



Nitroaromatik Enerjik Bileşiklerde C–NO₂ Tetik Bağının ve Elektronik Yapının İn Silico İncelenmesi

In Silico Investigation of the C–NO₂ Trigger Bond and Electronic Structure in Nitroaromatic Energetic Compounds

Bilge ÇİRNAL MENEKŞE¹, Akın AZİZOĞLU¹

ISSN: 2528-8652
e-ISSN: 2822-2660

Araştırma Makalesi

Doi: [10.70562/tubid.1896355](https://doi.org/10.70562/tubid.1896355)

Sorumlu yazar
Akın AZİZOĞLU
azizoglu@balikesir.edu.tr

Geliş tarihi: 24.02.2026
Kabul tarihi: 09.05.2026
Yayınlanma tarihi: 17.07.2026

Alıntı

Çirnal Menekşe, B., ve Azizoğlu, A. (2026). Nitroaromatik Enerjik Bileşiklerde C–NO₂ Tetik Bağının ve Elektronik Yapının İn Silico İncelenmesi. *Türkiye Teknoloji ve Uygulamalı Bilimler Dergisi*, 69-80.

Öz: Bu çalışmada, bazı nitroaromatik enerjik moleküllerin yapısal ve elektronik özelliklerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda trinitrotoluen (TNT), dimer-TNT, hekzanitrostilben (HNS), pikrik asit (PA), trinitrobenzen (TNB), nitrobenzen (NB) ve toluen moleküllerinin geometrileri yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde optimize edilmiştir. C–NO₂ tetik bağının aktivasyonu Wiberg bağ indeksi (WBI) ile değerlendirilmiş; sınır moleküler orbital (HOMO–LUMO) enerjileri, enerji aralığı, küresel reaktivite parametreleri ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) dağılımları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, nitro grubu sayısındaki artışın C–NO₂ bağındaki elektron yoğunluğunu azalttığını ve özellikle çoklu nitro substitüsyonuna sahip moleküllerde tetik bağın daha fazla aktive olduğunu göstermiştir. HOMO–LUMO analizleri, nitro gruplarının LUMO enerjisini stabilize ettiğini ve genel olarak enerji aralığını azalttığını ortaya koymuştur. Küresel reaktivite parametreleri, nitro substitüsyonunun iyonizasyon potansiyeli ve elektronegatifliği artırırken kimyasal sertliği azalttığını göstermiştir. MEP haritaları ise artan nitro grubu sayısı ile birlikte molekül yüzeyinde belirgin yük ayrışması oluştuğunu doğrulamıştır. Sonuç olarak, nitro grubu sayısı ve konjugasyon derecesinin enerjik moleküllerin elektronik yapısı ve tetik bağ aktivasyonu üzerinde belirleyici olduğu ortaya konulmuştur

Anahtar Kelimeler: Wiberg bağ indeksi, enerjik malzemeler, patlayıcılar, YFT, FMO, MEP

Abstract

This study aims to comparatively investigate the structural and electronic properties of some nitroaromatic energetic molecules. The geometries of trinitrotoluene (TNT), dimer-TNT, hexanitrostilbene (HNS), picric acid (PA), trinitrobenzene (TNB), nitrobenzene (NB), and toluene were optimized using density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31+G(d,p) level. The activation of the C–NO₂ trigger bond was evaluated through Wiberg bond index (WBI) analysis. Frontier molecular orbital (HOMO–LUMO) energies, energy gaps, global reactivity parameters, and molecular electrostatic potential (MEP) distributions were calculated to assess electronic behavior. The results indicate that increasing the number of nitro groups reduces the electron density of the C–NO₂ bond and enhances its activation, particularly in polynitro-substituted systems. Frontier orbital analysis showed that nitro substitution stabilizes the LUMO energy and generally narrows the HOMO–LUMO energy gap. Global reactivity parameters revealed that nitro substitution increases ionization potential and electronegativity while decreasing chemical hardness. MEP maps confirmed that higher nitro content leads to more pronounced charge separation on the molecular surface. Overall, the number of nitro groups and the degree of conjugation were identified as key factors governing the electronic structure and trigger bond activation of energetic molecules.

Keywords: Wiberg bond index, energetic materials, explosives, DFT, FMO, MEP

1. Giriş

Patlayıcı maddeler, belirli koşullarda aniden çok büyük bir enerji açığa çıkaran, genellikle istenmeyen sonuçlara yol açan kimyasal bileşiklerdir (Agrawal, 2010). Bu enerjinin serbest kalması, maddenin yapısındaki kimyasal bağların hızla kırılmasıyla gerçekleşir. Tetik bağ analizleri, patlayıcıların nasıl ve neden patladığını anlamak için yapılan detaylı incelemelerdir (Li ve ark., 2013). Bu analiz sayesinde, patlayıcı bir maddenin içindeki hangi bağların, bir tetikleyici (ısı, şok, sürtünme gibi) karşısında en kolay kırılarak patlamaya yol açabileceği belirlenebilir. Son yıllarda, Wiberg bağ indeksi (WBI) teorik hesaplamaları sayesinde, tetik bağ analizleri bilgisayar ortamında daha güvenli ve etkili bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Harper ve ark., 2015; Shoaf ve Bayse, 2018; Shoaf ve Bayse, 2019).

Shoaf grubu, tetikleyici bağları belirlemek için etkili bir yöntem olarak WBI analizinin kullanımını yakın zamanda incelemiştir (Shoaf ve Bayse, 2018; Shoaf ve Bayse, 2019). Eşitlik 1 kullanılarak WBI değerleri, yoğunluk matrisinin köşegen dışı elemanlarının karelerinin toplamı olarak belirlenir (Wiberg, 1968).

$$WBI_{AB} = \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} (Dpq)^2 \quad (1)$$

WBI değerleri, Mulliken popülasyonu analizlerinden farklı olarak, büyüklük açısından değerlik bağ teorisinden beklenen bağ düzenine benzerlik gösterirler. Bununla birlikte, Mulliken popülasyonunun ise, seçilen temel sete bağlı olduğu iyi bilinmektedir (Wiberg, 1968). WBI analizleriyle, yeni yüksek enerjili yoğun moleküllerin tetikleyici bağlarını aktive eden faktörlerin yorumlanması, bozunma başlangıcının belirlenmesi sağlanabilir ve özellikle enerjik özelliklerin (örneğin, darbe hassasiyeti ve elektriksel kıvılcım hassasiyeti) öngörülmesine olanak tanıyabilir (Bayse ve Jaffar, 2020). Yüksek enerjili moleküllerde aktive edilmiş bağların daha uzun olması ve aynı bağ tipi, hibridizasyon ve patlayıcı ile referans moleküllere göre daha düşük elektron yoğunluğuna sahip olması beklenmektedir. Her potansiyel tetikleyici bağın aktivasyonu için göreceli bir ölçek, yüksek enerjili moleküllerdeki özel bağ tipleri için WBI farkı ve referans moleküller (%ΔWBI) karşılaştırılarak belirlenebilir (Eşitlik 2). Bir molekül için tetikleyici bağ, referansa göre en negatif değer olan %ΔWBI değerine göre tanımlanabilir. Pozitif ΔWBI değere sahip bağlar, tetik bağ olarak sınıflandırılmazlar (Harper ve ark., 2015).

