

Yapısal Olarak Değiştirilmiş HMX-DFT Çalışması

Mehmet Erman MERT*¹

¹Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Adana

Geliş tarihi: 05.04.2021

Kabul tarihi: 13.09.2021

Öz

Oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin (HMX) askeri ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan nitramin türevi bir patlayıcıdır. HMX ve benzeri özelliklere sahip patlayıcılar için duyarlılık önemli bir parametredir. Duyarlılığın düşürülmesi sayesinde ısı, sıcaklık, çarpma, sürtünme ile statik elektrik deşarjı gibi çeşitli olayların oluşmasıyla meydana gelebilecek kontrolsüz patlamalar önenebilir. Bu amaçla, çeşitli katkı maddeleri kullanmak veya patlayıcı etkide önemli bir kayıba neden olmaksızın kimyasal modifikasyonlar yapılmaktadır. HMX(C₄H₈N₈O₈) molekülünün 4 tane nitro grubu vardır. Bu çalışmada, nitro gruplarının nitrozo ve amino gruplarına dönüştürülmesiyle duyarlılığı düşürmenin mümkün olabileceği düşünülmektedir. Balistik özellikler, yani patlama hızı (D) ve patlama basıncı (P) Kamlet-Jacobs denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, belirtilen moleküler modifikasyonlarla, HMX'in duyarlılığının düşürülebileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: HMX (Oktojen), Patlama basıncı, Patlama hızı, Yoğunluk fonksiyonu teorisi

Structurally Modified HMX-A DFT Study

Abstract

Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosine (HMX) is a nitramine explosive derivative that widely used in military and industrial applications. The sensitivity is a significant parameter for HMX and explosives which have similar properties. By reducing the sensitivity, uncontrolled explosions that may occur due to various events such as heat, temperature, impact, friction and static electricity discharge can be prevented. For this purpose, chemical modifications are made without using various additives or causing a significant loss in explosive effect. HMX (C₄H₈N₈O₈) molecule has 4 nitro groups. In this study, it is thought that it may be possible to reduce the sensitivity by converting these nitro groups into nitroso and amino groups. Ballistic properties, ie detonation velocity (D) and detonation pressure (P), are investigated using Kamlet-Jacobs equations. According to the results, it was determined that the sensitivity of HMX can be decreased with the specified molecular modifications.

Keywords: HMX (Octogen), Detonation pressure, Detonation velocity, Density function theory

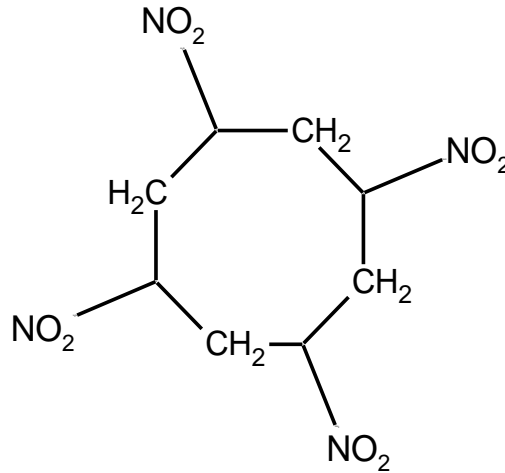
*Sorumlu yazar (Corresponding author): Mehmet Erman MERT, memert@atu.edu.tr

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji malzemeler üzerine yapılan teorik çalışmalar moleküler modellemenin gelişimi ile günden güne hız kazanmıştır. Geliştirilen moleküler modelleme programları sayesinde moleküllerin geometrileri, enerjileri, hal değişimleri, kimyasal etkinlikleri, IR, UV ve NMR spektrumları, bir enzim ile bir yüzeyin etkileşimi ve maddelerin fiziksel özellikleri gibi bir takım özellikler hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Bu sayede yapılacak olası deneysel çalışmalar hakkında önceden bilgi sahibi olunabilmekte ve mevcut çalışmalar ise geliştirilebilmektedir [1-3].

Oktahidro -1,3,5,7- tetranitro -1,3,5,7- tetrazosin (HMX), patlayıcı bir polinitramindir [4]. Kimyasal formülü C₄H₈N₈O₈ olan ve yaklaşık 286°C erime

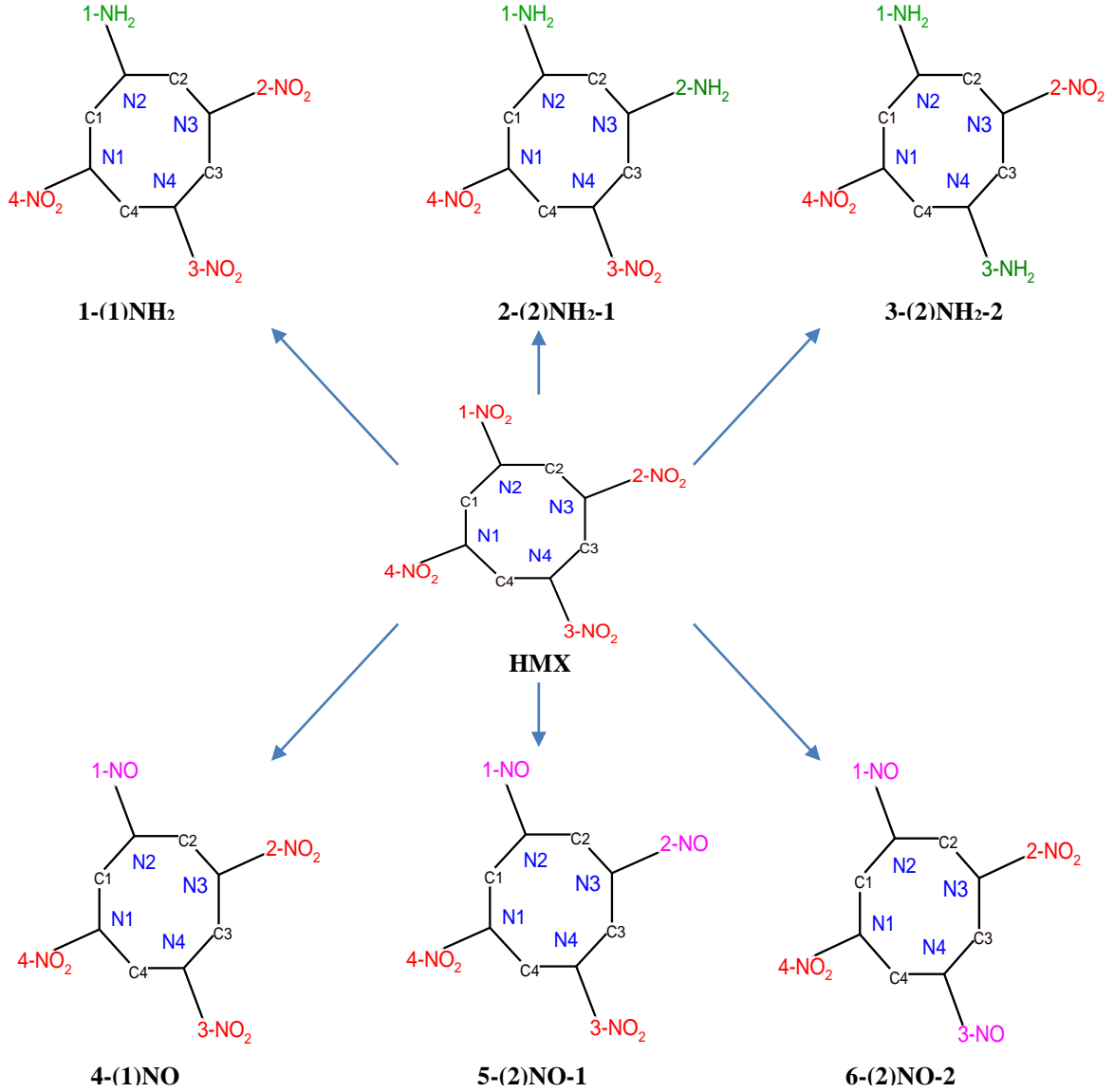
noktasına sahip renksiz bir katıdır [5]. HMX, heksaminin asetik asit/asetik anhidrit çözücüsü içinde amonyum nitrat ve nitrik asit ile nitratlanmasıyla sentezlenir [6]. Yapı olarak HMX'e benzer bir başka patlayıcı olan siklotrimetilen-trinitramin (RDX) sentezi sırasında da az miktarda HMX oluşur. Termal kararlılığı ve sahip olduğu yüksek balistik özellikleri nedeniyle diğer patlayıcılara göre askeri ve endüstriyel uygulamalar için önemli bir malzeme haline gelmiştir [7,8]. HMX, yüksek sıcaklıklarda (279°C ve üzeri) şiddetli bir şekilde patlar [5]. Bu özellik nedeniyle, nükleer cihazlarda parçalanabilir malzemeyi patlatmak için, plastik bağlı patlayıcıların bir bileşeni olarak, roket itici yakıtının bir bileşeni olarak sıklıkla kullanılmaktadır [9].



