

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ



Александра Б. Ђуновић

КВАНТНОХЕМИЈСКО И
КРИСТАЛОГРАФСКО ПРОУЧАВАЊЕ
УТИЦАЈА ХАЛОГЕНИХ СУПСТИТУЕНАТА
НА ДЕТОНАБИЛНОСТ
НИТРОАРОМАТИЧНИХ ЕКСПЛОЗИВА

докторска дисертација

Београд, 2025

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY



Aleksandra B. Đunović

QUANTUM CHEMICAL AND
CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF THE
INFLUENCE OF HALOGEN SUBSTITUENTES
ON THE SENSITIVITY TOWARDS
DETONATION OF NITROAROMATIC
EXPLOSIVES

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025

Ментор:

др Душан Вељковић, ванредни професор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

Комисија:

1. Члан

др Весна Медаковић, доцент
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

2. Члан

др Божидар Чобелјић, ванредни професор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

3. Члан

др Милена Петковић, редовни професор,
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду

Одбрана докторске дисертације одржана је дана _____ 2025. године на Хемијском факултету Универзитета у Београду.

Захвалница

Квантохемијско и кристалографско проучавање утицаја халогених супституената на детонабилност нитроароматичних експлозива

САЖЕТАК

У овом раду проучаван је утицај халогених супституената на детонабилност нитроароматичних високоенергетских молекула коришћењем квантохемијских и кристалографских метода.

Проучаван је утицај врсте и броја халогених супституената на електростатичке потенцијале изнад централних регија молекулске површи молекула 1-хало-2,4,6-тринитробензена, 1,3-дихало-2,4,6-тринитробензена и 1,3,5-трихало-тринитробензена јер познато је да позитиван потенцијал у овој регији је индикатор детонабилности. Израчунате су енергије дисоцијације најслабијих веза у овим молекулима. Резултати су показали да су у свим случајевима то C-N везе које су познате као најчешће „везе-окидачи“ у молекулима експлозива.

Испитан је утицај халогених интеракција на промену електростатичког потенцијала изнад централне регије молекулске површи. У те сврхе су испитивани системи пикрил-хлорид/HCl, пикрил-хлорид/HBr, пикрил-бромид/HCl, пикрил-бромид/HBr и 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен/HCl. Рачунате су енергије интеракција у овим системима. Како би се разјаснила природа ових интеракција, урађена је декомпозиција енергије. За енергетске минимуме сваког од система израчунате су мапе електростатичког потенцијала. Описан је утицај донорско-акцепторских улога нитроароматичних молекула са халогеним супституентима у халогеним интеракцијама. Израчунате су енергије дисоцијација веза у свим поменутих нитроароматичних молекулима.

Урађена је претрага Кембричке базе структурних података као би се испитао утицај халогених супституената на одабране реалне системе. Анализирани су геометријски параметри тих система и изведени закључци о најповољнијим геометријама. Добијени резултати су повезани са резултатима добијеним у дизајнираним модел системима. Издвојени су фрагменти кристалних структура које у свом саставу имају различите халогене супституенте. Израчунат је удео халогених интеракција у укупним нековалентним интеракцијама у истим кристалним структурама. Добијене вредности су објашњене анализом геометријских параметара издвојених фрагмената.

Истраживања су проширена на полицикличне нитроароматичне молекуле. Оптимизоване су геометрије 1,4-дихало-5,8-динитронафталена и 2,3-дихало-5,8-динитронафталена. Разматран је утицај врсте халогена на геометријске параметре ових молекула. Поред тога, израчунате су енергије дисоцијације веза у свим молекулима, те доведене у везу са анализираним геометријским параметрима. Израчунате су мапе електростатичког потенцијала за све молекуле. Испитан је и утицај врсте халогена и геометрије система на халогене интеракције између поменутих полицикличних нитроаромата и хлороводоника. Израчунате су мапе електростатичког потенцијала за најстабилније системе. Извршено је поређење добијених резултата са раније добијеним вредностима потенцијала изнад молекула халогено супституисаних динитронафталена.

Кључне речи: високоенергетски молекули, нитроароматични експлозиви, квантохемијски прорачуни, мапе електростатичког потенцијала, халогене интеракције, енергија дисоцијације веза, Кембричка база структурних података

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Неорганска хемија

Quantum chemical and crystallographic study of the influence of halogen substituents on the sensitivity towards detonation of nitroaromatic explosives

ABSTRACT

In this study, the influence of halogen substituents on the sensitivity towards detonation of nitroaromatic high-energy molecules was studied using quantum chemical and crystallographic methods.

The influence of the type and number of halogen substituents on the electrostatic potentials above the central regions of the molecular surface of 1-halo-2,4,6-trinitrobenzene, 1,3-dihalo-2,4,6-trinitrobenzene and 1,3,5-trihalo-trinitrobenzene molecules was studied because it is known that a positive potential in this region is an indicator of sensitivity towards detonation. The dissociation energies of the weakest bonds in these molecules were calculated. The results showed that in all cases those are the C-N bonds that are known to be the most common trigger bonds in explosive molecules.

The influence of halogen interactions on the change in the electrostatic potential above the central region of the molecular surface was examined. For this purpose, the systems picryl-chloride/HCl, picryl-chloride/HBr, picryl-bromide/HCl, picryl-bromide/HBr and 1-bromo-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzene/HCl were investigated. The interaction energies in these systems were calculated. In order to learn more about the nature of these interactions, a decomposition of energy was performed. Electrostatic potential maps were calculated for the energy minimum of each system. The influence of the donor-acceptor roles of halogen-containing nitroaromatic molecules in halogen interactions was described. The bond dissociation energies were calculated in all nitroaromatic molecules that were mentioned earlier.

A search of the Cambridge Structural Database was performed to examine the influence of halogen substituents on selected real systems. The geometric parameters of these systems were analyzed and conclusions about the most favorable geometries were drawn. The obtained results were related to the results obtained in the designed model systems. Fragments of crystal structures with different halogen substituents were isolated. The contribution of halogen interactions in the total non-covalent interactions in the same crystal structures was calculated. The obtained values were explained by analyzing the geometric parameters of the isolated fragments.

The research was extended to polycyclic nitroaromatic molecules. The geometries of 1,4-dihalo-5,8-dinitronaphthalene and 2,3-dihalo-5,8-dinitronaphthalene were optimized. The influence of the type of halogen on the geometric parameters of these molecules was considered. In addition, bond dissociation energies in all molecules were calculated and related to the analyzed geometric parameters. Electrostatic potential maps were calculated for all molecules. The influence of the type of halogen and the geometry of the system on the halogen interactions between the mentioned polycyclic nitroaromatics and hydrogen chloride were also examined. Electrostatic potential maps were calculated for the most stable systems. The obtained results were compared with previously obtained potential values above halogen-substituted dinitronaphthalene molecules.

Key words: high-energy molecules, nitroaromatic explosives, quantum chemical calculations, electrostatic potential maps, halogen interactions, bond dissociation energy, Cambridge Structural Database

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Inorganic Chemistry

Садржај

1. Увод	1
2. Општи део.....	2
2.1. Експлозивни	2
2.1.1. Примарни експлозивни	3
2.1.2. Секундарни и терцијарни експлозивни	5
2.2. Детонационе перформансе.....	7
2.3. Испитивање осетљивости високоенергетских молекула	9
2.3.1. Осетљивост на удар.....	9
2.3.2. Осетљивост услед деловања електричне варнице	10
2.3.3. Осетљивост на трење	10
2.3.4. Осетљивост на топлоту	11
2.4. Индикатори детонабилности молекула	13
2.4.1. Електростатички потенцијал изнад централне регије молекулске површи....	13
2.4.2. Јачина везе у молекулу.....	15
2.4.3. Енталпија формирања молекула	16
2.4.4. Максимална количина топлоте која се ослободи при детонацији	17
2.4.5. Баланс кисеоника	18
2.4.6. Утицај геометријских параметара кристалних структура	19
2.4.7. Утицај нековалентних интеракција	20
2.4.8. Слободан простор у кристалној решетки	21
2.4.9. Утицај разлике у енергији НОМО и LUMO орбитала.....	23
2.4.10. NMR хемијски помераји	24
2.5. Халогене интеракције.....	25
2.6. Високоенергетска једињења која у свом саставу имају халогене елементе	30
2.6.1. Високоенергетска једињења флуора	30
2.6.2. Високоенергетска једињења хлора	39
2.6.3. Високоенергетска једињења брома	44
2.6.4. Високоенергетска једињења јода.....	46
3. Методологија	54
4. Резултати и дискусија	57
4.1. Утицај врсте халогена и геометрије система на промену вредности електростатичког потенцијала изнад централне регије молекула	57
4.1.1. Утицај врсте халогена на промену вредности електростатичког потенцијала изнад централне регије молекула.....	57
4.1.2. Утицај геометрије система на промену вредности електростатичког потенцијала изнад централне регије молекула.....	60
4.2. Анализа кристалографских параметара нитроароматичних једињења са халогеним супституентима	71

4.2.1. Анализа нековалентних интеракција у кристалним структурама нитроароматичних високоенергетских молекула са халогеним супституентима	71
4.2.2. Удео халогених интеракција у свим нековалентним интеракцијама издвојених молекула.....	76
4.3. Испитивање детонабилности полицикличних нитроароматичних високоенергетских једињења која имају халогене супституенте и утицаја халогених интеракција на детонабилност ових молекула	86
4.3.1 Испитивање детонабилности 5,8-динитронафталена који имају халогене супституенте	86
4.3.2 Утицај халогених интеракција на промену потенцијала изнад 5,8-динитронафталена који имају халогене супституенте	90
5. Закључак	101
6. Литература.....	106
7. Прилози.....	118
Прилог А. Картезијанске координате оптимизованих молекула тринитробензена са халогеним супституентима.....	118
Прилог Б. Енергије дисоцијације веза у молекулима тринитробензена са халогеним супституентима	122
Прилог В. Геометрије модел система пикрил-бромид/HCl коришћене у квантохемијским прорачунима	123
Прилог Г. Геометрије модел система пикрил-хлорид/HCl коришћене у квантохемијским прорачунима	125
Прилог Д. Геометрије модел система пикрил-хлорид/HBr коришћене у квантохемијским прорачунима	126
Прилог Ђ. Геометрије модел система пикрил-бромид/HBr коришћене у квантохемијским прорачунима	127
Прилог Е. Геометрије модел система 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен/HCl коришћене у квантохемијским прорачунима	129
Прилог Ж. Енергије дисоцијације веза у молекулима пикрил-хлорида, пикрил-бромида и 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензена	130
Прилог З. Картезијанске координате оптимизованих молекула DXDN-а.....	131
Прилог И. Енергије дисоцијације веза у молекулима DXDN-а	135
Прилог Ј. Геометрије модел система 1,4DXDN/HCl коришћене у квантохемијским прорачунима.....	135
Прилог К. Геометрије модел система 2,3DXDN/HCl коришћене у квантохемијским прорачунима.....	139
Биографија аутора	148
Библиографија	149
Изјава о ауторству	150
Изјава о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада	151
Изјава о коришћењу	152

1. Увод

Употреба рачунарске хемије у истраживањима створила је широк спектар могућности, посебно у области дизајнирања материјала. На основу структуре могуће је предвидети својства молекула и интеракције које молекули може да оствари. То је један од разлога због којих је примена ове области хемије пронашла своје место у различитим гранама индустрије при дизајнирању материјала. Једна од предности у погледу високоенергетских материјала јесте та што се нови потенцијални молекули ове врсте могу испитати без њихове синтезе. На основу тога се може извршити селекција потенцијалних кандидата. На жалост, нису ретке ситуације у којима су угрожени животи научника и других људи који су на неки начин повезани са истраживањима оваквих материјала. Оно што је веома битно напоменути јесте да је испитивање супстанци помоћу метода које пружа рачунарска хемија са аспекта безбедности апсолутно сигуран, те није чудно да се данас велики број студија које се баве испитивањем експлозива ради управо неком од метода рачунарске хемије.

Некада се сматрало да халогени супституенти неповољно утичу на детонационе карактеристике високоенергетских материјала, што је данас доведено у питање.^{1,2} Постоје многобројна истраживања чији резултати показују да присуство халогена у молекулима не само да нема негативан утицај, већ може побољшати детонационе карактеристике испитиваних молекула. Један од механизма преко којих халогени супституенти утичу на детонабилност молекула јесу халогене интеракције. Ове интеракције су врста међумолекулских нековалентних интеракција које граде халогени елементи. Халогене интеракције су електростатичке природе и као такве могу утицати на електростатички потенцијал молекула који учествују у њиховом грађењу. Свакако, халогени супституенти могу различито утицати на молекуле у чијем су саставу. Кроз ову докторску дисертацију ће бити дат преглед студија рађених на ову тему.

Циљ истраживања рађених у оквиру ове дисертације јесте проучавање утицаја халогених супституената на детонабилност нитроароматичних високоенергетских молекула посматрајући промене електростатичког потенцијала до којих долази у присуству халогених супституената, као и промена у енергијама веза. У првом делу проучаван је утицај врсте и броја халогених супституената на потенцијал изнад централне регије молекула и енергије веза. Разматране су и промене електростатичког потенцијала у односу на геометрије система у којима се јављају халогене интеракције. Други део истраживања посвећен је структурама нитроароматичних високоенергетских једињења преузетим из Кембричке базе структурних података. Израчунат је утицај халогених интеракција на електростатичке потенцијале у реалним системима. Одређен је и удео који ове интеракције имају у укупним нековалентним интеракцијама које се јављају у испитиваним системима. Трећи део истраживања обухватио је испитивања рађена на полицикличним нитроароматичним молекулима. Проучаван је утицај положаја и врсте халогена на електростатички потенцијал молекула, као и енергије веза унутар молекула. Резултати добијени у сва три дела истраживања указују на то да би халогене интеракције могле значајно утицати на детонабилност молекула преко промена њихових електростатичких потенцијала.

2. Општи део

2.1. Експлозивни

Експлозивни су врста високоенергетских материјала која подлеже веома брзим хемијским реакцијама иницираним одређеним спољашњим факторима. Као производи ових реакција издвајају се гасовите супстанце, као и велика количина енергије.^{3,4} Експлозивни материјали могу бити сачињени од једне врсте једињења, али су у већем броју случајева у питању смеше различитих хемијских врста.³

Процеси који воде ка детонацији се могу груписати у три кључна корака,³⁻⁶ а то су:

а) Иницијација

Иницирање хемијских реакција у којима учествују ове енергетски нестабилне супстанце може да се врши на различите начине. Неки од њих су:

- струјно пражњење,
- механички удар,
- трење,
- паљење,
- излагање светлости одређене таласне дужине.⁷⁻¹²

б) Дефлаграција

Експлозивни у свом саставу, поред горива, садрже и оксидационо средство/оксидациона средства, те њима није потребан кисеоник из ваздуха да би се одвијали процеси који воде до детонације. Потребно је само да се иницијацијом обезбеди потребна енергија. Она се трансформише у топлотну након чега се покреће ланац реакција. После паљења долази до брзог сагоревања. Тај процес се назива дефлаграција. Она представља један од најзначајнијих корака који претходи детонацији, због чега је предмет разних истраживања. Сам процес дефлаграције, као и преласка из дефлаграције у детонацију је врло сложен. Могуће је издвојити неколико кључних ствари. Приликом иницијације експлозива долази до појаве дефлаграционог пламена који представља талас сагоревања. Слој високоенергетског материјала који је запаљен врло брзо преноси топлоту на наредни слој и доводи до његовог паљења. Талас се простире све дубље у слојеве материјала захватајући све већу количину експлозива. Овакав поступак се одвија при брзини која је мања од брзине звука у ваздуху. Приликом дефлаграције као производи настају гасовите супстанце које доводе до повећања притиска у ограниченом простору. Као последица повећаног притиска ствара се ударни талас који изазива детонацију.^{4,5,13,14}

в) Детонација.²⁻⁴

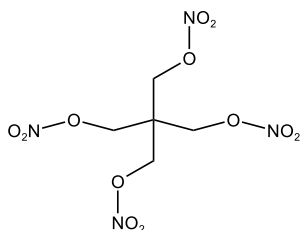
Детонација се обично одвија на већим брзинама од дефлаграције.^{5,13,14} Заправо, могуће је и да процес дефлаграције у овом поступку изостане. Како би се то десило, потребно је да се иницијацијом брзо ослободи велика количина енергије. То се може постићи нпр. ударом као иницијацијом.⁵

Брзина којом се ово дешава зависи од експлозивног материјала, али и услова и запремине у којој се тај материјал налази. У односу на поменуто брзину може се направити подела

експлозива на примарне и секундарне. Примарни експлозиви су осетљивији. У њиховом случају врло брзо долази од прелаза из дефлаграције у детонацију. Са друге стране, секундарни експлозиви су мање осетљиви. Често захтевају присуство примарних експлозива који служе за иницирање експлозије секундарних експлозива.^{4,5}

2.1.1. Примарни експлозиви

Не постоји тачно дефинисана подела на примарне и секундарне експлозиве услед недостатка јасног критеријума за исту. У највећем броју случајева, примарним експлозивима се називају оне високоенергетске супстанце које су осетљивије од пентаеритрол-тетранитрата (скр. *PETN*) (Слика 1). Ипак, ова дефиниција није општеприхваћена.^{15,16}



Слика 1. Структура пентаеритрол-тетранитрата

Да би се иницирао експлозив, потребан је одређени почетни импулс. Он може бити производ трења, механичког удара, електричног пражњења, одређене врсте зрачења и друго. Начин за добијање поменутог импулса зависи од врсте материјала од које је израђен експлозив јер немају све супстанце исту осетљивост на све изворе импулса. Помоћу мањих модификација могуће је утицати на карактеристике супстанци. Примећено је да додатком мањих количина воде у неке експлозиве попут 1-амино-1-(тетразол-5-ил)диазенилгуанин монохидрата (скр. *GNGT*) доводи до повећане стабилности овог једињења на трење у односу на суво једињење у облику праха.^{16,17} Смањење осетљивости на трење се може постићи синтезом једињења у којима постојање међумолекулских интеракција доводи до стабилизације. У идеалном случају би требало да буду довољно јаке да стабилизују молекуле како би експлозив могао да се транспортује и складишти, али не превише јаке како не би спречиле иницијацију. Један од примера позитивног утицаја међумолекулских интеракција јесте 1,5-диаминотетразолбакар(І)-нитрат.¹⁸ Пронађено је да се између молекула овог једињења који се налазе у различитим слојевима јављају слабе $\pi - \pi$ интеракције. То за последицу има смањену осетљивост на трење, док осетљивост на удар остаје већа, чиме се стварају повољни услови за овакав начин иницијацију.

Променом спољашњих фактора у којима се експлозив налази могуће је утицати на његову осетљивост. Показало се да благом компресијом највећи број примарних експлозива постаје осетљивији, те лакше долази до иницијације. При додатном повећању притиска постоје три могућности. Прва је да се не примете неке значајне промене у погледу осетљивости. У другом случају може доћи до повећане осетљивости. То би значило да ефекат који постигне одређена количина неког експлозива при првобитном притиску може бити постигнут при повишеном притиску употребом мање количине истог материјала. Последња могућност је да са повећањем притиска опада осетљивост. Услед тога се јавља супротан случај од претходног. Како би се постигао жељени ефекат биле би потребне веће количине експлозива у односу на количину при почетном притиску. Велики притисак може довести чак и до губитка детонационих способности. Наиме, примећено је да под оваквим условима код извесног броја материјала долази до сагоревања истих, док детонација као последица тог процеса изостаје. Ова појава се чешће јавља код супстанци које имају већу специфичну површ. То значи да је већа вероватноћа да се јави код експлозива који су у виду праха у односу на оне који су у облику нешто грубљих кристала. Све поменуто указује на то да повећање густине не чини

необходно материјал детонабилнијим, већ да то зависи од врсте експлозива и услова којима је он изложен. Примарни експлозивни могу бити сачињени од једне или више супстанци. Употребом смеша се тежи ка побољшању карактеристика самог експлозива. У ту сврху често се додају адитиви који, у зависности од врсте, могу повећати или смањити осетљивост високоенергетског материјала.^{16,19}

До иницијације може доћи помоћу дефлаграције или ударног таласа. Како се ни једна варијанта не може искључити не постоји јасна и тачна подела која врста експлозива ће се иницирати на који од два начина. У највећем броју случајева први начин је карактеристичан за примарне, а други за секундарне експлозиве. Примарни експлозивни се могу користити као иницијатори секундарних. То је могуће јер су они значајно осетљивији од секундарних. За разлику од тога, њихова брзина детонације, притисак на којем до детонације долази, као и топлота експлозије су мањи у односу на секундарне. Упркос томе, они могу да створе велику количину топлоте или ударни талас. На тај начин доводе до преноса детонације на мање осетљиве материјале. Некада је и неколико милиграма примарног експлозива потребно за иницирање детонације знатно већих количина секундарног експлозива. Управо на основу ове карактеристике се мери и ефикасност иницирања примарних експлозива. Најчешће се она изражава као најмања маса примарног експлозива потребна да иницира детонацију секундарног са вероватноћом чији проценат није тачно дефинисан, али варира од 50 до 100% у зависности од литературе. Ипак, врста и количина примарног експлозива у великој мери зависе од врсте и количине секундарног.^{5,15,16,19}

Као што је већ наведено, након иницијације следи процес који се назива дефлаграција. Он представља брзо сагоревање услед које долази до повећања температуре и притиска. То доводи до стварања ударног таласа, што се завршава детонацијом. Код примарних експлозива прелазак из дефлаграције у детонацију дешава се веома брзо. То је један од разлога због којег су добри за иницијацију секундарних експлозива.⁵

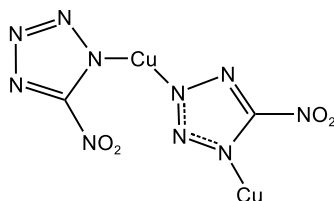
На прелазу из 18. у 19. век синтетисана је жива(II)-флуминат (Слика 2). То једињење је први познати примарни експлозив. Убрзо је откривено да олово(II)-азид (Слика 2) има боља својства, те је почела његова масовна употреба. Већ средином 20. века било је познато токсично дејство овог азидида.²⁰⁻²³



Слика 2. Структуре жива(II)-флумината (лево) и олово(II)-азидида (десно)⁵

Олово оставља штетне последице по животну средину, што утиче на сва жива бића. Загађује се вода, чиме се угрожава водени екосистем. Може доћи и до акумулације олова у јестивим биљкама, те се животиње и људи који конзумирају такве биљке доводе у опасност од тровања оловом. Исте последице могу имати и људи који рукују примарним експлозивима. Примећено је да се код деце која су изложена великим концентрацијама овог тешког метала јављају поремећаји интелектуалних способности, док се и код деце и код одраслих могу јавити хемолитичка анемија, као и разна оштећења органа која могу имати смртни исход. Поред свега ово једињење је и данас у употреби.²⁰⁻²³ Истраживања су усмерена ка проналажењу нових примарних експлозива који немају или имају минималан утицај на животну средину. Као добри кандидати показала су се органска једињења азота. Њиховим сагоревањем настаје елементарни азот, те се сматра да употреба оваквих једињења не би остављала значајне последице. Поред еколошких норми које би требало да задовољавају нови примарни експлозивни битно је и да такви експлозивни могу лако да се синтетишу, да не буду штетни по здравље људи, као и да буду лаки за руковање, довољно стабилни, али да могу ефикасно да одраде посао за који су намењени. Испитују се различита једињења која могу имати повољне карактеристике.²⁴⁻²⁷ Једно од једињења које је показало добре резултате јесте бакар(I)-5-

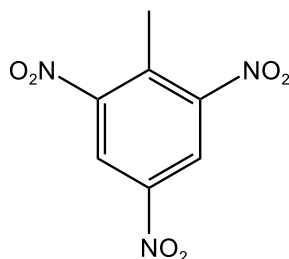
нитротетразолат (скр. *DBX-1*) (Слика 3). Његова термална стабилност је изузетно добра, док је учинак врло сличан резултатима олово(II)-азида. Оно што је веома битно јесте да се лако синтетише и да се константно предлажу нови начини за што ефикаснију синтезу овог једињења и његових прекурсора.²⁸⁻³²



Слика 3. Структура бакар(I)-5-нитротетразолата³⁰

2.1.2. Секундарни и терцијарни експлозивни

Трење, удар и паљење јесу само неки од начина на које се лако могу иницирати примарни експлозивни. У случају секундарних експлозива, овакви иницијатори најчешће не би били довољни за формирање почетног импулса. Управо примарни експлозивни су у највећем броју случајева иницијатори секундарних.⁵ Они својом детонацијом доводе до појаве почетног импулса, те се преносом топлоте или ударног таласа иницира детонација секундарних експлозива. Поред тога, разлика међу њима се јавља у брзини преласка из дефлаграције у детонацију која је обично знатно спорија у случају секундарних експлозива.¹⁵ Ова класа има боље карактеристике од примарних. Сигурнији су за руковање услед њихове мање осетљивости. Пример идеалног експлозива не постоји, те се тежи ка побољшању перформанси. Један од великих проблема који се јавља јесте токсичност самих експлозива, као и производа експлозије. Један од најчешће коришћених секундарних експлозива је тринитротолуен (скр. *TNT*) (Слика 4). Његова синтеза је јефтина и једноставна.³³ Показује изузетну хемијску и термалну стабилност. Користи се још од Првог светског рата у војне сврхе, али и за минирање. Његова употреба је толико устаљена да се у литератури често користи као еквивалент за карактеристике појединих експлозива.³⁴⁻³⁶ Као последица експанзије употребе овог експлозива његове велике количине се налазе још увек у земљишту. То оставља велике последице по читав екосистем, али и здравље људи. Употреба TNT-а се доводи у везу са оштећењима ДНК.^{37,38} И даље се траже начини за ремедијацију земљишта. Један од предлога јесте пошумљавање области за које се зна да су биле изложене деловању TNT-а за време ратова.



Слика 4. Тринитротолуен

У литератури се помињу и терцијарни експлозивни. Њихова осетљивост је мања у односу на примарне и секундарне, те је за њихову иницијацију често потребан секундарни експлозив. Ова класа експлозива има велику разорну моћ. Један од највише коришћених терцијарних експлозива јесте *ANFO* (енг. *Ammonium nitrate-fuel oil*).^{5,39,40} Он у свом саставу има две битне компоненте: амонијум-нитрат и гориво. Амонијум-нитрат служи као оксидационо средство, односно има улогу да обезбеди довољну количину кисеоника. Када то дође у контакт са горивом долази до ослобађања велике количине енергије. Производи разлагања амонијум-

нитрата, као и његове карактеристике зависе од многих фактора као што су брзина загревања и начин паковања експлозива.^{41,42}

2.2. Детонационе перформансе

Испитивање постојећих и потенцијалних нових високоенергетских материјала обухвата и њихове детонационе перформансе. Под тиме се подразумевају брзина детонације (D) и детонациони притисак (P). У случају класичних експлозива који се састоје од угљеника, водоника, кисеоника и азота, а чија је густина већа од 1 g/cm^3 , Камлет (ориг. *Mortimer J. Kamlet*) и Јакобс (ориг. *Sigmund. J. Jacobs*) су представили једначине за рачунање ових величина:⁴³

$$P = K\rho_0^2\varphi$$

$$D = A\varphi^{1/2}(1 + B\rho_0),$$

док је:

$$\varphi = NM^{1/2}Q^{1/2},$$

при чему је:

$$K = 15,58$$

$$A = 1,01$$

$$B = 1,30$$

ρ_0 - почетна густина експлозива

N - број молова гасовитог производа по граму експлозива

M - просечна тежина гасовитих производа

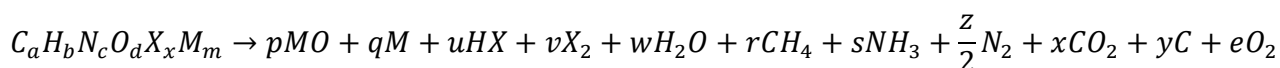
Q - укупна топлота која се ослобађа приликом реакције.⁴³

Обе једначине данас су у широкој употреби. Ипак, оне имају извесне недостатке. Приликом рачунања детонационог притиска и брзине на овај начин, потребно је користити неке апроксимације. Једна од њих се односи на укупну топлоту која се ослобађа у хемијској реакцији. Она је саставни део обе једначине, а вредност која се за ту величину узима јесте негативна вредност промене енталпије укупне реакције до које долази при детонацији. Према П. Полицеру (ориг. *Peter Politzer*) и Џ. Мареј (ориг. *Jane S. Murray*), Q за одређени експлозив X се може израчунати из разлике енталпије формирања гасовитих производа ($\Delta H_f(i)$) чији је број молова n_i и моларне енталпије формирања експлозива X ($\Delta H_f(X)$) моларне масе M_x помоћу једначине:⁴⁴

$$Q = -\frac{1}{M_x} \sum_i n_i \Delta H_f(i) - \Delta H_f(X) \quad ^{44}$$

Као што је већ речено, Камлет-Јакобсове једначине се користе само за експлозиве раније назначеног састава. Ово представља највећи проблем, односно ограничење при употреби ових једначина. Крајњи производи детонације који најчешће настају јесу водена пара, угљеник(II)-оксид, угљеник(IV)-оксид, елементарни азот, водоник и угљеник.⁴³ За молекуле класичних експлозива који у свом саставу имају угљеник, водоник, кисеоник и азот једначине су функционалне. Са развијањем нових класа експлозива јавља се потреба за модификацијом поменутих и проналажењем нових једначина. Показало се да присуство халогених елемената у саставу експлозива може побољшати детонационе перформансе молекула, али и смањити њихову осетљивост. Услед тога је синтетисан велики број оваквих супстанци. Постоје покушаји имплементације експлозива другачијег састава. Циљ је да ове једначине буду универзалне. Најпре се почело са увођењем алуминијума.⁴⁵ Потом се фокус померио на флуор

и хлор из нових класа експлозива. Сматра се да они као гасовите продукте дају флуороводник и хлороводоник.⁴⁶ Новије студије су резултирале читавим низом правила која би требало да се примењују на све класе експлозива.⁴⁷ Према њима, приоритет имају метали, као најреактивније врсте. Што се тиче халогена, задржао се приступ по којем се од ових атома формирају гасовити халогеноводоници. Уколико није доступна довољна количина водоника, сматра се да се као производи издвајају елементарни халогени у гасовитом агрегатном стању. Водоник прво гради водену пару, али уколико нема довољно кисеоника, гради гасовити амонијак. Ако се притом потроши сав азот, водоник прелази у метан. У случају веће количине азота, када се потроши водоник, он се издваја у виду елементарног. Угљеник најпре гради оксиде, па метан. Уколико се потроше и кисеоник и водоник, издваја се елементарни угљеник. Кисеоник најпре гради оксиде угљеника, као и водену пару, док се вишак издваја у виду елементарног кисеоника. Према ауторима рада, општа формула разградње експлозива би могла да се представи једначином:



Након што се израчунају густина експлозива, укупна топлота која се ослобађа приликом реакције, број молова гасовитог производа по граму експлозива и просечна тежина гасовитих производа потребно је израчунати детонациони параметар Par_d :

$$Par_d = \rho N^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{4}} Q_d^{\frac{1}{4}}$$

Пронађено је да постоји линеарна зависност између експериментално одређених детонационих брзина и претходно поменутог детонационог параметра. Ако x оса представља вредности детонационог параметра, а y у детонациону брзину у km/s, зависност је могуће представити помоћу једначине:

$$y = 1,423x + 1,933$$

односно:

$$D = 1,423Par_d + 1,933 \quad ^{47}$$

Упркос томе што се према ауторима при поређењу вредности за брзину детонације добијених на овај начин и експерименталним путем не разликују много, овакав вид модификације постојећих Камлет-Јакобсових једначина још увек није општеприхваћен и захтева додатна истраживања.

2.3. Испитивање осетљивости високоенергетских молекула

Како би материјали могли да се уопште разматрају као кандидати за високоенергетске материјале, потребно је испитати њихову осетљивост. Опсег испитивања која се раде ради утврђивања степена осетљивости материјала је широк. Најчешће се испитују осетљивост на удар, електричну варницу, трење и топлоту. Управо ће о њима бити више речи у наредним поглављима.

2.3.1. Осетљивост на удар

Као што је раније наведено, експлозиве је могуће иницирати на различите начине. У литератури се најчешће разматра њихова осетљивост на удар због највећег значаја у практичном смислу. Као параметар осетљивости материјала на овај вид иницијације уведена је вредност h_{50} . Она представља висину са које је потребно испустити терет одређене тежине како би дошло до детонације материјала на који терет пада у 50% случајева. Што је одређена висина мања, то је материјал осетљивији на удар. Проблем који се јавља са употребом ове вредности јесте чињеница да она зависи од многих фактора. Исто једињење може дати различите резултате уколико је синтетисано на различите начине и под различитим условима. Од начина синтезе зависе и величина, као и густина узорка, те и ове карактеристике утичу на вредност која се добија овим тестом. То су само неки од параметара који могу утицати на резултате. При њиховом анализирању потребно је да они буду добијени мерењима при истим условима јер су од значаја и атмосферски услови. Зато је пожељно да сви експерименти чији се резултати пореде буду рађени у оквиру исте лабораторије. Како би се смањио утицај спољних фактора користи се енергија удара (енг. *impact energy* - I_e). Она се може израчунати помоћу једначине:

$$I_e = mgh_{50} ,$$

при чему је m маса тега, g убрзање Земљине теже ($9,81 \text{ m/s}^2$). Као што се из једначине и види, енергија удара садржи и вредност h_{50} .^{4,48,49}

Осетљивост на удар се испитује такозваном методом падајућег чекића (енг. *dropping hammer method*). Материјал који подлеже испитивању се поставља на одговарајућу подлогу, при чему са одређене висине пада маса одређене килаже на узорак. Висина са које маса пада као и маса самог узорка нису константни, те је потребно нагласити ове вредности приликом објављивања резултата овог теста.⁵

Како резултате добијене овом методом није могуће поновити услед разлика при условима мерења, у последње време проналазе се нове везе између одређених метода и осетљивости на удар. Истраживања која су се сводила на теоријско добијање ових вредности рађена крајем двадестог века базирала су се на активационим енергијама приликом процеса пиролизе, као и рачунањем реда најслабије C – N везе у молекулима, при чему је угљеник део прстена, а азот део нитро групе везане за прстен. Те студије су покушале да повежу ове две вредности за високоенергетске молекуле са осетљивошћу на удар.^{50,51} Поједина истраживања довела су у везу овај вид осетљивости молекула са карактеристикама попут електронегативности и наелектрисања атома унутар молекула.^{52,53} Одређене информације могуће је добити из помераја у NMR спектрима, елементалне анализе, баланса кисеоника итд.⁴⁹ Неке од метода су усмерене на тачно одређене класе једињења. Оне дају низ једначина које су у вези са структуром једињења помоћу којих се долази до вредности h_{50} .^{54,55} Занимљиво је поменути употребу вештачке неуронске мреже у ове сврхе. Овакви модели, такође, доводе у везу поменути врсту осетљивости и квантитативну структуру једињења тако што комбинују топологију и електростатичке податке.⁵⁶ Постоје и студије које у ову сврху користе одређене генетске алгоритме.⁵⁷ Одређени програми могу да се користе за испитивање осетљивости и према другим стимулансима, попут електричне варнице.⁵⁸ Упркос наведеним манама, у

највећем броју студија рађених на високоенергетским материјалима и даље се користи поменута метода падајућег чекића.

2.3.2. Осетљивост услед деловања електричне варнице

Аналогно осетљивости на удар, осетљивост услед деловања електричне варнице сматра се енергијом варнице која је потребна да изазове детонацију материјала у 50% случајева.⁵⁹ Иако их је понекад могуће довести у везу, осетљивост на удар и деловање електричне варнице не морају истовремено указивати на осетљивост материјала. Могуће је да материјали поседују различите степене осетљивости ка различитим стимулансима. Класична метода којом се добијају резултати осетљивости услед деловања електричне варнице, односно осетљивости услед електричног пражњења се своди на излагање материјала варници високог напона при чему се све одвија у кондензатору. Тражена енергија се добија из једначине^{49,59}:

$$E_{ES} = 0,5 CU^2,$$

при чему је C капацитивност кола, а U напон кондензатора.^{49,59} Мана ове методе јесте што и она зависи од услова под којима се експеримент изводи, начина синтезе и облика материјала, али и карактеристика кондензатора и коришћених електрода.^{49,60}

Земан (ориг. *Svatopluk Zeman*) и сарадници су испитивали осетљивост групе секундарних експлозива помоћу апарата под називом *RDAD*. Он је дао задовољавајуће резултате у односу на друга експериментална истраживања која су рађена на истим једињењима. Мана овог апарата јесте то што га није могуће користити за примарне експлозиве.^{49,60} У ту сврху је конструисан апарат под називом *ESZ KTTV*. Испоставило се да су резултати добијени на овај начин уопштено бољи. Његова конструкција смањује губитак енергије између електроде и узорка, те се сматра да је то један од чинилаца који утиче на тачније резултате.⁶¹

Постоје једначине помоћу којих је могуће довести у везу квадрат брзине детонације, енергију електричне варнице и активациону енергију декомпозиције која се добија при диференцијалној термалној анализи за одређена једињења попут полинитроарена и нитроамина^{62–65}:

$$D^2 = A \cdot E_{ES} + B$$

Познате су и једначине преко којих је могуће повезати и енергију електричног пражњења са другом детонационом преформансом (детонационим притиском) и структуром самог молекула у случајевима раније поменутих класа једињења^{65–67}:

$$P = X \cdot E_{ES} + Y$$

У првој формули A и B , а другој X и Y су то коефицијенти, односно параметри који зависе од структуре једињења.⁶⁵ Значај ових једначина јесте у томе што барем за одређене групе једињења постоји могућност проналажења енергије варнице теоријским путем јер је детонациону брзину и притисак могуће добити помоћу Камлет-Јакобсових једначина. Развијањем метода за теоријско добијање резултата направио би се значајан корак ка безбеднијем испитивању високоенергетских молекула.

2.3.3. Осетљивост на трење

Сматра се да је тврдоћа материјала један од најбитнијих фактора који утичу на осетљивост на трење.⁶⁸ Овај вид осетљивости је знатно ређе предмет истраживања од претходно поменута два. Посебно су ретке теоријске студије на ову тему. За експериментално испитивање су у употреби две методе: BAM (нем. *Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung*) и ABL (енг. *Alleghany Ballistic Laboratory*). Прва је општеприхваћена у Европи, те се

и најчешће користи. Она се изводи помоћу апаратуре у којој се производи трење између узорка који се налази на порцеланској плочи и порцеланске игле тачно одређене храпавости. Уколико материјал покаже било какву реакцију у виду видљивог (на пример дим) или звучног сигнала, његова осетљивост на трење је доказана.⁶⁸⁻⁷⁰ У другој методи трење се јавља између наковња који је раван и точка који се окреће и удара у наковањ.⁷⁰

У случају нитроамина пронађена је веза између осетљивости ка трењу и активационе енергије декомпозиције која није последица аутокатализе. Осетљивост ка трењу је испитивана ВАМ методом. Истраживање које је обухватало тринаест различитих нитроамина, укључујући и алифатичне и ароматичне молекуле, показало је да ако једна од поменутих вредности расте, друга опада и обрнуто.⁷¹ Иста класа једињења коришћена је и за проналазак везе међу овом врстом осетљивости и брзином детонације. Примећено је да са порастом брзине детонације осетљивост на трење опада. Овај однос зависи доста од структуре једињења, односно група које су у њему присутне, те је тешко издвојити тачне законитости.⁷² Идентичан проблем се јавља и приликом поређења вредности максималног и минималног потенцијала изнад молекула са осетљивошћу на трење, те ни ти параметри не могу са сигурношћу указати на осетљивост нове класе једињења.⁷³ Проучавањем управо молекулске структуре нитроамина Кешаварц (ориг. *Mohammad Hossein Keshavarz*) и сарадници су успели да развију методу која даје боље резултате у односу на претходне. Приметили су да вредности осетљивости зависе од броја атома азота, кисеоника и водоника од којих је нитроамин сачињен, као и од његове молекулске масе. Уз одређене коефицијенте и дефинисане варијабле добијају се резултати упоредиви са експерименталним.⁷⁴ Треба свакако узети у обзир да су истраживања показала да грешке при експерименталном испитивању осетљивости на трење много зависе од људског фактора.^{68,71}

Испитивања осетљивости на трење су много значајнија него што би се могло закључити у односу на обим истраживања на ову тему. Не треба заборавити да се приликом припреме узорака за анализу он често уситњава у авану са тучком. На тај начин је директно изложен трењу, те је, ради безбедности, битно знати да ли се на тај начин и са којом лакоћом може без намере извршити иницијација.

2.3.4. Осетљивост на топлоту

У литератури се препознају две главне групе метода помоћу којих је могуће добити податке о осетљивости материјала на топлоту, односно о њиховом понашању и процесима који се одвијају приликом детонације. Једна од група јесу термоаналитичке методе. Међу најбитнијим информацијама које се њима могу добити се сматрају Аренијусови параметри.⁷⁵ Управо захваљујући њима могуће је разумети процесе који се одвијају када се високоенергетски материјали изложе повишеној температури. У ове методе се сврставају диференцијална скенирајућа калориметрија, термогравиметријска анализа и диференцијална термална анализа.^{4,49} Диференцијална скенирајућа калориметрија захтева посебну апаратуру. Испитивани систем се састоји од две ћелије. У једној се налази референтни раствор, а у другој узорак који се анализира. Обе ћелије се налазе под истим условима. Оно што се овом методом мери јесте топлотни капацитет узорка у односу на референтни раствор. Поред овог податка, поменутом методом могуће је добити термодинамичке параметре, попут промене енталпије система који су у вези са самим процесом који се одвија у материјалу под утицајем топлоте, али и параметре за интермедијере.⁷⁶ Ова метода се користи и за добијање кинетичких параметара, као што је енергија активације.⁷⁷

Термогравиметријска анализа прати промене у маси испитиваног узорка у односу на температуру на којој се узорак налази.⁷⁸ Она се може изводити тако да се температура линеарно повећава, те се прати промена масе, али је могуће и пратити промену на одређеној температури током времена.⁷⁷

За извођење диференцијалне термалне анализе потребна су два система, испитивани и референтни. Оба се налазе под истим условима и загревају се у одређеном временском интервалу. Подаци се добијају из разлике у температурама између ова два система након задатог времена.⁷⁹

Све поменуте методе могуће је комбиновати како би се добиле комплетније информације о понашању материјала при повишеној температури.⁸⁰ Резултати који се добијају могу се користити и приликом испитивања компатибилности експлозива са другим материјалима који су присутни у индустрији, попут силиконске гуме. Применом термоаналитичких метода на чисте експлозиве добијају се кинетички параметри, као што је, на пример, енергија активације. Уколико се таквим материјалима дода силиконска гума, те понове испитивања, могуће је упоредити добијене резултате. Ако одступања у вредностима параметара у ова два случаја нису велика, то указује да додатак поменутог материјала експлозиву неће у великој мери утицати на његово термичко разлагање. Самим тим може се закључити да су материјали компатибилни.⁷⁷

Друга група метода које се баве проучавањем високоенергетских материјала на повишеним температурама јесу експерименталне технике које за циљ имају проналажење критичне температуре (температура на којој услед разлагања молекула долази до експлозије).^{4,49} Постоји изванредан број оваквих техника и често се користе ради испитивања безбедности експлозива. Једна од њих јесте Хенкинов тест којим се мери време које је потребно да дође до експлозије. Овај тест се обавља у посебној апаратури. Узорак се смешта у Вудову металну кадлу која је направљена од материјала који представља легуру бизмута, олова, калаја и кадмијума, те ставља под одређени притисак. Потом се температура мења док се не достигне она на којој долази до паљења и експлозије материјала, при чему се мери однос те температуре и време за које долази до експлозије. Оригинална метода је коришћена уз одређене модификације, али се данас користе новије методе попут SBAT теста (енг. *Simulated Bulk Auto ignition Temperature Test*) које могу да се користе за шири спектар високоенергетских материјала.^{4,81-83}

2.4. Индикатори детонабилности молекула

Други битан фактор који се разматра при процени потенцијалних кандидата за високоенергетске молекуле јесу његове детонационе перформансе. Како је велики изазов пронаћи баланс између детонационих перформанси и осетљивости молекула (детонабилности), научници су развили различите методе које могу указати на степен осетљивости молекула. Пронађени су неки од фактора који утичу на детонабилност молекула, те се на основу њих могу извући закључци о карактеристикама молекула. Више речи о поменутих методама и факторима ће бити у наредним поглављима.

2.4.1. Електростатички потенцијал изнад централне регије молекулске површи

Мапе електростатичког потенцијала су врло користан алат при анализи својстава испитиваних молекула. Вредности електростатичког потенцијала се могу добити из једначине која произилази из Кулоновог закона, према коме је електростатичка сила између два тела наелектрисања q_1 и q_2 на растојању r у вакууму једнака:⁸⁴

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

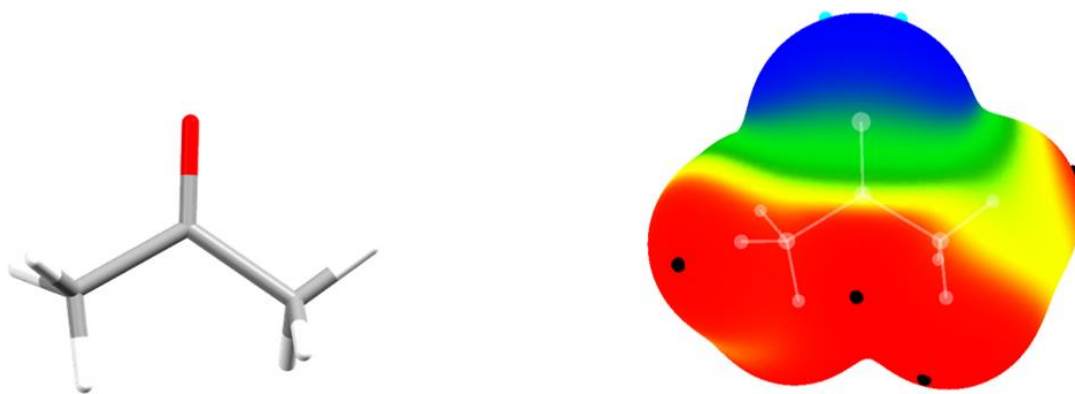
Када би се овај закон модификовао ради добијања вредности енергије интеракције, а потом поделио вредношћу једног од наелектрисања, добио би се потенцијал другог наелектрисања на удаљености r , односно:⁸⁴

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r}$$

Према Полицеру, управо термин “електростатички” указује да је једно од наелектрисања непомићно. Када се то преведе у систем електрона и језгра, могуће је рачунати потенцијал у некој тачки у односу на наелектрисање језгра. То је у складу са Борн-Опенхајмеровом апроксимацијом јер, услед много веће масе, језгра се сматрају наелектрисањем које се неће померати, док ће електрони прилагодити своје кретање језгру. Према томе, ако би било потребно израчунати потенцијал у тачки r која је удаљена од језгра које се налази у положају R_A на растојању $R_A - r$, једначина би имала облик⁸⁴:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|}$$

Z_A представља наелектрисање језгра А.⁸⁴ Веома значајан фактор у овој једначини је $\rho(r)$. У питању је електронска густина молекула. Њу је могуће одредити и теоријски и експериментално, што ову вредност чини реалном физичком величином на основу које је могуће добити информације. Експериментално се мапе могу добити дифракцијом рендгенских зрака на монокристалу испитиваног једињења.⁸⁵⁻⁸⁷ На слици 5 је представљена мапа електростатичког потенцијала ацетона.



Слика 5. Геометрија (лево) и мапа електростатичког потенцијала (десно) ацетона са критичним тачкама. Области представљене плавом бојом имају потенцијал негативнији од $-18,83 \text{ kcal/mol}$. Зелена боја означава област између $-18,83$ и $0,00 \text{ kcal/mol}$, жута између $0,000$ и $6,28 \text{ kcal/mol}$, а црвена изнад $6,28 \text{ kcal/mol}$. Локални максимуми су означени црном бојом, а минимуми светлоплавом бојом. Мапа електростатичког потенцијала је добијена коришћењем MP2 методе и 6-311G** базног сета.

Постоје различити начини за дефинисање молекулске површи, што представља проблем за рачунање електростатичких потенцијала. У највећем броју случајева се рачунају у виду површи за различите вредности, при чему је најчешћа $0,001 \text{ au}$.⁸⁸ Иста је коришћена и приликом рачунања ове мапе. На приказаној слици негативан потенцијал изнад одређене регије је представљен плавом бојом. Она се може се приметити око кисеоника. Како потенцијал постаје позитивнији, тако се боје на мапи мењају од плаве ка зеленој, зелене ка жутој и, на крају, од жуте ка црвеној која представља регије изнад којих је потенцијал позитиван. У овом случају, то су регије изнад атома водоника. Битне информације које је могуће добити на основу ових мапа јесу локални максимуми и минимуми потенцијала (Слика 5). Они представљају минималне и максималне вредности потенцијала у одређеним регијама на површи молекула. Називају се још и критичним тачкама. На основу приказане мапе је могуће извести закључке о потенцијалним електростатичким интеракцијама које може да награди овај молекул. Треба узети у обзир да многе интеракције имају и различите уделе дисперзије, а да на овај начин није могуће добити податке о томе.

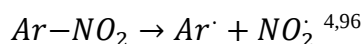
Позитиван потенцијал изнад централне регије молекулске површи ароматичног прстена се доводи у везу са детонабилнишћу молекула. Још увек није познат тачан узрок ове појаве. За сада постоје два потенцијална објашњења. Према једном од њих ово је резултат одбијања које се јавља између молекула у различитим слојевима услед постојања истоименог потенцијала. Ово доводи до повећане кртости материјала и олакшаног стварања жаришта. Друга теорија се ослања на електрон-привлачну природу нитро групе. Као што је раније наведено, она привлачи електронску густину ка себи, што за последицу има позитиван потенцијал изнад C – N везе. Сматра се да је такве везе лакше раскинути, а познато је да је у већини случајева управо раскидање C – N везе почетни корак који води до детонације.^{89–92}

Истраживања показала су да је могуће довести у везу прераспodelу наелектрисања и осетљивост на удар.^{89,93} Постоји читав низ једначина које повезују просечне вредности позитивних и негативних електростатичких потенцијала на површи молекула и осетљивост на удар. Увођењем електрон-привлачних група у молекулу мења се потенцијал на површи молекула. Полицерова истраживања нитробензена, нитроимидазола и нитротиазола показала су да увођењем електрон-привлачних супституента, апсолутна вредност локалних максимума превазилази апсолутну вредност локалних минимума.⁹³ Са повећањем броја оваквих супституента, потенцијал изнад централне регије молекула постаје позитивнији. Ипак,

примећено је да након увођења пет супституената вредност престаје значајније да расте. То указује да овај начин манипулације електростатичким потенцијалима има своје лимите. Осетљивост ка удару није једина особина која се доводи у везу са електростатичким потенцијалом. Сматра се да његове вредности на површи молекула имају и врло битну улогу при предвиђању густине кристала.^{94,95}

2.4.2. Јачина везе у молекулу

Захваљујући развоју рачунарске хемије и програма које она користи, могуће је израчунати енергију која је потребна да се одређена веза у молекулу раскине. Та вредност се назива енергијом дисоцијације везе и представља мерило јачине везе. Што је вредност те енергије већа, то је везу теже раскинути. Приликом проучавања молекула експлозива, примећено је да постоје карактеристичне везе у молекулима чије раскидање иницира читав низ процеса који резултирају детонацијом. Када су у питању нитро-експлозиви, једна од њих јесте C – NO₂.⁴ Студија рађена на групи нитроароматичних молекула је показала да је могуће извести закључке о детонабилности молекула на основу енергије дисоцијације везе.⁹⁶ Да би се ове две вредности довеле у везу потребно је израчунати енергију испитиваног молекула у основном стању. Механизам дисоцијације везе треба представити тако да је раскидање испитиване везе хомолитичко. За општи облик молекула који се састоји од ароматичног језгра и нитро групе, Ar-NO₂, он би изгледао овако:



За сваки од настала два радикала је потребно израчунати енергију. Из разлике у енергији основног стања молекула и насталих радикала могуће је израчунати енергију дисоцијације везе:

$$\text{Енергија дисоцијације везе} = E_{Ar\cdot} + E_{NO_2\cdot} - E_{Ar-NO_2} \quad 4,96$$

Сматра се да је молекул стабилан само уколико је јачина те кључне везе преко које се даље врши иницијација изнад 84 kJ/mol.^{97,98} Ова информација је послужила у истраживањима потенцијалних нових класа високоенергетских једињења.⁹⁸

У радовима се ова енергија често помиње јер указује на термалну стабилност молекула.^{99,100} Неретко се вредности која је израчуната по претходно датој формули додаје и разлика у енергијама нулте тачке производа и реактанта (ΔZPE):

$$\text{Енергија дисоцијације везе} = E_{Ar\cdot} + E_{NO_2\cdot} - E_{Ar-NO_2} + \Delta ZPE \quad 4,100$$

У термохемијском погледу, реакције које се одвијају током детонације спадају у групу егзотермних реакција. Да би овакве реакције отпочеле, често је потребна додатна енергија за процес иницијације реакције. Према Овенсу (ориг. *Frank J. Owens*), то се може постићи довођењем топлоте или ударом.¹⁰¹ У складу са тим, рађена су истраживања која су доводила у везу осетљивост на удар и енергију дисоцијације везе. У случајевима одређених група једињења попут нитроаромата који садрже нитроалкил групу пронађена је линеарна зависност међу вредностима енергије дисоцијације C-NO₂ и вредности h_{50} .¹⁰² Ипак, показало се да се овакви закључци не могу применити на све класе једињења. На то је указала и новија студија рађена на 70 молекула различитих нитроестара, нитроамини и нитроароматичних једињења.¹⁰³ Према резултатима добијеним комбиновањем експерименталних и теоријских метода у случају нитроаромата однос енергије дисоцијације нитро групе од ароматичног језгра и температуре на којој долази до детонације добар је показатељ осетљивости ове класе једињења на удар. Исто важи и за мању групу нитроестара. Осетљивост нитроамини се не може предвидети наведеним односом. Као један од разлога се сматра то да на самом почетку декомпозиције веза између два азота у сегменту N – NO₂ није једина која се раскида. Због тога

је веома битно узети у обзир приликом оваквих студија чињеницу да се веза између детонабилности и поменуте енергије може разматрати само у случајевима када је израчуната енергија заправо енергија дисоцијације најслабије везе у молекулу. У супротном, овакав приступ није могућ.^{4,96}

2.4.3. Енталпија формирања молекула

Полицер је са сарадницима радио студију на ову тему користећи PB86 функционал.¹⁰⁴ Према поступку који они описују, прво је потребно одредити енергију формирања молекула из атома који га сачињавају. Од кључног значаја је да сви реагенти буду у истом агрегатном стању и то гасовитом. Уколико се неки од елемената налазе у течном или чврстом агрегатном стању додају се и енталпије испаравања и сублимације. Добијена вредност односи се на енталпију формирања молекула на 0 K у гасовитом агрегатном стању. Следећи корак захтева употребу енергија вибрације, транслације и ротације за све учеснике реакције. На тај начин се енергија формирања молекула преводи са 0 на 298 K, односно рачуна поменута вредност на 25 °C. Енталпија формирања се добија помоћу једначине:

$$\Delta H_{298\text{ K}} = \Delta E_{298\text{ K}} + \Delta(PV) = \Delta E_{298\text{ K}} + RT\Delta n^{4,104}$$

при чему је $\Delta H_{298\text{ K}}$ енталпија формирања молекула на 298 K, $\Delta E_{298\text{ K}}$ енергија формирања молекула на 298 K, $\Delta(PV)$ промена притиска и запремине у реакцији, T температура система (у овом случају 298 K), R универзална гасна константа, Δn промена броја молекула гаса у датој реакцији. Као што се из једначине може видети, она се ослања на једначину идеалног гасног стања, тако претпостављајући да је добијени гас идеалан.^{4,104} За прецизније резултате препоручена је употреба одређених корекција. Овако добијена енталпија формирања молекула се односи на гасовито агрегатно стање. Експлозивни се најчешће не налазе у том агрегатном стању, те је потребно кориговати добијену вредност. Како би се добиле енталпије формирања у жељеном агрегатном стању потребно је од вредности у гасовитом стању одузети енталпију сублимације или испаравања у зависности од траженог агрегатног стања. Тако би за чврсто агрегатно стање требало употребити једначину:

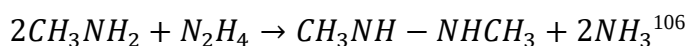
$$\Delta H_{f(l,298\text{ K})} = \Delta H_{f(g,298\text{ K})} - \Delta H_{vap,298\text{ K}}^{104}$$

где је $\Delta H_{f(l,298\text{ K})}$ енталпија формирања молекула у течном агрегатном стању на 298 K, а $\Delta H_{vap,298\text{ K}}$ енталпија испаравања на датој температури. За течно агрегатно стање ова једначина би имала облик:

$$\Delta H_{f(s,298\text{ K})} = \Delta H_{f(g,298\text{ K})} - \Delta H_{sub,298\text{ K}}^{104}$$

Аналогно претходном случају $\Delta H_{f(s,298\text{ K})}$ је енталпија формирања молекула у чврстом агрегатном стању на 298 K, а $\Delta H_{sub,298\text{ K}}$ је енталпија сублимације на истој температури.¹⁰⁴

Један од врло често коришћених начина за рачунање енталпија формирања молекула јесте преко изодезмичних једначина.¹⁰⁵ То су реакције хипотетичког настајања одређеног молекула из атома или других молекула, при чему је број веза са обе стране једначине исти. Пример једне од реакција овог типа јесте:



Укупан број C-H са леве стране једначине је 6, C – N веза 2, N – H веза 8 и N – N веза 1. Ако се преброје везе између истих атома са десне стране једначине добиће се исте бројчане вредности.

Уколико би се помоћу овог типа реакција рачунале енталпије формирања прво је потребно написати изодезмичну реакцију настанка жељеног молекула. Потом се рачунају енергије дисоцијације веза које се у тој хипотетичкој реакцији раскидају. Рачунају се само везе

међу тежим атомима. На основу добијених енергија и енталпија формирања осталих учесника изодезмичне реакције које су познате из литературе, могуће је израчунати тражену енталпију формирања.^{107,108}

Још једна од метода које се користе у сврху рачунања енталпије формирања је метода адитивности група. Она се, заправо, може користити за рачунање одређеног скупа карактеристика као што су топлотни капацитет, ентропија и поменута енталпија формирања. Заснива се на доприносу атома или читавих група унутар молекула укупној вредности за одређену карактеристику. Врло је једноставна, али треба водити рачуна о појединим карактеристикама попут симетричности испитиваног молекула јер се приступ разликује за симетричне и несиметричне. Резултати добијени овом методом мало одступају у односу на експерименталне. Међутим, значајније грешке се јављају у системима попут кубана и октанитрокубана. То је указало да ова метода није адекватна за системе у којима постоји велики напон прстена.^{4,109,110}

Поред пост Хартри-Фок метода и теорије функционала густине, за рачунање енталпије формирања се могу користити и семиемпиријске методе. Оне су јефтиније и брже од *ab initio* и DFT метода. Рађено је поређење енталпија формирања молекула добијених семиемпиријским методама AM1, MNDO и PM3. Последња је дала резултате најближе експерименталним. Као и у претходно поменутом случају, примећена су одступања код кубана и октокубана. Из тога се може закључити да, на основу до сада познатих резултата на ову тему, за системе са великим напонам прстена не треба одустајати од употребе теорије функционала густине и пост Хартри-Фок метода. Сваки другачији приступ резултује значајним одступањем од експерименталних вредности.^{4,110}

2.4.4. Максимална количина топлоте која се ослободи при детонацији

Као један од битних фактора који утичу на осетљивост експлозива се наводи и максимална количина топлоте која се ослобађа приликом детонације. У односу на то према чему се одређује количина ослобођене топлоте, могуће је пронаћи две ознаке за ову величину. Ако се посматра према јединици масе онда је ознака Q_{max} , док ρQ_{max} означава да се максимална ослобођена топлота посматра према јединици запремине.^{4,44} Са становишта термодинамике, ослобађање топлоте се јавља као последица позитивних енталпија формирања молекула експлозива и негативних енталпија формирања производа експлозије.⁴⁴ Она се може израчунати помоћу једначине:

$$Q = -\frac{1}{M_X} [\sum_i n_i \Delta H_{f,i} - \Delta H_{f,X}]^{111}$$

при чему је $\Delta H_{f,X}$ моларна енталпија формирања молекула експлозива (X), $\Delta H_{f,i}$ моларна енталпија формирања производа чији је број молекула n_i и M_X молекулска маса експлозива.¹¹¹

Студије су показале да постоји тренд повећања осетљивости експлозива ка детонацији са повећањем максималне количине топлоте која се ослобађа при детонацији. Закључено је да што су реакције ендотермније, то оне имају већу активациону енергију и обрнуто. Наравно, овакво поређење реакција могуће је само када су у питању реакције истог типа.⁴⁴ Може се рећи да је овај закључак логичан јер је активациона енергија најмања енергија која је потребна да дође до хемијске реакције. Што је та енергетска баријера већа, потребно је уложити више енергије да се реакција одигра. Самим тим је и молекул у оквиру ког би дошло до реакције, у овом случају декомпозиције, стабилнији. Треба узети у обзир да постоје и други фактори који утичу на осетљивост, те да описани тренд који се односи на осетљивост и максималну количину ослобођене топлоте није искључив. Степен утицаја Q_{max} на осетљивост молекула није исти за све класе једињења и мора се разматрати за сваки појединачни случај.¹¹²

На основу утврђеног сета правила који предвиђа прозиводе детонације могуће је теоријски утврдити $Q_{\max}$.⁴⁴ Та вредност се користи у Камлет-Јакобсовим једначинама ради рачунања брзине и притиска детонације. Из једначина се може видети да са порастом максималне ослобођене топлоте при детонацији расту и брзина и притисак. Треба имати на уму и претходно поменути пораст осетљивости. Приликом синтезе нових високоенергетских једињења потребно је наћи баланс између добрих перформанси и осетљивости јер неретко побољшање једног доводи до погоршања другог. Ово важи и у погледу максималне ослобођене топлоте при детонацији. Постоје одређене стратегије приликом синтезе нових једињења како би се ова вредност повећала, од којих је једна од најчешће коришћених замена C-H фрагмента у молекулима експлозива азотом.⁴⁴ То се доводи у везу са повећањем густине јер азот има већу молекулску масу од поменутог фрагмента који се мења.¹¹¹ Разматрани су и хипотетички путеви настанка молекула експлозива. Тако би они који садрже азот морали да настану од молекула азота који поседује изузетно јаку троструку везу. Она би морала да се раскине ради формирања веза знатно ниже енергије.⁴⁴ Максимална ослобођена топлота при детонацији није нужно већа уколико је енталпија формирања молекула експлозива већа. Из једначине за $Q_{\max}$ се може видети да она зависи и од енталпија формирања производа детонације, те је и њих потребно узети у обзир.¹¹¹ Стога, може се рећи да однос ове две величине зависи од случаја који се посматра. Са становишта осетљивости треба бити веома опрезан при синтези нових једињења јер превелико повећање вредности $Q_{\max}$ може имати негативне последице. Шта више, Полицер са сарадницима истиче да повећање вредности $Q_{\max}$ није нужно за побољшање детонационих перформанси. Он инсистира на проналажењу баланса између карактеристика молекула и детонационих перформанси.⁴⁴

2.4.5. Баланс кисеоника

Баланс кисеоника представља једну од мера које се користе у процени осетљивости експлозивних материјала. Он у великој мери зависи од саме структуре једињења. Говори о количини кисеоника у улози оксидационог средства који је у саставу високоенергетског молекула или смеше и који ће приликом детонације да преведе угљеник присутан у једињењу или смеси у угљеник(IV)-оксид, а водоник у воду.⁴⁴ Добијена вредност показује у којој мери ће се реакције оксидације десити. Једна од првих формула које су се користиле за рачунање ове величине била је:

$$OB = \frac{100(n_o - n_H - 2n_C - 2n_{COO})}{\text{молекулска маса једињења}} \quad 113$$

при чему је n_H број атома водоника, n_C број атома угљеника, n_o број атома кисеоника, а n_{COO} број карбоксилних група. Развијањем високоенергетских материјала, јавила се потреба за модификацијом ове једначине, те се у новијим радовима може пронаћи облик:

$$OB = - \frac{1600(2n_C + (\frac{n_H}{2}) + n_M - n_o)}{\text{молекулска маса једињења}} \quad 114$$

Величина n_M представља број атома метала унутар високоенергетског једињења или смеше. Претпостављени производи који они дају при експлозији јесу одговарајући оксиди.