$$\% \Delta WBI_{AB} = \frac{WBI_{AB}(HEDM) - WBI_{AB}(referans)}{WBI_{AB}(referans)} \times 100 \quad (2)$$

Enerjik moleküllerdeki yük ayrımı (yük yoğunluğu dağılımı, elektron yoğunluğunun Laplasyen operatörü ve yüzey elektrostatik potansiyeli aracılığıyla ölçüldüğü üzere) ile darbe hassasiyeti arasında belirli korelasyonların mevcut olduğu rapor edilmiştir (David Stephen ve ark., 2010; Srinivasan ve ark., 2011). Dolayısıyla, yük dağılımı örüntüsü ve elektrostatik yüzey potansiyeli (ESP), patlayıcıların darbe hassasiyetinin belirlenmesinde merkezi öneme sahip parametreler olarak nitelendirilebilir. Yakın zamanda gerçekleştiren teorik bir araştırmada, 2,4,6-Trinitro-1,3,5-triazin adlı yüksek enerjili molekülün yük yoğunluğu dağılımı, bağ topolojisi, elektrostatik özellikleri ve enerji yoğunluğu dağılımı analiz edilmiştir. Kullanılan teorik hesaplama seviyelerinde, C–NO₂ bağlarının bağ kritik noktasında düşük yük birikimine sahip olduğu vurgulanmıştır. Bu gözlem, söz konusu bağlardaki yük yoğunluğunun moleküldeki diğer tüm bağlara nazaran belirgin ölçüde azaldığına işaret etmektedir (Srinivasan ve ark., 2012).

Bu çalışmada, trinitrotoluen (TNT), dimer-TNT, hekzanitrostilben (HNS), pikrik asit (PA) gibi enerjik moleküllerin geometrileri, sınır moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO), moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları ve wiberg bağ indeksi değerleri, kuantum kimyasal hesaplamalı yöntemleri kullanılarak ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca ilgili patlayıcı bileşiklerin kimyasal sertlik (η), iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), Mulliken elektronegatiflik (X), özellikleri de irdelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada incelenen enerjik bileşikler için yapılan tüm teorik hesaplamalar gaz fazında, Gaussian09W paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Frisch ve ark., 2016). GaussView 5.0 programı yardımıyla ise, söz konusu bileşiğin teorik sonuçlarının veri analizleri gerçekleştirilmiştir (Dennington ve ark., 2008). Patlayıcı ve patlayıcı olmayan kimyasalların elektronik ve moleküler yapıları, B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) hesaplamaları yardımıyla ortaya çıkarılmıştır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi yöntemlerinin deneysel çalışmalarla uyumlu sonuçlar verdiğiyle ilgili literatürde pek çok çalışmada vurgulanmaktadır (Azizoglu ve Azizoglu, 2004; Çelik ve Azizoglu, 2017; Özer ve ark., 2019; Mert, 2021; Mohammed ve ark., 2024). Tek nokta enerji hesaplamalarında hayali frekanslara rastlanmamıştır. Toplam elektronik enerjileri bulmak için sıfır noktasal titreşim enerjileri (ZPE) hesaplanan enerji değerlerine eklenmiştir. Geometri optimizasyonu çalışmalarından sonra, öncü moleküler orbitaller olan HOMO ve LUMO enerjileri hesaplanmıştır. Ayrıca HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak, bazı global kimyasal aktivite parametreleri aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir (Koopmans, 1933; Yang ve Parr, 1985; Islam ve Ghosh, 2011):

İyonizasyon Potansiyeli;

$$I = -E_{HOMO} \quad (3)$$

Elektron İlgisi;

$$A = -E_{LUMO} \quad (4)$$

Sınır Moleküler Orbital Enerji Farkı;

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (5)$$

Mulliken Elektronegatiflik;

$$X = \frac{I+A}{2} \quad (6)$$

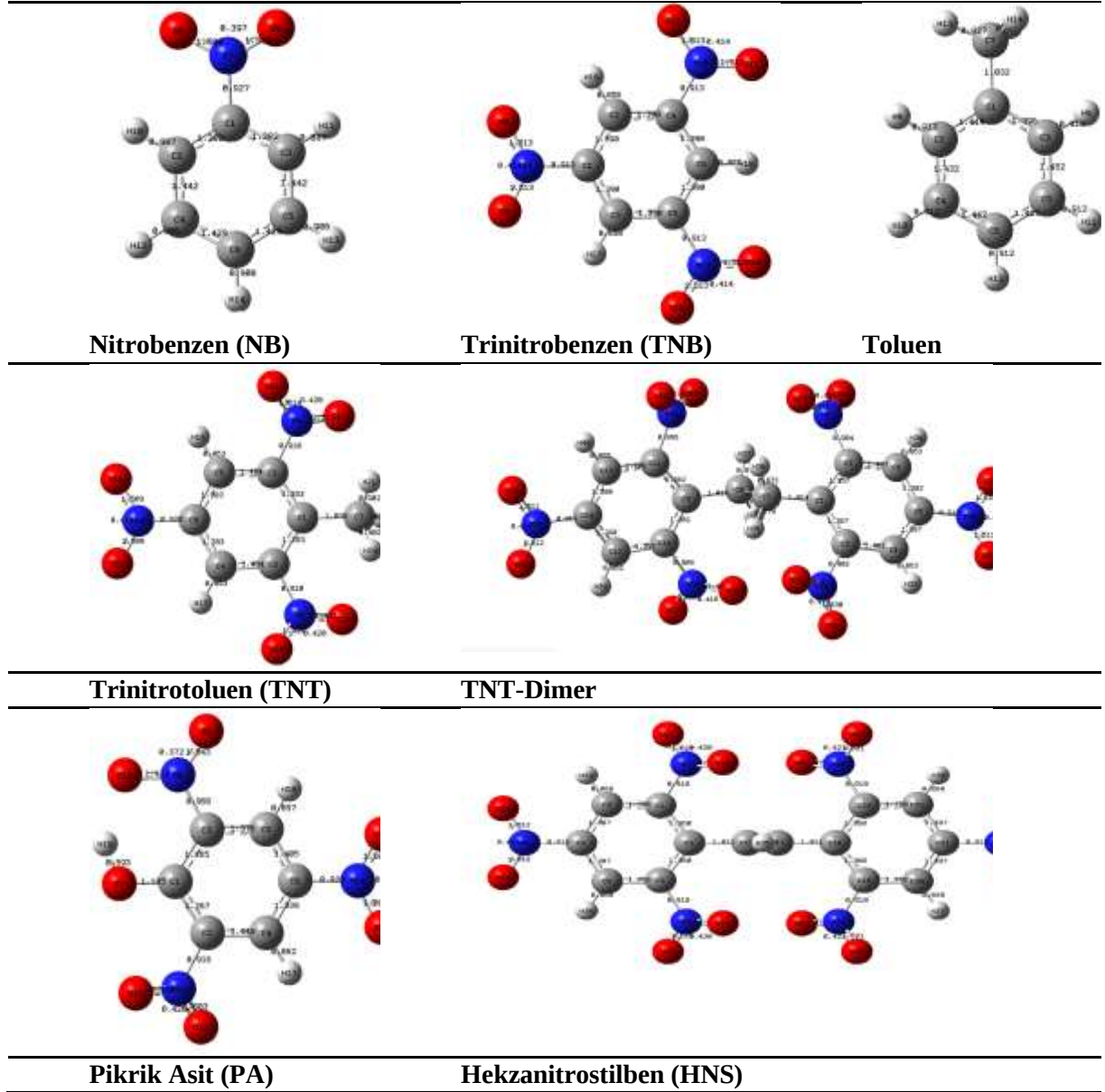
Kimyasal Sertlik;