Şekil 1. HMX molekülü

Patlayıcı hassasiyetinin azaltılması ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır [10-15]. Bu kapsamda gerçekleştirilen yöntemlerden ilki katkı maddelerinin ve patlayıcı kaplamalarının kullanılmasıdır. İkinci yöntem ise bu çalışmada da sunulduğu gibi, patlayıcı molekülün yapısında balistik özelliklerini fazla değiştirmeden moleküler düzeyde değişiklikler yapmaktır. Şekil 1'den görüleceği üzere HMX molekülü 4 tane nitro grubu içermektedir. Bu nitro (-NO₂) gruplarının nitrozo (-NO) ve amino (-NH₂) gruplarına

dönüştürülmesinin (Şekil 2) duyarlılığı azaltılabileceği varsayılmaktadır. HMX'ten türetilen moleküllerin balistik özelliklerinin anlaşılması, yapısal modifikasyon yoluyla patlayıcıların duyarlılığını değiştirmede kullanılabilecek faktörleri ortaya koymaktadır. Duyarsızlaştırma sayesinde türetilen moleküller, başlangıç molekülüne kıyasla çok daha güvenli patlayıcılar olabilir ve ısı, sıcaklık, çarpma, sürtünme ile statik elektrik deşarjı gibi çeşitli olayların oluşması ile meydana gelen kontrolsüz patlamaları önleyebilir.



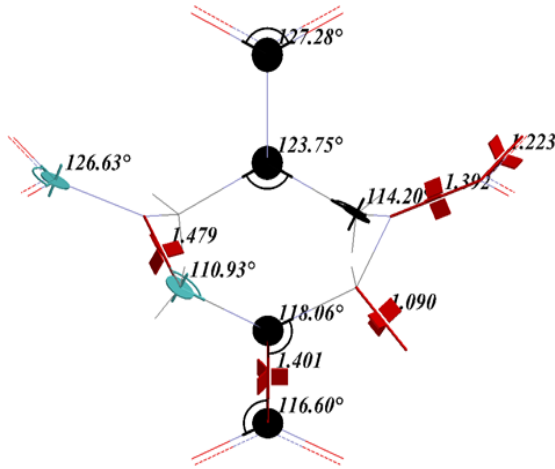
Şekil 2. HMX ve ondan üretilen moleküllerin şekilleri

2. MATERYAL VE METOT

Çalışmada incelenen moleküller için yapılan teorik hesaplamalar Spartan 14 ve Gaussian 03W paket programları ile B3LYP/6-31G** (d,p) temel setinde yapılmıştır [16,17].

Bu çalışmada, Spartan 14 paket programında HMX molekülünün üç boyutlu yapısı çizilerek, programın “calculations” ara yüzü açıldı. “calculate” bölümüne “Equilibrium Geometry” komutu, “compute” kısmına “IR” ve “Print” kısmına ise “Thermodynamics” komutları girildi. Temel durum ve geçiş durumu geometrileri ve

termodinamik özellikler gibi birçok amaç için güvenilir sonuçlar ortaya koyan [18-21] Hartree-Fock yöntemiyle vakumda moleküle sırasıyla STO-3G, 3-21G, 6-31G* ve 6-31G** temel setleri uygulandı. Akabinde HMX molekülüne Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi DFT/B3LYP düzeyinde sırasıyla 6-31G* ve 6-31G** temel setleri uygulanarak molekülün geometrik optimizasyonu yapıldı. Bu sayede elde edilen yapı Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. Optimize edilmiş HMX molekülü

DFT/B3LYP düzeyinde 6-31G** temel sette HMX molekülünün enerji hesabı yapılarak çeşitli termodinamik özellikleri hesaplandı. Ardından, HMX molekülü için Spartan 14 programında Parametrizasyon metodu (PM3) kullanılarak, molekülün standart oluşum entalpi (ΔH_f^0) değeri hesaplandı.

Enerjik bileşiklerin balistik niteliklerini etkileyen özelliklerden biri olan yoğunluğu hesaplamak için en yaygın kullanılan yöntemlerden birisi Monte Carlo metodudur [8,23-25]. Bu nedenle optimize edilen HMX molekülünün teorik yoğunluk hesabını yapmak için Gaussian 03W paket programında yer alan Monte Carlo metodu kullanılarak molekülün molar hacmi 100 defa hesaplanmış ve aritmetik ortalaması alınmıştır. Molekülün mol kütlelerinin bulunan ortalama molar hacmine bölünmesiyle HMX molekülü için teorik yoğunluk değeri hesaplanmıştır.