Што је вредност баланса кисеоника већа, то ће већа количина угљеника прећи у оксид, а водоника у воду и обрнуто. То значи да мања вредност баланса кисеоника указује да приликом детонације одређени део молекула неће бити оксидован. Такође, јавиће се и трагови угљеника у чврстом агрегатном стању. Амонијум-нитрат и нитроглицерин су међу ретким експлозивима који имају позитиван баланс кисеоника. Већина познатих једињења ове врсте попут тринитротолуена, прикринске киселине и RDX-а има негативан баланс кисеоника. За разлику од новијих истраживања која су се базирала на томе да се синтетишу једињења која имају оксидациону и редукциону компоненту унутар истог молекула, раније су се правиле

експлозивне смеше. Утицај баланса кисеоника на детонабилност молекула је довео до тога да се тај старији принцип у некој мери врати, те се често класичним експлозивима додају оксиданси ради повећања поменуте величине. Поред тога, може се приметити да се у новијим истраживањима тежи и ка модификацији високоенергетских материјала увођењем група које за циљ имају да побољшају баланс кисеоника, као и проналажењу начина за што лакшу и ефикаснију синтезу ових једињења.^{4,5,115,116}

Као што је напоменуто, баланс кисеоника се доводи у везу са осетљивошћу молекула. Не постоје тачни трендови који би могли да послуже приликом оваквог вида процене осетљивости. Камлет (ориг. *Mortimer J. Kamlet*) и Адолф (ориг. *Horst G. Adolph*) су успели да прикажу повезаност вредности h_{50} и баланса кисеоника за одређене класе једињења.¹¹³ Полицер са сарадницима, пак, истиче да негативне енталпије формирања воде и угљеник(IV)-оксида указују на егзотермне реакције њиховог настајања, док количина кисеоника условљава количину угљеник(IV)-оксида и воде који ће настати при експлозији, те и количину ослобођене топлоте.⁴⁴ Чињеница је да у највећем броју случајева супстанце које имају високе вредности баланса кисеоника јесу осетљивије. Оно што је битно узети у обзир при разматрању ове вредности јесте да су поређења могућа само унутар истих класа једињења, мада се и ту могу јавити изузеци. Према томе, висока вредност баланса кисеоника указује на то да постоји могућност да једињење буде осетљиво. Међутим, као појединачан фактор не може са сигурношћу окарактерисати једињење у погледу његове осетљивости.^{4,44,113}

2.4.6. Утицај геометријских параметара кристалних структура

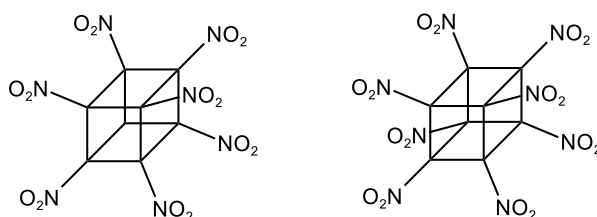
Геометријски параметри су често од великог значаја за проучавање карактеристика експлозива. Многе информације о њима су доступне из Кембричке базе структурних података (енг. *The Cambridge Structural Database* или скраћено *CSD*)¹¹⁷ и неорганске базе кристалних структурних података (енг. *The Inorganic Crystal Structure Database* или скраћено *ICSD*).¹¹⁸ Претрагом ових база могуће је видети како изгледају кристалне структуре до сада синтетисаних једињења.

Без обзира на то да ли се ради о теоријским или експерименталним студијама, анализом геометријских параметара је могуће добити информације о особинама међумолекулских интеракција. На пример, јачина водоничне везе је често условљена углом који заклапају фрагменти молекула који ту везу граде.¹¹⁹ Исто тако, тачна природа халогених интеракција може зависити од геометрије система. Могуће је и да геометрија система зависи од природе интеракција.¹²⁰ Оне су један од фактора који утиче на паковање у кристалним структурама. Познато је да са порастом ефикасности паковања расте и густина кристала. Камлет-Јакобсове једначине приказују утицај густине на детонационе перформансе, те је ово један од примера повезаности геометријских параметара и карактеристика експлозива.

Студије овог типа не морају да се базирају на системима који обухватају јединичну ћелију кристала или неки мањи тачно дефинисани део. Анализе се често свode и на појединачне молекуле и њихове геометријске параметре. Том приликом се посматрају дужине веза, валентни и торзиони углови у молекулу. Дужина везе може да указује на њену јачину. Краће везе могу бити јаче и обрнуто. Према томе, постоји шанса да је дуже везе лакше раскинути од краћих. При истраживањима високоенергетских материјала посматрају се дужине веза које се сматрају “окидачима”. То су најчешће веза између угљеника и азота у $C-NO_2$ фрагменту и веза између два азота у $N-NO_2$. Уколико су те везе дуже, њихова јачина је мања. Такву везу је лакше раскинути, те би молекул који је поседује био нестабилнији. Свакако, не треба бити искључив јер детонабилност молекула зависи од многих фактора и није је могуће одредити само на основу једне карактеристике.⁴

Одређене вредности валентних углова су карактеристичне за поједине типове хемијских веза. У једињењима у којима угљеник који гради четири једноструке везе са другим атомима

углови веза које угљеник гради би требало да буду око $109,5^\circ$. Међутим, услед различитих фактора се јављају одступања од ове вредности. Код цикличних једињења оваква појава доводи до стварања напона прстена. Он се, на пример, јавља у молекулу кубана, као и његовим супституисаним аналозима. Показало се да су једињења која припадају овој класи, а садрже већи број нитро група као супституенте, мање осетљива на удар. Због те карактеристике се посебно испитују хептанитрокубан и октанитрокубан (Слика 6). Велики напон прстена засигурно делом има утицаја и на високе вредности енталпије формирања. Приликом детонације оваквих једињења ослобађа се велика количина енергије. У случају једињења која имају такозвану структуру кавеза ригидна структура у којој углови одступају од раније поменутих, очекиваних вредности не мора да има за последицу само повећан напон прстена. Уколико та једињења имају супституенте, често долази до стерних сметњи. Као последица тога оваква једињења се сматрају термодинамички нестабилнијим у односу на изомере који немају овај тип структуре. Студије су показале да су нека од ових једињења упоредива или чак мање осетљива у односу на тринитротолуен.^{4,121}



Слика 6. Структура хептанитрокубана (лево) и октанитрокубана (десно)

Раније је поменут утицај прерасподеле наелектрисања на осетљивост и карактеристике молекула, као и утицај група унутар молекула на прерасподелу наелектрисања. Од значаја је природа саме групе, али и њен положај у односу на остале атоме и групе које чине посматрани молекул. Студија рађена на различитим полиморфним облицима тринитротолуена, 1,3,5-тринитробензена, хексанитробензена и 1,3,5-тринитроперхидро-1,3,5-триазина показала је значај торзионог угла нитро групе на прерасподелу наелектрисања у целом молекулу. Може се рећи да на тај начин вредност торзионог угла у овом конкретном случају директно утиче на детонационе карактеристике молекула.¹²²

Анализа геометријских параметара може послужити како би се усмерио даљи ток истраживања. Доношење закључака искључиво анализом геометријских параметара није препоручљиво јер је проучавање детонационих перформанси и карактеристика високоенергетских молекула сложен процес који захтева разматрање многих чинилаца о којима је већ било речи.

2.4.7. Утицај нековалентних интеракција

Нековалентне интеракције су од великог значаја за структуре и карактеристике високоенергетских једињења. У прилог томе говори и студија рађена на експлозивима FOX-7 и TATB која је показала да је лакоћа смицања ароматичних прстенова у кристалним структурама поменутих молекула кључни фактор који утиче на разлику у осетљивости међу овим молекулима.¹²³ Све нековалентне интеракције које се јављају у кристалним структурама могу се поделити на електростатичке и дисперзионе. Од електростатичких највише су проучаване водоничне и халогене интеракције, док су у случају дисперзионих то π - π стекинг интеракције. Због свог специфичног значаја, халогене интеракције ће бити засебно разматране. Водоничне интеракције се јављају између водоника везаног за атом који је електронегативнији од њега и неког другог атома или групе богате електронима (Слика 7).¹²⁴ Оне могу да се јаве у оквиру истог молекула или између различитих молекула.¹²⁴ Стекинг интеракције јављају се између ароматичних прстенова¹²⁵ (Слика 7). Последица су постојања квадруполног момента у оваквим молекулима.



Слика 7. Илустрација водоничних (лево) и π - π стекинг интеракција (десно). X је атом или група која је електронегативнија од водоника, Y (атом или анјон) или $Y-Z$ (молекула или фрагмент) је акцептор водоничне везе.^{124,125}

Пример на којем се најчешће приказује значај водоничних веза је ТАТВ. Овај експлозив има добре детонационе перформансе које не прати повећана осетљивост, као што је то обично случај. Сматра се да је делом за то одговорна $-NH_2$ група. Како она има позитиван индуктивни ефекат, она доприноси смањењу позитивног електростатичког потенцијала изнад централне регије молекулске површи ароматичног прстена овог молекула. Поред тога, увођењем ове групе се ствара могућност за формирање водоничних интеракција између ње и нитро групе. При томе, могуће је да формиране интеракције буду и интер- и интрамолекулске. Све поменуто за последицу има повећање термалне проводљивости, те се смањује вероватноћа формирања жаришта. Доказана је и веза између водоничних интеракција и повећања густине кристала.¹²⁶ Не треба занемарити да се у поменутом ТАТВ-у поред водоничних јављају и π - π стекинг интеракције. У једној од студија рађених на овом експлозиву се истиче управо значај водоничних веза при формирању стекинг интеракција.¹²⁷ Генерално, ове интеракције су заступљене код експлозива чији молекули садрже ароматични прстен. Проучавањем групе кокристал тринитротолуена и различитих ароматичних једињења примећено је да су π - π стекинг интеракције највећим делом одговорне за побољшање детонационих перформанси у оваквим системима.¹²⁸ Слични резултати добијени су и у истраживању које је рађено на хидроксиламонијумским солима које се сврставају у високоенергетске материјале.¹²⁹ Анализирањем структуре ових једињења, примећено је да имају већу густину од својих прекурсора. Комбинацијом експерименталних и теоријских испитивања добијене су информације о интеракцијама заслужним за такву структуру.¹²⁹ У оквиру истог слоја су се јављале водоничне, а између слојева π - π стекинг интеракције. Резултати истраживања су показали да су управо ове друге условиле распоред молекула у кристалној решетки, те су одговорне за велику густину ових кристала. Анизотропија која се јавља у погледу интеракција у овом материјалу је одговорна за њихову смањену осетљивост на удар, трење и утиче и на побољшање детонационих перформанси. Ова појава је веома честа при синтези мање детонабилних кристала и кокристала и о њој ће бити више говора у наредној области. Оно што се може закључити јесте да су нековалентне интеракције врло битне за флексибилност кристала, а самим тим и за њихову осетљивост.

2.4.8. Слободан простор у кристалној решетки

Према Камлет-Јакобсовим једначинама густина молекула је један од фактора који утиче на детонациони притисак и брзину детонације. У многим случајевима се она поистовећује са густином кристала иако се те две вредности могу разликовати.⁴⁴ Чак и различити полиморфни облици неког кристала могу имати различите карактеристике које утичу на детонабилност.^{48,130} Једно од тих својстава јесте слободан простор по молекулу у кристалној решетки. Он се рачуна помоћу једначине:

$$\Delta V = V_{eff} - V_{int}^{44}$$

при чему је V_{eff} претпостављена вредност запремине молекула према којој је ефикасност паковања 100%, а V_{int} је запремина за коју се сматра да је стварна запремина молекула у јединичној ћелији кристала. Вредност V_{eff} је могуће добити уколико су познати подаци о

јединичној ћелији, при чему се претпоставља да он заузима њену целу запремину. Добија се из једначине:

$$V_{eff} = M/\rho^{44,131}$$

у којој је M молекулска маса, а ρ густина кристала. Поменуто вредност није тешко добити, али се проблем јавља приликом одређивања вредности V_{int} . Уколико би се посматрала запремина коју заузима површ од 0,001 аи електронске густине, ова вредност би била практично иста као и V_{eff} . Предложено је померање границе на 0,002 аи. Међутим, примећено је да се коефицијент паковања, који представља однос вредности V_{int} и V_{eff} , за највећи број кристала јавља у истом опсегу. На основу вредности тог количника предложено је да се за стварну запремину узима она коју заузима површ од 0,003 аи електронске густине.^{48,131}

Истраживања су показала да постоји тренд који указује да више слободног простора у кристалној решетки чини тај кристал више осетљивим на удар.⁴⁴ Још увек није утврђено шта то тачно повезује две поменуте величине, али постоје одређене претпоставке. Према једној од њих, слободан простор олакшава компресију изазвану ударом. Оно што треба узети у обзир јесте да ако кристална решетка буде изложена удару или неком другом стимулансу долази до преноса енергије. Она се додаје енергији која се јавља услед деформације кристалне решетки, те се може створити жариште. Што је већа деформација, односно промена запремине, то ће и термална енергија бити већа. На овај начин се обезбеђује довољна количина енергије потребна да се пређе енергетска баријера и отпочну процеси декомпозиције који воде до детонације. Оно што је раније већ поменуто јесте да се раскидање $C - NO_2$ и $N - NO_2$ веза сматра кључним за почетак декомпозиције која води до детонације. Друга претпоставка се ослања управо на то. Сматра се да је много лакше раскинути везе између угљеника и азота из нитро групе, односно азота из скелета молекула и азота из нитро групе који се налазе на површи кристала или деловима у којима постоје шупљине у односу на оне које се налазе густо спаковане у унутрашњости кристала. Разматран је и приступ према коме се информације о вези паковања у кристалу и осетљивости на удар истог добијају на основу Хиршфелдових површ. Познато је да су кристали у којима се јављају јаче међумолекулске интеракције у оквиру истог слоја, а слабије између слојева отпорнији на удар. То је последица лакшег “клизања” слојева при удару. На тај начин умањује се кртост материјала и вероватноћа стварања жаришта. На основу Хиршфелдових површ се могу добити подаци о интеракцијама између молекула у кристалу које могу бити добар показатељ осетљивости.^{44,48,132}

Као што је на почетку речено, густина кристала се користи као параметар у Камлет-Јакобсовим једначинама, па може имати утицаја на брзину и притисак детонације. Постоје примери у којима су вредности тих перформанси велике упркос смањеној вредности укупне топлоте која се ослобађа при детонацији. Разлог за то јесте управо велика густина кристала. Сматра се да она нема кључну улогу при побољшавању детонационих перформанси. При синтези нових материјала, присутнији су примери у којима долази до повећања густине, али и енталпије формирања. Један од њих је већ поменуто повећање односа N/C у молекулу. На тај начин се повећава енталпија формирања, али расте и густина јер се $C-H$ групе мењају азотом. Његова маса је већа од масе групе коју мења. При истој или занемарљиво промењеној запремини, ово доводи до повећања густине. Треба бити опрезан при повећавању вредности притиска и брзине детонације на овај начин јер се може значајно утицати на осетљивост молекула.^{4,44}

Битно је напоменути да планарни молекули не морају градити кристалну решетку веће густине у односу на молекуле који нису планарни. На основу тога није изненађујућа ни чињеница да планарност не утиче на вредност слободног простора у кристалној решетки. Очекивано је да са повећањем слободног простора у кристалној решетки опада густина. Постоје одређени примери који говоре у прилог томе да није увек могуће успоставити овакву везу и да се овакви закључци не смеју доносити без детаљнијих истраживања.⁴⁴

Једна од ретких доказаних повезаности јесте она између стварне запремине молекула и слободног простора по молекулу у кристалној решетки. Са повећањем једне од вредности, расте и друга. Већа вредност стварне запремине молекула значи да је молекул већи. Познато је да се такви молекули теже пакују због своје волуминозности. Због тога приликом паковања остаје доста празног простора и то је оно на шта ова веза указује.⁴⁴

2.4.9. Утицај разлике у енергији НОМО и LUMO орбитала

Један он најдуже коришћених начина за процену осетљивости молекула јесте разлика међу енергијама НОМО и LUMO орбитала. Прве представљају попуњене молекулске орбитале највише енергије (енг. *highest occupied molecular orbital*), а друге празне молекулске орбитале најниже енергије (енг. *lowest unoccupied molecular orbital*). Ове орбитале су најпре проучаване због њиховог утицаја на реактивност молекула, али је примећено да се сличан концепт може применити и у погледу стабилности молекула.^{133,134} Суштина овог принципа за добијање информација о осетљивости молекула се своди на то да се приликом компресије кристалне структуре смањује разлика између валентне и проводне траке. На тај начин се олакшава прелазак електрона у побуђено стање. Самим тим повећавају се шансе за одигравање хемијске реакције, која у случају високоенергетских једињења може резултовати детонацијом. Овај принцип захтевао је употребу апроксимација зарад лакшег рачунања енергија.^{4,135} Уместо енергија валентне и проводне траке рачунају се енергије НОМО и LUMO, односно разлика у њиховим енергијама:

$$\Delta E = E_{(LUMO)} - E_{(НОМО)} \quad 4,135$$

Што је израчуната вредност већа, сматра се да је молекул стабилнији. Веза између осетљивости молекула и поменуте разлике у енергији потврђена је студијом која је рађена на 24 нитроamina.¹³⁶ У истраживању је коришћена теорија функционала густине (B3LYP функционал), као и семиемпиријска метода PM3. Резултати добијени теоријом функционала густине су били задовољавајући. Међутим, показало се да семиемпиријске методе нису добар избор за испитивање осетљивости материјала на овај начин. Заправо, већ се из ове студије могао предвидети један од проблема на које је указао Полицер са својим сарадницима седамнаест година касније. Они су урадили студију на 12 различитих нитроаромата која се заснивала на теорији функционала густине и Хартри-Фок методи.¹³⁷ Рачунали су разлику у енергијама НОМО и LUMO добијену различитим функционалима теорије функционала густине, као и Хартри-Фок методом и поредили израчунате вредности са вредностима h_{50} . Прво што је из добијених резултата могло да се уочи јесте разлика у енергијама добијеним помоћу различитих метода. Нормално је да те разлике постоје јер свака метода има своје особености, али кључни проблем је то што би се закључци изведени из тих вредности доста разликовали. На пример, само је РВЕ функционал указао на то да је 2,3,4,6-тетранитроанилин стабилнији од тетрила. Према резултатима добијеним осталим методама, ситуација је обрнута. У одређеним случајевима су се све испитиване методе показале непоузданим. То је могуће илустровати резултатима добијеним за тринитробензен и тринитротолуен.¹³⁷ Енергетска разлика у молекулу тринитробензена добијена Хартри-Фок методом износи 12,04 eV, док је у молекулу тринитротолуена 11,79 eV. У случају B3PW91 функционала разлика у молекулу тринитробензена износи 5,33 eV, док у молекулу тринитротолуена има вредност 5,02 eV. Функционал РВЕ даје нешто ниже вредности, али оне опет иду у корист тринитробензена. Вредност разлике у енергијама НОМО и LUMO у овом случају износи 3,08 eV, а за тринитротолуен 2,98 eV. Иста ситуација је и приликом коришћења M06-2X функционала, при чему је вредност за молекул тринитробензена 8,09 eV, а за тринитротолуен 7,78 eV. Сви наведени резултати упућују на то да је тринитробензен стабилнији у овом пару. Ипак, добијене вредности h_{50} за ова два једињења су показале да је заправо сасвим супротно, те да је критична висина за тринитробензен 100 cm, а за тринитротолуен 160 cm. Добијени резултати чак и ако су у складу са експерименталним по питању тренда не осликавају разлику у осетљивости на

прави начин. Добар пример су резултати добијени функционалом PBE за пикринску киселину и DATB (1,2-диамино-2,4,6-тринитробензен). Према вредностима за разлику у енергијама HOMO и LUMO пикринска киселина би требало да буде за нијансу осетљивија од DATB-а јер је разлика у енергијама свега 0,03 eV у корист DATB-а. Резултати теста h_{50} су показали да је разлика у осетљивости изузетно велика.¹³⁷ За пикринску киселину је критична висина 87 cm, док је за DATB чак 320 cm. Као што се може видети из ових резултата, постоје велики проблеми у корелацији разлике у енергији HOMO и LUMO и осетљивости материјала на удар. Може се закључити да резултати енергетске разлике у великој мери зависе од коришћене методе, што оставља сумњу приликом тумачења ове врсте резултата. Сами аутори рада инсистирају на томе да је грешка фокусирати истраживања на само једну особину и извлачити закључке из ње. Истичу да је процес који води до детонације сложен, те да је немогуће добити све информације о осетљивости из само једног корака. Комбинацијом различитих метода и приступа је могуће створити реалнију слику о карактеристикама једињења.¹³⁷

2.4.10. NMR хемијски помераји

Рађене су бројне NMR студије које испитују NMR хемијски помераји као један од фактора који потенцијално указују на осетљивост молекула експлозива. Земан је са својим сарадницима дошао до бројних закључака на ову тему. Истраживања су претежно базирана на ^{15}N NMR експериментима. Земан је испитивао групу полинитроамина, те је пронашао везу међу ^{15}N померајима азота за које је везана нитро група нитроамина и квадрата брзине детонације.¹³⁸ Неки од испитиваних молекула нису још увек били синтетисани, па су ^{15}N помераји, као и брзине детонације теоријски предвиђени. Оно што је битно напоменути јесте да су праћена помераји оних азота који чине нитроаминску групу у којој је веза између два азота најслабија у молекулу, односно чије раскидање везе може бити „окидач” који води до детонације. Квадрат брзине детонације и ^{15}N помераја азота за које је везана нитро група нитроамина повезује формула која је варијација формуле Еванс-Полани-Семенов.¹³⁸

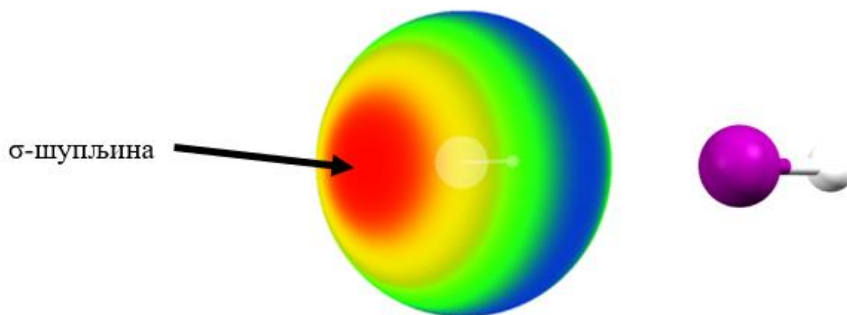
У погледу иницијације ударом, примећена је повезаност NMR хемијских помераја и енергије пада (енг. *drop energy*). Резултати су указали на различитост линеарних и цикличних полинитроамина. Код линеарних молекула прво се раскида веза између два азота унутрашње нитроаминске групе, док се код цикличних раскида иста веза, али у оквиру спољашње нитроаминске групе.¹³⁸

Земан истиче да се употреба NMR помераја у сврхе испитивања осетљивости заснива на чињеници да помераји доста зависе од стерних услова у молекулу, али и електронских конфигурација оног дела молекула у којем прво долази до реакције, односно који представља „окидач” за детонацију. Оно што су истраживања показала јесте да се у зависности од начина иницијације посматрају ^{15}N NMR хемијских помераја за различите атоме азота нитроаминске групе. За случај да се иницијација врши ударом посматрају се помераји азота за који је везана нитро група која је окарактерисана као „окидач”. Међутим, ако се иницијација врши топлотом или електричном варницом, кључна су помераји азота из саме нитро групе „окидача”. Такође, пронађене су везе између ^{13}C NMR помераја угљеника за које су везане нитро групе у полинитроаренима и: осетљивости на удар, електричну варницу, температуру паљења и активационе енергије за реакцију термалне декомпозиције. Овакве везе омогућавају потребне информације како би се детектовали активациони центри поменутих молекула.^{139–141}

Може се рећи да је значај употребе NMR-а у оваквим испитивањима то што даје информације о механизму детонације на микро нивоу. Треба нагласити да се ова испитивања врше у раствору. Са друге стране, врло значајан фактор за испитивање високоенергетских материјала јесте њихова кристална решетка. Она има великог утицаја на стабилност ових једињења. Постоје радови који говоре у прилог томе да на информације о поменутом механизму ова разлика нема значајнију улогу.^{140,142}

2.5. Халогене интеракције

Унија за чисту и примењену хемију (ориг. *International Union of Pure and Applied Chemistry* или скраћено *IUPAC*) издала је препоруку о дефинисању халогених интеракција 2013. године. Према тој дефиницији халогене интеракције се јављају између електрофилних подручја на халогеним атомима и нуклеофилних подручја неког другог атома. Халоген и други атом (који, такође, може бити халоген) могу припадати истом или различитим молекулима.¹⁴³ Ове интеракције се јављају као последица анизотропије електронске густине дуж σ -везе. Слободни електронски парови формирају прстен негативног електростатичког потенцијала око халогена остављајући крајњи део који је у равни σ -везе позитивним. Тај део се назива σ -шупљина¹⁴⁴ (Слика 8).



Слика 8. Приказ σ -шупљине на мапи електростатичког потенцијала јодоводоника (лево) и структура јодоводоника (десно). Зелена боја означава област између -26,26 и 0,00 kcal/mol, жута између 0,00 и 12,56 kcal/mol, а црвена изнад 12,56 kcal/mol.

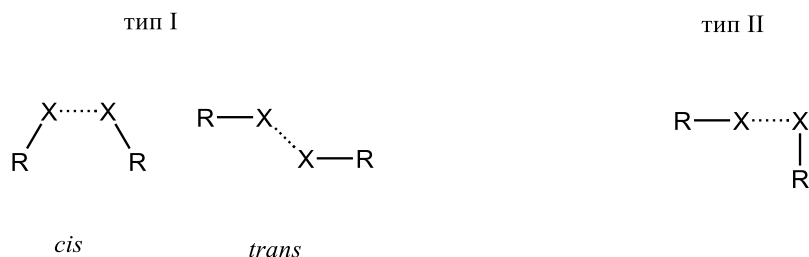
Сличне појаве су примећене и код атома 16, 15, и 14. групе, те сви они могу да граде аналогне интеракције.^{145,146} Међутим, халогене интеракције су се издвојиле по свом значају. Још у двадесетом веку су примећена одређена одступања у кристалним структурама појединих халогена.^{147–149} То је доведено у везу са до тада непознатим халогеним интеракцијама. Раније се сматрало да изнад халогена који граде везе са атомима мање електронегативности може да постоји само негативан електростатички потенцијал. Развој рачунарске хемије довео је до новог погледа на ту тему. Полицер је са сарадницима истраживао појаву σ -шупљине на халогенима у односу на врсту халогена, али и групу за коју је халоген везан помоћу теорије функционала густине.¹⁴⁴ Први разматрани случај били су халогени везани за трифлуорметил групу (CF_3X). У случајевима када су халогени атоми били хлор, бром и јод, на мапама електростатичког потенцијала су биле видљиве σ -шупљине. Оне су лоциране у чеоним регионима халогених елемената, наспрам ковалентне везе. Вредност позитивног потенцијала је расла од CF_3Cl ка CF_3I . За молекул угљеник-тетрафлуорида (CF_4) није пронађен позитиван потенцијал ни на једном од атома флуора у оквиру молекула. Ово указује на повезаност електронегативности, односно електрон-акцепторске способности халогених атома и појаве позитивног потенцијала на чеоним деловима тих атома у молекулу. Флуор, као најелектронегативнији, привлачи електронску густину око молекула ка себи, те губи могућност за евентуалну појаву σ -шупљине. Томе доприноси и мали полупречник овог атома. Низ 17. групу Периодног система елемената, међу халогенима електронегативност опада, али расте полупречник, као и поларизабилност. Због тога је позитивна вредност потенцијала која се јавља на халогенима све израженија у истом смеру. Осим врсте халогена који је везан за одређену групу, утицај на појаву и вредност позитивног потенцијала има и сама та група. То је могуће приказати поређењем мапа електростатичког потенцијала за хлортрифлуорметан и хлорметан. У првом случају је видљива σ -шупљина на атому хлора, док на мапи електростатичког потенцијала за молекул хлорметана позитиван потенцијал на хлору није уочен. Ово је могуће довести у везу са индуктивним ефектом група везаних за хлор. Негативан

индуктивни ефекат $-\text{CF}_3$ групе је последица електронегативности атома флуора. Три атома флуора везана за угљеник привлаче електронски облак ка себи, чиме се смањује количина негативног наелектрисања изнад атома хлора. Тиме се потпомаже стварање позитивног потенцијала на атому хлора. У случају молекула трихлорметана, ситуација је обрнута. Метил група има позитиван индуктивни ефекат. Хлор, као атом који има највећу вредност електронегативности у том молекулу, привлачи електронску густину ка себи. То за последицу има изостанак σ -шупљине на атому хлора, односно њену неутрализацију.¹⁴⁴ Овај рад дао је одговоре на нека од основних питања у вези са могућностима за формирање халогених интеракција. Ипак, постоје одређена питања која још увек нису у потпуности разјашњена. Средином прошлог века је примећено да се у појединим кристалним структурама халогени налазе на растојањима мањим од збира њихових ван дер Валсових полупречника.^{150,151} Понуђена су два приступа која су покушала ово да објасне. Према једном од њих, то је била последица слабих интеракција које се јављају између атома халогена. Управо то се сматрало извором појаве анизотропије у кристалним структурама. Други приступ се базирао на смањеним одбојним силама међу халогенима услед деформације самог атома. Према томе, атоми халогена би имали елиптичан облик, а анизотропија кристалне структуре би била последица анизотропије самог халогена.^{120,150–152} Однедавно су у литератури препознате четири геометрије у кристалним системима у којима се јављају халогене интеракције (Слика 9).¹⁵³



Слика 9. Типови геометрија халогених интеракција у кристалним структурама¹⁵³

Ова сазнања су нова, те је највећи број истраживања на ову тему рађен испитивањем две раније утврђене геометрије у којима су халогени на удаљеностима испод њихових ван дер Валсових полупречника. У литератури се представљају као тип I и тип II (Слика 10).^{120,150–152} Иако су разматрањем само ове две геометрије изостављени одређени положаји група везаних за халогене предложени у новијим радовима, на основу њих се могу представити два начина халогеног везивања.



Слика 10. Тип I (лево) и тип II (десно) халогених интеракција најчешће описаних у литератури¹²⁰

У геометрији типа I су углови које заклапају група за коју је везан први халоген и други халоген, као и онај који заклапају први халоген и група за коју је везан други халоген исти. Тип II представља геометрију у којој група за коју је везан један халоген са другим халогеном заклапа угао од 90° или близу 90° . Управо овај тип може да се објасни интеракцијом регија на једном халогену изнад којих се јавља позитиван потенцијал (σ -шупљина) и регијом изнад које се јавља негативан потенцијал на другом халогену.^{120,150–152} Стога, све чињенице упућују на то да су ове интеракције привлачне, у којима електростатика има велики удео. Међутим, поставља се питање како објаснити први тип геометрије. У том случају интерагују делови два халогена који имају потенцијал истог предзнака. Полицер је заједно са својим сарадницима понудио решење које се заснива на поларизабилности.¹⁵⁴ Електростатички потенцијал на

молекулу није исти када се посматра изоловани молекул (или према њиховој дефиницији „молекул у основном стању“) и молекул који се нађе у близини неког другог молекула. Када су два молекула принуђена да се нађу један поред другог, мења се њихово окружење. То доводи до промена у расподели наелектрисања, те се електростатички потенцијал мења за оба молекула. Уколико се посматрају два молекула у којима интерагују два дела са позитивним потенцијалима, потребно је да један од тих делова буде јачи, односно више позитиван, а други слабији (мање позитиван). Тада ће онај молекул који има позитивнији потенцијал да индукује појаву негативног потенцијала на другом молекулу чији је потенцијал у основном стању био мање позитиван. Аналогно томе се остварују интеракције и између два молекула чији интерагујући делови имају негативне потенцијале. Полицер и сарадници су испитивали ово на преко двадесет система који су се састојали од молекула који садрже халогене и база које су у свом саставу имале азот. Системи су били постављени тако да и халоген и база интерагују са деловима на којима се налази негативан потенцијал. Фокус је био на рачунању енергија интеракције међу молекулима у којима интерагују два дела са истоврсним потенцијалом. У те сврхе су користили вредност најпозитивније вредности потенцијала за халоген и средњу вредност поларизабилности по свим правцима за базе. Прорачуни су показали да у свим случајевима постоје привлачне интеракције. Овим би могли да се објасне и резултати истраживања халогених интеракција у анјон-анјон халогеним комплексима. Под тиме се подразумевају интеракције између одређених нуклеофила и органских халогенида.¹⁵⁵ Испитивани системи добијени су претрагом Кембричке и Протеинске базе података. Један од критеријума за претрагу Кембричке базе података је био да молекули поседују негативно наелектрисане халогене и кисеоник. Претрага је обухватала структуре у којима је растојање између халогена и кисеоника мање од збира њихових ван дер Валсових радијуса, као и структуре у којима је угао који заклапају угљеник за који је везан халоген и кисеоник мањи од 140°. Приликом претраге Протеинске базе података разматране су структуре у којима кисеоник потиче из протеинских остатака аспарагинске или глутаминске киселине, док је негативно наелектрисани дозор халогена неки лиганд. Претпоставка је била да ће, уколико се и дозор и акцептор халогене интеракције депротонују, те се добију анјони, интеракције међу њима бити одбојне. Међутим, у Кембричкој бази структурних података, као и у Протеинској бази података су пронађене структуре које демантују ову претпоставку. Комбинацијом квантне хемије и молекулске механике рађена су истраживања на оваквим системима. Узети су у обзир различити растварачи, као и систем у вакууму. Резултати су показали да са порастом диелектричне константе, односно поларности растварача, интеракције постају јаче. У вакууму су интеракције одбојне.¹⁵⁵ Значај средине за јачину интеракција детаљније је испитан узимајући у обзир све могуће комбинације наелектрисања донора и акцептора. Као дозор су коришћене 3-амино-5-халобензоева киселине, а као акцептор глицин. Депротоновање ради формирања анјона је на дозору и акцептору рађено на кисеонцима карбоксилних група. Катјони су добијени протоновањем аминских група у оба једињења. Анализирањем мапа електростатичког потенцијала оргонохалогених једињења у вакууму и растварачима различите поларности примећено је да максимална вредност потенцијала, за коју се сматра да је центар σ -шупљине, варира у односу на вредност диелектричне константе средине. У случају катјонског и неутралног облика оргонохалогеног једињења, примећено је да вредност потенцијала опада са порастом диелектричне константе, док у случају анјонског облика потенцијал расте.¹⁵⁶

Познавање утицаја растварача на халогене интеракције је од великог значаја ради примене ових интеракција. Као што је раније наведено, оне су пронађене у биолошким системима у виду протеинских комплекса. Примећено је да могу наћи своју улогу при лечењу одређених поремећаја у раду штитне жлезде. Халогена једињења су значајна и у борби против канцера. Она преко халогених интеракција могу довести до инхибиције ензима попут протеин киназа, те на тај начин спречити канцерогене промене на протеинским структурама.^{157,158} Поред поменуте потенцијалне употребе, ове интеракције учествују у јонском транспорту. Оно

што њих издваја у односу на водоничне интеракције јесте различита природа њихових донора. У случају водоничних веза они су хидрофилни, док код халогених могу бити хидрофобни, чиме се шири спектар потенцијалних донора.^{120,159} Сматра се да доприносе луминисценцији одређених молекула, али и да су значајне у органским катализованим реакцијама.^{120,160,161} Занимљиво је и да се халогене интеракције у појединим материјалима доводе у везу са њиховом порозношћу, као и способношћу апсорпције угљеник(IV)-оксида.^{120,162} То није једини значај ових интеракција у материјалима. Један од примера утицаја халогених и стекинг интеракција јесу молекули хексахалогенованих бензена, али је утицај условљен и врстом јединичне ћелије у којој овакви молекули кристалишу. На пример, 1,3,5-трибром-2,4,6-трихлорбензен може да кристалише у моноклиничној, док 1,3,5-трихлор-2,4,6-тријодбензен може да кристалише у триклинечној решетки. У свим кристалним структурама између халогена из молекула који леже у истој равни се јављају халогене интеракције. Између молекула у различитим слојевима се јављају π - π стекинг интеракције. У моноклиничној структури оне су јаче од халогених. При излагању материјала неком спољном притиску који је нормалан на раван у којој се јављају халогене интеракције, долази до њиховог раскидања, те поновног формирања. Управо тај процес резултује флексибилношћу ових кристала при спољним утицајима. У триклиничним системима је ситуација другачија. Услед другачије оријентације молекула, халогени граде интеракције са деловима чији потенцијали имају различите предзнаке. Настале интеракције су јаче од стекинг интеракција између слојева. То за последицу има да при деловању спољног притиска долази до смицања слојева материјала услед раскидања и поновног формирања стекинг интеракција међу слојевима.^{120,163} Анизотропија у погледу интеракција се показала као врло корисна при кокристализацији. Тачна дефиниција кокристала још увек није дата. Многи научници прихватају дефиницију дату од стране Управе за храну и лекове Сједињених Америчких Држава да су то материјали у чврстом агрегатном стању који су сачињени од две или више компонената које формирају једну кристалну структуру.¹⁶⁴ Овај поступак је нашао своју примену у области високоенергетских материјала. Примећено је да је он један од начина како је могуће модификовати и побољшати већ постојеће високоенергетске молекуле, уместо синтезе нових. Заправо, није нужно да све компоненте буду високоенергетски материјали, већ је довољно да то буде само једна од њих. Као што је раније напоменуто, на флексибилност, али и стабилност кристала утиче анизотропија међумолекулских интеракција.¹⁶⁵ Уколико би интеракције у свим правцима у кристалу биле подједнако јаке, то би материјал чинило кртим, те самим тим и мање стабилним услед олакшаног стварања жаришта унутар материјала. Урађена је и студија у којој су доведени у везу односи јачина интеракција унутар истог слоја и између слојева и стабилност материјала при удару.¹⁶⁵ Примећено је да већи однос прати и повећање стабилности материјала. Добар пример позитивног утицаја кокристализације на карактеристике високоенергетских материјала јесу кокристали диацетон дипероксида (скр. *DADP*) и 1,3,5-трихало-2,4,6-тринитробензена (скр. *TXTNB*).^{165,166} Диакетон дипероксид је врло доступна супстанца, али је и веома нестабилна. Претпоставља се да је узрок те нестабилности постојање пероксидне везе у молекулу. Што се тиче 1,3,5-трихало-2,4,6-тринитробензена, сви су стабилнији на механичке стимулације у односу на диакетон дипероксид. Међу њима стабилност опада од молекула који садрже хлор ка молекулима који садрже јод као халогени атом. При испитивању кокристала *DADP*-а и *TXTNB*-а примећено је да за случај када је халогени атом хлор настали кокристал има незнатно већу стабилност од *DADP*-а, док је знатно нестабилнији од 1,3,5-трихлор-2,4,6-тринитробензена. У варијанти када је халоген бром добија се термодинамички нестабилно једињење које није могло ни да се подвргне испитивању. Неочекивани резултати су добијени за случај када диакетон дипероксид гради кокристал са 1,3,5-тријод-2,4,6-тринитробензеном. Испитивање осетљивости на удар показало је да је добијени кокристал стабилнији од обе полазне компоненте. Такође, има повољније карактеристике у погледу густине и баланса кисеоника. Дифракцијом X -зрака добијене су структуре свих кокристала. Варијанте које су укључивале хлор и бром су имале сличне структуре. Наизменично су се смењивали слојеви 1,3,5-трихало-2,4,6-тринитробензена

и диацетон дипероксида. На тај начин су онемогућене π - π стекинг интеракције у овим системима. За разлику од њих, систем који је садржао јод је имао посве другачију структуру. Молекули диацетон дипероксида су уметнути нормално у односу на раван молекула 1,3,5-тријод-2,4,6-тринитробензена. Тако су молекули TITNB-а који се налазе у истом слоју били одвојени молекулом DADP-а, док су се у различитим слојевима налазили исти молекули један испод другог. То указује да у овом кокристалу постоје π - π стекинг интеракције, те се омогућава анизотропија у погледу међумолекулских интеракција. Стога се, карактеристична структура и халогене интеракције које се том приликом граде, сматрају пресудним фактором за стабилност овог кокристала.^{165,166}

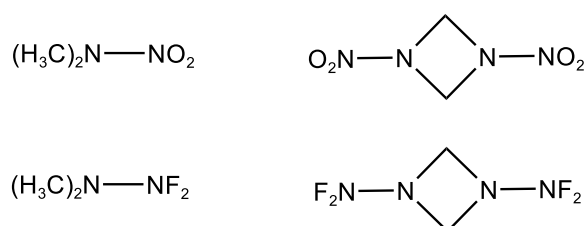
Присуство халогена, те могућност формирања халогених интеракција значајно утиче на детонационе карактеристике високоенергетских материјала. Оне су добре за фина подешавања осетљивости оваквих материјала. Међутим, њихова улога још увек није у потпуности разјашњена, што ограничава њихову потенцијалну примену.

2.6. Високоенергетска једињења која у свом саставу имају халогене елементе

Утицај присуства халогена на својства молекула класичних експлозива је различит. Из претходних поглавља може се закључити да је спектар фактора који утичу на својства високоенергетских молекула широк, те је тешко халогенима приписати искључиво позитиван или негативан ефекат на детонационе перформансе и осетљивост молекула. Кроз наредних неколико поглавља ће бити дат преглед истраживања потенцијалних високоенергетских једињења која садрже халогене супституенте. Једињења су груписана према врсти халогеног супституента који имају у свом саставу.

2.6.1. Високоенергетска једињења флуора

Девесетих година прошлог века рађена је квантнохемијска студија у којој су поређене одређене карактеристике нитроамина и, њима аналогних дифлуороамина у којима је азот из -NO₂ или -NF₂ групе везан за други атом азота у хетероцикличним или алифатичним једињењима (Слика 11).¹⁶⁷



Слика 11. Примери структура испитиваних нитроамина и дифлуорнитроамина¹⁶⁷

Молекули су показали врло сличне карактеристике. Ипак, примећена је једна значајна разлика. Израчунате енергије дисоцијације N — N веза су у свим случајевима биле веће у молекулима у којима су кисеоници из нитро групе били замењени молекулима флуора. Разлика у поменутих енергијама достизала је и вредност од 6,1 kcal/mol. То значи да је поменути везу много теже раскинути када постоји супституција атомима флуора. У већини случајева раскидање N — N везе има кључну улогу у декомпозицији нитроамина. Резултати који су добијени овом студијом указују да ће дифлуороамини из поменутог истраживања бити стабилнији јер ће бити потребно више енергије како би се веза између два азота раскинула и тако покренула разлагање остатка молекула.¹⁶⁷ Каснија истраживања указала су на недостатке присуства -NF₂ групе у једињењима. Проблем који се јавља у многим молекулима у којима постоји N — NF₂ фрагмент јесте отпуштање флуоридног јона. Примећено је да је овај процес посебно изражен у молекулима у којима је овај фрагмент планаран. На тај начин се омогућава лакша делокализација електрона у којој учествује и електронски пар са азота. Овај процес додатно је потпомогнут уколико су за азот за који је везана -NF₂ група везане и групе које су по својој природи електрон-донорске. Флуор, услед велике електронегативности, привлачи електронску густину ка себи, те се стварају повољни услови за одлазак F⁻ јона. Како би се нежељена дисоцијација спречила, потребно је да азот за који је везана -NF₂ група буде супституисан одређеним групама које привлаче електронску густину ка себи. Тако средина остаје сиромашнија електронима, што флуору отежава одлазак у виду јона.¹⁶⁸

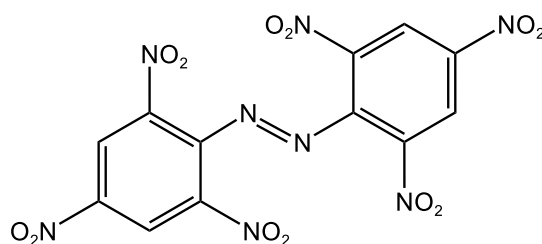
Веза која се често јавља у високоенергетским молекулима је C — N веза. Она често бива кључна приликом декомпозиције молекула који је садрже. Проучавањем молекула који садрже C — NF₂ фрагмент примећено је да постоји опасност од издвајања флуороводоника. Та реакција је термодинамички фаворизована. На пример, за издвајање поменутог гаса из молекула H₃C — NF₂ Гибсова слободна енергија износи -29 kcal/mol. Оно што смањује шансе да дође до реакције у једињењима у којима постоји поменути фрагмент јесте висока вредност активационе баријере за ову реакцију. За поменути пример она износи 38 kcal/mol. Упркос томе, постоји бојазан да ће доћи до нежељеног издвајања поменутог гаса. Једно од

предложених решења за овај проблем јесте да α -угљеник нема за себе везане водоникове атоме. Када се пореде молекули који садрже $C - NO_2$ фрагмент и њихови флуороамински аналози, нису примећене значајније разлике. Међутим, уколико су за исти атом угљеника везане $-NO_2$ и $-NF_2$ група обе $C - N$ везе у молекулу слабе у односу на аналоге у којима је угљеников атом везан за две исте групе. У погледу стабилности оваквих молекула, мање енергије дисоцијације поменутих веза указују на то да је она смањена.^{168,169}

Посматрање и поређење термодинамичких параметара попут енталпије формирања је неизоставно при проучавању карактеристика високоенергетских једињења. Сматра се да што је вредност енталпије негативнија, то једињење поседује и може да ослободи већу количину енергије. Ипак, то не мора бити пресудан фактор када се посматра енергетски садржај молекула. Примећено је да једињења која садрже дифлуороаминску групу приликом сагоревања ослобађају већу количину енергије од аналога који садрже нитро-групу.¹⁷⁰

У већини случајева, већа густина високоенергетског материјала указује на боље карактеристике истог. Поређењем овог параметра за нитро- и дифлуороаминску групу може се приметити да друга има за око 1,06 пута већу густину.¹⁷⁰ Са повећањем броја $-NF_2$ група унутар молекула густина додатно расте. Од значаја су и положаји ових група. Проучавањем серије ароматичних једињења пронађено је да до највећег повећања густине долази када се оне налазе у орто-положају. Повећан број $-NF_2$ супституената нема искључиво добар утицај на детонационе перформансе молекула, већ их може чинити и осетљивим на удар. Ова појава највише долази до изражаја у случају ароматичних прстенова који су сачињени од шест угљеникових атома. Код алифатичних молекула није примећен значајнији утицај. Изузетно изражен индуктивни ефекат ове групе представља једну од могућности за објашњење ове појаве. Услед велике електронегативности флуора, ова група привлачи електронску густину ка себи. Због тога се при посматрању мапа електростатичког потенцијала за ароматичне молекуле у чијем су саставу ове групе негативан потенцијал увек налази на $-NF_2$ супституентима, док се позитиван потенцијал налази изнад централне регије молекулске површи.¹⁷¹

Податке о томе какав утицај на молекул може имати присуство дифлуороаминске групе дала је и студија рађена на хексанитродиазобензенима који као један од супституената имају баш ову групу.¹⁷² Хексанитроазобензен (Слика 12) је високоенергетски материјал чија су својства испитивана још средином двадесетог века.^{172,173} Постоји у више полиморфних форми,¹⁷⁴ али оно што је значајно у његовој структури јесте постојање већег броја $-NO_2$ група, као и азидне везе којом су повезана два бензенова прстена. Сматра се да продужена конјугација која настаје као последица овакве структуре има позитиван утицај на детонационе перформансе овог молекула. Исти утицај има и поменута $-NO_2$ група. Увођењем $-NF_2$ групе као супституента одређене карактеристике се мењају. Прорачуни рађени теоријом функционала густине указују на то да се вредности енталпије формирања не мењају у већој мери. Ипак, енергија која се ослобађа приликом детонације је значајно већа у случају молекула у коме су присутни дифлуороамински супституенти. На значајан утицај указује и повећана густина у односу на почетни молекул. У складу са тим, расту и детонациони притисак, као и детонациона брзина.



Слика 12. Структура хексанитроазобензена¹⁷²

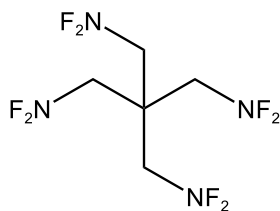
Разлика по питању свих наведених величина је све већа са порастом броја $-NF_2$ група у молекулу. Са становишта стабилности молекула, постоје одређени параметри који индукују смањење стабилности. Један од њих је наелектрисање нитро групе. Оно може да утиче на способност ове групе да привлачи електроне. Што је та вредност мања, то би молекул могао бити мање стабилан. Управо то се дешава приликом увођења $-NF_2$ групе у хексанитроазобензен. Други показатељ би могло бити повећање енергија највише попуњене молекулске орбитале и најниже непопуњене молекулске орбитале.¹⁷² Постоји претпоставка да већи енергетски јаз између ових орбитала резултује већом стабилношћу молекула према удару. Међутим, новија истраживања су показала да поменута корелација није увек тачна.¹³⁷ Уколико долази до повећања енергија обе орбитале, енергетски јаз ће имати врло сличне вредности. Број дифлуораминских супституената има велики утицај на енергију дисоцијације везе. Када се у молекулу хексанитроазобензена налази само један или два оваква супституента, постоје три опције за иницирање детонације. Прва је раскидање везе између прстена и дифлуораминске групе. У другом случају може доћи до раскидања везе између прстена и нитро групе, док у последњем може да се раскине веза између азо групе и прстена. Све три енергије су по вредностима веома блиске. Ситуација се мења приликом увођења трећег $-NF_2$ супституента. Уколико постоји три или више оваквих супституената, готово је извесно да је веза која се раскида управо она између прстена и нитро групе, на шта указује најнижа вредност енергије дисоцијације везе.¹⁷²

Сматра се да присуство флуора у високоенергетским материјалима који садрже угљеник, водоник, кисеоник, азот и флуор има позитиван утицај у погледу електронске густине. Претпоставља се да је то последица два фактора. Први је да увођењем атома флуора долази до повећања густине кристала. Други јесте тај да флуор утиче на различите експлозофоре у молекулу, што доводи до удруженог утицаја на енергију молекула. Комбинацијом метода рачунарске хемије и доступних експерименталних података показало се да једињења на бази фуразана која у свом саставу имају супституенте који садрже $-NF_2$ групе имају сличне детонационе карактеристике хексанитрохексаазаизовурцитану (скр. „CL-20“). То показује да би овакви молекули потенцијално могли представљати нову класу високоенергетских једињења.¹⁷⁵

Оксидациона средства се додају експлозивима ради снабдевања експлозива кисеоником.¹⁷⁶ Из тог разлога оксидациона средства морају имати што већи баланс кисеоника. Изостанак кисеоника у катјонском делу оксидационог средства јонског високоенергетског једињења резултује смањењем баланса кисеоника. То утиче на перформансе самог оксидационог средства, али и високоенергетског материјала. Као добри кандидати за катјоне су се показали $[NF_2O]^+$ и $[N_3NFO]^+$. Анализа базирана на теорији функционала густине показала је да ови катјони граде соли које су по својим карактеристикама упоредиве са амонијум-динитрамидом и амонијум-перхлоратом. Услед велике реактивности једињења које граде ови катјони, врло је тешко вршити експериментална истраживања.¹⁷⁷

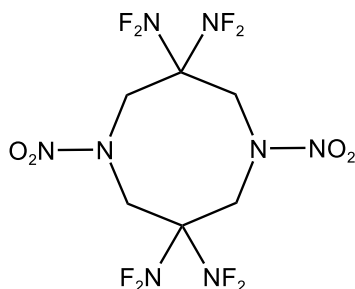
Познати су многи примери коришћења хемијских и биолошких оружја у историји ратовања. Данас се у сврху заштите користе ваздушне бојеве главе које у свом саставу имају биоцидне агенсе. Њихова улога је да униште или неутралишу активне агенсе уколико дође до њиховог ослобађања.¹⁷⁸ Биоцидно дејство флуороводоника је одавно познато. Врло је ефикасан за уништавање спора антракса. Принцип његове употребе сводио се на то да се средина у којој је коришћено биолошко оружје изложи високим концентрацијама овог гаса. Касније се вишак флуороводоника неутралише неком базом. На тај начин настаје со коју је лако уклонити испирањем. Употребом неорганских халогенида као производи могу настати једињења која су веома штетна за животну средину, чиме се отежава ремедијација. Како би се то спречило, истраживања су усмерена на органске високоенергетске материјале који садрже флуор. Приликом детонације у којој учествују оваква једињења, као директан производ настаје флуорорводоник који испуњава своју улогу биоцидног средства. Најпре су у фокусу била

једињења која као супституент имају -NF_2 групу. Према истраживањима која је спроводила америчка влада, издвојила су се два потенцијална кандидата. Први је октафлуорпентаеритритилтетрамин (Слика 13).¹⁷⁹



Слика 13. Молекул октафлуорпентаеритритилтетрамина¹⁷⁹

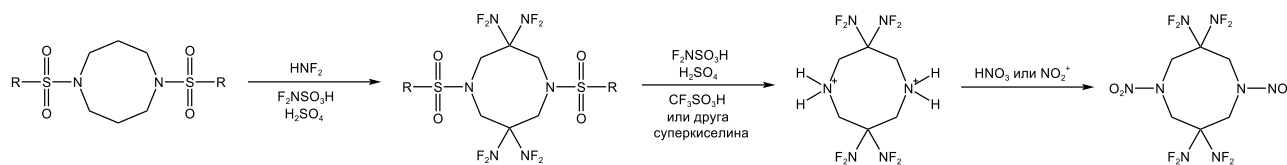
Он је аналог РЕТН-а који поседује дифлуораминске групе. Детаљнија истраживања су показала да ово једињење има ниску тачку топљења и да је веома испарљиво. То се доводи у везу са нерегуларностима у његовој кристалној структури. Услед тога, одустало се од његове употребе у својству биоцидног агенса. Други предлог је био 3,3,7,7-*tetrakis*(дифлуорамин)октахидро-1,5-динитро-1,5-дазоцин, познатији као HNFX (Слика 14). Експериментална истраживања показала су да ово једињење има мању густину од оне коју предвиђају теоријске методе.¹⁷⁹ Упркос томе, његове детонационе перформансе су боље у поређењу са перформансама циклотертаметилен-тетранитрамина (скр. *HMX*). Што се тиче осетљивости, она зависи од врсте иницијације. Када се посматра осетљивост на удар, она је упоредива да вредностима за CL-20. Међутим, HNFX показује осетљивост ка електричном пражњењу и трењу.¹⁸⁰



Слика 14. Структура HNFX¹⁷⁹

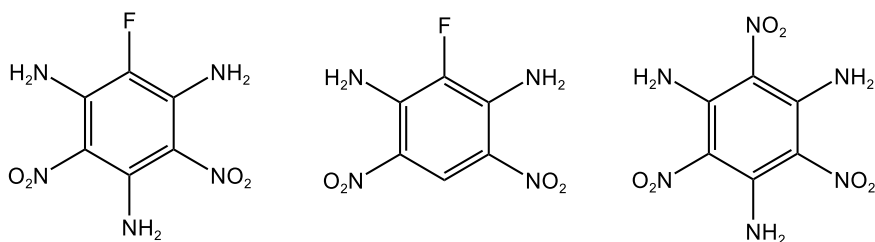
HNFX се показао као врло ефикасан при уништавању спора антракса. Није искључено да поред флуороводоника биоцидном дејству овог једињења доприносе и неке друге халогене врсте које настају као производ експлозије. Оно што је поменуто истраживање потврдило јесте да су споре антракса уништене дејством биоцидног агенса, а не другим факторима детонације, као што је топлота.¹⁷⁹ HNFX има и своје недостатке. Осетљивији је од РЕТН-а. Због тога се може сврстати у примарне експлозиве. Управо та осетљивост би могла бити проблем при практичној примени. Могла би се пронаћи одређена решења како би се она смањила, али се испоставило да је производња HNFX-а у већим количинама скупа.¹⁸¹ Као последица увођења NF_2 групе се јављају одређене компликације приликом синтезе.¹⁸⁰ Метода која се показала као најбоља до сада је неисплатива.¹⁸¹ Она представља синтезу HNFX-а из *N*-тетрахидро-1,5-дисулфонил-1,5-дiazоцин-3,7(2H,6H)-диона (Слика 15). Потом се врши његово дифлуораминовање, при чему треба водити рачуна да је количина дифлуорамина који му се додаје минимално четири пута већа од количине диона. У следећем кораку се врши депротекција азота. У ту сврху се користе супер киселине попут трифлуорметансулфонске киселине. Тако добијени производ се нитрује помоћу нитронијум соли или азотне киселине у присуству неке супер киселине. Цена појединих компоненти у синтези (нпр. трифлуорметансулфонске киселине) чини ову синтезу скупом у погледу масовне

производње.¹⁸² Ово је навело научнике да истраживања усмере ка органским високоенергетским једињењима флуора у којима је флуор везан директно за угљеник.¹⁸¹



Слика 15. Шематски приказ реакција синтезе HNFx-a¹⁸²

Услед велике електронегативности атома флуора, његовим увођењем долази до веће поларизације молекула. Као последица тога ствара се додатно место на молекулу преко кога се могу остварити водоничне интеракције. Њихов утицај на стабилност молекула је од великог значаја. Пример јесу молекули 2-флуор-1,3,5-триамино-4,6-динитробензена и 2-флуор-1,3-диамино-4,6-динитробензена (Слика 16). У овим молекулима су за бензенев прстен везане нитро и амино групе, што подсећа на молекул 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензена који је за сада једини експлозив који је признат као отпоран на топлоту и са смањеном осетљивошћу (Слика 16). Сматрало се да ће се супституцијом нитро групе атомом флуора добити стабилнији молекули. Резултати су показали да водоничне интеракције које се јављају између различитих молекула у оквиру истог слоја у комбинацији са $\pi - \pi$ стекинг интеракцијама међу ароматичним прстеновима имају за последицу велику густину ових материјала, али и детонационе перформансе упоредиве са перформансама ТАТВ-а.¹⁸³ Као боља замена за нитро групу се показала трифлуорметил група. Њена густина је већа од густине нитро групе. Примећено је да молекули који садрже ову групу имају већу инертност у погледу хемијске реактивности, али и осетљивости на топлоту.¹⁸⁴



Слика 16. Структуре 2-флуор-1,3,5-триамино-4,6-динитробензена (лево), 2-флуор-1,3-диамино-4,6-динитробензена (средина) и ТАТВ-а (десно)¹⁸³

Група која је заступљена у новијим молекулима који би потенцијално могли бити високоенергетски јесте $-CF_3$ (Слика 17). Примећено је и да молекули који садрже ову групу имају већу инертност у погледу хемијске реактивности, али и осетљивости на топлоту. Такође, долази до пораста електронегативности унутар молекула. Увођењем ове групе смањује се и површинска енергија молекула. Њена величина упоредива је са величином *tert*-бутил групе (Слика 17). Управо та волуминозност јој повећава шансе за формирање халогених интеракција.¹⁸⁵

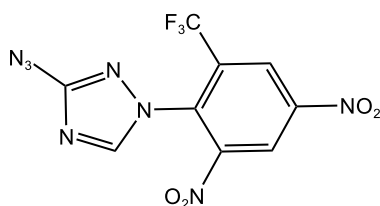


Слика 17. CF_3 - (лево) и *tert*-бутил група (десно)

Испитивањем серије молекула на бази [1,2,4]тиазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразина супституисаних трифлуорметил групом примећено је да оваква једињења имају изузетно смањену осетљивост ка спољним факторима. Густина оваквих кристала достиже и вредност

од $1,9 \text{ g/cm}^3$. Утицај халогених интеракција на све поменуто је испитан рачунањем Хиршфелдових површи и њихових дводимензионалних мапа (енг. *2D Fingerprint plots*), чиме је он потврђен. Додатну стабилност пружа измештање позитивног потенцијала који се код високоенергетских материјала налази изнад централне регије молекулске површи. Услед велике вредности електронегативности флуора, он повлачи електронску густину ка себи, те се позитиван потенцијал измешта из централне регије.¹⁸⁵

Рађена је комбинована студија која се бавила *N*-арил-поли-1,2,3-триазолима и тетразолима са трифлуорметил и нитро групама као супституентима. Након успешне синтезе, једињења су подвргнута различитим експерименталним техникама ради карактеризације и детаљнијих испитивања. Теоријски део истраживања рађен је теоријом функционала густине. Показало се да се скоро сва испитивана једињења могу сматрати стабилним на повишеним температурама. Известан број има и задовољавајућу густину, што утиче на детонациону брзину и притисак. У погледу густине и детонационих перформанси, најбоље резултате има једињење у којем су C-N везом повезани бензенев прстен који има два нитро супституента и једну трифлуорметил групу и триазолски прстен чији је супституент азидо група (Слика 18). Густина овог молекула износи $1,80 \text{ g/cm}^3$. Израчуната брзина детонације је 7279 m/s , а детонациони притисак $23,47 \text{ GPa}$. Енталпије формирања свих испитиваних једињења су позитивне и имају вредности од $544,54 \text{ cal/g}$ до $937,99 \text{ cal/g}$. Из тога се може закључити да би њихова декомпозиција била егзотермна. На основу добијених резултата, оваква једињења би могла да се разматрају као кандидати за потенцијалне експлозиве.¹⁸⁶



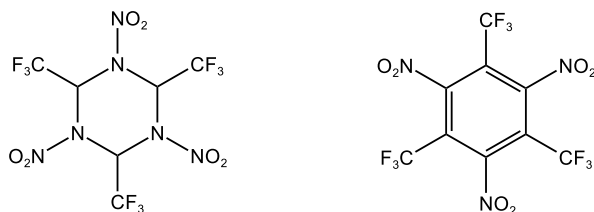
Слика 18. Структура испитиваног трифлуорметил супституисаног *N*-арил-поли-1,2,3-триазолног деривата¹⁸⁶

Један од битних фактора при разматрању једињења као потенцијалних високоенергетских материјала јесте да њихова синтеза буде једноставна, јефтина и што мање штетна за околину и људе који их синтетишу. Тражене услове би могао да задовољи 3-нитро-7-(трифлуорметил)-1,2,4-триазол[5,1-с]-1,2,4-триазин-4-амин познатији као TFX. Ово једињење је након синтезе подвргнуто експерименталним и теоријским испитивањима. Рендгенском структурном анализом одређена је кристална структура. Примећено је да је густина мања од неких аналога који не поседују трифлуорметил групу као супституент. Управо је та група означена као разлог за мању густину јер услед њене волуминозности долази до стерних сметњи. То би могло довести до повећања осетљивости овог материјала. Ипак, постојање водоничних и π - π стекинг интеракција унутар кристала спречава да до тога дође. Шта више, ово једињење веома је стабилно и показује добре детонационе перформансе.¹⁸⁴

Потенцијалну нову класу високоенергетских материјала представљају соли 3-(динитрометил)-5-(трифлуорметил)-1*H*-1,2,4-триазола и база богатих азотом. Имају задовољавајућу густину. Њихове детонационе особине су сличне молекулима класичних експлозива попут RDX-а. Нови материјали нису много осетљиви на механичке стимулансе. Уз обећавајуће карактеристике, ова класа једињења би требало детаљније да се испита.¹⁸⁷

Као што је већ речено, халогено супституисани експлозиви пронашли су своју примену као биоцидни агенси. Иако HNFX показује добре резултате на овом пољу, он има извесних недостатака који су раније наведени. Влада Сједињених Америчких Држава покренула је истраживање ради проналаска кандидата који би могли да замене ово једињење. Разматрана су само једињења у чврстом агрегатном стању јер су остала мање практична за ову намену.