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (7)$$

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları B3LYP/6-31+G(d,p) teori seviyesinde modellenerek, çalışılan bileşiklerin nükleofilik ve elektrofilik alanları tespit edilmiştir. GaussView programı kullanılarak görsel olarak sunulmuştur.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada incelenen bileşikler, enerji yoğunlukları ve yapısal özellikleri nedeniyle literatürde potansiyel enerjik/patlayıcı adaylar arasında yer alan nitroaromatik sistemlerdir. İlk olarak moleküler geometriler, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kapsamında B3LYP fonksiyoneli ve 6-31+G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilmiştir. Optimize edilmiş minimum enerji geometrileri üzerinden hesaplanan Wiberg bağ indeksi (WBI) değerleri, moleküllerde bulunan tüm bağlara karşılık gelecek biçimde Şekil 1'de sunulmuştur. Elde edilen WBI verileri, özellikle C-NO₂ bağlarının görelî bağ kuvvetinin ve potansiyel tetik bağ karakterinin nicel olarak değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Böylece bağ aktivasyonu ve olası ayrışma eğilimlerinin elektronik yapı temelinde karşılaştırmalı olarak analiz edilmesi mümkün olmuştur.



Şekil 1. NB, TNB, Toluen, TNT, dimer-TNT, PA, HNS bileşiklerinin optimize edilmiş geometrileri ve Wiberg-Bağ indisi değerleri

Nitroaromatik sistemlerde C–NO₂ bağı tetik bağı (trigger bond) olarak tanımlanmaktadır (Harper ve ark., 2015; Shoaf ve Bayse, 2018; Shoaf ve Bayse, 2019). Isıl, mekanik veya şok uyarımı altında ilk kopmaya eğilimli bağı çoğunlukla bu bağı olması, bozunma sürecinin başlangıcında belirleyici rol oynamasına neden olmaktadır. Bu nedenle C–NO₂ bağı uzunluğu ve bağı mertebesi (WBI), patlayıcı duyarlılığı ile doğrudan ilişkilidir. Bağı uzunluğunun artması ve Wiberg bağı indeksinin azalması, bağı zayıfladığını ve tetiklenmeye daha yatkın hâle geldiğini göstermektedir. Çalışmada patlayıcı olmayan nitrobenzen (NB) için C–NO₂ bağı uzunluğu 1.475 Å (deneysel 1.464 Å) ve WBI değeri 0.927 olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık patlayıcı olmayan fakat çoklu nitro içeren trinitrobenzen (TNB) bileşğinde bağı uzunluğu 1.483 Å (deneysel 1.474 Å) ve WBI 0.913'tür. Her iki molekülde de DFT ile elde edilen değerler, deneylerden yaklaşık 0.009–0.011 Å daha uzun hesaplanmıştır. Bu durum literatürde sıkça bildirilen, gaz fazı optimizasyonlarının kristal paketleme etkisini içermemesiyle açıklanan sistematik bir uzama durumudur. Ancak özellikle NB molekülünde daha kısa bağı uzunluğu ve daha yüksek WBI değeri, C–NO₂ bağına görece daha güçlü ve tetiklenmeye daha dirençli olduğunu göstermektedir. TNB yapısında ise nitro grubu sayısının artışı bağı bir miktar uzamasına ve WBI değerinin düşmesine yol açmıştır. Ancak yine de bağı uzunlukları 1.48 Å civarında kalmıştır.

Patlayıcı özelliğe sahip TNT, TNT-dimer, Pikrik Asit (PA) ve HNS için ise, C–NO₂ bağlarının genel olarak daha uzun ve bağ mertebelerinin daha düşük olduğu, şekil 1’de görülmektedir. TNT yapısında C–NO₂ bağları 1.477–1.481 Å aralığında olup, WBI değerleri yaklaşık 0.910–0.920 aralığındadır. NB yapısına göre bağ indeksinde belirgin bir azalma söz konusudur. HNS molekülünde bağ uzunlukları ~1.480–1.482 Å ve WBI değeri yaklaşık 0.910 bulunmuştur. En dikkat çekici bağ uzaması TNT-dimerde gözlenmiş olup, C–NO₂ bağları 1.480–1.486 Å aralığına çıkmakta ve WBI 0.895–0.909 aralığına kadar düşmektedir. Bu değerler, tetik bağın daha zayıf ve kopmaya daha yatkın olduğunu göstermektedir. Pikrik asitte en düşük WBI 0,916 değerine sahip C–NO₂ bağı tespit edilmekle beraber, WBI 0.958 olan da gözlenmiştir. Bu durum, molekül içi O–H...O–NO₂ hidrojen bağları bazı C–NO₂ bağlarını kısmen güçlendirebildiğini göstermektedir. Genel eğilim değerlendirildiğinde, patlayıcı özellik gösteren moleküllerde C–NO₂ bağ uzunluklarının 1.48 Å ve üzerine kaydığı, WBI değerlerinin ise 0,91 ve altına düştüğü; dolayısıyla bağın zayıflayarak tetikleyici karakterinin arttığı sonucuna varılmıştır. Bu yapısal veriler, C–NO₂ bağ uzunluğunun ve bağ mertebesinin patlayıcı duyarlılığın yapısal göstergesi olarak kullanılabileceğini desteklemektedir.