$C_4H_8O_4N_4$ molekül yapısına sahip patlayıcı molekülleri için kullanılan stokiyometrik ilişki ($2a+b/2 > c \geq b/2$ ise $N=(b+2c+2d)/4M$, $M=(56d+88c-8b)/(b+2c+2d)$, $Q=[28.9b+94.05(c/2-b/4)+0.239 \Delta H_f^0]/M$) [26] kullanılarak molekülün N, M ve Q değerleri hesaplanmıştır [27].

Eşitlik 1 ve 2'de verilen Kamlet-Jacobs denklemleri [26,28-30] kullanılarak HMX molekülünün teorik olarak patlama hızı (D) ve patlama basıncı (P) hesaplanmıştır.

$$D = 1,01 (N M^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1+1,30 \rho) \quad (1)$$

$$P = 1,558 \rho^2 N M^{1/2} Q^{1/2} \quad (2)$$

D: Patlama hızı (km/s), P: Patlama basıncı (GPa), ρ : bileşiğin yoğunluğu (g/cm^3), N: patlayıcının gramı başına düşen patlama ürünlerinden oluşan gazın molü (mol/g), $M_{ort.}$: oluşan gaz ürünlerinin ortalama mol kütleleri (g/mol), Q: patlamanın kimyasal enerjisi (kJ/g).

Eşitlik 3 kullanılarak ise oksijen içeriği hesaplanmıştır [20].

$$\% \Omega = \frac{\mu_o}{\mu_{pat}} \left(c - 2a - \frac{b}{2} \right) \times 100 \quad (3)$$

Patlama reaksiyonunun bir sonucu olarak ortaya çıkabilecek olası gaz ürünleri, Kistiakowsky-Wilson kuralları [22]:

- 1- Oksijen atomları, 'H' atomlarını 'H₂O' moleküllerine okside eder. ($2H + O \rightarrow H_2O_{(g)}$)
- 2- Kalan 'O' atomları, tüm 'C' atomlarını CO moleküllerine oksitler. ($C+O \rightarrow CO_{(g)}$)
- 3- Kalan 'O' atomları, tüm 'CO' moleküllerini 'CO₂' moleküllerine okside eder. ($CO+O \rightarrow CO_2_{(g)}$)
- 4- O, H ve N atomlarının fazlası O₂, H₂ ve N₂'ye dönüştürülür. Fazla C, C (katı) olarak kalır, ($2H \rightarrow H_2_{(g)}$, $2N \rightarrow N_2_{(g)}$, $2O \rightarrow O_2_{(g)}$) yardımıyla belirlenmiştir.

HMX molekülü için elde edilen teorik değerlerle literatür değerleri karşılaştırılmıştır. Tasarlanan yeni moleküller içinde yukarıda sunulan işlemler sırasıyla uygulanmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Geometrilere

HMX ve ondan türetilen moleküllerin optimize edilmiş yapıları Şekil 4'de görülmektedir. Teorik olarak hesaplanmış bağ açıları ve bağ uzunlukları

ise sırasıyla Çizelge 1 ve Çizelge 2'de verilmiştir. HMX molekülü için literatürden elde edilen değerler ile belirlenen veriler arasındaki ilişki değerlendirildiğinde paralel sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bu durum, moleküllerin geometri optimizasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. HMX molekülündeki NO₂ grubunun NO veya NH₂ ile yer değiştirmesi sonucu bağ uzunluklarının değiştiği görülmektedir. NH₂ ile yer değiştirdiğinde bağ uzunluğunun arttığı, NO eklenmesinde ise azaldığı görülebilmektedir.

Çizelge 1. HMX molekülü için bu çalışmada elde edilen ve literatür verilerinden elde edilen bağ açıları(°)

Bağ Açılı	HMX	[31]	[32]	[33]	[34]	[35]
N-N-O	116,36-118,69	116,8	117	116,56	116,6-119,9	117,28
O-N-O	126,63-127,28	126,3	127	127,10	123,9-128,2	125,65
C-N-N	116,72-113,58	117,3	117		115,9-114,3	119,94
C-N-C	123,64-123,75	123,1	122	123,15	124,3-125,3	
N-C-H	109,45-109,05					109,86
N-C-N	114,20-110,93	111,8	114	111,23	114,4-108,7	

Çizelge 2. HMX ve ondan türetilen moleküller için elde edilen bağ uzunlukları(Å) a:[36], b: [37], c: [33]

Bağ Uzunluğu	HMX	Literatür	1	2	3	4	5	6
N1-C1	1,450	1,450 ^b	1,480	1,500	1,466	1,453	1,454	1,453
C1-N2	1,456	1,450 ^a	1,439	1,454	1,479	1,456	1,447	1,448
N2-C2	1,456	1,458 ^a	1,438	1,466	1,473	1,451	1,454	1,456
C2-N3	1,450	1,447 ^a	1,486	1,489	1,473	1,453	1,458	1,452
N3-C3	1,450	1,451 ^c	1,449	1,479	1,495	1,450	1,451	1,452
C3-N4	1,456	1,456 ^a	1,456	1,467	1,466	1,456	1,454	1,456
N4-C4	1,456	1,453 ^c	1,460	1,468	1,454	1,453	1,450	1,448
C4-N1	1,450	1,452 ^c	1,446	1,469	1,501	1,453	1,455	1,453
N1-4-NO2	1,404	1,405 ^a	1,399	1,453	1,436	1,413	1,401	1,402
N2-1-NO2	1,416	1,413 ^b	1,421	1,442	1,507	1,377	1,378	1,381
N3-2-NO2	1,404	1,398 ^c	1,388	1,511	1,434	1,411	1,375	1,402
N4-3-NO2	1,416	1,416 ^a	1,410	1,432	1,431	1,402	1,410	1,381

