devam eder. Bu noktaya kadar hızlanabilen tepkimeler parlama (deflagrasyon) tepkimeleri ismi ile anılır ve reaksiyon hızı daha da artarsa patlamaya dönüşebilirler. Parlama tepkimesi ortaya çıkarmak üzere tasarlanan malzemeler, genellikle, hızlı aktivasyon gerçekleşmesi için yakıt ve oksitleyicinin bir

arada yer aldıkları karışımlardır. Parlama tepkimeleri ses-altı hızlarda gerçekleşen, patlama tepkimeleri ise ses-üstü hızlarda malzeme içinde yayılan şok dalgaları ile seyreden tepkimelerdir. Parlama tepkimeleri kıvılcım, elektrik deşarjı gibi düşük-orta kuvvette enerji salınımları ile başlatılabilir. Patlama tepkimeleri ise bir şok dalgası etkisi ile meydana gelen lokal patlamalara ihtiyaç duyar. Diğer bir deyişle, patlama tepkimelerinin başlaması için yüksek şiddette ani bir enerji aktarımına ihtiyaç vardır. Patlama reaksiyonlarının ulaştıkları hızlarda aktif çarpışmaların sürekli olabilmesi için, patlayıcılarda yakıt ile oksitleyici aynı molekül içinde yer alacak şekilde tasarım yapılır. Genellikle parlamadan patlamaya bir geçiş gözlenir (DDT- deflagration to detonation) (Klapötke, 2017). Enerjik malzemelerde, bu geçişin hızı, hassasiyet, patlama ısısı ve patlama basıncı ile birlikte malzemenin fünye veya yüksek tahrip güçlü patlayıcı olarak kullanılışılığını belirler.

Enerjik malzemelerin sınıflandırması söz konusu olduğunda, konunun uzmanları tarafından farklı bakış açılarına uygun sistematikler ortaya konmuştur. Çeşitlilikten bağımsız olarak, genel geçer kabul gören tüm sınıflandırma sistemlerinde, birincil ve ikincil patlayıcıların yer aldığını söylemek yanlış olmaz. Hızlı DDT gerçekleştirebilen enerjik malzemeler birincil patlayıcılar olarak değerlendirilir. Bu malzeme grubu için tepkime başlatma hassasiyetinin çok yüksek olmaması beklenir. Diğer yandan düşük hassasiyetin yüksek güvenlik riski oluşturabildiği göz önüne alınarak ısı kararlılığı görece yüksek olan ancak orta şiddette bir başlatıcı etki ile karşılaştığında aniden patlama aşamasına geçerek, belirleyici özelliği yüksek tahrip gücü olan ikincil patlayıcıları etkinleştirebilen malzemeler tercih edilir. Birincil patlayıcılarda, patlama ısısı ve patlama basıncının ikincil patlayıcılar seviyesinde olması beklenmese de bazı malzemeler her iki sınıfa da dahil olabilmektedir (Akhavan 2004, Matyas ve Pachman 2013, Klapötke 2017).

Birincil patlayıcıların teknolojik gelişiminden bahsederken, ilk olarak yine Alfred Nobel ismi anılır. Nobel, taşıma güvenliğini arttırmak amacıyla, dinamitlerde ilk aşamada, patlatma başlatıcı olarak kullandığı civa fulminatın yerine birincil patlayıcılar kurşun azit ve kurşun stiftatı koymuştur. Takip eden yıllarda, bu kurşun içerikli tuzlar patlayıcı karışımlarında sıklıkla yer almış ve her türlü askeri uygulamada kullanılmıştır. Uzun

vadede, bu yoğun kullanımın, özellikle askeri eğitim alanlarında ciddi kurşun kirliliğine yol açtığı tespit edilmiştir. Keşfin ardından karşılaşılan tepkiler neticesinde, çevreye daha az zararlı madde açığa çıkaran alternatiflerin araştırılması zaruri olmuştur. Tahrip gücünde artış sağlamayı amaçlayan ikincil patlayıcı araştırmalarının aksine birincil patlayıcılarda ilerlemenin biraz yavaş olduğunu söylemek yanlış olmaz. 2000’li yıllardan başlayarak, bu amaçla gerçekleştirilen araştırmalarla; çok sayıda oksitleyici gruba ve zengin azot içeriğine sahip, sıkı istiflenebilen organik moleküller ve bunların kirlletici özeliği düşük metallerle yaptıkları kompleksler birincil patlayıcı adayları olarak literatüre girmiştir. Bu çalışma hazırlandığında, bu yeni nesil malzemelerin, henüz askeri veya sivil endüstride yaygın kullanımına dair bir iz mevcut değildir. Öte yandan, çalışmaların çoğalması ve geliştirilmesi, malzemelerin çevresel etkilerinin daha iyi anlaşılması ile birlikte gerçekten ciddi bir kirlilik yaratan kurşunlu geleneksel birincil patlayıcıların yerini almaları beklenmektedir (Klapötke 2017).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar, Analitik Cihazlar ve Temel Analiz Yöntemleri

Gümüş analizleri GBC Avanta PM atomik absorpsiyon spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Katı haldeki kompleks (2 – 3 mg) 1 mL HNO₃ (%63, m:m, Merck) ve 1 mL H₂O₂ (%30, m:m, Merck) karışımında ısıtılarak çözülmüş, çözelti balon joje içinde 100 mL'ye seyreltilmiştir. Elde edilen son çözelti analiz edilmek üzere cihazın nebulizatörüne doğrudan aktarılmıştır.

IR spektrumları 3 yansımali ATR ünitesi ile donanmış Shimadzu Infinity FTIR spektrometer ile, 4 cm⁻¹ çözünürlük değerinde kaydedilmiştir.

Termogravimetrik analizler Shimadzu DTG 60H TG/DTA, diferansiyel taramalı kalorimetri analizleri Shimadzu DSC 60 ile gerçekleştirilmiştir. Aksi belirtilmedikçe, analizler N₂ atmosfer altında, 10 °C.dak⁻¹ ısıtma hızı ile platin numune kapları ile gerçekleştirilmiştir. TG/DTA cihazının sıcaklık ve ısı kalibrasyonları metalik In ve Zn kullanılarak, DSC cihazının kalibrasyonları ise metalik In kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ligandların ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları, Varian Mercury 400 MHz NMR spektrometre ile d₆-DMSO (Sigma-Aldrich) içinde çözülerek kaydedilmiştir.

C, H, N element analizleri Eurovector 3018 CHNS analizörü yardımıyla yapılmıştır.

Ligandların kütle spektrumları kromatografi kolonunu pas geçerek doğrudan kütle spektrometreye numune aktarmayı sağlayan Direct Inlet ünitesi ile donanmış, Shimadzu 2010 Plus GCMS ile kaydedilmiştir.

I, IV ve VI numaralı komplekslerin kristalleri, safir CCD dedektörlü, Oxford Diffraction Xcalibur tek kristal X-ışını difraktometre ile MoK_α radyasyonu (λ=0.71073 Å) kullanılarak the ω/2θ tarama kipinde analiz edilmiştir. Birim hücre boyutları, 2,55° ≤

$\theta \leq 26,32^\circ$ aralığında 25 otomatik olarak ortalanmış yansıma açısal ayarları kullanılarak belirlenmiş ve rafine iyileştirilmiştir. Ampirik absorpsiyon düzeltmeleri Oxford Diffraction Lt. CrysAlis CCD yazılımı 1.70.14 sürümü kullanılarak yarı-ampirik yöntem ile verilere eklenmiştir. Moleküler modellerin çözümlenmesinde SHELXS97 yazılımı; hücre iyileştirme ve veri eleme işlemlerinde SHELXL97 yazılımından faydalanılmıştır. Her iki yazılım da WinGX paket programının parçasıdır (Farrugia 1999).

3.2 Bileşiklerin Hazırlanması

3.2.1 Ligandlar

Tez çalışmasına konu olan ligandlar Jameson ve Goldsby (1990) tarafından yayınlanan çalışmadaki açıklamalar takip edilerek sentezlenmiştir.

6,8 g (0,1 mol) pirazol 100 mL dimetil dietilen glikol içinde 40°C sıcaklıkta karıştırılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye 2,4 g (0,105 mol) taze kesilmiş metalik Na parçaları eklenmiştir. Karışım N_2 atmosfer altında 4 saat kadar karıştırıldıktan sonra Na-pirazolat elde edilmiştir. Geri kalan metalik Na çözeltiden ayrıldıktan sonra, çözeltiye 7,4 g (0,05 mol) 2,6-dikloropiridin katısı eklenmiştir. Sıcaklık 110°C seviyesine çıkarılmış ve karışım 1 gün boyunca otomatik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 1 gün sonunda kısa bir süre soğumaya bırakılan çözelti, doğrudan 500 mL buz-su karışımı üzerine dökülmüştür. Oluşan beyaz renkli çökelti süzülerek alınmış ve 80°C sıcaklıkta etüv içinde kurutulmuştur. Elde edilen ürün, Bis-2,6(Pirazol-1-il)piridin (pp), MeOH : H_2O (2:1, v:v) çözeltisi içinde yeniden kristallendirilmiştir.

Bis-2,6(3,5-dimetilpirazol-1-il)piridin (dmpp) ligandı pp ligandı ile aynı prosedür izlenerek ancak başlangıç maddesi olarak 9,6 g (0,1 mol) 3,5-dimetilpirazol kullanılarak hazırlanmıştır.

3.2.2 Gümüş tuzları

AgNO_3 (Sigma Aldrich) analitik saflıkta, kristal formunda, ticari olarak temin edilmiştir.

AgClO_3 , AgNO_3 ve NaClO_3 ile hazırlanmıştır. 5,1 g (0,03 mol) AgNO_3 (Sigma Aldrich) yaklaşık 200 mL su içinde kaynayana kadar ısıtılarak çözülmüştür. Çözeltiye 3,2 g (0,03 mol) NaClO_3 eklenmiş ve karışım karanlık bir ortamda 24 saat boyunca bekletilmiştir. Bu süre sonunda çözelti su-buz banyosu içinde soğutulmuş ve oluşan beyaz kristal çökelti süzülerek ayrılmıştır. Çökelti etanol ile yıkanmış ve hava ortamında kurutulmuştur (Breuer ve Riley 1963).

AgClO_4 için öncelikle AgNO_3 'ten AgOH hazırlanmış, sonra AgOH ve HClO_4 ile ürün elde edilmiştir. 5,1 g (0,03 mol) AgNO_3 yaklaşık 200 mL su içinde kaynayana kadar ısıtılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye 50 mL sıcak su içinde NaOH çözeltisi eklenmiştir. Oluşan siyah çökelti, AgOH , siyah bant filtre kağıdı ile vakum uygulanarak süzölmüş ve su ile yıkanmıştır. AgOH 80 °C sıcaklıkta etüv içinde kurutulduktan sonra bir beher içinde 25 mL %60 (m:m) HClO_4 çözeltisine eklenmiştir. Karışım sıcaklığın 150 °C değerini aşmadığı sürekli kontrol edilerek yarı hacme kadar buharlaşana kadar kum banyosunda bırakılmış ve ardından buz-su karışımı içinde soğutulmuştur. Oluşan beyaz AgClO_4 çökelek, G3 poroziteli cam filtreden vakum ile süzölmüş, etanol ile yıkandıktan sonra vakum içinde kurutulmuştur (Breuer ve Riley 1963). Elde edilen ürünün saflığı KClO_4 çöktürölerek gravimetrik olarak teyit edilmiştir.

3.2.3 Kompleksler

$[\text{Ag}(\text{pp})(\text{NO}_3)]$ (I): 0,844 g (0,004 mol) Bis-2,6(Pirazol-1-il)piridin (pp) MeOH içinde kontrollü şekilde ısıtılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye, 0,680 g (0,004 mol) AgNO_3 'ün sıcak su içindeki çözeltisi eklenmiştir. Yeni çözelti 2 – 3 gün boyunca beklemeye bırakılmıştır. Çöken beyaz kristaller süzölmüş ve hava ortamında kurutulmuştur.

[Ag(dmpp)(NO₃)] (**II**): 1,069 g (0,004 mol) Bis-2,6(3,5-dimetilpirazol-1-il)piridin (dmpp) MeOH içinde kontrollü şekilde ısıtılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye, 0,680 g (0,004 mol) AgNO₃'ün sıcak su içindeki çözeltisi eklenmiştir. Yeni çözelti 2 – 3 gün boyunca beklemeye bırakılmıştır. Çöken beyaz kristaller süzülerek ayrılmış ve hava ortamında kurutulmuştur.

[Ag(pp)(ClO₃)] (**III**): 0,844 g (0,004 mol) pp, MeOH içinde kontrollü şekilde ısıtılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye, 0,765 g (0,004 mol) AgClO₃'ün sıcak su içindeki çözeltisi eklenmiştir. Yeni çözelti 2 – 3 gün boyunca beklemeye bırakılmıştır. Çöken beyaz kristaller süzülerek ayrılmış ve hava ortamında kurutulmuştur.

[Ag(dmpp)(ClO₃)] (**IV**): 1,069 g (0,004 mol) dmpp, MeOH içinde kontrollü şekilde ısıtılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye, 0,765 g (0,004 mol) AgClO₃'ün sıcak su içindeki çözeltisi eklenmiştir. Yeni çözelti 2 – 3 gün boyunca beklemeye bırakılmıştır. Çöken beyaz kristaller süzülerek ayrılmış ve hava ortamında kurutulmuştur.

[Ag(pp)(ClO₄)] (**V**): 0,844 g (0,004 mol) pp, MeOH içinde kontrollü şekilde ısıtılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye, 0,829 g (0,004 mol) AgClO₄'ün sıcak su içindeki çözeltisi eklenmiştir. Yeni çözelti 2 – 3 gün boyunca beklemeye bırakılmıştır. Çöken beyaz kristaller süzülerek ayrılmış ve hava ortamında kurutulmuştur.

[Ag(dmpp)(ClO₄)] (**VI**): 1,069 g (0,004 mol) dmpp, MeOH içinde kontrollü şekilde ısıtılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye, 0,829 g (0,004 mol) AgClO₄'ün sıcak su içindeki çözeltisi eklenmiştir. Yeni çözelti 2 – 3 gün boyunca beklemeye bırakılmıştır. Çöken beyaz kristaller süzülerek ayrılmış ve hava ortamında kurutulmuştur.

Bütün komplekslerin sentezinde verimin %30'un altında olduğu tespit edilmiştir.

3.3 Termo-kinetik Analiz Yöntemleri

I, **II** ve **VI** numaralı komplekslerin ısıl bozunma reaksiyonlarının kinetik analizi, farklı ısıtma hızları ile kaydedilmiş termogramları; Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Ozawa-Wall (FOW) ve Coats-Redfern (CR) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

Kompleks **I** için 1,0 – 5,0 – 10,0 – 15,0 – 20,0 ve 25,0 °C.dak⁻¹; kompleks **II** için 1,0 – 5,0 – 10,0 – 15,0 ve 20,0 °C.dak⁻¹; kompleks **VI** için 1,0 – 2,0 ve 5,0 °C.dak⁻¹ ısıtma hızlarında çalışılmıştır.

Hesaplamalar aşağıdaki bağıntılar grafiğe dökülerek gerçekleştirilmiştir:

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

FOW denklemi:
$$\ln \beta = \ln \frac{0.0048 A E_a}{R g(\alpha)} - 1.0516 \frac{E_a}{RT}$$

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

CR denkleminde karşılaşılan $\frac{2RT}{E_a}$ değeri hemen her durumda 0,1'e eşit veya bundan küçük olduğu için bu denklem aşağıdaki gibi düzenlenerek kullanılır:

CR denklemi (yeniden düzenlenmiş):
$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right] - \frac{E_a}{RT}$$

Bu bağıntılarda, β ısıtma hızı (°C.dak⁻¹), R evrensel gaz sabiti (J.mol⁻¹.K⁻¹), E_a ısıl bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi (J.mol⁻¹), A Arrhenius ön-üstel faktörü (dak⁻¹), T sıcaklık (K) ve $g(\alpha)$ reaksiyonun tamamlanma oranıdır. Hesaplarda reaksiyon derecesinin 1 olduğu kabul edilir.

Sonuç olarak $\ln\beta$ 'ye karşı $\ln\frac{\beta}{T^2}$ ve $\ln\frac{g(\alpha)}{T^2}$ ye karşı $\frac{1}{T}$ grafikleri elde edilir. E_a ve A değerleri sırasıyla eğrinin eğimi ve x eksenini kestiği nokta olarak belirlenir.

Yöntemlerin doğası gereği; KAS ve FOW yöntemlerinde, aktivasyon enerjileri ve Arrhenius ön-üstel faktör değerleri, farklı ısıtma hızlarında kaydedilmiş grafikler üzerinden, reaksiyon tamamlanma oranının 0,2 – 0,4 – 0,5 – 0,6 ve 0,8 olduğu noktalara denk gelen sıcaklık değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yöntemlerde 1,0 °C.dak⁻¹ ısıtma hızı verileri kullanışlı değildir çünkü bu ısıtma hızı değerinde $\ln\beta$, 0 değerini almaktadır. Buna bağlı olarak, Kompleks VI için FOW yöntemi ile analiz yapılamamıştır, çünkü en azından üç ısıtma hızında kullanılabilir veri elde edilememiştir. Ne yazık ki ısıtma hızının 5,0 °C.dak⁻¹ üzerine çıkarılması da reaksiyonun aşırı hızlı gerçekleşmesi sebebiyle kullanışlı veri elde edilememesi ile sonuçlanmaktadır. Diğer taraftan CR yönteminde reaksiyon tamamlanma oranları farklı ısıtma hızları için ayrı ayrı ele alınmıştır.