Wiberg bağ indeksi (WBI) değerleri, B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde optimize edilen geometriler üzerinden C(sp²)–NO₂ tetik bağları için hesaplanmış ve referans molekül olarak nitrobenzen (NB, WBI = 0.927) esas alınarak %ΔWBI değerleri belirlenmiştir (Tablo 1). %ΔWBI değerleri, tetik bağın referans bağı kıyasla elektron yoğunluğundaki değişimi ve dolayısıyla görel zayıflamasını ortaya koymaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, incelenen nitroaromatik sistemlerin tamamında (TNB, TNT, HNS, PA ve TNT-dimer) C–NO₂ bağları NB yapısına kıyasla daha düşük WBI değerlerine sahiptir ve bu durum negatif %ΔWBI değerleri ile yansıtılmıştır. Bağ zayıflaması eğilimi TNB (–1.510%) < PA (–1.187%) < TNT (–1.834%) ≈ HNS (–1.834%) < TNT-dimer (–3.452%) şeklinde sıralanmakta olup, en belirgin aktivasyon TNT-dimer molekülünde gözlenmiştir. Özellikle TNT-dimerde WBI değerinin 0.895’e kadar düşmesi ve %ΔWBI’nin –3.452% olması, sterik zorlanma ve konformasyonel etkilerin C–NO₂ tetik bağını belirgin biçimde zayıflatmış olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. NB molekülünün referans kullanıldığı C–NO₂ tetik bağlarının verileri

Molekül	WBI	%ΔWBI
NB (Referans)	0.927	-
TNB	0.913	-1.510
TNT	0.910	-1.834
HNS	0.910	-1.834
PA	0.916	-1.187
TNT-Dimer	0.895	-3.451

Genel eğilim değerlendirildiğinde, nitro grubu sayısının artışı ve molekül içi sterik itmelerin varlığı C–NO₂ bağında elektron yoğunluğunu azaltarak bağın aktivasyonunu artırmaktadır. Bu durum literatürde bildirilen “artan nitro substitüsyonu ile artan duyarlılık” eğilimiyle uyumludur (Shoaf ve Bayse, 2019). TNT ve HNS’de eşit %ΔWBI (–1.834%) değerleri, çoklu nitro gruplarının ve konjugatif sistemlerin tetik bağ üzerindeki zayıflatıcı etkisini göstermektedir. Buna karşın pikrik asitte üç C–NO₂ bağından birinin pozitif %ΔWBI değeri (%ΔWBI = +4.422; WBI = 0.968) göstermesi, ilgili bağın referans bağına göre daha güçlü olduğunu ortaya koymaktadır. Bu istisnai durum, molekül içi O–H...O–NO₂ hidrojen bağlarının sağladığı düzlemsellik ve ek stabilizasyon ile açıklanabilir. Dolayısıyla, negatif %ΔWBI değerleri tetik bağın aktivasyonunu ve potansiyel duyarlılık artışını işaret ederken, pozitif %ΔWBI değerleri bağın güçlendiğini ve görel olarak daha az tetiklenebilir olduğunu göstermektedir.

Şekil 1’de verilen C–H bağlarına ait Wiberg bağ indeksi (WBI) değerleri karşılaştırıldığında, nitro substitüsyonunun aromatik halka üzerindeki bağ karakterini belirgin biçimde etkilediği görülmektedir. Patlayıcı özellik göstermeyen toluen molekülünde benzen halkasına ait C–H bağlarının WBI değerleri yaklaşık 0.913 civarındadır. Buna karşılık, üç nitro grubu içeren trinitrotoluen (TNT) yapısında aromatik C–H bağlarının WBI değerinin 0.863’e düştüğü tespit edilmiştir. Benzer şekilde TNT-dimer molekülünde bu değerlerin 0.863–0.865 aralığında; pikrik asitte (PA) 0.857–0.862 aralığında ve

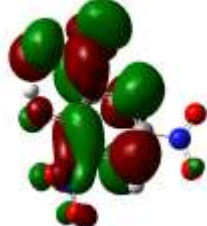
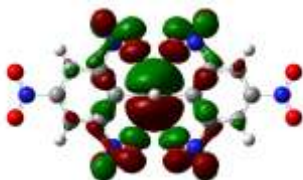
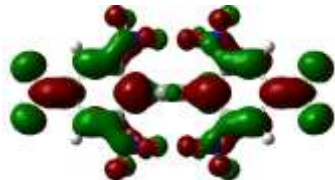
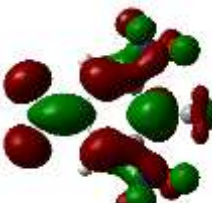
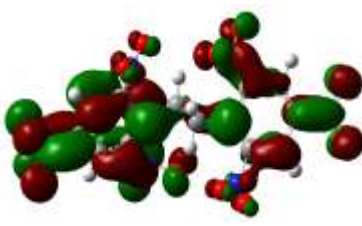
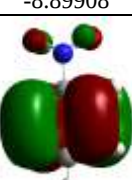
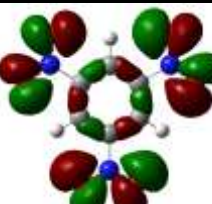
hekzanitrostilben (HNS) yapısında ise 0.850–0.868 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Toluen referans alındığında, TNT molekülünde yaklaşık %5–6 mertebesinde bir WBI azalması söz konusudur. WBI değerindeki bu düşüş, PA ve HNS gibi daha yüksek nitro grubu yoğunluğuna sahip sistemlerde daha da belirginleşmektedir.

Elde edilen bu sonuçlar, nitro gruplarının güçlü elektron çekici ($-I$ ve $-M$) etkisi nedeniyle aromatik halka üzerindeki π -elektron yoğunluğunu azaltarak yalnızca C–NO₂ tetik bağlarını değil, aynı zamanda halka üzerindeki C–H bağlarını da zayıflatıldığını göstermektedir. Özellikle çoklu nitro substitüsyonunun ve geniş konjugasyonun bulunduğu HNS ve TNT-dimer gibi yapılarda bağ indeksi dağılımının daha geniş bir aralıkta değişmesi, elektronik yeniden dağılımın ve sterik etkilerin halka iskeletine yayıldığını ortaya koymaktadır. Dolayısıyla, C–H bağlarındaki WBI düşüşü, nitro substitüsyonunun molekül genelinde bağ zayıflatıcı bir etki oluşturduğunu ve enerjik sistemlerde elektron yoğunluğu azalmasının tüm aromatik çekirdek boyunca hissedildiğini destekleyen önemli bir gösterge olarak tespit edilmiştir.