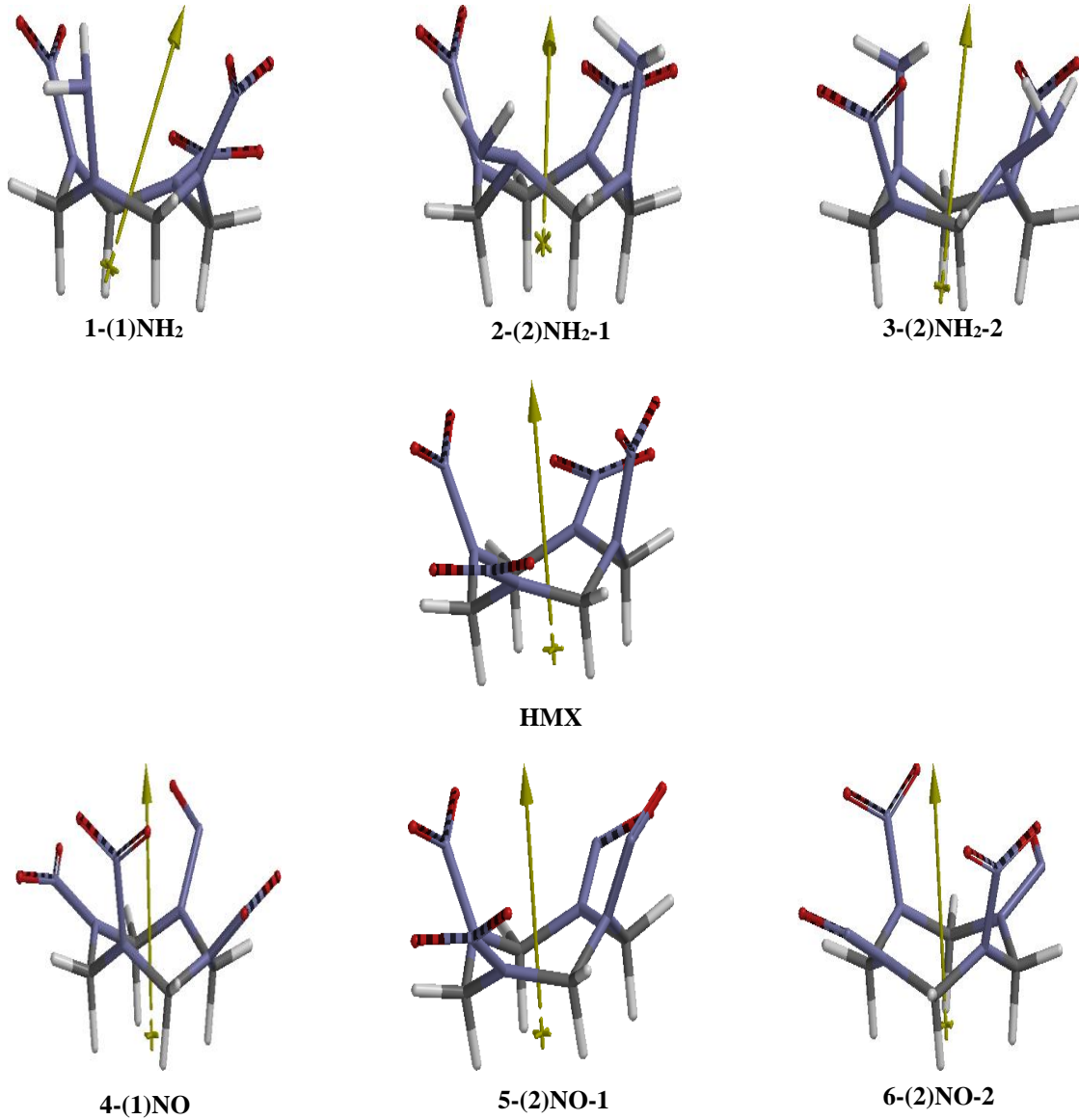
3.2. Elektrostatik Potansiyel

Elektrostatik potansiyellerin belirlenmesi sayesinde, molekülün üç boyutlu olarak yük dağılımları, kimyasal tepkimelere girme eğilimi, hidrojen bağı etkileşimleri, elektronca zengin yani pozitif yüklü (elektrofilik) bölgeler veya tam tersi (nükleofilik) bölgeler tespit edilebilmektedir [38-39]. Kısaca molekülün fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde çok faydalı olduğu

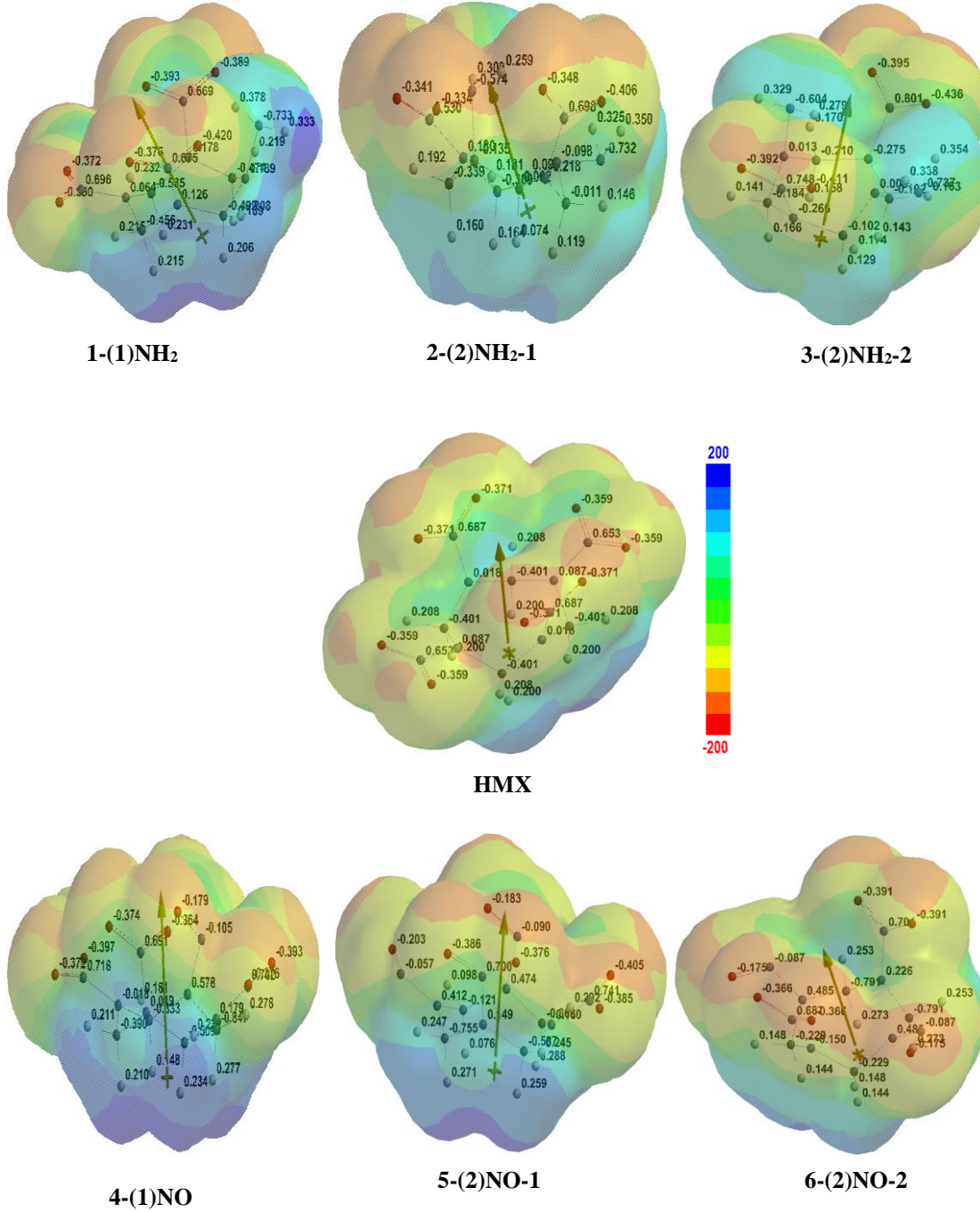
bilinmektedir. Elektron yoğunluğunun az olduğu bölgelerde atom çekirdeğinin protonu itmesinden oluşan potansiyel (+) yüklü elektrostatik potansiyel olarak bilinir ve mavi renk ile gösterilmektedir. Elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgelerde protonun çekilmesiyle oluşan potansiyel (-) yüklü potansiyel olarak bilinir ve kırmızı renk ile gösterilmektedir. Moleküldeki atomların etkileşimleri veya diğer moleküllerle olan etkileşimlerini anlayabilmek için bu bölgelerin