Ayrıca, termo-kinetik analiz sonucu elde edilen değerler kullanılarak komplekslere dair temel termodinamik değişkenler de hesaplanmıştır. Bunlar entropi değişimi (ΔS), entalpi değişimi (ΔH), ve Gibbs serbest enerji (ΔG) değerleridir ve aşağıdaki denklıklar kullanılarak hesaplanır:

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

$$\Delta H = E_a - R\Delta T$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

3.4 Kuantum Mekanik Hesaplamalar

Bu tez çalışmasında, sentezlenen malzemelerin teorik olarak incelenmesi amacıyla, bilgisayar yardımıyla, kuantum mekanik modelleme hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar Gaussian 09 Revision D.01 program paketi kullanılarak gerçekleştirilmiş,

sonuçlar, GaussView 5.0.9 yazılımı ile değerlendirilmiş ve görselleştirilmiştir (Frisch vd. 2009). HOMO-LUMO enerji seviyelerinin görsel olarak ifade edilmesi ve merkez atomunun *d* orbitallerine bileşiği oluşturan atomların katkılarının hesaplaması için Chemissian Ver. 4.38 yazılımından faydalanılmıştır (Leonid 2018).

Yapı optimizasyonları ve frekans analizi hesaplamaları yoğunluk fonksiyonel teorisi (density functional theory, DFT) uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla iki temel fonksiyon ve iki efektif çekirdek potansiyeli tanımlamaya olanak sağlayan GenECP varyasyonu ile B3LYP (Becke-3-Lee-Yasng-Parr exchange-correlation) fonksiyoneli kullanılmıştır. GenECP tanımlamalarında, Ag atomları için LanL2DZ temel seti kullanılırken, diğer atomlar için 6-31G(d) temel seti kullanılmıştır. Aynı teori seviyesinde yapılan frekans analizi sayesinde, optimizasyonu gerçekleştirilen yapıların kararlılıkları sanal frekansların sayısının (NImag-yerel minimum değerler, NImag = 0) hesap edilerek sınanabilmiş, teorik entalpi değerleri hesaplanabilmiştir. Kararlı yapıların oluşum entalpileri atomlaşma enerjisi yaklaşımı ile aşağıdaki denklemden faydalanılarak hesaplanmıştır:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(g,M) = H(M) - \sum_{\text{atomlar}} H^\circ + \sum_{\text{atomlar}} \Delta_f H^\circ$$

Denklemden $\Delta_f H^\circ(g, M)$ ilgilenilen değer olan M molekülünün gaz halinde oluşum entalpisini; $H(M)$ DFT/B3LYP/LanL2DZ:6-31G(d) ile hesaplanan M molekülünün teorik entalpisini; $\sum_{\text{atomlar}} H^\circ$ yapıdaki her bir atomun DFT/B3LYP/LanL2DZ:6-31G(d) ile hesaplanan entalpi değerlerinin toplamını calculated (1 a.u.=2625.50 kJ mol⁻¹); $\sum_{\text{atomlar}} \Delta_f H^\circ$ ise her bir atomun NIST veritabanından alınmış standart oluşum entalpisi değerlerinin toplamını ifade etmektedir (Linstrom ve Mallard 2005). İlgili NIST veri tabanı girdilerine <http://webbook.nist.gov> adresinden ulaşılabilir (erişim tarihi: 06.04.2019).

Bunlara ek olarak, optimize edilmiş yapıları oluşturan atomların çevresindeki elektron yoğunluk dağılım grafikleri, HOMO – LUMO enerji seviyeleri ve elektrostatik potansiyel haritaları aynı yöntem ile LanL2DZ:6-311++G (2d, 2p) temel seti kullanılarak belirlenmiştir.

3.5 Oksijen Balansı

Oksijen balansı, bir bileşikteki oksijen miktarının, bileşiğin bileşimindeki tüm karbonun karbon dioksit, tüm hidrojenin suya, kükürtün kükürt dioksit, fosfor, azot ve halojenlerin daha fazla oksitlenmeyecekleri kararlı hallere, metal atomlarının da metal oksitlere dönüşmesi için gerekli oksijen miktarına oranıdır. Bir patlayıcı maddenin oksitlenebilme seviyesini gösteren, geleneksel patlayıcıların etkinliğini ve patlama sonucu açığa çıkabilecek tam oksitlenmemiş, zararlı madde miktarını tahmin edebilmek için yaygın kullanılan bir değerdir. Bu çalışmadaki yapılar için aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

Oksijen balansı denklemi:
$$\Omega\% = 1600 \frac{\frac{c-2a-b}{2-n}}{M}$$

Denklemde $\Omega\%$ oksijen balansı; a, b, c ve n, sırasıyla C, H, O ve metal atomlarının sayısı, M ise bileşiğin molekül kütlesidir.

Ayrıca, hesaplanan oksijen balansı değerleri ve genişletilmiş Kamlet-Jacobs denkeliinden faydalanılarak, patlama reaksiyonları için teorik ısı (Q) değerleri hesaplanmıştır (Wang vd. 2014).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen ligand ve komplekslerin karakterizasyonu amacıyla uygulanan atomik absorpsiyon spektroskopisi (Ag), element analizi (C, H, N) ve IR spektroskopisi deney sonuçları çizelge 4.1’de verilmiştir. Element analizi sonuçları formüle göre yapıda beklenen ve deneysel olarak tespit edilen kütle yüzde oranları cinsinden ifade edilmiş, IR spektroskopisi sonuçları spektrumlarda gözlenen karakteristik bant ve piklerin dalga sayısı ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Element analizi, atomik absorpsiyon ve IR spektroskopisi çalışmalarından elde edilen veriler

Bileşik	Element analizi ve AAS		Önemli IR bantları (cm ⁻¹)
	Hesaplanan (%, m:m)	Deneysel (%, m:m)	
Bis-2,6(Pyrazol-1-yl)pyridine (pp)	C: 61,55 H: 4,29 N: 33,15	C: 61,94 H: 4,11 N: 32,87	$\nu_{C=N(halka)}$: 1603 $\nu_{C=C(halka)}$: 1583 $\nu_{C-H(Ar)}$: 3110 – 3165 δ_{CH_3} : 1479 – 1458 δ_{C-H} : 763
Bis-2,6(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridine (dmpp)	C: 67,40 H: 6,41 N: 26,19	C: 67,23 H: 5,89 N: 26,54	$\nu_{C=N(halka)}$: 1596 $\nu_{C=C(halka)}$: 1587 $\nu_{C-H(Ar)}$: 3102 – 3130 $\nu_{C-H(Alif)}$: 2880 – 2958 δ_{CH_3} : 1425 – 1473 δ_{C-H} : 791
[Ag(pp)(NO ₃)],H ₂ O (I)	C: 33,10 H: 2,78 N: 21,05 Ag: 27,03	C: 34,72 H: 3,11 N: 21,17 Ag: 27,56	$\nu_{C-H(Ar)}$: 3130 – 3114 $\nu_{C=N(ring)}$: 1601 $\nu_{C=C(ring)}$: 1565 $\nu_{N=O}$: 1347 $\delta_{C-H(Ar)}$: 758

Çizelge 4.1 Element analizi, atomik absorpsiyon ve IR spektroskopi çalışmalarından elde edilen veriler (devamı)

Bileşik	Element analizi ve AAS		Önemli IR bantları (cm ⁻¹)
	Hesaplanan (%, m:m)	Deneyssel (%, m:m)	
[Ag(dmpp)(NO ₃)] (II)	C: 41,21 H: 3,91 N: 19,21 Ag: 24,62	C: 40,53 H: 4,29 N: 17,96 Ag: 24,33	$\nu_{C-H(Ar)}$: 3124–3113 $\nu_{C-H(Aliph)}$: 2988 – 2890 $\nu_{C=N(ring)}$: 1598 $\nu_{C=C(ring)}$: 1567 $\nu_{N=O}$: 1355 $\delta_{C-H(Ar)}$: 798
[Ag(pp)(ClO ₃)] (III)	C: 32,82 H: 2,25 N: 17,39 Ag: 26,80	C: 33,21 H: 2,30 N: 17,02 Ag: 26,35	$\nu_{C-H(Ar)}$: 3113 – 3119 $\nu_{C=N(ring)}$: 1604 $\nu_{C=C(ring)}$: 1583 ν_{Cl-O} : 1047 $\delta_{C-H(Ar)}$: 749
[Ag(dmpp)(ClO ₃)] (IV)	C: 39,28 H: 3,73 N: 15,26 Ag: 23,53	C: 38,72 H: 3,98 N: 15,77 Ag: 22,34	$\nu_{C-H(Ar)}$: 3122 $\nu_{C-H(Aliph)}$: 2985 – 2922 $\nu_{C=N(ring)}$: 1593 $\nu_{C=C(ring)}$: 1559 ν_{Cl-O} : 975 $\delta_{C-H(Ar)}$: 804
[Ag(pp)(ClO ₄)],MeOH (V)	C: 31,98 H: 2,90 N: 15,53 Ag: 23,94	C: 31,08 H: 2,96 N: 15,13 Ag: 24,83	$\nu_{C-H(Ar)}$: 3153 – 3077 $\nu_{C=N(ring)}$: 1603 $\nu_{C=C(ring)}$: 1586 ν_{Cl-O} : 1057 $\delta_{C-H(Ar)}$: 763
[Ag(dmpp)(ClO ₄)],MeOH (VI)	C: 37,92 H: 4,17 N: 13,81 Ag: 21,29	C: 37,99 H: 3,74 N: 13,91 Ag: 22,01	$\nu_{C-H(Ar)}$: 3116 – 3120 $\nu_{C-H(Aliph)}$: 2991 – 2875 $\nu_{C=N(ring)}$: 1595 $\nu_{C=C(ring)}$: 1560 ν_{Cl-O} : 1047 $\delta_{C-H(Ar)}$: 748

Ligandların karakterizasyonunda başvurulan diğer yöntemler, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektroskopisi ve kütle spektrometri sonuçları çizelge 4.2’de sunulmuştur. Bu sonuçlara ek olarak, termogravimetri eğrilerinin incelenmesi sonucu ligandların erime noktaları pp için 135 – 137 °C, dmpp için 107 – 108 °C olarak belirlenmiştir.

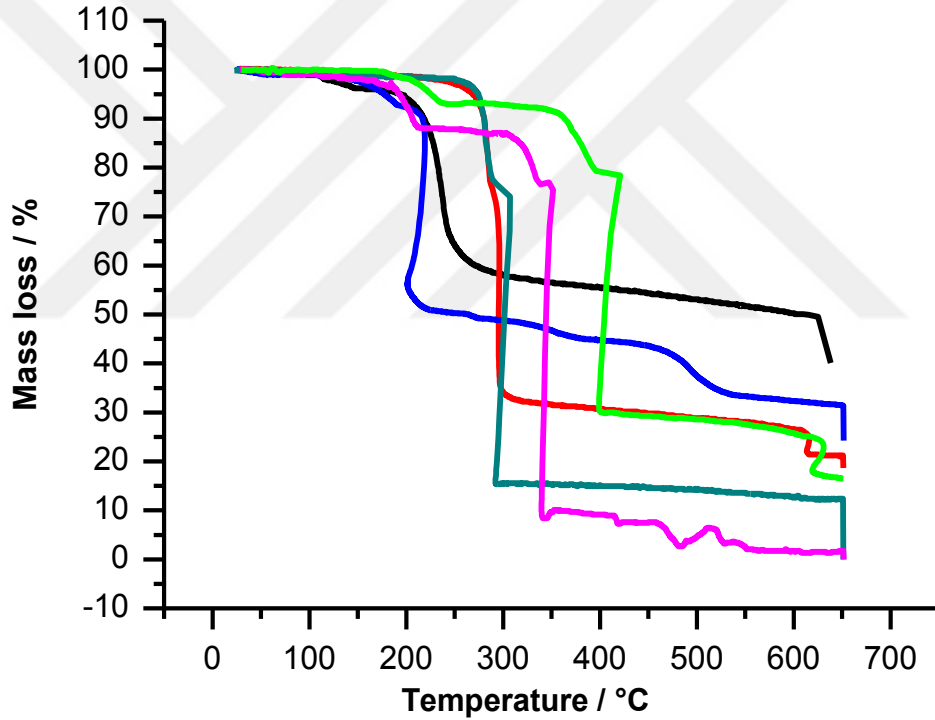
Çizelge 4.2 Ligandların ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma ve kütle spektrometri pikleri

Bileşik	^1H -NMR pikleri (δ , ppm)	^{13}C -NMR (δ , ppm)	Kütle (m,z ⁻¹)
Bis-2,6(Pyrazol-1-yl)pyridine (pp)	6,63 multiplet (2 H) 7,82 dublet-dublet (4 H) 8,15 triplet (1 H) 8,95 dublet (2 H)	108,0 109,4 127,3 142,0 143,1 151,2	211 (temel pik, moleküler pik) 144 117
Bis-2,6(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridine (dmpp)	2,20 singlet (6 H) 2,55 singlet (6 H) 6,15 singlet (2 H) 7,68 dublet (2 H) 8,05 triplet (1 H)	14,0 14,5 109,0 115,4 140,1 150,1 156,0	267 (temel pik, moleküler pik) 252 225 211 173 147 95

Komplekslerin TG/DTA termogramları şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. TG sonuçlarında kompleks **I** yapısından 1 solvat H_2O , molekülü ayrılmasına tekabül eden bir kütle kaybı gözlenmiştir. Benzer şekilde, veriler, kompleks **V** ve **VI** yapılarından da birer MeOH molekülü ayrıldığına işaret etmektedir. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında da $\nu_{\text{O-H}}$ eğilme bantları gözlenmiştir. Burada, beklenmedik şekilde, **V** ve **VI** numaralı komplekslerden MeOH molekülü ayrılması 200 °C civarında gerçekleşmektedir.

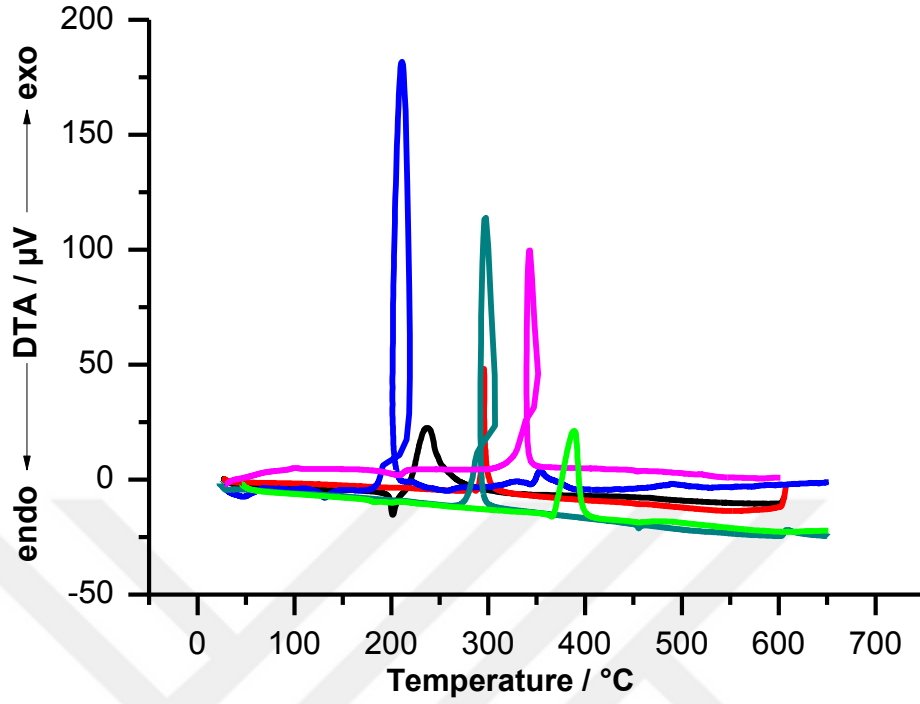
III, **IV** ve **V** numaralı komplekslerin termogravimetri eğrilerinde bir anomali gözlenmiştir. Bu eğrilerin bazı bölümlerinde eğimlerinin pozitif olduğu göze çarpmaktadır. Benzer şekilde, ilişkili DTA eğrilerinin de bu bölgelerde deforme olduğu

ve Gaussian tipinden bir hayli saptığı görülmektedir. Bu anomalinin sebebi malzemelerde meydana gelen patlama reaksiyonunun aşırı hızlı gerçekleşmesidir. Tepkime sonucu oluşan uçucu türler, tepkimenin hayli ekzotermik olması ve çok hızlı şekilde gaz halinde yeni ürünlerin oluşması sonucu ortamı aniden terk etmekte ve beraberlerinde bir miktar ısıyla uzaklaşmaktadır. Bu durum numune tavaşı sıcaklığının ani olarak referans sıcaklığının altına düşmesine sebep olurken cihaz fırını ortamı dengeye getirmekte aynı hızda reaksiyon verememektedir. Sonuç olarak bu bölümlerde kütle kaybı eğrileri pozitif eğime sahip olmaktadır. Ne yazık ki bu oluş, analiz sonuçlarını termo-kinetik analiz için uygunsuz duruma düşürmektedir. Bu nedenle termo-kinetik analiz yalnız **I**, **II** ve **VI** numaralı kompleksler için uygulanabilmektedir.



siyah: $[\text{Ag}(\text{pp})(\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, kırmızı: $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{NO}_3)]$, mavi: $[\text{Ag}(\text{pp})(\text{ClO}_3)]$, açık mavi: $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{ClO}_3)]$, macenta: $[\text{Ag}(\text{pp})(\text{ClO}_4)] \cdot \text{MeOH}$, yeşil: $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{ClO}_4)] \cdot \text{MeOH}$

Şekil 4.1 Komplekslerin TG eğrileri



siyah: $[\text{Ag}(\text{pp})(\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, kırmızı: $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{NO}_3)]$, mavi: $[\text{Ag}(\text{pp})(\text{ClO}_3)]$, açık mavi: $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{ClO}_3)]$, macenta: $[\text{Ag}(\text{pp})(\text{ClO}_4)] \cdot \text{MeOH}$, yeşil: $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{ClO}_4)] \cdot \text{MeOH}$

Şekil 4.2 Komplekslerin DTA eğrileri

I, **V** ve **VI** numaralı komplekslerin yapılarından H_2O (**I**) veya MeOH (**V** ve **VI**) çözücü molekülü ayrılma tepkimelerinin TG/DTA eğrilerinden çıkarılan termo-analitik verileri çizelge 4.3'te verilmiştir. Solvat stokiometrisi bu verilere dayanarak tahmin edilmiştir.