Sınır moleküler orbitalleri olan HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital; En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital), moleküllerin kimyasal reaktivitesini, elektron verme–alma eğilimini ve özellikle enerjik malzemelerde başlangıç bozunma mekanizmalarını açıklamada temel parametrelerdir (Fleming, 2010; Özer ve ark., 2019; Çiçek ve ark., 2026). HOMO enerjisi molekülün elektron verme kapasitesini, LUMO enerjisi ise elektron kabul etme eğilimini gösterirken, bu iki orbital arasındaki enerji farkı (ΔE) molekülün kinetik kararlılığı ve elektronik duyarlılığı hakkında doğrudan bilgi vermektedir (Szatyłowicz ve ark., 2021; Çalışır ve Çakır, 2022; Alezzy ve ark., 2024).

Literatürde enerjik malzemelerde daha düşük ΔE değerlerinin artmış kimyasal yumuşaklık ve potansiyel duyarlılık ile ilişkili olduğu; buna karşılık yüksek ΔE değerlerinin daha kararlı sistemlere işaret ettiği rapor edilmiştir. Şekil 2’de verilen değerlere göre toluen en yüksek enerji aralığına sahiptir ($\Delta E = 6.30670$ eV) ve bu durum nitro substitüsyonu içermeyen yapısının daha kararlı olduğunu göstermektedir. Nitrobenzen ($\Delta E = 4.97581$ eV) ve özellikle çoklu nitro grubu içeren TNT (4.88165 eV), TNT-dimer (4.67567 eV), HNS (4.26750 eV) ve pikrik asit (4.25471 eV) bileşiklerinde enerji aralığının belirgin biçimde azaldığı görülmektedir. En düşük ΔE değerleri PA ve HNS için hesaplanmış olup bu durum bu moleküllerin daha yüksek elektronik reaktivite potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. TNB molekülünün ΔE değeri ise 5.22288 eV olup, diğer çok nitro gruplu sistemlere göre nispeten daha yüksek bir enerji aralığı sergilemektedir.

HOMO orbital haritaları incelendiğinde, elektron yoğunluğunun ağırlıklı olarak aromatik halka üzerinde lokalize olduğu, nitro grupları üzerinde ise daha parçalı ve sınırlı katkı verdiği gözlemlenmektedir (Şekil 2). Özellikle PA, TNT ve TNB moleküllerinde HOMO dağılımının halka boyunca π -konjugasyon karakteri göstermektedir. HNS ve TNT-dimer gibi daha geniş konjuge sistemlerde ise, orbital yoğunluğunun molekül geneline daha yaygın şekilde dağıldığı dikkat çekmektedir. Buna karşılık LUMO orbital haritalarında elektron yoğunluğunun belirgin biçimde nitro grupları üzerinde yoğunlaştığı ve $-NO_2$ gruplarının güçlü elektron çekici karakteri nedeniyle bu bölgelerin indirgenmeye en yatkın merkezler olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum literatürde nitroaromatik enerjik malzemelerde bozunmanın çoğunlukla nitro grupları üzerinden başlamasıyla uyumlu olduğu değerlendirilmiştir. Özellikle PA ($E_{LUMO} = -4.33961$ eV) ve HNS ($E_{LUMO} = -4.18641$ eV) en düşük LUMO enerjilerine sahip sistemler olup elektron kabul etme eğilimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. TNT-dimer ve TNT moleküllerinde de LUMO enerjilerinin -4 eV civarında olması, çoklu nitro substitüsyonunun LUMO yapısını stabilize ettiğini ve molekülü elektronik olarak daha hassas hale getirdiğini göstermektedir. Genel bir çerçevede, sınır moleküler orbital dağılımları ve enerji değerleri birlikte ele alındığında, nitro grubu sayısı ve konjugasyon derecesinin enerjik malzemelerin elektronik yapısını belirleyen temel faktörler olduğu açıkça ortaya konulmaktadır.

Molekül	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE (eV)
PA	 -8.59432	 -4.33961	4.25471
HNS	 -8.45391	 -4.18641	4.26750
TNT	 -8.81010	 -3.92845	4.88165
TNT-Dimer	 -8.89908	 -4.22341	4.67567
NB	 -7.89663	 -2.92082	4.97581
TNB	 -9.35895	 -4.13607	5.22288
Toluen	-6.68166	-0.37496	6.30670

Şekil 2. PA, HNS, TNT, dimer-TNT, NB, TNB molekülerinin HOMO ve LUMO haritaları ve enerji değerleri (eV)

Küresel reaktivite parametreleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) temelli sınır moleküler orbital yaklaşımından türetilen ve bir molekülün kimyasal davranışını nicel olarak tanımlayan temel göstergelerdir (Pearson, 1988; Kalecik Güzel ve ark., 2022; Kaya ve Azizoğlu, 2022). İyonizasyon potansiyeli (I) molekülün elektron verme eğilimini, elektron ilgisi (A) elektron kabul etme kapasitesini ifade etmektedir. Ayrıca Mulliken elektronegatifliği (χ) molekülün genel elektron çekiciliğini, kimyasal sertlik (η) ise elektronik yapının deformasyona karşı direncini ve dolayısıyla reaktivite düzeyini ortaya

koymaktadır. İlgili parametreler, eşitlikler 3-7'de verilen formüller kullanılarak hesaplanmıştır. Literatürde enerjik malzemeler için düşük sertlik (η) ve yüksek elektronegatiflik (χ) değerlerinin artmış elektronik duyarlılık ve bağ aktivasyonu ile ilişkili olduğu; buna karşılık yüksek sertlik değerlerinin daha kararlı ve daha az reaktif sistemlere işaret ettiği bildirilmektedir (Ghosh ve Islam, 2011; Mohamed ve ark., 2021; Kaya ve Putz, 2022). Bu bağlamda Tablo 2'de sunulan veriler, nitro substitüsyonunun elektronik özellikler üzerindeki belirleyici rolünü açık biçimde göstermektedir.