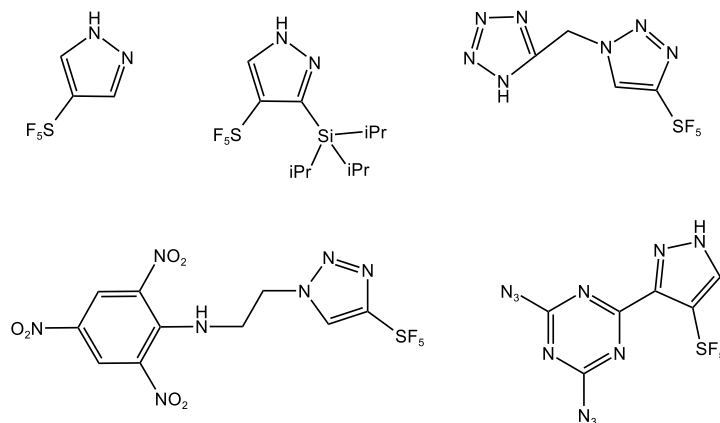
Издвојила су се два једињења. Једно је *tris*(трифлуорметил)RDX који је познатији као TFM-RDX (Слика 19). Оно има добре физичке особине и задовољавајућег је енергетског садржаја. Од великог значаја је и то што се лако синтетише. Уз све то, има висок садржај флуора. Поређењем класичних експлозива и њихових аналога који садрже CF_3 групу примећено је да увођењем ове групе молекули постају мање осетљиви на удар, те да би њено присуство могло имати позитиван ефекат на овај материјал. Према теоријским испитивањима рађеним на овом једињењу, његовим разлагањем приликом детонације би настало 13,95% флуороводоника. Проблем се јавља јер би се флуор из TFM-RDX-а делом везао за угљеник и формирао угљеник-тетрафлуорид. Ово једињење нема позната биоцидна својства попут флуороводоника, па његов настанак није пожељан. Значајан помак се јавља уколико се почетном једињењу дода мала количина RDX-а. На овај начин се побољшава баланс кисеоника. Одређена количина флуора ће поново прећи у споредне производе, али ће проценат насталог флуороводоника бити већи. Поред овог једињења, пажњу је привукао и 1,3,5-тринитро-2,4,6-*tris*(трифлуорметил)бензен (Слика 19). На основу структуре претпоставља се да би ово једињење могло имати добре карактеристике. Поменуто једињење још увек није синтетисано, те ове претпоставке нису званично потврђене.¹⁸¹ Уз не толико компликовану синтезу и добре детонационе перформансе, као могуће замене се помињу и деривати 2-нитро-[1,2,4]-триазоло[1,5-а]пиримидина који имају трифлуорметил групе као супституенте.¹⁸⁸



Слика 19. Структура TFM-RDX-а (лево) и 1,3,5-тринитро-2,4,6-*tris*(трифлуорметил)бензена (десно)¹⁸¹

Једињења која садрже пентафлуорсулфонил групе се често користе као енергетска оксидациона средства.¹⁸⁹ Утицај ове групе на високоенергетске материјале и даље није у потпуности разјашњен. У новијим истраживањима једињења која у свом саставу имају трифлуорметил групу се често пореде са пентафлуорсулфанил аналозима. Показало се да по својим карактеристикама пентафлуорсулфонил група може бити добра замена за трифлуорметил групу у органометалним комплексима.¹⁹⁰ На пољу високоенергетских материјала студије једињења која садрже ову групу су претежно теоријске.¹⁸⁰ Поједини научници сматрају да су оваква једињења запостављена и да их треба детаљније испитати. Као разлог наводе то што се истраживања претежно фокусирају на трифлуорметил групу.¹⁹⁰

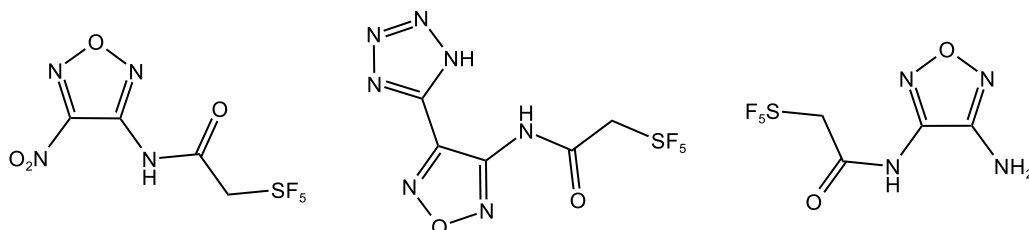
У литератури постоји неколико карактеристика које се везују за увођење пентафлуорсулфонил групе. Најпре се истиче то да она има већу густину од нитро групе ($2,57 \text{ g/cm}^3$ у поређењу са $2,17 \text{ g/cm}^3$). Она има већу густину и од поменуте трифлуорметил групе чија густина износи $2,25 \text{ g/cm}^3$.¹⁸⁹ Због тога високоенергетски материјали која садрже пентафлуорсулфонил групе имају предиспозиције за добре детонационе перформансе. Она има и већу диелектричну константу од трифлуорметил групе. Услед већег броја атома флуора долази до повећања електрон-привлачног ефекта.¹⁸⁹ У највећем броју радова на тему ове групе се као последице њеног увођења наводе и повећана хидрофобност материјала, смањена површинска енергија и повећана термална стабилност.¹⁸⁰ Све ово указује на то да би ова група могла у будућности да замени трифлуорметил групу. У прилог томе говори и студија која се бавила пентафлуорсулфанилпиразолима, пентафлуорсулфанил-1,2,3-триазолима и њиховим дериватима (Слика 20).¹⁸⁹



Слика 20. Примери испитиваних пентафлуорсулфанилпиразолских и пентафлуорсулфанил-1,2,3-триазолских деривата¹⁸⁹

Иако су једињења успешно синтетисана, већи део испитивања је урађен теоријски. Од њихових карактеристика највише се истиче термална стабилност. Детонационе перформансе су им упоредиве са тринитротолуеном. Нека од испитиваних једињења имају боље детонационе перформансе и од аналога који садрже трифлуорметил групу.¹⁸⁹ Заправо, то су показали и резултати студије рађене на супституисаним 4-трифлуорметил или 4-пентафлуорсулфанил моно и поли-1,2,3-триазолним једињењима. Оба истраживања су ово довела у везу са повећањем густине материјала услед веће густине пентафлуорсулфонил групе у односу на трифлуорметил групу.^{189,191}

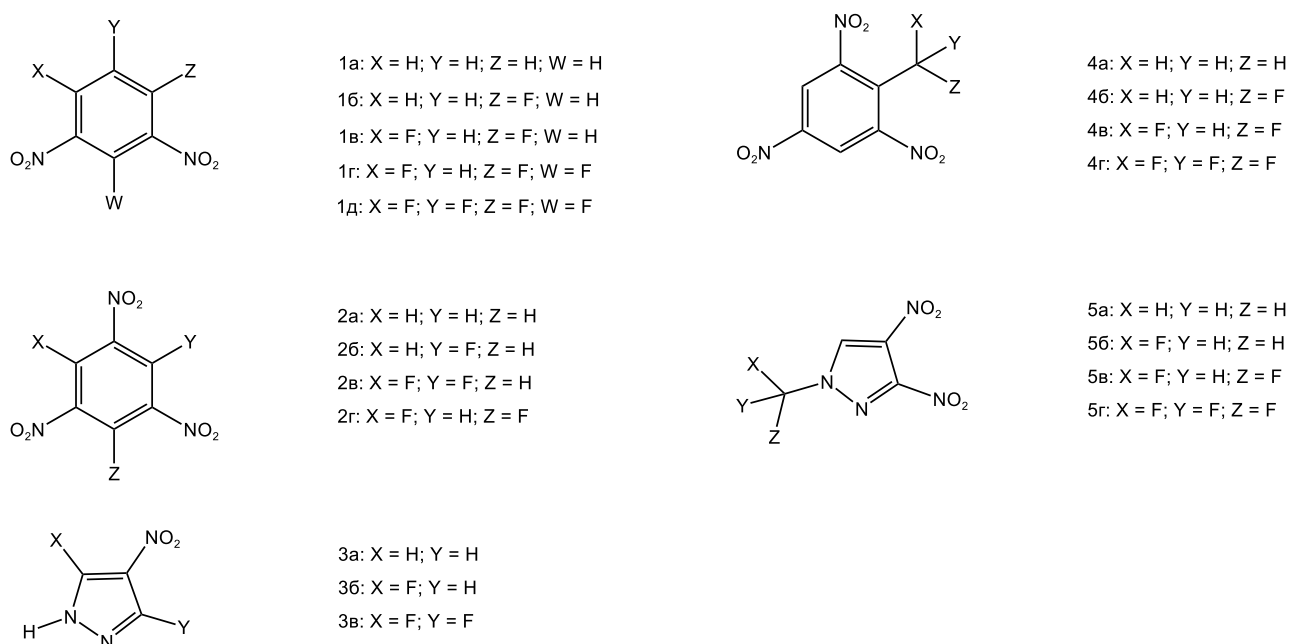
Испитивања енталпија формирања енергетских материјала који садрже пентафлуорсулфонил групу рађена су теоријским методама које се заснивају на теорији функционала густине.¹⁹² Вредности енталпија су добијене методом изодезмичних реакција. Рачунати су и притисак и брзина детонације помоћу Камлет-Јакобсових једначина које су прилагођене овој класи једињења. Аутори су се водили претпоставком да целокупна количина азота при детонацији прелази у елементарни азот. Кисеоник би са водоником наградио воду. Када се водоник потроши, кисеоник оксидује угљеник до угљеник(IV)-оксида. Након тога следи оксидација сумпора до сумпор(IV)-оксида. Уколико се том приликом не утроши сав кисеоник, он се издваја у виду елементарног кисеоника. На основу добијених резултата закључено је да једињења која садрже пентафлуорсулфонил групу и прстен фуразана представљају добре кандидате за нову класу високоенергетских једињења (Слика 21), како због добрих детонационих перформанси, тако и због термалне стабилности. Треба узети у обзир да Камлет-Јакобсове једначине нису у потпуности развијене за експлозиве који садрже неке друге атоме поред угљеника, водоника, кисеоника и азота. Због тога треба бити обазрив при разматрању резултата добијених grubim модификацијама Камлет-Јакобсове једначине. Кључни корак при декомпозицији оваквих једињења јесте раскидање S – F везе (која у овом случају представља „везу окидач“). Такође, примећено је да увођењем пентафлуорсулфонил групе расте и хемијска стабилност.¹⁹²



Слика 21. Потенцијални кандидати за високоенергетске материјале који садрже -SF₅ групу¹⁹²

Експлозивне смеше често садрже метале као што је алуминијум. У таквим случајевима би могло да дође до повећања енергије система уколико се трифлуорметил група замени пентафлуорсулфонил групом. Објашњење за ту појаву може се добити разматрањем реакција до којих долази употребом ових оружја. У оба случаја ће се формирати Al – F везе, само што приликом тога у првом случају долази до раскидања C – F везе. У другом се раскида S – F веза, при чему је разлика у енергијама између раскинуте и формиране везе већа него у првом случају, те се овом приликом ослобађа већа количина енергије.¹⁸⁹

Новија студија рађена на тему утицаја броја флуоридних супституената у молекулу на енергетске карактеристике нитроароматичних једињења која поседују бензеново и пиразолово језгро је показала да пораст броја атома флуора као супституента има негативан утицај на стабилност молекула (Слика 22).¹⁹³ Самим тим, са порастом броја флуоридних супституената материјали израђени од ових једињења постају несигурнији за употребу.



Слика 22. Испитивани системи при проучавању утицаја броја флуоридних супституената на енергетске карактеристике молекула¹⁹³

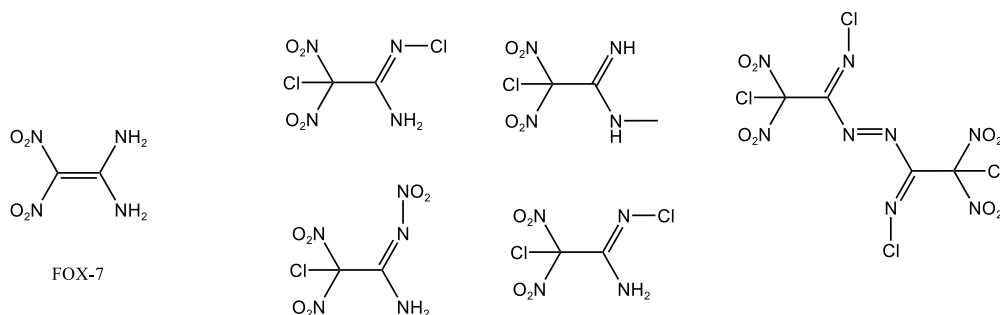
Истраживање је рађено теоријом функционала густине, при чему је B3PW91 функционал коришћен за оптимизацију структура, а M062X за прорачуне енергије (енг. *Single point calculation*).¹⁹³ Већ је било речи о значају међумолекулских интеракција на осетљивост високоенергентских материјала. Како се планарни молекули боље пакују у кристалне структуре, планарност молекула би могла да указује на већу отпорност материјала ка механичким начинима иницијације. Примећено је да увођењем атома флуора као супституената долази до губитка планарности у испитиваним молекулима. Аутори проналазе објашњење за ову појаву у две чињенице. Прва јесте да је флуор, упркос малим димензијама ипак већи од водоника. Због тога могу да се јаве мале стерне сметње између флуора и нитро групе везане за ароматично језгро. Друга чињеница на коју се скреће пажња јесте различита природа водоника у односу на флуор у погледу електрон-привлачног ефекта. Водоник има један електрон који ће му послужити за формирање везе са угљеником, те му практично остаје само један протон. Око водоника се јавља позитиван електростатички потенцијал. Око нитро групе се јавља негативан електростатички потенцијал, што доводи до благог електростатичког привлачења када се водоник налази у *ortho*- положају у односу на нитро групу. Флуор је најелектронегативнији атом, те привлачи електронску густину ка себи. Како се око њега ствара негативан потенцијал, постоји могућност за благе одбојне силе између флуора и нитро групе када су ова два супституента везана за два суседна атома ароматичног језгра. Примећено је и

да енергија дисоцијације најслабије $C - NO_2$ везе опада са порастом броја флуоро супституената. Са аспекта међумолекулских интеракција примећено је да флуор учествује у интермолескулским водоничним везама и халогеним интеракцијама. Нису примећене интрамолескулске водоничне везе. Није примећено ни постојање σ -шупљине, што није зачуђујуће када се узму у обзир ранија истраживања. У погледу вредности које према Камлет-Јакобсовим једначинама директно утичу на детонационе карактеристике, јављају се супротни ефекти. Наиме, са порастом броја флуоро супституената расте и густина. Међутим, степен пораста густине опада са повећањем броја атома флуора у молекулима. Са друге стране, енталпија формирања молекула опада са порастом броја флуоро супституената, при чему степен тог пада расте како се повећава број атома флуора. Ово за последицу има то да брзина и притисак детонације најпре расту, а затим почињу да опадају. У свим структурама, осим структуре 1, пик у вредности за брзину детонације се јавља када у молекулу постоји само један флуоро супституент. Овој структури пик вредности се примећује код дифлуорованог супституента. Ово једињење је показало већу стабилност у односу на монофлуоровани дериват, што аутори рада истичу као изузетак. Експерименталним путем, за синтетисано једињење 1б, испитивана је његова осетљивост ка удару и трењу. Измерена је и температура на којој долази до његове термалне декомпозиције. На основу добијених резултата аутори су закључили да би у будућности могло да се разматра као потенцијални високоенергетски материјал који би био сигурнији за употребу.¹⁹³

2.6.2. Високоенергетска једињења хлора

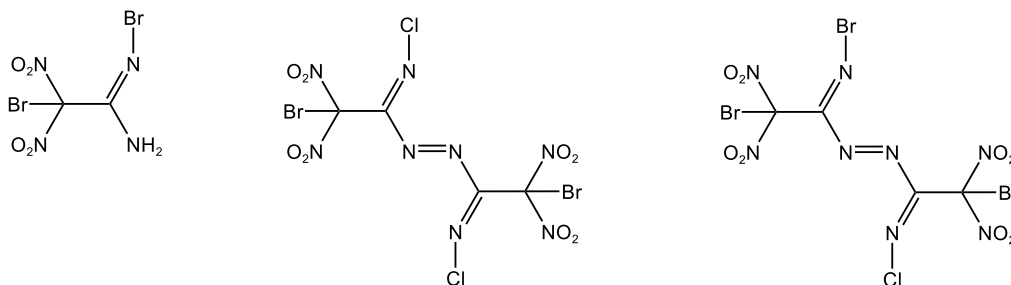
Као што је раније речено, присуство халогена у једињењима може имати негативан утицај на молекуле класичних експлозива. Један од примера јесте студија рађена на ТАТВ о којем је већ било речи. Он је један од секундарних експлозива који се сматрају неосетљивим. Његова синтеза се одвија у два корака. Полазна компонента је 1,3,5-трихлорбензен. Најпре се врши његово нитровање помоћу азотне киселине активираним олеумом. На тај начин се добија међупроизвод 1,3,5-трихлор-2,4,6-тринитробензен. Помоћу гасовитог амонијака у толуену се врши супституција атома хлора амино групама, те се добија жељено једињење. Примећено је да при синтези настаје споредни производ који је изолован и окарактерисан. У питању је 1,3,5-триамино-2-хлор-4,6-динитробензен (скр. *TACDNB*). Диференцијалном скенирајућом калориметријом мерене су температуре декомпозиције ТАТВ и *TACDNB*. За прво једињење она износи 380°C, а за друго 322°C. То значи да је добијени споредни производ мање термички стабилан од главног производа. У погледу осетљивости на трење, оба једињења показују исте резултате. Највећа разлика се јавља у осетљивости на удар. Вредност h_{50} за ТАТВ износи од 150 до 170 cm. За *TACDNB* ова вредност је троструко мања и износи од 50 до 58 cm. Примећено је и да чак и трагови *TACDNB*-а у ТАТВ-у утичу на његове карактеристике и доводе до повећања осетљивости ка удару. Услед свега наведеног, закључено је да *TACDNB* не утиче добро на квалитет ТАТВ-а, као и да сам не показује потребне карактеристике како би се разматрао као високоенергетски материјал. Због тога је потребно спречити споредне реакције које доводе до његовог настајања. Аутори као решење предлажу да се у реакциону смешу уводи гасовити амонијак и при том притисак одржава на мање од 5 бара.¹⁹⁴

Само хлоровање одређених молекула класичних експлозива може довести до побољшања њихових карактеристика. *FOX-7* се користи као секундарни експлозив (*Слика 23*). Оно по чему се издваја јесте његова смањена осетљивост на одређене стимулансе попут трења и удара. Испитивани су деривати овог експлозива. Једињења која су била обухваћена јесу халогеновани деривати са и без азо мостова (*Слика 23*).¹⁹⁵



Слика 23. Молекул FOX-7 (лево) и његови халогеновани деривати¹⁹⁵

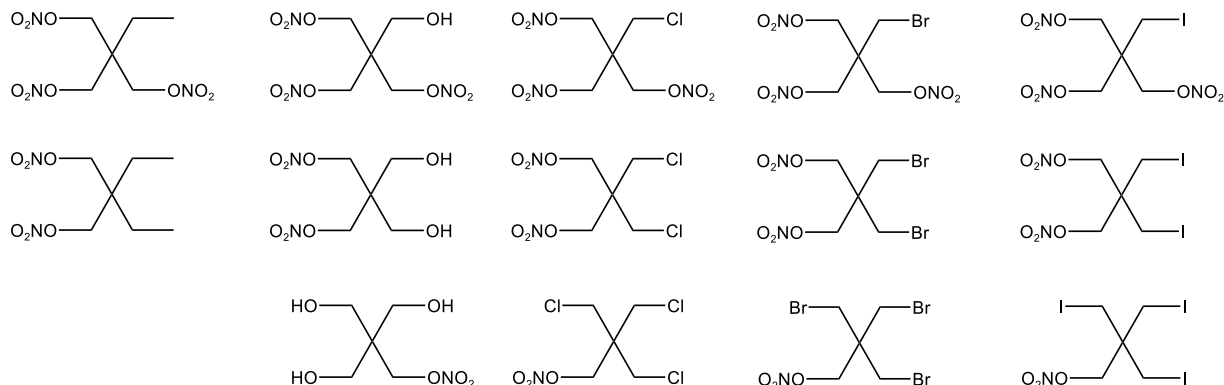
Халогени увођени у једињења су били хлор и бром. Увођење само брома као супстиuenta у диазо једињење није било успешно јер једињење није било стабилно. При поређењу термалне стабилности почетног једињења и његових деривата, могло се приметити да су сви деривати мање стабилни од FOX-7. Овај експлозив се разлаже на 274°C, док је највећа температура разлагања деривата 147°C за монохлоровану и нитровану верзију FOX-7. Све вредности су ниже и од температуре разлагања PETN-а (160°C). Већи проценат деривата има густину која је већа од почетног материјала. Приликом поређења детонационих притисака и температура, FOX-7 има боље карактеристике. Аутори истичу да су перформансе ових деривата упоредиве са TNT-ом. Анализом кристалних структура примећена су одступања у валенционим угловима која се приписују стерним сметњама услед волуминозности хлора и брома. Оно по чему се ови деривати истичу јесте да се могу понашати као хиперголична оксидациона средства. То значи да у контакту са одређеним горивима настаје смеша која се спонтано пали. Као мера за поређење ове карактеристике се користи време одложеног паљења – ID време (*енг. ignition delay time*). Оно представља временски период који је потребан да се појави пламен од тренутка када гориво дође у контакт са оксидационим средством. Хиперголична својства халогенованих деривата FOX-7 су испитивана на њиховим смешама са горивима као што су: етилендиамин, 1,3-диаминопропан, монометилхидразин и хидразин-хидрат. Добијена времена су поређена са ID временима за смеше беле пушљиве азотне киселине и истих горива. Коришћена је управо ова киселина јер је од раније познато да она са неким алифатичним аминима попут етиламина и пропиламина гради овакав тип смеша. Већина смеша испитиваних халогенованих деривата FOX-7 имала је краћа ID времена у односу на смеше беле пушљиве азотне киселине са истим горивима. Посебно су се истакла три једињења са слике 24. Њихова ID времена су у опсегу 2 – 6 ms у смешама са свим горивима. Поређења ради, израчунато ID време беле пушљиве азотне киселине у смеси са хидразин-хидратом износи 19 ms, док ID време за једињење 1 у контакту са истим горивом износи 4,7 ms. Оваква сазнања отварају нове могућности у примени деривата FOX-7.^{195,196}



Слика 24. Структуре халогенованих деривата FOX-7: једињења 1 (лево), 2 (средина) и 3 (десно)¹⁹⁵

Слични закључци изведени су и при проучавању деривата PETN-а. Према најчешће прихваћеној дефиницији, високоенергетска једињења која су мање осетљива од пентаеритрол-тетранитрата се сматрају секундарним експлозивима. Из тог разлога често се праве поређења карактеристика нових кандидата за експлозиве са карактеристикама овог једињења. Поставља

се питање како модификовање овог једињења утиче на његове карактеристике. Овим се бавио Николас Лиз (ориг. *Nicholas Lease*) са групом сарадника. Они су испитивали супституисане деривате PETN-а, при чему су у њима нитро групе мењали метил и хидроксилним групама, као и атомима халогених елемената (хлором, бромом и јодом) (Слика 25).¹⁹⁷

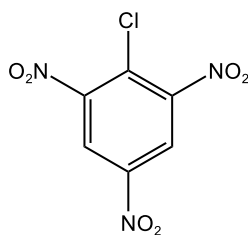


Слика 25. Деривати PETN-а који садрже атоме халогених елемената¹⁹⁷

Истраживања су рађена на моно-, ди- и трисупституисаним дериватима, са изузетком молекула чије синтезе нису успеле (дисупституисани деривати са две метил групе, као и сви деривати са хидроксилном групом као супституентом). Резултати су добијени комбинацијом теоријских и експерименталних метода. Анализом кристала моносупституисаних деривата примећено је да величина супституента има утицај на дужину његове везе са угљеником из скелета овог молекула. Што је супституент мањи, то је поменута веза краћа. При поређењу густина моносупституисаних деривата и PETN-а, само у случају када су супституенти хлор и метил група, вредности су мање од вредности за изворни молекул. Ова вредност за монојодосупституисани молекул је највећа и износи $2,158 \text{ g/cm}^3$ (док је густина PETN-а $1,845 \text{ g/cm}^3$). Објашњење вредности добијено је анализом Хиршфелдових површи и 2D отисака (енг. *two-dimensional fingerprint*). Са повећањем величине супституента расте и број интеракција које он гради. Осетљивост на удар је испитивана експериментално методом падајућег чекића. Вредност добијена за почетни PETN молекул је $10,2 \pm 0,9 \text{ cm}$. Када се ова висина упореди са вредностима добијеним за деривате који садрже халогене, може се закључити да су сви они мање осетљиви на удар. У случају моносупституисаних халогено деривата, вредности су скоро три пута веће. Најмање осетљив је дериват који садржи хлор ($30,8 \pm 2,5 \text{ cm}$). Аутори су ове карактеристике монохалогенованих деривата упоредили са онима за HMX и RDX. Ди- и трисупституисани деривати су се показали изузетно отпорним на овај вид стимулације. Максимална висина са које је падала тежина од $2,5 \text{ kg}$ на испитиване материјале је 320 cm . Поменута једињења нису експлодирала ни при коришћењу максималне висине. Оно што је посебно интересно је чињеница да су сва једињења постала отпорна и на стимулацију трењем, без обзира на број супституената. Битно је напоменути да је почетни молекул релативно осетљив на овај вид стимулације. Модификација PETN-а у већини случајева има утицаја и на осетљивост ка електричној варници. Исту вредност као PETN ($0,0625 \text{ J}$) имају моносупституисани деривати са хлором и јодом, као и моно- и дисупституисани дериват који садржи јод. Резултати за осетљивости ка трењу и електричној варници нису били доступни за тријодо супституисани дериват. Што се тиче иницијације електричном варницом, најотпорнијим су се показали дихлоро- и трихлоро- супституисани деривати ($0,2500 \text{ J}$). Диференцијалном скенирајућом калориметријом одређене су температуре топљења и декомпозиције пентаеритрол-тетранитрата и његових деривата. Тачке топљења свих деривата су ниже од вредности за PETN. Ово једињење се разлаже на температури од $166,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Једино се хлоро деривати разлажу на нижим температурама. При томе, температуре разлагања опадају са повећањем броја атома хлора у молекулу. У случајевима брома и јода ситуација је сасвим другачија. Сви деривати се разлажу на вишим температурама у односу на PETN и

температуре расту са порастом броја атома халогена као супституената. Теоријом функционала густине израчунате су карактеристике PETN-а и деривата. Том приликом коришћена је B3LYP функционал. Енталпија формирања PETN-а износи -444 kJ/mol. Сви халоген деривати имају позитивније вредности. Оно што је приметно у оквиру група које су супституисане истим бројем халогена јесте да вредност енталпије формирања расте од хлоро деривата ка онима чији је супституент јод. Увођење већег броја халогена (од један до три) утиче на пораст енталпије сразмерно порасту броја супституената. На основу наведеног може се закључити да ће тријодо супституисанимати најпозитивнију вредност, што и јесте случај. Он једини има позитивну вредност енталпије формирања која износи 8 kJ/mol. Повећање вредности енталпије формирања са повећањем броја халогена као супституената се може повезати са смањењем броја нитро група у молекулу. Поред наведене величине, са овим могу се повезати и вредности топлоте експлозије. У случају ових вредности, нема јасног тренда међу моносупституисаним халогено дериватима, док се код ди- и трисупституисаних поново примећује пад вредности од деривата који садрже хлор ка онима који садрже јод као супституент. Вредности опадају са повећањем броја халогено супституената, односно са смањењем броја нитро група у молекулу. Како су то групе које доприносе повећању енергије молекула, овакав след је очекиван. Исти трендови се могу приметити и када се посматрају вредности топлотног капацитета. Смањењем броја нитро група у молекулу смањује се и осетљивост (посебно ка удару), што се манифестује и кроз поменуте карактеристике добијене теоријским методама. Баланс кисеоника за сва једињења је негативнији у односу на пентаеритрол-тетранитрат. Од свих халогена, најнижу вредност има тријодо супституисани дериват (-64,7%). Из свега наведеног, може се закључити да супституција нитро група PETN-а халогенима доводи до смањења осетљивости. Оно што аутори рада истичу јесте значајан пад који се јавља код дисупституисаних деривата. Њихова претпоставка јесте да је то повезано са природом атома халогена који имају тенденцију да инхибирају сагоревање.¹⁹⁷

Када се прича о високоенергетским једињењима хлора, свакако је најбитније поменути пикрил-хлорид (Слика 26). Средином двадесетог века рађена су кристалографска истраживања која су имала за циљ да открију структуру овог једињења. Она коју су добили Вилис (ориг. *Jean S. Willis*) и сарадници указују на одсуство планарности у овом молекулу. Сматра се да је то последица резонанционог ефекта и стерних сметњи. Атом хлора који је супституент у овом молекулу је изузетно велики, те доводи до ротације две *ortho* оријентисане нитро групе. Она група која се налази у положају 4 остаје планарна у односу на ароматични прстен. Оно што је занимљиво јесте да хлор није подједнако удаљен од две нитро групе између којих се налази, што је повезано са тим да углови које граде поменуте групе са равни прстена нису исти. Све наведено указује на то да овај молекул нема ниједну раван симетрије.¹⁹⁸



Слика 26. Структура пикрил-хлорида

Детаљна квантохемијска анализа пикрил-хлорида рађена је теоријом функционала густине коришћењем B3LYP функционала.¹⁹⁹ Конјугација између бензеновог прстена и нитро група је слабија, на шта указују подаци добијени анализом Миликенових наелектрисања. У јединичној ћелији пикрил-хлорида атоми кисеоника из нитро група су усмерени ка атомима водоника. Разлог за то је што се на атомима кисеоника јавља негативно наелектрисање, а на атомима водоника позитивно. На овај начин смањују се одбојне силе у оквиру јединичне ћелије. Поменута анализа Миликенових наелектрисања показала је да су наелектрисања на

кисеоницима који граде нитро групу мало негативнија када се посматрају молекули у јединичној ћелији у односу на наелектрисања истих атома у изолованом молекулу. Са друге стране, наелектрисање азота из нитро групе има мало негативнију вредност при анализи изолованог молекула у односу на молекул у оквиру јединичне ћелије. Управо захваљујући овим подацима су аутори извели поменути закључак о јачини конјугације између нитро групе и бензеновог прстена. Друга информација која је добијена анализом Миликенових наелектрисања јесте да се на хлору јавља позитивно наелектрисање. То значи да је хлор преко своје везе са угљеником из бензеновог прстена део конјугованог система, те да донира свој електронски пар прстену. Присуство нитро група олакшава овај процес.¹⁹⁹ Оптимизацијом геометрије примећено је одступање нитро група у *orto*- положају у односу на раван прстена, што је било већ познато од раније. Анализа Миликенове популације указује на то да је веза угљеник-азот најслабија у овом молекулу, те да се прва раскида приликом декомпозиције. Познато је да ово једињење кристалише у просторној групи $P2_1/c$, што говори о просторном распореду молекула у кристалној решетки. Податак који је добијен овом студијом јесте енергија те решетке. Она износи $-50,99 \text{ kJ/mol}$. Добијена вредност мања је од уобичајених, за шта могу постојати различити разлози. Као главни се наводи лоше паковање. То се сматра последицом малог поларитета молекулске површи, али и доминантног негативног наелектрисања на кисеонику.¹⁹⁹

Прикрил-хлорид се често користи ради увођења пикрил групе у неко једињење реакцијама нуклеофилне супституције. Ова група има три NO_2 - супституента у свом саставу, па се сматра да може допринети енергетском садржају једињења у које се уводи. Управо те групе имају јак електрон-привлачни ефекат због чега се ово једињење користи у поменутом типу реакција. Присуство пикрил фрагмента не мора нужно резултовати побољшањем детонационих карактеристика молекула. Јигитер (ориг. *Aynur Ozler Yigiter*) је са групом сарадника пре осам година синтетисао 10 једињења богатих азотом. Она су добијена реакцијом пикрил-хлорида и пиразола, његових деривата, имидазола, гуанина, 1,2,4-триазола и његових деривата. Карактеризација ових једињења је рађена експерименталним методама (IR, NMR, MS, елементална анализа). Једињења су подвргнута термогравиметријској анализи, као и диференцијалној скенирајућој калориметрији. Део истраживања, попут рачунања енталпија формирања за нека од једињења рађен је теоријским путем. Добијени резултати су били супротни од очекиваних. Није примећена значајна промена у енталпијама експлозије. Примећен је пад у вредностима за енталпију термалног разлагања који се јавља услед формирања 4,6-динитрофуроксана као једног од производа. Због тога аутори истичу да је приликом синтезе новог високоенергетског материјала од великог значаја размотрити његову структуру.²⁰⁰

Поред органских једињења хлора која показују карактеристике високоенергетских материјала, у употреби су и његова неорганска једињења. Једно од најчешће коришћених јесте амонијум-перхлорат. Он је саставни део композитних горива у ком има улогу оксидационог средства. Амонијум-перхлорат чини од 60% до 80% горива, док су остале компоненте у већини случајева метални прах (најчешће алуминијум) као гориво, катализатори који утичу на брзину сагоревања и полибутадиен са хидроксилним завршецима (скр. *НТРВ*) као везивно средство.²⁰¹

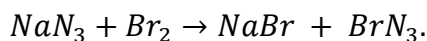
Перхлорати се могу наћи и у високоенергетским једињењима чија структура подсећа на структуру перовскита. То су једињења опште формуле ABX_3 и карактеристичне структуре коју поседује CaTiO_3 . Управо по називу минерала оваквог састава је цела група једињења добила то име. Група кинеских научника испитивала је једињења формуле $\text{H}_2\text{dabco}[\text{M}(\text{ClO}_4)_3]$, при чему је *dabco* заправо 1,4-диазобисцикло[2.2.2]октан, а катјони натријум, калијум, рубидијум и амонијум. Диференцијалном скенирајућом калориметријом добијене су температуре разлагања ових једињења. Приметно је да су вредности температура разлагања преко 344°C , док су за молекуле неких класичних експлозива попут НМХ-а око 280°C . Иако су густине свих испитиваних материјала сличне густини поменутог експлозива, вредности детонационих

притисака и брзина су мало веће. Исто важи и за вредности топлоте која се ослобађа при експлозији. Енталпије формирања су веће и до 25 пута у односу на НМХ, при чему за перовскит који је у свом саставу имао рубидијум ова вредност није наведена. Сви материјали су мање осетљиви од НМХ-а на иницијацију ударом, али више осетљиви када се она врши трењем. Баланс кисеоника је за сва једињења 0%, са изузетком перовскита који као катјон поседује амонијум-јон. Његова вредност за ову величину је негативна (-5,6%). Оно што је ова студија показала јесте да су овакви материјали по својим карактеристикама упоредиви са постојећим експлозивима, те да се и сами могу испитивати као потенцијални кандидати.^{202,203}

Како употреба високоенергетских једињења на бази хлора може оставити негативне последице на животну средину, велики број истраживања има за циљ синтезу материјала која у свом саставу немају овај елемент. То је посебно изражено код једињења која се користе као биоцидни агенси, Испитивања оваквих једињења су рађена у прошлости. На пример, влада Сједињених Америчких Држава је разматрала одређена једињења хлора за употребу у борби против биолошког оружја. То су били хексахлормеламин, 1,3,5-бензентрис(*N*, *N*-дихлорамино)тиазол (скр. *BDT*) и 5-(*N*, *N*-дихлорамино)тетразол. На основу добијених резултата, ова једињења су окарактерисана као гора биоцидна средства од *HNFX*-а о којем је раније било речи. Испоставило се да хексахлормеламин није толико склон ка детонацији, што га додатно чини непоузданим биоцидним агенсом.¹⁷⁹ Каснија истраживања су показала да су једињења јода најефикаснија на овом пољу, о чему ће касније бити речи.

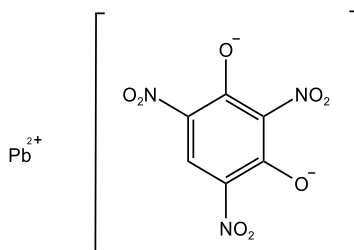
2.6.3. Високоенергетска једињења брома

Експлозивна природа појединих једињења брома одавно је позната. У првој половини двадесетог века синтетисан је азид брома.²⁰⁴ Та синтеза била је подстакнута раније синтетисаним и окарактерисаним азидом јода. Ово једињење добијено је помоћу елементарног брома и разблаженог раствора натријум-азида. Паре брома су пропуштане кроз раствор поменуте соли, при чему је дошло до реакције:



Добијени азид брома је наранцасто-црвене боје. У питању је течност веома експлозивне природе. Препорука је да се при употреби овог азидида у сврхе синтезе он разблажи инертним гасом или неким неполарним растварачем попут хексана.²⁰⁵

Када говоримо о азидима, један од често коришћених примарних експлозива је азид олова. Поред тога користи се и његов стифанат (Слика 27). Позната су токсична дејства овог метала, као и штета коју коришћење оваквих једињења може имати по животну средину.⁵

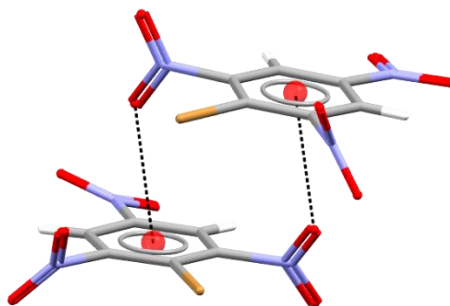


Слика 27. Олово(II)-стифанат⁵

Новија истраживања теже ка проналаску нових примарних експлозива који у свом саставу неће садржати овај тешки метал. Као потенцијална замена су се наметнула високоенергетска комплексна једињења, међу којима су комплекси бакар(II)-бромата. Испитивана су једињења чији су лиганди били молекули воде, као и молекули на бази тетратиазола и тритиазола. Оно због чега ова једињења привлаче пажњу јесте могућност иницијације путем ласера који емитује светлост тачно одређене таласне дужине. Сматра се да

разлагањем ових комплекса настају производи мање штетни по животну средину, чему у прилог говоре и резултати анализе масеног спектра. Из њих се види да као продукти неће настати ни елементарни бром, као ни бромоводоник.²⁰⁶

Органска једињења брома у хемији високоенергетских материјала претежно се користе при синтези других високоенергетских једињења. У ту сврху се највише користи пикрил-бромид. Иако и сам има потенцијала да се користи као експлозив, најчешће служи за увођење пикрил групе при синтези других материјала. Кристалографска истраживања показала су да пикрил-бромид има пет полиморфних облика. Они су у литератури означени ознакама грчког алфабета од α до ϵ . Полиморфни облици су облици једног истог једињења у којима су молекули у кристалној структури другачије распоређени у простору. Оно што је заједничко за све кристалне структуре пикрил-бромида јесу типови међумолекулских интеракција који се јављају. Прве јесу водоничне интеракције C – H/O типа. Приметна је понављајућа јединица која настаје захваљујући њима. Кисеоник из нитро групе која је у *para* положају у односу на бром гради овај тип интеракција са другим молекулом пикрил-бромида преко водоника који је у том молекулу у *meta* положају у односу на бром. Први молекул гради интеракције преко свог *meta* водоника са нитро групом трећег молекула пикрил-бромида. Исте интеракције се јављају између другог и трећег молекула чиме се формира мотив у виду троугла. Понављајућу јединицу истог облика формира и други тип интеракција, а то су интеракције које настају услед индукованог дипола. Оне се јављају између нитро групе у *orto* положају у односу на бром једног молекула и атома брома из другог молекула, та су означене као N – O/Br тип интеракција. Оба поменута типа интеракција јављају се у оквиру истог слоја у кристалној решетки. Аутори рада истичу значај N – O/ π интеракција које се јављају између слојева (Слика 28). Нитро групе које су најближе бром у оријентисане тако да одступају од равни прстена. Како је атом брома велики, другачија оријентација би довела до стерних сметњи. Једина нитро група која се налази у равни прстена је она која се налази у положају 4. Нитро групе у положајима 2 и 6 преко својих кисеоника могу да интерагују са делокализованим π -системом ароматичног прстена из наредног слоја. Формирањем овог типа интеракција долази до стабилизације структуре пикрил-бромида. Ипак, аутори сматрају да им није посвећено довољно пажње у односу на њихову улогу.^{207,208}

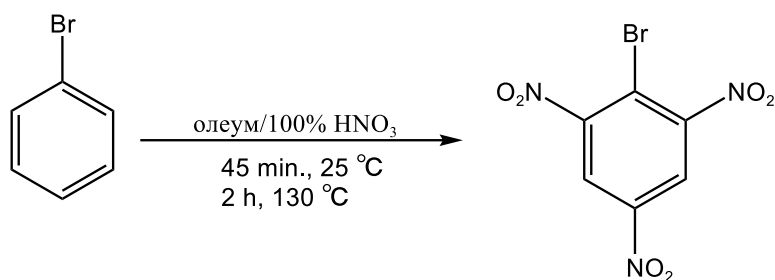


Слика 28. N-O/ π интеракције између слојева^{207,208}

Истраживања базирана на квантној механици су показала да су ове интеракције потенцијално јаче и од водоничних које се јављају у оквиру истог слоја.^{209,210} Упркос многим сличностима, различити геометријски параметри, као и распоред молекула унутар кристалне структуре полиморфа пикрил-бромида утиче на карактеристике сваког од ових облика. Познавање ових својстава, као и начина синтезе сваког од облика од великог су значаја ради добијања материјала што бољих карактеристика, али и ефикасније синтезе истог.^{207,208}

Пре неколико година је представљен једноставнији начин синтезе пикрил-бромида (Слика 29). Ранији познати начини су захтевали доста времена, новца, употребу разних токсичних супстанци. Често се издвајао велики број споредних производа, те су и приноси реакција били мали. У новој, побољшаној верзији синтезе овог молекула као почетна компонента се користи 1-бром-бензен. Да би нитровање било могуће, потребно је азотну

киселину превести у активан облик. У те сврхе коришћен је олеум. У реакцији азотне и сумпорне киселине настаје нитронијум-јон (NO_2^+). Настала врста врши електрофилни напад на бензенов прстен који је богат електронима. Увођење прве нитро групе се ради на собној температури. Реакција траје 45 минута. Након тога је потребно повећати температуру. Примећено је да на температурама изнад 140°C долази до многих споредних реакција, што значајно утиче на принос. Оптимална температура је за 10°C степени нижа. Након два сата добија се пикрил-бромид у приносу од 72%. Значај синтезе овог једињења лежи у томе што халогениди попут хлора и брома представљају одлазеће групе које могу лако да се супституишу. На тај начин се пикрил група инкорпорира у неки други молекул доприносећи побољшању његових детонационих карактеристика.²¹¹



Слика 29. Реакција синтезе пикрил-бромида²¹¹

2.6.4. Високоенергетска једињења јода

Већ дуго низ година се високоенергетска једињења која садрже јод разматрају као потенцијална биоцидна средства. Ефикасност других халогена је неспорна, али њихова употреба може оставити последице на животну средину. Како се тежи што бржој ремедијацији, потребно је водити рачуна о томе каква се једињења користе, односно какве последице могу оставити производи који настају након детонације коришћеног експлозива. Употребом једињења која садрже јод, производи који настају и испољавају биоцидна својства су елементарни јод, јодоводоник, јод(V)-оксид или одређени јони попут тријодидног. Постоје једињења чијим се разлагањем ослобађа и HI_3O_8 . Употреба таквих једињења није пожељна јер производ који настаје не може показати свој пун капацитет услед његове хигроскопности и генералне осетљивости на влагу. Исто важи и за поменути оксид јода(V).²¹² Заправо, ово једињење може да се у литератури представи и као $\text{HIO}_3 \cdot \text{I}_2\text{O}_5$, те поменута сличност по питању карактеристика није чудна.²¹³ Ограничено биоцидно дејство испољавају и тријодидни и јодатни јон. Они су од значаја само у базној средини и то на вредностима рН већим од 8,5.²¹⁴ Сва наведена једињења не доводе до додатног загађења средине, те су једињења јода најпожељнија за употребу у борби против биолошког оружја. Сматра се да је једињење ефикаснији биоцид што је проценат јода у њему већи.²¹⁵ Због тога је саставни део сваког истраживања које обухвата ова једињења и одређивање процента јода. Концентрација јода који је потребан да би се микроорганизми из биолошког оружја уништили зависи од врсте самог микроорганизма, али је најчешће у распону 0,2 – 14,6 ppm.²¹⁶ Разматрају се и производи реакције детонације. Уколико је предвиђени проценат јода који настаје при детонацији већи, то се једињење сматра бољим биоцидним средством. Поред јода се у највећем броју случајева посматра и проценат јодоводоника који теоријски настаје. За ове сврхе се најчешће користи програм развијен од стране Националне лабораторије Лоренс Ливермор (ориг. *Lawrence Livermore National Laboratory*) под називом CHEETAH.²¹⁷

Биоцидно дејство јода се испољава на различите начине. Генерално, може се рећи да утиче на аминокиселине и нуклеинске киселине патогена јер онемогућава синтезу протеина потребних за његово функционисање. Тако, на пример, реагује са сумпором из тиолне групе аминокиселина доводећи до његове оксидације до сулфонских киселина. На овај начин се ометају путеви са синтезу појединих протеина. На ароматичне аминокиселине, као и

пиримидинске нуклеинске киселине јод делује тако што доводи до супституционих реакција. На овај начин се повећава обим молекула, што негативно утиче на формирање водоничних веза услед појаве стерних сметњи. Јод делује на мембрану и преко незасићених масних киселина тако што долази до његове адиције на двоструке везе. Сви поменути процеси доводе до изливања садржаја из мембране, те до уништења микроорганизма.^{218,219}

Након свега, логично би било закључити да је идеално средство за борбу против биолошког оружја елементарни јод. Ипак, његова употреба у том облику није могућа због сублимације.²¹⁵ Због тога се тежи ка употреби једињења чијом детонацијом као један од производа настаје елементарни јод. Такође, биоцидно дејство се повећава употребом високоенергетских једињења. Доказано је да позитиван ефекат имају низак притисак и дуготрајно излагање високој температури до којих долази у оваквим ситуацијама.²¹⁵ Шрив (ориг. *Jean'ne M. Shreeve*) је са својим сарадницима груписала ова једињења у три категорије:

- једињења богата јодом
- једињења богата јодом која у свом саставу имају кисеоник
- остала (кокристиали, МОФ-ови итд.).²²⁰

Према њима, једињењима богатим јодом се сматрају она у којима више од пола укупне масе једињења чини маса јода. У тим једињењима јод се налази у виду јодида или је стабилизovan грађењем веза са угљеником или кисеоником.²²⁰

Хетероциклична једињења која као један од супституената имају јод или -IO₂ групу (енг. *iodyl group*) на основу својих карактеристика представљају добре кандидате за биоцидна средства. Рађено је истраживање на 15 различитих једињења у којима је један од супституената био јод и 6 једињења која су у свом саставу имала -IO₂ групу. Резултати и карактеристике једињења која садрже -IO₂ групу ће бити разматрани касније. Проценат јода у једињењима која у свом саставу као један од супституената имају елементарни јод је био у распону 65,4 – 89%, те се ова једињења могу сврстати у једињења богата јодом. Хетероциклични прстенови који су садржали јод као супституент или супституенте су били пиразол, имидазол, тиофен, фуран, пирол, као и компликованији системи који су се састојали од 1,3,5-триазинског и имидазоловог прстена. Велика густина карактеристика је сваког од једињења. Примећено је да она расте са порастом броја атома јода као супституената. При поређењу система са имидазоловим и пиразоловим прстеном, прва имају нешто мању густину. Оно што је битно јесте да су сва испитивана једињења термички стабилна. Поред јода на ово утичу и други супституенти, па тако увођење карбоксилне и метил групе има супротне утицаје на ова једињења. Карбоксилна група негативно утиче на термичку стабилност, али и на густину. Позитиван утицај метил групе се огледа у томе што се једињења која су је имала у свом саставу разлажу на вишим температурама. Њихове тачке топљења су ниже. Енталпије формирања свих испитиваних молекула су биле позитивне. Додатком сваког новог јода као супституента на неки од хетероцикличних прстенова који садрже азот енталпија формирања расте за 62 – 64 kJ/mol. Као пример за поређење детонационих притисака и температура се често користи тринитротолуен. Потребно је да су вредности за испитивана једињења упоредиве са вредностима за ТНТ, што важи за овај случај. Теоријска испитивања ових једињења показала су да при њиховој детонацији настају велике количине јодоводоника и молекулског јода, чиме се остварује њихово биоцидно дејство.²²¹

У многим средствима против алергија, бактерија, гљива и вируса присутна су једињења која у свом саставу имају 1,2,3-триазолски прстен. Због тога су развијене методе за синтезу триазола који као један од супституената имају јод попут 4-јод-1H-1,2,3-триазола и 4,5-дијод-1H-1,2,3-триазола из триазола. Оба једињења имају позитивне енталпије формирања. Брзине и притисци на којима долази до детонације добијени теоријским путем износили су 5112 m/s и 15,33 GPa, односно 4090 m/s и 11,41 GPa. Поред тога, проценат јода у оба једињења прелази 50% (65,1% и 79,1%), те се могу сврстати у једињења богата јодом. Уколико се узме у обзир

наведени утицај триазолског прстена, његовом комбинацијом са јодом се стварају нове могућности за синтезу ефикасних биоцидних средстава.²¹⁴

Поред карактеристика које треба да задовоље биоцидни агенси, пажња се придаје и начинима њихове синтезе. Битно је да синтезе буду што једноставније и јефтиније, а да се притом жељено једињење добије у добром приносу. Велики број једињења са биоцидним дејством која у свом саставу имају јод се могу добити електрофилним јодовањем. Реакције овог типа су коришћене на молекулима 1,4-ди(1*H*-пиразол-1-ил)бензена и бензимидазола. Од добијених једињења која имају више атома јода као супституенте, издвојио се тетрајодбензимидазол. Иако и сам има задовољавајуће карактеристике у погледу потенцијалног биоцидног агенса, показао се као добар прекурсор за синтезу 4,5,6,7-тетранитро-1*H*-бензимидазол-2(3*H*)-она. Синтеза овог једињења је од значаја јер оно, поред добрих детонационих карактеристика, има и малу осетљивост на удар.²²² Електрофилно јодовање један је од начина за добијање 3,4,5-тријодпиразола, 1-метил-3,4,5-тријодпиразола и 1-дијодметил-3,4,5-тријодпиразола.²²³ Синтезом из одговарајућих *N*-супституисаних пиразола и молекулског јода у присуству трифлуорсирћетне и сумпорне киселине друго једињење се добија у добром приносу (82%). Принос при синтези првог једињења је нешто мањи (63%), док је при синтези трећег био најлошији (30%). Енталпије формирања испитиваних молекула добијене су теоријским методама и све су биле позитивне. Од великог значаја је и чињеница да сва једињења поседују висок проценат јода (до 89,2%). Молекулски јод представља и главни производ који настаје детонацијом сваког од молекула. Аутори рада су закључили да ова једињења могу да се разматрају као потенцијални биоцидни агенси.²²³ Навели су да су њихове вредности детонационих притисака мале (4,5 – 5,5 GPa), а исто важи и за брзине детонације. Касније студије су показале да је ефикасност 3,4,5-тријодпиразола упитна, о чему ће касније бити речи. Нитровањем овог једињења и 1-метил-3,4,5-тријодпиразола добијени су 3,4-динитро-5-јодпиразол и 1-метил-3,4-динитро-5-јодпиразол. Увођењем нитро групе побољшавају се детонационе перформансе. Услед њиховог присуства расту и енталпије формирања ових једињења у односу на прекурсоре. Не треба заборавити да је у овим једињењима извршена супституција јода нитро групама. То за последицу има смањен проценат јода у односу на прекурсоре који достиже и разлику од 50%, али аутори рада сматрају да то не утиче у већој мери на њихову ефикасност.²²³

Као што је раније наведено, детонацијом једињења богатих азотом, као кључни производ настаје елементарни азот. Тиме се смањује проценат штетних утицаја на животну средину. У ову групу би могла да се сврстају једињења: 1-(2-(3,4,5-тријод-1*H*-пиразол-1-ил)етил)-1*H*-тетразол-5-амин (скр. *PETA*), 1-(2-(2,4,5-тријод-1*H*-имидазол-1-ил)етил)-1*H*-тетразол-5-амин (скр. *IETA*) и (N-(1-(2-(3,5-дијод-4-нитро-1*H*-пиразол-1-ил)етил)-1*H*-тетразол-5(4*H*)-илидин)нитрамид (скр. *NPTN*).²¹⁵ За овај тип једињења пожељно је да однос угљеника и азота буде што мањи. Сва три једињења имају повољан однос ових атома у молекулима. Енталпије формирања су за сва једињења позитивне. За прва два су вредности велике и разликују се за око 20 kJ/mol. У случају једињења *NPTN*, вредност је за око 18 пута мања од друге две. Разлика се приписује нитро групама које се налазе у саставу овог једињења. Детонациони притисци и брзине су нешто нижи у односу на вредности ТНТ-а, али у случају једињења *NPTN* одступања нису велика. При поређењу са притисцима и брзинама детонације 3,4,5-тријодпиразола, све вредности су веће. Диференцијалном скенирајућом калориметријом су мерене температуре декомпозиције. Добијене вредности не прелазе 247,3 °C у случају једињења *PETA*. Густине су мерене пикнометром. Примећено је да јод и нитро група имају супротне ефекте на густину. Јод је повећава, а нитро група смањује. Проценат јода у прва два једињења износи преко 67%, док је код трећег та вредност мало мања од 50%. Тиме би се прва два једињења могла сврстати у групу једињења богатих јодом. Како би се испитала примена ових једињења, она су подвргнута тесту.²¹⁵ У одговарајућу подлогу су засејане културе бактерија које се могу наћи на кожи. Испитивана једињења су поређена са слепом пробом као и са пробама у којима је испитивано дејство 3,4,5-тријодпиразола. Свако једињење је у затвореној посуди изложено

температури од 400 °C током три минута. Производи њихове разградње су уведени у подлоге у којима су засејане културе. Системи су посматрани током 15 дана. Резултати испитивања су показали да 3,4,5-тријодпиразол не би био добар избор при одабиру биоцидног агенса. У пробама у које су уведени производи његове разградње су биле видљиве бактеријске културе. Такав резултат није био изненађујући јер су након хлађења уведене смеше производа у медијум са културама били видљиви трагови сублимације јода. Због тога би приликом коришћења овог једињења у борби против биолошког оружја било потребно користити смешу која садржи неко оксидационо средство. У систему који је садржао 3,4,5-тријодпиразол примећен је раст бактерија недељу дана након почетка експеримента. Аутори претпостављају да је разлог за то мала концентрација јода у систему јер се једињење није у потпуности разложило. Преостала три једињења су била значајно ефикаснија. Бактерије нису успеле да преживе у средини која је била изложена производима њихове разградње. При томе, употреба додатних оксидационих средстава није била неопходна. Добијени резултати указују на то да би ова једињења могла да се разматрају као кандидати за борбу против биолошког оружја.²¹⁵

Слична студија урађена је на 2,6-дијод-3,5-динитро-4,9-дихидропиразол [1,5-*a*:5',1'-*d*][1,3,5]триазину.²¹⁸ Његова синтеза урађена је у неколико корака. Испитивањима није било подвргнуто само ово једињење, већ и она која су настала у међукорацима. Једињење које је представљало фокус овог истраживања имало је најмањи однос угљеника и азота од свих разматраних. Његова енталпија формирања имала је највећу вредност. Износила је 1195,69 kJ/mol. Међутим, наведено једињење је имало најмању густину у целој посматраној групи. То са друге стране, није оставило последице на његову детонациону брзину и притисак чије су вредности биле упоредиве са вредностима за ТНТ. Ово једињење показује изузетну термичку стабилност. Као кључни узрок за то се помиње његова трициклична планарна основа. Испитивања термичке стабилности рађено је диференцијалном скенирајућом калориметријом. Резултати су показали да ово једињење у потпуности сагорева или се разлаже на 323 °C. За испуњавање биоцидног дејства битно је да дође до потпуног разлагања биоцидног средства. На тај начин се ослобађа максимална количина биоцидног агенса, те су губици мањи, а учинковитост већа. Због тога су испитивања која се односе на термичка својства једињења од великог значаја. Концентрација јода која се ослобађа детонацијом овог једињења је мало мања од 50%. Иако би се на основу структуре очекивала већа вредност, осетљивост на удар за ово једињење износи 9 J. Као што је напоменуто на почетку, ово једињење је подвргнуто сличном тесту као и група тријодпиразола. Овај пут су испитивања проширена. Прву групу су чиниле културе бактерија узетих са површине коже. Друга група су биле бактерије *S. Aureus* засејане у одговарајућој хранљивој подлози, као представници Грам позитивних бактерија. Из спектра Грам негативних бактерија коришћене су културе бактерије *E. Coli*. Испитивано једињење је загрејано на 400 °C. Производи разградње су уведени у културе засађене на хранљивим медијумима. У свим групама је испитиван развој бактерија током тринаест дана при различитим почетним концентрацијама почетног једињења подвргнутог разградњи. Поређења су рађена у односу на слепу пробу. Све пробе у које су у медијум уведени производи разградње испитиваног једињења нису показале развој бактерија без обзира на врсту. Након месец дана подлога је поново испитивана. Примећено је да је ниво производа разградње испитиваног једињења опао. То указује да употреба овог једињења не би оставила штетне и трајне последице на животну средину.²¹⁸

Други приступ за синтезу једињења богатих јодом јесте синтеза у виду соли. На овај начин се могу побољшати карактеристике кроз две различите јединице. Кроз катјон богат јодом могуће је увести гориво (енергија) у материјал, док се преко анјона обезбеђује оксидационо средство. Анјони попут јодата и перјодата побољшавају баланс кисеоника.²¹² Поред тога обезбеђују висок садржај јода у једињењу. По правилу, овакве соли имају велику густину, као и низак напон паре. У највећем броју случајева, могу да се окарактеришу као термички стабилна једињења. Соли ова два анјона са катјонима на бази имидазола супституисаног са два или три атома јода или мостно повезаних прстенова имидазола

супституисаних јодом су испитиване као потенцијална биоцидна средства. Покушаји синтезе једињења која је требало да као анјон имају I_3O_8^- су били неуспешни. Разлог за то је слаба растворљивост поменутог анјона у органским растварачима, што отежава саму синтезу. При поређењу густина јодатних и перјодатних аналога је примећено да су први гушћи. У погледу енталпија формирања, перјодатни аналози су имали знатно ниже вредности, иако су за све испитиване молекуле оне биле негативне. Теоријска предвиђања производа детонације молекула указују на то да се разградњом јодатних аналога остварује боља ефикасност. Највећа количина јода се ослобађа детонацијом 1,3-диметил-2,4,5-тријодимидазолијум-јодата и она прелази 70% мас. Иако се сва једињења разлажу без топљења, температуре на којима до тога долази су ниске. Највећа износи 187 °C. Детонационе карактеристике једињења су задовољавајуће, али велики проблем приликом њихове потенцијалне употребе би била изузетно велика осетљивост на удар. Како би се тај проблем решио, аутори предлажу да се материјали који су сачињени од ових соли превуку танким филмом који би их штитио од удара, те на тај начин смањио њихову осетљивост.²¹²

Низак напон паре и велика густина карактеришу и полијодидне соли. Нека од испитиваних једињења овог типа су биридијинијум-тријодид и уротропијум-тријодид.²²⁴ Друго једињење није термички стабилно, те се примењују два приступа са циљем да се његова стабилност повећа. Први јесте повећање катјона, док је други повећање симетричности катјона. Студија рађена на квартернерним полијод-алкил-амонијум солима указала је на то да увођење полијодид анјона доводи до значајног повећања густине кристала у односу на прекурсоре. Формиране су тријодид и пентајодид соли. Само у једном случају примећено је и експериментално потврђено присуство I_8^- јона. Истиче се и позитиван утицај формирања полијодида на баланс кисеоника. Упркос томе, полијодидне соли се разграђују и топе на нижим температурама у односу на прекурсоре. Приметно је да се у свим случајевима у којима је било могуће израчунати ове температуре, топљење дешава на нижим температурама од декомпозиције. Сва испитивана једињења садрже висок проценат јода, али присуство супституената јода у катјонима може негативно да утиче на енергетске карактеристике. Као што је раније наведено, идеја која стоји иза синтезе енергетских соли богатих јодом јесте да се енергија једињења обезбеђује кроз катјон. Ови катјони немају групе које могу да допринесу енергетским карактеристикама молекула. Исто тако, недостају и места на којима би оне могле да се уведу супституицијом. Супституција атома јода групама које садрже азот би допринела побољшању енергетских карактеристика, али би довела до нежељеног смањења садржаја јода. Због тога је код оваквих једињења тешко пронаћи равнотежу између енергетског садржаја и ефикасности у испуњавању биоцидног дејства.²²⁴ Тај проблем се јавља код већине једињења овог типа која се састоје од угљеника, водоника, хетероцикличног азота и јода. Како би оваква једињења имала практичну примену потребно је да се нађе адекватан начин за модификацију којом би се увеле енергетске групе. Шрив са сарадницима предлаже додатак оксидационог средства ради побољшања баланса кисеоника.²²⁰

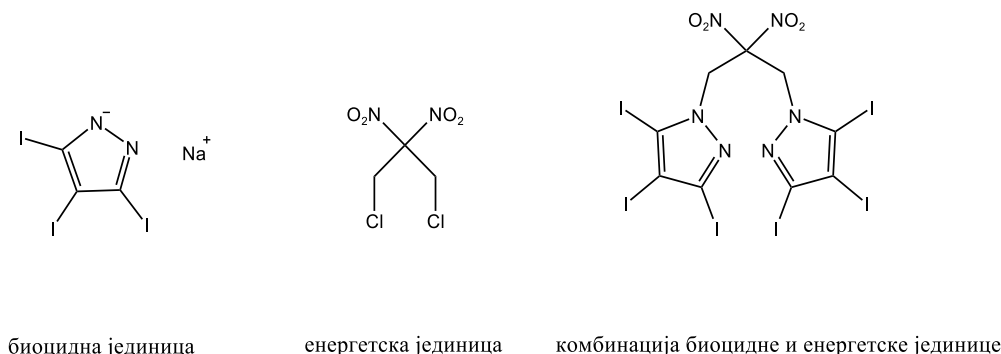
Поред соли чијим разлагањем настаје јод који испуњава биоцидно дејство, проучавана су и једињења чији су производи који настају након детонације други халогени или једињења халогена. Пример је студија која се бавила синтезом и карактеризацијом гвандинијум и амонијум-дифлуоројодата. Дејством производа насталих декомпозицијом оба једињења је примећено смањење раста бактерија. Као један од производа настаје и флуороводоник. Познато је да он може имати штетне ефекте на животну средину. Управо је то проблем који се јавља са већином једињења која садрже другу врсту халогена. Као што је на почетку речено, примена јода не оставља последице по околину, те су његова једињења најзаступљенија у борби против биолошких оружја.¹⁷⁸

При посматрању структуре $-\text{IO}_2$ групе се може приметити да она подсећа на нитро групу. Она има електрон-привлачни карактер. Као прекурсори за добијање једињења која садрже ову групу могу се користити аналози који подлежу оксидацији, а који садрже јод као један од

супституената. У највећем броју случајева приликом поређења ових аналога, једињења која имају јод као један од супституената садрже мање енергије. Раније је поменуто истраживање које је обухватало једињења која као један од супституената имају јод и $-IO_2$ групу. Другу групу је чинило шест једињења која су се састојала од пиразоловог или имидазоловог прстена за које су биле везане од 1 до 3 $-IO_2$ групе. Проценат јода у једињењима је био у распону 45,3 – 70,3%, при чему је само једино једињење имало проценат испод 50%. Сва испитивана једињења одликује велика густина. Када се пореде једињења пиразола и имидазола која поседују исти број $-IO_2$ група везаних за прстен, имидазолови деривати се разлажу на вишим температурама. Једињење чија је температура декомпозиције најнижа (159 °C) је 3,4,5-тријодил-1H-пиразол. Није пронађена повезаност између броја $-IO_2$ група и температуре декомпозиције. Ипак, примећено је да код деривата пиразола са порастом броја поменутих група расте и осетљивост на удар. Број група у свим испитиваним дериватима утиче и на енталпије формирања. Са порастом њиховог броја у молекулу, енталпија формирања опада. Скоро сви молекули имали су негативне вредности за ову величину. Позитивну вредност је имао само дериват пиразола који је поред једне $-IO_2$ групе у положају 3 имао и нитро групу везану за азот у положају 1. Управо присуство нитро групе може бити разлог за такву вредност енталпије формирања. Детонационе карактеристике свих једињења су задовољавајуће. Како присуство $-IO_2$ групе повећава осетљивост молекула, употреба ове класе једињења се ретко разматра.^{220,221}

Раздвајање биоцидне и енергетске јединице са циљем побољшања карактеристика и ефикасности материјала синтезом соли није показало очекивано добре резултате. Сама идеја нашла је своју примену кроз синтезу *bis*(тријодазола).²²⁵ Ова једињења се састоје од две јединице: енергетске и биоцидне. Биоцидне јединице чине молекули који у свом саставу имају велики масени удео јода. Два таква фрагмента (јединице) су спојена енергетском јединицом која у свом саставу има нитро групе. Синтезом оваквих једињења би се избегло смањење енергетског садржаја због високог садржаја јода, као и смањење ефикасности биоцида на рачун енергетског садржаја. Ефикасност јода би била повећана услед смањених губитака који настају као последица излагања јода високим температурама које се јављају приликом експлозија. Студија је испитивала једињења чије су делове богате јодом чинила два тријодимидазола или тријодпиразола прстена.²²⁵ Ово су уједно биле и биоцидне јединице ових материјала. Енергетске јединице су се састојале од мостова који су садржали једну или више нитро група. Управо су оне биле кључни фактор чија је улога повећање енергетског садржаја. Енергетске мостове међу биоцидним јединицама су чинили 2,2-динитропропан, 2,4,6-тринитро-2,4,6-триазахептан, 2,4-нитразапентан и 2-нитразапропан. Приликом испитивања термичке стабилности примећено је да су јодом супституисани хетероциклични прстенови стабилнији у односу на премोшћена једињења која граде. Када се пореде премошћени аналози тријодпиразола и тријодимидазола, могуће је уочити да се први разлажу на вишим температурама у односу на друге. Сва једињења обухваћена овом студијом која су у свом саставу имала овај хетероциклични прстен, осим *bis*-тријодпиразола премошћених 2,2-динитропропаном, имају ниже тачке топљења у односу на температуре на којима долази до њихове декомпозиције. Када су у питању енталпије формирања, резултати добијени теоријским испитивањима показали су да сва једињења имају позитивну вредност за ову величину. Пиразолови аналози имају мало позитивније вредности у односу на имидазолове. Са порастом броја нитро група везаних за азоте скелета енергетског моста расте и енталпија формирања једињења, што је и очекивано. Пораст ове вредности са порастом броја нитро група не прате једињења са 2,2-динитропропанским мостом. Осетљивост на удар за сва испитивана једињења је испитивана експерименталним путем. Добијене вредности су биле у распону 4 J – 10 J, при чему су у већини случајева тријодпиразолски аналози показали мању осетљивост. Теоријским путем предвиђени су производи детонације сваког од испитиваних једињења. Према добијеним резултатима, свако од њих након експлозије као продукт даје висок проценат јодоводоника и молекулског јода, те би на основу овог параметра свако могло

да се разматра као кандидат за биоцидно средство. Када се посматрају детонационе перформансе ситуација је мало другачија. Једино су једињења у којима су биоцидне јединице премошћене 2,4,6-тринитро-2,4,6-триазахептанским мостовима имала детонационе брзине и притиске упоредиве са вредностима за ТНТ.²²⁵ По сличном принципу синтетисана су и једињења у којима је биоцидну јединицу чинио тријодпиразолов прстен, а енергетску динитро-односно тринитробензен (Слика 30).²²⁶



Слика 30. Пример биоцидне и енергетске јединице материјала²²⁶

Уз очекиване позитивне вредности енталпије формирања видљив је и значајан скок ове вредности при увођењу треће нитро групе у енергетску јединицу јер је енталија формирања за динитро аналог око 2,3 пута мања у односу на материјал који у саставу има тринитробензен. Детонационе перформансе испитиваних молекула су врло сличне резултатима из претходно поменуте студије. Приметно је да повећање броја нитро група као супституената доводи до повећања детонационих брзина и притисака. Највећу ману материјала сачињеног од тријодпиразола и тринитробензена представља ниска температура разлагања. Диференцијалном скенирајућом калориметријом је добијено да температура разлагања износи свега 104 °С. Поред тога, осетљивост на удар за поменуто једињење износи 10 J. Аутори тврде да оба испитивана једињења могу да представљају кандидате за потенцијалне биоцидне агенсе.²²⁶

Иако је проблем проналажења баланса између биоцидног дејства и енергетског садржаја један од највећих изазова, није једини. Често је подједнако тешко и наћи једноставан и ефикасан начин синтезе. Као кандидат у борби против биолошких оружја разматран је и 1,3,5-тријод-2,4,6-тринитробензена. Због тога је од великог значаја била студија објављена 2019. године која је представила начин за синтезу овог једињења у два корака.²¹⁶ При томе се као полазне компоненте користе јод и бензен. У првом кораку при повишеној температури од 60 °С у току два дана настаје хексајодбензен у врло добром приносу од 80%. Додатком азотне киселине уз тродневно рефлуковање добија се циљано једињење у приносу од 55%. Анализом геометријских параметара овог једињења примећено је да су везе између угљеника из скелета прстена и нитро групе дуже од исте врсте веза у молекулу тринитробензена, док су везе угљеника са јодом краће од одређених аналога. Не треба заборавити да је дужина везе у директној вези са њеном јачином. Као разлог за поменуте разлике у дужинама веза у молекулу 1,3,5-тријод-2,4,6-тринитробензена се наводе интрамолекулске халогене интеракције између кисеоника и јода. У сагласности су били и резултати добијени анализом Хиршфелдових површи. Јачина ових интеракција чак условљава и ток нуклеофилне супституције. Пошто је нитро група слабије везана за прстен од јода, очекивано је да ће она бити одлазећа група. То је и потврђено у реакцији овог молекула са натријум-азидом, у којој је азидна група заузела место једне од нитро група, те је добијено једињење 1-азидо-2,4,6-тријод-3,5-динитробензен. Поређене су карактеристике почетног једињења и добијеног производа. Детонационе брзине оба једињења су нешто мање од вредности за ТНТ, док су детонациони притисци за нијансу већи. Енталпије формирања су позитивне у оба случаја. Показало се да супституција нитро групе азидном доводи до повећања ове вредности. Две значајније разлике које се јављају међу

овим једињењима јесу температура на којој долази до декомпозиције и осетљивост на удар. Једињење које поседује азидну групу ће се разложити већ на 170 °C, док за разлагање TITNB-а не би била довољна ни двоструко већа температура јер се разлаже на 367 °C. За термичку стабилност овог једињења су заслужне $\pi - \pi$ стекинг интеракције које се јављају у кристалној структури TITNB-а. Велики проблем за ова једињења представља осетљивост на удар. Једињење са азидном групом има вредност од само 2 J, док у случају TITNB-а она износи 8 J. Мале вредности у оба случаја могу довести до нежељених експлозија. У молекулу TITNB-а примећено је да се атоми кисеоника из нитро група налазе на краћим растојањима, те је повећан број нитро група на површи молекула. То се сматра главним узрочником за поменућу осетљивост. Поред добрих детонационих карактеристика, оно због чега би TITNB могао да се разматра као кандидат за биоцидни агенс јесте висок садржај јода од 64,44%, што га сврстава у једињења богата јодом. Како би ово једињење могло да испуни своју сврху потребно је наћи начин за његову стабилизацију у погледу осетљивости на удар, што је постигнуто кокристализацијом.²¹⁶ Принцип и резултати ове методе објашњени су раније.