Çizelge 4.3 I, V ve VI numaralı komplekslerin çözücü molekülü kaybetme reaksiyonlarının termo-analitik verileri

Kompleks	Isıtma hızı (°C.dak ⁻¹)	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA piki (°C)	Belirlenen kütle kaybı (%)	Beklenen kütle kaybı / Deneyisel ortalama (%)
I	1	91,75 – 141,60	126,54	4,92	4,51 / 4,61 ± 0,18
	5	94,83 – 154,85	131,17	4,55	
	10	129,14 – 157,66	142,95	4,61	
	15	136,66 – 177,65	148,56	4,51	
	20	144,90 – 178,55	151,32	4,41	
	25	132,96 – 183,23	151,67	4,73	
V	5	184,74 – 206,46	193,88	9,97	9,12 / 9,29 ± 0,38
	10	185,63 – 216,52	207,34	9,21	
	15	198,28 – 232,26	220,21	9,04	
	20	204,98 – 242,73	220,97	9,16	
	25	204,61 – 242,66	219,41	9,11	
VI	1	190,11 – 231,09	212,84	7,58	7,86 / 7,47 ± 0,32
	5	191,07 – 230,16	210,64	6,98	
	10	190,94 – 229,84	208,74	7,25	
	15	201,50 – 247,48	233,82	7,55	
	20	202,56 – 253,25	234,65	7,55	
	25	203,36 – 256,55	238,15	7,96	

Sentezlenen 6 kompleksin ısıl bozunma tepkimelerinin, TG/DTA eğrilerinden çıkarılan termo-analitik verileri çizelge 4.4'te görülebilir. Bu veriler incelendiğinde komplekslerin 200 – 400 °C sıcaklık aralığında açıkça, aşırı hızlı şekilde parçalandıkları görülmektedir. Büyük olasılıkla, parçalanma sonucunda tavada kalan kalıntı büyük oranda Ag₂O ve element halde karbondur. Ne yazık ki, bu gibi şiddetli reaksiyon veren malzemelerle çalışırken kalıntının kütlesi tesadüfi olmaktadır çünkü reaksiyon ürünlerinin bir kısmı patlamanın etkisiyle fırın duvarına saçılmaktadır. Bu bakımdan elde edilen kalıntı kütlesi verileri gravimetrik analiz üzerinden yorum yapmaya uygun değildir.

Çizelge 4.4 Komplekslerin ısıl bozunma tepkimelerinin termo-analitik verileri

Kompleks	Isıtma hızı (°C.dak ⁻¹)	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA piki (°C)	Belirlenen kütle kaybı (%)	Deneyisel ortalama ± standart sapma (%)
I	1	191,59 – 216,58	208,03	35,37	37,76 ± 2,44
	5	184,25 – 243,02	224,27	42,44	
	10	209,64 – 268,05	242,36	36,91	
	15	218,92 – 270,88	255,42	37,19	
	20	225,46 – 275,56	258,98	36,67	
	25	231,43 – 278,27	257,85	37,95	
II	1	240,06 – 273,73	258,47	63,59	65,72 ± 2,35
	5	278,14 – 294,48	286,48	70,23	
	10	284,99 – 309,13	295,69	65,03	
	15	289,32 – 316,22	307,44	65,46	
	20	294,87 – 320,86	311,41	65,75	
	25	295,46 – 331,73	316,28	64,23	
III	1	188,32 – 210,07	206,14	47,23	57,72 ± 6,21
	5	196,84 – 211,35	207,91	64,14	
	10	273,24 – 294,38	284,21	54,05	
	15	276,21 – 294,38	286,75	62,49	
	20	279,36 – 298,42	288,13	60,12	
	25	280,42 – 296,74	289,04	58,28	
IV	5	267,48 – 287,07	282,89	90,03	84,18 ± 4,07
	10	275,75 – 296,89	292,63	82,82	
	15	280,56 – 300,57	298,37	83,78	
	20	281,35 – 302,18	297,13	82,17	
	25	289,28 – 311,56	306,92	82,14	
V	5	320,90 – 338,52	335,05	72,24	77,34 ± 3,11
	10	331,36 – 347,93	343,75	76,89	
	15	337,83 – 350,26	345,86	78,35	
	20	342,41 – 362,54	356,14	80,34	
	25	343,17 – 362,86	353,83	78,90	

Çizelge 4.4 Komplekslerin ısıl bozunma tepkimelerinin termo-analitik verileri (devamı)

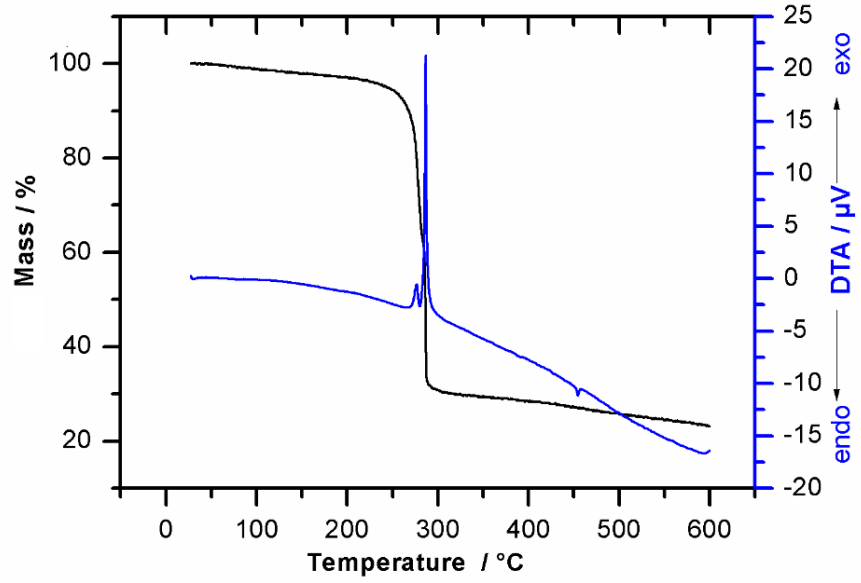
Kompleks	Isıtma hızı (°C.dak ⁻¹)	Sıcaklık aralığı (°C)	DTA piki (°C)	Belirlenen kütle kaybı (%)	Beklenen kütle kaybı / Deneysel ortalama (%)
VI	1	305,46 – 337,83	330,60	50,59	85,67 ± 4,26
	5	308,17– 343,28	340,18	84,12	
	10	372,70 – 397,97	389,72	91,17	
	15	383,65 – 399,44	395,18	80,64	
	20	386,31 – 402,45	401,19	83,55	
	25	390,48 – 408,65	406,74	88,89	

Komplekslerin ısıl bozunma tepkimelerinin, DSC ile ölçülen ısıları çizelge 4.5’te verilmiştir.

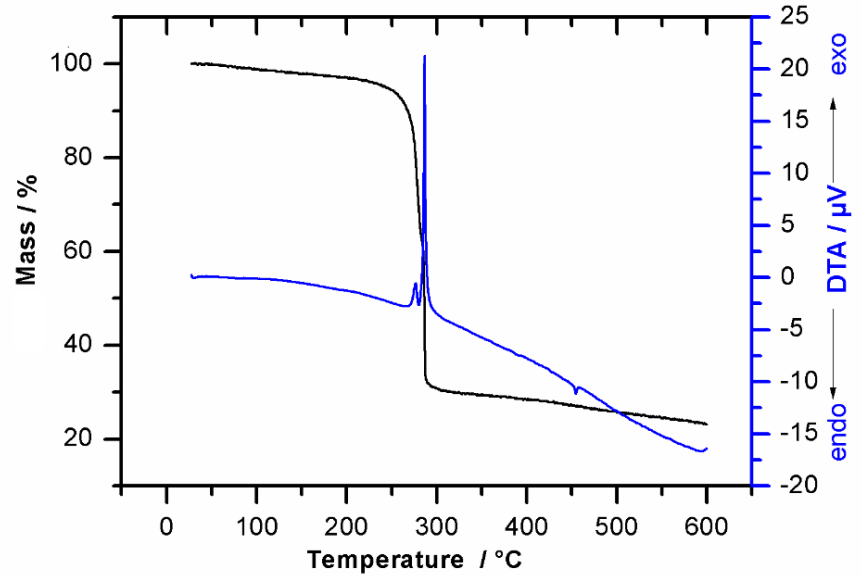
Çizelge 4.5 Komplekslerin ısıl bozunma tepkime ısıları

Kompleks	DSC ile ölçülen tepkime ısısı (kJ.mol ⁻¹)
[Ag(pp)(NO ₃)].H ₂ O (I)	410,29 ± 8,42
[Ag(dmpp)(NO ₃)] (II)	579,11 ± 19,87
[Ag(pp)(ClO ₃)] (III)	548,33 ± 11,44
[Ag(dmpp)(ClO ₃)] (IV)	692,79 ± 13,78
[Ag(pp)(ClO ₄)].MeOH (V)	1001,71 ± 33,37
[Ag(dmpp)(ClO ₄)]. MeOH (VI)	1348,00 ± 9,50

Komplekslerden **II** numaralı olan, [AgdmppNO₃], iki basamaklı bir ısıl bozunma tepkimesi göstermektedir. Bu iki basamak, düşük ısıtma hızlarında gözlenebilmekte , 10 °C.dak⁻¹’dan daha yüksek ısıtma hızlarında basamaklar tek eğrinin içinde kaybolmaktadır. Şekil 4.3’te **II** numaralı kompleksin 5 °C.dak⁻¹ ısıtma hızında, şekil 4.4’te ise 10 °C.dak⁻¹ ısıtma hızında kaydedilmiş TG-DTA eğrileri görülebilir.



Şekil 4.3 **II** numaralı kompleksin 5 °C.dak⁻¹ ısıtma hızında kaydedilmiş TG-DTA eğrileri



Şekil 4.4 **II** numaralı kompleksin 10 °C.dak⁻¹ ısıtma hızında kaydedilmiş TG-DTA eğrileri

DTA eğrisi dikkatli incelendiğinde iki ekzotermik sinyal net olarak görülebilmektedir. Isıtma hızı 25 °C/min. olduğunda iki sinyal gözlenmemiştir. Bundan dolayı, bu bileşik için termo-kinetik analiz işlemleri iki basamak için ayrıca gerçekleştirilmiştir. **I** ve **VI** numaralı kompleksler, ısıtma hızından bağımsız olarak tek basamakta bozunmaya

uğradığından, bunlar için kinetik hesaplamalar tek basamakta yapılmıştır. Bu çok hızlı, tek basamaklı parçalanma tepkimeleri için yalnız düşük ısıtma hızlarında veri toplamak mümkün olmuştur. özellikle kompleks **VI** 10 °C.dak⁻¹ ısıtma hızının üzerindeki hızlarda, önceden belirtildiği gibi, pozitif eğimli bir kütle kaybı eğrisi ortaya çıkarmaktadır. Grafiklerden faydalanılarak hesaplanmış aktivasyon enerjisi (E_a) ve Arrhenius ön-üstel faktör (A) değerleri çizelge 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. Çizelge 4.6 FOW ve KAS yöntemlerinin, çizelge 4.7 ise CR yönteminin sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.6 FOW ve KAS yöntemleri ile hesaplanmış E_a ve A değerleri

Kompleks	$g(\alpha)$ (birimsiz)	FOW		KAS	
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
I	0,2	70,04	$1,64 \times 10^6$	122,63	$3,50 \times 10^3$
	0,4	71,04	$3,45 \times 10^6$	119,80	$2,55 \times 10^3$
	0,5	68,06	$1,93 \times 10^6$	113,45	$5,87 \times 10^2$
	0,6	68,80	$2,50 \times 10^6$	114,96	$8,33 \times 10^2$
	0,8	73,77	$8,45 \times 10^6$	114,54	$7,18 \times 10^2$
	Ortalama	70,34±2,23		117,07±3,94	
II (1. basamak)	0,2	237,25	$3,65 \times 10^{20}$	231,62	$1,72 \times 10^{12}$
	0,4	239,95	$1,07 \times 10^{21}$	222,83	$4,45 \times 10^{11}$
	0,5	263,09	$1,61 \times 10^{21}$	220,33	$1,61 \times 10^{23}$
	0,6	288,41	$3,67 \times 10^{25}$	216,63	$3,67 \times 10^{25}$
	0,8	256,21	$1,35 \times 10^{21}$	206,85	$1,35 \times 10^{21}$
	Ortalama	256,98±17,11		219,55±9,04	

Çizelge 4.6 FOW ve KAS yöntemleri ile hesaplanmış E_a ve A değerleri (devamı)

Kompleks	$g(\alpha)$ (birimsiz)	FOW		KAS	
		E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
II (2. basamak)	0,2	226,21	$1,19 \times 10^{19}$	173,09	$2,59 \times 10^6$
	0,4	240,17	$3,84 \times 10^{20}$	175,55	$7,98 \times 10^6$
	0,5	230,76	$6,56 \times 10^{19}$	178,04	$1,60 \times 10^7$
	0,6	225,26	$2,36 \times 10^{19}$	180,59	$2,59 \times 10^7$
	0,8	224,02	$2,22 \times 10^{19}$	184,09	$7,69 \times 10^7$
	Ortalama	229,28±6,63		178,22±4,29	
VI	0,2	(-)	(-)	236,04	$2,40 \times 10^6$
	0,4	(-)	(-)	198,43	$3,42 \times 10^6$
	0,5	(-)	(-)	170,52	$2,03 \times 10^4$
	0,6	(-)	(-)	134,98	$2,70 \times 10^1$
	0,8	(-)	(-)	299,23	$2,39 \times 10^{15}$
	Ortalama	(-)		207,84±64,29	

(-) Yeterli veri mevcut değil, hesaplama yapılamadı.

Çizelge 4.7 CR yöntemi ile hesaplanmış E_a ve A değerleri

Kompleks	Θ (birimsiz)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
I	1	107,06	$7,97 \times 10^8$
	5	152,68	$3,12 \times 10^{14}$
	10	171,47	$7,00 \times 10^{14}$
	15	141,75	$1,64 \times 10^{14}$
	20	169,98	$5,88 \times 10^{17}$
	25	134,41	$5,14 \times 10^{14}$
	Ortalama	146,23±24,85	

Çizelge 4.7 CR yöntemi ile hesaplanmış E_a ve A değerleri (devamı)

Kompleks	Θ (birimsiz)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
II (1. basamak)	5	1449,09	(-)
	10	299,85	$1,65 \times 10^{28}$
	15	573,29	$1,01 \times 10^{54}$
	20	871,73	$6,45 \times 10^{81}$
	25	462,46	$1,31 \times 10^{43}$
	Ortalama	731,28±452,54	
II (2. basamak)	5	483,40	$3,84 \times 10^{46}$
	10	1215,55	(-)
	15	1055,49	(-)
	20	593,31	$3,46 \times 10^{54}$
	25	882,13	$8,13 \times 10^{73}$
	Ortalama	845,97±305,55	
VI	1	1689,17	(-)
	5	366,48	$1,31 \times 10^{30}$
	10	182,40	$2,05 \times 10^{14}$
	Ortalama	±	

(-) Hesaplama sonucu anlamlı bir değer değil.

VI numaralı kompleks için FOW yöntemine göre hesaplama yapılamamıştır. Çünkü bu yöntemde ısıtma hızının doğal logaritmasına ($\ln\beta$) karşı sıcaklığın tersi (T^{-1}) grafiğe dökülmekte ve en az 3 ayrı ısıtma hızında veri elde edilmiş olması gerekmektedir. Kompleks **VI**'ün yüksek ısıtma hızlarında pozitif eğimli bir kütle kaybı eğrisi vermesi sebebiyle 3 ayrı ısıtma hızında veri elde edilememiştir.

Çizelge 4.8'de, termo-kinetik analizi gerçekleştirilmiş olan kompleksler için; FOW, KAS ve CR yöntemleri ile elde edilen aktivasyon enerjisi ve Arrhenius ön-üstel faktörü değerleri kullanılarak hesaplanmış termodinamik değişkenler verilmiştir.

Çizelge 4.8 Termo-kinetik çıktılar kullanılarak hesaplanmış termodinamik değişkenler

Yöntem	Kompleks	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
FOW	I	74,52	-129,01	139,41
	II (1. basamak)	261,17	155,66	172,44
	II (2. basamak)	234,02	129,10	160,04
	VI	(-)	(-)	(-)
KAS	I	121,25	-196,28	225,19
	II (1. basamak)	224,29	194,00	113,70
	II (2. basamak)	182,95	-112,39	247,01
	VI	213,30	-169,04	324,36
CR	I	150,42	34,94	132,84
	II (1. basamak)	736,02	289,95	570,75
	II (2. basamak)	850,71	(-)	(-)
	VI	751,48	286,98	562,92

(-) Yeterli veri mevcut değil, hesaplama yapılamadı.

Termo-kinetik analiz sonuçlarına genel olarak bakıldığında, FOW ve KAS yöntemleri ile elde edilenlerin birbiri ile karşılaştırılabilir olduğu göze çarpmaktadır. Ayrıca, bazı istisnai sonuçlar dışında, bu yöntemlerle hesaplanan A değerleri ısıtma hızına bağlı olarak kabul edilebilir oranda değişiklik göstermektedir. Bu durum bir açıdan, yöntemlerin tutarlı sonuç oluşturduğuna işaret eder. Öte yandan, CR yöntemi ile elde edilen sonuçların hem izo-konversiyonel FOW ve KAS yöntemlerinin sonuçlarından çok farklı olduğu hem de A değişkeninin ısıtma hızına bağlı olarak çok büyük oranda değişiklik gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlar, izotermal olmayan, izo-konversiyonel yöntemlerin üstünlüğünü ve de burada incelenen malzemeler gibi alışılmışın dışında parçalanma tepkimelerinin kinetik incelemesi için daha uygun olduğunu göstermektedir. Bu bulgu beklenmedik değildir, buradakine benzer durumlar için, Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu (ICTAC) tarafından yalnız non-izotermal yöntemlerin kullanılması önerilmektedir (Vyazovkin vd. 2011).