belirlenmesi önem arz etmektedir. HMX ve ondan türetilen moleküller için DFT/B3LYP düzeyinde 6-31G** temel setinde elde edilen $V(r) = 0,001$ au izodensite yüzeyinde eşlenen elektrostatik potansiyeller Şekil 5'de görülmektedir. Şekil 5 incelendiğinde, elektron yoğunluğunun fazla olduğu (kırmızı) bölgelerin oksijen (O) atomları

civarında ve az olduğu (mavi) bölgelerin hidrojen (H) atomları ve N-H civarında olduğu görülmektedir. Nitro (NO_2) grupları yerine amino (NH_2) ve nitrozo (NO) gruplarının gelmesi ile bir miktar yoğunluk azalmaktadır ve en düşük yoğunluk 3-(2) NH_2 -2 için tespit edilmiştir.



Şekil 4. HMX ve ondan türetilen moleküllerin optimize şekilleri



Şekil 5. HMX ve ondan türetilen moleküllerin $V(r) = 0,001$ au üzerinde eşlenen elektrostatik potansiyeller, -200 (kırmızı) ile +200 (mavi) arasında değişen izodensite yüzeyi

3.3. Balistik Özellikleri

Patlayıcı maddeler, çarpma, şok, kıvılcım v.b. bir etkiye maruz kaldıklarında kendi kendine ilerleyen son derece hızlı ve karmaşık kimyasal reaksiyonlar oluştururlar. Sürecin hızlı olması nedeniyle yanma reaksiyonu için gerekli oksijen havadan sağlanamaz ve molekülün yapısındaki oksijenlerle tepkime devam eder [40]. Eşitlik 3 yardımıyla hesaplanan oksijen dengesi (% Ω), molekülün oksitlenebilme ölçüsü olarak ifade edilebilir. Bir patlayıcı molekülü yapısındaki karbon (C),

hidrojen (H), azot (N) ve yapısında olan metallere oksit üretebilecek oksijene sahip olması durumunda, sıfır oksijen dengesine sahiptir (Çizelge 3- EGDN). Molekülün ihtiyaç duyulandan fazla oksijene sahip olması durumunda pozitif oksijen dengesine (Çizelge 3- Nitrogliserin) ve tersinde ise negatif oksijen dengesine (Çizelge 3- Pikrik asit) sahip olması gerekmektedir. Bu çalışmadaki tüm moleküller, askeri çalışmalarda sıklıkla kullanılan TNT ve RDX gibi negatif oksijen dengesine sahiptir.

Çizelge 3. Bazı patlayıcı moleküllerinin, HMX ve onun türevlerinin oksijen değerleri

Patlayıcı	Kimyasal formülü	% Ω
Nitrogliserin	$C_3H_5N_3O_9$	3,50
EGDN (Etilen glikol dinitrat)	$C_2H_4N_2O_6$	0,00
PETN	$C_5H_8N_4O_{12}$	-10,13
RDX (Siklotrimetilen-trinitramin)	$C_3H_6N_6O_6$	-21,60
Pikrik asit (1-Hydroxy-2,4,6-trinitrobenzene)	$C_6H_3N_3O_7$	-45,40
HMX	$C_4H_8N_8O_8$	-21,62
1	$C_4H_{10}N_8O_6$	-42,08
2	$C_4H_{12}N_8O_4$	-67,74
3	$C_4H_{12}N_8O_4$	-67,74
4	$C_4H_8N_8O_7$	-28,55
5	$C_4H_8N_8O_6$	-36,34
6	$C_4H_8N_8O_6$	-36,34
TNT (Trinitrotoluen)	$C_7H_5N_3O_6$	-73,98

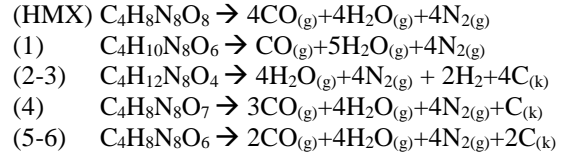
Balistik özellikler, patlama basıncı ve patlama hızı olmak üzere iki önemli değişkenden oluşmaktadır. Patlayıcı bileşiklerin balistik niteliklerini etkileyen özelliklerden biri olan yoğunluk hesabı için Monte Carlo metodu, Eşitlik 1 ve 2'de verilen Kamlet-Jacobs denklemleri kullanılarak HMX

molekülünün teorik olarak patlama hızı (D) ve patlama basıncı (P) hesaplanmış ve Çizelge 4'de verilmiştir. Çizelge 4'den görüleceği üzere bu çalışmada elde edilen değerler ile literatür verileri uyum içerisindedir.

Çizelge 4. HMX molekülü için gaz fazında yoğunluk, patlama hızı ve patlama basıncı değerlerinin literatür verileri ve bu çalışmada elde edilen değerler

	HMX	[13]	[21]	[41]	[42]	[43]	[44]	[45]	[46]
P (g/cm^3)	1,907	1,90	1,89	1,90	1,91	1,91	1,90	1,91	1,9
D (km/s)	9,24	9,10	9,03	9,10	9,20	9,25	8,89	9,32	9,14
P (GPa)	39,19	39,30	39,00	39,00	38,90	39,31	36,2	39,6	39,5

HMX ve ondan türetilen moleküllerin Kistiakowsky–Wilson kuralları [22] uygulanarak olası reaksiyon ürünleri aşağıdaki şekilde verilmiş olup patlama sonrası oluşabilecek toplam gaz miktarları Çizelge 5’de görülmektedir.