Још једна од стратегија за добијање нових врста биоцида је синтеза метало-умрежених органских структура. Према IUPAC-у метал-органске умрежене структуре (енг. *metal-organic frameworks*, МОФ-ови) су координациона једињења која имају структуру мреже са потенцијалним шупљинама, а чији су лиганди органски молекули или групе.²²⁷ Од посебног значаја при синтези биоцида су тродимензионални МОФ-ови који имају висок садржај јода и азота. При томе, јод испуњава своје биоцидно дејство, а азот утиче на енергетски садржај једињења. Ова једињења показују термичку стабилност, као и густину што се сматра добрим по њихове детонационе перформансе.²²⁰ Једно од таквих једињења које је показало добре резултате је $[\text{Cu}(\text{atrz})(\text{IO}_3)_2]_n$, при чему је лиганд *atrz* заправо 4,4'-азо-1,2,4-триазол.²²⁸

Поред поменутих врста, научници разматрају и полимерне структуре које би могле имати биоцидну активност. У ту сврху се користе енергетски полимери. Као један од примера јесте синтетисани тродимензионални полимер који као централне јоне метала има јоне цинка који су повезани мостним лигандима богатим јодом и азотом. Приликом сагоревања овог материјала остају честице цинк-оксида обложене јодом које показују биоцидно дејство.²²⁹

Осим употребе једињења јода у сврху биоцидних средстава, појавила се и могућност његове примене као сензора при откривању експлозива. Молекули 1,4-дихалотетрафлуорбензена и 1,4-дихалобензена су испитивани у ту сврху, при чему су коришћени атоми халогена као супституенти: хлор, бром и јод. Рађена су комбинована, теоријска и експериментална истраживања.²³⁰ Теоријска су се заснивала на формирању халогених интеракција између потенцијалних сензора и делова молекула класичних експлозива. Као што се могло и претпоставити, тетрафлуор аналози су градили јаче интеракције у односу на молекуле без флуора као супституента. Разлог је електрон-привлачна природа овог атома као супституента. То резултује смањењем електронске густине на другим халогеним супституентима који имају мању електронегативност у поређењу са флуором. На тај начин се образују веће σ -шупљине на тим халогенима. Теоријом функционала густине су рачунате енергије интеракције испитиваних сензора и RDX-а. Примећено је да енергије интеракције у ова случаја расту у односу на супституент у низу хлор < бром < јод, што је у складу са електронегативностима ових атома. Потенцијалну примену би могао да има 1,4-дијодтетрафлуорбензен чије интеракције са RDX-ом имају јачину од 13,93 kJ/mol. Резултати експерименталних истраживања су у складу са теоријским.²³⁰

3. Методологија

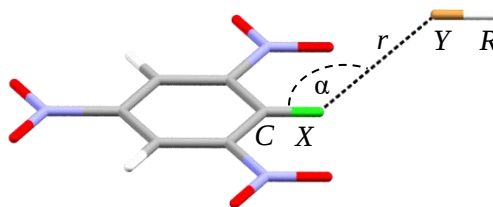
Оптимизација свих молекула рађена је помоћу програма *Gaussian09*²³¹. Помоћу истог програма рачунате су енергије интеракција, дисоцијације везе и *wfn* фајлови (енг. *Wave function file*). Мапе електростатичког потенцијала рачунате су из *wfn* фајлова помоћу програма *WFA-SAS* (енг. *The wave function analysis-surface analysis suite*).²³² Обрада резултата вршена је у програму *Microsoft Excel 2010*. За визуализацију резултата коришћени су програми *WFA-SAS* и *Mercury 2024.2.0*²³³. Анализа индекса нековалентних интеракција (енг. *Noncovalent Index – NCI*) вршена је помоћу програма *Multiwfn*²³⁴, док је за визуализацију коришћен програм *VMD*²³⁵. Вредност изоповрши износила је 0,5. Интервал боја је у распону од -0,035 до 0,02.

Приликом разматрања утицаја врсте халогена на промену вредности електростатичког потенцијала изнад централне регије молекула испитивани молекули су оптимизовани коришћењем теорије функционала густине, односно њеним PBE функционалом (скр. *Perdew-Burke-Ernzerhof functional*)^{236,237}. Коришћени функционал теорије функционала густине не узима у обзир дисперзоине компоненте. Како су оне од значаја приликом оптимизације молекула, додата је GD3BJ дисперзија (енг. *D3 version of Grimme's dispersion with Becke-Johnson damping*)²³⁸. У овим прорачунима је коришћен 6-311G** базни сет. У питању је базни скуп подељене валентности, при чему су унутрашње орбитале приказане једном функцијом која се састоји из 6 гаусијанских орбитала, а валентни помоћу три орбитале, од чега се једна састоји од 3 гаусијанске, а две од 1 гаусијанске функције. Две звезде означавају да су додате поларизационе функције за водоник и теже атоме. Приликом добијања *wfn* фајлова коришћена је иста комбинација методе и базног сета. Мапе електростатичких потенцијала за пикрил-бромид, пикрил-хлорид и системе пикрил-халогенид/НХ рачунате су помоћу програма *WFA-SAS* на претходно описан начин. У циљу добијања енергија дисоцијације везе, издвојене су енергије претходно оптимизованих молекула. Затим су оптимизовани радикали који настају хомолитичким раскидањем посматране везе. Из разлика у енергијама неутралног молекула и енергија оптимизованих радикала добијене су вредности енергије дисоцијације веза. За све прорачуне коришћена је иста комбинација методе и базног сета (PBE/6-311G**) са додатком дисперзије GD3BJ. Углови између равни у којима лежи бензенов прстен и нитро група су измерени у програму *Mercury*, који је коришћен и за приказивање поменутих углова.

Молекули хлороводоника и бромоводоника су оптимизовани MP2 методом, односно Молер-Плесетовом пертурбационом теоријом другог реда (енг. *Second order Møller–Plesset perturbation theory*), док је коришћен def2TZVP (енг. *Valence triple-zeta polarization*) базни сет. Последњи део назива базног скупа, „TZ“ (енг. *Triple zeta*) говори о томе да се за сваку атомску орбиталу користе три базне функције. Енергије интеракција у системима пикрил-хлорид/хлороводоник, пикрил-бромид/хлороводоник, пикрил-хлорид/бромоводоник, пикрил-бромид/бромоводоник и 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен/хлороводоник су рачунате, такође, MP2 методом. Том приликом коришћен је aug-cc-pVTZ базни сет. У питању је поларизовани корелационо-конзистентни базни скуп (енг. *Correlation-consistent polarized*, одакле и скраћеница „cc-p“). Ознака „V“ говори о томе да базни сет узима у обзир само валентне електроне, при чему „p“ означава поларизационе функције додате тим електронима. Ознака „TZ“ (енг. *Triple zeta*) је раније објашњена. Префикс „aug-“ (енг. *Augmented*) означава да су базни сетови повећани додатним дифузним функцијама. Геометрије пикрил-хлорида, пикрил-бромида и 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензена су преузете из Кембричке базе структурних података верзијом 5.41 (енг. *Cambridge Structural Database*)¹¹⁷). За растојање између пикрил-бромида и хлороводоника на којем се јавља енергетски минимум, рачунате су енергије интеракције коришћењем CCSD(T) методе. Ова метода која припада методама спрегнутих кластера (енг. *Coupled cluster*, одакле и скраћеница „CC“) сматра се једном од најтачнијих метода у рачунарској хемији. Остатак назива методе указује на то да поред једноструких („S“ од енгл. *Single*) и двоструких („D“ од енгл. *Double*) ексцитација постоје и

пертурбовано додате троструке („(T)“ од енг. *Triple*). У овим прорачунима коришћен је комплетан базни сет (енг. *Complete Basis Set*), при чему је коришћен приступ по Макију (ориг. *Iain D. Mackie*)²³⁴. Анализа декомпозиције енергије рађена је помоћу програма *PSI4*^{240,241}, при чему су прорачуни рађени комбинацијом SAPT0/aug-cc-pVDZ. Овај базни сет сличан је раније описаном aug-cc-pVTZ, само што се у овом случају за сваку атомску орбиталу користе две базне функције („DZ“ од енг. *Double zeta*). Оптимизација система са најнижом енергијом рађена је комбинацијом MP2 методе и aug-cc-pVTZ базног сета. Мапе електростатичког потенцијала за молекуле пикрил-хлорида, пикрил-бромида, 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензена и системе пикрил-халогенид/хлороводоник, пикрил-халогенид/бромоводоник и 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен/хлороводоник рачунате су помоћу програма *WFA-SAS* на раније описан начин. Том приликом коришћена је B3LYP метода („B3“ потиче од енг. *Becke Three-Parameter*²⁴², а „LYP“ од *Lee-Yang-Parr*²⁴³) и 6-311G базни сет. Рачунате су енергије дисоцијације веза у молекулима пикрил-хлорида, пикрил-бромида и 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензена B3LYP методом и cc-pVDZ базним сетом (сличан базни сет као раније поменути aug-cc-pVDZ, само без додатних дифузних функција), уз додатак GD3BJ дисперзије. За молекул 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензена рачуната је енергија дисоцијације веза и M06 функционалом („M“ потиче од енг. *Minnesota*)²⁴⁴ са cc-pVDZ базним сетом уз додатак GD3 дисперзије (енг. *Grimme's dispersion with the original D3 damping function*)²⁴⁵.

Претрагом Кембричке базе структурних података (верзија 5.41 – новембар 2019. ажурирана у марту 2021.) тражени су фрагменти 2,4,6-тринитробензена који садрже атом халогена као супституент (X), при чему тај супституент формира халогене интеракције са другим атомом који је богат електронима (Y) (Слика 31). Атом Y је могао бити азот, кисеоник, фосфор, сумпор, арсен, селен, телур или било који атом халогена. Одабир фрагмента приликом претраге Кембричке базе структурних података је вршен узимајући у обзир неколико чињеница. Кроз одељак „*Општи део*“ приказани су многи високоенергетски молекули или кандидати за исте који у свом саставу имају бензенов прстен који има три нитро групе као супституенте. Један од најпознатијих јесте свакако ТНТ. Такође, раније је наведено да са порастом броја нитро група расту детонациони притисак и брзина. Како је циљ ове дисертације анализа утицаја халогених интеракција на детонабилност високоенергетских молекула, један од супституената 2,4,6-тринитробензена мора бити атом халогена. У складу са ранијим истраживањима²⁴⁶, разматране су само оне структуре у којима је растојање између X и Y мање од 5 Å. У претрагу нису биле укључене структуре са грешкама и неуређене структуре. Такође, нису разматране структуре чији је R фактор већи од 0,1. Преузете су координате структура добијених као резултат претраге, те су оне подвргнуте даљим анализама.



Слика 31. Геометријски параметри коришћени приликом претраге Кембричке базе структурних података

Хиршфелдове површи су рачунате за фрагменте кристалих структура преузетих из Кембричке базе структурних података. Том приликом изабрана је површ d_{norm} . Прорачуни су вршени помоћу програма *CrystalExplorer21* (верзија 21.5).²⁴⁷

За оптимизацију и рачунање енергија дисоцијације веза халогено-супституисаних динитронафталена коришћен је хибридни функционал B3LYP. Овом приликом је додата D3

дисперзија (енг. *D3 version of Grimme's dispersion*).²⁴⁵ Коришћен је cc-pVDZ базни сет. Употребљена је ова комбинација методе и базног сета зато што су ранија истраживања показала да даје добре резултате приликом рачунања енергије дисоцијације веза.²⁴⁸ Израчунате су и вибрационе фреквенције за оптимизоване молекуле. Није било негативних вредности што указује на то да су добијене структуре са најнижом енергијом. Мапе електростатичких потенцијала за оптимизоване молекуле су рачунате PBE методом и 6-311G** базним сетом на претходно описан начин помоћу програма *Gaussian09* и *WFA-SAS*.

Енергије интеракција између молекула 1,4-дихало-5,8-динитронафталена и хлороводоника, односно 2,3-дихало-5,8-динитронафталена и хлороводоника су рачунате MP2 методом и aug-cc-pVTZ базним сетом. Изузетак су системи који садрже јод као халогени супституент. У том случају коришћена је иста метода (MP2), али базни сет aug-cc-pVTZ-pp, односно коришћени су псеудопотенцијали. Јод има велики број унутрашњих електрона, те би за рачунање поменутих енергија интеракција морали бити коришћени велики базни сетови, што би за једну од последица имало изузетно дуго трајање прорачуна. Употребом псеудопотенцијала се рачуна само ефективни утицај унутрашњих електрона на валентне, при чему се за валентне електроне раде прецизнији прорачуни. Како валентни електрони имају највећи утицај на интеракције које се остварују између атома, коришћење претходно наведене апроксимације не би требало да доведе до појаве значајне грешке у резултатима. Може се приметити да је коришћена иста комбинација методе и базног сета за проучавање интеракција између халогено супституисаних нитронафталена и HCl као и при рачунању енергије интеракција у системима пикрил-хлорид/хлороводоник, пикрил-бромид/хлороводоник, пикрил-хлорид/бромоводоник, пикрил-бромид/бромоводоник и 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен/хлороводоник. Мапе електростатичког потенцијала су рачунате у програму *WFA-SAS*, а *wfn* и *cube* фајлови коришћени за добијање мапа рачунати су PBE методом и 6-311G** базним сетом. За визуализацију добијених резултата су коришћени програми *Mercury 2024.2.0* и *WFA-SAS*.

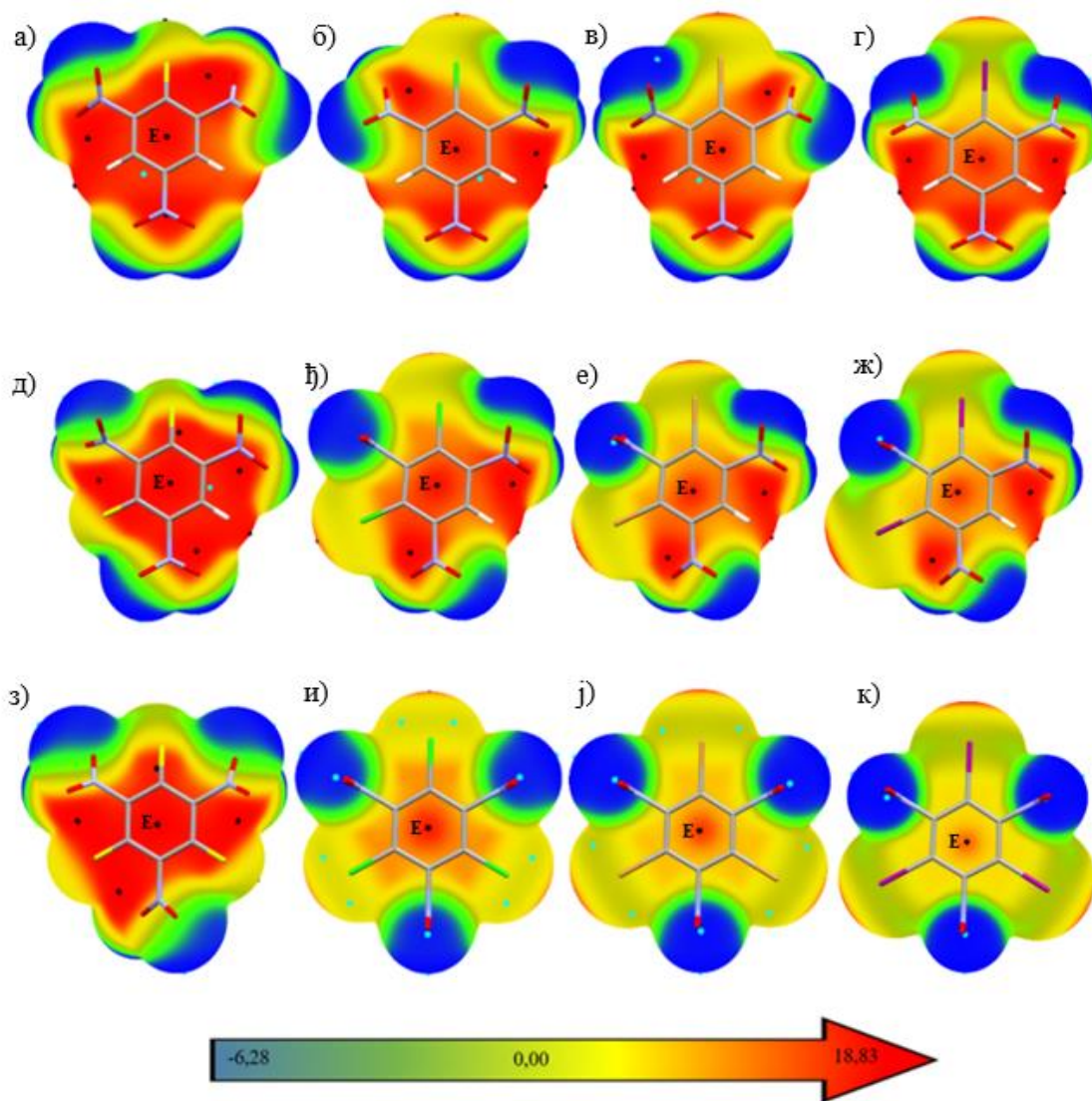
4. Резултати и дискусија

4.1. Утицај врсте халогена и геометрије система на промену вредности електростатичког потенцијала изнад централне регије молекула

Раније је поменута веза између позитивних вредности потенцијала изнад централне регије молекулске површи и осетљивости ка детонацији. Иако узроци ове везе још увек нису до краја разјашњени, она се користи као један од параметара при теоријској анализи карактеристика молекула. Сматра се да позитивнија вредност потенцијала у поменутој регији резултира повећаном детонабилношћу и обрнуто. У уводном делу су наведени неки од фактора који утичу на осетљивост молекула. Поставља се питање како употребити та сазнања са циљем унапређења карактеристика молекула. Како би то било могуће, мора се знати како чиниоци попут одређених врста интеракција утичу на својства молекула, те како се њиховим модификовањем могу модификовати и сами молекули.

4.1.1. Утицај врсте халогена на промену вредности електростатичког потенцијала изнад централне регије молекула

Једна од метода коришћених у овој докторској дисертацији за проучавање утицаја халогена на детонабилност молекула јесте поређење потенцијала изнад централне регије молекулских површи нитроароматичних молекула у зависности од врсте халогена. У ту сврху испитивани су халогено супституисани молекули тринитробензена. Како би се што боље разумео утицај врсте халогеног супституента у разматрање су узети моно-, ди- и трисупституисани молекули, при чему су сви халогени супституенти на једном молекулу исти (Слика 32). Сви молекули су оптимизовани коришћењем теорије функционала густине на начин који је наведен у методологији. Картезијанске координате оптимизованих молекула су дате у прилогу (табеле A1 – A12). За добијене геометрије молекула рачunate су мапе електростатичког потенцијала коришћењем исте комбинације методе и базног сета (Слика 32). Потенцијали изнад централне регије за сваки од молекула (на слици 32 означени као „Е“) дати су у табели 1. Из добијених вредности се може видети да је највећа вредност потенцијала изнад прстена 1,3,5-трифлуор-2,4,6-тринитробензена. Најнижа вредност се јавља изнад његовог јодованог аналога. Уколико се упореде вредности потенцијала за све монохалогеноване деривате приметно је да вредност потенцијала опада од молекула чији је супституент флуор ка јодованом деривату. Исти тренд може се приметити и код ди- и трисупституисаних тринитробензена. Може се рећи да је овај пад вредности потенцијала сасвим очекиван. Флуор има највећу вредност електронегативности. Привлачењем електронске густине ка њему, изнад централне регије молекулске површи јавља се позитиван потенцијал. Низ 17. групу периодног система, та вредност опада, те је електрон-привлачни ефекат још мањи. То резултује падом вредности потенцијала у поменутом низу. Приметно је да се разлика између флуорованих и јодованих деривата повећава са повећањем броја халогених супституената. Највећа је код трисупституисаних деривата где долази до пада вредности потенцијала за чак 42,29 %. Разлика у природи халогених супституената видљива је и приликом поређења вредности моно-, ди- и трисупституисаних деривата истог халогена. У случају флуорованих деривата, видљив је пораст вредности потенцијала са повећањем броја атома флуора у молекулу. Ово је у потпуном складу са раније поменутим негативним индуктивним ефектом флуора. Код хлоро деривата не постоји никакав тренд јер је вредност потенцијала највећа за дисупституисани дериват, мада је разлика између вредности за моно- и дисупституисани дериват мала. Бромовани и јодовани деривати показују супротан тренд у односу на флуоро деривате. У случају ових група једињења долази до пада вредности потенцијала са порастом броја супституената. Позитиван потенцијал изнад бензеновог прстена јавља се у свим случајевима јер поред негативног индуктивног ефекта халогена, исти ефекат имају и нитро групе везане за бензенов прстен.



Слика 32. Испитивани халогено супституисани молекули тринитробензена и њихове мапе електростатичких потенцијала (упоредни приказ). Структуре и мапе су дате редом за: а) 1-флуор-2,4,6-тринитробензен (FTNB), б) 1-хлор-2,4,6-тринитробензен (ClTNB), в) 1-бром-2,4,6-тринитробензен (BrTNB), г) 1-јод-2,4,6-тринитробензен (ITNB), д) 3,5-дифлуор-2,4,6-тринитробензен (F2TNB), ђ) 3,5-дихлор-2,4,6-тринитробензен (Cl2TNB), е) 3,5-дибром-2,4,6-тринитробензен (Br2TNB), ж) 3,5-дијод-2,4,6-тринитробензен (I2TNB), з) 1,3,5-трифлуор-2,4,6-тринитробензен (F3TNB), и) 1,3,5-трихлор-2,4,6-тринитробензен (Cl3TNB), ј) 1,3,5-трибром-2,4,6-тринитробензен (Br3TNB) и к) 1,3,5-тријод-2,4,6-тринитробензен (I3TNB). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

Довођењем у везу вредности позитивних потенцијала и детонабилности молекула, могуће је извести неколико закључака у вези са осетљивошћу халогенованих тринитробензена. Како се супституенти на тринитробензену мењају од флуора ка јоду, тако се повећава стабилност молекула. Према томе најнестабилнији су деривати који садрже флуор. При томе, њихова детонабилност расте са порастом броја атома флуора као супституената. За моносупституисани дериват вредност потенцијала изнад централне регије износи 29,95 kcal/mol. У случају 1,3,5-трифлуор-2,4,6-тринитробензена вредност потенцијала у истој регији износи 34,95 kcal/mol, што указује на то да је овај молекул осетљивији ка детонацији од 1-флуор-2,4,6-тринитробензена и 1,3-дифлуор-2,4,6-тринитробензена. Деривати који садрже

бром и јод постају све стабилнији са повећањем броја халогених супституената. Приметан је пад вредности потенцијала изнад централне регије површи молекула који као халогени супституент имају бром од 25,16 kcal/mol у случају 1-бром-2,4,6-тринитробензена до 22,79 kcal/mol изнад 1,3,5-трибром-2,4,6-тринитробензена. Исти тренд се јавља и у групи молекула чији је халогени супституент јод. Вредности потенцијала су у опсегу од 24,31 kcal/mol за молекул 1-јод-2,4,6-тринитробензена до 20,17 kcal/mol за молекул 1,3,5-тријод-2,4,6-тринитробензена. Наведени подаци указују на то да би најмање осетљив ка детонацији требало да буде 1,3,5-тријод-2,4,6-тринитробензен. Вредност потенцијала изнад централне регије тринитробензена износи 27,33 kcal/mol.²⁴⁹ Уколико се она упоређи са израчунатим потенцијалима за деривате тринитробензена који у свом саставу имају флуор, видљив је пораст вредности потенцијала, што би могло да значи да су флуоровани деривати детонабилнији од тринитробензена. Са друге стране, увођењем било ког другог халогеног елемента као супституента у тринитробензен доводи до пада вредности потенцијала у посматраног регији, те се може претпоставити да ће детонабилност ових молекула бити мања. Оно што је битно истакнути јесте да су добијене вредности потенцијала изнад централних регија халогено супституисаних тринитробензена упоредиве са вредностима израчунатим за поједине молекуле класичних експлозива, без обзира на број супституената. На пример, израчуната вредност потенцијала изнад централне регије тринитротолуена је 23,76 kcal/mol.²⁴⁹ Већина вредности потенцијала представљених у *табели 1* слична је поменутој за тринитротолуен. Једина значајнија одступања су приметна у системима чији је халогени супституент флуор.

Табела 1. Максималне вредности електростатичких потенцијала изнад централне регије (Е).
Енергије су изражене у kcal/mol.

Молекул	Е	Молекул	Е	Молекул	Е
FTNB	29,95	F2TNB	33,08	F3TNB	34,95
ClTNB	26,33	Cl2TNB	26,91	Cl3TNB	25,59
BrTNB	25,13	Br2TNB	24,89	Br3TNB	22,79
ITNB	24,31	I2TNB	23,09	I3TNB	20,17

За све поменуте молекуле рачунате су енергије дисоцијације везе. При томе разматране су могућности раскидања веза бензеновог прстена са сваком од нитро група. Поред тога, израчунате су и енергије дисоцијације веза бензеновог прстена са сваком од халогених супституената како би се отклонила сумња да би те везе могле лакше да се раскину од C – N веза. Детаљније информације о енергијама најслабијих веза угљеника из ароматичног прстена и халогена везаних за прстен се могу пронаћи у прилогу (*табела Б2*). Кориговане енергије дисоцијације најслабијих веза у испитиваним молекулима халогено супституисаних тринитробензена су дате у *табели 2*. Вредности енергије дисоцијације веза без корекције енергије нулте тачке су дате у прилогу (*табела Б1*).

Табела 2. Енергије дисоцијација најслабијих веза са корекцијом енергије нулте тачке.
Енергије су изражене у kcal/mol.

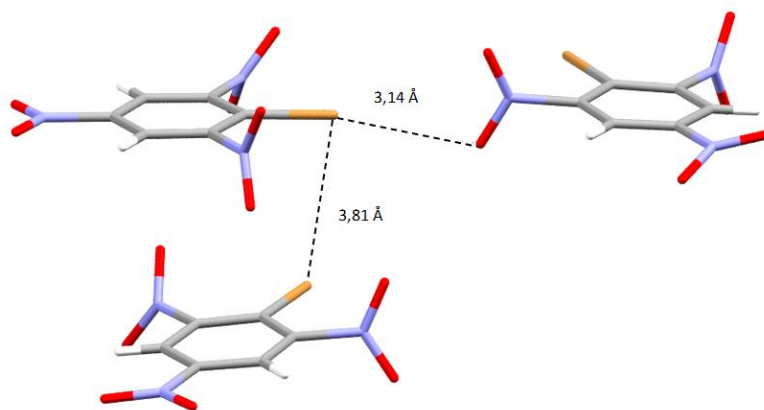
Молекул	E _{BDE}	Молекул	E _{BDE}	Молекул	E _{BDE}
FTNB	60,60	F2TNB	58,22	F3TNB	58,71
ClTNB	58,81	Cl2TNB	56,55	Cl3TNB	58,04
BrTNB	58,18	Br2TNB	55,42	Br3TNB	55,49
ITNB	57,29	I2TNB	53,15	I3TNB	53,83

Битно је напоменути да су најмање енергије веза у молекулима који имају један халогени супституент заправо енергије C – N веза које су најближе халогеном супституенту. Код молекула који имају два халогена супституента се раскида C – N веза између прстена и нитро групе позициониране између два халогена супституента. У случају молекула који имају три

халогена супституента све нитро групе су еквивалентне. Када се посматрају вредности у оквиру моносупституисаних молекула тринитробензена, видљив је пад вредности од енергије дисоцијације најслабије везе у 1-флуор-2,4,6-тринитробензену ка енергији дисоцијације најслабије везе у 1-јод-2,4,6-тринитробензену. Исти тренд може се запазити и код дисупституисаних и трисупституисаних деривата тринитробензена. Највећи пад вредности енергије дисоцијације везе јавља се у случају дисупституисаних тринитробензена и износи 8,71%. Добијени резултати указују на то да су у све три групе најслабије везе у молекулима, C – N везе између бензеновог прстена и нитро групе у молекулима чији је халогени супституент атом јода. Ако се то посматра из угла осетљивости молекула ка детонацији, најосетљивији би требало да буду управо молекули који садрже јод јер је потребна најмања енергија да се раскине „веза-окидач“. Објашњење за овакве резултате би могло да се пронађе при поређењу величине халогених супституената. У смеру у којем опада вредност енергије дисоцијације везе расте и полупречник халогених супституената у тим молекулима. Управо то може довести до повећања стерних сметњи које олакшавају раскидање најслабије C-N везе. Иако добијени резултати нису у потпуности у складу са закључцима на које упућују вредности електростатичког потенцијала изнад централне регије испитиваних молекула, они се могу довести у везу са раније поменутим истраживањем рађеним на ову тему. Испитивана је осетљивост на удар 1,3,5-трихлор-2,4,6-тринитробензена, 1,3,5-трибром-2,4,6-тринитробензена и 1,3,5-тријод-2,4,6-тринитробензена на удар.¹⁶⁶ На основу вредности h_{50} показало се да је 1,3,5-тријод-2,4,6-тринитробензен око три пута мање стабилан од преостала два испитивана једињења. Из овога може се закључити да није довољно пратити један од параметара који указује на детонабилност молекула. Потребно је сагледати што је могуће већи број фактора, довести их у везу са својствима самих молекула и тек онда доносити закључке о детонабилности испитиваних молекула.

4.1.2. Утицај геометрије система на промену вредности електростатичког потенцијала изнад централне регије молекула

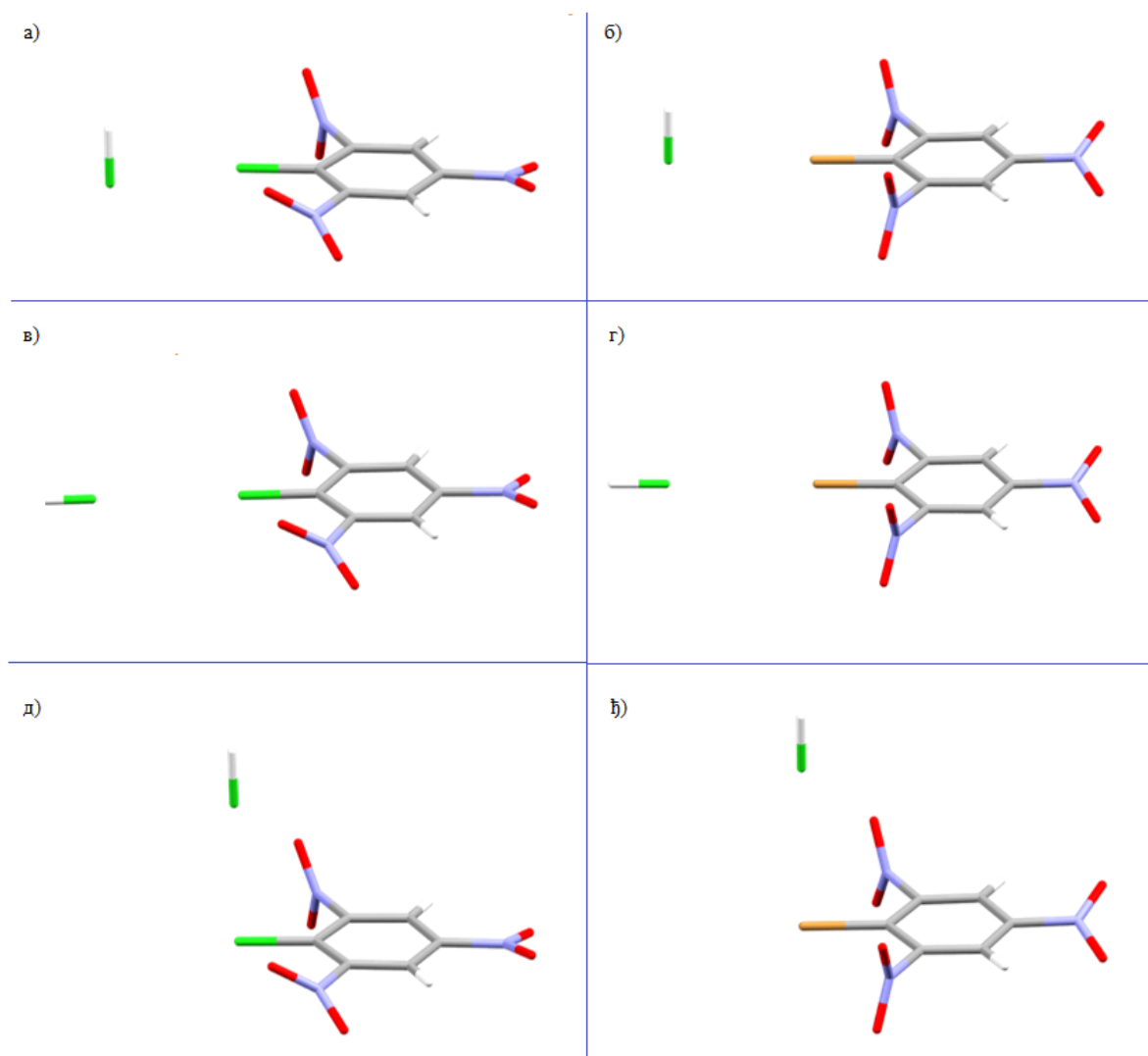
Друга метода којом је испитиван утицај халогених интеракција на детонабилност молекула јесте поређење потенцијала изнад централне регије молекулских површи нитроароматичних молекула у зависности од геометрије модел система у којима се јављају. Резултати добијени коришћењем фрагмената преузетих из Кембричке базе структурних података укључивали би и утицаје других интеракција на системе. Пример је структура под називом ZZZVXQ04 (Слика 33).²⁰⁸



Слика 33. Фрагмент кристалне структуре ZZZVXQ04

У приказаној структури су могуће интеракције између два атома брома из суседних молекула у кристалној структури при чему је растојање међу њима 3,81 Å. У овом типу интеракција, поменути халогени интерагују преко регија чији је потенцијал истог знака (енг. *counter-intuitive halogen bond*). Збир ван дер Валсових радијуса брома и кисеоника износи 3,37

$\text{\AA}^{250}$ што је вредност врло блиска растојању представљеном на слици. Због тога се може закључити да је интеракција између ових атома могућа. Испитивање оваквог система би укључило тип халогених интеракција за који се сматра да нема превелик утицај на потенцијал изнад самог молекула. Такође, не треба занемарити раније поменути утицај додатних интеракција које могу да се награде у испитиваном систему. Како би се утицај других ефеката свео на минимум, направљена су два модел система: 1-хлор-2,4,6-тринитробензен (пикрил-хлорид)/хлороводоник и 1-бром-2,4,6-тринитробензен (пикрил-бромид)/хлороводоник. Молекули пикрил-хлорида и бромида су изабрани јер су они од раније познати као високоенергетска једињења. Њихове геометрије су добијене из кристалних структура преузетих из Кембричке базе података. Први молекул је добијен из структуре под називом *CLNOBE02*²⁵¹, а други из већ поменуте *ZZZVXQ04*. Проучаване су по три геометрије за сваки од модел система (Слика 34). Поменуте геометрије модел система дате су у прилогу (табеле *B1 – B3* и *Г1 – Г3*).



Слика 34. Проучавани модел системи пикрил-хлорида и хлороводоника и пикрил-бромида и хлороводоника. Структуре су дате редом: а) пикрил-хлорид/хлороводоник – систем А, б) пикрил-бромид/хлороводоник – систем А, в) пикрил-хлорид/хлороводоник – систем В, г) пикрил-бромид/хлороводоник – систем В, д) пикрил-хлорид/хлороводоник – систем С, ђ) пикрил-бромид/хлороводоник – систем С.

Оне су формиране тако да у свакој од њих атоми халогена у молекулу интерагују својим различитим деловима. У систему А халогене интеракције се формирају између регија позитивног потенцијала са атома хлора/брома из пикрил-хлорида/пикрил-бромида (σ -

шупљина) и прстена негативног потенцијала на хлору из хлороводоника. Систем В представља посебан вид халогених интеракција у којима оба халогена интерагују преко регија чији је потенцијал позитиван. У систему С је обрнут случај у односу на систем А. Интеракције се јављају између регије са мање негативним вредностима потенцијала на хлору из хлороводоника и прстена негативног потенцијала изнад хлора/брома из пикрил-хлорида/пикрил-бромида. Поред халогених интеракција, у систему А постоје и водоничне интеракције $H\cdots Cl$, односно $H\cdots Br$ које се јављају између водоника из халогеноводоника и халогена из пикрил-халогенида. У систему С јављају се интеракције π електрона бензеновог прстена и слободног електронског пара са атома халогена из халогеноводоника.

Табела 3. Растојања и енергије интеракција за све пикрил-бромид/хлороводоник системе у најстабилнијем стању. Растојања су изражена у Å, а енергије у kcal/mol.

Систем пикрил-бромид/хлороводоник	Растојање	$E_{MP2/aug-cc-PVTZ}$	$E_{CCSD(T)/CBS}$
A	3,40	-1,73	-1,90
B	3,60	-0,80	-0,85
C	3,60	-1,58	-1,50

Интеракције су рачунате на начин описан у методологији. Растојања на којима се јављају минимума, као и вредности енергија у тим тачкама за системе пикрил-бромид/хлороводоник дати су у табели 3. Рађени су детаљнији прорачуни, при чему је коришћена CCSD(T) метода и комплетни базни сет (CBS).

Поређењем енергија испитиваних система може се закључити да је најстабилнији модел систем А. На то указују резултати обе коришћене комбинације методе и базног сета. Најмање је стабилан модел систем В. Било је очекивано да се у овој геометрији јаве одбојне силе електростатичке природе и претпостављено је да су оне главни узрочник најпозитивније вредности енергије у овом систему. Разлика између система А и С није велика и коришћењем CCSD(T)/CBS комбинације износи свега 0,40 kcal/mol. Како би се боље разумела природа ових интеракција урађена је анализа декомпозиције енергије. Том приликом коришћен је програм PSI4 као што је описано у методологији.

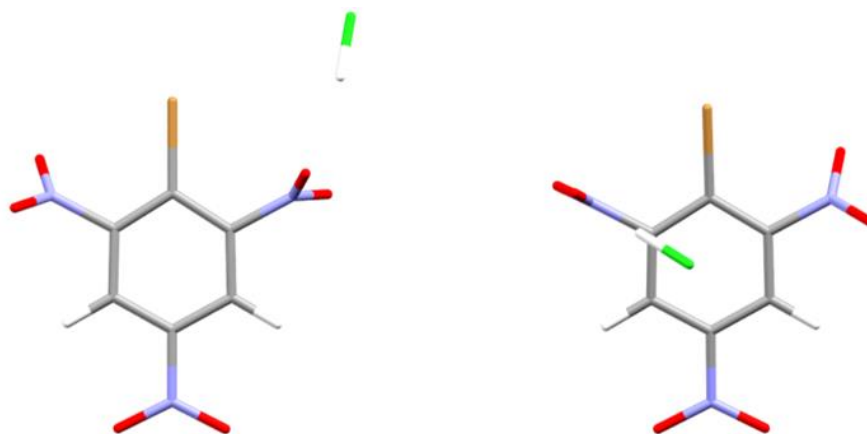
Табела 4. Декомпозиција енергије рађена у програму PSI4 за системе пикрил-бромид/хлороводоник. Енергије су изражене у kcal/mol.

Модел систем	Електростатичка компонента	Компонента измене	Индукциона компонента	Дисперзиона компонента	Укупно
A	-2,26	3,42	-0,81	-2,13	-1,77
B	0,14	0,82	-0,25	-1,37	-0,65
C	-0,80	1,99	-0,27	-2,41	-1,48

Употребом SAPT0/aug-cc-PVDZ комбинације методе и базног сета укупна енергија је разложена на четири компоненте: електростатичку, дисперзиону, индукциону и компоненту измене (Табела 4). Када се упореде вредности електростатичке компоненте за сва три система, приметно је да је највећи удео ове компоненте у систему А у којем се халогене интеракције јављају између регије позитивног потенцијала на бромиду из пикрил-бромида и негативне регије на хлору из хлороводоника (-2,26 kcal/mol). Привлачне електростатичке интеракције се јављају и у систему С где је мање негативна регија која учествује у грађењу интеракција на хлору из хлороводоника, а електронима богата регија на бромиду из пикрил-бромида. У том случају је вредност електростатичке компоненте мања у односу на систем А (-0,80 kcal/mol). Сасвим је очекивано да се у овим системима јаве привлачне електростатичке интеракције јер интерагују регије потенцијала супротног знака. Дисперзиона компонента је значајна у сва три система. Ипак, највећу вредност има у систему С (-2,41 kcal/mol). Позитивна вредност електростатичке

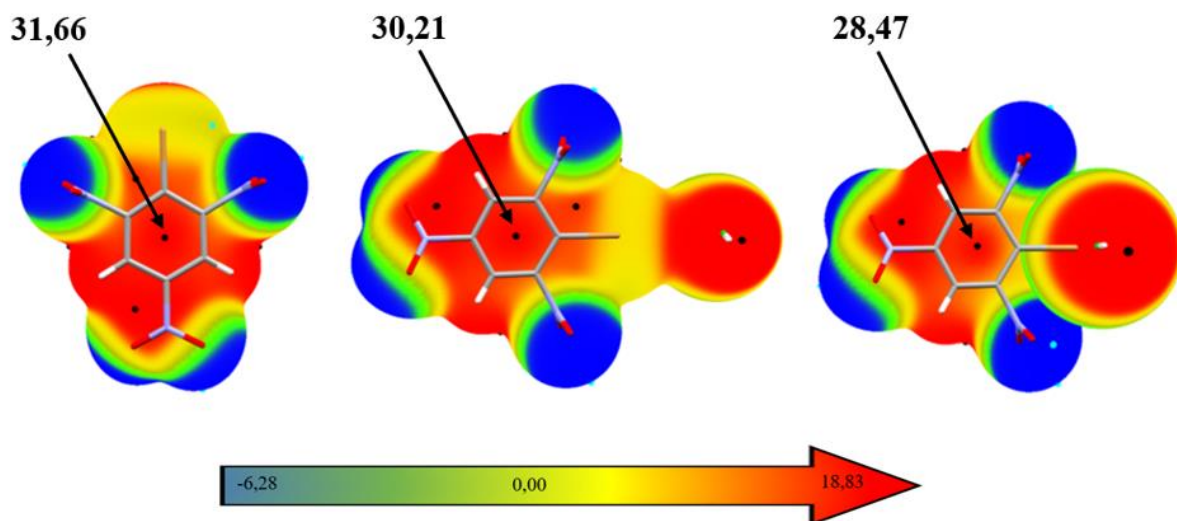
компоненте се јавља само у систему В (0,14 kcal/mol). У том случају се халогене интеракције јављају између регија позитивног потенцијала на оба халогена. Вредност дисперзионе компоненте за овај систем јесте мања у односу на друга два (-1,37 kcal/mol), али је од великог значаја за стабилизацију овог система. Овај пример говори у прилог томе колико је дисперзија важна за овакав тип халогених интеракција. Укупна енергија система добијена на овај начин у складу је са резултатима добијеним MP2 методом и aug-cc-PVTZ базним сетом.

Системи са најнижом енергијом су оптимизовани коришћењем исте комбинације методе и базног сета (Слика 35). Овако добијене геометрије система А и В биле су идентичне, док се систем С разликовао. За геометрију добијену у прва два случаја пресудан значај су имале Cl – H...O интеракције. Исти тип интеракција се јавља и у систему С, али су ту дошле до изражаја и Cl... π интеракције које су позиционирале молекул хлороводоника у равни паралелној на раван прстена.



Слика 35. Геометрије оптимизованих структура са најнижом енергијом система А и В (лево) и С (десно)

Како би се утврдио утицај геометрије халогених интеракција на промену електростатичког потенцијала, израчунате су мапе електростатичког потенцијала за пикрил-бромид, као и системе А и С (Слика 36). Одабрана су ова два система јер је електростатичка компонента у систему В одбојна, те интеракције није могуће објаснити на основу електростатичког потенцијала. Такође, улоге донора и акцептора халогених интеракција су у њима обрнуте. На тај начин може се видети промена потенцијала изнад бензеновог прстена у пикрил-бромиду у случају када је овај молекул донор, али и акцептор у халогеним интеракцијама. Изнад централне регије прстена пикрил-бромида јавља се позитиван потенцијал (31,66 kcal/mol). Формирањем интеракција између пикрил-бромида и хлороводоника у систему А дошло је до смањења вредности потенцијала на 30,21 kcal/mol. У овом случају интеракције се формирају преко σ -шупљина на брому и електронима богате регије на хлору из хлороводоника. Промена донорско-акцепторских улога у систему је довела до додатног пада вредности, те је она у систему С износила 28,47 kcal/mol. У овој геометрији интеракције се формирају између прстена негативног потенцијала на брому из пикрил-бромида и регије на хлору из хлороводоничне киселине која има позитиван потенцијал. Промена потенцијала у процентима износи између 4,5% (за систем А) и 10% (за систем С).



Слика 36. Мапе електростатичког потенцијала за пикрил-бромид (лево), пикрил-бромид/хлороводоник – систем А (средина) и пикрил-бромид/хлороводоник – систем С (десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

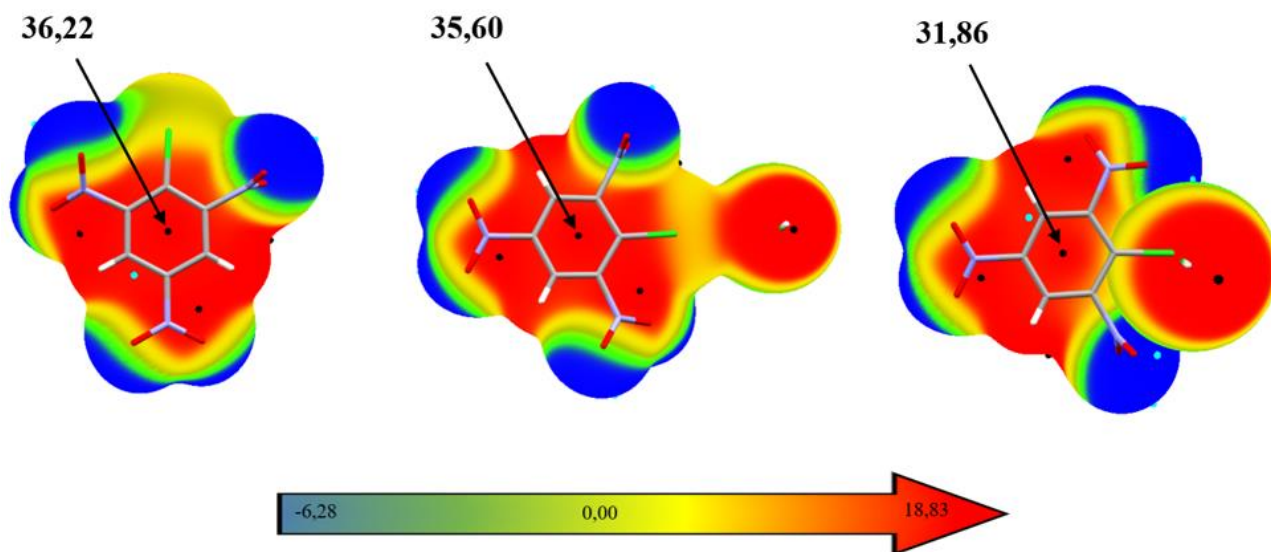
Када је у питању систем пикрил-хлорид/хлороводоник (Слика 34), најниже вредности енергија и растојања на којима се она јављају су дата у *табели 5*. Интеракције су рачунате на начин описан у методологији. Из добијених вредности за ове системе може се закључити да је најстабилнији систем С. У овом случају донор у халогеној интеракцији јесте пикрил-хлорид, а акцептор хлор из хлороводоника. Као и у случају система пикрил-бромид/хлороводоник, разлика у енергијама система А и С није велика. Растојања на којима се јављају минимуми су за све три геометрије система пикрил-хлорид/хлороводоник иста. Вредности су веома сличне онима код система пикрил-бромид/хлороводоник.

Табела 5. Растојања и енергије за све пикрил-хлорид/хлороводоник системе у најстабилнијем стању. Растојања су изражена у Å, а енергије у kcal/mol.

Систем пикрил-хлорид/хлороводоник	Растојање	Е
А	3,40	-1,27
В	3,40	-0,73
С	3,40	-1,79

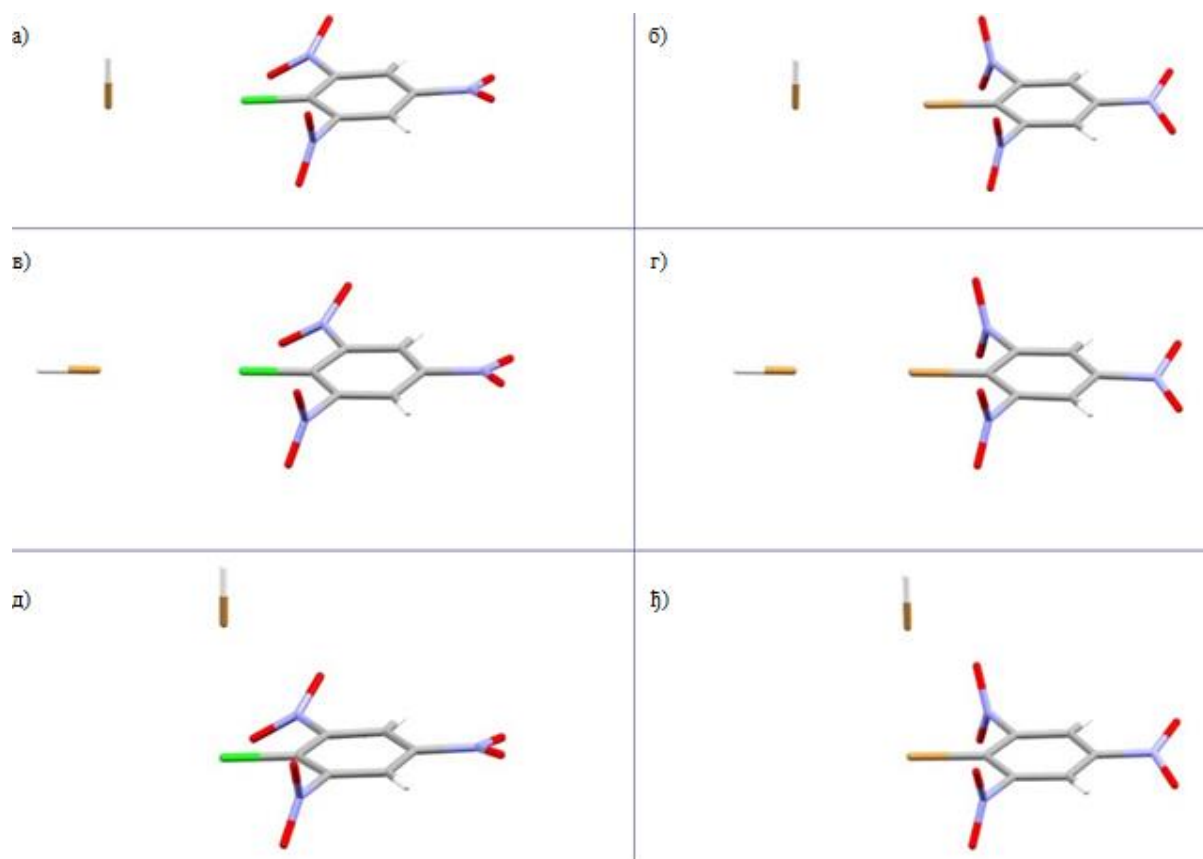
За системе А и С израчунате су мапе електростатичких потенцијала (Слика 37). Одабир система вршен је по истом принципу као и у случају система пикрил-бромид/хлороводоник. Електростатички потенцијал изнад централне регије пикрил-хлорида позитиван је што може бити индикатор детонабилности овог молекула. Уколико хлор из пикрил-хлорида интерагује са хлороводоником преко своје σ -шупљине долази до малог пада вредности електростатичког потенцијала изнад ароматичног прстена. У овом модел систему хлор из хлороводоника остварује интеракције преко регије чији је електростатички потенцијал негативан. У систему С, који се показао као најстабилнији од три испитивана, пад вредности електростатичког потенцијала изнад ароматичног прстена већи је у односу на систем А. Халогене интеракције формирају се између негативне регије на хлору из пикрил-хлорида и σ -шупљине на хлору из хлороводоника. Упркос разлици у погледу врсте халогена који учествују у халогеним интеракцијама, при поређењу система пикрил-бромид/хлороводоник и пикрил-хлорид/хлороводоник, може се приметити исти тренд. Када је халоген који је везан за пикрил групу акцептор у халогеној интеракцији, долази до благог пада вредности електростатичког потенцијала изнад ароматичног језгра. У случају када је тај халоген донор, пад вредности је

нешто већи. У системима пикрил-хлорид/хлороводоник, пад потенцијала износи свега 1,71% за систем А, док је у случају система С пад 12,04%.



Слика 37. Мапе електростатичког потенцијала за пикрил-хлорид (лево), пикрил-хлорид/хлороводоник – систем А (средина) и пикрил-хлорид/хлороводоник – систем С (десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

Испитиван је и утицај врсте халогена у малом неорганском молекулу који гради халогене интеракције са пикрил-хлоридом/пикрил-бромидом. Рачунате су интеракције поменутих нитроароматичних молекула и бромоводоника. Модел системи су изгледали исто као и у случају који је обухватао хлороводоник (Слика 38). Геометрије поменутих модел система дате су у прилогу (табеле Д1 – Д3 и Ђ1 – Ђ3). Резултати су дати у табели 6. Овом приликом су, поново, коришћене MP2 метода и aug-cc-pVTZ базни сет, као што је наведено у методологији. Интеракције модел система В показују да је оваква геометрија најмање повољна у оба испитивана система. Ово је очекивано ако се узме у обзир вредност електростатичке компоненте интеракција израчуната за систем пикрил-бромид/хлороводоник. Најјаче интеракције између пикрил-хлорида/пикрил-бромида и бромоводоника се јављају у модел системима С. Ту се може приметити разлика у односу на систем пикрил-бромид/хлороводоник, где је најстабилнији модел систем А. У геометрији С бром из бромоводоника интерагује својом регијом сиромашном електронима са регијама богатим електронима на хлору из пикрил-хлорида, односно брому из пикрил-бромида. Анализа резултата квантохемијских прорачуна указује да је поменута разлика електростатичке природе. Бром има већи полупречник, а мању вредност електронегативности у односу на хлор. То доводи до разлике у регијама сиромашним електронима које се налазе на хлору из хлороводоника и брому из бромоводоника. На брому би у оквиру σ -шупљине требало да се јавља позитивнија вредност потенцијала него у истој регији на хлору. То може утицати на јачину интеракција које ови халогени остварују са халогенима везаним за пикрил групу. Не треба занемарити утицај дисперзионе компоненте на укупну енергију интеракције. Услед већег полупречника брома у односу на хлор, могло би се очекивати да ће и дисперзија бити јача.



Слика 38. Проучавани модел системи пикрил-хлорида и бромоводоника и пикрил-бромида и бромоводоника. Структуре су дате редом: а) пикрил-хлорид/бромоводоник – систем А, б) пикрил-бромид/бромоводоник – систем А, в) пикрил-хлорид/бромоводоник – систем В, г) пикрил-бромид/бромоводоник – систем В, д) пикрил-хлорид/бромоводоник – систем С, ђ) пикрил-бромид/бромоводоник – систем С.

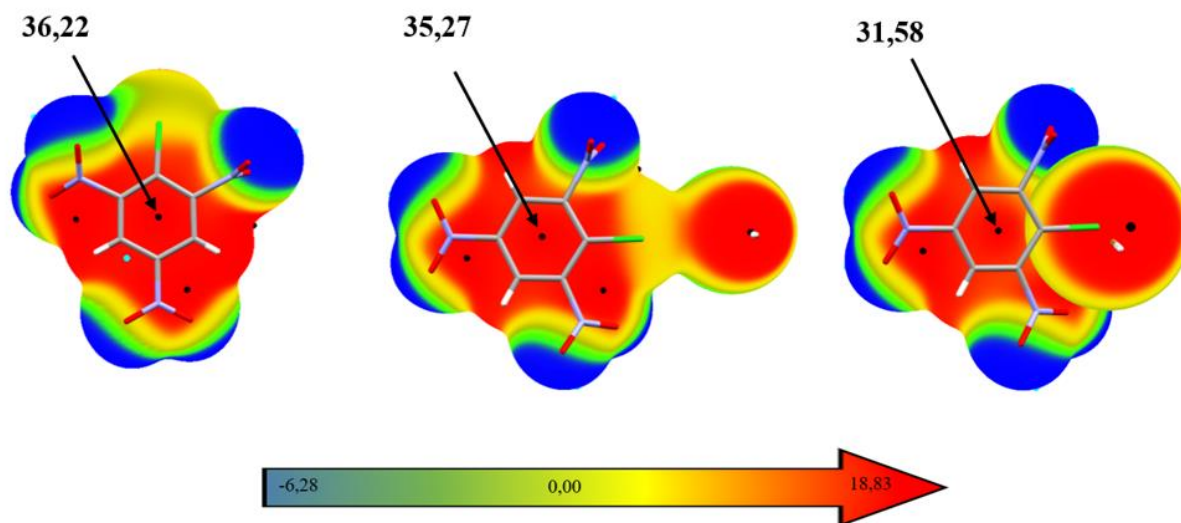
Разлика у јачини интеракција за геометрије А и С у систему пикрил-хлорид/бромоводоник износи 0,81 kcal/mol у корист система С. У систему пикрил-бромид/бромоводоник, у којем се интеракције остварују преко исте врсте халогена, поново је стабилнији систем С. Ипак, разлика је у овом случају незнатна. Исто објашњење би могло да се примени и при анализи система пикрил-бромид/хлороводоник јер је најстабилнији модел систем био управо онај у којем је бром из пикрил-бромида имао улогу акцептора у халогеним интеракцијама.

Табела 6. Растојања и енергије за све пикрил-хлорид/бромоводоник и пикрил-бромид/бромоводоник системе у најстабилнијем стању. Растојања су изражена у Å, а енергије у kcal/mol.

Системи	Пикрил-хлорид/бромоводоник			Пикрил-бромид/бромоводоник		
	А	В	С	А	В	С
Растојање	3,60	3,60	3,40	3,60	3,65 – 3,70	3,60
Е	-1,41	-0,68	-2,22	-1,90	-0,67	-1,92

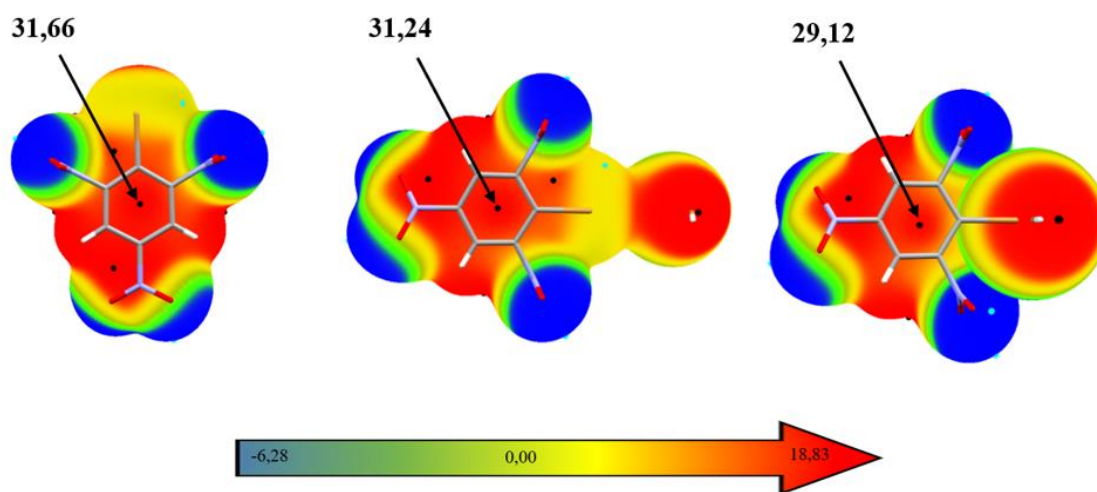
Када се анализирају мапе електростатичког потенцијала за системе пикрил-хлорид/бромоводоник (Слика 39), може се приметити исти тренд као и у претходним случајевима. Поново долази до пада вредности потенцијала изнад пикрил-хлорида у системима А и С у односу на потенцијал изнад изолованог молекула пикрил-хлорида. Пад

потенцијала изнад ароматичног језгра пикрил-хлорида у случају када је атом хлора из овог молекула акцептор у халогеној интеракцији са бромом из бромоводоника износи 2,62%. Када пикрил-хлорид преузме улогу донора, пад потенцијала изнад ароматичног језгра је већи и износи 12,81%. Добијене вредности су веома сличне онима добијеним за системе пикрил-хлорид/хлороводоник.



Слика 39. Мапе електростатичког потенцијала за пикрил-хлорид (лево), пикрил-хлорид/бромоводоник – систем А (средина) и пикрил-хлорид/бромоводоник – систем С (десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

Ништа другачије нису показали резултати анализа израчунатих мапа електростатичког потенцијала за системе пикрил-бромид/бромоводоник (*Слика 40*). Ако атом брома из пикрил-бромида има улогу акцептора у халогеној интеракцији, потенцијал изнад ароматичног језгра овог молекула пада са 31,66 kcal/mol на 31,24 kcal/mol. Међутим, уколико пикрил-бромид преузме донорску улогу, као у систему С, потенцијал изнад ароматичног језгра додатно опада, те износи 29,12 kcal/mol. Поново је процентуално већи пад потенцијала у систему С (8,02%) у односу на систем А (1,33%). Може се закључити да промене потенцијала нису драстичне.



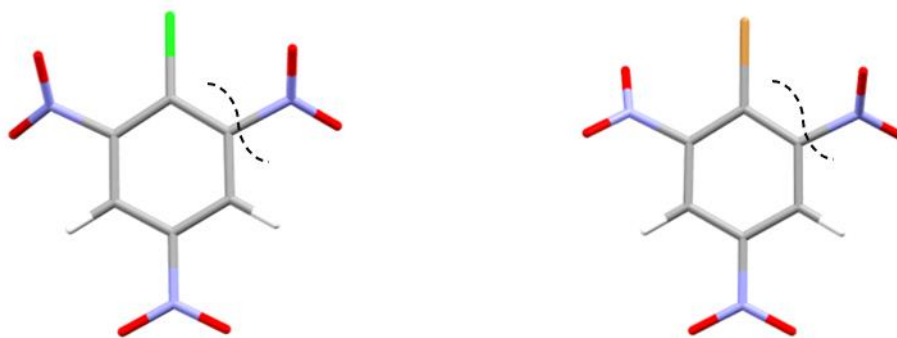
Слика 40. Мапе електростатичког потенцијала за пикрил-бромид (лево), пикрил-бромид/бромоводоник – систем А (средина) и пикрил-бромид/бромоводоник – систем С (десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

Изречунате су енергије дисоцијације најслабијих веза у молекулима пикрил-хлорида и пикрил-бромида. У *табели 7* дате су кориговане вредности енергије дисоцијација C – N и C – X веза. Некориговане енергије најслабијих веза су дате у прилогу (*Табела Ж1*).