Çizelge 4.4 ve 4.5'te sunulan termal analiz sonuçlarında dikkati çeken iki durumdan bahsetmek mümkündür. İlk olarak, nitrat ve klorat komplekslerinin parçalanma sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu; ikinci olarak da dmpp komplekslerinin kütle kaybı ve tepkime ısıları değerlerinin pp komplekslerine oranla yüksek olduğu görülmektedir.

pp komplekslerinde patlama, yardımcı ligand nitrat olduğunda 240-260 °C, klorat olduğunda 280 – 290 °C, perklorat olduğunda 340 -360 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Diğer tarafta, dmpp ligandının komplekslerinde, yardımcı ligand nitrat olduğunda 307 – 315 °C, klorat olduğunda 290 – 305 °C, perklorat olduğunda ise 390 – 400 °C sıcaklık aralığında patlama gözlenmiştir. Yapısında perklorat olan komplekslerin patlama sıcaklıklarının belirgin olarak yüksek olduğu dikkate değerdir. Bu durum, basitçe, Ag merkez atomu ile yardımcı ligand oksijenleri arasındaki bağın yapısı ile açıklanabilir. Burada tartışmasız, iyonik karakteri en yüksek olan bağ Ag ile ClO_4^- arasında oluşan bağdır, diğer yardımcı ligandların donör atomları ile Ag arasındaki bağlar daha az iyonik karakterlidir. Bu sebepten en yüksek ısı kararlılığına sahip bağ Ag – O- ClO_3 bağdır. Yüksek enerjili malzemelerde aranan kritik özelliklerden biri, mümkün olduğunca yüksek sıcaklıklara kadar parçalanmadan dayanabilme, diğer bir deyişle yüksek ısı kararlılığına sahip olma özelliğidir. Malzeme ne kadar yüksek sıcaklığa kadar parçalanmadan kalabilirse, patlama ısıları o kadar yüksek olmaktadır (Agrawal 2010).

dmpp komplekslerinde gözlenen yüksek patlama sıcaklıkları açıklama gerektiren diğer olgudur. Liganda bağlı dört metil grubunun elektron verici etkisi ile donör azot atomlarının elektron yoğunluğu artmıştır. Bu sebeple merkez atomuna, pp ligandına göre daha kolay elektron aktarımı gerçekleşmektedir. Başka bir deyişle, dmpp ligandı pp ligandından daha kuvvetli bir ligandır. dmpp ligandında meydana gelen koordinasyon bağları daha karardır ve daha yüksek sıcaklıkta ısı bozunmaya uğramıştır. dmpp kompleksleri daha yüksek sıcaklıkta patladıkları için kütle kayıplarının ve tepkimede açığa çıkan ısının pp komplekslerinden belirgin şekilde fazla olduğu görülmektedir.

Bileşiklerin özelliklerini yorumlamak ve tepkimeleri açıklamak amacıyla komplekslerin molekül yapıları X-ışını difraksiyon yöntemleriyle belirlenmiş; elde edilen termogravimetrik analiz sonuçlarına getirilen, bağ yapıları ve ligand kuvveti ile ilişkili açıklamaları yapısal teorik optimizasyonları ve enerji hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Tüm komplekslerin uygun büyüklükte tekil kristalleri elde edilemediği için yalnızca **I**, **IV** ve **VI** numaralı komplekslerin X-ışını difraksiyon yöntemleriyle molekül yapıları aydınlatılmıştır. Bu çalışma kapsamında ortaya çıkarılanların yanı sıra, kompleks **II**'nin X-ışını difraksiyon yöntemleri ile belirlenmiş molekül modeli literatürde mevcuttur (Atakol 2007). Geriye kalan **III** ve **V** numaralı komplekslerin X-ışınları molekül yapıları ne yazık ki mevcut değildir. Ancak tüm komplekslerin formüllerinin, kimyasal ve ısı özelliklerinin benzer olduğu deneylerle gözlenmiştir. Bu nedenle, kompleks **III** ve **V**'in teorik optimizasyonları, başlangıç yapıları **II**, **IV** ve **VI**'ya benzetilerek hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9'da X-ışınları difraksiyon çalışmasında uygulanan veri toplama koşulları ve tespit edilen kristal özellikleri verilmiştir.

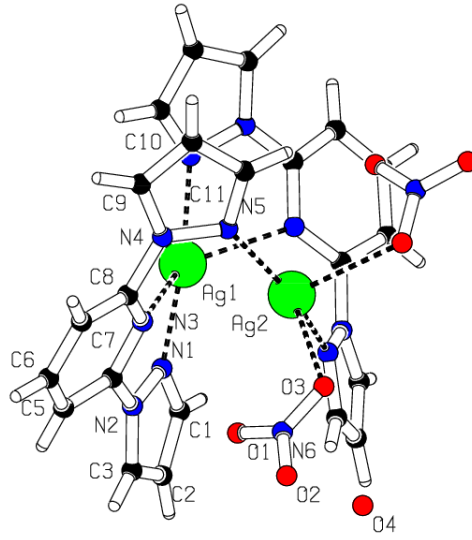
Çizelge 4.9 X-ışını çalışmasında veri toplama koşulları ve kristal özellikleri

Değişken	Kompleks		
	I [Ag(pp)(NO ₃)]	IV [Ag(dmpp)(ClO ₃)]	VI [Ag(dmpp)(ClO ₄)]
Formül ağırlığı (g mol ⁻¹)	398.88	458.64	506.334
T/K	300 (2)	293 (2)	293 (2)
Kristal rengi	White	White	White
Kristal sistemi	monoklinik	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	C2/c	I2/a	I2/a
a (Å)	12.3454(4)	18.3876(6)	18.3622(6)
b (Å)	10.5031(4)	12.3435(3)	12.2201(2)
c (Å)	20.7798(6)	16.8153(5)	16.8857(4)
Beta (°)	90.645	110.475(3)	106.561(3)

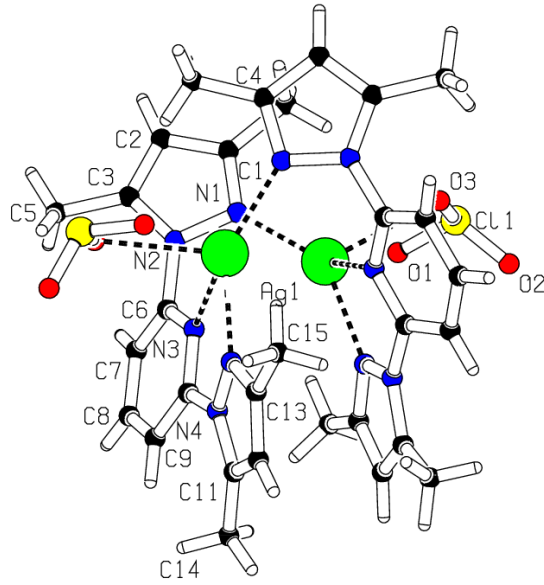
Çizelge 4.9 X-ışını çalışmasında veri toplama koşulları ve kristal özellikleri (devamı)

Değişken	Kompleks		
	I [Ag(pp)(NO ₃)]	IV [Ag(dmpp)(ClO ₃)]	VI [Ag(dmpp)(ClO ₄)]
V (Å ³)	2694.24(16)	3575.42(17)	3631.77(15)
Z	4	32	8
Hesaplanan yoğunluk (g cm ⁻³)	1.958	1.704	1.726
μ (mm ⁻¹)	1.526	1.301	1.288
F (000)	1568	1840	1904
Radyasyon dalga boyu (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
θ aralığı (°)	2.55 – 26.37	3.30 – 25.05	3.35 – 26.05
İndis aralıkları	-12 ≤ h ≤ 15 -13 ≤ k ≤ 13 -25 ≤ l ≤ 24	-20 ≤ h ≤ 21 -11 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 14	-21 ≤ h ≤ 22 -14 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 20
Toplanan yansıma sayısı	9321	6484	6812
Eşsiz yansıma sayısı	2711	3150	2931
R1, wR2 (2θ)	0.0297, 0.0867	0.0374, 0.1108	0.0294, 0.0696
R1, wR2 (tümü)	0.0367, 0.0924	0.0437, 0.1153	0.0376, 0.0754
veri / değişken sayısı	2711/201	3150/230	2931/239
GOOF of F ²	1.055	1.054	1.052
En yüksek tepe ve en derin çukur hacmi (Å ⁻³)	0.550 ve -0.781	1.566 ve -0.550	0.315 ve -0.395
CCDC kayıt no	889085	1943842	1943843

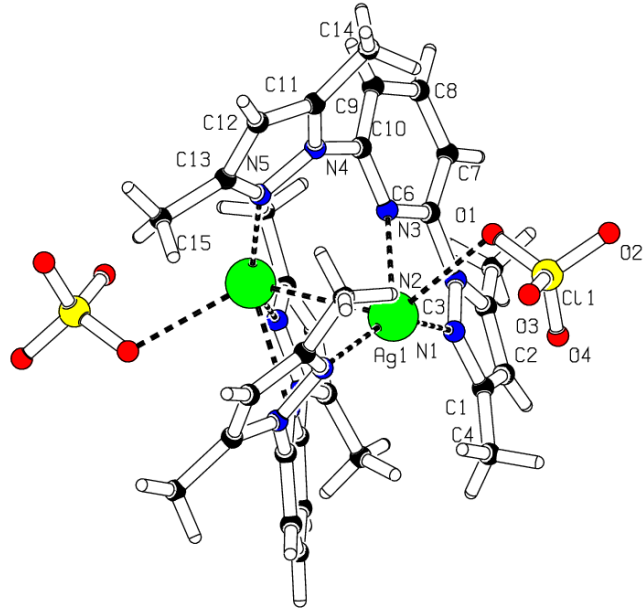
Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7’de sırasıyla **I**, **IV** ve **VI** numaralı komplekslerin PLUTON programı ile çizilmiş molekül modelleri gösterilmektedir.



Şekil 4.5 **I** numaralı kompleksin PLUTON molekül modeli, $[\text{Ag}(\text{pp})(\text{NO}_3)]$

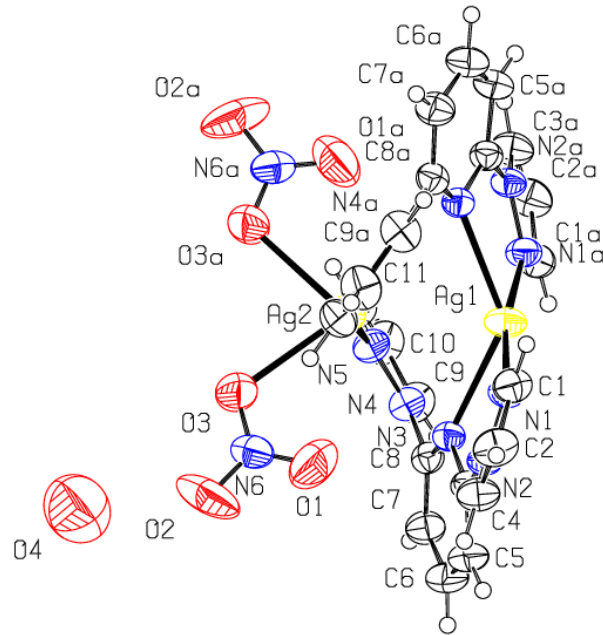


Şekil 4.6 **IV** numaralı kompleksin PLUTON molekül modeli, $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{ClO}_3)]$

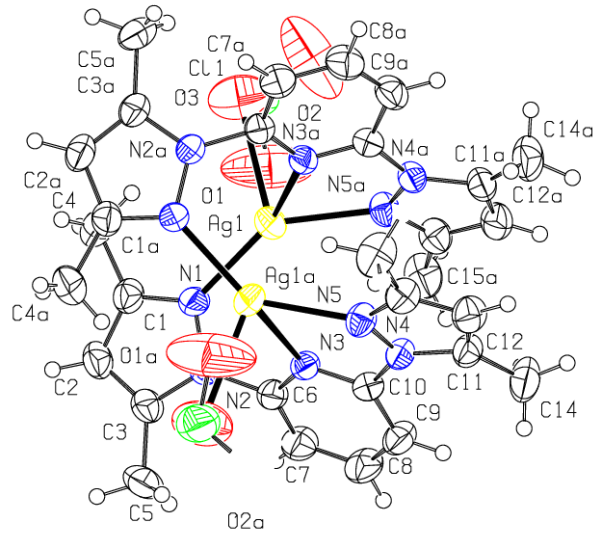


Şekil 4.7 VI numaralı kompleksin PLUTON molekül modeli, $[Ag(dmpp)(ClO_4)]$

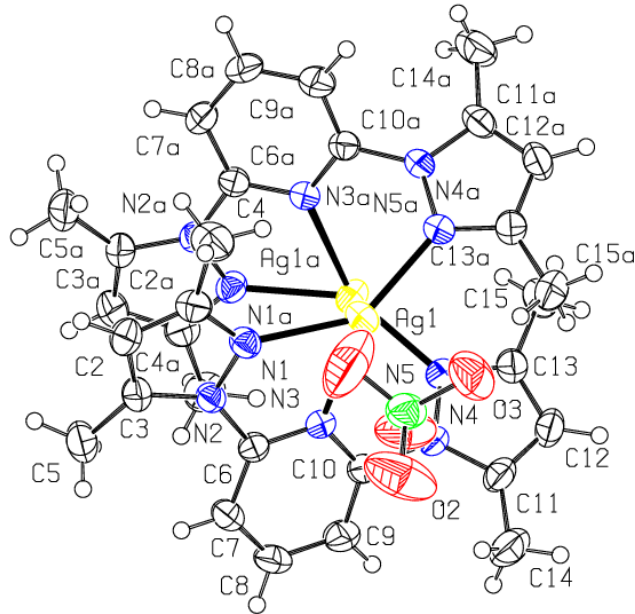
Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10’da sırasıyla I, IV ve VI numaralı komplekslerin ORTEP-3 (Farrugia 2012) programı ile çizilmiş molekül modelleri gösterilmektedir.



Şekil 4.8 I numaralı kompleksin ORTEP-3 molekül modeli, $[Ag(pp)(NO_3)]$



Şekil 4.9 **IV** numaralı kompleksin ORTEP-3 molekül modeli, $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{ClO}_3)]$



Şekil 4.10 **VI** numaralı kompleksin ORTEP-3 molekül modeli, $[\text{Ag}(\text{dmpp})(\text{ClO}_4)]$

Molekül modellerinden görülebileceği gibi, üç kompleks de di-nükleer yapıdadır. Literatürdeki girdi, **II** numaralı kompleksin de **IV** ve **VI**'ya çok benzer yapıda ve di-nükleer olduğunu göstermektedir. Kompleksler **II**, **IV** ve **VI**'nın yapılarındaki iki Ag(I) iyonu etrafındaki koordinasyon küresinin N_3O şeklinde ve aynı olduğu görülmektedir.

Kompleks **I** bu konuda diğerlerinden ayrılmaktadır. Bu bileşikte iki Ag(I) merkezi farklı koordinasyon küreleri ile çevrelenmiştir. Bir Ag(I) iyonu N₄ koordinasyonu içindeyken, ikincisi N₂O₂ koordinasyon küresine sahiptir. **I**, **IV**, ve **VI** numaralı komplekslerin yapısındaki başlıca bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 4.10’da verilmiştir. Çizelgede, karşılaştırma amacıyla, deneysel verilerle birlikte, DFT ile optimize edilmiş yapılarıdaki teorik değerler de sunulmuştur.

Çizelge 4.10 **I**, **IV** ve **VI** numaralı komplekslerin başlıca bağ uzunlukları ve bağ açıları

Kompleks	Bağ uzunluğu (Å)			Bağ açısı (°)		
	Atomlar	X-ışını	DFT	Atomlar	X-ışını	DFT
I [Ag(pp)(NO ₃) ₂]	N1-N2	1.360(4)	1.361	N5-Ag2-N5a	160.12(11)	71.69
	N1-Ag1	2.200(3)	2.527	O2-N6-O1	119.2(5)	121.95
	N3-Ag1	2.490(3)	2.537	O2-N6-O3	121.7(5)	119.98
	N4-N5	1.362(4)	1.362	O1-N6-O3	119.1(4)	118.07
	N5-Ag2	2.246(3)	3.406	N1-Ag1-N1a	170.29(12)	108.07
	N6-O2	1.211(5)	1.237	N1-Ag1-N3	70.71(9)	65.53
	N6-O1	1.211(6)	1.264	N3-Ag1-N3a	133.40(10)	150.30
	N6-O3	1.238(4)	1.274	N1-Ag1-Ag2	94.86(8)	118.33
	Ag1-Ag2	3.0206(6)	4.127	N3-Ag1-Ag2	66.69(6)	82.94
	Ag2-N5	2.246(3)	3.406	N5-Ag2-Ag1	80.05(8)	71.69
	Ag2-O3	2.607(3)	2.345			
IV [Ag(dmpp)(ClO ₃) ₂]	Ag1-N1	2.207(3)	2.390	N1 - Ag1 - N5	140.71(12)	110.97
	Ag1-N5	2.269(3)	2.420	N1 - Ag1 - N3	134.30(11)	96.26
	Ag1-N3	2.502(3)	2.911	N5 - Ag1 - N3	67.36(10)	62.78
	Ag1-Ag2	3.1776(6)	5.903	N1 - Ag1 - Ag2	76.14(8)	59.33
	N2-N1	1.377(4)	1.366	N5 - Ag1 - Ag2	96.23(8)	54.64
	N5-N4	1.365(4)	1.374	N3 - Ag1 - Ag2	63.23(6)	59.33
	O1-Ag1	2.649(3)	2.538	O2 - Cl1 - O1	111.0(6)	108.97
				O2 - Cl1 - O3	108.6(4)	108.61
				O1 - Cl1 - O3	104.1(3)	103.68
VI [Ag(dmpp)(ClO ₄) ₂]	Ag1-N5	2.177(2)	2.294	N5-Ag1-N1	143.54(9)	144.92
	Ag1-N1	2.228(2)	2.337	N5-Ag1-N3	135.68(8)	136.43
	Ag1-N3	2.500(2)	2.719	N1-Ag1-N3	68.38(7)	66.03
	Ag1-Ag2	3.0758(5)	3.275	N5-Ag1-Ag2	79.55(7)	81.49
	N1-N2	1.372(3)	1.357	N1-Ag1-Ag2	97.31(6)	92.83
	N4-N5	1.373(3)	1.364	N3-Ag1-Ag2	62.96(5)	63.34
	O1-Ag1	2.671(2)	2.555	O4-Cl1-O3	108.6(2)	110.78
				O4-Cl1-O2	111.4(3)	111.34

Optimizasyon hesaplamaları sonucu elde edilen molekül modellerinin ve molekül içi etkileşimlerin bilgisayarla oluşturulmuş görselleri EK 1’de verilmiştir.