Çizelge 5. HMX ve ondan türetilen moleküllerin patlama sonrası oluşabilecek olası gaz molekülleri.

	Formül	N ₂	H ₂ O	CO	H ₂	C _(k)	N Toplam gaz
HMX	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	4	4	4	-	-	12
1	C ₄ H ₁₀ N ₈ O ₆	4	5	1	-	3	10
2	C ₄ H ₁₂ N ₈ O ₄	4	4	-	2	4	10
3	C ₄ H ₁₂ N ₈ O ₄	4	4	-	2	4	10
6	C ₄ H ₈ N ₈ O ₇	4	4	3	-	1	11
7	C ₄ H ₈ N ₈ O ₆	4	4	2	-	2	10
8	C ₄ H ₈ N ₈ O ₆	4	4	2	-	2	10

Çizelge 6’da HMX ve ondan türetilen moleküllerin B3LYP düzeyinde 6-31G** temel setinde elde edilen ve hesaplamalar yapılarak bulunan balistik özelliklerle ilgili TNT < PA < 2 < 3 < 1 < 6 < 5 < 4 < HMX şeklinde bir performans sıralaması yapılabilir. Nitro (NO₂) gruplarının nitrozo (NO) grupları ve amino (NH₂) grupları ile yer değiştirmesi balistik özellikleri azaltırken, amino gruplarındaki düşüş nitrozo gruplarına göre daha fazladır. Yoğunluklar bakımından değerlendirme

yapılacak olursa yine aynı şekilde amino gruplarının nitrozo gruplarına göre daha düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. Çizelge 6’da verilen oluşum ısısı (ΔH_f°) değerleri Parametrizasyon metodu (PM3) T1 enerji düzeyinde kullanılarak gaz fazında hesaplanmıştır [15]. Patlama basıncı ve patlama hızı her bir molekül için patlama tepkimelerinin oksijen dengesi (Ω) kurallarına uydukları varsayılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6. HMX ve ondan türetilen moleküller için elde edilen teorik sonuçlar.

	ρ (g/cm ³)	% Ω	V (cm ³ /mol)	N (mmol/g)	M (g/mol)	Q (kJ/g)	ΔH_f° (kJ/mol)	D (km/s)	P (GPa)
HMX	1,907	-21,61	155,29	33,77	27,20	1542,05	156,43	9,24	39,19
1	1,813	-42,08	146,82	35,69	23,58	1439,87	197,62	8,69	33,68
2	1,687	-67,74	140,09	38,11	19,56	1311,26	238,32	7,97	27,06
3	1,699	-67,74	139,03	38,10	19,56	1313,57	240,61	8,01	27,47
4	1,889	-28,55	148,30	33,91	26,32	1509,29	211,56	9,07	37,57
5	1,888	-36,34	139,94	34,10	25,33	1472,30	266,43	8,95	36,53
6	1,873	-36,34	141,02	34,11	25,33	1473,80	268,10	8,90	35,99
*Pikrik asit (1-Hydroxy-2,4,6-trinitrobenzene, PA)								7,85	27,72
*TNT (Trinitrotoluen)								7,37	23,46

*[47]

Amino grubu değişimlerinin (Çizelge 6-1, 2 ve 3) ve nitrozo grubu değişimlerinin (Çizelge 6- 4, 5 ve 6) duyarlılığı azaltmada etkili oldukları görülmektedir. Ancak amino grubu değişimleri, balistik özelliklerde ana yapıya göre çok fazla değişikliğe sebep olduğu için duyarlılığı azaltmada nitrozo grubu değişimleri daha etkin bir yoldur.

Patlama reaksiyonu sonunda ortama sıcak gaz ve ısı verildiği bilinmektedir. Açığa çıkan gazın hacmi patlayıcı molekülün yapmış olduğu iş ile ilgili bilgi verebilir [48-52]. Bu nedenle oluşan gazın hacmini belirlemek için standart koşullarda (273 K, 1 atm, 22,4 L) hesaplama yapmak gerekir. Patlamada oluşan toplam gaz hacminin molekül ağırlığına bölünmesiyle bir gram patlayıcı

molekülü başına ne kadar gaz açığa çıkacağı bulunabilir.

Patlayıcının gücü, patlama ısı (Q) ve oluşan gazın hacminin (v) çarpımı olarak gösterilebilir [22].

$$\text{Patlayıcı Gücü} = Q \cdot v \quad (4)$$

Eşitlik 5 yardımıyla, her bir molekül için hesaplanan güç değerleri, Pikrik Asitin (PA) güç değeri ile kıyaslanarak güç endeksi verileri elde edilebilir (Çizelge 7).

$$\% \text{ Güç Endeksi} = \frac{Q \cdot v}{Q_{PA} \cdot v_{PA}} \times 100 \quad (5)$$

Çizelge 7’de görüleceği üzere HMX ve ondan türetilen moleküllerin güç endeksi değerleri % 106,09 ile 118,86 arasındadır ve $HMX > 4 > 6 > 5 > 3 > 2 > 1 > PA > TNT$ şeklinde sıralanabilir. HMX’ten türetilen tüm yapıların, geniş çapta kullanılan PA ve TNT gibi patlayıcılardan daha yüksek güç endeksine sahip oldukları görülmektedir.

Çizelge 7. Pikrik asit, TNT, RDX, HMX ve ondan türetilen moleküllerin güç endeksi verileri

Bileşik	Q (kJ·g ⁻¹)	v (dm ³ ·g ⁻¹)	Q* v	% Güç Endeksi
HMX	1542,05	0,908	1400,18	118,86
1	1439,87	0,842	1212,37	102,92
2	1311,26	0,949	1244,39	105,63
3	1313,57	0,949	1246,58	105,82
4	1509,29	0,879	1326,67	112,62
5	1472,30	0,848	1248,51	105,98
6	1473,80	0,848	1249,78	106,09
PA (Pikrik Asit)	1417,61	0,831	1178,03	100,00
TNT(Trinitrotoluen)	1424,11	0,740	1053,35	89

3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

HMX molekülünün DFT/B3LYP düzeyinde 6-31G** temel setinde optimizasyonu yapılarak belirlenmiş olan bağ uzunluğu ve bağ açıları verilerinin literatür değerleriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. HMX’in nitro (NO₂) gruplarının nitrozo (NO) grupları ve amino (NH₂) gruplarına dönüştürülmesiyle bir patlayıcının duyarlılığını önemli bir güç kaybı olmadan, özellikle nitrozo gruplarının azaltma olasılığı kanıtlanmıştır. Türetilen bütün moleküllerin, TNT (Trinitrotoluen) ve PA’dan (Pikrik asit) daha iyi birer patlayıcı oldukları görülmektedir. Nitro (NO₂) gruplarının amino (NH₂) gruplarına dönüştürülmesi, nitrozo (NO) dönüşümlerine kıyasla daha duyarlı patlayıcılar oluşturmaktadır. Düşük hassasiyetli uygulamalar gerektiğinde, türetilen moleküllerin herhangi biri kullanılabilir. Bu çalışma, moleküler modifikasyonun HMX’in duyarlılaştırılmasında etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.