Табела 7. Кориговане енергије дисоцијација C – N и C – X веза у молекулима. Вредности енергија C – N веза за две нитро групе у *ortho*- положајима истог молекула су идентичне. Енергија је изражена у kcal/mol.

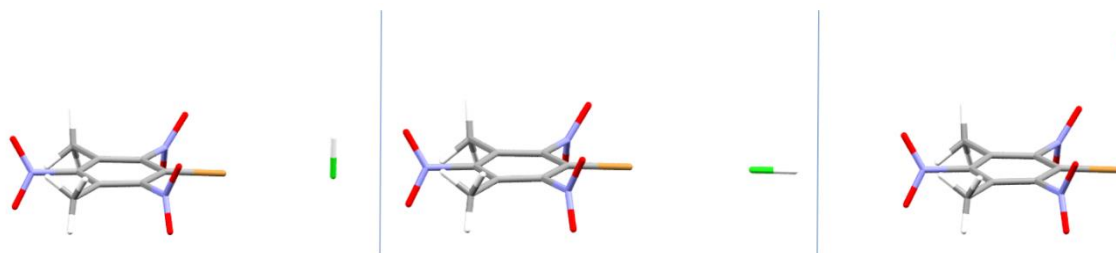
Молекул	Енергије веза (E_{BDE})		
	C – N <i>ortho</i> - положај	C – N <i>para</i> - положај	C – X
пикрил-хлорид	58,19	65,00	80,62
пикрил-бромид	57,54	65,00	70,28

Рачунате су енергије свих веза у молекулима како би се са сигурношћу утврдила најслабија веза. У оба случаја су то биле C – N везе у *ortho*-положају у односу на везу угљеник-халоген (*Слика 41*). На основу добијених енергија дисоцијације веза може се закључити да је потребно уложити мање енергије да дође до раскидања најслабије везе у молекулу пикрил-бромида у односу на молекул пикрил-хлорида. Ово би могло да се објасни већим полупречником брома у односу на хлор, те већим стерним сметњама у молекулу пикрил-бромида. Са становишта детонабилности, ово би могло да указује да је пикрил-бромид детонабилнији молекул од пикрил-хлорида.



Слика 41. Приказ најслабије везе у молекулима пикрил-хлорида (лево) и пикрил-бромида (десно)

Изречунате су интеракције и за систем 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен/хлороводоник. Молекул 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен се у Кембричкој бази структурних података налази под називом *HECDOI*²⁵² и о њему ће бити више речи касније. Поново су разматране три геометрије система (дате у прилогу у *табелама E1 – E3*) са циљем проналажења најстабилнијих (*Слика 42*).



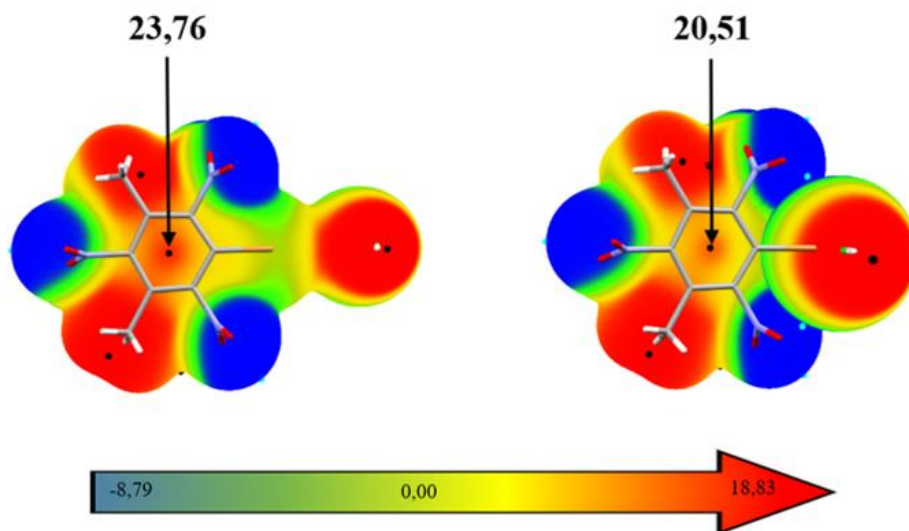
Слика 42. Испитивани системи мономера структуре *HECDOI* и хлороводоник: систем А (лево), В (средина) и С (десно)

Најјаче интеракције за све системе се јављају у опсегу 3,5 – 3,6 Å (Табела 8). Добијене вредности указују на то да је најстабилнији систем А. Као и у раније поменутих случајевима, у најстабилнијем систему бром из нитроароматичног једињења учествује у халогеним интеракцијама као акцептор.

Табела 8. Јачина интеракција система мономера структуре *HECDOI* и хлороводоника. Растојања су наведена у Å, а енергије интеракције у kcal/mol.

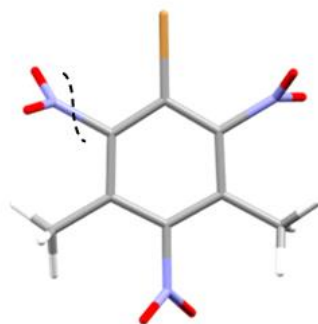
Систем	1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен /хлороводоник		
	А	В	С
Растојање	3,50	3,60	3,60
Е	-1,69	-0,72	-1,51

Након тога израчунате су мапе електростатичког потенцијала за најстабилније системе, односно системе А и С (Слика 43). Потенцијал изнад централне регије молекулске површи за систем А износи 23,76 kcal/mol. У случају оријентације С, иста вредност износи 20,51 kcal/mol. Евидентно је да потенцијал опада приликом формирања халогених интеракција. Као и у случају пикрил-бромид/хлороводоник описаном у претходном поглављу, пад је већи у систему С (15%) у односу на систем А (2,1%).



Слика 43. Мапе електростатичког потенцијала за систем 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен/хлороводоник у оријентацији А (лево) и С (десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

Енергија дисоцијације најслабије везе у молекулу је рачуната методом и базним сетом наведеним у методологији. Веза коју је најлакше раскинути у молекулу јесте C-N веза између угљеника из ароматичног скелета и азота из нитро групе у *ortho*-положају у односу на бром (Слика 44). Коригована енергија ове везе износи 57,70 kcal/mol. Поређења ради, енергија ове везе израчуната је и помоћу DFT функционала M06. Вредност у коју није урачуната поменута корекција могуће је наћи у прилогу (табела Ж1). Добијена вредност енергије везе са корекцијом енергије је 59,86 kcal/mol, што је у складу са резултатима добијеним коришћењем B3LYP функционала. Када се ова вредност упореди са вредностима за пикрил-хлорид и пикрил-бромид, може се приметити да је врло слична вредност за молекуле који имају атом брома као халогени супституент. Такође, и у случају мономера структуре *HECDOI*, нитро група која је најслабије везана једна је од две групе најближе атому брома, те се и у овом случају може претпоставити да је за најмању вредност енергије ове везе делом заслужан велики полупречник брома, односно стерне сметње.

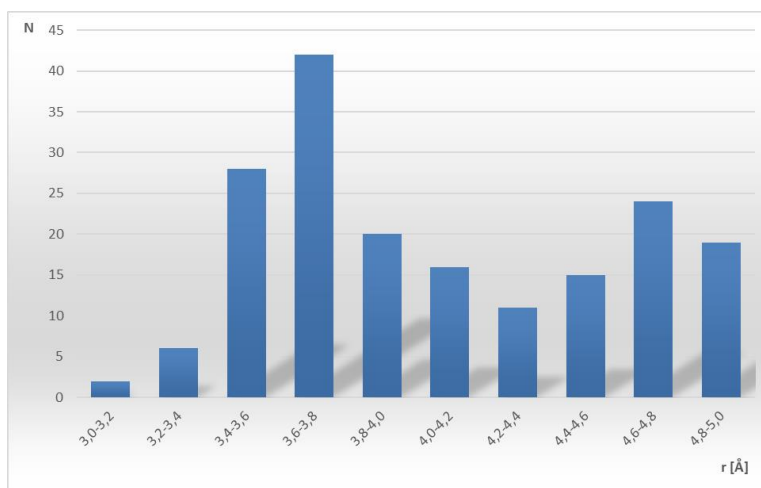


Слика 44. Приказ најслабије везе у мономеру структуре *HECDOI*

4.2. Анализа кристалографских параметара нитроароматичних једињења са халогеним супституентима

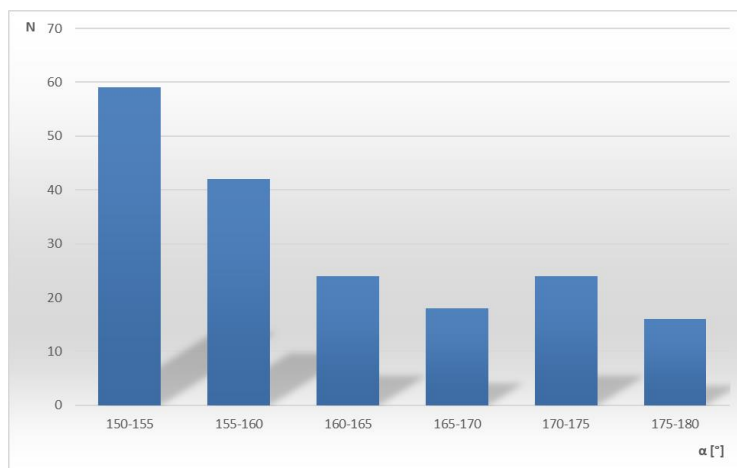
4.2.1. Анализа нековалентних интеракција у кристалним структурама нитроароматичних високоенергетских молекула са халогеним супституентима

Како би се раније поменути доворско-акцепторски механизам проучио на реалним системима, проучавани су сегменти преузети из Кембричке базе структурних података. Претрага је рађена према параметрима описаним у методологији (Слика 31). Урађен је графички приказ броја структура у односу на растојање атома (r) који учествују у формирању халогене интеракције (Слика 45). Као што се може видети, у највећем броју структура растојања износе између 3,6 и 3,8 Å уз изражен пик између 3,4 и 3,6 Å. Приликом рачунања интеракција пикрил-бромида и пикрил-хлорида са хлороводоником и бромоводоником, у скоро свим случајевима су се најјаче интеракције јавиле баш у овом интервалу. Ово доводи у везу резултате добијене квантохемијским прорачунима и проучавањем кристалних структура нитроароматичних једињења која садрже халогене елементе. Оно што је битно напоменути јесте да се овај опсег слаже и са збиром радијуса за већину атома 16. и 17. групе периодног система елемената.



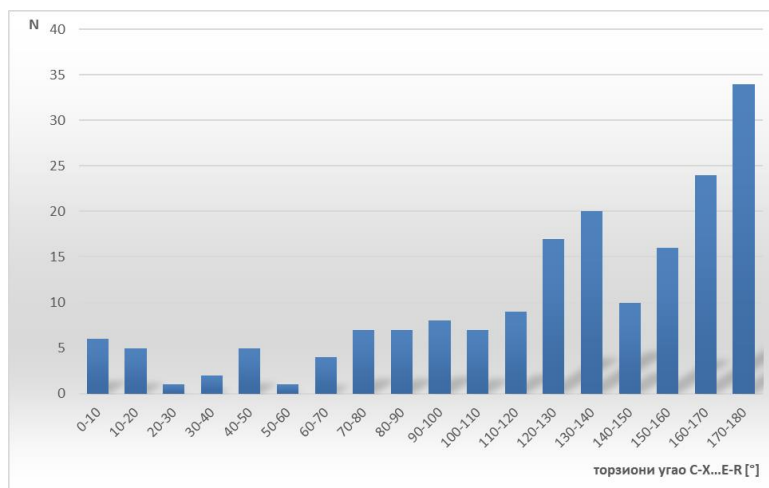
Слика 45. Број структура у односу на растојање r у кристалним структурама добијеним претрагом Кембричке базе структурних података

Урађена је и анализа углова α који заклапају X , Y и R (параметри наведени у методологији). Најзаступљенији углови у структурама износе између 150 и 155° (Слика 46). У мало мањем броју структура јављају се углови између 155 и 160°, али је тај број значајно већи од осталих вредности у распону од 150 до 180°. У најмањем броју случајева угао који заклапају равни молекула који граде халогене интеракције износи између 175 и 180°. Ово указује на то да се овај тип интеракција ретко јавља у кристалним структурама у којима X , Y и R леже у истој равни. Са друге стране, заклапањем углова између 150 и 160° при формирању халогених интеракција омогућава формирање и других врста интеракција поред њих које могу додатно да стабилизују систем.



Слика 46. Број структура у односу на угао α у кристалним структурама добијеним претрагом Кембричке базе структурних података

Како би слика о геометријским параметрима који се јављају у овим кристалним структурама била јаснија, анализирани су и торзиони углови $C-X\cdots Y-R$. Врло мали број структура се јавља у опсегу од 0 до 10° (Слика 47), чиме се указује на то да паралелна оријентација није фаворизована. Постоји незнатно више структура у којима овај угао износи 90° . Према добијеним резултатима, најчешћа и најповољнија оријентација је антипаралелна. У њој торзиони угао износи 180 или приближно 180° .

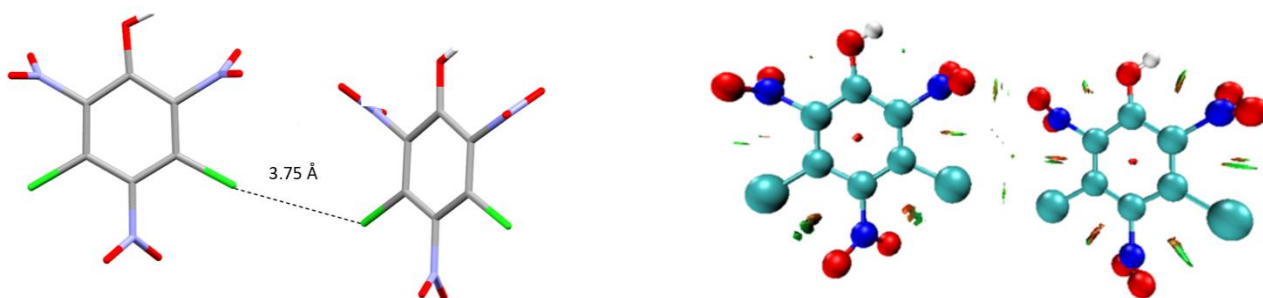


Слика 47. Број структура у односу на торзиони угао у кристалним структурама добијеним претрагом Кембричке базе структурних података

Када се сумирају подаци добијени анализом геометријских параметара, закључује се да највећи број структура има растојање r између 3,6 и 3,8 Å, валенциони угао α између $150 - 155^\circ$ и торзиони угао $C-X\cdots Y-R$ између $170 - 180^\circ$, те да је оваква геометрија система најповољнија.

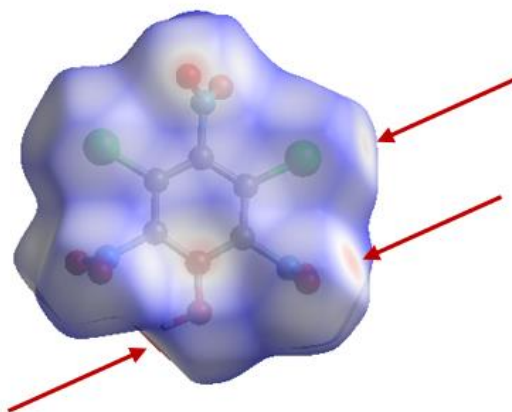
Како би се испитали геометријски параметри и утицај халогених интеракција у реалним системима, издвојене су кристалне структуре из Кембричке базе структурних података. Једна од проучаваних структура је структура под називом $UHAJES^{253}$ (Слика 48). Два атома хлора међу којима се јавља халогена интеракција се налазе на растојању од 3,75 Å. Према томе, ова структура убраја се у оне у којима је дужина халогене везе између 3,6 и 3,8 Å. Угао који заклапају угљеник из ароматичног прстена и два атома хлора износи $160,46^\circ$, што је такође у складу са раније поменутом дистрибуцијом. Оваква оријентација оставља могућност за формирање интеракција халкогеног типа између атома хлора са једног молекула и атома кисеоника из нитро групе другог молекула. У приказаном димеру халогене интеракције

јављају се између два хлора тако што један од њих интерагује преко своје σ -шупљине, а други преко прстена негативног потенцијала који се јавља око σ -шупљине. У том случају је први молекул акцептор, а други донор при формирању ових интеракција. Ради добијања детаљнијих информација о нековалентним интеракцијама, урађена је NCI анализа (анализа индекса нековалентних интеракција, односно енг. *Non-covalent index*) на начин описан у методологији (Слика 48). Између два атома хлора са суседних молекула, као и између атома хлора са једног и атома кисеоника са другог молекула постоје привлачне интеракције. Такође, оне се јављају и између атома кисеоника из нитро група два суседна молекула.



Слика 48. Фрагмент кристалне структуре *UHAJES* (лево) и графички приказ нековалентних интеракција (десно). На графичком приказу нековалентних интеракција браон бојом су означене одбојне интеракције, док су зеленом означене слабе привлачне интеракције, углавном ван дер Валсовог типа (опсег боја се налази у интервалу од -0,035 до 0,2, вредност изоповрши износи 0,5).

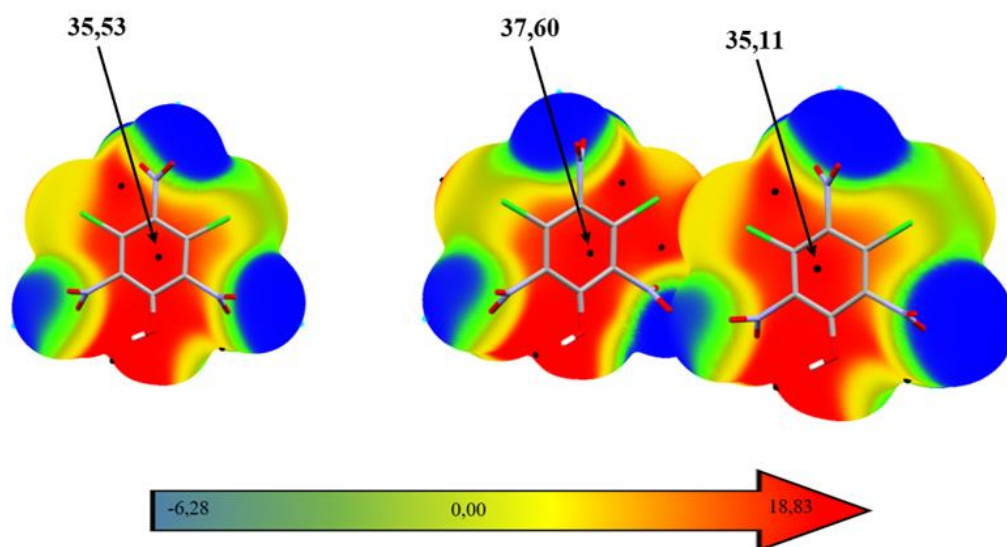
Израчуната је Хиршфелдова површ за мономер ове кристалне структуре у односу на параметре наведене у методологији (Слика 49). Црвена боја на Хиршфелдовој површи означава растојање између атома у кристалној структури мање од збира њихових ван дер Валсових радијуса, што указује на постојање нековалентних интеракција. Анализом израчунате Хиршфелдове површи је закључено да нековалентне интеракције могу да формирају атоми кисеоника из нитро групе, као и атоми водоника из хидроксилне групе. Поред наведеног, исте поменуте интеракције може да гради и атом хлора. Оно што је приметно јесте продужење везе између хлора и угљеника из скелета ароматичног језгра. То је последица халогене интеракције коју формира атом хлора и један је од доказа њеног постојања.



Слика 49. Хиршфелдова површ за мономер структуре *UHAJES* (изабрана површ је d_{norm}). Стрелице указују на црвену боју на Хиршфелдовој површи изнад атома хлора, кисеоника из нитро групе и водоника из хидроксилне групе.

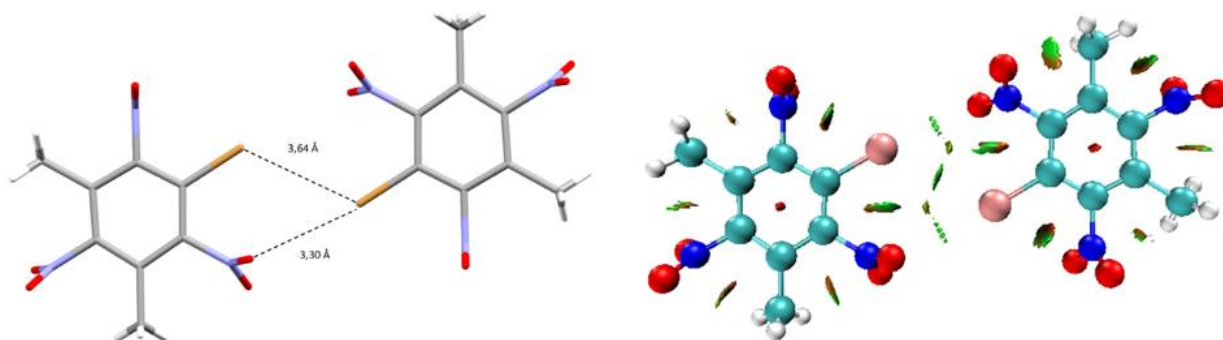
Утицај халогених интеракција на детонабилност молекула је испитиван помоћу мапа електростатичког потенцијала. Израчунате су мапе за мономер и димер структуре *UHAJES*

(Слика 50). Потенцијал изнад централне регије молекулске површи мономера ове структуре износи 35,53 kcal/mol. У случају димера, потенцијал изнад једног прстена је 37,60 kcal/mol, а другог 35,11 kcal/mol. У поређењу са потенцијалом који се јавља изнад ароматичног прстена мономера, потенцијал изнад једног од два прстена димера је већи, а други мањи. У првом случају атом хлора интерагује преко своје σ -шупљине, док у другом то чини преко регије богате електронима. За разлику од претходних примера, у овом је примећено да када атом хлора гради халогене интеракције као акцептор, то доводи до пораста потенцијала изнад централне регије прстена. Када је, пак, један од молекула из фрагмента структуре *UHAJES* донор преко атома хлора, то доводи до пада потенцијала у истој регији. Свакако, не треба изоставити и утицај других интеракција које се јављају у овом издвојеном фрагменту на добијене резултате.



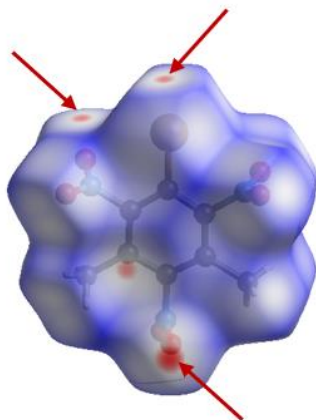
Слика 50. Мапе електростатичког потенцијала за мономер (лево) и димер (десно) структуре *UHAJES*. Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

Друга кристална структура која је анализирана јесте структура под називом *HECDOI*²⁵² (Слика 51). Растојање између два атома брома у приказаном фрагменту износи 3,64 Å. За разлику од претходне структуре у којој је најкраће растојање хлора и неког атома другог молекула у димеру управо растојање између два хлора, у овој структури то није случај. На најкраћем растојању атом брома се налази у односу на атом кисеоника из нитро групе другог молекула, при чему оно износи 3,30 Å. У овој интеракцији бром учествује преко своје σ -шупљине, а кисеоник преко регије богате електронима. Анализом нековалентних интеракција (*NCI*) у структури *HECDOI* (Слика 51) добијени су веома слични резултати као и за структуру *UHAJES*.



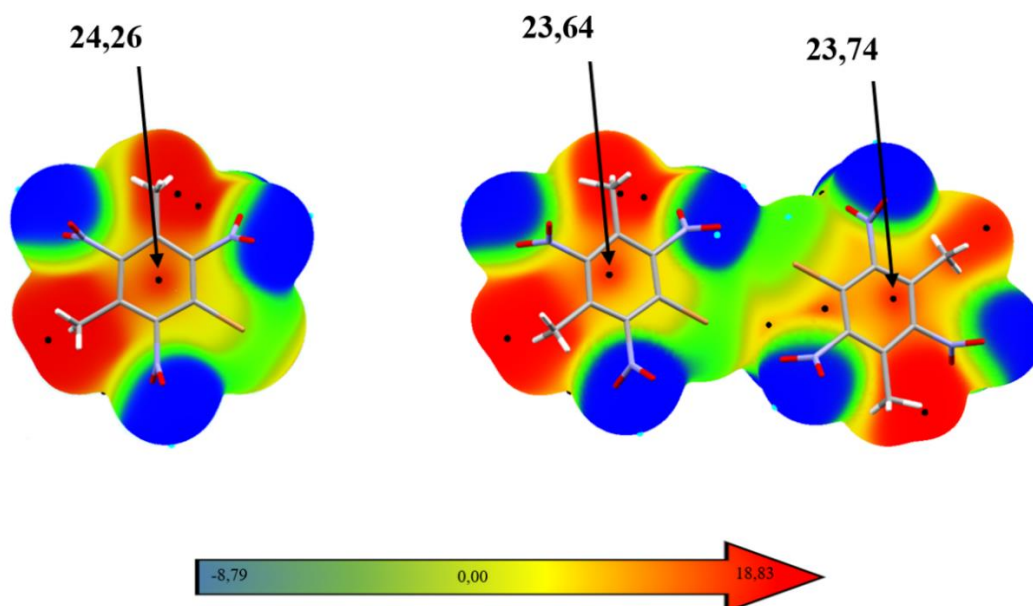
Слика 51. Фрагмент кристалне структуре *HECDOI* (лево) и графички приказ нековалентних интеракција (десно). На графичком приказу нековалентних интеракција браон бојом су означене одбојне интеракције, док су зеленом означене слабе привлачне интеракције, углавном ван дер Валсовог типа (опсег боја се налази у интервалу од -0,035 до 0,2, вредност изоповрши износи 0,5).

Сличности постоје и при посматрању Хиршфелдових површи (Слика 52). Нековалентне интеракције могу да формирају водоник из хидроксилне групе, кисеоник из нитро групе, као и бром.



Слика 52. Хиршфелдова површи за мономер структуре *HECDOI* (изабрана површ је d_{norm}). Стрелице указују на црвену боју на Хиршфелдовој површи изнад атома брома, кисеоника из нитро групе и водоника из хидроксилне групе.

Мапе електростатичког потенцијала рачунате су истом комбинацијом методе и базног сета као и за структуру *UNAJES*. Потенцијал изнад мономера износи 24,26 kcal/mol (Слика 53). При посматрању димера, потенцијал изнад једног прстена је 23,64 kcal/mol, а другог 23,74 kcal/mol, односно у оба случаја опада. Сви резултати упућују на раније донет закључак да халогене интеракције могу да се користе за фина подешавања вредности електростатичког потенцијала.



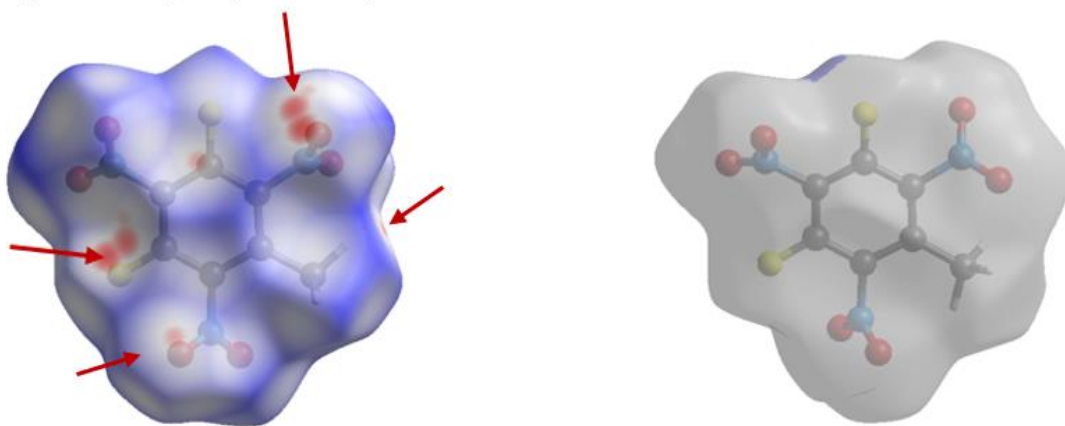
Слика 53. Мапе електростатичког потенцијала за мономер (лево) и димер (десно) структуре *HECDOI*. Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

Поново не треба занемарити утицај других интеракција. Немогуће је у реалном систему испитивати утицај једне врсте интеракција и искључити утицаје других. Управо због тога су у претходном поглављу анализирани системи који су дизајнирани тако да се утицај других интеракција сведе на минимум, али не и у потпуности искључи.

4.2.2. Удео халогених интеракција у свим нековалентним интеракцијама издвојених молекула

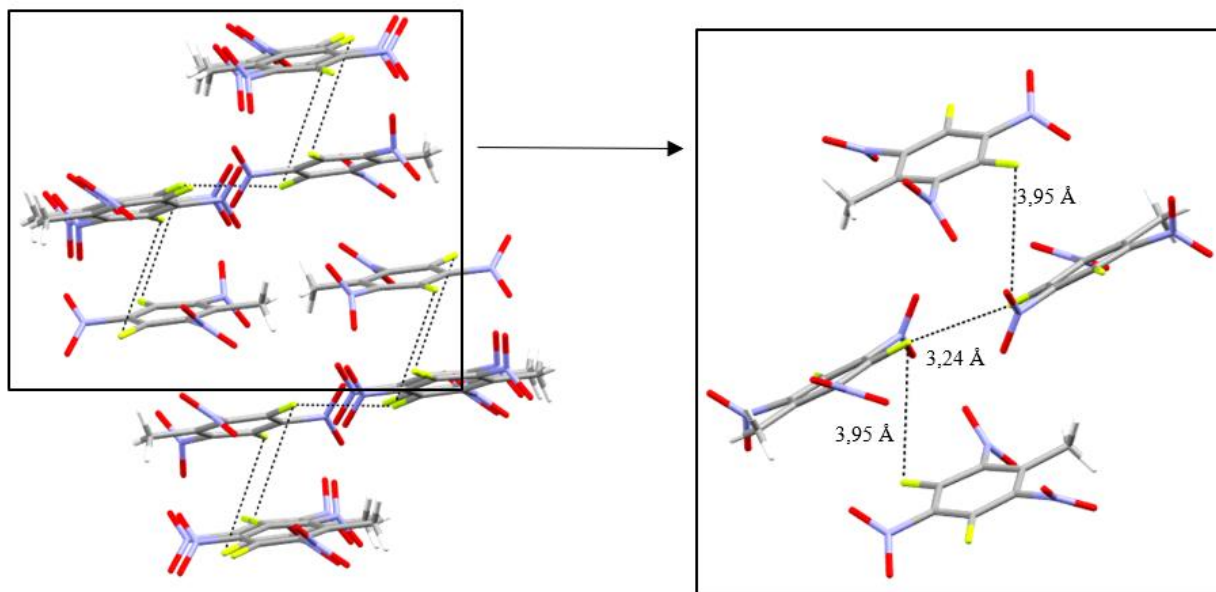
Претходна истраживања показала су да халогене интеракције у кристалним структурама значајно утичу на вредности електростатичких потенцијала на површима проучаваних молекула. Да бисмо закључили колико су халогене интеракције заступљене у кристалним структурама ових молекула, израчунат је удео халогених интеракција у укупним нековалентним интеракцијама одабране групе молекула. Све структуре преузете су из Кембричке базе структурних података. Анализа је рађена помоћу програма *CrystalExplorer21* на начин описан у методологији.

Прва анализирана структура јесте *PARYAM*.²⁵⁴ Њен мономер је молекул 3,5-дифлуор-2,4,6-тринитротолуен. Рачунањем Хиршфелдове површи овог молекула, примећено је да постоји могућност за нековалентне интеракције преко атома кисеоника, водоника и флуора, што је на Хиршфелдовој површи означено црвеном бојом (Слика 54). За флуор би се очекивало да може да награди халогене интеракције типа флуор...флуор и флуор...кисеоник. У овим интеракцијама би могла да учествују оба атома флуора, као и атоми кисеоника из нитро група. Израчуната је парцијална Хиршфелдова површ која би требало да прикаже могућа места интеракција флуор...флуор (Слика 54).



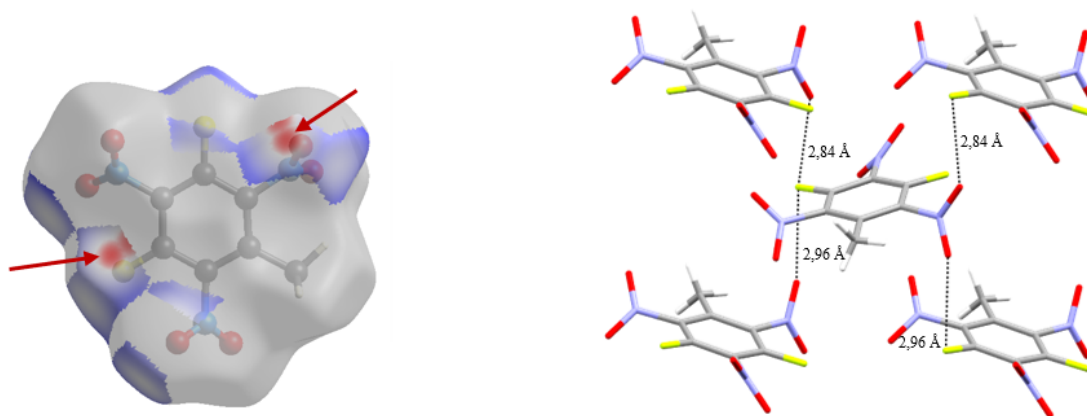
Слика 54. Хиршфелдова површ за мономер структуре *PARYAM* (лево) и парцијална Хиршфелдова површ која приказује места преко којих су могуће интеракција типа флуор...флуор у структури *PARYAM* (десно). Изабрана површ је d_{norm} . Стрелице указују на црвену боју на Хиршфелдовој површи изнад атома флуора, кисеоника и водоника. Црвена боја означава растојање између атома у кристалној структури мање од збира њихових ван дер Валсових радијуса.

Према добијеним резултатима интеракције би могле да се јаве само у подручју око једног атома флуора. При том, на приказаној површи нема јасно означених црвених делова, већ се јављају плава и бела боја. Плавом бојом су на слици означени контакти флуора са другим атомима флуора који су дужи од ван дер Валсових радијуса, док бела боја означава да су контакти на граници поменутих радијуса. Израчунати удео интеракција флуор...флуор у укупним нековалентним интеракцијама које може да награди овај мономер износи 0,7%. Разлог за овако мали удео флуор-флуор интеракција лежи у чињеници да због малог радијуса и изражене електронске густине не долази до јасног формирања сигма шупљине у чеоном региону атома флуора. Анализирана је и кристална структура испитиваног молекула. Издвојени су фрагменти и означене интеракције типа флуор...флуор у којима растојање између ова два атома не прелази 4 Å (Слика 55).



Слика 55. Фрагменти структуре *PARYAM*

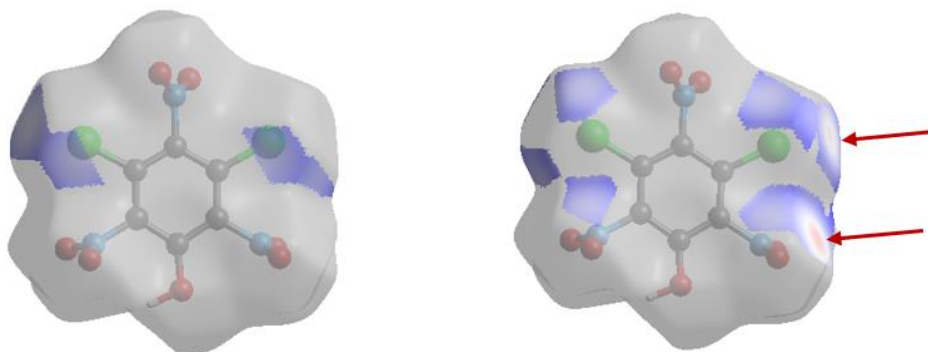
Молекули су спаковани у кристалној структури тако да се један од атома флуора из молекула налази на удаљености 3,95 Å од атома флуора из другог молекула. Други атом из молекула се налази у близини два атома флуора из различитих суседних молекула, а растојања између њих су 3,95 Å, односно 3,24 Å. Како ове вредности превазилазе збир ван дер Валсових радијуса за два атома флуора (2,94 Å),²⁵⁰ низак проценат удела халогених интеракција типа флуор...флуор није изненађујући. Ипак, више од петине удела свих нековалентних интеракција које гради испитивани молекул јесу интеракције типа флуор...кисеоник. Тачан проценат удела ових интеракција износи 24,5% (са реципрочним контактима). На израчунатој парцијалној Хиршфелдовој површи могуће је уочити црвене регије изнад атома кисеоника и флуора (Слика 56). Према приказу поменуте површи флуор би требало да интерагује својом бочном страном, док би кисеоник требало да остварује интеракцију чеоном страном. То значи да би мономер структуре *PARYAM* преко атома флуора требало да буде донор, а преко кисеоника акцептор у овом типу интеракција. Ако се узме у обзир електронегативност флуора (4,0) и кисеоника (3,5), оваква расподела донорско-акцепторских улога је очекивана. Анализом фрагмента кристалне структуре, примећено је да су молекули оријентисани тако да сваки остварује интеракције типа флуор...кисеоник са четири суседна молекула (по два из слоја испод и изнад посматраног молекула) (Слика 56). У интеракцији учествује само један атом флуора и једна нитро група по молекулу. Они се међусобно налазе у *orto*-положају. Флуор интерагује са једним кисеоником из нитро групе позициониране изнад и једним кисеоником из групе која потиче од молекула у слоју испод. Са друге стране, како нитро група има два кисеоника, један интерагује са флуором из молекула који се налази у горњем слоју, а друга са флуором из молекула у доњем слоју. Како слојеви у кристалној структури нису у потпуности паралелни, једно растојање између флуора и кисеоника износи 2,84 Å, а друго 2,96 Å. Збир ван дер Валсових полупречника за кисеоник и флуор износи 2,99 Å²⁵⁰, што је већа вредност од обе вредности растојања између флуора и кисеоника. На основу тога би могло да се закључи да ће у оба случаја моћи да се формирају халогене интеракције. Тиме се објашњава овако велики проценат удела интеракција типа флуор...кисеоник у овој структури. Оријентација атома флуора и кисеоника који би могли да интерагују у приказаном фрагменту, показује да би флуор интераговао бочном, а кисеоник чеоном страном. Ово је у складу са раније поменутом расподелом улога донора и акцептора у овој интеракцији.



Слика 56. Парцијална Хиршфелдова површ која приказује места преко којих је могућа интеракција типа флуор...флуор у структури *PARYAM* (стрелице указују на црвену боју на Хиршфелдовој површи изнад атома флуора и кисеоника) (лево) и фрагмент структуре *PARYAM* (десно). Изабрана површ је d_{norm} .

Следећа анализирана структура је раније поменута *UHAJES* (3,5-дихлор-2,4,6-тринитрофенол). Она у свом саставу има два атома хлора преко којих би требало да постоји могућност грађења халогених интеракција. Хлор може да награди ове интеракције са другим

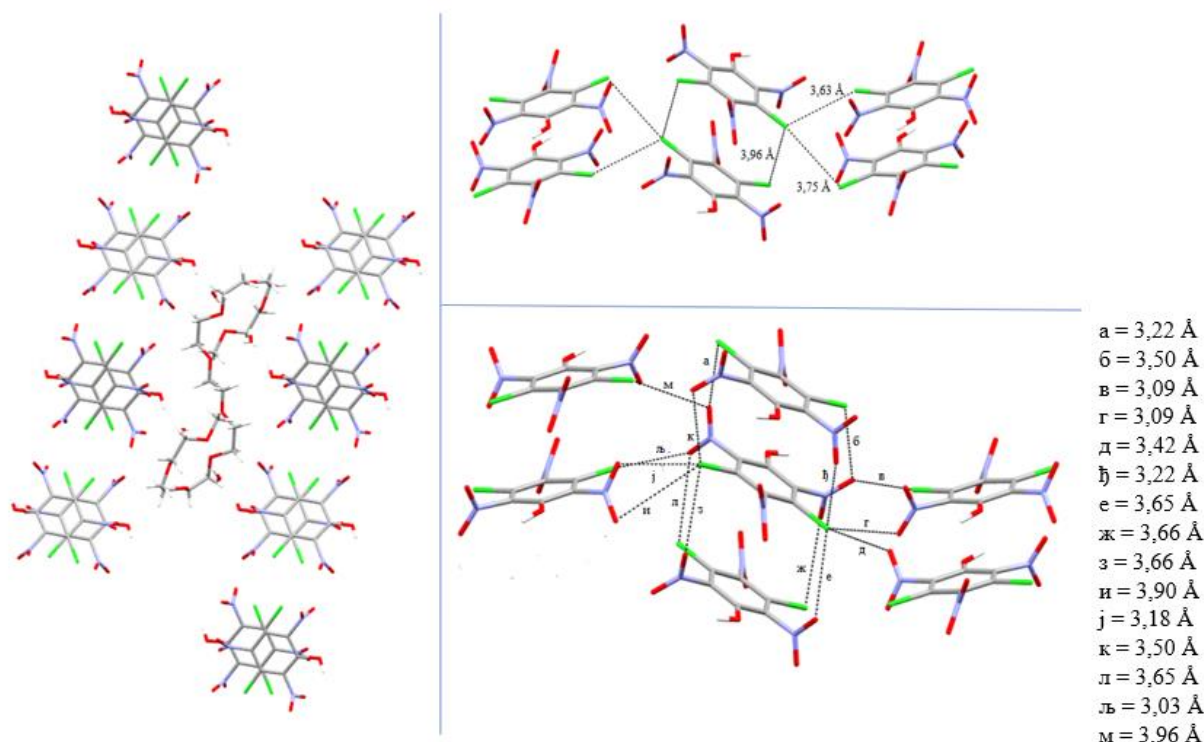
атомом хлора и са кисеоником. Израчунати удео интеракција типа $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ износи 5,6%. Регије преко којих хлор интерагује са другим атомом хлора могу се приказати парцијалним Хиршфелдовим површима (Слика 57). У халогеним интеракцијама овог типа један хлор интерагује преко своје σ -шупљине (акцептор), а други преко прстена негативног потенцијала око σ -шупљине (донор).



Слика 57. Парцијалне Хиршфелдове површи које приказују места преко којих су могуће интеракције типа $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ (лево) и $\text{Cl} \cdots \text{O}$ (десно) у структури *UHAJES* (изабрана површ је d_{norm}). Стрелице указују на црвену боју на Хиршфелдовој површи изнад атома хлора и кисеоника.

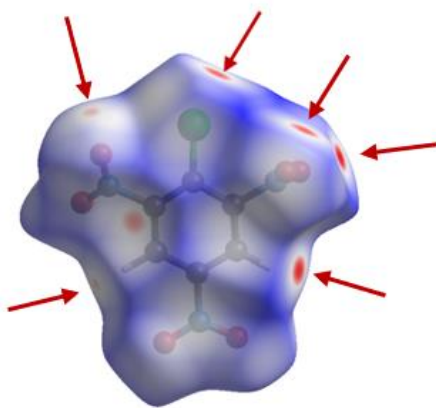
Други тип халогених интеракција које хлор може да награди јесу интеракције типа $\text{Cl} \cdots \text{O}$. У њима могу учествовати оба атома хлора, као и кисеоници из све три нитро групе и једне хидроксилне групе. Како овај тип интеракција обухвата већи број атома који потенцијално могу да их награде, не чуди знатно већи проценат удела $\text{Cl} \cdots \text{O}$ интеракција у свим нековалентним интеракцијама које гради овај молекул у кристалној структури *UHAJES* и он износи 22,1% (са реципрочним контактима). На парцијалној Хиршфелдовој површи (Слика 57) може се уочити црвена боја изнад атома хлора и кисеоника једне нитро групе. На основу положаја црвених регија могло би да се закључи да ће хлор ступати у интеракције преко своје σ -шупљине, док ће мономер структуре *UHAJES* преко атома кисеоника бити донор негативног наелектрисања. Занимљиво је и приметити да на парцијалној Хиршфелдовој површи хидроксилна група и нитро група у *para*-положају у односу на њу нису означене као места преко којих би могле да се формирају интеракције са хлором, док су изнад другог атома хлора и нитро групе у *o*-положају (лево) видљиве области плаве и беле боје.

Објашњења за израчунате парцијалне Хиршфелдове површи, као и за вредности удела оба типа халогених интеракција би могла да се пронађу при анализи кристалне структуре *UHAJES*. Молекули мономера распоређени су тако да граде ланце (Слика 58). Један хлор из молекула мономера има у својој близини три атома хлора на растојањима мањим од 4 Å. Како је збир ван дер Валсових радијуса за два атома хлора 3,50 Å²⁵⁰, може се рећи да је бела боја на парцијалној Хиршфелдовој површи у складу са растојањима $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ у кристалној структури *UHAJES*. Када се посматрају $\text{Cl} \cdots \text{O}$ контакти, један молекул мономера има петнаест потенцијалних места за интеракцију на растојањима мањим од 4 Å, при чему пет има вредност мању од 3,27 Å (колико износи збир ван дер Валсових радијуса кисеоника и хлора).²⁵⁰ Између ланаца које граде мономер налазе се молекули воде и нонаетиленгликол диметил етра који раздвајају два ланца. Због тога хидроксилна група и нитро група у *para*-положају у односу на њу не могу да ступају у интеракције са атомима хлора (Слика 58).



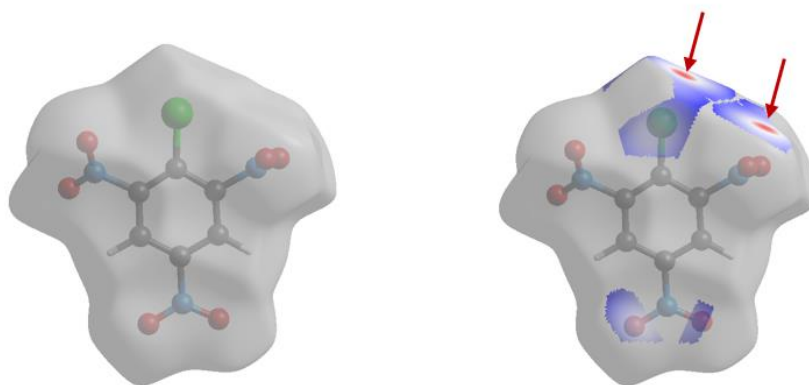
Слика 58. Фрагменти структуре *UHAJES*: Оријентација дуж с осе (лево), приказ флуор...флуор растојања (горе десно) и приказ флуор...кисеоник растојања (доле десно)

Анализом структуре под називом *CLNOBE02*²⁵¹ примећено је да њен мономер (1-хлор-2,4,6-тринитробензен, познат као и пикрил-хлорид) може да гради интеракције преко атома хлора, кисеоника и водоника, што је видљиво и при анализи Хиршфелдове површи за овај молекула (Слика 59).



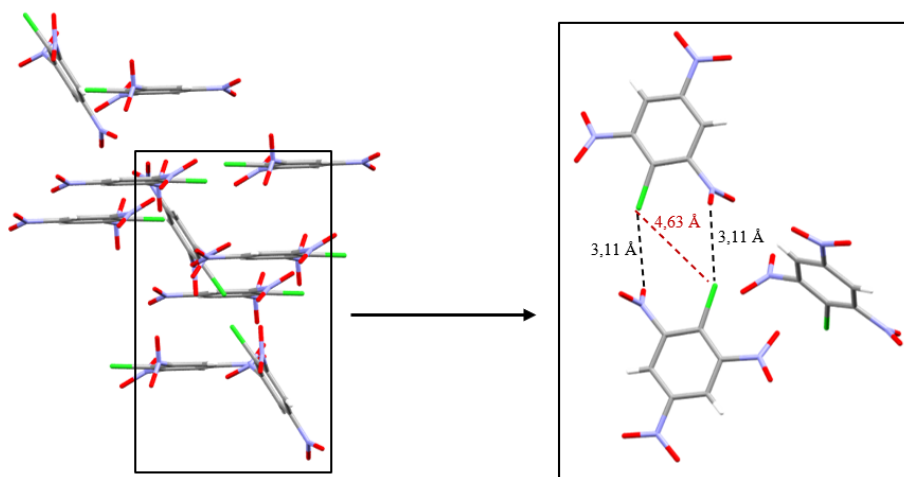
Слика 59. Хиршфелдова површ за мономер структуре *CLNOBE02* (изабрана површ је d_{norm}). Стрелице указују на црвену боју на Хиршфелдовој површи изнад атома хлора, кисеоника и водоника.

Мономер структуре *CLNOBE02* преко атома хлора би при грађењу ових интеракција требало да се понаша као акцептор, а преко кисеоника као донор. Удео интеракција типа хлор...кисеоник (Слика 60) у укупном уделу нековалентних интеракција овог молекула износи 13,4% (са реципрочним контактима).



Слика 60. Парцијална Хиршфелдова површ која показује да нема места преко којих би биле могуће интеракције типа хлор...хлор (лево) и парцијална Хиршфелдова површ која приказује места преко којих су могуће интеракције типа хлор...кисеоник (десно) у структури *CLNOBE02* (изабрана површ је d_{norm}). Стрелице указују на црвену боју на Хиршфелдовој површи изнад атома хлора и кисеоника.

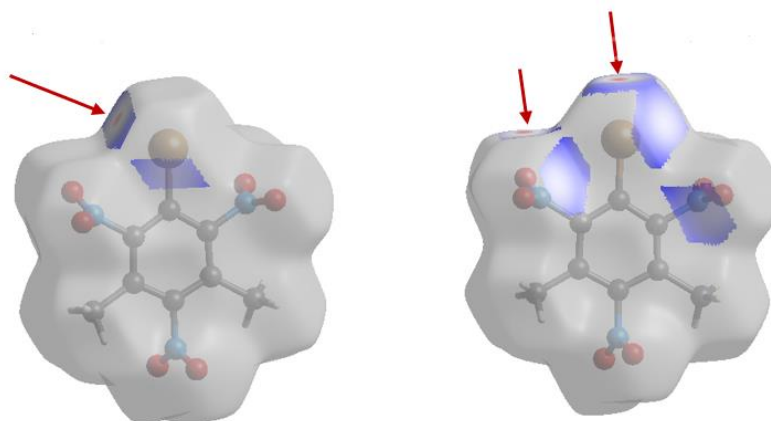
Најкраће растојање између хлора и кисеоника запажено при анализи кристалне структуре је 3,11 Å (Слика 61), што је мање од збира ван дер Валсових радијуса за ова два атома (3,27 Å).²⁵⁰ На основу тога се може закључити да постоји могућност формирања хлор...кисеоник интеракција између мономера у кристалној структури.



Слика 61. Фрагменти структуре *CLNOBE02*

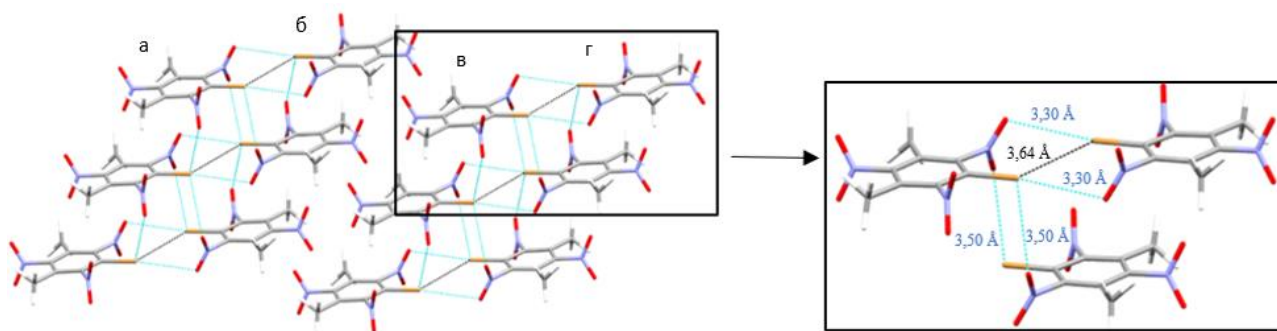
О структури *HECDOI* је већ било речи у овом поглављу. Халогене интеракције у овој кристалној структури могу се формирати између два атома брома, али и брома и кисеоника. Први разматрани тип интеракција јесте бром...бром. Из израчунате парцијалне Хиршфелдове површи (Слика 62) може се приметити црвена боја изнад атома брома, што означава место потенцијалне интеракције. Израчунати удео бром...бром интеракција у укупним нековалентним интеракцијама које гради овај молекул је 2,4%. У издвојеном фрагменту кристалне структуре види се да су по два молекула 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензена оријентисани тако да се два брома налазе у непосредној близини (слика 62). Растојање бром...бром у овој структури износи 3,64 Å. Збир ван дер Валсових полупречника за два атома брома износи 3,70 Å,²⁵⁰ те се може рећи да постоји велика могућност за формирање интеракције бром...бром у овој кристалној структури. Проценат удела ових интеракција свакако може бити последица оријентације молекула. Атом брома је тако позициониран да може да интерагује само са једним атомом брома из суседног молекула. Ипак, ако се узме у

обзир да анализирани мономер има само један атом брома у свом саставу, овакав проценат се може сматрати задовољавајућим.



Слика 62. Парцијалне Хиршфелдове површи које приказују места преко којих су могуће интеракције типа бром...бром (лево) и бром...кисеоник (десно) у структури *HECDOI*. Изабрана површ је d_{norm} . Стрелице указују на црвену боју на Хиршфелдовим површима изнад атома брома (лево) и кисеоника (десно).

Удео бром...кисеоник интеракција је израчунат и износи 10,2% (са реципрочним контактима). Црвена боја се јавља са бочне стране површи око кисеоника, што упућује на то да је мономер структуре *HECDOI* преко овог атома довор у халогеним интеракцијама (Слика 62). У случају брома, црвена боја се јавља са чеоне стране површи изнад брома, указујући да он интерагује преко свог дела изнад којег је електростатички потенцијал позитиван. То значи да је бром у овим интеракцијама акцептор. Збир ван дер Валсових радијуса брома и кисеоника износи 3,37 Å.²⁵⁰ Бром из једног молекула 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензена је удаљен од кисеоника из нитро групе молекула који се налази у истом слоју 3,30 Å (Слика 63). У близини му је и атом кисеоника из нитро групе која је у слоју испод њега. То растојање износи 3,50 Å, што је блиска вредност збиру ван дер Валових радијуса за ова два атома.

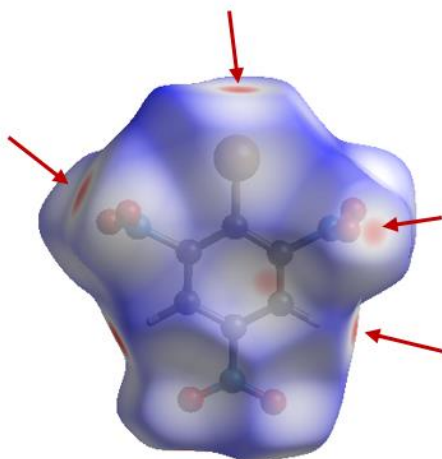


Слика 63. Фрагмент структуре *HECDOI* (лево) и увећани фрагмент (десно). Плавом бојом су означени потенцијални контакти типа бром...кисеоник и вредности растојања, а црном контакти типа бром...бром.

Према парцијалним Хиршфелдовим површима могућност за интеракције у којима учествује кисеоник из нитро групе која је у *para*-положају у односу на бром је нула. Разлог за то, и у овом случају, јесте оријентација молекула у кристалној решетки. Анализом фрагмента кристалне структуре *HECDOI* (Слика 63) може се приметити да су молекули 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензена у ланцу *а* оријентисани тако да је бром окренут надесно, а у ланцу *б* бром је окренут налево. Оријентација молекула у ланцу *в* је иста као у ланцу *а*, док је

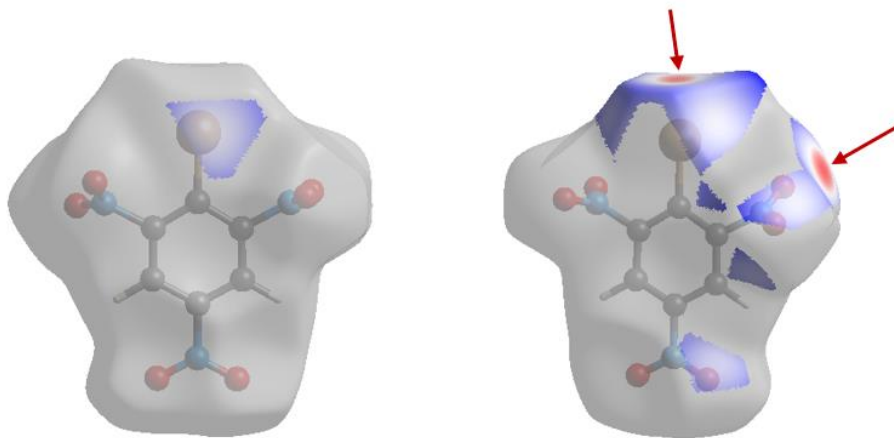
у ланцу *z* иста као у ланцу *b*. Како су нитро групе у *para*-положају из ланаца *b* и *v* окренуте једна ка другој, ствара се могућност формирања водоничних интеракција између кисеоника из нитро група једног молекула мономера и водоника из метил група другог молекула мономера. Због овакве оријентације молекула не постоји вероватноћа формирања бром...кисеоник интеракција између атома брома из ланца *b* и кисеоника из нитро групе у *para*-положају из ланаца *v*.

О интеракцијама мономера структуре под називом *ZZZVXQ04*²⁰⁸ (1-бром-2,4,6-тринитробензен, познатији и као пикрил-бромид) је већ било речи. На основу израчунате Хиршфелдове површи за овај молекул, приметно је да он може градити нековалентне интеракције преко атома водоника, кисеоника и брома (Слика 64).



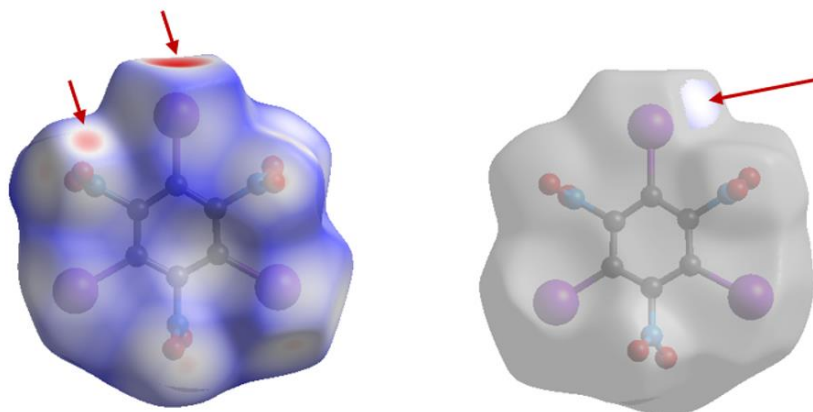
Слика 64. Хиршфелдова површ за мономер структуре *ZZZVXQ04* (изабрана површ је d_{norm}). Стрелице указују на црвену боју на Хиршфелдовој површи изнад атома брома, кисеоника и водоника.

За ову дисертацију су од највећег значаја оне интеракције у којима учествују халогени елементи. У овом случају су испитиване интеракције које гради бром. При рачунању удела интеракција типа бром...бром добијена је вредност од 3,2%. Регије преко којих су те интеракције могуће су представљене помоћу парцијалне Хиршфелдове површи (Слика 65). За разлику од структуре *HECDOI*, на приказаној парцијалној површи структуре *ZZZVXQ04* нема црвених поља. При поређењу ове две кристалне структуре, структура *ZZZVXQ04* има већи удео интеракција типа бром...бром. Израчунат је и удео интеракција типа бром...кисеоник (Слика 65). У структури *ZZZVXQ04* овај проценат износи 18,6% (са реципрочним контактима). Анализом халогених интеракција типа бром...кисеоник у укупним нековалентним интеракцијама овог молекула може се приметити исти шаблон као и у претходном примеру. Мономер структуре *ZZZVXQ04* се преко атома брома понаша као акцептор, а преко атома кисеоника има улогу донора негативног наелектрисања.



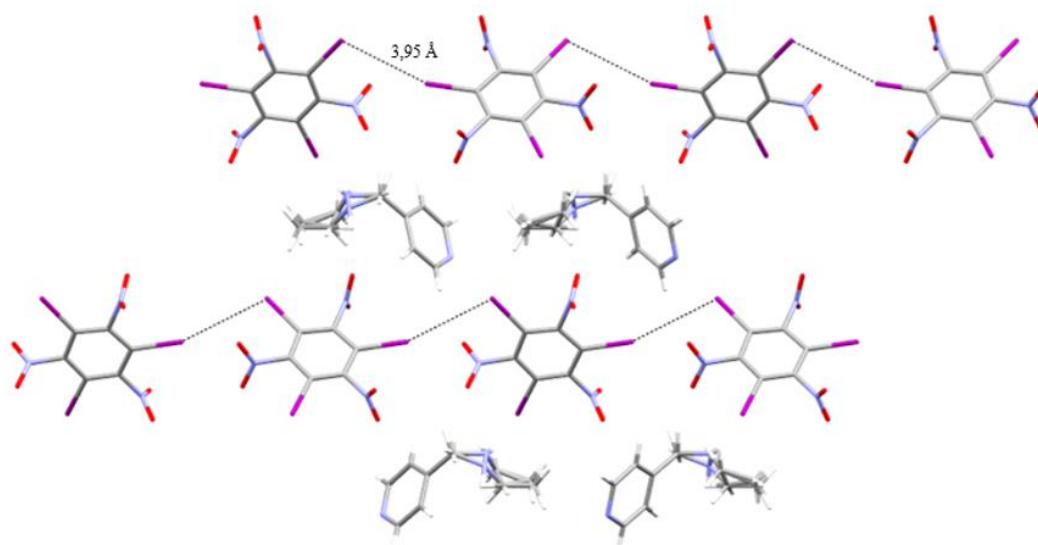
Слика 65. Парцијалне Хиршфелдове површи које приказују места преко којих су могуће интеракције типа бром...бром (лево) и бром...кисеоник (десно) у структури ZZZVXQ04 (изабрана површ је d_{norm}). Стрелице указују на црвену боју на Хиршфелдовој површи изнад атома брома и кисеоника.

У кристалној структури под називом $NAHSOH$ ²⁵⁵ халогени супституенти тринитробензена су три атома јода. На основу израчунате Хиршфелдове површи 1,3,5-тријод-2,4,6-тринитробензена (мономера), могуће је приметити да он може да формира нековалентне интеракције преко атома јода и кисеоника (Слика 66). Што се тиче халогених интеракција, могуће су јод...јод и јод...кисеоник. Израчунат је удео интеракција типа јод...јод у овој кристалној структури и он износи 1,8%. Ако се погледа парцијална Хиршфелдова површ која показује места преко којих је ова интеракција могућа, на целој површи постоји само један мали део који је беле боје (Слика 66). На основу тога, контакти би на том месту требало да буду на граници ван дер Валсових радијуса. Збир ових радијуса за два атома јода износи 3,96 Å.²⁵⁰



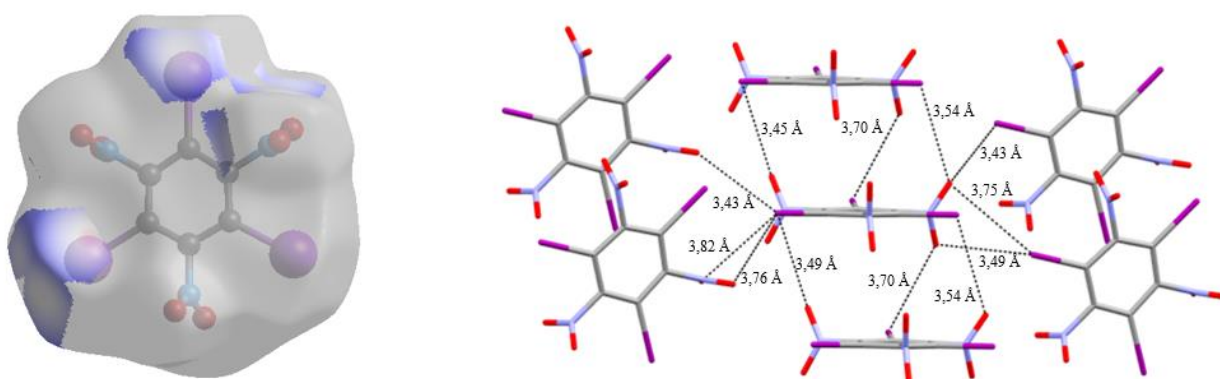
Слика 66. Хиршфелдова површ за мономер структуре $NAHSOH$ (лево). Стрелице указују на црвену боју на Хиршфелдовој површи изнад атома јода и кисеоника) и парцијална Хиршфелдова површ која приказује места преко којих је могућа интеракција типа јод...јод у структури $NAHSOH$ (десно). Стрелица указује на белу боју на Хиршфелдовој површи изнад атома јода. У оба случаја изабрана површ је d_{norm} .