Dört komplekste de her ligandın iki donör azot atomu bir Ag(I) iyonunu koordine ederken üçüncü donör azot atomu diğer Ag(I) iyonunu koordine etmektedir. Kompleks I’de bir Ag(I) iyonu her iki ligandın iki donör atomu ile N₄ koordinasyonu içinde kalmıştır; diğer Ag(I) ise, iki ligandın bir azot atomu ve iki nitrat grubunun iki oksijeni ile koordine durumdadır. II, IV ve VI yapılarında her iki Ag(I) merkezi bir ligandın iki, diğer ligandın bir azotu ve oksitleyici anyonun bir oksijeni ile koordine olmuştur. Tüm kompleksler için, her iki Ag(I) iyonunun koordinasyon çevreleri için, görünüş olarak, tetrahedral koordinasyon küresi oldukları söylenebilir. Ancak PLUTON molekül modelleri ve bağ açıları incelendiğinde anlaşılabileceği gibi bu tetrahedronlar aşırı derecede bozulmuş durumdadırlar. X-Işını difraksiyon çalışmalarında tetrahedral koordinasyonun ideale yakınlığını sayısal olarak belirlemek için Dobson değişkenlerinden faydalanılır (Dobson 1984). Bunlar, merkez atomu etrafındaki 6 açıdan hesaplanan üç sayısal değerdir, θ_x , θ_y , θ_z . Bu değerler ideal bir tetrahedronda 90° dir. 90° den uzaklaştıkça yapıdaki bozukluğun arttığı ifade edilir. Bu çalışmada hesaplanan Dobson değişkenleri aşağıda verilmiştir:

- I numaralı kompleks, Ag-1 iyonu çevresi: $\theta_x=152.37^\circ$, $\theta_y=72.58^\circ$, $\theta_z=97.63^\circ$;
- I numaralı kompleks, Ag-2 iyonu çevresi: $\theta_x=56.06^\circ$, $\theta_y=112.28^\circ$, $\theta_z=95.35^\circ$
- IV numaralı kompleks, her iki Ag iyonu çevresi: $\theta_x=38.72^\circ$, $\theta_y=115.08^\circ$, $\theta_z=86.11^\circ$,
- VI numaralı kompleks, her iki Ag iyonu çevresi: $\theta_x= 50.21^\circ$, $\theta_y =114.19^\circ$, $\theta_z=48.85^\circ$

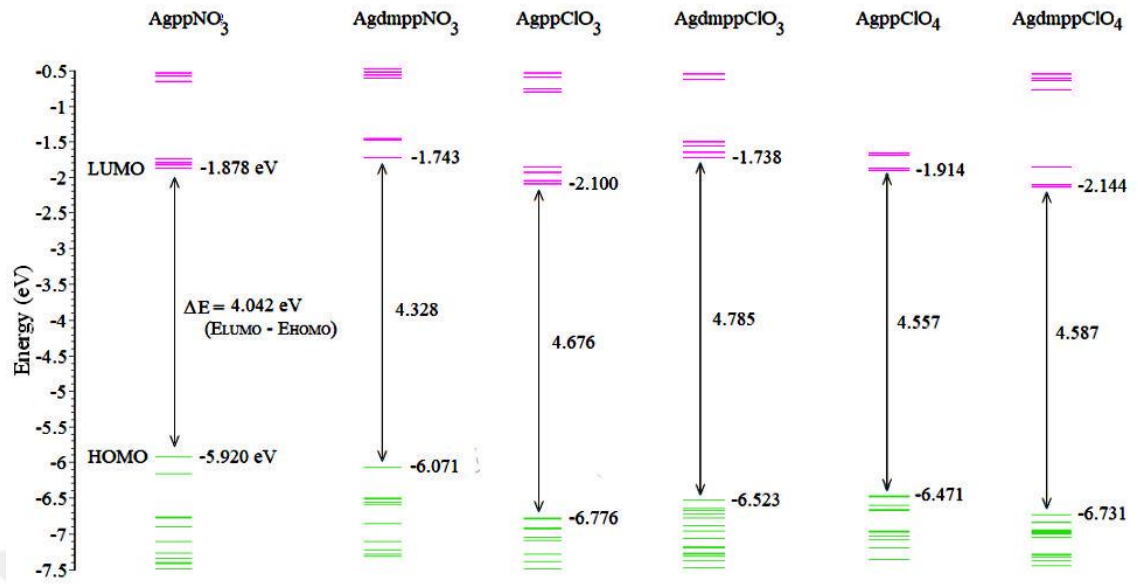
Burada, Ag-1 kompleks I yapısındaki dört azot ile koordine durumdaki Ag(I) iyonunu, Ag-2 de diğer Ag(I) iyonunu temsil etmektedir. Bu iyonlar PLUTON çiziminde de aynı numaralar ile işaretlidir. Görüldüğü gibi değerler 90°’den oldukça uzaktır. Çizelge 4.10’da sunulan veriler incelendiğinde, üç kompleksin koordinasyon bağ uzunluklarının birbirinden fazla farklı olmadığı görülmektedir. Merkez atomu pirazol halkasının azot donörlerinden yaklaşık 2,2 Å, piridin halkasının azot donörlerinden yaklaşık 2,5 Å ve oksitleyici anyonun oksijen donörlerinden yaklaşık 2,6 Å uzakta konumlanmıştır. Beklendiği gibi, en büyük farklılık, I numaralı komplekste oksijen donörleri ile Ag-2

merkezi arasında gözlenen 2,607 Å uzunluğa karşılık, diğer komplekslerde gözlenen 2,649 Å ve 2,671 Å uzunluklardır. Bunun koordinasyon çevreleri açısından büyük bir değişiklik olmadığı yorumu yapılmıştır.

Komplekslerin, teorik hesaplamalar ile belirlenmiş, HOMO-LUMO enerji seviyeleri, bunlar arasındaki fark ve atom orbitallerinin bu orbitallere katkı oranları çizelge 4.11’de verilmiştir. Molekül orbitallerin enerji seviyelerinin grafik gösterimi de şekil 4.11’de görülebilir.

Çizelge 4.11 Komplekslerin HOMO ve LUMO enerjileri ve atomik orbitallerin bu orbitallere katkı oranları

Kompleks	E _{HOMO} , eV	E _{LUMO} , eV	ΔE _{LUMO-HOMO} , eV	HOMOya katkı oranı (%)	LUMOya katkı oranı (%)
I	-5.920	-1.878	4.042	O: 76, Ag: 23	C, H: 71 N: 27 Ag: 2 O: 1
II	-6.063	-1.743	4.320	O: 78 Ag: 18 C, H: 3 N: 1	C, H: 72 N: 25 Ag: 2
III	-6.776	-2.100	4.676	O: 73 Ag: 20 N: 3 C, H: 3 Cl: 1	C, H: 71 N: 26 Ag: 2
IV	-6.523	-1.738	4.785	O: 51 Ag: 31 N: 9 C, H: 8 Cl: 1	C, H: 69 N: 25 Ag: 5
V	-6.471	-1.914	4.557	O: 79 Ag: 16 N: 3 C, H: 1	C, H: 70 N: 27 Ag: 2
VI	-6.731	-2.144	4.587	O: 58 Ag: 24, C, H: 10 N: 7	C, H: 37 N: 25 Ag: 2



Şekil 4.11 Komplekslerin molekül orbitallerinin enerji seviyeleri

Komplekslerin hesaplanan HOMO ve LUMO geometrilerinin bilgisayarla oluşturulmuş görselleri EK 2’de verilmiştir.

HOMO – LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark, bileşiğin kimyasal davranışı üzerinde olduğu gibi, ısı kararlılığı üzerinde de etkilidir. HOMO – LUMO arasındaki fark yüksekse, molekülün ısı kararlılığı da yüksek olur (Liu 2014). Kompleks 1’de bu fark değerinin diğerlerine oranla belirgin şekilde düşük olması bileşiğin görece düşük sıcaklıkta ısı parçalanmaya uğramasını açıklamaktadır. Ancak salt olarak, HOMO – LUMO enerji farkı göz önüne alınırsa, perklorat komplekslerinin diğerlerinden daha yüksek sıcaklıkta parçalanmalarını açıklamak mümkün olmaz. Çünkü klorat komplekslerinde bu fark değerinin perklorat komplekslerine göre daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bu noktada klorat kompleksleri ile perklorat kompleksleri arasındaki farkın, oransal olarak, kompleks I’i diğerlerinden ayırana göre düşük kaldığına dikkat edilmeli ve farklı bir açıklama yoluna gidilmelidir.

Moleküler orbitali enerji hesaplarının yanı sıra, doğal bağ orbitali (NBO) algoritmasından faydalanılarak, Ag atomlarının d orbitallerinin doluluk oranları hesaplanmıştır. Bulgular çizelge 4.12’de görülebilir.

Çizelge 4.12 Komplekslerin dipol momentleri ve Ag atomlarının d orbitallerinin doluluk değerleri

Kompleks	I (Ag-1)	I (Ag-2)	II	III	IV	V	VI
μ (Debye)	12.381		0.006	0.012	1.146	12.084	7.774
dxy	1.9876	1.9922	1.9864	1.9849	1.9875	1.9857	1.9828
dzx	1.9887	1.9766	1.9902	1.9888	1.9881	1.9826	1.9822
dyz	1.9897	1.9856	1.9799	1.9882	1.9865	1.9806	1.9799
dz^2	1.9834	1.9827	1.9883	1.9920	1.9903	1.9920	1.9824
dx^2-y^2	1.9885	1.9962	1.9914	1.9877	1.9876	1.9791	1.9898

Tüm Ag atomlarının bütün d orbitallerinin neredeyse tamamen dolu olduğu görülmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, atom orbitallerinin HOMO – LUMOya katkı oranları ve Ag atomlarının d orbitali doluluk değerleri ile komplekslerin ısı davranışları arasında bir paralellik olmadığı tespit edilmiştir. Öte yandan, hesaplanan dipol momentleri incelendiğinde, perklorat komplekslerinin diğerlerinden belirgin olarak ayrıldığı görülmektedir. Kompleks I haricindeki bileşiklerin yapısı simetrik olmasına rağmen, perklorat komplekslerinin dipol momentinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. I numaralı kompleks de yüksek dipol momentine sahiptir. Ancak bunun sebebi, koordinasyon bağlarının iyonik karakteri değil, Ag atomlarının farklı koordinasyon çevrelerinde yer almaları ve yapıdaki iki NO_3^- grubunun molekülün aynı tarafında kalmasıdır. Bu durum kompleks etrafındaki elektron dağılımını, birbirine çok yakın yapıdaki diğer komplekslerden bir hayli farklı hale getirmektedir. Bu, EK 3'te gösterilen, komplekslerin moleküler yüzeylerindeki elektrostatik potansiyel haritalarında hemen dikkate çarpmaktadır. I dışındaki kompleksler için yüksek dipol momenti, bağlardaki iyonik karakterin yüksekliğinin bir göstergesidir. Perklorat kompleksleri bu özellikleri sayesinde daha yüksek sıcaklıkta parçalanmaktadır. Kompleks I ise, yüksek dipol momentine rağmen, HOMO – LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark dikkate değer oranda düşük kaldığı için yüksek ısı kararlılık gösterememektedir. Yarı-deneysel termo-kinetik analiz sonuçları da bu açıklamaları

desteklemektedir. Dikkat edilirse, **I** numaralı kompleks için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerinin diğer bileşiklere göre çok daha küçük olduğu görölür.

Hazırlanan komplekslerin enerjik madde davranışı gösterdikleri termal analiz çalışması ile ortaya konmuştur. Belli bir sıcaklıkta, bilinen patlayıcılar gibi, yüksek bir kütle kaybı ve ekzotermik bir tepkime ısı bozunmaya uğramaktadırlar. Yüksek enerjili maddelerin patlama tepkimelerinde, tepkime ürünleri, oksijen balansı adı verilen bir değere bağlı olarak belli kurallara göre tahmin edilir (Klapötke 2017). Bu çalışmada araştırılan kompleksler için standart oluşum entalpisi ($\Delta_f H^\circ$), oksijen balansı (Ω), bu değere bağlı olarak tahmin edilmiş ürünler dikkate alınarak hesaplanan teorik patlama tepkime ısı (Q); ayrıca oksijen balansı kurallar dizisine göre oluştuğu tahmin edilen gaz türlerden faydalanılarak hesaplanan patlama basıncı ve patlama hızı çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13'te yer alan teorik patlama ısı değeri ile çizelge 4.5'te yer alan deneysel olarak belirlenmiş patlama ısı değeri karşılaştırıldığında, deneysel sonuçların hesaplananlardan çarpıcı şekilde düşük olduğu görölmektedir. Bununla birlikte, Ω değeri çok negatif tarafta kalmaktadır. Büyük olasılıkla, Ω değeri bu kadar düşük seviyede olduğu durumlarda, patlama ürünleri oksijen balansı kuralları ile tahmin edilen ürünlerden çok farklı olmaktadır.

Çizelge 4.13 Oksijen balansı ve patlama tepkimesine dair diğer teorik değişkenler

Kompleks	H ₂₉₈ (au ^a)	Δ _f H ^o ₂₉₈ (g,M) (kJ.mol ⁻¹)	Ω%	Q (J.g ⁻¹)	D (km/s)	P (kbar)
[Ag(pp)(NO ₃)]	- 2248.369180	1563.57 ^b	-102.86	3955.14	6,21	18,91
[Ag(dmpp)(NO ₃)]	- 2562.705211	1434.82 ^b	-133.57	3300.34	5,39	12,69
[Ag(pp)(ClO ₃)]	- 2248.369180	2128.08 ^b	-97.38	4445.5	5,53	14,17
[Ag(dmpp)(ClO ₃)]	- 3373.313980	2031.00 ^b	-127.33	4090.28	5,55	13,87
[Ag(pp)(ClO ₄)]	- 3209.231282	2311.63 ^b	-89.84	5072.68	6,02	17,38
[Ag(dmpp)(ClO ₄)]	- 3523.554081	2217.30 ^b	-119.67	4372.28	5,86	15,80
C	-37.84628	716.68 ^c				
H	-0.500273	217.99 ^c				
N	-54.5844894	472.68 ^c				
O	-75.0606231	249.18 ^c				
Cl	-460.136242	121.30 ^c				
Ag	-145.758686	284.90 ^c				

^aDeğer DFT teori seviyesinde B3LYP/LanL2DZ:6-31G(d) temel seti ile hesaplanmıştır

^bDeğer atomlaşma yöntemi ile hesaplanmıştır

^cDeğer NIST veri tabanından alınmıştır (Linstrom 2005)

Q: Teorik patlama entalpisi

D: Teorik patlama hızı

P: Teorik patlama basıncı

Oksijen balansı kurallarının nitro içeren patlayıcı malzemeler için kullanışlı olduğu bir gerçektir. Öte yandan, bu çalışmada ve literatürde paralel sonuçlar elde edilen çalışmaların çıktıları doğrultusunda bu kuralların, yeni nesil, azotça zengin enerjik malzemeler için tartışmalı sonuçlar ortaya çıkardığı görülmektedir (Özkaramete 2012).

Bulgular, bu tez çalışmasında araştırılan bileşikler ve benzerlerinin oluşturdukları patlama ürünlerinde, molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin baskın şekilde etkili olduğunu ve bunların ısı davranışlarının tahmin edilebilmesi için derinlemesine bir inceleme yapılması gerektiğini göstermektedir.



5. SONUÇ

Gerek sivil gerekse askeri uygulamalarda faydalanılan kimyasalların çevreye duyarlı alternatiflerinin üretilmesi ihtiyacı ile birlikte yüksek enerjili malzeme araştırmalarında moleküler tasarım yaklaşımlarının önemi gün geçtikçe artmaktadır. Buna paralel olarak, patlayıcı malzemelerle ilgili modern araştırmaların yönü, patlama ürünleri geleneksel eşleniklerine göre çevreye görece az zarar veren bileşiklerin üretilmesine dönmüştür. Azotça zengin belirli organik bileşikler ve bu bileşiklerin patlayıcı özellikte kompleksleri laboratuvar aşamasını geçerek endüstride kendilerine yer bulmuştur.

Bu tez çalışmasında, iki piridin pirazolil tipi ligandın -pp ve onun iki metil grubuna sahip türevi dmp- nitrat, klorat ve perklorat oksitleyici iyonlarının yardımcı ligand olarak görev aldıkları 6 gümüş(I) kompleksi sentezlenmiştir. Bu bileşikler; gümüş tuzlarının patlayıcı özellik gösterebildiği, azotlu organik ligandların komplekslerinin çevreye duyarlı enerjik malzeme araştırmalarına konu olduğu ve oksitleyici anyonların malzemenin oksijen içeriğini arttırarak patlamaya katkı sağlayacağı bilgileri doğrultusunda, patlayıcı özellik göstereceği düşünülerek tasarlanmıştır. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonları yapılmış, literatürde hali hazırda yapısı yayınlanmış olan bir tanesinin yanında, yeterli büyüklükte uygun kristal yapıda elde edilebilen 3 tanesinin X-ışını difraksiyon yöntemleri ile molekül yapıları aydınlatılmıştır. Tüm komplekslerin termal analizleri gerçekleştirilmiş ve tasarımlarına uygun olarak, birincil patlayıcılara özgü ısı parçalanma reaksiyonları gösterdikleri ortaya çıkarılmıştır. Komplekslerin hepsinin görece yüksek sıcaklıkta, hızlı veya çok hızlı, ekzotermik, yüksek kütle kaybına sebep olan ısı bozunma tepkimeleri verdikleri tespit edilmiştir. Isıl parçalanma tepkimelerinin açıklanması amacıyla deneysel verilerle birlikte teorik hesaplamalara başvurulmuştur. Bu şekilde, patlama davranışları, molekül yapısı, HOMO – LUMO enerji farkı, dipol momenti ve termo-kinetik değişkenlerden faydalanılarak yorumlanmıştır.