4. KAYNAKLAR

1. Mamand, D.M., 2019. Theoretical Calculations and Spectroscopic Analysis of Gaussian Computational Examination-NMR, FTIR, UV-Visible, MEP on 2,4,6-Nitrophenol. Journal of Physical Chemistry and Functional Materials, 2(2), 77-86.
2. Priya, M.K., Revathi, B.K., Renuka, V., Sathya, S., Asirvatham, P.S., 2019. Molecular Structure, Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, 13C and 1H NMR) Analysis, HOMO-LUMO Energies, Mulliken, MEP and Thermal Properties of New Chalcone Derivative by DFT Calculation. Materials Today: Proceedings, 8, 37-46.
3. Al-Ahmary, K.M., Habeeb, M.M., Aljahdali, S.H., 2019. Synthesis, Spectroscopic Studies and DFT/TD-DFT/PCM Calculations of Molecular Structure, Spectroscopic Characterization and NBO of Charge Transfer Complex Between 5-amino-1,3-

- dimethylpyrazole (5-ADMP) with Chloranilic Acid (CLA) in Different Solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 453-470.
4. Wu, X., Liu, Z., Ji, G., Zhu, W., 2019. Pressure-induced Structure, Vibrational Properties, and Initial Decomposition Mechanisms of Delta-HMX Crystal: A Periodic DFT Study. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 90, 144-152.
 5. Bari, R., Koh, Y.P., McKenna, G.B., Simon, S.L., 2020. Decomposition of HMX in Solid and Liquid States Under Nanoconfinement. *Thermochimica Acta*, 686.
 6. Bondarchuk, S.V., 2020. Modeling of Explosives: 1,4,2,3,5,6-dioxatetrazinane as a New Green Energetic Material with Enhanced Performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 142.
 7. Zeng, Y., Song, Y., Yu, G., Zheng, X., 2016. A Comparative Study of 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine (RDX) and Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) Under High Pressures Using Raman Spectroscopy and DFT Calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1119, 240-249.
 8. Jeong, K., Sung, I., Uk Joo, H., Kwon, T., Yuk, J.M., Kwon, Y., Kim, H., 2020. Molecular Design of Nitro-oxide-substituted Cycloalkane Derivatives for High-energy-density Materials. *Journal of Molecular Structure*, 1212.
 9. Wang, P., Wang, J., Wang, J., 2020. Crystal Structure and Thermal Decomposition Kinetics of 1,3,5-trinitro-4,6-diazidobenzene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 143(6), 3983-3995.
 10. Türker, L., 2019. Epoxides of DADNE Isomers-A DFT Study. *Earthline Journal of Chemical Sciences*, 121-139.
 11. Shi, Y.B., Bai, L.F., Li, J.H., Sun, G.A., Gong, J., Ju, X., 2019. Theoretical Calculation into the Effect of Molar Ratio on the Structures, Stability, Mechanical Properties and Detonation Performance of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane/ 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyco-hexane Cocrystal. *Journal of Molecular Modeling*, 25(9), 299.
 12. Shi, Y., Bai, L., Gong, J., Ju, X., 2019. Theoretical Calculation into the Structures, Stability, Sensitivity, and Mechanical Properties of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12 hexaazai-sowurtzitan (CL-20)/1-amino-3-methyl-1,2,3-triazoliumnitrate (1-AMTN) coCRYSTAL and its Mixture. *Structural Chemistry*, 31(2), 647-655.
 13. Lin, H., Zhu, Q., Huang, C., Yang, D.D., Lou, N., Zhu, S.G., Li, H.Z., 2019. Dinitromethyl, Fluorodinitromethyl Derivatives of RDX and HMX as High Energy Density Materials: a Computational Study. *Structural Chemistry*, 30(6), 2401-2408.
 14. Lin, H., Yang, D.D., Lou, N., Zhu, S.G., Li, H.Z., 2019. Theoretical Design and Screening Potential High Energy Density Materials: Combination of 1,2,4-oxadiazole and 1,3,4-oxadiazole Rings. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 55(5), 547-554.
 15. Türker, L., Variş, S., 2017. Structurally Modified RDX-A DFT Study. *Defence Technology*, 13(6), 385-391.
 16. Spartan, 2005. *Molecular Modeling in Physical Chemistry*, 52-57.
 17. Frisch, M.J., Trucks, G., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M., Cheeseman, J., Jr, J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., 2004. Gaussian 03, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
 18. Türker, L., 2019. Interaction of TATB with Cu and Cu+1. A DFT Study, *Defence Technology*, 15(1), 27-37.
 19. Young, D.C., 2001. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons, Inc.
 20. Türker, L., Variş, S., 2013. Prediction of Explosive Performance Properties ofz-DBBD and its Isomers by Quantum Chemical Computations. *Journal of Energetic Materials*, 31(3), 203-216.
 21. Wu, Q., Yan, G., Li, M., Hu, Q., Zhang, Z., Zhu, W., 2020. Density Functional Theory Studies of Effects of Boron Replacement on the Structure and Property of RDX and HMX. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 67(11), 1977-1985.
 22. Akhavan, J., 1998. *The Chemistry of Explosives United Kingdom: RSC Paperback* 37-38, 73-74.
 23. Yang, J., Wang, F., Zhang, J., Wang, G., Gong, X., 2013. A Theoretical Study on 1,5-diazido-