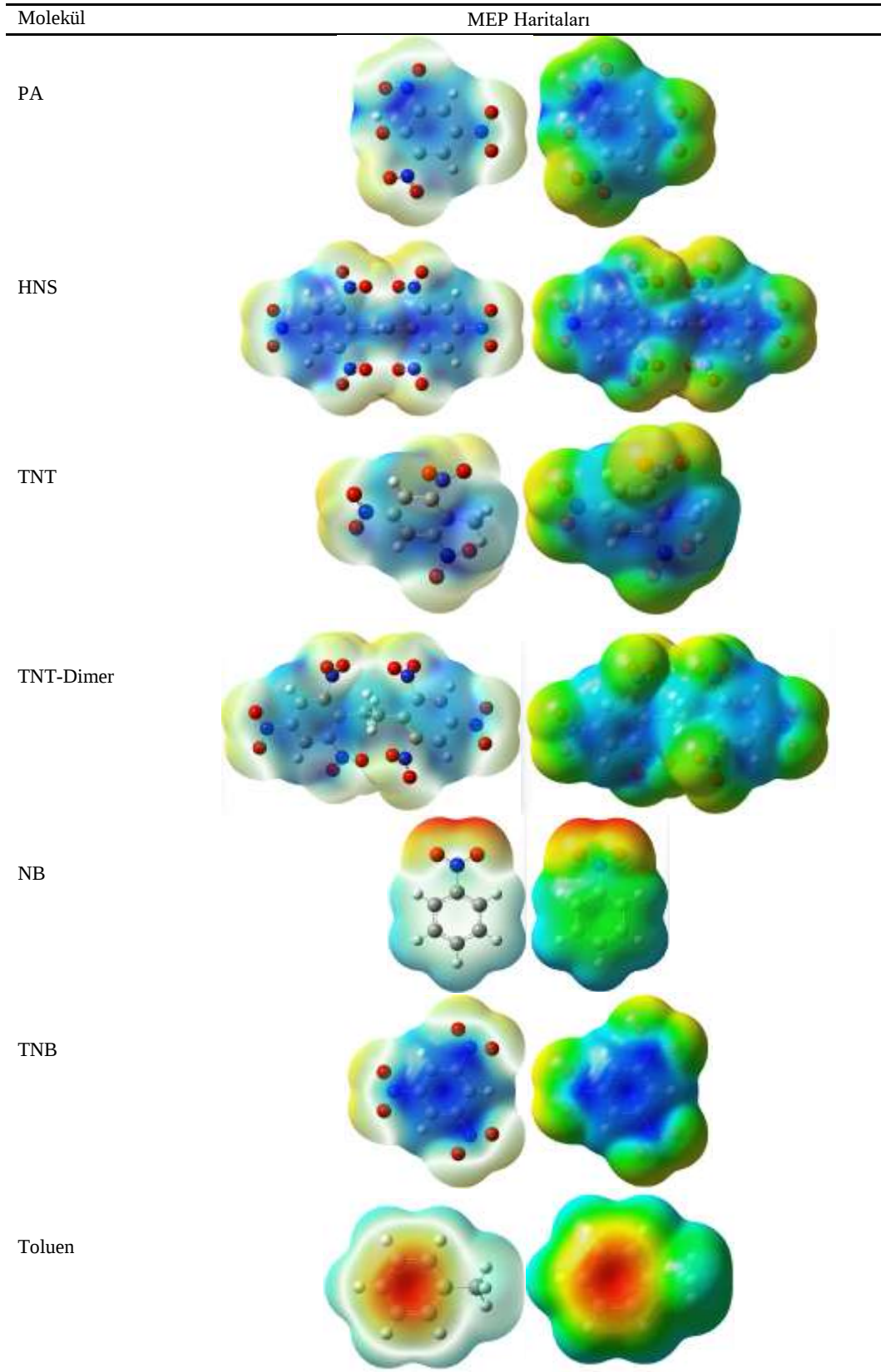
Tablo 2. B3LYP/6-31G+(d,p) seviyesinde hesaplanmış küresel reaktiflik parametreleri (eV)

Molekül	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)
PA	8.59432	4.33961	6.46697	2.12736
HNS	8.45391	4.18641	6.32016	2.13375
TNT	8.81010	3.92845	6.36928	2.44083
TNT-Dimer	8.89908	4.22341	6.56125	2.33784
NB	7.89663	2.92082	5.40873	2.48791
TNB	9.35895	4.13607	6.74751	2.61144
Toluen	6.68166	0.37496	3.52831	3.15335

Toluen, en düşük elektron ilgisi ($A = 0.37496$ eV) ve en yüksek kimyasal sertlik değerine ($\eta = 3.15335$ eV) sahip olup en kararlı ve en az reaktif sistem olarak tespit edilmiştir. Nitro grubunun eklenmesiyle birlikte iyonizasyon potansiyelinin belirgin şekilde arttığı görülmektedir (NB: 7.89663 eV; TNT: 8.81010 eV; TNB: 9.35895 eV). Bu artış, $-\text{NO}_2$ gruplarının güçlü elektron çekici karakterinden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde elektron ilgisi değerleri de çoklu nitro substitüsyonu ile yükselmekte; özellikle pikrik asit ($A = 4.33961$ eV), TNT-dimer (4.22341 eV) ve HNS (4.18641 eV) yüksek elektron kabul etme eğilimleriyle dikkat çekmektedir. Mulliken elektronegatifliği en yüksek olan sistem TNB ($\chi = 6.74751$ eV) olup, bunu TNT-dimer (6.56125 eV) ve pikrik asit (6.46697 eV) izlemektedir. Kimyasal sertlik açısından değerlendirildiğinde ise HNS ($\eta = 2.13375$ eV) ve pikrik asit (2.12736 eV) en düşük değerlere sahip sistemlerdir; bu durum bu moleküllerin elektronik olarak daha “yumuşak” ve polarize edilebilir olduğunu göstermektedir. Genel eğilim, artan nitro grubu sayısının molekülün elektronegatifliğini artırdığını ve sertliğini azalttığını ortaya koymaktadır. Bu teorik sonuçlar sınır orbital enerji aralıkları ve C- NO_2 tetik bağ aktivasyonu ile uyumlu bir şekilde, enerjik malzemelerde artan elektronik hassasiyete işaret etmektedir.

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, molekül yüzeyi üzerindeki yük dağılımını görsel olarak ortaya koyarak, elektrofilik ve nükleofilik saldırıya açık bölgelerin belirlenmesini sağlayan önemli bir analiz aracıdır (Murray ve Politzer, 2011; Bağlan ve ark., 2023; Kaya ve Azizoğlu, 2024; Fahim ve ark., 2025). Elektrostatik potansiyel (ESP) yükleri kullanılarak, DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde MEP yüzeyleri hesaplanmıştır. Elde edilen MEP haritaları, Şekil 3'te görsel olarak sunulmuştur. Haritalarda renk skalası genellikle kırmızıdan maviye doğru artan elektrostatik potansiyeli temsil etmektedir. Kırmızı ve turuncu tonlar negatif elektrostatik potansiyel bölgelerini (elektronca zengin, elektrofilik saldırıya yatkın alanlar), sarı-yeşil tonlar yaklaşık nötr bölgeleri, mavi tonlar ise pozitif elektrostatik potansiyel bölgelerini (elektronca fakir, nükleofilik saldırıya açık alanlar) göstermektedir. Negatif potansiyel (kırmızı tonlar), proton veya elektrofil çekimine işaret ederken, pozitif potansiyel (mavi tonlar), elektron yoğunluğunun görece düşük olduğu ve çekirdeklerin baskın olduğu alanları temsil etmektedir. Bu bağlamda MEP haritaları, özellikle nitroaromatik enerjik malzemelerde yük transferi eğilimlerinin ve başlangıç reaksiyon bölgelerinin anlaşılmasında önemli bilgiler sunmaktadır.