Çalışmanın sonuçları, literatürdeki benzerlerine paralel olarak, yeni tasarlanan patlayıcı malzemelerin enerjik davranışları üzerine, reaksiyon mekanizmalarının ve farklı malzeme kimyalarının etkisinin iyi anlaşılması için, geleneksel uygulamaların dışında,

yoruma dayalı farklı bakış açıları ile araştırma yapılması gerekliliğine işaret etmektedir. Bu bağlamda, ortaya konan çalışmanın sonuçları, gelecekte yeni malzemelerin tasarlanmasında, bunların ısı davranışındaki farklılıkların açıklanmasında şüphesiz faydalı olacaktır. Sentezlenen malzemelerin gelecek çalışmalarla desteklendiği takdirde endüstriyel uygulamalarda faydalanılabilecek birincil patlayıcı adayları olduğu da unutulmamalıdır.



KAYNAKLAR

- Abdelouahed, L., Leveneur, S., Vernieres-Hassimi, L., Balland L. and Taouk, B. 2017. Comparative investigation for the determination of kinetic parameters for biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129, 1201-1213.
- Abdel-Kader, N.S., Amin, R.M. and El-Ansary, A.L. 2016. Complexes of Schiff base of benzopyran-4-one derivative: Synthesis, characterization, non-isothermal decomposition kinetics and cytotoxicity studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123, 1695-1706.
- Abd El-Halim, H.F., Mohamed G.G. and Khalil, E.A.M. 2017. Synthesis, spectral, thermal and biological studies of mixed ligand complexes with newly prepared Schiff base and 1,10-phenanthroline ligands. *Journal of Molecular Structure*, 1146, 153-163.
- Agrawal, J.P. ve Hodgson, R.D. 2007. *Organic Chemistry of Explosives*. John Wiley and Sons, 294-302, West Sussex.
- Agrawal, J. P. 2010. *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. Wiley, 84-89, Cornwall
- Akhavan, J. 2004. *The Chemistry of Explosives: Edition 2*. Royal Society of Chemistry, 173, Cambridge
- Atakol, O., Fuess, H., Kurtaran, R., Akay, A., Arıcı, C., Ergun, Ü. and Emregül, K.C. 2007. Three new dinuclear silver(I) complexes derived from pyrazolyl type ligands. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90(2), 517-523.
- Attwood, M., Akutsu, H., Martin, L., Cruickshank, D. and Turner, S.S. 2019. Above room temperature spin crossover in thioamide-functionalised 2,6-bis(pyrazol-1-yl) pyridine iron(II) complexes. *Dalton Transactions*, 48, 90-98.
- Breuer G. and Riley R.F. 1963. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Volume 1. Academic Press, 1047-1048, London.
- Chang, T. and Chi, Y. 2017. Bis-tridentate Ru(II) sensitizers with a spatially encumbered 2,6-dipyrazolylpyridine ancillary ligand for dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 7, 42013-42023.
- Dobson J.F., Green, B.E., Healy, P.C., Kennard, C.H.L., Pakawatchai, C. and White, A.H. 1984. The stereochemistry of Bis(α,α' -diimine)copper(I) complexes: the crystal and molecular structures of Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) bromide hydrate, Bis(4,4',6,6'-tetramethyl-2,2'-bipyridine)copper(I) chloride dihydrate, and Bis(2,9-dimethyl-1,10-

- phenanthroline)copper(I) nitrate dihydrate (a redetermination). *Australian Journal of Chemistry*, 37, 649-659.
- Dolzhenko, V.D., Kurnosov, N.M. and Trouyanov, S.I. Synthesis and Structure of Copper(II) Nitrate Complexes with 2,6-Bis(pyrazolyl)pyridine. 2014. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640(2), 347-351.
- Ebrahimi, H.P., Hadi, J.S., Abdulnabi, Z.A. and Bolandnazar, Z. 2014. Spectroscopic, thermal analysis and DFT computational studies of salen-type Schiff base complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 485-492.
- Farrugia, L.J. 1999. WinGX Program for Crystallography Package. *Journal of Applied Crystallography*, 23, 837-838.
- Farrugia, L.J. 2012. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849-854.
- Feng, Y., Hu, T., Pu, Z., Wu, M. and Mi, J. 2015. Non-isothermal decomposition kinetics of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prepared by solid-state method aiming at the formation of Fe_2O_3 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122, 947-953.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr. J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J. 2009. Gaussian 09 Revision B.01, Gaussian Inc, Wallingford C.T.
- Gamez, P., Steensma, R.H., Driessen and W.L., Reedijk, J. 2002. Copper(II) compounds of the planar-tridentate ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine. *Inorganica Chimica Acta*, 333, 51-56.
- Ganeshan, G., Shadangi, K.P. and Mohanty, K. 2018. Degradation kinetic study of pyrolysis and co-pyrolysis of biomass with polyethylene terephthalate (PET) using Coats–Redfern method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131, 1803-1816.
- Greenwood, N.N. and Earnshaw, A. 1998. *Chemistry of the Elements*. Butterworth Heinemann, 1180, Oxford.

- Guo, G.C. 1998. Synthesis and characterization of $\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot 2\text{AgClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: a novel layer-type structure with the acetylide dianion functioning in a $\mu_6\text{-}\eta^1, \eta^1\text{:}\eta^2, \eta^2\text{:}\eta^2, \eta^2$ bonding mode inside an octahedral silver cage. *Chemical Communications*, 3, 339-340
- Halcrow, M.A. 2005. The synthesis and coordination chemistry of 2,6-bis(pyrazolyl)pyridines and related ligands — Versatile terpyridine analogues. *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 2880-29087
- Jameson, D.L. and Goldsby K.A. 1990. 2,6-Bis(N-pyrazolyl)pyridines: The Convenient Synthesis of a Family of Planar Tridentate N_3 Ligands That Are Terpyridine Analogues. *Journal of Organic Chemistry*, 55, 4992-4994.
- Jayaraman, K., Kök, M.V. ve Gökalp, İ. 2017. Combustion properties and kinetics of different biomass samples using TG–MS technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127, 1361-1370.
- Karaghiosoff, K., Klapötke, T.M. and Savate, C.M. 2009. Energetic Silver Salts with 5-Aminotetrazole Ligands. *Chemistry A European Journal*, 15, 1164-1176.
- Karam, A.R., Catari, E.L., Lopez-Linares, F., Agrifoglio, G., Albano, C.L., Diaz-Barrios, A., Lehmann, T.E., Pekerar, S.V., Albornoz, L.A., Atencilo, R., Gonzalez, T., Ortega, G.B. and Joskowics, P. 2005. Synthesis, characterization and olefin polymerization studies of iron(II) and cobalt(II) catalysts bearing 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridines and 2,6-bis(pyrazol-1-ylmethyl)pyridines ligands. *Applied Catalysis A: General*, 280, 165-173.
- Klapötke, T.M. 2017. *Chemistry of the High-Energy Materials*. De Gruyter, 17-54, Berlin
- Koga, N. 2013. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves: History and theoretical Fundamentals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113, 1527-1541.
- Krajnikova, A., Rotaru, A., Gyoryova, K., Homzova, K., Manolea, H.O., Kovarova, J. and Hudecova, D. 2015, Thermal behaviour and antimicrobial assay of some new zinc(II) 2-aminobenzoate complex compounds with bioactive ligands. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120, 73-83.
- Kullyakool, S., Siriwong, K., Noisong, P. and Danvirutai, C. 2017. Kinetic triplet evaluation of a complicated dehydration of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ using the deconvolution and the simplified master plots combined with nonlinear regression. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127, 1963-1974.
- Larina, L. and Lopyrev V. 2009. *Nitroazoles: Synthesis, Structure and Applications*. Springer, 332-335, New York.

- Leita, B.A., Moubaraki, B., Murray, K.S. and Smith J.P. 2005. Spin-crossover in dimeric hydrogen-bonded iron(II) 2-(pyrazolyl)-pyridine and 2-(imidazolyl)-pyridine complexes. *Polyhedron*, 24, 2165-2172.
- Lengyel, J., Stoian, S.A., Dalal, N. and Shatruk, M. 2018. Directed synthesis and magnetic properties of a hexanuclear ferric cluster. *Polyhedron*, 151, 446-451.
- Leonid, S. 2018. Web sitesi: <http://www.chemission.com>, Erişim tarihi: 06.04.2019.
- Linstrom, P.J., Mallard W.G. 2005. NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg
- Liu, W.G. 2014. First-Principle Studies of the Initiation Mechanism of Energetic Materials Doktora Tezi, California Institute of Technology, 1-2, Pasadena
- Liu, X., Su, J., Ji, W., Chen, S., Wei, Q., Xie, G., Yang, X. and Gao, S. 2014. Structure, Physicochemical Properties, and Density Functional Theory Calculation of High-Energy-Density Materials Constructed with Intermolecular Interaction: Nitro Group Charge Determines Sensitivity. *The Journal of Physical Chemistry C*. 118, 23487-23498.
- Magubane, M.N., Nyamoto, G.S., Ojwach, S.O. ve Munro, O.Q. 2016. Structural, kinetic, and DFT studies of the transfer hydrogenation of ketones mediated by (pyrazole)pyridine iron(II) and nickel(II) complexes. *RSC Advances*, 6, 65205-65221.
- Magubane, M.N., Alam, M.G., Ojwach, S.O. and Munro O.Q. 2017. Orientation towards asymmetric transfer hydrogenation of ketones catalyzed by (pyrazolyl)ethylpyridine Fe(II) and Ni(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1135, 197-201.
- Matyas, R. and Pachman, J. 2013. Primary Explosives. Springer, 303-313, Berlin
- Mautner, F.A., Albering, J.H., Vicente, R., Louka, F.R., Gallo, A.A. and Massoud, S.S. 2011. Copper(II) complexes derived from tripodal tris[2-ethyl-(1-pyrazolyl)]amine. *Inorganica Chimica Acta*, 365, 290-296.
- Metherell, A.J. and Ward, M.D. 2018. Coordination chemistry of an amine-substituted bis(pyrazolyl)-pyridine ligand: interaction of a peripheral functional group on a coordination cage with the internal contents of the cavity. *Supramolecular Chemistry*, 30(10), 822-831.
- Millar, D.I.A. 2012. Energetic Materials at Extreme Conditions. Springer, 3-4, Berlin
- Musil, T., Matyas, R., Vala, R., Ruzicka, A. and Vlcek, M. 2014. Silver Salt of 4,6-Diazido-N-nitro-1,3,5-triazine-2-amine – Characterization of this Primary Explosive. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39, 251-259.

- Ojwach S.O., Guzei, I.A., Darkwa, J. and Mapolie, S.F. 2007. Palladium complexes of multidentate pyrazolylmethyl pyridine ligands: Synthesis, structures and phenylacetylene polymerization. *Polyhedron*, 26, 851-861.
- Olguin, J. and Brooker, S. 2011. Spin crossover active iron(II) complexes of selected pyrazole-pyridine/pyrazine ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 203-240.
- Özkaramete, E., Şenocak, N., İnal, K.E., Öz, S., Svoboda, I. and Atakol, O. 2013. Experimental and Computational Studies on the Thermal Degradation of Nitroazidobenzenes. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 38, 113-119.
- Politzer P. and Murray J.S. 2003. *Energetic Materials Part 2: Detonation, Combustion*. Elsevier, 405-410, Amsterdam.
- Pouretedal, H.R., Damiri, S., Ravanbod, M., Haghdost, M. and Masoudi, S. 2017. The kinetic of thermal decomposition of PETN, Pentastite and Pentolite by TG/DTA non-isothermal methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129, 521-529.
- Rice, B.M., Pai, S.V. and Hare, J. 1999. Predicting Heats of Formation of Energetic Materials Using Quantum Mechanical Calculations. *Combustion and Flame*, 118, 445-458.
- Sarada, K. and Muraleedharan, K. 2016. Effect of addition of silver on the thermal decomposition kinetics of copper oxalate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123, 643-651.
- Schmidt, C.L., Dinnebier, R., Wedig, U. and Jansen M. 2007. Crystal structure and chemical bonding of the high-temperature phase of AgN₃. *Inorganic Chemistry*, 46(3), 907-916
- Sofetis, A., Fotopoulou, F., Raptopoulou C.P., Zafiropoulos, T.F., Perlepes, S.P. and Klouras, N. Reactions of titanocene dihalides with N,N',N''-chelates: Preparation, X-ray structure and characterization of bis(chloro){2,6-bis[(3,5-dimethyl)pyrazol-1-yl] pyridine}(η^2 -peroxo)titanium(IV). *Polyhedron*, 28, 3356-3360.
- Tao, G, Parrish, D.A. and Shreeve, J.M. 2012. Nitrogen-Rich 5-(1-Methylhydrazinyl)tetrazole and its Copper and Silver Complexes. *Inorganic Chemistry*, 51, 5305-5312.
- Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Perez-Maqueda, L.A., Popescu, C. and Sbirrazzuoli, N. 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520, 1-19.

- Wang, Y., Zhang, J., Su, H., Li, S., Zhang, S. and Pang, S. 2014. A Simple Method for the Prediction of the Detonation Performances of Metal-Containing Explosives. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118, 4575-4581.
- Yu, Q., Zhang, A., Hu, T. and Bu, X. 2010. Silver(I) complexes with (1-pyrazolyl)pyridazine ligands: Synthesis, crystal structures and luminescent properties. *Solid State Sciences*, 12, 1484-1489.
- Zianna, A., Vecchio, S., Gdaniec, M., Czapik, A., Hatzidimitriou, A. and Lalia-Kantouri, M. 2013. Synthesis, thermal analysis, and spectroscopic and structural characterizations of zinc(II) complexes with salicylaldehydes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112, 455-464.



EKLER

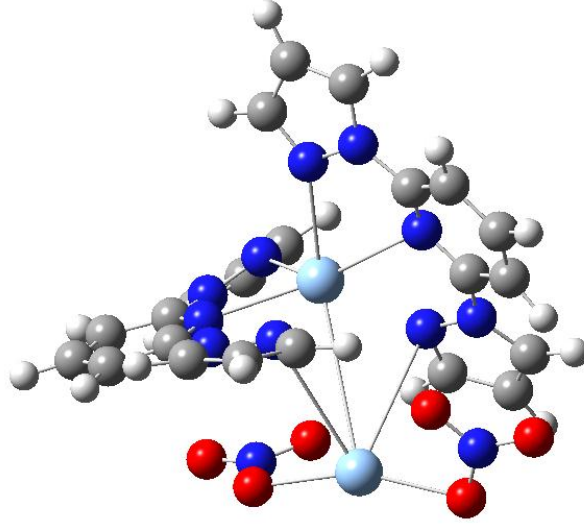
EK 1 Komplekslerin Optimizasyon Hesaplamaları ile Belirlenmiş Yapılarının ve Molekül İçi Etkileşimlerin Bilgisayarla Modellenmiş Görüntüleri

EK 2 Komplekslerin HOMO ve LUMO geometrilerinin bilgisayarla modellenmiş görüntüleri

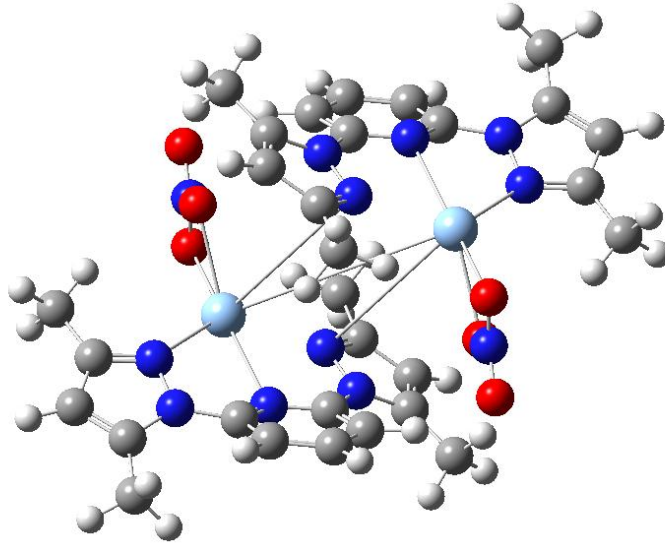
EK 3 Komplekslerin moleküler yüzeydeki elektrostatik potansiyellerinin bilgisayarla modellenmiş görüntüleri

EK 1 Komplekslerin Optimizasyon Hesaplamaları ile Belirlenmiş Yapılarının ve Molekül İçi Etkileşimlerin Bilgisayarla Modellenmiş Görüntüleri

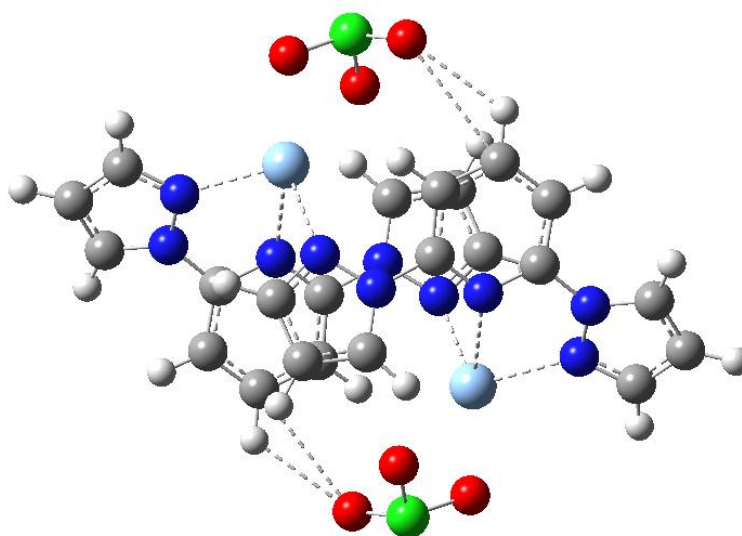
Gri: C, beyaz: H, mavi: N, kırmızı: O, yeşil: Cl, açık mavi: Ag