Издвојен је фрагмент кристалне структуре $NAHSOH$ и измерена су растојања јод...јод (Слика 67). Најпре се може приметити да молекули мономера граде ланце развојене аминским структурама. Молекули 1,3,5-тријод-2,4,6-тринитробензена су оријентисани тако да је између два суседна молекула могућ само један потенцијални контакт између два атома јода. Удаљеност између њих износи 3,95 Å. То је у сагласности са раније поменутих резултатима приказаним на парцијалној Хиршфелдовој површи. Интеракције између атома јода у различитим слојева су онемогућене аминском структуром.



Слика 67. Фрагмент структуре *NAHSO*

Израчунат је и удео интеракција типа јод $\cdots$ кисеоник. Он износи 15,6% (са реципрочним контактима). Јод у овим интеракцијама учествује као акцептор негативног наелектрисања. Ако се узме у обзир да овај молекул у свом саставу има три нитро групе и три атома јода, овај проценат интеракција је мали. На парцијалној Хиршфелдовој површи може се приметити да изнад једне нитро групе и јода у *ortho*-положају у односу на њу нема означених места за потенцијалне интеракције овог типа (Слика 68). На основу фрагмента кристалне структуре *NAHSO* може се видети да сваки мономер има у својој близини велику број атома кисеоника и јода како из молекула у истом слоју, тако и из молекула у слојевима испод и изнад (Слика 68). Сви потенцијални контакти се налазе на удаљености врло блиској збиру ван дер Валсових радијуса за кисеоник и јод која износи 3,5 Å. Пет од дванаест парова који потенцијално могу да формирају интермолекулске интеракције се налазе на растојању мањем од ове вредности. Молекули су оријентисани тако да због уметнутих аминских структура између ланаца, једна нитро група и јод губе могућност формирања интеракција типа јод $\cdots$ кисеоник (Слика 68). Тиме се објашњава и изостанак потенцијалних места за интеракције на представљеној парцијалној Хиршфелдовој мапи.

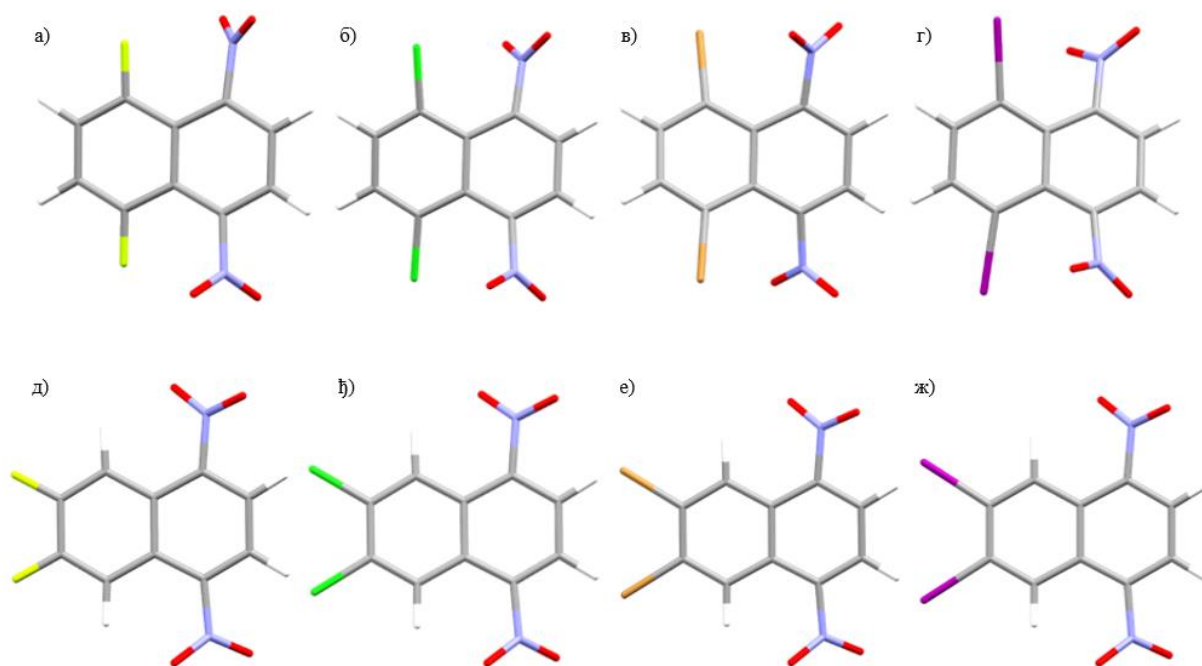


Слика 68. Парцијална Хиршфелдова површ која приказује места преко којих је могућа интеракција типа јод $\cdots$ јод у структури *NAHSO* (лево) и фрагмент структуре *NAHSO* (десно). При рачунању парцијалне Хиршфелдове мапе је изабрана површ d_{norm} .

4.3. Испитивање детонабилности полицикличних нитроароматичних високоенергетских једињења која имају халогене супституенте и утицаја халогених интеракција на детонабилност ових молекула

4.3.1 Испитивање детонабилности 5,8-динитронафталена који имају халогене супституенте

Истраживања на тему полицикличних нитроароматичних високоенергетских једињења која садрже халогене супституенте су малобројна. Због тога су и информације доступне на ову тему врло ограничене. Како би се сазнало нешто више о утицају халогена на осетљивост ка детонацији поменуте групе једињења, спроведено је истраживање на халогено супституисаним динитронафталенима. Узете су у разматрање две групе једињења. У првој су се атоми халогена налазили у положајима 1 и 4, а нитро групе у положајима 5 и 8. Други случај је обухватао једињења у којима су халогени супституенти били у позицијама 2 и 3, док су нитро групе задржале исте позиције (Слика 69).



Слика 69. Испитивани молекули: а) 1,4-дифлуор-5,8-динитронафтален (1,4DFDN), б) 1,4-дихлор-5,8-динитронафтален (1,4DCDN), в) 1,4-дибром-5,8-динитронафтален (1,4DBDN), г) 1,4-дијод-5,8-динитронафтален (1,4DIDN), д) 2,3-дифлуор-5,8-динитронафтален (2,3DFDN), ђ) 2,3-дихлор-5,8-динитронафтален (2,3DCDN), е) 2,3-дибром-5,8-динитронафтален (2,3DBDN) и ж) 2,3-дијод-5,8-динитронафтален (2,3DIDN).

Разматран је утицај халогена из угла енергије дисоцијације везе. Најпре су геометрије испитиваних структура оптимизоване. Том приликом коришћени су метода и базни сет поменути у методологији. Картезијанске координате оптимизованих молекула дате су у прилогу (табеле 31 – 38). За добијене молекуле су израчунате енергије дисоцијације најслабијих C – N веза у сваком од њих. Добијене вредности су дате у табели 9. Некориговане вредности енергија дисоцијације најслабијих веза дате су у прилогу (табела III). Оно што се може приметити посматрањем табеле 9 јесте да су вредности за молекуле у којима се халогени налазе у положајима 2 и 3 врло сличне. За разлику од те геометрије, код молекула у којима су халогени позиционирани ближе нитро групама, у положајима 1 и 4, вредности опадају од молекула чији су супституенти два атома флуора ка оном који има везана два атома јода у

наведеним положајима. Према томе веза између угљеничног скелета и нитро групе се најлакше може раскинути у молекулу 1,4-дијод-5,8-динитронафталена (62,40 kcal/mol). Као један од разлога за овакав поредак се намеће величина халогеног супституента. Што је он волуминознији, то је енергија угљеник-азот везе мања, односно лакше ју је раскинути. Овакви резултати указују на вероватноћу постојања стерних сметњи између халогена и нитро групе. То би за последицу могло да има дисторзију нитро групе, што би довело до слабења посматране везе. Овакав поредак је приметан само у случајевима када су халогени у позицијама 1 и 4. Када су они померени на позиције 2 и 3, вредности енергија дисоцијације за C – N везе су приближне. Халогени супституенти су у овим случајевима удаљенији од нитро групе. Самим тим, одбојне интеракције између ове две групе супституената су онемогућене. Због тога величина халогеног супституента у овој групи молекула није од претераног значаја.

Табела 9. Кориговане енергије дисоцијација најслабиних C – N веза у испитиваним халогено супституисаним полицикличним нитроатроматима. Вредности енергија су изражене у kcal/mol.

Молекул	Енергија дисоцијације везе (E_{BDE})
1,4DFDN	69,09
1,4DCDN	65,72
1,4DBDN	64,80
1,4DIDN	62,40
2,3DFDN	72,77
2,3DCDN	73,53
2,3DBDN	73,55
2,3DIDN	72,57

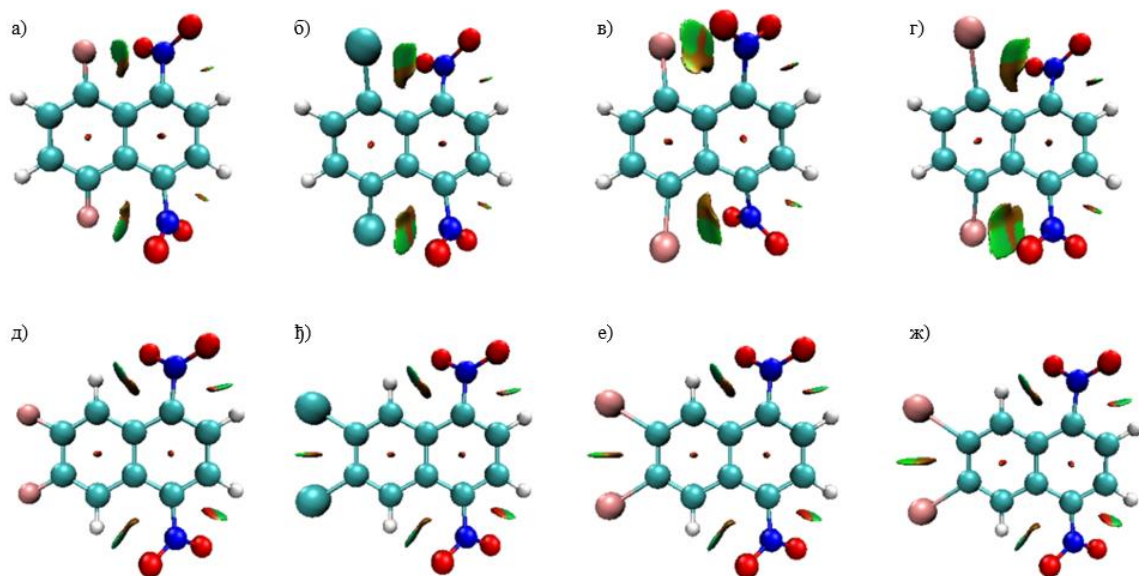
Анализиране су оптимизоване геометрије испитиваних система. Посебна пажња усмерена је на торзиони угао који заклапају раван у којој лежи угљенични скелет и раван у којој лежи нитро група. Овај параметар може указати на тежњу молекула ка детонацији. Треба узети у обзир да је довођење у везу торзионог угла са поменутом карактеристиком могуће само у склопу грубих процена детонабилности, те да дати резултати представљају само један од сегмената при анализи ових једињења. Вредности торзионих углова који заклапају две равни су дате у *табели 10*.

Табела 10. Торзиони угао између равни у којој лежи нитро група (α) и равни у којој се налази угљенични скелет (β)

Молекул	Торзиони угао α/β [°]
1,4DFDN	55,81
1,4DCDN	55,28
1,4DBDN	52,19
1,4DIDN	47,61
2,3DFDN	33,05
2,3DCDN	33,48
2,3DBDN	33,60
2,3DIDN	33,81

Када су халогени супституенти у положајима 2 и 3, вредности торзионог угла веома су сличне. Девијација је мања у односу на другу испитивану групу молекула у којој вредности угла износе од 55,81° у случају 1,4-дифлуор-5,8-динитронафталена до 47,61° у молекулу 1,4-дијод-5,8-динитронафталена. Овакви резултати су у складу са закључцима донетим на основу вредности енергија дисоцијације C – N везе. Они указују на већи утицај халогених супституената када се они налазе у положајима 1 и 4 на геометрију молекула. Свакако, у

молекулима у којима су халогени супституенти у положајима 2 и 3 видљиво је одступање од планарности, те се може закључити да халогени и у овим молекулима могу утицати на њихове геометријске параметре.

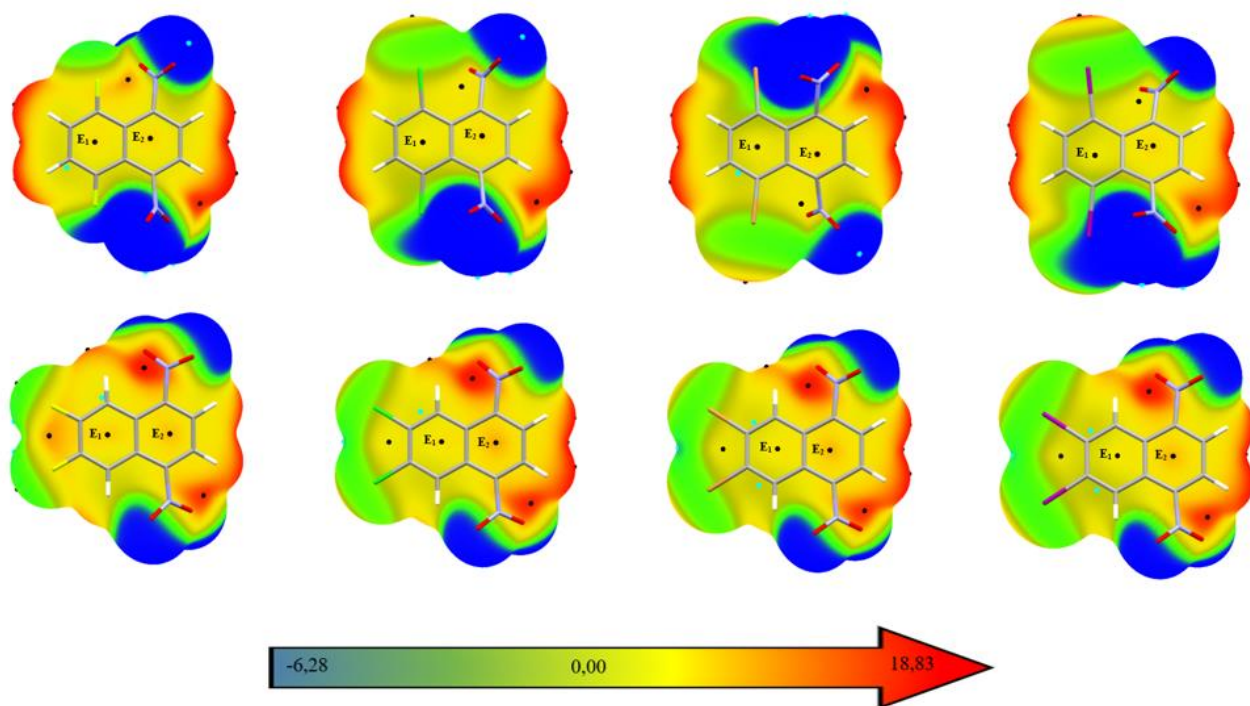


Слика 70. Графички приказ нековалентних интеракција у молекулима: а) 1,4DFDN, б) 1,4DCDN, в) 1,4DBDN, г) 1,4DIDN, д) 2,3DFDN, ђ) 2,3DCDN, е) 2,3DBDN, ж) 2,3DIDN.

Браон бојом су означене одбојне интеракције, док су зеленом означене нековалентне интеракције (опсег боја се налази у интервалу од -0,035 до 0,2, вредност изоповрши износи 0,5).

За молекуле 1,4DXDN и 2,3DXDN урађена је анализа нековалентних интеракција (Слика 70). Ипак, од већег значаја су 1,4DXDN јер су у 2,3DXDN молекулима халогени позиционирани тако да нема стерних сметњи између њих и нитро групе. Резултати анализе 1,4DXDN молекула су потврдили постојање одбојних интеракција између нитро група и халогених супституената у молекулима. Приметне су и слабе ван дер Валсове интеракције. Привлачне интеракције између поменутих фрагмената нису уочене.

Израчунате су мапе електростатичког потенцијала за обе групе испитиваних молекула (Слика 71). Вредности израчунатих потенцијала представљене су у *табели 11*. У свим молекулима се јављају позитивне вредности изнад централних регија, што указује на изражену детонабилност наведених молекула. Нешто мање позитивне вредности имају 1,4 дисупституисани молекули динитронафталена у односу на 2,3 супституисане аналоге. Када се упореде вредности потенцијала у моноцикличним и полицикличним системима, приметно је да су ове вредности ниже у полицикличним системима. То би могао бити показатељ мање осетљивости ових експлозива.



Слика 71. Мапе електростатичког потенцијала за молекуле 1,4-дихало-5,8-динитронафталена (горе) и 2,3-дихало-5,8-динитронафталена (доле). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

Вредности потенцијала за ову групу молекула износе од 12,80 kcal/mol у случају 1,4-дибром-5,8-динитронафталена до 13,26 kcal/mol у молекулу 1,4-дихлор-5,8-динитронафталена (Табела 11). У групи молекула у којој се халогени налазе у положајима 2 и 3 најнижа вредност потенцијала је 14,86 kcal/mol која се јавља изнад 2,3-дифлуор-5,8-динитронафталена, док је најпозитивнија вредност потенцијала изнад 2,3-дихлор-5,8-динитронафталена и износи 16,35 kcal/mol. Друга вредност која се посматра при анализи мапа електростатичког потенцијала високоенергетских једињења јесте вредност потенцијала изнад угљеник-азот везе којом се нитро група веже за угљенични скелет, о чему је раније било речи. У случају свих испитиваних молекула ова вредност била је позитивна, што је једна од карактеристика високоенергетских једињења.

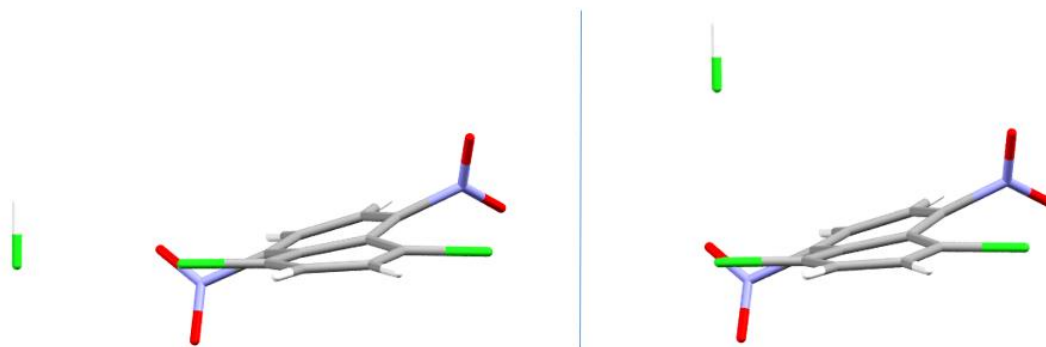
Табела 11. Вредности електростатичких потенцијала изнад централних регија испитиваних молекула. Енергија E_1 је енергија у критичној тачки изнад прстена који за себе има везане халогене супституенте, док је E_2 енергија у критичној тачки изнад прстена који за себе има везане нитро групе. Енергије су изражене у kcal/mol.

Молекул	E_1	E_2	Молекул	E_1	E_2
1,4DFDN	12,48	13,06	2,3DFDN	14,04	15,15
1,4DCDN	10,45	13,26	2,3DCDN	12,17	16,35
1,4DBDN	9,31	12,80	2,3DBDN	11,15	15,70
1,4DIDN	8,49	13,14	2,3DIDN	10,50	15,60

У случају 1,4DXDN молекула приметан је пад вредности потенцијала изнад прстена за који су везани халогени супституенти од молекула који као супституенте има атоме флуора ка оном чији су супституенти атоми јода. Исти тренд присутан је и изнад прстена за који су везани халогени супституенти у 2,3DXDN молекулима. У случају прстена за који су везане нитро групе ни у једној од две испитиване групе није примећен тренд промене вредности. Сасвим је очигледно да положај и врста халогена могу утицати на детонабилност испитиваних молекула. У складу са тим су и сви остали добијени резултати.

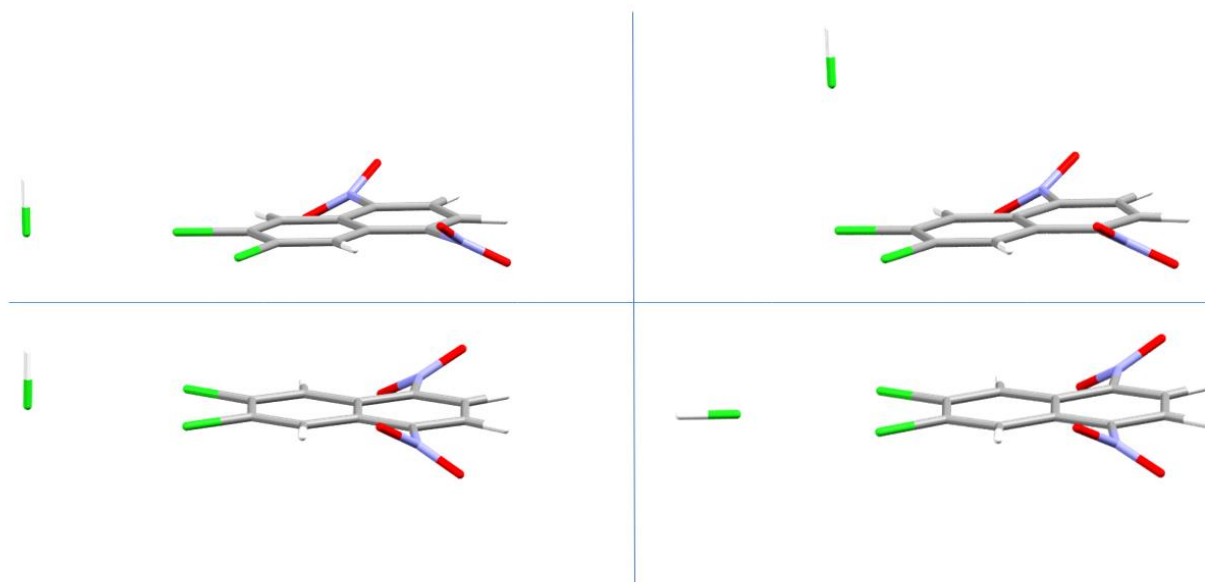
4.3.2 Утицај халогених интеракција на промену потенцијала изнад 5,8-динитронафталена који имају халогене супституенте

Како би се расветлио утицај халогених интеракција на вредности потенцијала изнад централне регије молекулских површи 1,4-дихало-5,8-динитронафталена и 2,3-дихало-5,8-динитронафталена формирано је неколико модел система по узору на раније обрађене модел системе. Геометрије испитиваних молекула су дате у прилогу (*табеле J1 – J8 и K1 – K16*). Претходни прорачуни рађени су на изолованим молекулима у гасном стању. Ово испитивање рађено је зато што у чврстом агрегатном стању ови молекули могу да формирају халогене интеракције једни са другима. За системе 1,4-дихало-5,8-динитронафтален/хлороводоник разматрана су два случаја. На *слици 72* приказани су системи 1,4-дихлор-5,8-динитронафтален/хлороводоник, док су геометрије система других халогена дати у прилогу. У случају модел система А халоген који је везан за ароматични прстен би требало да интерагује преко своје σ -шупљине, односно да има улогу акцептора у халогеним интеракцијама. Са друге стране, хлороводоник би требало да има улогу донора јер ступа у интеракцију преко регије која има негативнији потенцијал. Модел систем С осликава резултат замене донорско-акцепторских улога. У овом случају је хлор из хлороводоника акцептор јер интерагује преко регије на којој се налази σ -шупљина, док халоген који је везан за нафтален интерагује преко регије негативније вредности потенцијала.



Слика 72. Испитивани системи 1,4-дихлор-5,8-динитронафталена и хлороводоника: систем А (лево) и С (десно)

По истом принципу су формиран и модел системи 2,3-дихало-5,8-динитронафтален/хлороводоник (*Слика 73*). Међутим, овде су додати и неки нови случајеви. Како су у овом молекулу атоми халогена у вициналним положајима, постоји и могућност формирања бифуркованих система. Том приликом су разматране две могућности. У првом случају раван у којој лежи полинитроаромат и раван у којој се налази хлороводоник заклапају угао од 90° (*бифурковани систем 90*). Други бифурковани систем јесте онај у којем полинитроаромат и хлороводоник леже у истој равни (*бифурковани систем 180*). На *слици 73* су дати испитивани системи 2,3-дихлор-5,8-динитронафтален/хлороводоник, док су геометрије система осталих халогена наведене у прилогу.



Слика 73. Испитивани системи 2,3-дихлор-5,8-динитронафталена и хлороводоника: систем А (горе лево), С (горе десно), бифурковани систем 90 (доле лево) и бифурковани систем 180 (доле десно)

На основу добијених вредности енергија интеракција (Табела 12) могуће је приметити утицај врсте халогена на то која ће геометрија система бити најстабилнија. У случају када је халоген који је везан за нафталенско језгро флуор најмање вредности енергије интеракција се јављају у модел системима С, без обзира на то да ли се халогени супституенти налазе у положајима 1 и 4 или 2 и 3. Геометрија овог модел система је таква да хлор из хлороводоника интерагује преко своје регије позитивнијег потенцијала, односно има улогу акцептора у интеракцији, док је 1,4DFDN преко атома флуора донор. Иста ситуација приметна је и при анализи интеракција између 1,4-дихлор-5,8-динитронафталена/2,3-дихлор-5,8-динитронафталена и хлороводоника. Модел системи С су најстабилнији. Једини системи у којима је од значаја положај халогена везаних за ароматично језгро јесу они у којима је тај халоген бром. Уколико су атоми брома везани за нафтален у положајима 1 и 4, модел систем А ће имати мању вредност енергије интеракција. Међутим, ако се атоми брома вежу у положајима 2 и 3, најстабилнији ће, поново, бити модел систем С. Приметно је да су системи са бромом они у којима може наслутити промена која се јавља у системима 1,4-дијод-5,8-динитронафтален/хлороводоник и 2,3-дијод-5,8-динитронафтален/хлороводоник. У оба наведена случаја стабилнији су модел системи А. Даљом анализом енергија интеракција система у којима се халогени елементи налазе у положајима 2 и 3, приметно је да, без обзира на то да ли је модел систем са најмањом енергијом А или С, друго место по стабилности заузима бифурковани систем 180. Треће место су модел системи А у случајевима када су халогени супституенти хлор и бром, односно С када је халогени супституент јод. Бифурковани систем 90 је најмање стабилан у сва три наведена случаја. Системи у којима је супституент флуор представљају изузетак. Код њих је на трећем месту бифурковани систем 90, а најмање стабилан модел систем А. Смањена стабилности геометрије А у случају система 2,3-дифлуор-5,8-динитронафтален/хлороводоник се може приписати значајном уделу електростатике у интеракцијама у овој геометрији. Како је појава σ -шупљине на флуору онемогућена због његове велике вредности електронегативности, у овом модел систему се јављају интеракције између две регије негативног потенцијала, односно јавља се другачији тип халогених интеракција у односу на модел системе А које граде остали халогени супституенти у својим интеракцијама са хлором из хлороводоника.

Табела 12. Енергије интеракција између 1,4DXDN и хлороводоника и 2,3DXDN и хлороводоника. Енергије су изражене у kcal/mol.

Систем Геометрија	DFDN/HCl		DCDN/HCl		DBDN/HCl		DIDN/HCl	
	1,4	2,3	1,4	2,3	1,4	2,3	1,4	2,3
A	-0,60	-0,25	-1,26	-1,02	-1,59	-1,34	-1,77	-1,78
C	-2,08	-1,69	-1,75	-1,67	-1,15	-1,56	-1,48	-1,41
Bif 90	/	-0,34	/	-0,92	/	-1,08	/	-1,24
Bif 180	/	-0,83	/	-1,37	/	-1,50	/	-1,62

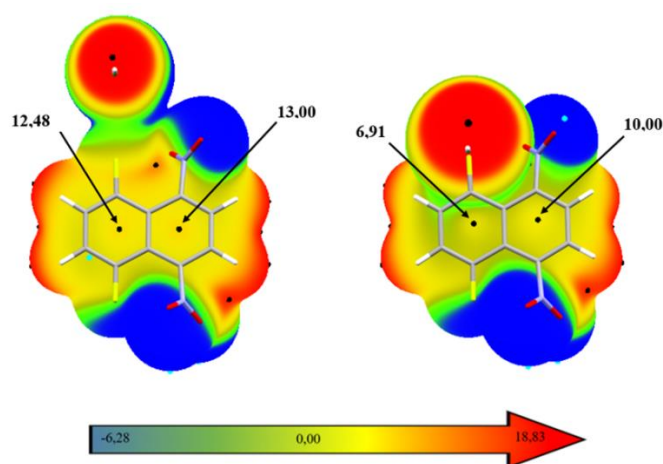
Анализом података добијених из Кембричке базе структурних података раније је утврђено да су у највећем броју кристалних структура које одговарају задатим критеријумима растојања између халогена у опсегу 3,6 – 3,8 Å. Из вредности растојања на којима се јављају минимуми у дизајнираним модел системима испитиваним у овом поглављу (Табела 13) види се да највећи број растојања се поклапа у том опсегу. Постоје одређена мања одступања која се могу довести у везу са неким факторима попут ван дер Валсових радијуса халогена који учествују у интеракцијама, геометријом система, типом интеракција који се у том систему јављају.

Табела 13. Растојања између 1,4DXDN и хлороводоника и 2,3DXDN и хлороводоника у најстабилнијим модел системима. Растојања су изражена у Å.

Систем Геометрија	DFDN/HCl		DCDN/HCl		DBDN/HCl		DIDN/HCl	
	1,4	2,3	1,4	2,3	1,4	2,3	1,4	2,3
A	3,40	3,60	3,40	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60
C	3,00	3,20	3,60	3,40	4,00	3,60	3,80	3,80
Bif 90	/	3,70	/	4,00	/	4,00	/	4,20
Bif 180	/	3,40	/	3,60	/	3,80	/	4,00

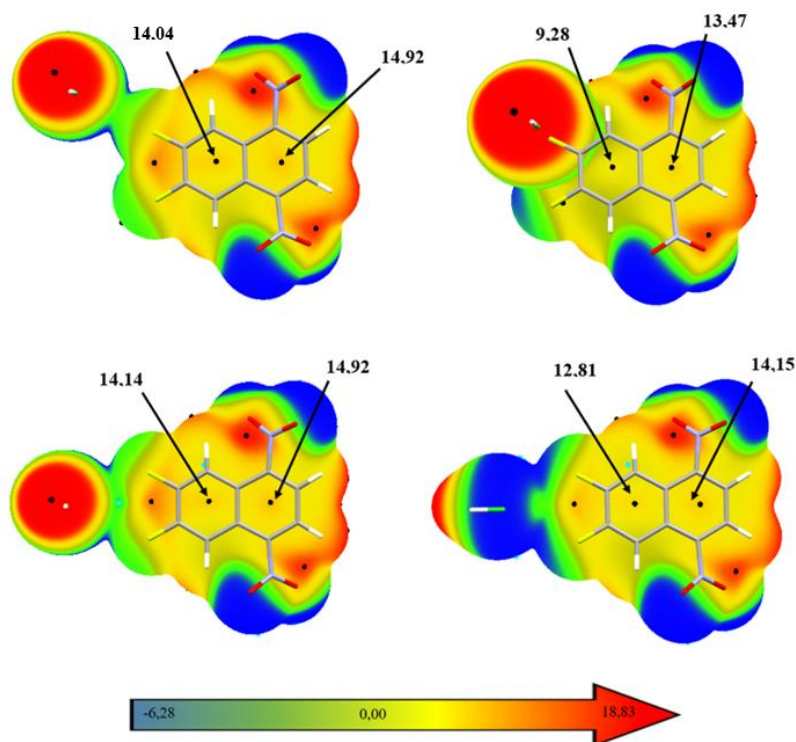
Један од циљева овог дела истраживања јесте анализа утицаја халогених интеракција на потенцијале изнад централних регија молекулских површи ароматичних језгара нафталена. Стога су израчунате мапе електростатичког потенцијала за сваки од испитиваних система и груписане према врсти халогена који је везан за нафталенско језгро. Први су системи који у свом саставу садрже флуор. Као што је раније наведено, разматрана су два модел система сачињена од 1,4-дифлуор-5,8-динитронафталена и хлороводоника (Слика 74). У модел систему А хлор из хлороводоника би требало да остварује интеракцију са флуором из полинитроаромата преко регије негативног потенцијала. У свим до сада обрађеним системима, халогене интеракције су довеле до пада вредности потенцијала изнад централне регије молекулске површи ароматичног прстена. У случају модел система А потенцијал изнад прстена за који су везана два флуора остаје исти. У свим претходним системима овог типа халоген који је везан за ароматично језгро је интераговао преко своје σ -шупљине. Претходно је рађена декомпозиција енергије за модел системе пикрил-бромид/хлородовоник и приметно је да највећи утицај у интеракцијама између ова два молекула у модел систему А има електростатичка компонента. Узимајући у обзир електронегативност флуора и изостанак позитивне вредности потенцијала у односу на друге халогене елементе, може се закључити да је природа интеракција између хлора и флуора у овом модел систему другачија, о чему је било речи и раније. Стога, ово одступање није толико изненађујуће. Изнад прстена за који су везане

нитро групе потенцијал опада. Разлика је веома мала и износи свега 0,46%. У модел систему С хлор из хлороводоника је тај који учествује у интеракцији преко своје σ -шупљине, док флуор учествује преко регије која има негативнију вредност потенцијала. Оваква геометрија система за последицу има значајније промене потенцијала посматраних регија изнад нафталена. Изнад прстена који има халогене супституенте потенцијал опада са 12,48 kcal/mol на 6,91 kcal/mol. У питању је промена вредности за 44,63%, што засигурно може имати последице по својства 1,4-дифлуор-5,8-динитронафталена. Потенцијал изнад прстена за који су везане нитро групе је пао са 13,06 kcal/mol на 10,00 kcal/mol, односно за 23,43%. Иако са становишта електростатике овакви резултати можда нису очекивани, не треба занемарити да су резултати декомпозиције енергије рађени у првом поглављу показали да у модел систему С највећи удео у енергији интеракција има дисперзиона компонента.



Слика 74. Мапе електростатичких потенцијала система 1,4-дифлуор-5,8-динитронафтален/хлороводоник у оријентацијама А (лево) и С (десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

Слични резултати добијају се и приликом анализе мапа електростатичког потенцијала модел система А и С за молекуле 2,3-дифлуор-5,8-динитронафтален и хлороводоник (Слика 75). У овом случају у модел систему А долази до пада вредности у посматраним регијама изнад оба прстена 2,3-дифлуор-5,8-динитронафталена. Изнад прстена за који су везана два флуора не постоји разлика у потенцијалима. Промена потенцијала изнад другог ароматичног прстена у овом модел систему није од значаја. Вредност опада за само 1,52%. Поново су веће промене приметне у модел систему С. Изнад прстена са флуоро-супституентима потенцијал мења вредност са 14,04 kcal/mol на 9,28 kcal/mol, што представља пад од 33,90%. Потенцијал у оквиру посматране регије изнад прстена за који су везане нитро групе опао је за 11,09%, односно са 15,15 kcal/mol на 13,47 kcal/mol.

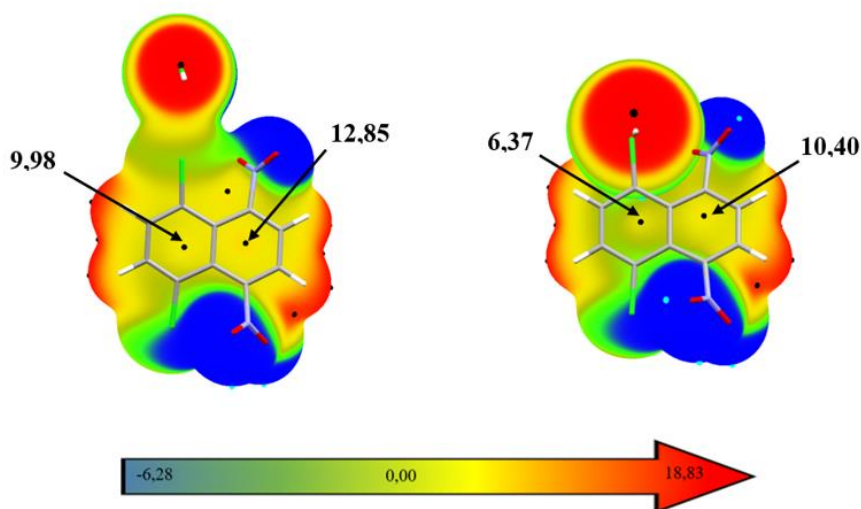


Слика 75. Мапе електростатичких потенцијала система 2,3-дифлуор-5,8-динитронафтален/хлороводоник у монофуркованим системима у оријентацијама А (горе лево), С (горе десно) и бифуркованим системима 90 (доле лево) и 180 (доле десно). Опсег боја је дат на стрелици и kcal/mol.

Следећи разматрани систем је бифурковани систем 90. Занимљиво је приметити да је у овом случају дошло до пораста вредности потенцијала са 14,04 kcal/mol на 14,14 kcal/mol изнад прстена за који су везани халогени супституенти. Као и у случају система А код 1,4-дифлуор-5,8-динитронафталена и хлороводоника, проценат пораста вредности је изузетно мали (0,71%), те се може закључити да нема суштинског значаја. Изнад прстена за који су везане нитро групе је дошло до пада вредности потенцијала за 1,52%, што, поново, нема већег утицаја на својства молекула. У случају бифуркованог система 180 је промена потенцијала изнад оба прстена значајнија од претходног случаја. Изнад прстена чији халогени супституенти интерагују са хлором из хлороводоника потенцијал је опао за 8,76%, док је изнад другог прстена пад вредности 6,60%. Тешко је поредити утицај халогених интеракција на потенцијале изнад прстенова 2,3-дифлуор-5,8-динитронафталена јер у неким случајевима долази до пораста, а у неким до пада вредности потенцијала. Када би се посматрале процентуалне промене, системи би могли да се поређају према паду процената на следећи начин: монофурковани систем С < бифурковани систем 180 < бифурковани систем 90 < монофурковани систем А.

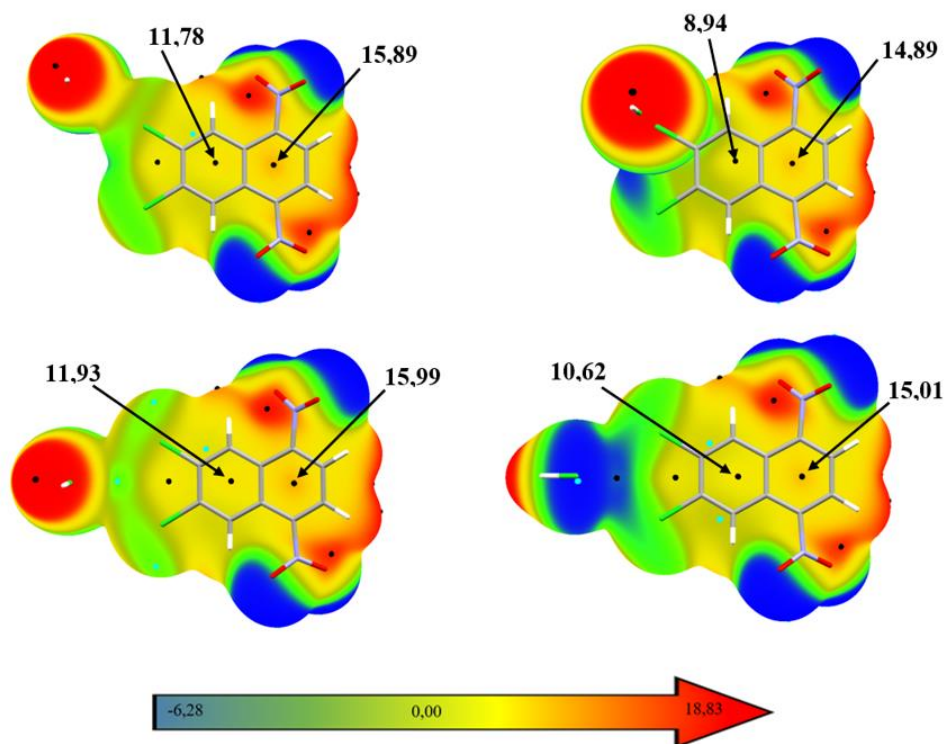
При поређењу резултата за систем у којем се супституисани хлор налази у положајима 1 и 4 приметан је пад вредности електростатичког потенцијала у оба случаја у односу на потенцијале изнад прстенова 1,4-дихлор-5,8-динитронафталена (Слика 76). У случају система А пад потенцијала изнад прстена за који су везани атоми хлора износи 4,50%. У истом систему потенцијал изнад прстена за који су везане нитро групе је мањи за 3,09%. Из резултата се види да разлике између потенцијала изнад прстенова 1,4-дихлор-5,8-динитронафталена и истог молекула у систему А постоје, али нису драстичне. То се не може рећи када се потенцијал изнад прстенова изолованог 1,4-дихлор-5,8-динитронафталена упореди са потенцијалом изнад тог молекула у систему С. Пад потенцијала изнад прстена за који су везани атоми хлора у овом систему износи 39,04%, док је пад потенцијала изнад другог прстена 21,57%. Добијени

резултати су у складу са онима добијеним при испитивању система пикрил-хлорид(бромид)/хлороводоник(бромоводоник).



Слика 76. Мапе електростатичких потенцијала система 1,4-дихлор-5,8-динитронафтален/хлороводоник у оријентацијама А (лево) и С (десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

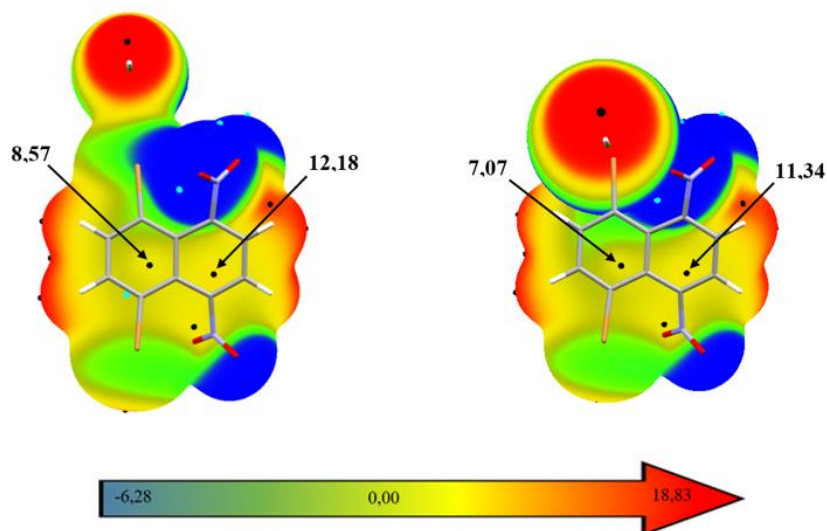
Приликом анализе резултата добијених рачунањем мапа електростатичког потенцијала за системе 2,3-дихлор-5,8-динитронафтален/хлороводоник (Слика 77) примећен је, до сада, устаљен тренд. У систему у којем је хлор из полинитроаромата акцептор у халогеној интеракцији са хлором из хлороводоника потенцијал изнад прстена за који је хлор везан пада са 12,16 kcal/mol (изнад прстена у изолованом молекулу 2,3-дихлор-5,8-динитронафталена) на 11,78 kcal/mol, док је потенцијал изнад прстена за који су везане нитро групе пао са 16,34 kcal/mol на 15,89 kcal/mol. У процентима пад потенцијала изнад прстена за који су везана два хлора износи 3,12%, а изнад другог прстена 2,75%. Промена доворско-акцепторских улога у овом систему поново доводи до додатног пада потенцијала изнад прстенова. У систему С, у којем полинитроаромат преко атома хлора има доворску улогу у поменутој интеракцији потенцијал изнад ароматичног прстена за који су везана два хлора износи 8,94 kcal/mol, а изнад прстена за који су везане нитро групе 14,89 kcal/mol. Процентуално пад потенцијала изнад првог прстена износи 26,48%, односно 8,87% изнад другог прстена. Поређењем резултата за монофурковане системе 1,4-дихлор-5,8-динитронафтален/хлороводоник и 2,3-дихлор-5,8-динитронафтален/хлороводоник се може приметити да у системима А интеракције између хлороводоника и полинитроаромата имају веома сличан утицај на пад вредности потенцијала изнад оба прстена. Разлике у процентима пада вредности потенцијала су врло мале. Ипак, то се не може рећи за системе С. Пад потенцијала изнад прстена за који су везани атоми хлора је за око 17% већи у односу на пад потенцијала прстена за који су везане нитро групе без обзира на позиције на којима се налазе атоми хлора везани за нафталенско језгро.



Слика 77. Мапе електростатичких потенцијала система 2,3-дихлор-5,8-динитронафтален/хлороводоник у монофуркованим системима у оријентацијама А (горе лево), С (горе десно) и бифуркованим системима 90 (доле лево) и 180 (доле десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

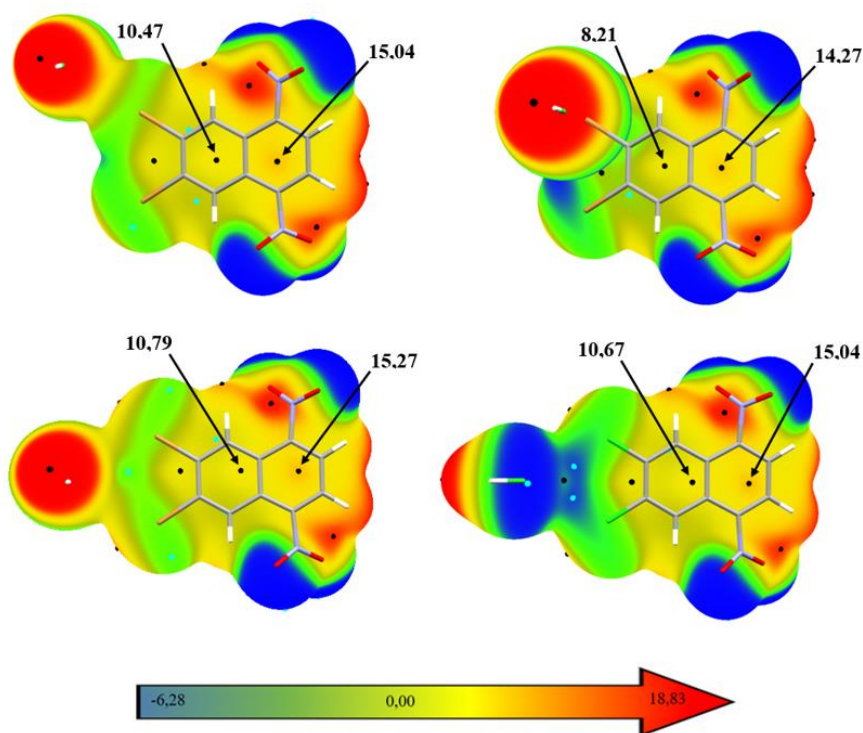
Као и у системима у којима је халогени супституент флуор, и овде постоји могућност формирања и бифуркованих интеракција (Слика 77). У бифуркованом систему 90 интеракције између хлороводоника и 2,3-дихлор-5,8-динитронафталена имају најмањи утицај на промену потенцијала изнад оба прстена нитроароматичног једињења, односно пад вредности потенцијала изнад оба прстена у односу на вредности за изоловани молекул 2,3-дихлор-5,8-динитронафталена је најмањи. Са друге стране, утицај који имају интеракције у бифуркованом систему 180 на потенцијале изнад централних регија молекулских површи је нешто већи, што га поставља на друго место по утицају у свим испитиваним системима типа 2,3-дихлор-5,8-динитронафтален. Већи утицај има само геометрија у монофуркованом систему С. Према томе, уколико би се модел системи 2,3-дихлор-5,8-динитронафтален/хлороводоник поређали према паду вредности потенцијала у односу на оба прстена редослед би био: бифурковани систем 90 > монофурковани систем А > бифурковани систем 180 > монофурковани систем С.

Анализирањем модел система А и С 1,4-дибром-5,8-динитронафтален/хлороводоник (Слика 78) могуће је пронаћи сличности са модел системима у којима је атом хлора халоген везан за нафталенско језгро. Као последица формирања интеракција између 1,4-дибром-5,8-динитронафталена у систему А потенцијал изнад прстена који има два атома брома као супституенте опада са 9,31 kcal/mol на 8,57 kcal/mol, односно за 7,95%. Изнад другог прстена за који су везане нитро групе, вредност потенцијала са 12,80 kcal/mol пада на 12,18 kcal/mol, што је процентуално 4,84%. Уколико хлор из хлороводоника преузме улогу акцептора у халогеној интеракцији са бромом из полинитронафталена, вредности потенцијала се додатно снижавају. Вредност изнад прстена који има халогене супституенте пада за 24,06 %, односно на 7,07 kcal/mol. Изнад прстена који има нитро групе као супституенте је пад мањи и износи 11,04%. Као и у случају система 1,4-дихлор-5,8-динитронафтален/хлороводоник, значајнија промена вредности се јавља у модел систему С, те би на основу тога могла да се очекује и значајнија промена у погледу детонабилности.



Слика 78. Мапе електростатичких потенцијала система 1,4-дибром-5,8-динитронафтален/хлороводоник у оријентацијама А (лево) и С (десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

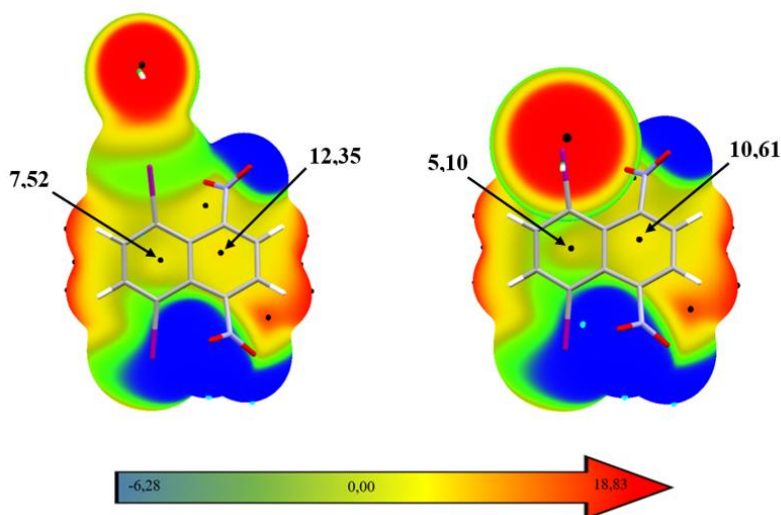
Исти тренд приметан је и у случају система 2,3-дибром-5,8-динитронафтален/хлороводоник (Слика 79). Вредности потенцијала изнад централних регија молекулских површи нафталена указују на суптилан утицај који имају интеракције између хлороводоника и 2,3-дибром-5,8-динитронафталена у модел систему А.



Слика 79. Мапе електростатичких потенцијала система 2,3-дибром-5,8-динитронафтален/хлороводоник у монофуркованим системима у оријентацијама А (горе лево), С (горе десно) и бифуркованим системима 90 (доле лево) и 180 (доле десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

Изнад прстена који има халогене супституенте потенцијал се смањено за 6,10%, односно са 11,15 kcal/mol на 10,47 kcal/mol. У случају потенцијала изнад прстена за који су везане нитро групе, вредност потенцијала од 15,70 kcal/mol долази до вредности од 15,04 kcal/mol, што је разлика од 4,20%. Формирање интеракција између 2,3-дибром-5,8-динитронафталена и хлороводоника у модел систему С доводи до највећих промена вредности потенцијала од свих испитиваних модел система који чине ова два молекула. Изнад прстена за који су везани атоми брома вредност потенцијала се смањила за 26,37%, док је изнад прстена за који су везане нитро групе вредност мања за 9,11%. Као и у претходним случајевима, разматрани су и бифурковани системи (Слика 79). Формирањем бифуркованог система 90 не долази до значајних промена вредности потенцијала. Поменути вредност се смањује за свега 3,23% изнад прстена за који су у положајима 2 и 3 везани атоми брома, док се изнад прстена вредност потенцијала смањила за 2,74%. Ово је у складу са резултатима добијеним за систем 2,3-дихлор-5,8-динитронафтален. Разлика између система са хлором и бромом се може приметити ако се посматрају бифурковани системи 180. У случају система са хлором, поменути бифурковани систем 180 је други по утицају на потенцијале изнад испитиваног полинитроаромата, одмах иза система С. Ипак, бифурковани систем 180 2,3-дибром-5,8-динитронафтален/хлороводоник заузима треће место при овом рангирању. Вредности потенцијала су мало мање него у случају бифуркованог система 90. Када се вредности преведу у проценте, пад потенцијала изнад прстена са халогеним супституентима износи 4,30%, а изнад другог прстена 4,20%. На основу добијених вредности система 2,3-дибром-5,8-динитронафтален/хлороводоник би се на основу пада вредности потенцијала могли поређати: бифурковани систем 90 < бифурковани систем 180 < монофурковани систем А < монофурковани систем С.

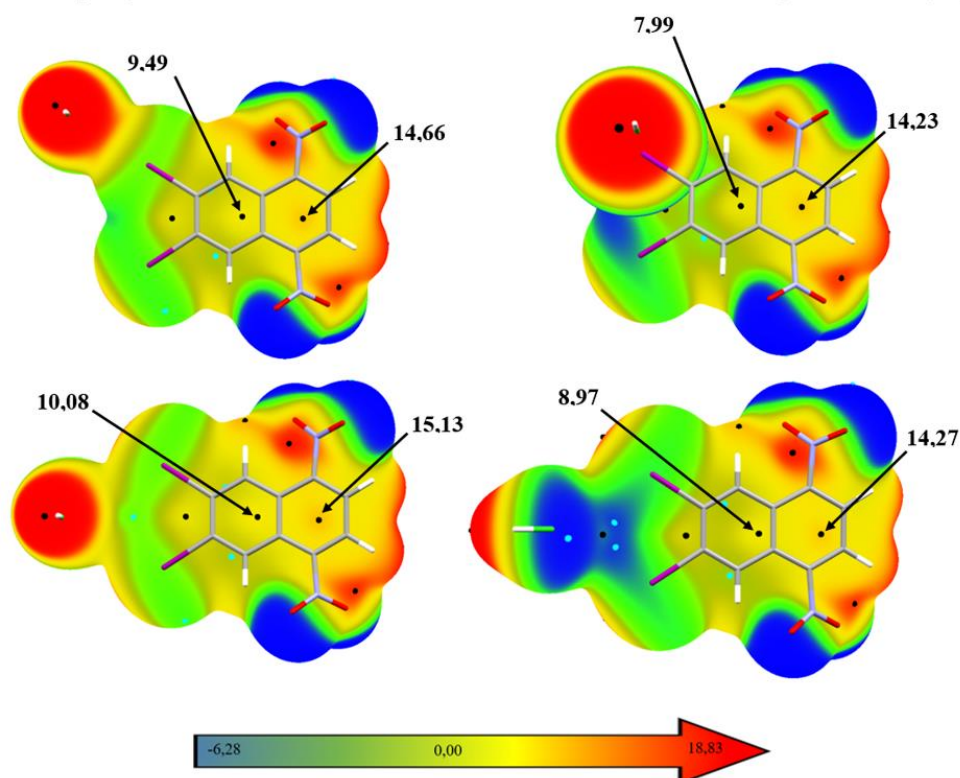
Добијене мапе електростатичког потенцијала за системе 1,4-дијод-5,8-динитронафтален/хлороводоник (Слика 80) не показују одступања од раније примећених трендова, са изузетком система који садрже флуор као халогени супституент. У оба модел система долази до пада потенцијала у посматраним регијама. Потенцијал изнад прстена који има халогене супституенте је у модел систему А са вредности од 8,49 kcal/mol смањен на 7,52 kcal/mol, док је изнад прстена који има нитро супституенте са 13,14 kcal/mol вредност смањена на 12,35 kcal/mol. То значи да је потенцијал изнад првог прстена опао за 11,43%, односно 6,01% изнад другог. У односу на, на пример, вредности добијене за исти модел систем у којем су халогени супституенти на нафталену атоми хлора, овде постоји значајнији пад вредности потенцијала. Још ниже вредности су приметне при анализи потенцијала система С. Потенцијал изнад прстена са халогеним супституентима износи 5,10 kcal/mol, што је чак 39,93% мањи потенцијал у односу на вредност изнад истог прстена у изолованом молекулу. Изнад прстена који има нитро супституенте тај проценат износи 19,25%. У оба модел система приметно је да је проценат пада потенцијала скоро дупло већи када се посматрају потенцијали изнад прстена за који су везани атоми јода у односу на проценте пада у случају потенцијала изнад прстена за које су везане нитро групе.



Слика 80. Мапе електростатичких потенцијала система 1,4-дијод-5,8-динитронафтален/хлороводоник у оријентацијама А (лево) и С (десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

Запажања су иста и приликом анализе резултата добијених рачунањем мапа електростатичког потенцијала за два монофуркована система 2,3-дијод-5,8-динитронафтален/хлороводоник (Слика 81). Посматрањем система А може се приметити да се вредност потенцијала изнад прстена за који су везани супституенти јода смањила са 10,50 kcal/mol на 9,49 kcal/mol, односно за 9,62%. Изнад прстена који има нитро групе као супституенте вредност се са 15,60 kcal/mol променила на 14,66 kcal/mol у односу на исту регију изнад изолованог молекула. У том случају се потенцијал променио за 6,02%. Очекивано већа промена је присутна при поређењу вредности потенцијала посматраних регија изолованог молекула и истих регија изнад молекула у модел систему С. Изнад прстена који има атоме јода као супституенте потенцијал се смањивао за 23,90 %, а изнад другог прстена за 8,78%. Када се упоређи утицај интеракција хлороводоника са 1,4-дијод-5,8-динитронафталеном у систему С и интеракција хлороводоника са 2,3-дијод-5,8-динитронафталеном у истом систему, приметно је да ове интеракције имају већи утицај на вредности потенцијала изнад молекула у случају када се јод налази у положајима 1 и 4.

Ни бифурковани системи не одступају од примећеног тренда. У бифуркованом систему 90 је изнад прстена са халогеним супституентима потенцијал смањен за 4,00 %, а изнад прстена са нитро групама као супституентима 3,01%. Према томе, интеракције које се јављају у овом модел систему имају најмање утицаја на потенцијал изнад ароматичних прстенова 2,3-дијод-5,8-динитронафталена. Насупрот томе, друго место по утицају заузима бифурковани систем 180. У овом систему је потенцијал изнад прстена за који су везани атоми јода смањен са 10,50 kcal/mol на 8,97 kcal/mol, односно за 14,57%. Очековано, изнад прстена за који су везане нитро групе пад је мањи (са 15,60 kcal/mol на 14,27 kcal/mol) и износи 8,53%. Уколико би се на основу добијених резултата поређали системи према вредности пада потенцијала, распоред би био: бифурковани систем 90 < монофурковани систем А < бифурковани систем 180 < монофурковани систем С.



Слика 81. Мапе електростатичких потенцијала система 2,3-дијод-5,8-динитронафтален/хлороводоник у монофуркованим системима у оријентацијама А (горе лево), С (горе десно) и бифуркованим системима 90 (доле лево) и 180 (доле десно). Опсег боја је дат на стрелици испод мапа, при чему су вредности изражене у kcal/mol.

5. Закључак

У овој докторској дисертацији испитиван је утицај халогених супституената на детонабилност нитроароматичних молекула. У те сврхе рачунате су мапе електростатичких потенцијала изнад централних регија молекулских површи одабраних нитроароматичних молекула са халогеним супституентима, као и енергије дисоцијације најслабијих веза у истим. Одабрани су молекули за које је познато да су експлозивни (попут пикрил-хлорида и пикрил-бромида) и који структурно личе на молекуле класичних експлозива. Анализирани су и углови између равни нитро групе и ароматичног прстена, као параметар који индиректно указује на детонабилност. Проучавани су и полициклични нитроароматични молекули о чијој се детонабилности мало тога зна. Поред поменутих испитивања рачунате су енергије и анализиране нековалентне интеракције у дизајнираним модел системима и системима добијеним претрагом Кембричке базе структурних података. Да би се расветлила природа проучаваних нековалентних интеракција, рађена је и анализа декомпозиције енергије. Израчунате су и визуализоване NCI површи и Хиршфелдове мапе.

Један од трендова примећених приликом анализе мапа електростатичких потенцијала јесте да потенцијал изнад централне регије ароматичног прстена који има халогене супституенте опада у низу: F, Cl, Br, I. Најпозитивније вредности потенцијала се јављају изнад молекула чији су супституенти атоми флуора, док су најмање вредности забележене у случајевима када су супституенти атоми јода. С обзиром да постоји веза између детонабилности и вредности позитивног електростатичког потенцијала изнад централних регија молекула, овакав резултат указује да су молекули који садрже флуор детонабилнији од оних који садрже јод као халогени супституент. У прилог предложеном говоре резултати добијени из израчунатих мапа електростатичког потенцијала за моно-, ди- и трисупституисане тринитробензене, при чему су супституенти били атоми флуора, хлора, брома и јода. Сваки молекул је имао само једну врсту халогена као супституент (или супституенте). Занимљиво је приметити да се исти тренд јавља код 1,4-дихало-5,8-динитронафталена и 2,3-дихало-5,8-динитронафталена. Вредности потенцијала изнад ароматичних прстенова за који су везани халогени супституенти (E_1) расту од молекула који садрже атоме јода ка онима који садрже флуор. Положај халогених супституената у испитиваним полинитроароматима није имао утицаја на примећени тренд.

Када се посматра утицај броја халогених супституената на промену потенцијала изнад нитроароматичног молекула, није примећен тренд који се може применити на све молекуле супституисане атомом халогена. На пример, са порастом броја атома флуора као супституента у тринитробензену видљив је пораст вредности потенцијала изнад ароматичног прстена. Са друге стране, када су халогени супституенти атоми брома или јода, са порастом броја халогених супституената вредност потенцијала изнад ароматичног прстена опада. Из угла детонабилности, када су халогени супституенти атоми флуора, са порастом броја супституената молекули постају све осетљивији. У случајевима када су супституенти атоми брома или јода, са порастом броја супституената смањује се осетљивост молекула. Молекули тринитробензена чији су халогени супституенти атоми хлора не могу се сврстати ни у једну од поменуте две групе. Највећа вредност потенцијала се јавља изнад прстена молекула 1,3-дихлор-2,4,6-тринитробензена, док је најмања вредност изнад прстена 1,3,5-трихлор-2,4,6-тринитробензена. Поменуте промене трендова које се јављају у зависности од врсте халогена могу бити последица могућности хлора, брома и јода да донирају електроне ароматичном језгру путем резонанције, што није случај за атом флуора. Постоји и тренд који се односи на број халогених супституената. Разлика између потенцијала који се јављају изнад ароматичних прстенова флуорованих и јодованих молекула тринитробензена расте са порастом броја халогених супституената.

Још једна уочена правилност односи се на вредности енергија дисоцијације најслабијих веза у молекулу. Рачунате су енергије дисоцијације веза у молекулима 1-хало-2,4,6-тринитробензена, 1,3-дихало-2,4,6-тринитробензена, 1,3,5-трихало-2,4,6-тринитробензена, пикрил-хлорида, пикрил-бромида, 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензена и молекула 1,4DXDN и 2,3DXDN. Тренд који се може приметити јесте да је у халогено супституисаном нитроароматичном молекулу најслабија она C – N веза између ароматичног прстена и нитро групе која је просторно најближа халогеном супституенту. Код моноцикличних нитроароматичних молекула који имају један халогени супституент то је нитро група која се налази у *orto*-положају у односу на халогени супституент. То су показали резултати анализе енергије дисоцијације веза у молекулима 1-хало-2,4,6-тринитробензена, пикрил-хлорида, пикрил-бромида и 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензена. На основу енергија дисоцијације веза у молекулима 1,3-дихало-2,4,6-тринитробензена може се закључити да у случају када у молекулу постоје два халогена супституента који су међусобно у *meta*-положајима, најслабија веза у молекулу ће бити C-N веза између ароматичног прстена и нитро групе која се налази између та два халогена супституента, односно у *ortho*-положају у односу на оба. О најслабијој C – N вези у 1,3,5-трихало-2,4,6-тринитробензенима у овом контексту нема смисла дискутовати јер су окружења све три нитро групе везане за ароматично језгро иста. Када се посматра утицај врсте халогена на енергију најслабије C – N везе, може се приметити тренд да са порастом атомског полупречника халогеног супституента опада енергија дисоцијације најслабије C-N везе. То се најбоље види из енергија дисоцијације C – N веза у молекулима 1-хало-2,4,6-тринитробензена, 1,3-дихало-2,4,6-тринитробензена, 1,3,5-трихало-2,4,6-тринитробензена и 1,4DXDN. У свим поменутих групама које имају исти број халогених супституената позиционираних на истим местима, највећа је вредност енергије C – N везе када су халогени супституенти атоми флуора, а најмања у случају молекула чији су супституенти атоми јода. Са становишта детонабилности, најосетљивији би требало да буду молекули чији су халогени супституенти атоми јода јер је потребно уложити најмање енергије да се C – N веза („веза-окидач“) у њима раскине. Најмање осетљиви би требало да буду молекули који садрже флуор. Разлог за овакав тренд би могао да буде управо пораст полупречника низ 17. групу Периодног система елемената јер са порастом полупречника расту и стерне сметње између халогеног супституента и нитро групе. Поређења ради, енергије дисоцијација најслабијих C-N веза у молекулима 2,3DXDN се не разликују много, без обзира на то који су халогени елементи супституенти динитронафталена. То је сасвим очекивано јер су халогени супституенти и нитро групе у овим молекулима позиционирани тако да стерно немају већег утицаја једни на друге. Анализа нековалентних интеракција у молекулима 1,4DXDN потврдила је постојање одбојних интеракција између халогених супституената и нитро група. Са претпоставком о утицају стерних сметњи слажу се и резултати поређења торзионог угла између равни у којој леже ароматична језгра динитронафталена и равни у којој леже нитро групе за оптимизоване системе 1,4DXDN и 2,3DXDN молекула. У случају 1,4DXDN молекула угао расте са порастом полупречника халогеног супституента. При анализи геометријских параметара молекула 2,3DXDN није примећен овакав тренд, већ је вредност угла за сва четири молекула слична. Ипак, молекули из ове групе нису планарни, те се може наслутити утицај халогена и на најслабије C – N везе у овој испитиваној групи молекула. Самим тим се смањује енергетска баријера за раскидање поменуте везе, те се олакшава декомпозиција молекула. Битно је напоменути да вредности торзионих углова не могу послужити као прецизан параметар при процени детонабилности молекула.