- 3-nitrazapentane (DANP) and 1,7-diazido-2,4,6-trinitrazaheptane (DATNH): Molecular and Crystal Structures, Thermodynamic and Detonation Properties, and Pyrolysis Mechanism. *Journal of Molecular Modeling*, 19(12), 5367-76.
24. Pu, K., Wang, L., Liu, J., Zhong, K., 2020. Theoretical Design of Bis-azole Derivatives for Energetic Compounds. *RSC Advances*, 10(22), 13185-13195.
25. Wang, G., Xu, Y., Zhang, W., Gong, X., 2019. A Theoretical Study of Polyethylene Glycol Polynitrates as Potential Highly Energetic Plasticizers for Propellants. *Central European Journal of Energetic Materials*, 16(2), 194-215.
26. Qiu, L., Xiao, H., Gong, X., Ju, X., Zhu, W., 2006. Theoretical Studies on the Structures, Thermodynamic Properties, Detonation Properties, and Pyrolysis Mechanisms of Spiro Nitramines. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110, 3797-3807.
27. Qiu, L., Xiao, H., Gong, X., Ju, X., Zhu, W., 2006. Theoretical Studies on the Structures, Thermodynamic Properties, Detonation Properties, and Pyrolysis Mechanisms of Spiro Nitramines. *Journal of Computational Chemistry*, 27(10), 3797-3807.
28. Kamlet, M.J., Jacobs, S.J., 1968. Chemistry of Detonations. I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C H N O Explosives. *The Journal of Chemical Physics*, 48, 23-25.
29. Kamlet, M.J., Short, J.M., 1980. The Chemistry of Detonations. VI. A "Rule for Gamma" as a Criterion for Choice Among Conflicting Detonation Pressure Measurements. *Combustion and Flame*, 38, 221-230.
30. Jeong, K., 2018. New Theoretically Predicted RDX- and β -HMX-based High-energy-density Molecules. *International Journal of Quantum Chemistry*, 118(6), 1-7.
31. Choi, C.S., Boutin, H.P., 1970. A Study of the Crystal Structure of $[\beta]$ -cyclotetramethylene Tetranitramine by Neutron Diffraction. *Acta Crystallographica*, B26, 1235-1240.
32. Lewis, J.P., 2003. Energetics of Intermolecular HONO Formation in Condensed-phase octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX). *Chemical Physics Letters*, 371(5-6), 588-593.
33. Damian, G.A., Darya, A.P., Timothy, M.K., 2006. Solid-State Modeling of the Terahertz Spectrum of the High Explosive HMX. *Journal of Physical Chemistry A* 110, 1951-1959.
34. Palmer, S.J.P., Field, J.E., 1982. The Deformation and Fracture of (β -HMX). *Proceedings of the Royal Society of London*, A 383, 399-407.
35. Lu, L.Y., Wei, D.Q., Chen, X.R., Ji, G.F., Wang, X.J., Chang, J., Zhang, Q.M., Gong, Z.Z., 2009. The Pressure-induced Phase Transition of the Solid β -HMX. *Molecular Physics*, 107(22), 2373-2385.
36. Shaowen, Z., Thanh, N.T., 2000. Thermal Rate Constants of the NO₂ Fission Reaction of Gas Phase β -HMX: A Direct ab Initio Dynamics Study. *Journal of Physical Chemistry A* 104, 7304-7307.
37. Lewis, J.P., Glaesemann, K.R., VanOpdorp, K., Voth, G.A., 2000. Ab Initio Calculations of Reactive Pathways for *r*-Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (β -HMX). *J. Phys. Chem. A*, 104, 11384-11389.
38. Gümüş, H., 2019. Nikotinamid İçeren Çinko (II) Kompleksinin Moleküler Özellikleri ve Titreşim Spektrumu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(2), 254-261.
39. Göcen T., Güven M.H., 2020. Palmitleik Asidin Moleküler Yapısı, Titreşim Spektrumları ve Elektronik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 553-573.
40. Bozkuş, S.İ., Şen, N., 2019. 2,4,6-Trinitrofenol ve Trinitrotoluen ile 1-Bromopiren Arasında Oluşan Yeni Enerjik Ko-kristalin Karakterizasyonu ve Enerjik Performans Özellikleri. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi*, 14, 136-149.
41. Talawar, M.B., Sivabalan, R., Mukundan, T., Muthurajan, H., Sikder, A.K., Gandhe B.R., Rao, S., 2009. Environmentally Compatible Next Generation Green Energetic Materials (GEMs). *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 589-607.

42. Pan, Y., Zhu, W., Xiao, H., 2013. DFT Studies on Trinitromethyl- or Dinitromethyl-modified Derivatives of RDX and β -HMX, Computational and Theoretical Chemistry, 1019, 116-124.
43. Jeon, W.C., Lee, H.Y., Kim, J.C., Kang, S.J., jung, S.H., Cho, S.G., Kwak, S.K., 2020. Reaction Kinetics of Mixture of Nitromethane and Detonator Confined in Carbon Nanotube. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 83, 64-71.
44. Shang, Y., Huang, R.K., Chen, S.L., He, C.T., Yu, Z.H., Ye, Z.M., Zhang, W.X., Chen, X.M., 2020. Metal-Free Molecular Perovskite High-Energetic Materials. Crystal Growth & Design, 20(3), 1891-1897.
45. Zhang, Y., Li, Y., Hu, J., Ge, Z., Sun, C., Pang, S., 2019. Energetic C-trinitromethyl-substituted Pyrazoles: Synthesis and Characterization. Dalton Transactions, 48(4), 1524-1529.
46. Liu, J., Liu, L., Liu, X., 2019. Development of High-energy-density Materials. Science China Technological Sciences, 63(2), 195-213.
47. Wang, G., Xiao, H., Ju, X., Gong, X., 2006. Calculation of Detonation Velocity, Pressure, and Electric Sensitivity of Nitro Arenes Based on Quantum Chemistry. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 31(5), 361-368.
48. Xu, W., Guo, F., Liang, X., Yan, T., Xu, Y., Deng, J., Li, Y., Wang, J., 2021. Dynamic Response Properties of Polymer Bonded Explosives Under Different Excitation by Deceleration. Materials & Design, 206, 109810-109825.
49. Perry, W. L., Duque, A. L., Mang, J. T., Culp, D.B., 2021. Computing Continuum-level Explosive Shock and Detonation Response Over a Wide Pressure Range from Microstructural Details. Combustion and Flame, 231, 111470-111483.
50. Liu, D., Zhao, P., Chan, S.H., Hng, H.H., Chen, L., 2021. Effects of Nano-sized Aluminum on Detonation Characteristics and Metal Acceleration for RDX-based Aluminized Explosive. Defence Technology, 17(2), 327-337.
51. Bondarchuk, S.V., 2021. Diazoamination: A Simple way to Enhance Detonation Performance of Aminoaromatic and Aminoheterocyclic Energetic Materials. Fire Phys Chem, 1(2), 97-102.
52. Choi, S., Kim, B., Han, S., Yoh, J.J., 2020. Multiscale Modeling of Transients in the Shock-induced Detonation of Heterogeneous Energetic Solid Fuels. Combustion and Flame, 221, 401-415.