Şekil 3 ayrıntılı incelendiğinde, nitro grubu içermeyen toluen molekülünde aromatik halka merkezinde belirgin kırmızı/turuncu bölgelerin yoğunlaştığı, yani π -elektron yoğunluğunun halka üzerinde toplandığı görülmektedir. Bu durum tolueenin elektronca zengin bir aromatik sistem olduğunu göstermektedir. Ancak nitro grubu substitüsyonunun başlamasıyla birlikte (NB $\rightarrow$ TNT $\rightarrow$ TNB $\rightarrow$ PA $\rightarrow$ HNS $\rightarrow$ TNT-dimer) yüzeydeki elektrostatik dağılımın belirgin biçimde değiştiği gözlenmektedir.



Şekil 3. PA, HNS, TNT, dimer-TNT, NB, TNB molekülerinin MEP Haritaları

Nitro grubunun güçlü elektron çekici karakteri nedeniyle $-NO_2$ grupları çevresinde mavi ve yeşil tonların arttığı, buna karşılık aromatik halka üzerindeki kırmızı bölgelerin azaldığı dikkat çekmektedir.

Özellikle çoklu nitro grubu içeren TNB, TNT ve PA bileşiklerinde negatif potansiyelin halka merkezinden çekilerek daha lokalize hâle geldiği ve molekül yüzeyinde daha homojen fakat elektronca fakir (yeşil-mavi ağırlıklı) bir dağılım olduğu görülmektedir. HNS ve TNT-dimer gibi daha geniş konjuge sistemlerde ise, elektrostatik potansiyelin molekül geneline yayıldığı ve nitro grupları çevresinde belirgin pozitif (mavi) alanların olduğu saptanmıştır. Bu durum, artan nitro substitüsyonunun aromatik sistemden elektron yoğunluğunu çekerek molekülü daha polar ve elektronik olarak daha hassas hâle getirdiğini göstermektedir. Elde edilen veriler ışığında, MEP haritaları nitro grubu sayısındaki artışın molekül yüzeyindeki elektrostatik potansiyel dağılımını sistematik ve belirgin biçimde değiştirdiğini göstermektedir. $-\text{NO}_2$ gruplarının güçlü elektron çekici ($-I$ ve $-M$ etkileri) karakteri nedeniyle aromatik halka üzerindeki π -elektron yoğunluğu azalmakta ve elektron yoğunluğu nitro grupları çevresinde yeniden organize olmaktadır. Bunun sonucunda molekül yüzeyinde negatif ve pozitif potansiyel bölgeleri arasındaki fark daha keskin hâle gelmekte, yani yük ayrışması (charge separation) artmaktadır. Bu durum molekülün polaritesini yükseltmekte ve belirli bölgelerin elektrofilik veya nükleofilik saldırılara karşı daha seçici hâle gelmesine neden olmaktadır. Özellikle çoklu nitro substitüsyonuna sahip sistemlerde (TNT, TNB, PA, HNS ve TNT-dimer) elektrostatik potansiyelin daha heterojen bir dağılım göstermesi, molekülün dış etkilere karşı elektronik olarak daha duyarlı ve daha kolay polarize edilebilir olduğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla artan nitro grubu sayısı yalnızca elektron yoğunluğunu azaltmakla kalmamakta, aynı zamanda molekül içinde belirgin yük bölgeleri oluşturarak başlangıç bozunma süreçlerinde rol oynayabilecek reaktif merkezlerin belirginleşmesine katkı sağlamaktadır.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada TNT, dimer-TNT, HNS, PA, TNB, NB ve toluen moleküllerinin geometrileri B3LYP/6-31+G(d,p) düzeyinde optimize edilerek yapısal ve elektronik özellikleri bütüncül bir yaklaşımla değerlendirilmiştir. Wiberg bağ indeksi analizleri, çoklu nitro substitüsyonunun C- NO_2 tetik bağında elektron yoğunluğunu azalttığını ve özellikle dimer-TNT gibi yüksek nitro içerikli sistemlerde bağ aktivasyonunun belirgin biçimde arttığını göstermiştir. Sınır moleküler orbital sonuçları, nitro grubu sayısındaki artışla birlikte HOMO-LUMO enerji aralığının genel olarak daralma eğilimi gösterdiğini ve bunun moleküllerin elektronik duyarlılığını artırdığını ortaya koymuştur. Küresel reaktivite parametreleri, nitro substitüsyonunun iyonizasyon potansiyeli ve elektronegatifliği artırırken kimyasal sertliği azalttığını; MEP haritaları ise artan nitro içeriğiyle birlikte molekül yüzeyinde daha belirgin yük ayrışması oluştuğunu doğrulamıştır.

Elde edilen tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde, nitro grubu sayısı ve konjugasyon derecesinin enerjik moleküllerde tetik bağ aktivasyonu, elektronik yumuşaklık ve elektrostatik dağılım üzerinde belirleyici olduğu sonucuna varılmıştır. Bu bulgular, bağ zayıflaması ve elektronik polarizasyon gibi parametrelerin hesaplamalı yöntemlerle güvenilir biçimde öngörülebileceğini göstermekte ve yeni enerjik bileşiklerin tasarımında ön değerlendirme kriteri olarak kullanılabileceğine işaret etmektedir. Gelecekte farklı substitüent türlerinin ve yapısal düzenlemelerin sistematik olarak incelenmesi, duyarlılığı kontrol edilebilir ve performansı optimize edilmiş yeni nesil enerjik malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma, Balıkesir Üniversitesi tarafından desteklenmiştir, BAP Proje No: 2020/037 ve 2022/064. Desteklerinden dolayı Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Etik Beyanı

Yazarlar, bu araştırma için etik onay gerektmediğini beyan etmektedir.

Yazarların Katkı Beyanı

Yazarlar; makaleye eşit katkıda bulunduklarını, makalenin yayına hazır son halini gördüklerini/okuduklarını ve onayladıklarını beyan ederler.

Çıkar Çatışması Beyanı

Tüm yazarlar, bu çalışma için herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Kaynaklar