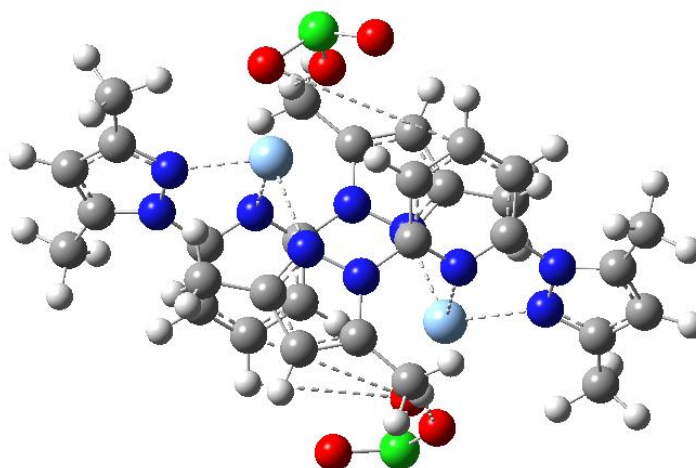
Kompleks I [Ag(pp)(NO₃)]



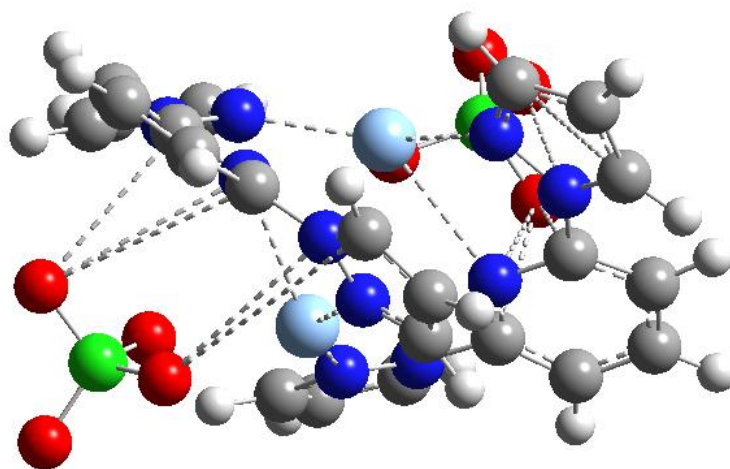
Kompleks II [Ag(dmpp)(NO₃)]



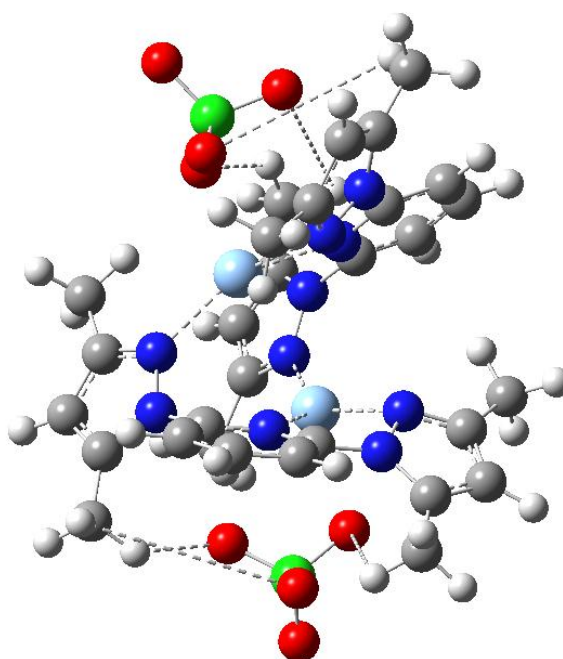
Kompleks **III** [Ag(pp)(ClO₃)]



Kompleks **IV** [Ag(dmpp)(ClO₃)]

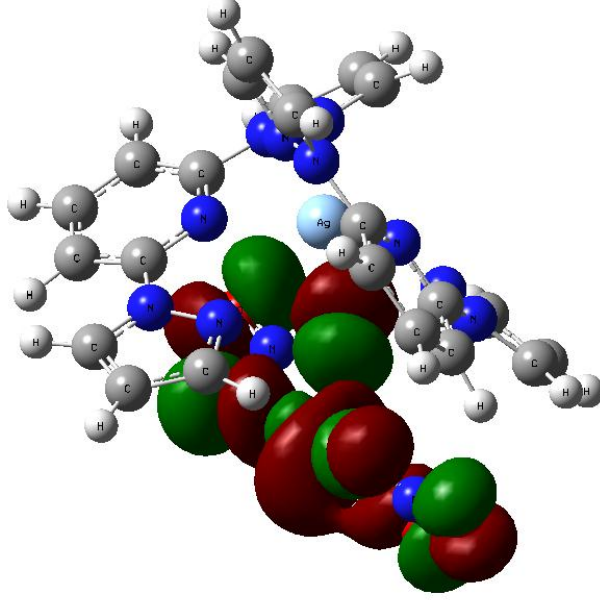


Kompleks V [Ag(pp)(ClO₄)]

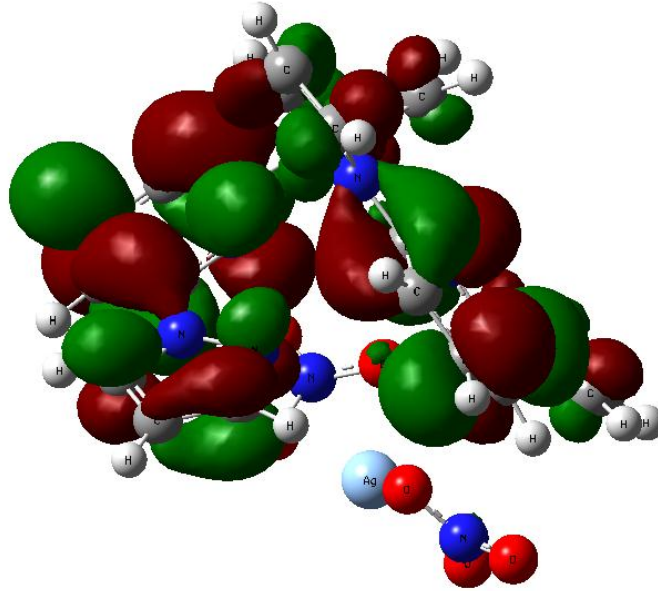


Kompleks VI [Ag(dmpp)(ClO₄)]

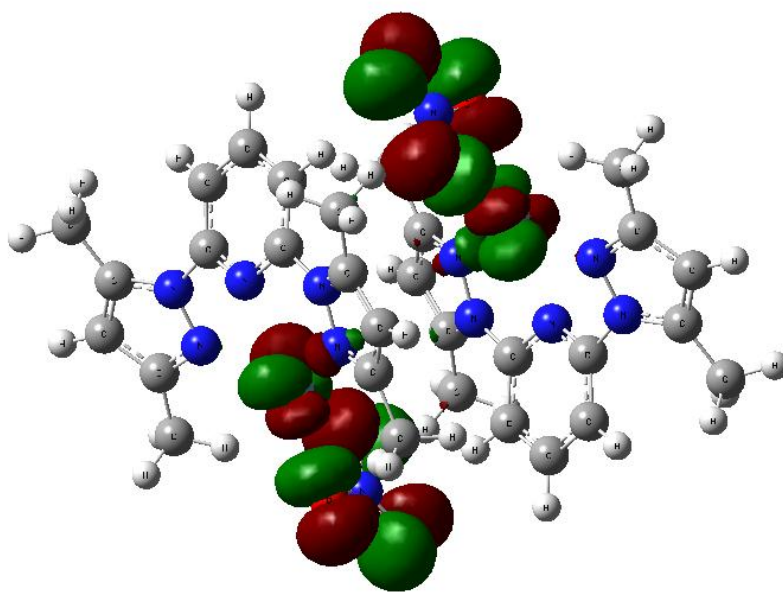
EK 2 Komplekslerin HOMO ve LUMO Geometrilerinin Bilgisayarla Modellenmiş Görüntüleri