Разматран је и утицај броја истих халогених супституената на вредности енергије најслабије C – N везе анализом резултата енергија дисоцијација C – N веза у молекулима 1-хало-2,4,6-тринитробензена, 1,3-дихало-2,4,6-тринитробензена и 1,3,5-трихало-2,4,6-тринитробензена. На основу добијених вредности закључено је да је најтеже раскинути поменуту везу у молекулима који имају један халогени супституент. У случају моносупституисаних тринитробензена вредности енергије дисоцијације C – N везе су у

распону од 57,29 kcal/mol (халогени супституент атом јода) до 60,60 kcal/mol (халогени супституент атом флуора). Најмање вредности енергије дисоцијације јављају се у молекулима који имају два иста халогена супституента. Вредности поменутих енергија су у распону од 53,15 kcal/mol (халогени супституент јод) до 58,22 kcal/mol (халогени супституент флуор).

Халогени елементи имају могућност грађења карактеристичне врсте нековалентних интеракција које се и зову по њима. Истраживањем утицаја халогених интеракција на промене вредности потенцијала изнад ароматичног језгра испитиваних молекула примећено је неколико правилности. Испитиване су халогене интеракције у дизајнираним модел системима између малог поларног молекула који садржи халогени елемент (HCl или HBr) и моноцикличног нитроаромата који има један халогени супституент (пикрил-хлорид, пикрил-бромид или 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен). Разматране су три геометрије. У једној су моноциклични нитроаромати имали улогу донора преко халогеног супституента (модел систем А), у другој улогу акцептора у халогеним интеракцијама (модел систем С), а у трећој су халогени из оба молекула интераговали преко регија позитивнијег потенцијала (σ -шупљина) (модел систем В). Поређењем најстабилнијих стања за сваку од геометрија примећено је да је трећа геометрија енергетски најмање повољна. За најстабилнија стања у систему пикрил-бромид/HCl, за преостале две геометрије урађени су детаљнији прорачуни. Добијени резултати су у складу са резултатима добијеним комбинацијом MP2 и aug-cc-pVTZ базног сета, те су остале енергије интеракција рачунате том комбинацијом методе и базног сета. Резултати су показали да су, у системима пикрил-хлорид/HBr и пикрил-бромид/HBr, најстабилнији модел системи у којима је HBr акцептор у халогеној интеракцији. Када је мали поларни молекул HCl, у већини случајева је стабилнија геометрија у којој је овај молекул донор у халогеној интеракцији. Изузетак је систем пикрил-хлорид/HCl у којем се интеракција остварује преко исте врсте халогена, те важну улогу имају и групе/атоми за које су ти халогени везани. Како би се испитала природа интеракција у свим геометријама, урађена је декомпозиција енергије за систем пикрил-бромид/HCl. Анализом добијених резултата закључено је да је у модел систему А од највећег значаја електростатичка компонента. За стабилизацију модел система В је најбитнија дисперзиона компонента, што је било и очекивано. У модел систему С дисперзиона компонента има око три пута већи удео од електростатичке. По истом принципу су дизајнирани модел системи 1,4DXDN/HCl, с тим да модел систем В није узет у разматрање јер се показало да нема превеликог значаја. У молекулима 2,3DXDN халогени супституенти се налазе у вициналним положајима, те су могуће и бифурковане интеракције између молекула 2,3DXDN и хлороводоника. Разматрана су два случаја. У првом полициклични нитроаромат и HCl леже у истој равни (бифурковани систем 180), а у другом се равни у којима леже ова два молекула налазе под углом од 90° (бифурковани систем 90). Поред бифуркованих, испитиване су и монофурковане интеракције истог типа као и у системима 1,4DXDN/HCl. У системима у којима су халогени супституенти на нафталену атоми флуора и хлора, најјаче интеракције забележене су у геометријама С. Према томе, донори су молекули 1,4DXDN и 2,3DXDN преко атома флуора или хлора, док је хлороводоник акцептор у халогеним интеракцијама. У случајевима када су халогени супституенти ароматичног молекула атоми брома, показало се да је од значаја положај ових атома у молекулу. Када су они у положајима 1 и 4, најстабилнији је модел систем А, док је модел систем С стабилнији када се атоми брома налазе у положајима 2 и 3. Енергије интеракција у системима у којима су халогени супституенти на нафталену атоми јода указују на то да молекули 1,4DXDN и 2,3DXDN преферирају улогу акцептора у халогеним интеракцијама, односно најстабилнији је модел систем А. Уколико се узме у обзир да се, ако су везани за исти молекул, σ -шупљина, као и вредност потенцијала у оквиру исте, повећава од флуора ка јоду, добијени резултати су сасвим очекивани.

Закључак који би могао да се изведе у вези са халогеним интеракцијама јесте да се оне могу употребити за фина подешавања потенцијала изнад централне регије молекулске површи

високоенергетских молекула. Њихов утицај на потенцијал у великој мери зависи од геометрије система, односно од доворско-акцепторских улога. За системе које чине моноциклични нитроаромат, који има један халогени супституент, и HCl/HBr израчунате су мапе електростатичких потенцијала за геометрије А и С за растојања са најнижом енергијом. Прво је примећено да ће доћи до пада потенцијала изнад централне регије молекулске површи без обзира на доворско-акцепторске улоге. Ипак, разлика постоји. Уколико мали молекул који садржи у себи атом халогена има улогу донора у халогеној интеракцији, а халогено супституисани моноциклични нитроаромат улогу акцептора, пад потенцијала не прелази 4,50% (систем пикрил-бромид/HCl). Међутим, ако халогено супституисани нитроаромат преузме улогу донора у халогеној интеракцији, потенцијал опада и до 15% од вредности за изоловани молекул (систем 1,-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен/HCl). Израчунате су и мапе електростатичког потенцијала за енергетске минимуме система 1,4DXDN/HCl и 2,3DXDN/HCl. У случају 1,4DXDN/HCl, у модел систему А приметан је тренд пада потенцијала изнад оба прстена како се халогени супституенти мењају од флуора ка јоду. Процентуално, промена потенцијала не прелази 11,43% изнад прстена за који су везани халогени супституенти, односно 6,01% изнад прстена за који су везане нитро групе (систем 1,4DIDN/HCl). Значајније промене потенцијала опажене су у модел систему С, што представља још једну правилност. Промена потенцијала изнад прстена за који су везани халогени супституенти је у распону од 24,06% (систем 1,4DBDN/HCl) до чак 44,63% (систем 1,4DFDN/HCl), док је изнад прстена за који су везане нитро групе промена од 11,41% (систем 1,4DBDN/HCl) до 23,43% (систем 1,4DFDN/HCl). Ово су велике промене потенцијала које у значајној мери могу утицати на особине молекула. Анализом система 2,3DXDN/HCl у модел системима А приметан је пад вредности потенцијала како се халогени супституенти мењају од флуора ка јоду. Заправо, само у поменутих системима примећен је тренд овог типа. Најзначајнија промена потенцијала јавља се у систему 2,3DIDN/HCl у којем потенцијал изнад прстена за који су везани халогени супституенти опада за 9,62%, а изнад прстена за који су везане нитро групе за 6,02%. И у овом случају, интеракције у модел систему С доводе до највећих промена вредности потенцијала. Изнад прстена за који су везани халогени супституенти промене су у распону од 23,90% (систем 2,3DIDN/HCl) до 33,91% (систем 2,3DFDN/HCl), односно од 8,78% (систем 2,3DIDN/HCl) до 11,09% (систем 2,3DFDN/HCl) изнад прстена за који су везане нитро групе. Као што се може приметити, најмање процентуалне промене у модел системима С су веће од процентуално највећих промена у модел системима А. Промене вредности електростатичког потенцијала у бифуркованим системима 90 су процентуално мање од претходна два модел система и не прелазе вредност од 4,00% (систем 2,3DIDN/HCl). У бифуркованим системима 180 промене су веће, при чему је по вредности најзначајнија она у систему 2,3DIDN/HCl. У овом случају се изнад прстена за који су везани атоми јода потенцијал мења за 14,57%, а изнад прстена за који су везане нитро групе за 8,53%.

Урађена је претрага Кембричке базе структурних података како би се добили подаци о реалним нитроароматичним системима са халогеним супституентима у којима су могуће халогене интеракције. Према добијеним резултатима, у највећем броју структура халогени елементи се налазе на растојањима 3,6-3,8 Å. Вредност валентног угла који граде угљеник из ароматичног прстена за који је везан халоген, халоген и атом богат електронима је најчешће у распону од 150° до 155°. Најповољнија оријентација је антипаралелна, што указује на највећи број структура са торзионим углом 170°-180°. Израчунате су мапе електростатичких потенцијала за мономере и димере одабраних структура. Урађена је и анализа нековалентних интеракција за исте системе. Примећено је да се резултати добијени у дизајнираном модел систему у великој мери поклапају са резултатима изолованих реалних система преузетих из Кембричке базе структурних података. Израчунат је удео халогених интеракција у укупним нековалентним интеракцијама у одабраним структурама из базе података. Оно што се може закључити на основу издвојених структура јесте да је могућност формирања овог типа

интеракција (самим тим и њихов удео) условљена различитим факторима, као што су број халогених супституената у структури и оријентација молекула у кристалној решетки.

Сви резултати добијени у истраживањима обухваћеним овом докторском дисертацијом указују на то да халогени супституенти имају утицаја на параметре који указују на детонабилност молекула. Анализиран је низ теоријских и експерименталних параметара за које је доказано да представљају индикатори детонабилности (попут мапа електростатичког потенцијала, енергија дисоцијације везе и торзионих углова). Сви резултати указују на то да су ови молекули високоенергетски, и да халогеним везама може да се подешава њихова детонабилност. Истраживањима представљеним у овом раду показано је да су д, када се ради о нитроароматичним молекулима који имају халогене супституенте, од значаја врста халогена, број халогених супституената, њихови положаји и геометрије система у којима они формирају халогене интеракције. Добијени резултати говоре у прилог томе да је потребно дати више значаја овој класи једињења при дизајнирању нових умерено детонабилних високоенергетских материјала.

6. Литература

1. Libouton, J. C., Dormal, M. & Van Tiggelen, P. J. The role of chemical kinetics on structure of detonation waves. *Symposium (International) on Combustion* **15**, 79–86 (1975).
2. Evariste, F., Lefebvre, M. H. & Van Tiggelen, P. J. Inhibition of detonation wave with halogenated compounds. *Shock Waves* **6**, 233–239 (1996).
3. Turker, L. & Varis, S. A review of polycyclic aromatic energetic materials. *Polycyclic Aromatic Compounds - POLYCYCL AROMAT COMPOUND* **29**, 228–266 (2009).
4. Вељковић, Д. & Вељковић, И. *Рачунарско Дизајнирање Високоенергетских Материјала*. (Хемијски факултет Универзитета у Београду, Београд, 2022).
5. Klapötke, T. M. *Chemistry of High-Energy Materials*. 4th ed. (De Gruyter, Berlin/Boston, 2017).
6. Maček, A. Transition from Deflagration to Detonation in Cast Explosives. *The Journal of Chemical Physics* **31**, 162–167 (1959).
7. Mohan, V. K. & Field, J. E. Impact initiation of hexanitrostilbene. *Combustion and Flame* **56**, 269–277 (1984).
8. Zotov, E. V. Initiation of detonation in liquid explosive mixtures by an incomplete electric spark discharge. *Combust Explos Shock Waves* **32**, 114–120 (1996).
9. Talawar, M. B. *et al.* Primary explosives: Electrostatic discharge initiation, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 1074–1078 (2006).
10. Dyer, A. S. & Taylor, J. W. Initiation of detonation by friction on a high explosive charge. in *Proceedings of the 5th International Detonation Symposium*, Pasadena, California, (1970) 291–300.
11. Bourne, N. K. On the laser ignition and initiation of explosives. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **457**, 1401–1426 (2001).
12. Zinn, J. & Mader, C. L. Thermal Initiation of Explosives. *Journal of Applied Physics* **31**, 323–328 (1960).
13. Shepherd, J. E. & Lee, J. H. S. On The Transition from Deflagration to Detonation. in *Major Research Topics in Combustion* (eds Hussaini, M. Y., Kumar, A. & Voigt, R. G.) 439–487 (Springer, New York, 1992).
14. Oran, E. S. & Gamezo, V. N. Origins of the deflagration-to-detonation transition in gas-phase combustion. *Combustion and Flame* **148**, 4–47 (2007).
15. Mehta, N. *et al.* Primary Explosives. *Zeitschrift anorg allge chemie* **640**, 1309–1313 (2014).
16. Matyáš, R. & Pachman, J. *Primary Explosives*. (Springer, Berlin/Heidelberg, 2013).
17. Matyáš, R. & Šelešovský, J. Decreasing Friction Sensitivity for Primary Explosives. *Journal of Energetic Materials* **32**, 88–94 (2014).
18. Zhang, W. *et al.* Planar, Energetic, π - π -Stacked Compound with Weak Interactions Resulting in a High-Impact- and Low-Friction-Sensitive, Safer, Primary Explosive. *Inorg. Chem.* **58**, 7653–7656 (2019).
19. Dickson, P. M. & Field, J. E. Initiation and Propagation in Primary Explosives. *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **441**, 359–375 (1993).
20. Fairhall, L. T., Jenrette, W. V., Jones, S. W. & Pritchard, E. A. The Toxicity of Lead Azide. *Public Health Reports (1896-1970)* **58**, 607 (1943).
21. Demayo, A., Taylor, M. C., Taylor, K. W., Hodson, P. V. & Hammond, P. B. Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife plants, and livestock. *C R C Critical Reviews in Environmental Control* **12**, 257–305 (1982).
22. McGeer, J. C. *et al.* Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: Implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Enviro Toxic and Chemistry* **22**, 1017–1037 (2003).
23. Ishaque, A., Ishaque, S., Arif, A. & Abbas, H. TOXIC EFFECTS OF LEAD ON FISH AND HUMAN. *Biol Clin Sci Res J* **2020**, (2020).

24. Guo, B., Zhang, X., Lin, X., Huang, H. & Yang, J. Combining potassium with positive oxygen-balanced polynitropyrazole: a promising way to develop green primary explosives. *New J. Chem.* **45**, 20426–20431 (2021).
25. Xu, J.-G., Yan, Y.-F., Li, X.-Z., Zheng, F.-K. & Guo, G.-C. A new sensitive structural motif inlaying the azides and tetrazole-based rigid 3D energetic MOFs: Highly sensitive primary explosives with excellent thermal stability. *Chemical Engineering Journal* **429**, 132451 (2022).
26. Oyler, K. D. Green Primary Explosives. in *Green Energetic Materials* (ed. Brinck, T.) 103–132 (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2014).
27. Wang, Q.-Y. *et al.* High-performance primary explosives derived from copper thiolate cluster-assembled materials for micro-initiating device. *Chemical Engineering Journal* **389**, 124455 (2020).
28. Fronabarger, J. W. *et al.* DBX-1 – A Lead Free Replacement for Lead Azide. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **36**, 541–550 (2011).
29. Ford, D. D. *et al.* Development of a Lean Process to the Lead-Free Primary Explosive DBX-1. *Org. Process Res. Dev.* **19**, 673–680 (2015).
30. Li, W., Tseng, K., Yang, T., Li, J. & Lu, K. Optimization of Synthesis Parameters and Characterization of Green Primary Explosive Copper(I) 5-Nitrotetrazolate (DBX-1). *Propellants Explo Pyrotec* **45**, 1831–1840 (2020).
31. Klapötke, T. M. *et al.* Preparation of High Purity Sodium 5-Nitrotetrazolate (NaN₅T): An Essential Precursor to the Environmentally Acceptable Primary Explosive, DBX-1. *Zeitschrift anorg allge chemie* **639**, 681–688 (2013).
32. Zuckerman, J. E., Manship, T. D., Smith, D. M. & Piercey, D. G. Synthesis of 5-Nitrotetrazolate via the Aqueous Oxidation of 5-Aminotetrazole. *Org. Process Res. Dev.* **26**, 1360–1364 (2022).
33. Urbanski, T. *Chemistry and Technology of Explosives*. vol. 1 (PERGAMON PRESS OXFORD - LONDON. NEW YORK - PARIS PANSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN - Polish Scientific, Warszawa, 1964).
34. Held, M. TNT — Equivalent. *Propellants Explo Pyrotec* **8**, 158–167 (1983).
35. Wharton, R. K., Formby, S. A. & Merrifield, R. Airblast TNT equivalence for a range of commercial blasting explosives. *Journal of Hazardous Materials* **79**, 31–39 (2000).
36. Savić, M. *Miniranje Na Površinskim Kopovima*. (RTB, Institut za bakar, Bor, 2000).
37. Homma-Takeda, S. *et al.* 2,4,6-Trinitrotoluene-induced Reproductive Toxicity via Oxidative DNA Damage by its Metabolite. *Free Radical Research* **36**, 555–566 (2002).
38. Koske, D., Goldenstein, N. I. & Kammann, U. Nitroaromatic compounds damage the DNA of zebrafish embryos (*Danio rerio*). *Aquatic Toxicology* **217**, 105345 (2019).
39. Zou, D. *Theory and Technology of Rock Excavation for Civil Engineering*. (Springer Nature Singapore Pte Ltd., Singapore, 2017).
40. Figuli, L., Kavicky, V., Jangl, S. & Zvakova, Z. Comparison of the Efficacy of Homemade and Industrially Made ANFO Explosives as an Improvised Explosive Device Charge. *Komunikácie* **20**, 23–27 (2018).
41. Mahadevan, E. G. *Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications: Slurries, Emulsions and Ammonium Nitrate Fuel Oils*. (Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2013).
42. Jackson, S. I. The dependence of Ammonium-Nitrate Fuel-Oil (ANFO) detonation on confinement. *Proceedings of the Combustion Institute* **36**, 2791–2798 (2017).
43. Kamlet, M. J. & Jacobs, S. J. Chemistry of Detonations. I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C–H–N–O Explosives. *The Journal of Chemical Physics* **48**, 23–35 (1968).
44. Politzer, P. & Murray, J. S. High Performance, Low Sensitivity: Conflicting or Compatible? *Propellants Explo Pyrotec* **41**, 414–425 (2016).
45. Keshavarz, M. H. New method for predicting detonation velocities of aluminized explosives. *Combustion and Flame* **142**, 303–307 (2005).
46. Yang, J., Wang, G. & Gong, X. Theoretical design and characterisation on the fluorinated nitrophenyl azidotriazoles. *Molecular Simulation* **43**, 183–188 (2017).

47. Sivapirakasam, S. P., Kumar, N. V., Jeyabalaganesh, G. & Nagarjuna, K. Simple Model for Predicting the Detonation Velocity of Organic, Inorganic, and Mixed Explosives. *Combust Explos Shock Waves* **57**, 726–735 (2021).
48. Sabin, J. R. *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 69 (Elsevier, Oxford, London, Amsterdam, Waltham, San Diego, 2014).
49. Keshavarz, M. H. & Klapötke, T. M. *The Properties of Energetic Materials*. (De Gruyter, Berlin/Boston, 2018).
50. Xiao, H. M., Wang, Z. Y. & Yao, J. M. The theoretical study on sensitivity and stability of polynitro arenes I. Nitro derivatives of aminobenzenes. *Acta Chim. Sinica* **43**, (1985).
51. Jianfen, F. & Heming, X. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (2) Nitro derivatives of benzene. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **365**, 225–229 (1996).
52. Mullay, J. A Relationship between Impact Sensitivity and Molecular Electronegativity. *Propellants Explo Pyrotec* **12**, 60–63 (1987).
53. Mullay, J. Relationships between Impact Sensitivity and Molecular Electronic Structure. *Propellants Explo Pyrotec* **12**, 121–124 (1987).
54. Keshavarz, M. H. A New General Correlation for Predicting Impact Sensitivity of Energetic Compounds. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **38**, 754–760 (2013).
55. Shuo, G. A QSPR Model for Prediction of the Impact Sensitivities of some Nitro Compounds. *Advanced Materials Research* **641–642**, 109–112 (2013).
56. Wang, R., Jiang, J., Pan, Y., Cao, H. & Cui, Y. Prediction of impact sensitivity of nitro energetic compounds by neural network based on electrotopological-state indices. *J Hazard Mater* **166**, 155–186 (2009).
57. Wang, R., Jiang, J. & Pan, Y. Prediction of Impact Sensitivity of Nonheterocyclic Nitroenergetic Compounds Using Genetic Algorithm and Artificial Neural Network. *Journal of Energetic Materials* **30**, 135–155 (2012).
58. Keshavarz, M. H., Motamedoshariati, H., Moghayadnia, R., Ghanbarzadeh, M. & Azarniamehraban, J. Prediction of Sensitivity of Energetic Compounds with a New Computer Code. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **39**, 95–101 (2014).
59. Keshavarz, M. H. & Keshavarz, Z. Relation between Electric Spark Sensitivity and Impact Sensitivity of Nitroaromatic Energetic Compounds. *Zeitschrift anorg allge chemie* **642**, 335–342 (2016).
60. Zeman, S., Valenta, P., Zeman, V., Jakubko, J. & Kamensky, Z. Electric Spark Sensitivity of Polynitro Compounds: A Comparison of Some Authors' Results. *Chinese Journal of Energetic Materials* **6**, 118–122 (1998).
61. Zeman, S., Pelikán, W., Majzlík, J. & Kočí, J. Electric Spark Sensitivity of Nitramines. Part II. A Problem of 'Hot Spots'. *Central European Journal of Energetic Materials* **3**, 45–51 (2006).
62. Zeman, V., Kočí, J. & Zeman, S. Electric Spark Sensitivity of Polynitro Compounds: Part II. A Correlation with Detonation Velocities of some Polynitro Arenes. *Chinese Journal of Energetic Materials* **7**, 127–132 (1999).
63. Zeman, V., Kočí, J. & Zeman, S. Electric Spark Sensitivity of Polynitro Compounds: Part III. A Correlation with Detonation Velocities of some Nitramines. *Chinese Journal of Energetic Materials* **7**, 172–175 (1999).
64. Keshavarz, M. H., Pouretedal, H. R. & Semnani, A. A simple way to predict electric spark sensitivity of nitramines. *IJEMS* **15**, 505–509 (2008).
65. Wang, G., Xiao, H., Ju, X. & Gong, X. Calculation of Detonation Velocity, Pressure, and Electric Sensitivity of Nitro Arenes Based on Quantum Chemistry. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **31**, 361–368 (2006).
66. Keshavarz, M. H. Relationship between the electric spark sensitivity and detonation pressure. *IJEMS* **15**, 281–286 (2008).

67. Keshavarz, M. H., Pouretedal, H. R. & Semnani, A. Reliable prediction of electric spark sensitivity of nitramines: A general correlation with detonation pressure. *Journal of Hazardous Materials* **167**, 461–466 (2009).
68. Zeman, S. & Jungová, M. Sensitivity and Performance of Energetic Materials. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **41**, (2016).
69. Matyáš, R., Šelešovský, J. & Musil, T. Sensitivity to friction for primary explosives. *Journal of Hazardous Materials* **213–214**, 236–241 (2012).
70. Warner, K. F. *et al.* ABL and BAM Friction Analysis Comparison. *Propellants Explo Pyrotec* **40**, 583–589 (2015).
71. Jungová, M., Zeman, S. & Husarová, A. Friction Sensitivity of Nitramines. Part II: Comparison with Thermal Reactivity. *Chinese Journal of Energetic Materials* **19**, 607–609 (2011).
72. Zeman, S., Jungová, M. & Husarová, A. Friction sensitivity of nitramines. Part III: Comparison with detonation performance. *Chinese Journal of Energetic Materials* **19**, 610–612 (2011).
73. Friedl, Z., Jungová, M., Zeman, S. & Husarová, A. Friction Sensitivity of Nitramines. Part IV: Links to Surface Electrostatic Potentials. *Chinese Journal of Energetic Materials* **19**, 613–615 (2011).
74. Keshavarz, M. H., Hayati, M., Ghariban-Lavasani, S. & Zohari, N. A New Method for Predicting the Friction Sensitivity of Nitramines. *Central European Journal of Energetic Materials* **12**, 215–227 (2015).
75. Laidler, K. J. The development of the Arrhenius equation. *J. Chem. Educ.* **61**, 494 (1984).
76. Freire, E. Differential Scanning Calorimetry. in *Protein Stability and Folding: Theory and Practice* (ed. Shirley, B. A.) 191–218 (Humana Press, Totowa, NJ, 1995).
77. Lee, J.-S., Hsu, C.-K. & Chang, C.-L. A study on the thermal decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX. *Thermochimica Acta* **392–393**, 173–176 (2002).
78. Coats, A. W. & Redfern, J. P. Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst* **88**, 906–924 (1963).
79. Mackenzie, R. C. & Mitchell, B. D. Differential thermal analysis. A review. *Analyst* **87**, 420–434 (1962).
80. Pourmortazavi, S. M., Rahimi-Nasrabadi, M., Kohsari, I. & Hajimirsadeghi, S. S. Non-isothermal kinetic studies on thermal decomposition of energetic materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **110**, 857–863 (2012).
81. Oxley, J. C. Safe Handling of Explosives. in *Explosive Effects and Applications* (eds. Zukas, J. A. & Walters, W. P.) 341–380 (Springer New York, NY, 1998).
82. Henkin, H. & McGill, R. Rates of Explosive Decomposition of Explosives. Experimental and Theoretical Kinetic Study as a Function of Temperature. *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1391–1395 (1952).
83. Koch, E.-C. TEX – 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]-dodecane – Review of a Promising High Density Insensitive Energetic Material. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **3**, 374–387 (2015).
84. Murray, J. S. & Politzer, P. The electrostatic potential: an overview. *WIREs Computational Molecular Science* **1**, 153–163 (2011).
85. Stewart, R. F. On the mapping of electrostatic properties from bragg diffraction data. *Chemical Physics Letters* **65**, 335–342 (1979).
86. Ramachandran, V. S. & Beaudoin, J. J. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Principles, Techniques and Applications*. (Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, Norwich, New York, 2000).
87. Guinier, A. *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. (General Publishing Company, Ltd., Toronto, Ontario, 1994).
88. Bader, R. F. W., Carroll, M. T., Cheeseman, J. R. & Chang, C. Properties of atoms in molecules: atomic volumes. *Journal of the American Chemical Society* **109**, 7968–7979 (1987).
89. Rice, B. M. & Hare, J. J. A Quantum Mechanical Investigation of the Relation between Impact Sensitivity and the Charge Distribution in Energetic Molecules. *Journal of Physical Chemistry A* **106**, 1770–1783 (2002).

90. Politzer, P. & Murray, J. S. Some Perspectives on Sensitivity to Initiation of Detonation. in *Green Energetic Materials* (ed. Brinck, T.) 45–62 (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2014).
91. Murray, J. S., Concha, M. C. & Politzer, P. Links between surface electrostatic potentials of energetic molecules, impact sensitivities and C–NO₂/N–NO₂ bond dissociation energies. *Molecular Physics* **107**, 89–97 (2009).
92. Politzer, P. & Murray, J. S. C–NO₂ dissociation energies and surface electrostatic potential maxima in relation to the impact sensitivities of some nitroheterocyclic molecules. *Molecular Physics* **86**, 251–255 (1995).
93. Murray, J. S., Lane, P. & Politzer, P. Effects of strongly electron-attracting components on molecular surface electrostatic potentials: application to predicting impact sensitivities of energetic molecules. *Molecular Physics* **93**, 187–194 (1998).
94. Politzer, P., Martinez, J., Murray, J. S., Concha, M. C. & Toro-Labbé, A. An electrostatic interaction correction for improved crystal density prediction. *Molecular Physics* **107**, 2095–2101 (2009).
95. Rice, B. M. & Byrd, E. F. C. Evaluation of electrostatic descriptors for predicting crystalline density. *Journal of Computational Chemistry* **34**, 2146–2151 (2013).
96. Rice, B. M., Sahu, S. & Owens, F. J. Density functional calculations of bond dissociation energies for NO₂ scission in some nitroaromatic molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **583**, 69–72 (2002).
97. Zeng, X., Li, N. & Jiao, Q. Carbon-free energetic materials: computational study on nitro-substituted BN-cage molecules with high heat of detonation and stability. *RSC Advances* **8**, 14654–14662 (2018).
98. Yang, X., Li, N., Li, Y. & Pang, S. Can Catenated Nitrogen Compounds with Amine-like Structures Become Candidates for High-Energy-Density Compounds? *J. Org. Chem.* **88**, 12481–12492 (2023).
99. Yan, T. *et al.* Computational studies on thermodynamic properties, detonation properties and bond dissociation energies for polydifluoroaminopurine compounds. *Comptes Rendus Chimie* **16**, 765–772 (2013).
100. Chi, W., Li, L., Li, B. & Wu, H. Density functional calculation on a high energy density compound having the formula C₂OH_{4–n}(NO₂)_n. *Struct Chem* **23**, 1837–1841 (2012).
101. Owens, F. J. Calculation of energy barriers for bond rupture in some energetic molecules. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **370**, 11–16 (1996).
102. Song, X.-S., Cheng, X.-L., Yang, X.-D. & He, B. Relationship between the Bond Dissociation Energies and Impact Sensitivities of Some Nitro-Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **31**, 306–310 (2006).
103. Jensen, T. L., Moxnes, J. F., Unneberg, E. & Christensen, D. Models for predicting impact sensitivity of energetic materials based on the trigger linkage hypothesis and Arrhenius kinetics. *J Mol Model* **26**, 65 (2020).
104. Politzer, P., Murray, J. S., Edward Grice, M., Desalvo, M. & Miller, E. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation. *Molecular Physics* **91**, 923–928 (1997).
105. Ponomarev, D. A. & Takhistov, V. V. What are Isodesmic Reactions? *J. Chem. Educ.* **74**, 201 (1997).
106. Jaidann, M., Roy, S., Abou-Rachid, H. & Lussier, L.-S. A DFT theoretical study of heats of formation and detonation properties of nitrogen-rich explosives. *Journal of Hazardous Materials* **176**, 165–173 (2010).
107. Radom, L., Hehre, W. J. & Pople, J. A. Conformations and heats of formation of organic molecules by use of a minimal slater type basis. *J. Chem. Soc. A* 2299–2303 (1971).
108. Hehre, W. J. Ab initio molecular orbital theory. *Acc. Chem. Res.* **9**, 399–406 (1976).
109. Benson, S. W. & Buss, J. H. Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties. *The Journal of Chemical Physics* **29**, 546–572 (1958).

110. Cramer, C. J., Bumpus, J. A., Lewis, A. & Stotts, C. Characterization of High Explosives and Other Energetic Compounds by Computational Chemistry and Molecular Modeling. *J. Chem. Educ.* **84**, 329 (2007).
111. Politzer, P. & Murray, J. S. Impact sensitivity and the maximum heat of detonation. *J Mol Model* **21**, 262 (2015).
112. Politzer, P. & Murray, J. S. Some molecular/crystalline factors that affect the sensitivities of energetic materials: molecular surface electrostatic potentials, lattice free space and maximum heat of detonation per unit volume. *J Mol Model* **21**, 25 (2015).
113. Kamlet, M. J. & Adolph, H. G. The relationship of Impact Sensitivity with Structure of Organic High Explosives. II. Polynitroaromatic explosives. *Propellants Explo Pyrotec* **4**, 30–34 (1979).
114. Marrs, F. W. *et al.* Chemical Descriptors for a Large-Scale Study on Drop-Weight Impact Sensitivity of High Explosives. *J. Chem. Inf. Model.* **63**, 753–769 (2023).
115. Wang, T. *et al.* Preparation of Primary Explosive by Self-assembly of Combustible and Oxidizing Agents under Acid. *Inorg. Chem.* **62**, 9695–9701 (2023).
116. Zhai, L. *et al.* Balancing good oxygen balance and high heat of formation by incorporating of -C(NO₂)₂F Moiety and Tetrazole into Furoxan block. *Journal of Molecular Structure* **1222**, 128934 (2020).
117. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* **72**, 171–179 (2016).
118. Belsky, A., Hellenbrandt, M., Karen, V. L. & Luksch, P. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **58**, 364–369 (2002).
119. Veljković, D. Ž., Janjić, G. V. & Zarić, S. D. Are C–H...O interactions linear? The case of aromatic CH donors. *CrystEngComm* **13**, 5005 (2011).
120. Saha, B. K., Veluthaparambath, R. V. P. & Krishna G., V. Halogen...Halogen Interactions: Nature, Directionality and Applications. *Chemistry An Asian Journal* **18**, e202300067 (2023).
121. Thangadurai, S., Kartha, K. P. S., Sharma, D. R. & Shukla, S. K. Review of some newly synthesized high energetic materials. *Sci Technol Energ Mater* **65**, 215–226 (2004).
122. Aina, A. A., Misquitta, A. J., Phipps, M. J. S. & Price, S. L. Charge Distributions of Nitro Groups Within Organic Explosive Crystals: Effects on Sensitivity and Modeling. *ACS Omega* **4**, 8614–8625 (2019).
123. Kuklja, M. M. & Rashkeev, S. N. Shear-strain-induced chemical reactivity of layered molecular crystals. *Applied Physics Letters* **90**, 151913 (2007).
124. Arunan, E. *et al.* Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* **83**, 1637–1641 (2011).
125. Martinez, C. R. & Iverson, B. L. Rethinking the term “pi-stacking”. *Chem. Sci.* **3**, 2191–2201 (2012).
126. Vereshchagin, A. L. & Morozova, E. A. Hydrogen Bonding in Insensitive High Explosives. *Russ J Appl Chem* **95**, 1069–1084 (2022).
127. Zhang, C., Wang, X. & Huang, H. π -Stacked Interactions in Explosive Crystals: Buffers against External Mechanical Stimuli. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8359–8365 (2008).
128. Landenberger, K. B. & Matzger, A. J. Cocrystal Engineering of a Prototype Energetic Material: Supramolecular Chemistry of 2,4,6-Trinitrotoluene. *Crystal Growth & Design* **10**, 5341–5347 (2010).
129. Zhang, J., Zhang, Q., Vo, T. T., Parrish, D. A. & Shreeve, J. M. Energetic Salts with π -Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions Lead the Way to Future Energetic Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1697–1704 (2015).
130. Kohno, Y., Maekawa, K., Tsuchioka, T., Hashizume, T. & Imamura, A. A relationship between the impact sensitivity and the electronic structures for the unique N–N bond in the HMX polymorphs. *Combustion and Flame* **96**, 343–350 (1994).
131. Pospíšil, M., Vávra, P., Concha, M. C., Murray, J. S. & Politzer, P. A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds. *J Mol Model* **16**, 895–901 (2010).

132. Tian, B., Xiong, Y., Chen, L. & Zhang, C. Relationship between the crystal packing and impact sensitivity of energetic materials. *CrystEngComm* **20**, 837–848 (2018).
133. Fukui, K., Yonezawa, T. & Shingu, H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics* **20**, 722–725 (1952).
134. Pearson, R. G. Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *J. Org. Chem.* **54**, 1423–1430 (1989).
135. Gilman, J. J. Chemical reactions at detonation fronts in solids. *Philosophical Magazine B* **71**, 1057–1068 (1995).
136. Edwards, J., Eybl, C. & Johnson, B. Correlation between sensitivity and approximated heats of detonation of several nitroamines using quantum mechanical methods. *International Journal of Quantum Chemistry* **100**, 713–719 (2004).
137. Politzer, P. & Murray, J. S. Are HOMO–LUMO gaps reliable indicators of explosive impact sensitivity? *J Mol Model* **27**, 327 (2021).
138. Zeman, S. Relationship between detonation characteristics and ^{15}N NMR chemical shifts of nitramines. *Journal of Energetic Materials* **17**, 305–329 (1999).
139. Zeman, S. A study of chemical micro-mechanisms of initiation of organic polynitro compounds. in *Energetic Materials Part 2. Detonation, Combustion* (eds. Politzer, P. & Murray, J. M.) 25–52 (Elsevier B.V., Amsterdam, 2003).
140. Zeman, S. New aspects of initiation reactivities of energetic materials demonstrated on nitramines. *Journal of Hazardous Materials* **132**, 155–164 (2006).
141. Rohac, M., Zeman, S. & Svobodová, M. Possibilities of the ^{13}C NMR spectroscopy application in the study of initiation reactivity of highly thermally stable polynitro arenes. in *Theory and Practice of Energetic Materials, Proceedings of the 7th International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics* 127–135 (Sci. Press, Beijing, 2007).
142. Zeman, S. Sensitivities of High Energy Compounds. in *High Energy Density Materials* (ed. Klapötke, T. M.) 195–271 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007).
143. Desiraju, G. R. *et al.* Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **85**, 1711–1713 (2013).
144. Clark, T., Hennemann, M., Murray, J. S. & Politzer, P. Halogen bonding: the σ -hole. *J Mol Model* **13**, 291–296 (2007).
145. Lim, J. Y. C. & Beer, P. D. Sigma-Hole Interactions in Anion Recognition. *Chem* **4**, 731–783 (2018).
146. Clark, T. σ -Holes. *WIREs Computational Molecular Science* **3**, 13–20 (2013).
147. Collin, R. L. The crystal structure of solid chlorine. *Acta Crystallographica* **5**, 431–432 (1952).
148. Vonnegut, B. & Warren, B. E. The Structure of Crystalline Bromine. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2459–2461 (1936).
149. Harris, P. M., Mack, E. & Blake, F. C. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN THE CRYSTAL OF ORTHORHOMBIC IODINE. *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1583–1600 (1928).
150. Desiraju, G. R. & Parthasarathy, R. The nature of halogen···halogen interactions: are short halogen contacts due to specific attractive forces or due to close packing of nonspherical atoms? *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8725–8726 (1989).
151. Sakurai, T., Sundaralingam, M. & Jeffrey, G. A. A nuclear quadrupole resonance and X-ray study of the crystal structure of 2, 5-dichloroaniline. *Acta Crystallographica* **16**, 354–363 (1963).
152. Bui, T. T. T., Dahaoui, S., Lecomte, C., Desiraju, G. R. & Espinosa, E. The Nature of Halogen···Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis. *Angewandte Chemie* **121**, 3896–3899 (2009).
153. Ibrahim, M. A. A. *et al.* Type I–IV Halogen···Halogen Interactions: A Comparative Theoretical Study in Halobenzene···Halobenzene Homodimers. *IJMS* **23**, 3114 (2022).
154. Murray, J. S. & Politzer, P. Can Counter-Intuitive Halogen Bonding Be Coulombic? *ChemPhysChem* **22**, 1201–1207 (2021).
155. Wang, G. *et al.* Stability and Characteristics of the Halogen Bonding Interaction in an Anion–Anion Complex: A Computational Chemistry Study. *J. Phys. Chem. B* **120**, 610–620 (2016).

156. Zhu, Z. *et al.* Halogen bonding in differently charged complexes: basic profile, essential interaction terms and intrinsic σ -hole. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 15106–15119 (2019).
157. Scholfield, M. R., Zanden, C. M. V., Carter, M. & Ho, P. S. Halogen bonding (X-bonding): A biological perspective. *Protein Science* **22**, 139–152 (2013).
158. Lu, Y. *et al.* Halogen bonding for rational drug design and new drug discovery. *Expert Opinion on Drug Discovery* **7**, 375–383 (2012).
159. Jentzsch, A. V. *et al.* Transmembrane anion transport mediated by halogen-bond donors. *Nat Commun* **3**, 905 (2012).
160. Walter, S. M., Kniep, F., Herdtweck, E. & Huber, S. M. Halogen-bond-induced activation of a carbon-heteroatom bond. *Angew Chem Int Ed Engl* **50**, 7187–7191 (2011).
161. Wu, Z. *et al.* Aggregation-Induced Dual Phosphorescence from (o-Bromophenyl)-Bis(2,6-Dimethylphenyl)Borane at Room Temperature. *Chemistry – A European Journal* **28**, e202200525 (2022).
162. Ahmed, F. *et al.* Halogen···Halogen Interactions in the Supramolecular Assembly of 2D Coordination Polymers and the CO₂ Sorption Behavior. *Crystal Growth & Design* **16**, 5514–5519 (2016).
163. Reddy, C. M., Kirchner, M. T., Gundakaram, R. C., Padmanabhan, K. A. & Desiraju, G. R. Isostructurality, Polymorphism and Mechanical Properties of Some Hexahalogenated Benzenes: The Nature of Halogen···Halogen Interactions. *Chemistry – A European Journal* **12**, 2222–2234 (2006).
164. Aitipamula, S. *et al.* Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name? *Crystal Growth & Design* **12**, 2147–2152 (2012).
165. Ma, Y., Meng, L., Li, H. & Zhang, C. Enhancing intermolecular interactions and their anisotropy to build low-impact-sensitivity energetic crystals. *CrystEngComm* **19**, 3145–3155 (2017).
166. Landenberger, K. B., Bolton, O. & Matzger, A. J. Energetic–Energetic Cocrystals of Diacetone Diperoxide (DADP): Dramatic and Divergent Sensitivity Modifications via Cocrystallization. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 5074–5079 (2015).
167. Politzer, P., Lane, P., Edward Grice, M., C. Concha, M. & C. Redfern, P. Comparative computational analysis of some nitramine and difluoramine structures, dissociation energies and heats of formation. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **338**, 249–256 (1995).
168. Politzer, P. *et al.* Computational characterization of energetic materials. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **573**, 1–10 (2001).
169. Politzer, P., Lane, P. & Grice, M. E. Energetics of HF elimination and N-F bond cleavage in some difluoramines and gem-nitro/difluoramines. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **365**, 89–92 (1996).
170. Chapman, R. D. Organic Difluoramine Derivatives. in *High Energy Density Materials* (ed. Klapötke, T. M.) 123–151 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007).
171. Lian, P. *et al.* Theoretical insights on designing of difluoramino compounds. *FirePhysChem* **2**, 253–266 (2022).
172. Liu, Y., Gong, X., Wang, L., Wang, G. & Xiao, H. Substituent Effects on the Properties Related to Detonation Performance and Sensitivity for 2,2',4,4',6,6'-Hexanitroazobenzene Derivatives. *J. Phys. Chem. A* **115**, 1754–1762 (2011).
173. NAVAL ORDNANCE LAB WHITE OAK MD. *THERMAL STABILITIES OF HEXANITROAZOBENZENE (HNAB) AND HEXANITROBIPHENYL (HMB)*. (1985).
174. Graeber, E. J. & Morosin, B. The crystal structures of 2,2',4,4',6,6'-hexanitroazobenzene (HNAB), forms I and II. *Acta Crystallographica Section B* **30**, 310–317 (1974).
175. Wen, L. *et al.* Accelerating the search of CHONF-containing highly energetic materials by combinatorial library design and high-throughput screening. *Fuel* **310**, 122241 (2022).
176. Muravyev, N. V. *et al.* Bis-(2-difluoroamino-2,2-dinitroethyl)nitramine – Energetic oxidizer and high explosive. *Chemical Engineering Journal* **449**, 137816 (2022).

177. Yu, Y., Chen, J., Zhang, R., Li, Y. & Pang, S. Novel $[\text{NF}_2\text{O}]^+$ and $[\text{N}_3\text{NFO}]^+$ -based energetic oxidizers for solid propellants with super high specific impulse. *RSC Adv.* **7**, 23709–23713 (2017).
178. Fischer, D., Klapötke, T. M. & Stierstorfer, J. Synthesis and Characterization of Guanidinium Difluoroiodate, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+[\text{IF}_2\text{O}_2]^-$ and its Evaluation as an Ingredient in Agent Defeat Weapons†. *Zeitschrift anorg allg chemie* **637**, 660–665 (2011).
179. Naval Air Warfare Center Weapons Division. *N,N-Dihaloamine Explosives as Harmful Agent Defeat Materials*. (2014).
180. Guo, Z. *et al.* Fluorine-Containing Functional Group-Based Energetic Materials. *The Chemical Record* **23**, e202300108 (2023).
181. Naval Air Warfare Center Weapons Division. *Halogenated Explosives to Defeat Biological Agents*. (2015).
182. Chapman, R. D. & Groshens, T. J. *Method for making 3,3,7,7-tetrakis(difluoramino)octahydro-1,5-dinitro-1,5-diazocine (HNFX)*. U.S. Patent No. US 7,632,943 B1, December 15, 2009.
183. Zhang, Z., Ma, J., Zhou, Q., Hu, W. & Zhang, X. 2-Fluoro-1,3-diamino-4,6-dinitrobenzene (ZXC-7) and 2-Fluoro-1,3,5-triamino-4,6-dinitrobenzene (ZXC-8): Thermally Stable Explosives with Outstanding Properties. *ChemPlusChem* **84**, 119–122 (2019).
184. Yan, Z. *et al.* High Thermal Stability and Insensitive Fused Triazole-Triazine Trifluoromethyl-Containing Explosives (TFX). *ACS Omega* **6**, 18591–18597 (2021).
185. Kang, Y. *et al.* Halogen bonding ($\text{C-F}\cdots\text{X}$) and its effect on creating ideal insensitive energetic materials. *Chemical Engineering Journal* **440**, 135969 (2022).
186. Kumar, A. S., Kommu, N., Ghule, V. D. & Sahoo, A. K. Synthesis of trifluoromethyl-substituted N-aryl-poly-1,2,3-triazole derivatives. *J. Mater. Chem. A* **2**, 7917 (2014).
187. Chinnam, A. K., Staples, R. J. & Shreeve, J. M. HFOX–1-Amino-1-hydrazino-2,2-Dinitroethylene as a Precursor to Trifluoromethyl, Dinitro, or Trinitro-Based Energetic 1,2,4-Triazoles. *Org. Lett.* **23**, 76–80 (2021).
188. Chinnam, A. K., Staples, R. J. & Shreeve, J. M. Synthesis and energetic properties of trifluoromethyl-substituted 2-nitro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives. *Journal of Fluorine Chemistry* **245**, 109743 (2021).
189. Ye, C. *et al.* Synthesis of Pentafluorosulfanylpyrazole and Pentafluorosulfanyl-1,2,3-triazole and Their Derivatives as Energetic Materials by Click Chemistry. *Org. Lett.* **9**, 3841–3844 (2007).
190. Noonikara-Poyil, A., Muñoz-Castro, A., Boretskyi, A., Mykhailiuk, P. K. & Dias, H. V. R. When SF_5 outplays CF_3 : effects of pentafluorosulfanyl decorated scorpionates on copper. *Chem. Sci.* **12**, 14618–14623 (2021).
191. Garg, S. & Shreeve, J. M. Trifluoromethyl- or pentafluorosulfanyl-substituted poly-1,2,3-triazole compounds as dense stable energetic materials. *J. Mater. Chem.* **21**, 4787 (2011).
192. Xiao-Hong, L. *et al.* Theoretical studies on energetic materials bearing pentafluorosulphyl (SF_5) groups. *J Chem Sci* **126**, 1163–1172 (2014).
193. Li, C., Lu, Z., Li, S., Yu, Q. & Zhang, J. The influence of the number of fluorine atoms on the properties of energetic materials. *Journal of Molecular Structure* **1318**, 139246 (2024).
194. Nandi, A. K., Kasar, S. M., Thanigaivelan, U., Mandal, A. K. & Pandey, R. K. Formation of the Sensitive Impurity 1,3,5-Triamino-2-chloro-4,6-dinitrobenzene in Pilot Plant TATB Production. *Org. Process Res. Dev.* **16**, 2036–2042 (2012).
195. Vo, T. T., Zhang, J., Parrish, D. A., Twamley, B. & Shreeve, J. M. New Roles for 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7): Halogenated FOX-7 and Azo-bis(dihaloFOX) as Energetic Materials and Oxidizers. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11787–11790 (2013).
196. Rapp, L. R. & Strier, M. P. The Effect of Chemical Structure on the Hypergolic Ignition of Amine Fuels. *Journal of Jet Propulsion* **27**, 401–404 (1957).
197. Lease, N. *et al.* Halogenated PETN derivatives: interplay between physical and chemical factors in explosive sensitivity. *Chem. Sci.* **14**, 7044–7056 (2023).
198. Willis, J. S. *et al.* The crystal structure of picryl chloride. *Acta Cryst B* **27**, 786–793 (1971).
199. Ju, X., Qiu, L. & Xiao, H. Computational Investigation on 2,4,6-Trinitrochlorobenzene Crystal. *Propellants Explo Pyrotec* **31**, 38–41 (2006).

200. Yigiter, A. O., Atakol, M. K., Levent Aksu, M. & Atakol, O. Thermal characterization and theoretical and experimental comparison of picryl chloride derivatives of heterocyclic energetic compounds. *J Therm Anal Calorim* **127**, 2199–2213 (2017).
201. Jain, S. *et al.* Size and Shape of Ammonium Perchlorate and their Influence on Properties of Composite Propellant. *DSJ* **59**, 294–299 (2009).
202. Sasaki, S., Prewitt, C. T., Bass, J. D. & Schulze, W. A. Orthorhombic perovskite CaTiO_3 and CdTiO_3 : structure and space group. *Acta Cryst C* **43**, 1668–1674 (1987).
203. Chen, S.-L. *et al.* Molecular perovskite high-energetic materials. *Sci. China Mater.* **61**, 1123–1128 (2018).
204. Spencer, D. A. XXXVII.—The action of bromine on sodium and silver azides. *J. Chem. Soc., Trans.* **127**, 216–224 (1925).
205. Dehnicke, K. The Chemistry of the Halogen Azides. in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (eds. Emeléus, H. J. & Sharpe, A. G.) 169–200 (Academic Press, New York and London, 1983).
206. Wurzenberger, M. H. H., Szimhardt, N. & Stierstorfer, J. Nitrogen-Rich Copper(II) Bromate Complexes: an Exotic Class of Primary Explosives. *Inorg. Chem.* **57**, 7940–7949 (2018).
207. Naval Research Laboratory. *Polymorphism in Energetic Materials*. (2008).
208. Parrish, D. A., Deschamps, J. R., Gilardi, R. D. & Butcher, R. J. Polymorphs of Picryl Bromide. *Crystal Growth & Design* **8**, 57–62 (2008).
209. Deschamps, J. R. & Parrish, D. A. Stabilization of Nitro-Aromatics. *Propellants Explo Pyrotec* **40**, 506–513 (2015).
210. Huang, L., Massa, L. & Karle, J. Calculated interactions of a nitro group with aromatic rings of crystalline picryl bromide. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 13720–13723 (2008).
211. Klapötke, T. M. & Dosch, D. E. Scalability of a Time- and Cost-Effective Procedure for the Synthesis of Picryl Bromide. *Org. Process Res. Dev.* **23**, 2096–2098 (2019).
212. He, C., Hooper, J. P. & Shreeve, J. M. Iodine-Rich Imidazolium Iodate and Periodate Salts: En Route to Single-Based Biocidal Agents. *Inorg. Chem.* **55**, 12844–12850 (2016).
213. Fischer, A. Redetermination of HI_3O_8 , an adduct of formula $\text{HIO}_3 \cdot \text{I}_2\text{O}_5$. *Acta Cryst. E* **61**, i278–i279 (2005).
214. Chand, D. *et al.* Mono- and diiodo-1,2,3-triazoles and their mono nitro derivatives. *Dalton Trans.* **45**, 9684–9688 (2016).
215. Zhao, G. *et al.* New Generation Agent Defeat Weapons: Energetic *N, N'*-Ethylene-Bridged Polyiodoazoles. *Chemistry A European J* **23**, 16753–16757 (2017).
216. Zhao, G. *et al.* 1,3,5-Triiodo-2,4,6-trinitrobenzene (TITNB) from benzene: Balancing performance and high thermal stability of functional energetic materials. *Chemical Engineering Journal* **378**, 122119 (2019).
217. Lawrence Livermore National Laboratory. *Cheetah 10*. Physical and Life Sciences Directorate. <https://pls.llnl.gov/research-and-development/materials-science/cheetah>. (приступљено 24. септембра 2025.).
218. Zhao, G. *et al.* Control of Biohazards: A High Performance Energetic Polycyclized Iodine-Containing Biocide. *Inorg. Chem.* **57**, 8673–8680 (2018).
219. Kaiho, T. *Iodine Chemistry and Applications*. (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2014).
220. Chang, J. *et al.* New Promises from an Old Friend: Iodine-Rich Compounds as Prospective Energetic Biocidal Agents. *Acc. Chem. Res.* **54**, 332–343 (2021).
221. He, C., Zhang, J. & Shreeve, J. M. Dense Iodine-Rich Compounds with Low Detonation Pressures as Biocidal Agents. *Chemistry A European J* **19**, 7503–7509 (2013).
222. Chand, D., He, C., Mitchell, L. A., Parrish, D. A. & Shreeve, J. M. Electrophilic iodination: a gateway to high iodine compounds and energetic materials. *Dalton Trans.* **45**, 13827–13833 (2016).
223. Chand, D. & Shreeve, J. M. Versatile polyiodopyrazoles: synthesis and biocidal promise. *Chem. Commun.* **51**, 3438–3441 (2015).

224. He, C., Parrish, D. A. & Shreeve, J. M. Alkyl Ammonium Cation Stabilized Biocidal Polyiodides with Adaptable High Density and Low Pressure. *Chemistry A European J* **20**, 6699–6706 (2014).
225. He, C., Zhao, G., Hooper, J. P. & Shreeve, J. M. Energy and Biocides Storage Compounds: Synthesis and Characterization of Energetic Bridged Bis(triiodoazoles). *Inorg. Chem.* **56**, 13547–13552 (2017).
226. Zhao, G. *et al.* Functional energetic biocides by coupling of energetic and biocidal polyiodo building blocks. *Chemical Engineering Journal* **368**, 244–251 (2019).
227. Batten, S. R. *et al.* Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **85**, 1715–1724 (2013).
228. Zhang, J. *et al.* Superior High-Energy-Density Biocidal Agent Achieved with a 3D Metal–Organic Framework. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 40541–40547 (2020).
229. Kumar Chinnam, A. *et al.* Combustion of energetic iodine-rich coordination polymer – Engineering of new biocidal materials. *Chemical Engineering Journal* **350**, 1084–1091 (2018).
230. Jaini, A. K. A. *et al.* Halogen Bonding Interactions for Aromatic and Nonaromatic Explosive Detection. *ACS Sens.* **4**, 389–397 (2019).
231. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
232. Bulat, F. A., Toro-Labbé, A., Brinck, T., Murray, J. S. & Politzer, P. Quantitative analysis of molecular surfaces: areas, volumes, electrostatic potentials and average local ionization energies. *J Mol Model* **16**, 1679–1691 (2010).
233. Macrae, C. F. *et al.* Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *J Appl Cryst* **53**, 226–235 (2020).
234. Lu, T. & Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry* **33**, 580–592 (2012).
235. Humphrey, W., Dalke, A. & Schulten, K. VMD: visual molecular dynamics. *J Mol Graph* **14**, 33–38 (1996).
236. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
237. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396–1396 (1997).
238. Grimme, S., Ehrlich, S. & Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry* **32**, 1456–1465 (2011).
239. Mackie, I. & DiLabio, G. Approximations to complete basis set-extrapolated, highly correlated non-covalent interaction energies. *The Journal of chemical physics* **135**, 134318 (2011).
240. Jeziorski, B. *et al.* SAPT: A Program for Many-Body Symmetry-Adapted Perturbation Theory Calculations of Intermolecular Interaction Energies. *Methods and techniques in computational chemistry: METECC* **94**, 79–129 (1993).
241. Parrish, R. M. *et al.* Psi4 1.1: An Open-Source Electronic Structure Program Emphasizing Automation, Advanced Libraries, and Interoperability. *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 3185–3197 (2017).

242. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648–5652 (1993).
243. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
244. Zhao, Y. & Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account* **120**, 215–241 (2008).
245. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* **132**, 154104 (2010).
246. Mooibroek, T. J. & Gamez, P. Halogen bonding versus hydrogen bonding: what does the Cambridge Database reveal? *CrystEngComm* **15**, 4565–4570 (2013).
247. Spackman, P. R. *et al.* CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J Appl Cryst* **54**, 1006–1011 (2021).
248. Liu, J., He, X., Xiong, Y., Nie, F. & Zhang, C. Benchmark calculations and error cancelations for bond dissociation enthalpies of X–NO₂. *Defence Technology* **22**, 144–155 (2023).
249. Kretić, D. S., Radovanović, J. I. & Veljković, D. Ž. Can the sensitivity of energetic materials be tuned by using hydrogen bonds? Another look at the role of hydrogen bonding in the design of high energetic compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 7472–7479 (2021).
250. Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451 (1964).
251. Willis, J. S. *et al.* The crystal structure of picryl chloride. *Acta Cryst B* **27**, 786–793 (1971).
252. De Ridder, D. J. A., Fraanje, J. & Schenk, H. Crystal studies of musk compounds. VII. Molecular structures of 1-*tert*-butyl-2,4,6-trimethyl-3,5-dinitrobenzene, C₁₃H₁₈N₂O₄ (2), and 1-bromo-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzene, C₈H₆BrN₃O₆ (4). *Acta Cryst C* **50**, 749–753 (1994).
253. Britton, D. & Chantooni, M. K. Crystal structures of complexes of tri-, tetra-, or nonaethyleneglycol dimethyl ether with dichloropicric acid and water. *Journal of Chemical Crystallography* **31**, 5–16 (2001).
254. Zhang, J., Lui, Y., Zhou, J., Bi, F. & Wang, B. Effect of Fluoro Substituents on Polynitroarylenes: Design, Synthesis and Theoretical Studies of Fluorinated Nitrotoluenes. *ChemPlusChem* **84**, 92–97 (2019).
255. Goud, N. R., Bolton, O., Burgess, E. C. & Matzger, A. J. Unprecedented Size of the σ -Holes on 1,3,5-Triiodo-2,4,6-trinitrobenzene Begets Unprecedented Intermolecular Interactions. *Crystal Growth & Design* **16**, 1765–1771 (2016).