- Agrawal, J. (2010). High energy materials: Propellants, explosives and pyrotechnics, Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Alezzy, A., Al-Horaibi, S., Alnahari, H., Al-Odayni, A., Alsaedy, M. ve Al-Adhrai, A. (2024). Synthesis, characterization, and biological studies of novel n(cinnamylidene) sulfamethoxazole (smz-cal) and its metal complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1299, 137069.
- Azizoglu, A. ve Azizoglu, N. (2004). 'A theoretical study on the molecular and electronic structure of halogenated sumanene'. Proceedings 2nd International Aegean Physical Chemistry Days, 2004 Ayvalık, Türkiye. 113.
- Baglan, M., Gören, K. ve Yildik, Ü. (2023). Homo-lumo, nbo, nlo, mep analysis and molecular docking using dft calculations in dfpa molecule. *International Journal of Chemistry and Technology*, 7 (1), 38–47.
- Bayse, C. A. ve Jaffar, M. (2020). Bonding analysis of the effect of strain on trigger bonds in organic-cage energetic materials. *Theoretical Chemistry Accounts*, 139 (6), 95.
- Çalışır, Ü. ve Çakır, F. (2022). 2-amino-6-metilpridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinin hyperchem programı kullanılarak bazı teorik (hesapsal) özelliklerinin incelenmesi. *Türkiye Teknoloji ve Uygulamalı Bilimler Dergisi*, 3 (1), 13–24.
- Çelik, M. ve Azizoğlu, A. (2017). 'Vibrational spectra and assignments of strained cyclic allenes investigated by theoretical methods'. Proceedings International Conference on Applications in Chemistry and Chemical Engineering (ICACHE 2017), 2017 Sarajevo, Bosnia and Herzegovina. 27.
- Çiçek, B., Ergün, A., Çalışır, Ü. ve Azizoglu, A. (2026). Experimental and theoretical studies on the synthesis, electronic structure and biphasic extraction properties of functionalized thia-crown ethers. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 20 (1), 396-406.
- David Stephen, A., Pawar, R. ve Kumaradhas, P. (2010). Exploring the bond topological properties and the charge depletion-impact sensitivity relationship of high energetic tnt molecule via theoretical charge density analysis. *Journal of Molecular Structure*, 959 (1-3), 55–63.
- Dennington, R., Keith, T. ve Millam, J. (2008) Gaussview 5.0. Wallingford CT: Gaussian, Inc.
- Fahim, M., Chowdhury, M. ve Hossain, K. (2025). Computational analysis of b, n, and s-doped coronene as an effective drug delivery system for the anti-cancer drug hydroxyurea. *Journal of Molecular Liquids*, 437 (Pt C), 128580.
- Fleming, I. (2010). Frontier orbitals and organic chemical reactions, Oxford, Oxford University Press.
- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M. ve Cheeseman, J. (2016) Gaussian 09, rev. A.02. Wallingford CT: Gaussian, Inc.
- Ghosh, D. C. ve Islam, N. (2011). Whether electronegativity and hardness are manifest two different descriptors of the one and the same fundamental property of atoms-a quest. *International Journal of Quantum Chemistry*, 111 (1), 40–51.
- Harper, L. K., Shoaf, A. L. ve Bayse, C. A. (2015). Predicting trigger bonds in explosive materials through wiberg bond index analysis. *ChemPhysChem*, 16 (18), 3886–92.
- Islam, N. ve Ghosh, D. C. (2011). A new algorithm for the evaluation of the global hardness of polyatomic molecules. *Molecular Physics*, 109 (6), 917–931.
- Kalecik Güzel, S., Doğan, O., Ağar, E. ve Yavuz, M. (2022). (e)-4-bromo-5-floro-2-(((4-(fenilamino) fenil)imino)metil)fenol bileşiğinin kimyasal aktivite ve spektroskopik çalışmaları. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 12 (2), 821–840.
- Kaya, A. ve Azizoğlu, A. (2022). Abietan iskeletine sahip szemaoenoid a molekülünün teorik olarak incelenmesi. *SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 17, 82–95.
- Kaya, A. ve Azizoğlu, A. (2024). Pimaran iskeletine sahip leusofleoksol bileşiğinin yapısal, spektroskopik ve elektronik özelliklerinin dft/hf yöntemleriyle incelenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26 (2), 581–593.

- Kaya, S. ve Putz, M. V. (2022). Atoms-in-molecules' faces of chemical hardness by conceptual density functional theory. *Molecules*, 27 (24), 8825.
- Koopmans, T. (1933). Ordering of wave functions and eigen-energies to the individual electrons of an atom. *Physica*, 1 (1-6), 104–113.
- Li, X., Zhang, R. ve Zhang, X. (2013). Theoretical investigations on heat of formation, detonation performance, and pyrolysis mechanism of 1,3,5,7,9,11-hexa(nitramine)-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5,5,0,0,0]dodecane. *Canadian Journal of Chemistry*, 91 (12), 1213–1218.
- Mert, M. (2021). Yapısal olarak değiştirilmiş hmx-dft çalışması. *Cukurova University Journal of the Faculty of Engineering*, 36 (3), 755–767.
- Mohamed, S., Djamel, B. ve Eddine, H. S. (2021). Assessing the effects of substitution and substituent position on the reactivity of salicylideneaniline ligands to coordinate transition metal(ii) ions: A dft study. *Chemistry & Chemical Technology*, 15 (3), 343–351.
- Mohammed, S., Shehta, W., Moustafa, A., Salem, A., Masry, A. ve El-Sayed, H. (2024). Synthesis and characterization of some new energetic materials. *Russian Journal of General Chemistry*, 94 (12), 3003–3012.
- Murray, J. S. ve Politzer, P. (2011). The electrostatic potential: An overview. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science*, 1 (2), 153–163.
- Özer, Z., Kılıç, T., Çarıkçı, S. ve Azizoğlu, A. (2019). Synthesis structural characterization spectroscopic properties and theoretical investigations of acetoxy siderol. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93 (13), 2703–2709.
- Pearson, R. G. (1988). Absolute electronegativity and hardness - application to inorganic-chemistry. *Inorganic Chemistry*, 27 (4), 734–740.
- Shoaf, A. L. ve Bayse, C. A. (2018). Trigger bond analysis of nitroaromatic energetic materials using wiberg bond indices. *Journal of Computational Chemistry*, 39 (19), 1236–1248.
- Shoaf, A. L. ve Bayse, C. A. (2019). The effect of nitro groups on N2 extrusion from aromatic azide-based energetic materials. *New Journal of Chemistry*, 43 (38), 15326–15334.
- Srinivasan, P., Asthana, S., Pawar, R. ve Kumaradhas, P. (2011). A theoretical charge density study on nitrogen-rich 4,4',5,5'-tetranitro-2,20-bi-1h-imidazole (tnbi) energetic molecule. *Structural Chemistry*, 22 (6), 1213–1220.
- Srinivasan, P., Maheshwari, K., Jothi, M. ve Kumaradhas, P. (2012). Charge density distribution, electrostatic properties and sensitivity of the highly energetic molecule 2,4,6-trinitro-1,3,5-triazine: A theoretical study. *Central European Journal of Energetic Materials*, 9 (1), 59–75.
- Szatyłowicz, H., Wierzchowicz, P. ve Krygowski, T. (2021). Molecular geometry as a source of electronic structure of π -electron systems and their physicochemical properties. In: Fernandez, I. (ed.) *Aromaticity: Modern computational methods and applications*. New York: Elsevier Press.
- Wiberg, K. (1968). Application of the pople–santry–segal cndo method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron*, 24 (3), 1083–1096.
- Yang, W. ve Parr, R. G. (1985). Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 82 (20), 6723–6.