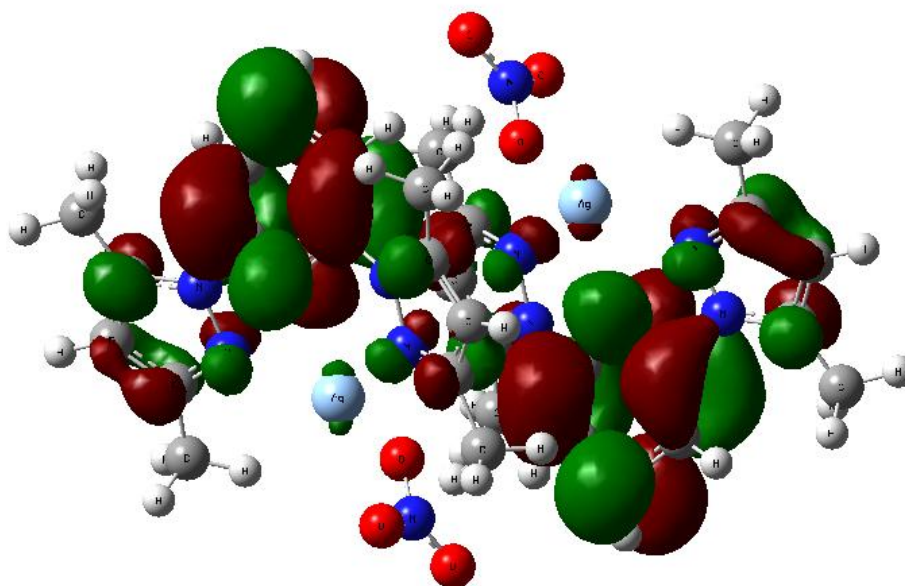
Kompleks I [Ag(pp)(NO₃)] HOMO



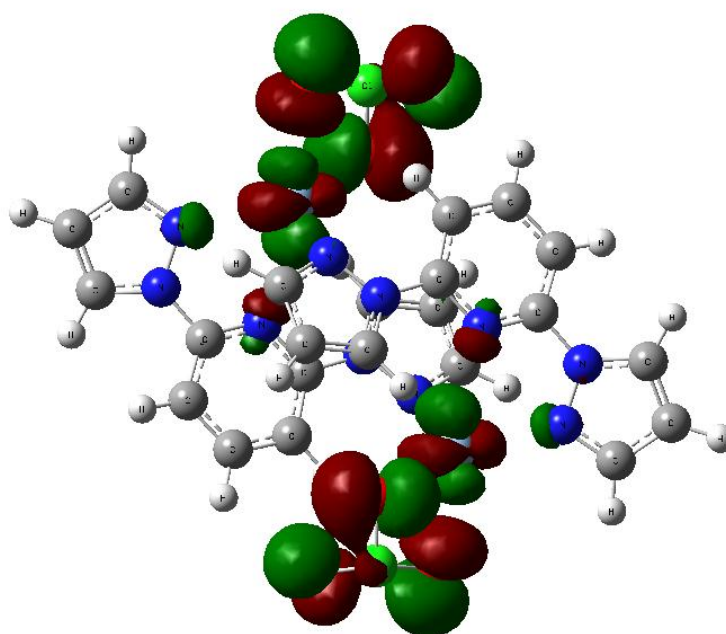
Kompleks I [Ag(pp)(NO₃)] LUMO



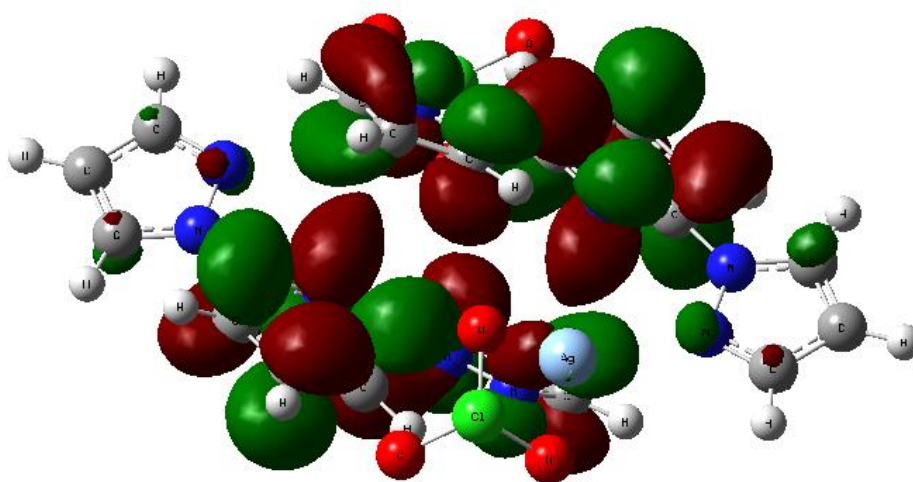
Kompleks II [Ag(dmpp)(NO₃)] HOMO



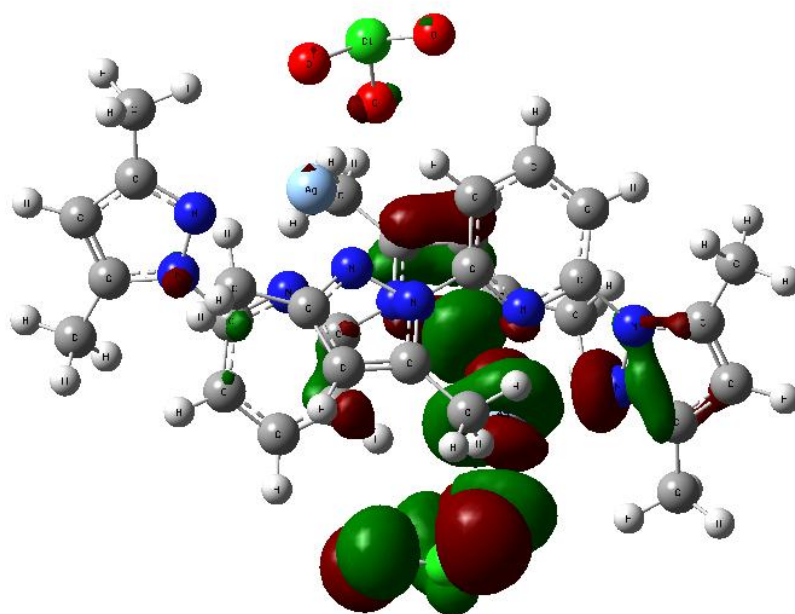
Kompleks II [Ag(dmpp)(NO₃)] HOMO



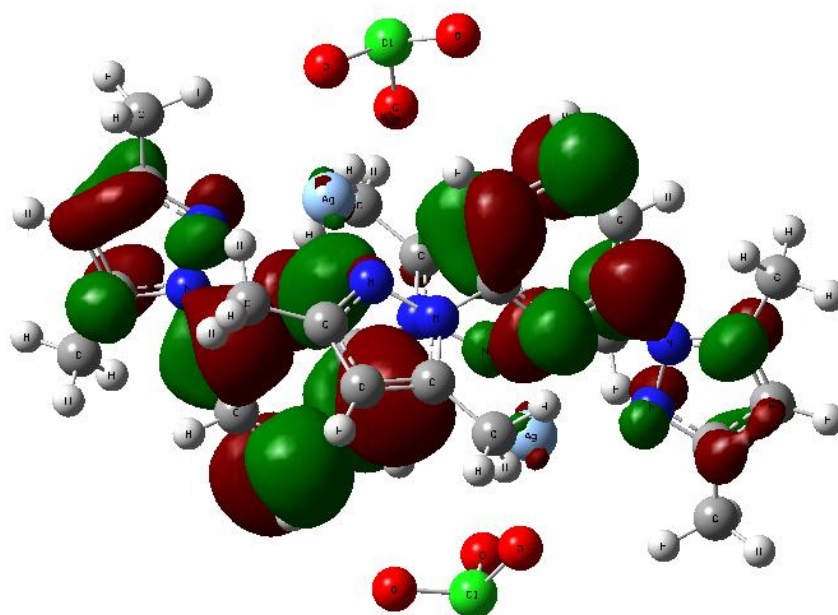
Kompleks **III** [Ag(pp)(ClO₃)] HOMO



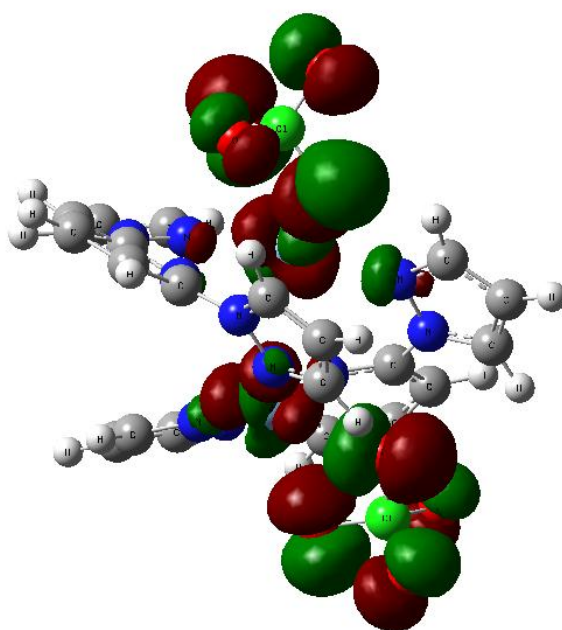
Kompleks **III** [Ag(pp)(ClO₃)] LUMO



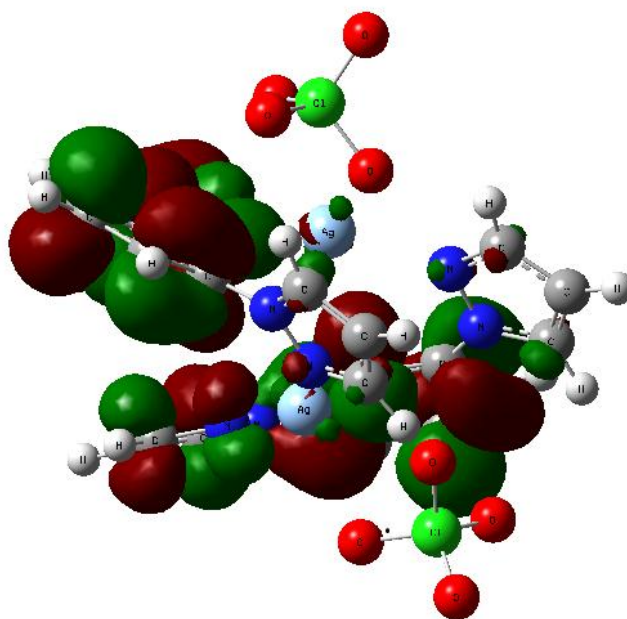
Kompleks IV [Ag(dmpp)(ClO₃)] HOMO



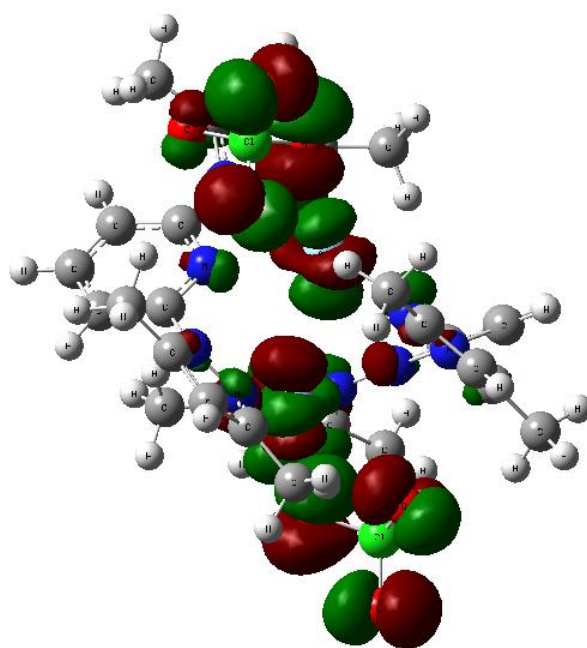
Kompleks IV [Ag(dmpp)(ClO₃)] LUMO



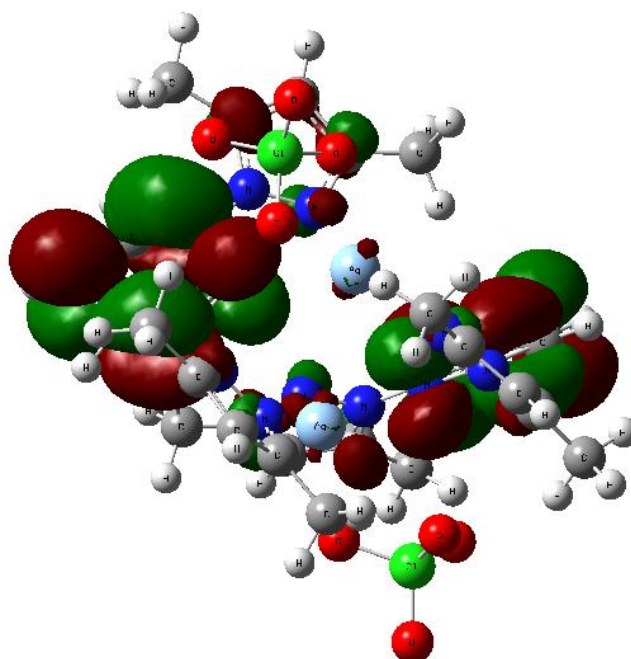
Kompleks V [Ag(pp)(ClO₄)] HOMO



Kompleks V [Ag(pp)(ClO₄)] LUMO

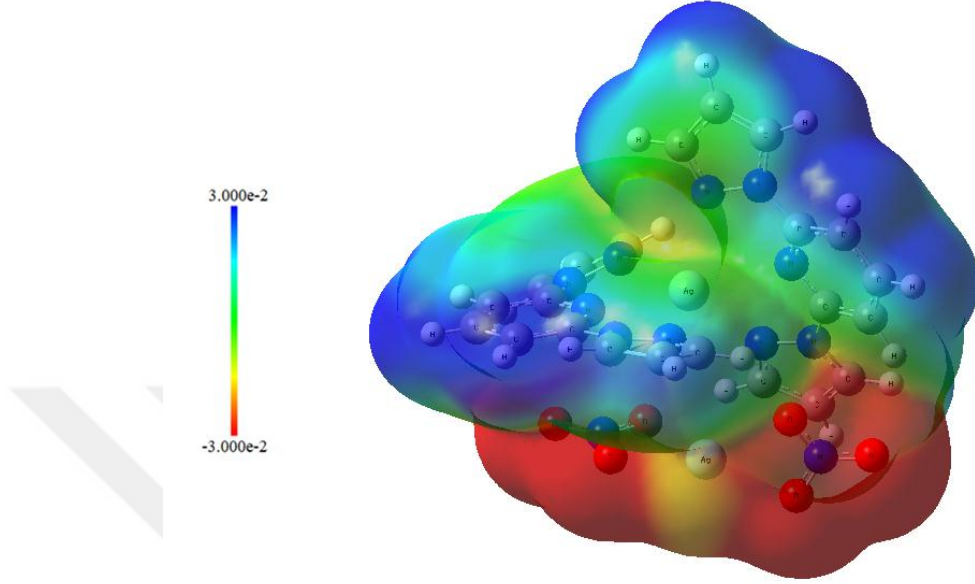


Kompleks **VI** [Ag(dmpp)(ClO₄)] HOMO

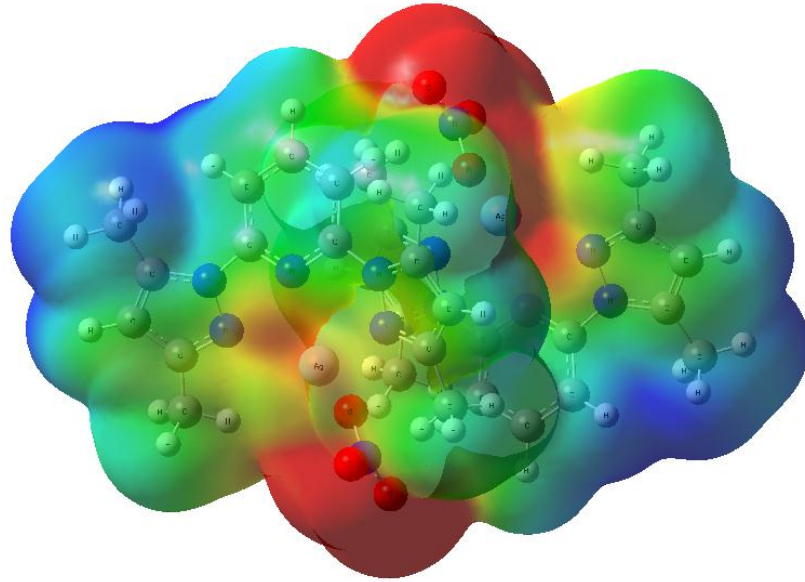


Kompleks **VI** [Ag(dmpp)(ClO₄)] LUMO

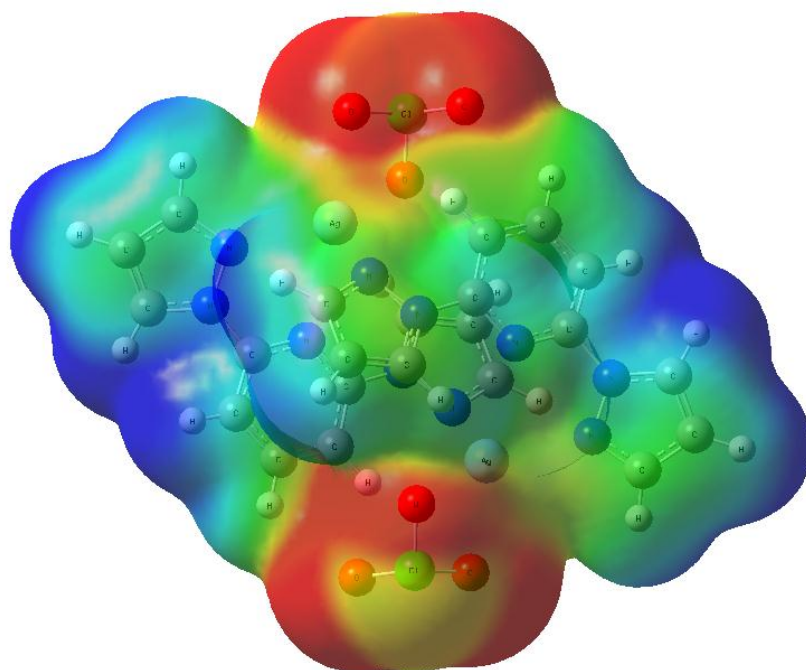
**EK 3 Komplekslerin Moleküler Yüzeydeki Elektrostatik Potansiyellerinin
Bilgisayarla Modellenmiş Görüntüleri**



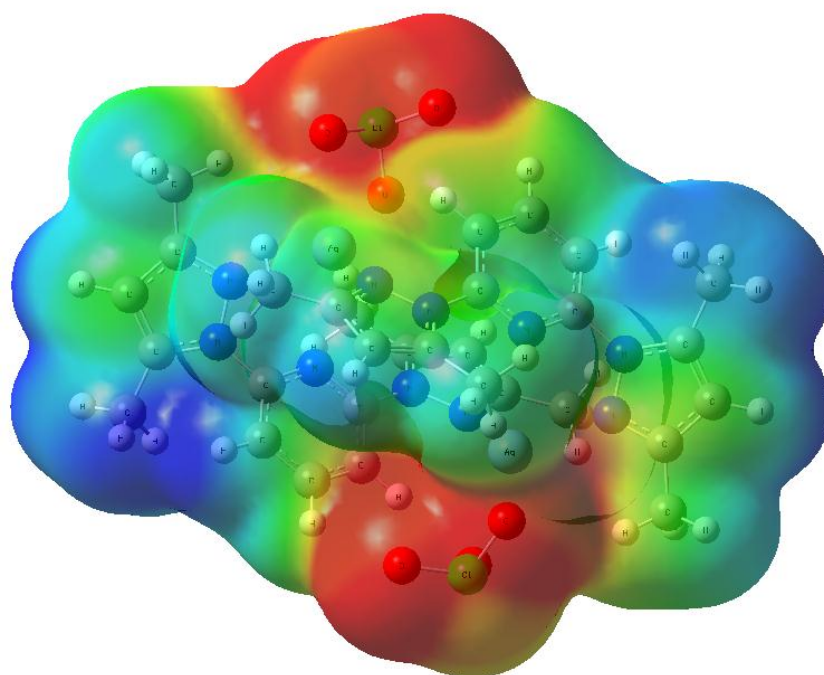
Kompleks I [Ag(pp)(NO₃)]



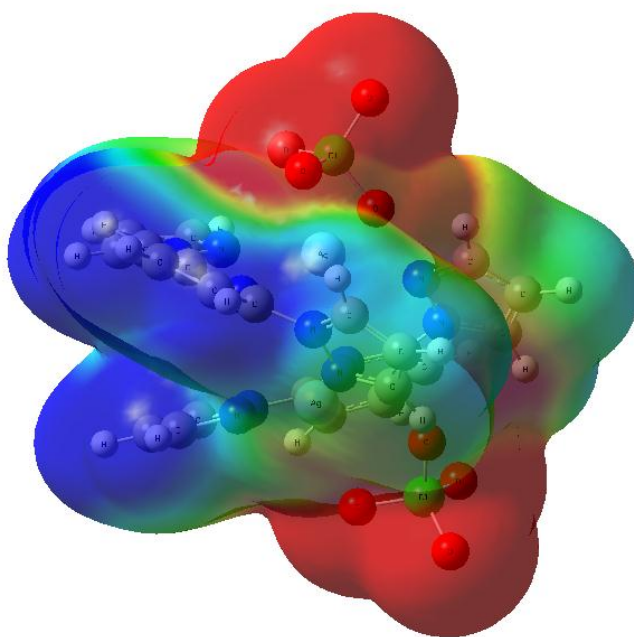
Kompleks II [Ag(dmpp)(NO₃)]



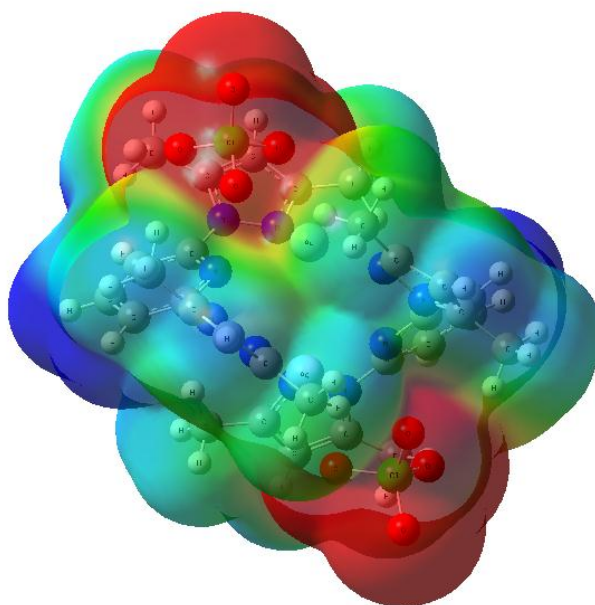
Kompleks **III** [Ag(pp)(ClO₃)]



Kompleks **IV** [Ag(dmpp)(ClO₃)]



Kompleks V [Ag(pp)(ClO₄)]



Kompleks VI [Ag(dmpp)(ClO₄)]

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Arda ATAKOL

Doğum Yeri : Altındağ

Doğum Tarihi: 23 Ağustos 1987

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ankara Atatürk Anadolu Lisesi (2005)

Lisans : Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
(2012)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(Eylül 2012 – Ocak 2015)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Türk Standardları Enstitüsü, 2013 – Halen çalışıyor

Yayınlar (SCI)

Öz, S., Ergun, Ü., Yakut, M., Svoboda, I., **Atakol, A.**, İnal, E.K., Yılmaz, N., Atakol, O. 2014. Synthesis, crystal structure, chromatographic separation, and thermogravimetric investigation of a ONNO type asymmetric Schiff base and its trinuclear complexes. Russian Journal of Coordination Chemistry, 40(8), 571-582

Alkış, İ.M., Öz, S., **Atakol, A.**, Yılmaz, N., Anlı, R.E., Atakol, O. 2014. Investigation of heavy metal concentrations in some Turkish wines. Journal of Food Composition Analysis, 33(1), 105-110

Güneş, A., İnal, A., Taşkın, M.B., Şahin, O., Kaya, E.C., **Atakol, A.** 2014. Effect of phosphorus-enriched biochar and poultry manure on growth and mineral composition of lettuce (*Lactuca sativa* L. cv.) grown in alkaline soil. Soil Use and Management, 30, 182-188

Yılmaz, N., Öz, S., **Atakol, A.**, Svoboda, I., Aydın, B., Akay, M.A., Atakol, O. 2015. An experimental and theoretical study toward the synthesis, structure and thermal decomposition of some phenyl tetrazoles. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 119(3), 2321-2328

Atakol, M., **Atakol, A.**, Özler Yiğiter, A., Svoboda, I., Atakol, O. 2016. Investigation of energetic materials prepared by reactions of diamines with picryl chloride. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 127(3), 1931-1940

Atakol, A., Svoboda, I., Dal, H., Atakol, O., Nazır H. 2020. New Energetic Silver(I) Complexes With NNN Type Pyrazolylpyridine Ligands And Oxidizing Anions. Journal of Molecular Structure, 1210, doi: j.molstruc.2020.128001

Hakemli Dergiler

Denizli, G., Öz, S., **Atakol, A.**, İnal, E.K., Akay, M.A. 2013. The effect of o-substituents on mass spectra of Schiff bases synthesized from salicylaldehyde. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Dergisi, 8(1)

İnal, E.K., Öz, S., **Atakol, A.**, Akay, M.A., Atakol, O. 2013. Liquid-liquid extraction based simple trans-resveratrol analysis in wine samples. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Dergisi, 8(1)

Nazır, H., **Atakol, A.**, İnal, E.K., Acar, N., Emir, E., Atakol, O. 2018. 7. Synthesis, Thermal Kinetic Analysis and DFT Calculations of Pyrazine and Pyridine Complexes of Copper(II) Thiocyanate. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Dergisi, doi: sdufbed.55586

Ulusal Kongre Sunum

Karaman, G., **Atakol, A.**, Bora, S., Njie, N., Yıldırım, E., Bakırdere, S., Ataman O.Y. 2009. ICP-MS ile gıda örneklerinde Bor tayini. XI. Ulusal Spektroskopik Kongresi, Gazi Üniversitesi, Ankara

Uluslararası Kongre Sunum

Atakol, A., Kunduracı, M., Özkaramete, E., Yılmaz, N., **Atakol, O.**, Akay M.A. 2012. Investigation of Energetic Benzaldoximes with Thermoanalytical and Computational Methods. 4th European Chemistry Congress, Prague

Yılmaz, N., **Atakol, A.**, Kunduracı, M., Akay, M.A., Atakol, O. 2013. Thermoanalytical Investigation of New Phenyl Tetrazoles. 6th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, Trabzon

Atakol, M., **Atakol, A.**, Yiğiter, A., Nazır, H., Özkaramete, E., Atakol, O. 2014. Investigation of Energetic Materials Synthesized from Diamines and Picryl Chloride by HPLC and Thermal Analysis Methods. 9th Aegean Analytical Chemistry Days, Chios

Özler Yiğiter, A., Kunduracı Atakol, M., **Atakol, A.**, Akay, M.A., İnal, E.K., Atakol, O. 2014. The investigation of nitrogen rich hetero-ringed energetic materials having picryl group by liquid chromatography and thermal analysis methods. 9th Aegean Analytical Chemistry Days, Chios

Atakol, A., Nazır, H. 2014. Experimental and theoretical approach towards the explanation of redox potentials of a Ni-Zn hetero-nuclear complex. 9th Aegean Analytical Chemistry Days, Chios

Atakol, A., Nazır, H. 2018. 1.Pyrazolyl-Pyridine Derivatives as Ligand for Energetic Materials: A Theoretical Study. International Chemistry and Biology Conference'18, Sharm El Sheikh