7. Прилози**Прилог А. Картезијанске координате оптимизованих молекула тринитробензена са халогеним супституентима****Табела А1.** Координате оптимизоване структуре FTNB

C	-1.2463860000	0.0000000000	0.0000000000
C	-0.5241080000	1.2078430000	-0.0057140000
C	0.8669630000	1.2168580000	0.0172950000
C	-0.5241080000	-1.2078420000	0.0057140000
C	0.8669630000	-1.2168590000	-0.0172950000
C	1.5411360000	0.0000000000	0.0000000000
N	-1.2228980000	2.5233610000	-0.0467650000
O	-0.6399750000	3.4635620000	0.4919010000
O	-2.3021530000	2.5643660000	-0.6303910000
N	-1.2228980000	-2.5233610000	0.0467650000
O	-2.3021530000	-2.5643660000	0.6303920000
O	-0.6399760000	-3.4635610000	-0.4919020000
N	3.0312920000	0.0000000000	0.0000000000
O	3.5873270000	-1.0978090000	0.0068000000
O	3.5873270000	1.0978080000	-0.0068000000
F	-2.5695030000	0.0000010000	0.0000000000
H	1.4105620000	2.1610790000	0.0478860000
H	1.4105620000	-2.1610800000	-0.0478860000

Табела А2. Координате оптимизоване структуре ClTNB

C	1.0593680000	0.0000000000	0.0000010000
C	0.3196440000	1.2003550000	-0.0071860000
C	-1.0712550000	1.2143760000	0.0280510000
C	0.3196440000	-1.2003550000	0.0071870000
C	-1.0712560000	-1.2143750000	-0.0280500000
C	-1.7476010000	0.0000000000	0.0000000000
N	0.9829290000	2.5353460000	-0.0547560000
O	0.5327740000	3.3858100000	0.7114760000
O	1.8881530000	2.6817490000	-0.8697710000
N	0.9829280000	-2.5353470000	0.0547560000
O	1.8881500000	-2.6817520000	0.8697730000
O	0.5327740000	-3.3858090000	-0.7114790000
N	-3.2368210000	0.0000010000	0.0000000000
O	-3.7931910000	-1.0978950000	-0.0063330000
O	-3.7931900000	1.0978960000	0.0063330000
Cl	2.7786710000	0.0000000000	0.0000000000
H	-1.6178410000	2.1562000000	0.0705800000
H	-1.6178420000	-2.1561990000	-0.0705800000

Табела А3. Координате оптимизоване структуре BrTNB

C	-0.6713390000	0.0000000000	0.0000000000
C	0.0693650000	-1.1990510000	0.0076570000
C	1.4608170000	-1.2139720000	-0.0299300000
C	0.0693650000	1.1990510000	-0.0076570000

C	1.4608170000	1.2139720000	0.0299300000
C	2.1376150000	0.0000000000	0.0000000000
N	-0.5847120000	-2.5396060000	0.0548370000
O	-1.4693980000	-2.7022900000	0.8889210000
O	-0.1471540000	-3.3777780000	-0.7319920000
N	-0.5847120000	2.5396060000	-0.0548370000
O	-1.4693980000	2.7022900000	-0.8889210000
O	-0.1471550000	3.3777780000	0.7319920000
N	3.6264060000	0.0000000000	0.0000000000
O	4.1831170000	1.0978680000	0.0101490000
O	4.1831170000	-1.0978670000	-0.0101490000
Br	-2.5554120000	0.0000000000	0.0000000000
H	2.0078390000	-2.1554650000	-0.0741040000
H	2.0078390000	2.1554660000	0.0741040000

Табела А4. Координате оптимизоване структуре ITNB

C	0.3186190000	0.0000000000	0.0599770000
C	-0.4281390000	-1.1964120000	0.0494250000
C	-1.8204730000	-1.2130220000	0.0329770000
C	-0.4281390000	1.1964120000	0.0494250000
C	-1.8204730000	1.2130220000	0.0329770000
C	-2.4984500000	0.0000000000	0.0431760000
N	0.2145960000	-2.5459560000	0.0629260000
O	-0.2871860000	-3.3913510000	-0.6764410000
O	1.1608500000	-2.7087150000	0.8278350000
N	0.2145960000	2.5459560000	0.0629260000
O	1.1608490000	2.7087150000	0.8278340000
O	-0.2871870000	3.3913510000	-0.6764410000
N	-3.9869230000	0.0000000000	0.0355500000
O	-4.5437160000	1.0980020000	0.0328540000
O	-4.5437160000	-1.0980030000	0.0328540000
I	2.4230050000	0.0000000000	-0.1073120000
H	-2.3659710000	-2.1557980000	0.0010010000
H	-2.3659720000	2.1557980000	0.0010010000

Табела А5. Координате оптимизоване структуре F2TNB

C	-1.2270300000	0.5394720000	0.0051000000
C	-0.0129360000	1.2377180000	0.0153370000
C	1.2147350000	0.5655600000	-0.0033890000
C	-1.2010550000	-0.8662280000	0.0079460000
C	0.0165020000	-1.5384000000	0.0017100000
C	1.2175230000	-0.8391170000	-0.0259730000
N	-0.0287160000	2.7256190000	0.0603200000
O	0.5759270000	3.2443270000	0.9929430000
O	-0.6441990000	3.2865630000	-0.8398790000
N	-2.4455550000	-1.6860440000	0.0101880000
O	-3.4953290000	-1.1156540000	-0.2729140000
O	-2.3121660000	-2.8784030000	0.2854810000
N	2.4800270000	-1.6257480000	-0.0821260000
O	2.4093460000	-2.7967420000	0.2898100000
O	3.4784730000	-1.0515940000	-0.5082000000

F	-2.3544520000	1.2346910000	0.0442880000
F	2.3310800000	1.2797390000	0.0077300000
H	0.0272080000	-2.6286620000	0.0308430000

Табела А6. Координате оптимизоване структуре Cl₂TNB

C	1.2325900000	-0.3720500000	0.0216290000
C	0.0000000000	-1.0391150000	0.0000010000
C	-1.2325900000	-0.3720520000	-0.0216280000
C	1.2070040000	1.0344610000	0.0142290000
C	-0.0000010000	1.7236070000	0.0000000000
C	-1.2070050000	1.0344600000	-0.0142270000
N	0.0000010000	-2.5328140000	0.0000000000
O	-0.0069690000	-3.0692520000	-1.1010330000
O	0.0069720000	-3.0692520000	1.1010330000
N	2.4425470000	1.8665250000	0.0081370000
O	3.4059540000	1.4399730000	-0.6215410000
O	2.3772710000	2.9341470000	0.6176450000
N	-2.4425490000	1.8665240000	-0.0081370000
O	-2.3772740000	2.9341430000	-0.6176490000
O	-3.4059550000	1.4399740000	0.6215440000
Cl	2.6823110000	-1.2984960000	0.1036310000
Cl	-2.6823100000	-1.2985000000	-0.1036320000
H	-0.0000020000	2.8135660000	0.0000000000

Табела А7. Координате оптимизоване структуре Br₂TNB

C	-1.2334610000	0.0739650000	0.0022080000
C	0.0000000000	0.7416180000	0.0000000000
C	1.2334610000	0.0739650000	-0.0022090000
C	-1.2066870000	-1.3318870000	-0.0043150000
C	0.0000000000	-2.0222560000	0.0000000000
C	1.2066870000	-1.3318870000	0.0043150000
N	0.0000000000	2.2371590000	0.0000000000
O	-0.0125360000	2.7743980000	-1.1006630000
O	0.0125360000	2.7743970000	1.1006630000
N	-2.4375040000	-2.1719200000	-0.0276530000
O	-3.3898950000	-1.7605230000	-0.6838070000
O	-2.3796210000	-3.2318300000	0.5962730000
N	2.4375040000	-2.1719200000	0.0276530000
O	2.3796210000	-3.2318300000	-0.5962730000
O	3.3898950000	-1.7605220000	0.6838070000
Br	-2.8233240000	1.0875020000	0.0788350000
Br	2.8233240000	1.0875020000	-0.0788350000
H	0.0000000000	-3.1122120000	0.0000000000

Табела А8. Координате оптимизоване структуре I₂TNB

C	0.0000000000	1.2391580000	-0.1656580000
C	0.0000000000	0.0000000000	0.4963160000
C	0.0000000000	-1.2391580000	-0.1656580000
C	0.0067140000	1.2056240000	-1.5717660000
C	0.0000000000	0.0000000000	-2.2634650000

C	-0.0067140000	-1.2056240000	-1.5717660000
N	0.0000000000	0.0000000000	1.9933170000
O	-1.0996540000	-0.0439620000	2.5321750000
O	1.0996540000	0.0439620000	2.5321750000
N	0.0337490000	2.4295230000	-2.4234070000
O	0.6661310000	3.3962230000	-2.0048310000
O	-0.5639220000	2.3576260000	-3.4973880000
N	-0.0337490000	-2.4295230000	-2.4234070000
O	0.5639220000	-2.3576260000	-3.4973880000
O	-0.6661310000	-3.3962230000	-2.0048310000
I	-0.1048160000	3.0208370000	0.9650980000
I	0.1048160000	-3.0208370000	0.9650980000
H	0.0000000000	0.0000000000	-3.3532680000

Табела А9. Координате оптимизоване структуре F3TNB

C	-1.2105500000	0.6986720000	0.0126350000
C	0.0000020000	1.4003010000	0.0000000000
C	1.2105510000	0.6986690000	-0.0126350000
C	-1.2124450000	-0.7004980000	0.0359670000
C	-0.0000020000	-1.3975510000	0.0000000000
C	1.2124430000	-0.7005010000	-0.0359670000
N	0.0000030000	2.8865730000	0.0000000000
O	0.7207350000	3.4284110000	0.8322310000
O	-0.7207260000	3.4284130000	-0.8322310000
N	-2.4970540000	-1.4434190000	0.1093470000
O	-3.3596990000	-1.1150500000	-0.6989000000
O	-2.5710180000	-2.3138010000	0.9713710000
N	2.4970500000	-1.4434260000	-0.1093460000
O	3.3596960000	-1.1150580000	0.6989000000
O	2.5710120000	-2.3138070000	-0.9713710000
F	-2.3589650000	1.3635160000	0.0630810000
F	2.3589680000	1.3635100000	-0.0630800000
F	-0.0000030000	-2.7254150000	0.0000000000

Табела А10. Координате оптимизоване структуре Cl3TNB

C	1.3958260000	-0.1827290000	0.0001010000
C	0.5320920000	-1.2819730000	0.0001350000
C	-0.8562320000	-1.1173910000	0.0000570000
C	0.8442350000	1.1019800000	-0.0000620000
C	-0.5397340000	1.3002170000	-0.0001440000
C	-1.3765390000	0.1803000000	-0.0000610000
N	1.1036990000	-2.6586590000	0.0002560000
O	1.3095220000	-3.1540250000	1.1015830000
O	1.3098280000	-3.1540900000	-1.1009850000
N	1.7509170000	2.2851510000	-0.0001600000
O	2.0762130000	2.7117370000	-1.1014630000
O	2.0780730000	2.7105030000	1.1010690000
N	-2.8547300000	0.3735320000	-0.0001080000
O	-3.3867750000	0.4422700000	-1.1013980000
O	-3.3866780000	0.4435410000	1.1011490000
Cl	3.1086140000	-0.4070090000	0.0001680000

Cl	-1.9065640000	-2.4887810000	0.0001390000
Cl	-1.2019650000	2.8956680000	-0.0002910000

Табела А11. Координате оптимизоване структуре Br3TNB

C	0.3233600000	1.3710090000	0.0002180000
C	-1.0106910000	0.9518490000	0.0000950000
C	-1.3485770000	-0.4051240000	-0.0001350000
C	1.3293020000	0.3996700000	0.0000970000
C	1.0252730000	-0.9652850000	-0.0000860000
C	-0.3187510000	-1.3510410000	-0.0001970000
N	-2.0973690000	1.9739430000	0.0002230000
O	-2.4882280000	2.3426780000	1.1006980000
O	-2.4898480000	2.3412330000	-1.1001600000
N	2.7580730000	0.8285600000	0.0002040000
O	3.2729360000	0.9825170000	1.1006690000
O	3.2729510000	0.9830250000	-1.1001840000
N	-0.6615180000	-2.8031730000	-0.0004040000
O	-0.7850360000	-3.3261500000	-1.1008660000
O	-0.7850130000	-3.3264740000	1.0999060000
Br	0.7580210000	3.2114100000	0.0003850000
Br	-3.1595620000	-0.9492230000	-0.0001980000
Br	2.4022300000	-2.2615130000	-0.0002060000

Табела А12. Координате оптимизоване структуре I3TNB

C	1.3342710000	-0.4692710000	0.0000300000
C	0.2559070000	-1.3617960000	0.0000180000
C	-1.0723800000	-0.9208110000	-0.0000100000
C	1.0519650000	0.9016830000	0.0000220000
C	-0.2600700000	1.3894380000	-0.0000100000
C	-1.3060910000	0.4593770000	-0.0000300000
N	0.5314880000	-2.8289810000	0.0000330000
O	0.6309980000	-3.3589810000	1.1002110000
O	0.6311800000	-3.3589690000	-1.1001340000
N	2.1851920000	1.8734640000	0.0000550000
O	2.5944990000	2.2243790000	-1.1001680000
O	2.5942680000	2.2245700000	1.1003020000
N	-2.7146730000	0.9546420000	-0.0000690000
O	-3.2236610000	1.1329110000	1.1000870000
O	-3.2235600000	1.1330300000	-1.1002510000
I	3.3289370000	-1.1704760000	0.0000850000
I	-2.6794340000	-2.2965650000	-0.0000540000
I	-0.6507390000	3.4677750000	-0.0000430000

Прилог Б. Енергије дисоцијације веза у молекулима тринитробензена са халогеним супституентима

Табела Б1. Некориговане енергије дисоцијација најслабијих веза

Молекул	E _{молекула} [Hartree]	E _{NO₂ радикала} [Hartree]	E _{радикала} [Hartree]	E _{BDE} [Hartree]	E _{BDE} [kcal/mol]
FTNB	-944,204229	-204,937314	-739,164335	0,102580	64,37
ClTNB	-1304,452688	-204,937314	-1099,415677	0,099697	62,56
BrTNB	-3418,164711	-204,937314	-3213,128781	0,098616	61,88
ITNB	-7763,348958	-204,937314	-7558,314516	0,097128	60,95
F2TNB	-1043,373455	-204,937314	-838,337572	0,098569	61,85
Cl2TNB	-1763,873370	-204,937314	-1558,840525	0,095531	59,95
Br2TNB	-5991,298210	-204,937314	-5786,267318	0,093578	58,72
I2TNB	-14681,666669	-204,937314	-14476,639374	0,089981	56,46
F3TNB	-1142,541670	-204,937314	-937,504996	0,099360	62,35
Cl3TNB	-2223,298062	-204,937314	-2018,262926	0,097822	61,38
Br3TNB	-8564,433671	-204,937314	-8359,402639	0,093718	58,81
I3TNB	-21599,986312	-204,937314	-21394,957733	0,091265	57,27

Табела Б2. Кориговане и некориговане енергије дисоцијација најслабијих C – X веза

Молекул	E _{молекула} [Hartree]	E _{хал. радикала} [Hartree]	E _{радикала} [Hartree]	E _{BDE} [Hartree]	E _{BDE} [kcal/mol]
FTNB	-944,204229	-99,649905	-844,356438	0,192981	121,10
ClTNB	-1304,452688	-459,955734	-844,356438	0,137158	86,07
BrTNB	-3418,164711	-2573,685595	-844,356438	0,120083	75,35
ITNB	-7763,348958	-6918,887805	-844,356439	0,102554	64,35
F2TNB	-1043,373455	-99,649905	-943,525534	0,193122	121,19
Cl2TNB	-1763,873370	-459,955734	-1303,774394	0,140086	87,90
Br2TNB	-5991,298210	-2573,685595	-3417,486942	0,123243	77,34
I2TNB	-14681,666669	-6918,887805	-7762,672085	0,104875	65,81
F3TNB	-1142,541670	-99,649905	-1042,695191	0,191471	120,15
Cl3TNB	-2223,298062	-459,955734	-1763,197267	0,142372	89,34
Br3TNB	-8564,433671	-2573,685595	-5990,62331	0,122652	76,96
I3TNB	-21599,986312	-6918,887805	-14680,986848	0,109646	68,80

Прилог В. Геометрије модел система пикрил-бромид/HCl коришћене у квантнохемијским прорачунима

Табела В1. Геометрија модел система А

Br	-1.7475690000	-0.0007890000	-0.0182870000
C	0.1297980000	-0.0050050000	-0.0081750000
C	0.8508660000	-1.1850900000	0.0007290000
N	0.1334970000	-2.4783980000	0.0491500000
O	-0.1570020000	-2.9599500000	-1.0160390000
O	-0.0281040000	-2.9693420000	1.0698470000
C	2.2260020000	-1.1999150000	0.0117180000
H	2.6978900000	-2.0017280000	0.0252850000
C	2.8745830000	-0.0024130000	0.0002920000
N	4.3542560000	0.0111580000	0.0431500000
O	4.8986600000	-1.0222980000	-0.3454980000
O	4.9206540000	1.0190400000	0.3773420000
C	2.2178820000	1.2059640000	-0.0159460000
H	2.6841720000	2.0104010000	-0.0146330000

C	0.8498240000	1.1721830000	-0.0371630000
N	0.1485730000	2.4664920000	-0.0506360000
O	-0.0746860000	2.9720530000	-1.0876580000
O	-0.1226920000	2.9682500000	0.9916330000
Cl	-5.1475520000	0.0007580000	-0.0287890000
H	-5.1514760000	0.0283690000	1.2459060000

Табела В2. Геометрија модел система В

Br	1.6946530000	-0.0028960000	-0.0016880000
C	-0.1827440000	-0.0056560000	-0.0000150000
C	-0.9047690000	-1.1851820000	-0.0042830000
N	-0.1887200000	-2.4790500000	-0.0570850000
O	0.1080860000	-2.9607340000	1.0063040000
O	-0.0339100000	-2.9702100000	-1.0787300000
C	-2.2799580000	-1.1989400000	-0.0066380000
H	-2.7525420000	-2.0003880000	-0.0171690000
C	-2.9275250000	-0.0009350000	0.0087470000
N	-4.4074270000	0.0137810000	-0.0248230000
O	-4.9501820000	-1.0192180000	0.3673300000
O	-4.9751300000	1.0220730000	-0.3555480000
C	-2.2697980000	1.2069340000	0.0207500000
H	-2.7354630000	2.0117330000	0.0222880000
C	-0.9016610000	1.1720940000	0.0333820000
N	-0.1993350000	2.4658580000	0.0423320000
O	0.0308210000	2.9713380000	1.0778850000
O	0.0657710000	2.9673140000	-1.0016660000
Cl	5.2946480000	0.0023970000	-0.0048940000
H	6.5696460000	0.0042720000	-0.0060300000

Табела В3. Геометрија модел система С

Br	1.9869390000	0.0337030000	-1.0906480000
C	0.1927380000	0.0190160000	-0.5381500000
C	-0.5021100000	1.1916350000	-0.3041200000
N	0.1907190000	2.4913760000	-0.4464900000
O	0.1577980000	2.9886260000	-1.5431060000
O	0.6376230000	2.9715620000	0.4908790000
C	-1.8153640000	1.1925690000	0.1041730000
H	-2.2680330000	1.9893990000	0.2651640000
C	-2.4322290000	-0.0111360000	0.2634500000
N	-3.8361610000	-0.0400260000	0.7320600000
O	-4.4759820000	0.9925460000	0.5323660000
O	-4.2755530000	-1.0574820000	1.2011380000
C	-1.8009450000	-1.2126000000	0.0406010000
H	-2.2420220000	-2.0216190000	0.1650480000
C	-0.4977210000	-1.1648820000	-0.3747330000
N	0.1775310000	-2.4518530000	-0.6090570000
O	0.0944000000	-2.9426080000	-1.6735290000
O	0.7416930000	-2.9634100000	0.3029200000
Cl	3.1645100000	-0.0619380000	2.7308940000
H	3.4221040000	-0.0828590000	3.5668550000

Прилог Г. Геометрије модел система пикрил-хлорид/HCl коришћене у квантнохемијским прорачунима**Табела Г1.** Геометрија модел система А

Cl	2.0029380000	0.0602320000	-0.0005070000
C	-0.3563980000	-1.1748580000	0.0569930000
C	0.2936410000	0.0561960000	0.0472180000
C	-0.4936940000	1.2156680000	0.0253660000
C	-1.8684840000	1.1529150000	-0.0003210000
C	-2.4533670000	-0.1031190000	0.0059650000
C	-1.7243730000	-1.2837480000	0.0432890000
H	-2.3376080000	1.9287550000	-0.0379180000
H	-2.1075390000	-2.0666120000	0.0956600000
N	0.4118860000	-2.4554270000	0.0636110000
N	0.0763400000	2.6003520000	0.0414810000
N	-3.9216020000	-0.1930430000	-0.0307290000
O	0.5686880000	-3.0043250000	-0.9640300000
O	0.8476870000	-2.8850700000	1.0823100000
O	1.1006190000	2.7652780000	0.6456720000
O	-0.5420980000	3.4827090000	-0.5376840000
O	-4.5704250000	0.8261150000	0.1724010000
O	-4.3983770000	-1.3011370000	-0.2549220000
Cl	5.4016040000	0.0682560000	-0.0953990000
H	5.3660380000	0.0604930000	-1.3698790000

Табела Г2. Геометрија модел система В

Cl	1.8417860000	0.0557190000	-0.0053470000
C	-0.5202680000	-1.1741400000	0.0526830000
C	0.1324940000	0.0554710000	0.0427090000
C	-0.6522770000	1.2166810000	0.0209430000
C	-2.0272070000	1.1569710000	-0.0044740000
C	-2.6148690000	-0.0977650000	0.0019990000
C	-1.8884830000	-1.2800020000	0.0392510000
H	-2.4946190000	1.9338460000	-0.0420250000
H	-2.2733710000	-2.0620140000	0.0917430000
N	0.2451810000	-2.4564080000	0.0592280000
N	-0.0791750000	2.6001010000	0.0368650000
N	-4.0833060000	-0.1844400000	-0.0344030000
O	0.4005670000	-3.0057110000	-0.9684110000
O	0.6802280000	-2.8869550000	1.0778670000
O	0.9455840000	2.7627940000	0.6408480000
O	-0.6957710000	3.4837910000	-0.5422320000
O	-4.7298310000	0.8361640000	0.1687920000
O	-4.5625770000	-1.2914890000	-0.2584390000
Cl	5.2404430000	0.0562140000	-0.1009000000
H	6.5149390000	0.0563990000	-0.1367320000

Табела Г3. Геометрија модел система С

Cl	1.9770040000	-0.0100780000	-1.4109640000
C	-0.1862870000	-1.1946730000	-0.4049190000

C	0.4193220000	0.0221100000	-0.7062800000
C	-0.3057020000	1.1963660000	-0.4609020000
C	-1.5838210000	1.1610090000	0.0488090000
C	-2.1309040000	-0.0821660000	0.3226090000
C	-1.4538600000	-1.2759470000	0.1147460000
H	-2.0246370000	1.9449290000	0.1695210000
H	-1.7932680000	-2.0490750000	0.3372550000
N	0.5142930000	-2.4899880000	-0.6529270000
N	0.2374000000	2.5690390000	-0.7126160000
N	-3.4996660000	-0.1430730000	0.8591960000
O	0.2568180000	-3.0702040000	-1.6423600000
O	1.3067890000	-2.9000810000	0.1319530000
O	1.4169750000	2.7296750000	-0.5570780000
O	-0.5497660000	3.4474710000	-1.0369270000
O	-4.0110640000	0.8943510000	1.2631000000
O	-4.0350360000	-1.2469820000	0.8738400000
Cl	3.5446300000	0.1512560000	2.0468560000
H	4.0706090000	0.2053880000	3.2070460000

Прилог Д. Геометрије модел система пикрил-хлорид/HBr коришћене у квантнохемијским прорачунима

Табела Д1. Геометрија модел система А

Cl	1.1704240000	0.0450750000	0.0291840000
C	-1.1966610000	-1.1759950000	0.0626120000
C	-0.5392620000	0.0511790000	0.0596720000
C	-1.3194410000	1.2153080000	0.0301500000
C	-2.6942500000	1.1607220000	-0.0094110000
C	-3.2866110000	-0.0918180000	-0.0093100000
C	-2.5650500000	-1.2767600000	0.0350920000
H	-3.1583590000	1.9393410000	-0.0515580000
H	-2.9533640000	-2.0573450000	0.0834180000
N	-0.4360960000	-2.4611050000	0.0766830000
N	-0.7413910000	2.5965810000	0.0523270000
N	-4.7549090000	-0.1730170000	-0.0608240000
O	-0.2722010000	-3.0107500000	-0.9494510000
O	-0.0131460000	-2.8934990000	1.0996240000
O	0.2777040000	2.7553210000	0.6668520000
O	-1.3487100000	3.4826920000	-0.5328410000
O	-5.3996870000	0.8499400000	0.1359860000
O	-5.2359680000	-1.2782240000	-0.2900660000
Br	4.7698290000	0.0322250000	-0.0350020000
H	4.7445890000	0.0240880000	-1.4487530000

Табела Д2. Геометрија модел система В

Cl	1.1615020000	0.0450150000	0.0159740000
C	-1.2054780000	-1.1759670000	0.0587170000
C	-0.5480500000	0.0511830000	0.0531280000
C	-1.3282970000	1.2153390000	0.0265650000
C	-2.7032520000	1.1608010000	-0.0076310000
C	-3.2956540000	-0.0917180000	-0.0051320000

C	-2.5739680000	-1.2766830000	0.0365400000
H	-3.1674930000	1.9394330000	-0.0480230000
H	-2.9621180000	-2.0572500000	0.0864350000
N	-0.4449110000	-2.4611030000	0.0699130000
N	-0.7501150000	2.5965930000	0.0463910000
N	-4.7641440000	-0.1728670000	-0.0509150000
O	-0.2850380000	-3.0108260000	-0.9568130000
O	-0.0179910000	-2.8934410000	1.0912280000
O	0.2713750000	2.7553380000	0.6569260000
O	-1.3596790000	3.4826840000	-0.5364670000
O	-5.4081130000	0.8501270000	0.1483360000
O	-5.2461330000	-1.2780720000	-0.2782010000
Br	4.7606290000	0.0320280000	-0.0622450000
H	6.1742860000	0.0269270000	-0.0929680000

Табела ДЗ. Геометрија модел система С

Cl	1.1959740000	-0.0371580000	2.0081490000
C	-0.7553780000	-1.2067530000	0.6226920000
C	-0.2213910000	0.0049710000	1.0524860000
C	-0.8488770000	1.1860720000	0.6329530000
C	-1.9515470000	1.1630470000	-0.1905970000
C	-2.4305300000	-0.0753220000	-0.5865360000
C	-1.8594800000	-1.2765260000	-0.1893980000
H	-2.3111250000	1.9526460000	-0.4564100000
H	-2.2013740000	-2.0497680000	-0.4076660000
N	-0.1344940000	-2.5076740000	1.0129100000
N	-0.3950260000	2.5524740000	1.0446760000
N	-3.6027540000	-0.1224250000	-1.4746910000
O	0.5914760000	-3.0197910000	0.2430880000
O	-0.3733760000	-2.9892530000	2.0727590000
O	0.0858010000	2.6645790000	2.1390390000
O	-0.5606300000	3.4740270000	0.2574230000
O	-4.2486320000	0.9057590000	-1.6377730000
O	-3.8596540000	-1.2069720000	-1.9877300000
Br	3.0979980000	0.0789160000	-0.8076690000
H	3.8890170000	0.1271890000	-1.9787180000

Прилог Ђ. Геометрије модел система пикрил-бромид/HBr коришћене у квантнохемијским прорачунима

Табела Ђ1. Геометрија модел система А

Br	1.0652470000	0.0039620000	-0.0112080000
C	-0.8121410000	0.0059990000	-0.0051630000
C	-1.5345950000	1.1852460000	0.0022900000
N	-0.8188330000	2.4793810000	0.0523870000
O	-0.5265860000	2.9613730000	-1.0121250000
O	-0.6600130000	2.9704130000	1.0734770000
C	-2.9097680000	1.1984750000	0.0103010000
H	-3.3826140000	1.9997390000	0.0229220000
C	-3.5569330000	0.0002230000	-0.0026430000
N	-5.0366790000	-0.0150690000	0.0370080000

O	-5.5814380000	1.0177930000	-0.3527210000
O	-5.6026300000	-1.0236390000	0.3698780000
C	-2.8987970000	-1.2073900000	-0.0175720000
H	-3.3641560000	-2.0123670000	-0.0173440000
C	-1.5307370000	-1.1720210000	-0.0358210000
N	-0.8279570000	-2.4655130000	-0.0478970000
O	-0.6018660000	-2.9707150000	-1.0844800000
O	-0.5583680000	-2.9670570000	0.9949100000
Br	4.6652260000	0.0000540000	-0.0228020000
H	4.6697230000	-0.0489780000	1.3903410000

Табела Ђ2. Геометрија модел система В

Br	-1.1382330000	0.0033380000	-0.0009130000
C	0.7391640000	0.0058200000	0.0003290000
C	1.4613630000	1.1852380000	-0.0041040000
N	0.7454950000	2.4792130000	-0.0567430000
O	0.4490040000	2.9609410000	1.0067140000
O	0.5905230000	2.9703950000	-1.0783530000
C	2.8365540000	1.1987930000	-0.0067760000
H	3.3092550000	2.0001700000	-0.0174150000
C	3.4839470000	0.0006910000	0.0084620000
N	4.9638380000	-0.0142450000	-0.0254480000
O	5.5068370000	1.0186740000	0.3665810000
O	5.5313160000	-1.0226210000	-0.3563030000
C	2.8260430000	-1.2070800000	0.0206160000
H	3.2915890000	-2.0119480000	0.0220480000
C	1.4579140000	-1.1720370000	0.0335610000
N	0.7553980000	-2.4656970000	0.0426740000
O	0.5254050000	-2.9711420000	1.0782790000
O	0.4899780000	-2.9671140000	-1.0012640000
Br	-4.1382300000	-0.0006270000	-0.0028970000
H	-5.5522290000	-0.0024960000	-0.0038320000

Табела Ђ3. Геометрија модел система С

Br	1.5606420000	0.2559330000	-1.2440360000
C	-0.0351360000	0.0569690000	-0.2752560000
C	-0.6797920000	1.1429110000	0.2884540000
N	-0.0805090000	2.4905160000	0.1683250000
O	-0.4023230000	3.1255300000	-0.8033240000
O	0.5752770000	2.8691990000	1.0259410000
C	-1.8471430000	1.0083240000	1.0029580000
H	-2.2658480000	1.7472040000	1.3830990000
C	-2.3712660000	-0.2418020000	1.1344080000
N	-3.6103140000	-0.4195000000	1.9247480000
O	-4.3073670000	0.5887190000	2.0390450000
O	-3.8896430000	-1.5153730000	2.3362770000
C	-1.7844990000	-1.3617010000	0.5929040000
H	-2.1579900000	-2.2058640000	0.7044400000
C	-0.6299350000	-1.1786750000	-0.1188920000
N	-0.0012310000	-2.3789170000	-0.6944950000
O	-0.3369140000	-2.7286650000	-1.7649360000

O	0.7882660000	-2.9706890000	-0.0325490000
Br	3.4568150000	-0.2990840000	1.7653630000
H	4.2015900000	-0.5170820000	2.9473880000

Прилог Е. Геометрије модел система 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен/НСI коришћене у квантнохемијским прорачунима

Табела Е1. Геометрија модел система А

Br	2.0735450000	0.0005910000	-0.0377200000
C	0.2106950000	0.0172220000	0.0179890000
C	-0.5191820000	1.1919070000	0.0167770000
C	-1.9171160000	1.2448650000	0.0295810000
C	-2.5467760000	0.0010990000	0.0149740000
C	-1.9019900000	-1.2272360000	-0.0008940000
C	-0.5212770000	-1.1711330000	0.0104490000
C	-2.7012970000	2.5613940000	0.0514820000
C	-2.6830580000	-2.5927360000	-0.0125740000
N	0.2222310000	2.4709090000	0.0190340000
N	-4.0142430000	-0.0100760000	-0.0015540000
N	0.2324960000	-2.4420970000	0.0308960000
O	0.1518540000	3.1610180000	-0.9759050000
O	0.8626180000	2.7573810000	1.0107150000
O	-4.6172050000	0.2212550000	1.0335060000
O	-4.5593670000	-0.2947250000	-1.0479870000
O	0.3810610000	-3.0241240000	-0.9969670000
O	0.6690830000	-2.8154540000	1.1033520000
H	-2.4995290000	3.1082060000	-0.8347750000
H	-3.5301330000	2.4808430000	-0.6172900000
H	-2.7349360000	2.9023600000	1.0834290000
H	-2.3282140000	-3.1889940000	0.7871650000
H	-3.5196440000	-2.5210430000	0.6609720000
H	-2.8050410000	-2.9131930000	-1.0191460000
Cl	5.5726520000	-0.0084890000	-0.1162340000
H	5.6010750000	-0.0661480000	1.1571440000

Табела Е2. Геометрија модел система В

Br	2.0666880000	0.0074850000	-0.0118590000
C	0.2034360000	0.0197730000	0.0297240000
C	-0.5291540000	1.1927470000	0.0226690000
C	-1.9272650000	1.2424390000	0.0248630000
C	-2.5538880000	-0.0027990000	0.0058140000
C	-1.9061310000	-1.2296270000	-0.0048410000
C	-0.5256790000	-1.1702930000	0.0169520000
C	-2.7146630000	2.5571360000	0.0404700000
C	-2.6838960000	-2.5969530000	-0.0220780000
N	0.2092300000	2.4734800000	0.0302060000
N	-4.0211570000	-0.0174110000	-0.0218330000
N	0.2308850000	-2.4394850000	0.0434490000
O	0.1447840000	3.1631760000	-0.9654210000
O	0.8414100000	2.7616940000	1.0266360000
O	-4.6324870000	0.2127660000	1.0085660000

O	-4.5576670000	-0.3035930000	-1.0722930000
O	0.3885970000	-3.0214180000	-0.9831040000
O	0.6602010000	-2.8115550000	1.1192820000
H	-2.5074620000	3.1041990000	-0.8443770000
H	-3.5382160000	2.4744810000	-0.6345430000
H	-2.7569200000	2.8982770000	1.0720420000
H	-2.3337320000	-3.1921820000	0.7804860000
H	-3.5257280000	-2.5270500000	0.6450880000
H	-2.7974970000	-2.9179440000	-1.0294610000
Cl	5.7656870000	-0.0169100000	-0.0944110000
H	7.0403420000	-0.0253170000	-0.1228580000

Табела ЕЗ. Геометрија модел система С

Br	2.2344810000	0.0545520000	-1.0461140000
C	0.4502610000	0.0407940000	-0.5076350000
C	-0.2683510000	1.2036350000	-0.2978650000
C	-1.6152960000	1.2341960000	0.0789550000
C	-2.2125920000	-0.0190750000	0.2061900000
C	-1.5799560000	-1.2366600000	0.0010900000
C	-0.2446170000	-1.1588050000	-0.3459750000
C	-2.3819670000	2.5376540000	0.3277130000
C	-2.3212580000	-2.6140840000	0.1683300000
N	0.4332160000	2.4940860000	-0.4654470000
N	-3.6335590000	-0.0533160000	0.5716170000
N	0.5031890000	-2.4178000000	-0.5451220000
O	0.0983270000	3.1972140000	-1.3952690000
O	1.3062590000	2.7764150000	0.3305920000
O	-3.9490030000	0.1535150000	1.7318510000
O	-4.4289000000	-0.3315220000	-0.3020200000
O	0.3858650000	-2.9825670000	-1.5865650000
O	1.2081430000	-2.7995470000	0.3700140000
H	-2.4241610000	3.1002790000	-0.5705290000
H	-3.3553010000	2.4535670000	-0.1038690000
H	-2.1498280000	2.8631810000	1.3388750000
H	-1.7636150000	-3.2160600000	0.8374190000
H	-2.9544930000	-2.5653710000	1.0374210000
H	-2.6972800000	-2.9219430000	-0.7774980000
Cl	3.3181460000	-0.0981040000	2.5406490000
H	3.6865920000	-0.1500070000	3.7601480000

Прилог Ж. Енергије дисоцијације веза у молекулима пикрил-хлорида, пикрил-бромида и 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензена

Табела Ж1. Некориговане енергије дисоцијација најслабијих веза

Молекул	$E_{\text{молекула}}$ [Hartree]	$E_{\text{NO}_2 \text{ радикала}}$ [Hartree]	$E_{\text{радикала}}$ [Hartree]	E_{BDE} [Hartree]	E_{BDE} [kcal/mol]
Пикрил-хлорид (CLNOBE02)	-1305,340065	-205,082879	-1100,158095	0,099091	62,18
Пикрил-бромид (ZZZVXQ04)	-3419,277405	-205,082879	-3214,096569	0,097957	61,47
1-бром-3,5-диметил- 2,4,6-тринитробензен (HECDOI)	-3497,859798	-205,082879	-3292,679059	0,09786	61,41

Прилог 3. Картезијанске координате оптимизованих молекула DXDN-a

Табела 31. Оптимизована геометрија молекула 1,4DFDN

C	1.3838270000	-0.9309460000	0.0208370000
C	0.7205580000	0.3299280000	0.0349260000
C	-0.7205570000	0.3299190000	-0.0349210000
C	-1.3838130000	-0.9309610000	-0.0208330000
C	-0.7038080000	-2.1255960000	-0.0137440000
C	0.7038330000	-2.1255890000	0.0137490000
C	1.3776130000	1.5859220000	0.1496900000
C	0.6989800000	2.7776800000	0.0894520000
C	-0.6990140000	2.7776710000	-0.0894390000
C	-1.3776300000	1.5859030000	-0.1496800000
F	2.7041220000	1.6116250000	0.3610280000
F	-2.7041410000	1.6115850000	-0.3610130000
N	-2.8571670000	-1.0376420000	0.1049410000
O	-3.3649880000	-0.4752080000	1.0619010000
O	-3.4314770000	-1.7385460000	-0.7168560000
N	2.8571820000	-1.0376140000	-0.1049420000
O	3.4315000000	-1.7385160000	0.7168510000
O	3.3649850000	-0.4752340000	-1.0619440000
H	-1.2624940000	-3.0602040000	-0.0195030000
H	1.2625280000	-3.0601910000	0.0195070000
H	1.2594070000	3.7073850000	0.1790990000
H	-1.2594550000	3.7073680000	-0.1790810000

Табела 32. Оптимизована геометрија молекула 1,4DCDN

C	1.3764810000	-1.1248200000	-0.0762560000
C	0.7244150000	0.1440450000	0.0229500000
C	-0.7246180000	0.1441020000	-0.0227240000
C	-1.3766780000	-1.1248440000	0.0759860000
C	-0.7007880000	-2.3201730000	0.0514850000
C	0.7006040000	-2.3201620000	-0.0524940000
C	1.3898650000	1.4004150000	0.1952910000
C	0.6909610000	2.5860320000	0.1277760000
C	-0.6907910000	2.5861440000	-0.1269570000
C	-1.3898810000	1.4006450000	-0.1948250000
Cl	3.0845100000	1.5087960000	0.6298620000
Cl	-3.0842730000	1.5095650000	-0.6302470000
N	-2.8207500000	-1.2529460000	0.3924340000
O	-3.2018810000	-0.6701600000	1.3959630000

O	-3.4878270000	-1.9898570000	-0.3186230000
N	2.8206930000	-1.2525890000	-0.3921710000
O	3.4871760000	-1.9912180000	0.3176570000
O	3.2023810000	-0.6681450000	-1.3945220000
H	-1.2593790000	-3.2522400000	0.1194930000
H	1.2592020000	-3.2522010000	-0.1208410000
H	1.2193960000	3.5287870000	0.2628660000
H	-1.2190640000	3.5289970000	-0.2619980000

Табела 33. Оптимизована геометрија молекула 1,4DBDN

C	-1.3618090000	1.4410290000	0.2074120000
C	-0.7245610000	0.1708840000	0.0348280000
C	0.7245650000	0.1708840000	-0.0348190000
C	1.3618110000	1.4410300000	-0.2074000000
C	0.6915820000	2.6366900000	-0.1238860000
C	-0.6915800000	2.6366890000	0.1238980000
C	-1.4021050000	-1.0843030000	-0.1038090000
C	-0.6976760000	-2.2686400000	-0.0875590000
C	0.6976780000	-2.2686410000	0.0875510000
C	1.4021080000	-1.0843040000	0.1038090000
Br	-3.2680110000	-1.2257930000	-0.5072280000
Br	3.2680140000	-1.2258010000	0.5072250000
N	2.7621660000	1.5656310000	-0.6825820000
O	3.4898080000	2.3503440000	-0.0920630000
O	3.0454140000	0.9268520000	-1.6850940000
N	-2.7621660000	1.5656260000	0.6825910000
O	-3.0454230000	0.9268380000	1.6850950000
O	-3.4898240000	2.3503050000	0.0920460000
H	1.2405000000	3.5676420000	-0.2551130000
H	-1.2405000000	3.5676400000	0.2551240000
H	-1.2246600000	-3.2154530000	-0.1980450000
H	1.2246610000	-3.2154560000	0.1980300000

Табела 34. Оптимизована геометрија молекула 1,4DIDN

C	1.3358350000	1.6754400000	0.3265040000
C	0.7209030000	0.4036310000	0.0864540000
C	-0.7209010000	0.4036310000	-0.0864590000
C	-1.3358340000	1.6754390000	-0.3265110000
C	-0.6762030000	2.8722480000	-0.1898800000
C	0.6762040000	2.8722490000	0.1898710000
C	1.4128490000	-0.8484980000	-0.0216270000
C	0.7021810000	-2.0294210000	-0.0529860000
C	-0.7021810000	-2.0294200000	0.0529890000
C	-1.4128480000	-0.8484970000	0.0216270000
I	3.5060420000	-1.0475320000	-0.4242660000
I	-3.5060410000	-1.0475280000	0.4242680000
N	-2.6811490000	1.7926230000	-0.9402550000
O	-2.8927500000	1.0768350000	-1.9090810000
O	-3.4396030000	2.6370980000	-0.4859960000
N	2.6811500000	1.7926260000	0.9402480000
O	3.4395970000	2.6371100000	0.4859960000

O	2.8927440000	1.0768550000	1.9090880000
H	-1.2106960000	3.8014260000	-0.3791040000
H	1.2106980000	3.8014270000	0.3790940000
H	1.2212650000	-2.9827040000	-0.1440870000
H	-1.2212660000	-2.9827030000	0.1440920000

Табела 35. Оптимизована геометрија молекула 2,3DFDN

C	-1.3848050000	-1.2219320000	-0.0116910000
C	-0.7238600000	0.0440840000	0.0060850000
C	0.7238570000	0.0444040000	-0.0060960000
C	1.3853540000	-1.2213340000	0.0116920000
C	0.7015430000	-2.4182130000	0.0197120000
C	-0.7004860000	-2.4185180000	-0.0196670000
C	-1.4101170000	1.2906740000	0.0021830000
C	-0.7073980000	2.4648320000	-0.0036120000
C	0.7062940000	2.4651500000	0.0036270000
C	1.4095470000	1.2913100000	-0.0021760000
N	-2.8664520000	-1.3391950000	-0.0138800000
O	-3.5169290000	-0.4906940000	0.5861980000
O	-3.3421560000	-2.3046940000	-0.5958620000
N	2.8670520000	-1.3380020000	0.0138830000
O	3.5171960000	-0.4894220000	-0.5864470000
O	3.3431500000	-2.3032160000	0.5960140000
F	-1.3429340000	3.6418040000	-0.0094830000
F	1.3412970000	3.6424100000	0.0095170000
H	1.2597770000	-3.3511810000	0.0545510000
H	-1.2583180000	-3.3517260000	-0.0544850000
H	-2.4941910000	1.3328450000	0.0206390000
H	2.4935990000	1.3339760000	-0.0206190000

Табела 36. Оптимизована геометрија молекула 2,3DCDN

C	1.7068360000	1.3863900000	0.0104930000
C	0.4410220000	0.7221590000	-0.0058140000
C	0.4410450000	-0.7221540000	0.0057880000
C	1.7068830000	-1.3863450000	-0.0106020000
C	2.9022950000	-0.7017880000	-0.0192390000
C	2.9022720000	0.7018760000	0.0190770000
C	-0.8059510000	1.4015950000	-0.0003950000
C	-1.9975260000	0.7114930000	0.0057430000
C	-1.9975060000	-0.7115520000	-0.0056030000
C	-0.8059110000	-1.4016220000	0.0004530000
N	1.8233660000	2.8681610000	0.0093780000
O	0.9786750000	3.5151920000	-0.5993060000
O	2.7846490000	3.3457470000	0.5965790000
N	1.8234980000	-2.8681060000	-0.0094840000
O	0.9788110000	-3.5151990000	0.5991370000
O	2.7847830000	-3.3456280000	-0.5967290000
Cl	-3.4917500000	1.6110500000	0.0198260000
Cl	-3.4917050000	-1.6111490000	-0.0195890000
H	3.8359880000	-1.2590230000	-0.0535050000
H	3.8359470000	1.2591440000	0.0532960000

H	-0.8287050000	2.4857690000	-0.0146320000
H	-0.8286350000	-2.4857940000	0.0146960000

Табела 37. Оптимизована геометрија молекула 2,3DBDN

C	2.4529560000	-1.3865020000	-0.0071380000
C	1.1871910000	-0.7217080000	0.0074490000
C	1.1871970000	0.7217040000	-0.0074440000
C	2.4529700000	1.3864850000	0.0071410000
C	3.6482620000	0.7019780000	0.0174570000
C	3.6482550000	-0.7020080000	-0.0174610000
C	-0.0603680000	-1.4003750000	0.0030570000
C	-1.2543520000	-0.7115450000	-0.0046160000
C	-1.2543470000	0.7115540000	0.0046190000
C	-0.0603590000	1.4003780000	-0.0030520000
N	2.5696670000	-2.8681770000	-0.0020880000
O	3.5298610000	-3.3472560000	-0.5899320000
O	1.7263130000	-3.5135310000	0.6101830000
N	2.5697000000	2.8681610000	0.0020970000
O	3.5299190000	3.3472200000	0.5899160000
O	1.7263570000	3.5135290000	-0.6101740000
Br	-2.8681710000	-1.7223690000	-0.0199320000
Br	-2.8681600000	1.7223890000	0.0199300000
H	4.5820130000	1.2592210000	0.0503740000
H	4.5820020000	-1.2592600000	-0.0503840000
H	-0.0760360000	-2.4845890000	0.0191590000
H	-0.0760200000	2.4845920000	-0.0191510000

Табела 38. Оптимизована геометрија молекула 2,3DIDN

C	-3.0143090000	1.3863830000	-0.0008910000
C	-1.7485790000	0.7210640000	0.0100820000
C	-1.7485670000	-0.7210780000	-0.0100770000
C	-3.0142790000	-1.3864220000	0.0009010000
C	-4.2096180000	-0.7021840000	0.0142070000
C	-4.2096320000	0.7021140000	-0.0141860000
C	-0.5000280000	1.3989830000	0.0063030000
C	0.6977840000	0.7121210000	-0.0039530000
C	0.6977940000	-0.7121110000	0.0039550000
C	-0.5000110000	-1.3989850000	-0.0063010000
N	-3.1312990000	2.8678940000	0.0118790000
O	-2.2903920000	3.5099360000	0.6309940000
O	-4.0897020000	3.3501520000	-0.5764100000
N	-3.1312090000	-2.8679350000	-0.0118790000
O	-2.2902830000	-3.5099220000	-0.6310270000
O	-4.0895900000	-3.3502420000	0.5764050000
I	2.4763280000	1.8842540000	-0.0252810000
I	2.4763520000	-1.8842220000	0.0252820000
H	-5.1434200000	-1.2595390000	0.0443270000
H	-5.1434470000	1.2594480000	-0.0443010000
H	-0.4956180000	2.4834650000	0.0241290000
H	-0.4955890000	-2.4834680000	-0.0241280000

Прилог И. Енергије дисоцијације веза у молекулима DXDN-a**Табела И1.** Некориговане енергије дисоцијација најслабијих веза

Молекул	E _{молекула} [Hartree]	E _{NO₂ радикала} [Hartree]	E _{радикала} [Hartree]	E _{BDE} [Hartree]	E _{BDE} [kcal/mol]
1,4DFDN	-993,286493	-788,095128	-205,080101	0,111	69,82
1,4DCDN	-1714,032773	-1508,846747	-205,080101	0,106	66,47
1,4DBDN	-5941,904251	-5736,719706	-205,080101	0,104	65,54
1,4DIDN	-1385,176929	-1179,996162	-205,080101	0,101	63,17
2,3DFDN	-993,297303	-788,099998	-205,080101	0,117	73,55
2,3DCDN	-1714,056048	-1508,857544	-205,080101	0,118	74,30
2,3DBDN	-5941,929115	-5736,730582	-205,080101	0,118	74,32
2,3DIDN	-1385,203427	-1180,006470	-205,080101	0,117	73,33

Прилог Ј. Геометрије модел система 1,4DXDN/HCl коришћене у квантнохемијским прорачунима**Табела Ј1.** Геометрија модел система 1,4DFDN_HCl_A

C	-1.9580000000	-0.8023070000	0.0824560000
C	-1.0890480000	0.3233320000	-0.0179290000
C	0.3371840000	0.0718040000	-0.0545960000
C	0.7705140000	-1.2862820000	-0.0614330000
C	-0.1088240000	-2.3459460000	0.0248340000
C	-1.4923010000	-2.1010320000	0.0850170000
C	-1.5244380000	1.6739950000	-0.1265860000
C	-0.6452740000	2.7332810000	-0.1605450000
C	0.7406940000	2.4927050000	-0.0939320000
C	1.2070280000	1.1982120000	-0.0392380000
F	-2.8453090000	1.9297750000	-0.2271290000
F	2.5373840000	0.9964910000	0.0592710000
N	2.1964200000	-1.6571640000	-0.2732960000
O	2.7158330000	-1.2645690000	-1.3155450000
O	2.7108820000	-2.3846170000	0.5761760000
N	-3.4222450000	-0.6500150000	0.3025510000
O	-4.1641370000	-1.2192810000	-0.4980700000
O	-3.7639350000	-0.0293030000	1.3066280000
H	0.2780650000	-3.3653760000	0.0329060000
H	-2.2026800000	-2.9260010000	0.1464130000
H	-1.0409320000	3.7464010000	-0.2374870000
H	1.4580550000	3.3138060000	-0.0860740000
Cl	5.8899870000	0.4881360000	0.3075220000
H	5.8017420000	0.5270100000	1.5788700000

Табела Ј2. Геометрија модел система 1,4DFDN_HCl_C

C	1.8901180000	0.7893290000	0.1999250000
C	1.0395100000	-0.2387780000	-0.3017530000
C	-0.3647030000	0.0732680000	-0.4736950000
C	-0.7854640000	1.4073140000	-0.1989240000
C	0.0771500000	2.3746500000	0.2740720000
C	1.4356590000	2.0649450000	0.4641950000

C	1.4792490000	-1.5370260000	-0.6849500000
C	0.6091550000	-2.5170020000	-1.1077420000
C	-0.7703990000	-2.2429010000	-1.1779000000
C	-1.2331360000	-0.9843090000	-0.8648660000
F	2.7992960000	-1.8146920000	-0.6602500000
F	-2.5625430000	-0.7580550000	-0.9064650000
N	-2.1631070000	1.8783850000	-0.5085030000
O	-2.5263760000	1.7791360000	-1.6782850000
O	-2.7926530000	2.3927390000	0.4159280000
N	3.3055920000	0.5261490000	0.5778380000
O	4.1595510000	1.2450400000	0.0587900000
O	3.4934950000	-0.3383090000	1.4308400000
H	-0.3015730000	3.3753250000	0.4843200000
H	2.1335840000	2.8183910000	0.8305340000
H	1.0066630000	-3.4948220000	-1.3811130000
H	-1.4853450000	-3.0095210000	-1.4779320000
Cl	-2.7954170000	-1.5986080000	1.9639430000
H	-2.8943880000	-1.9558420000	3.1838660000

Табела ЈЗ. Геометрија модел система 1,4DCDN_HCl_A

C	1.5635130000	1.0173110000	0.3021730000
C	0.7329600000	-0.1219150000	0.0596060000
C	-0.6995390000	0.1153380000	-0.0481820000
C	-1.1279860000	1.4779090000	-0.1278370000
C	-0.2739950000	2.5461350000	0.0452850000
C	1.0892460000	2.3115570000	0.2829290000
C	1.2047340000	-1.4626940000	-0.1131540000
C	0.3211010000	-2.5218690000	-0.1973180000
C	-1.0624480000	-2.3055090000	-0.1050950000
C	-1.5695430000	-1.0217900000	-0.0367520000
Cl	2.8950040000	-1.8301550000	-0.3422830000
Cl	-3.2943870000	-0.8693520000	0.1782590000
N	-2.4963250000	1.8640440000	-0.5749230000
O	-2.8424500000	1.4345700000	-1.6741330000
O	-3.1253180000	2.6406240000	0.1418940000
N	2.9746590000	0.8973120000	0.7665480000
O	3.8290120000	1.5228340000	0.1409780000
O	3.1470700000	0.2459520000	1.7953800000
H	-0.6670360000	3.5614290000	-0.0140630000
H	1.7782070000	3.1374060000	0.4621820000
H	0.7077620000	-3.5330330000	-0.3262160000
H	-1.7478770000	-3.1532710000	-0.0972260000
Cl	-6.6553740000	-0.5723130000	0.5972240000
H	-6.5015050000	-0.6154560000	1.8621700000

Табела Ј4. Геометрија модел система 1,4DCDN_HCl_C

C	1.7924470000	0.5122280000	1.1365910000
C	1.0405430000	-0.2841190000	0.2162850000
C	-0.3578330000	0.0723530000	0.0228080000
C	-0.7966870000	1.3107100000	0.5888390000
C	-0.0083380000	2.0799800000	1.4177580000

C	1.2997190000	1.6643290000	1.7112690000
C	1.5644100000	-1.3780470000	-0.5446280000
C	0.7315670000	-2.1828870000	-1.2985190000
C	-0.6520350000	-1.9496680000	-1.3263840000
C	-1.1917280000	-0.8490080000	-0.6883950000
Cl	3.2767840000	-1.6920250000	-0.6618160000
Cl	-2.9310030000	-0.7098470000	-0.6990540000
N	-2.0776110000	1.9634660000	0.1957970000
O	-2.2226960000	2.1793760000	-1.0062210000
O	-2.8361270000	2.3069380000	1.1009010000
N	3.1067110000	0.0759380000	1.6877170000
O	4.0406870000	0.8728190000	1.6155670000
O	3.1165550000	-1.0190120000	2.2476070000
H	-0.4080480000	3.0077670000	1.8279640000
H	1.9298070000	2.2339310000	2.3949110000
H	1.1568240000	-3.0107080000	-1.8663600000
H	-1.3098910000	-2.6337160000	-1.8629260000
Cl	-3.1059480000	-2.6652210000	2.3185450000
H	-3.1679080000	-3.3577490000	3.3872780000

Табела Ј5. Геометрија модел система 1,4DBDN_HCl_A

C	1.5975640000	1.3505820000	-0.3634610000
C	0.8330520000	0.1684010000	-0.1026160000
C	-0.6060520000	0.3376810000	0.0567150000
C	-1.0861550000	1.6782750000	0.2063800000
C	-0.2884060000	2.7882220000	0.0279390000
C	1.0681950000	2.6212530000	-0.2901590000
C	1.3705660000	-1.1512420000	0.0404550000
C	0.5370360000	-2.2507860000	0.1211390000
C	-0.8573170000	-2.0968340000	0.0465460000
C	-1.4247880000	-0.8367870000	0.0233110000
Br	3.2292300000	-1.4950600000	0.2979260000
Br	-3.3157490000	-0.7798920000	-0.2219660000
N	-2.4375020000	1.9891630000	0.7523550000
O	-3.1136020000	2.8204250000	0.1477950000
O	-2.7248530000	1.4457330000	1.8180160000
N	2.9789140000	1.3048120000	-0.9209460000
O	3.1278630000	0.6211040000	-1.9328120000
O	3.8287400000	2.0138350000	-0.3837210000
H	-0.7218600000	3.7818750000	0.1435550000
H	1.7104160000	3.4798530000	-0.4875320000
H	0.9652100000	-3.2474000000	0.2303030000
H	-1.4973470000	-2.9789630000	0.0200640000
Cl	-6.8842530000	-0.6725220000	-0.6848360000
H	-7.0483980000	-0.6772580000	0.5795440000

Табела Ј6. Геометрија модел система 1,4DBDN_HCl_C

C	1.8884160000	1.3288170000	0.3433820000
C	1.0995460000	0.1631440000	0.0807730000
C	-0.3332990000	0.3648750000	-0.0962080000
C	-0.8553020000	1.6468000000	0.2702260000

C	-0.0549130000	2.7198360000	0.5991610000
C	1.3399130000	2.5655130000	0.6078370000
C	1.5998950000	-1.1766490000	0.0069330000
C	0.7904590000	-2.2126540000	-0.4194260000
C	-0.5376560000	-1.9683010000	-0.8065800000
C	-1.0974610000	-0.7150510000	-0.6445090000
Br	3.3308490000	-1.6765910000	0.6338240000
Br	-2.8586000000	-0.4933690000	-1.3433490000
N	-2.3068940000	1.8814030000	0.5125500000
O	-2.8128730000	2.8756000000	-0.0062530000
O	-2.8556320000	1.0999520000	1.2882680000
N	3.3681180000	1.3513800000	0.1673570000
O	3.7870650000	0.9423380000	-0.9146250000
O	4.0369680000	1.8514240000	1.0707520000
H	-0.5179280000	3.6730720000	0.8551980000
H	1.9988510000	3.4093700000	0.8135210000
H	1.1894930000	-3.2259940000	-0.4684450000
H	-1.1354520000	-2.7776840000	-1.2261400000
Cl	-4.3952040000	-1.4947450000	2.2113790000
H	-4.8849970000	-1.8139340000	3.3444490000

Табела J7. Геометрија модел система 1,4DIDN_HCl_A

C	1.4569130000	1.5954150000	0.4724650000
C	0.7502730000	0.3899320000	0.1526670000
C	-0.6821560000	0.5188910000	-0.0886910000
C	-1.1788730000	1.8466920000	-0.3008440000
C	-0.4258780000	2.9800840000	-0.0806180000
C	0.9019360000	2.8515940000	0.3537610000
C	1.3381650000	-0.9114640000	0.0286460000
C	0.5335040000	-2.0303210000	-0.0873100000
C	-0.8677040000	-1.9155750000	-0.0550100000
C	-1.4767500000	-0.6739710000	-0.0706640000
I	3.4199090000	-1.2731740000	-0.2481220000
I	-3.5915220000	-0.7106940000	0.1890970000
N	-2.4816560000	2.1085760000	-0.9740310000
O	-2.7114780000	1.4405350000	-1.9828040000
O	-3.1832990000	3.0131270000	-0.5225450000
N	2.7802610000	1.5820360000	1.1562630000
O	3.6241750000	2.3937100000	0.7776470000
O	2.8900860000	0.8028130000	2.1036100000
H	-0.8750670000	3.9586960000	-0.2505500000
H	1.5046140000	3.7252560000	0.6024070000
H	0.9822550000	-3.0188590000	-0.1877520000
H	-1.4734780000	-2.8218380000	-0.0351000000
Cl	-7.1641370000	-0.7727320000	0.6279280000
H	-7.0093330000	-0.7387050000	1.8930380000

Табела J8. Геометрија модел система 1,4DIDN_HCl_C

C	1.6061240000	1.5260730000	0.8407020000
C	0.9871990000	0.4092570000	0.1892000000
C	-0.4277140000	0.5468920000	-0.1360890000

C	-0.9733980000	1.8709370000	-0.0734380000
C	-0.2971900000	2.9428040000	0.4687070000
C	0.9990080000	2.7566010000	0.9721790000
C	1.6476160000	-0.8066130000	-0.1851520000
C	0.9113860000	-1.8906980000	-0.6272940000
C	-0.4922850000	-1.8307550000	-0.6881910000
C	-1.1602580000	-0.6404960000	-0.4648980000
I	3.7598560000	-1.0271270000	-0.3609670000
I	-3.2840230000	-0.8038600000	-0.4014790000
N	-2.2334450000	2.2440540000	-0.7749160000
O	-2.3528280000	1.8273170000	-1.9276500000
O	-3.0117490000	2.9934110000	-0.1857940000
N	2.8733250000	1.3923810000	1.6122820000
O	3.7013060000	2.2966510000	1.5069280000
O	2.9507900000	0.4146360000	2.3570850000
H	-0.7811060000	3.9192660000	0.4946800000
H	1.5364750000	3.5648340000	1.4683850000
H	1.4156860000	-2.8127240000	-0.9175040000
H	-1.0513760000	-2.7343970000	-0.9321580000
Cl	-3.1130230000	-1.5847090000	3.3134950000
H	-3.0556490000	-1.8467040000	4.5599660000

Прилог К. Геометрије модел система 2,3DXDN/HCl коришћене у квантохемијским прорачунима

Табела K1. Геометрија модел система 2,3DFDN_HCl_A

C	2.2684040000	-0.6937020000	-0.0080570000
C	0.8400560000	-0.6388060000	0.0063830000
C	0.2173360000	0.6747680000	-0.0174810000
C	1.0786940000	1.8153170000	0.0092970000
C	2.4573920000	1.7073950000	0.0257900000
C	3.0575570000	0.4420450000	-0.0127570000
C	0.0078740000	-1.7920800000	0.0017200000
C	-1.3582700000	-1.6600540000	-0.0133260000
C	-1.9646710000	-0.3811320000	-0.0211770000
C	-1.2022650000	0.7602460000	-0.0248300000
N	3.0167180000	-1.9837870000	-0.0098040000
O	2.5097610000	-2.9545020000	0.5606380000
O	4.1175260000	-1.9843480000	-0.5630550000
N	0.5536520000	3.2112630000	0.0122430000
O	-0.5132440000	3.4359430000	-0.5673700000
O	1.2446630000	4.0612750000	0.5760180000
F	-2.1526870000	-2.7426720000	-0.0168960000
F	-3.3056180000	-0.3111080000	-0.0289850000
H	3.0579730000	2.6152730000	0.0702880000
H	4.1409260000	0.3325850000	-0.0481420000
H	0.4400360000	-2.7893420000	0.0372950000
H	-1.7006460000	1.7260990000	-0.0607030000
Cl	-6.9006590000	-0.1233760000	-0.0499190000
H	-6.9066770000	-0.0964850000	1.2247840000

Табела К2. Геометрија модел система 2,3DFDN_HCl_C

C	2.0693730000	-0.7425370000	0.6148570000
C	0.7109250000	-0.6522070000	0.1791270000
C	0.1481800000	0.6767560000	0.0030540000
C	0.9743120000	1.7942230000	0.3381340000
C	2.2750580000	1.6513320000	0.7857630000
C	2.8369120000	0.3727730000	0.8971210000
C	-0.0947320000	-1.7837060000	-0.1261860000
C	-1.3836560000	-1.6170800000	-0.5676830000
C	-1.9365280000	-0.3235780000	-0.7245590000
C	-1.1946020000	0.7980040000	-0.4495650000
N	2.7597080000	-2.0505050000	0.8070950000
O	2.0833010000	-3.0228890000	1.1558630000
O	3.9788880000	-2.0641120000	0.6302320000
N	0.4970000000	3.2023450000	0.2210540000
O	-0.3279650000	3.4689350000	-0.6581850000
O	0.9870950000	4.0195870000	1.0019380000
F	-2.1527470000	-2.6789470000	-0.8577010000
F	-3.2048030000	-0.2197370000	-1.1532750000
H	2.8446460000	2.5423610000	1.0475990000
H	3.8739470000	0.2371250000	1.2022100000
H	0.2884640000	-2.7920910000	0.0112130000
H	-1.6409950000	1.7766720000	-0.6092020000
Cl	-4.2307380000	-0.2362470000	1.8777620000
H	-4.6395090000	-0.2428260000	3.0854410000

Табела К3. Геометрија модел система 2,3DFDN_HCl_bif90

C	2.0955450000	-1.3883490000	-0.0081090000
C	0.8284090000	-0.7268730000	0.0066060000
C	0.8284790000	0.7268780000	-0.0142200000
C	2.0953780000	1.3884020000	0.0150470000
C	3.2949080000	0.7002180000	0.0311500000
C	3.2951710000	-0.7001660000	-0.0103230000
C	-0.4175990000	-1.4124410000	-0.0005790000
C	-1.5954590000	-0.7078580000	-0.0151820000
C	-1.5955030000	0.7075570000	-0.0200760000
C	-0.4176330000	1.4122860000	-0.0212270000
N	2.2190450000	-2.8746270000	-0.0128550000
O	1.3446130000	-3.5357650000	0.5554430000
O	3.2139660000	-3.3455630000	-0.5662210000
N	2.2189750000	2.8746830000	0.0212070000
O	1.3516980000	3.5359690000	-0.5577840000
O	3.2070160000	3.3455360000	0.5868310000
F	-2.7770750000	-1.3457630000	-0.0211180000
F	-2.7771630000	1.3453070000	-0.0275840000
H	4.2264810000	1.2631840000	0.0776390000
H	4.2272310000	-1.2631120000	-0.0460700000
H	-0.4543580000	-2.4987660000	0.0326930000
H	-0.4541630000	2.4985990000	-0.0548610000
Cl	-6.2235360000	0.0000800000	-0.0460660000
H	-6.2315800000	0.0031170000	1.2289050000

Табела К4. Геометрија модел система 2,3DFDN_HCl_bif180

C	-2.0641770000	1.3883840000	-0.0113280000
C	-0.7971630000	0.7268740000	0.0106060000
C	-0.7971520000	-0.7268760000	-0.0102490000
C	-2.0642160000	-1.3883680000	0.0117730000
C	-3.2638000000	-0.7001520000	0.0210430000
C	-3.2637890000	0.7002320000	-0.0204030000
C	0.4488830000	1.4124100000	0.0105470000
C	1.6267890000	0.7077960000	0.0026530000
C	1.6268240000	-0.7076190000	-0.0022680000
C	0.4489610000	-1.4123170000	-0.0101560000
N	-2.1876090000	2.8746650000	-0.0167490000
O	-1.3164180000	3.5357690000	0.5565440000
O	-3.1793440000	3.3456380000	-0.5757760000
N	-2.1878840000	-2.8746450000	0.0171980000
O	-1.3173340000	-3.5359430000	-0.5568460000
O	-3.1791500000	-3.3454840000	0.5771640000
F	2.8084370000	1.3456700000	0.0034750000
F	2.8084910000	-1.3454000000	-0.0030440000
H	-4.1956380000	-1.2630950000	0.0622030000
H	-4.1956150000	1.2632040000	-0.0614580000
H	0.4854800000	2.4987330000	0.0440500000
H	0.4856550000	-2.4986300000	-0.0436030000
Cl	5.9306790000	-0.0002690000	-0.0016340000
H	7.2056780000	-0.0002460000	-0.0023990000

Табела К5. Геометрија модел система 2,3DCDN_HCl_A

C	2.4210510000	-0.5484360000	-0.0033100000
C	0.9929260000	-0.4664210000	0.0077390000
C	0.3942020000	0.8543470000	-0.0153880000
C	1.2733100000	1.9826070000	0.0093720000
C	2.6489690000	1.8503680000	0.0281210000
C	3.2281480000	0.5735160000	-0.0087360000
C	0.1374770000	-1.5991340000	0.0030640000
C	-1.2361280000	-1.4621700000	-0.0147930000
C	-1.8237470000	-0.1662130000	-0.0190600000
C	-1.0214930000	0.9572900000	-0.0241320000
N	3.1470870000	-1.8514730000	-0.0008660000
O	2.6266240000	-2.8079110000	0.5807310000
O	4.2438150000	-1.8743960000	-0.5613170000
N	0.7716950000	3.3873330000	0.0076170000
O	-0.2846750000	3.6285530000	-0.5838690000
O	1.4714330000	4.2250140000	0.5786620000
Cl	-2.2271140000	-2.8884000000	-0.0250510000
Cl	-3.5495340000	0.0281560000	-0.0247460000
H	3.2658960000	2.7473640000	0.0722680000
H	4.3097760000	0.4467290000	-0.0426900000
H	0.5674010000	-2.5968870000	0.0342760000
H	-1.4883980000	1.9382700000	-0.0556120000
Cl	-7.1268970000	0.4310610000	-0.0365340000
H	-7.1284290000	0.4547530000	1.2382450000

Табела К6. Геометрија модел система 2,3DCDN_HCl_C

C	2.2562210000	-0.7794790000	1.1135680000
C	0.9089330000	-0.5550750000	0.6883010000
C	0.5061890000	0.8123320000	0.4210430000
C	1.4672490000	1.8456680000	0.6555570000
C	2.7499990000	1.5791350000	1.0957680000
C	3.1571640000	0.2522860000	1.2978800000
C	-0.0361550000	-1.5935300000	0.4802770000
C	-1.3166570000	-1.3224410000	0.0413060000
C	-1.7174050000	0.0208080000	-0.2034340000
C	-0.8209720000	1.0546230000	-0.0203250000
N	2.7878760000	-2.1436790000	1.3987680000
O	2.0085000000	-2.9924530000	1.8415620000
O	3.9901360000	-2.3216920000	1.1979570000
N	1.1603020000	3.2884220000	0.4339230000
O	0.3622160000	3.5841230000	-0.4602700000
O	1.7554140000	4.0964080000	1.1483710000
Cl	-2.4237000000	-2.6389220000	-0.1987410000
Cl	-3.3284920000	0.3848800000	-0.7400930000
H	3.4291290000	2.4108380000	1.2807110000
H	4.1773770000	0.0160950000	1.5987550000
H	0.2428310000	-2.6231580000	0.6884900000
H	-1.1369410000	2.0712790000	-0.2391580000
Cl	-4.3275660000	0.7275890000	2.4916870000
H	-4.7022190000	0.8561040000	3.7036040000

Табела К7. Геометрија модел система 2,3DCDN_HCl_bif90

C	-2.5003610000	1.3895580000	-0.0069790000
C	-1.2335790000	0.7251410000	0.0074120000
C	-1.2337110000	-0.7250700000	-0.0104910000
C	-2.5003080000	-1.3894950000	0.0157160000
C	-3.6985860000	-0.7008970000	0.0310880000
C	-3.6987450000	0.7010310000	-0.0108200000
C	0.0132940000	1.4034650000	0.0012260000
C	1.2077500000	0.7114140000	-0.0132450000
C	1.2077370000	-0.7115460000	-0.0123850000
C	0.0131220000	-1.4034840000	-0.0158580000
N	-2.6234840000	2.8761210000	-0.0099820000
O	-1.7549320000	3.5343520000	0.5698980000
O	-3.6124390000	3.3478860000	-0.5728750000
N	-2.6235680000	-2.8759920000	0.0192230000
O	-1.7606580000	-3.5340520000	-0.5692510000
O	-3.6072140000	-3.3478790000	0.5912370000
Cl	2.6992800000	1.6010640000	-0.0255920000
Cl	2.6992260000	-1.6012710000	-0.0137510000
H	-4.6309130000	-1.2629020000	0.0765620000
H	-4.6314500000	1.2630500000	-0.0474970000
H	0.0337580000	2.4898140000	0.0285390000
H	0.0332640000	-2.4898310000	-0.0434090000
Cl	6.3647040000	-0.0003030000	-0.0417260000
H	6.3724060000	0.0044810000	1.2332420000

Табела К8. Геометрија модел система 2,3DCDN_HCl_bif180

C	2.4591720000	1.3895160000	0.0114490000
C	1.1924590000	0.7251340000	-0.0091710000
C	1.1924630000	-0.7250770000	0.0087450000
C	2.4591550000	-1.3895370000	-0.0112210000
C	3.6575140000	-0.7009720000	-0.0207010000
C	3.6575050000	0.7009570000	0.0211950000
C	-0.0544120000	1.4034920000	-0.0091280000
C	-1.2489430000	0.7114730000	-0.0005310000
C	-1.2489640000	-0.7114870000	-0.0013780000
C	-0.0544000000	-1.4034570000	0.0079810000
N	2.5823200000	2.8760760000	0.0150450000
O	1.7166500000	3.5343260000	-0.5691080000
O	3.5685050000	3.3478190000	0.5827950000
N	2.5823910000	-2.8760370000	-0.0141090000
O	1.7165770000	-3.5340680000	0.5701170000
O	3.5688270000	-3.3479560000	-0.5812700000
Cl	-2.7404910000	1.6011640000	0.0044680000
Cl	-2.7404660000	-1.6011720000	-0.0073450000
H	4.5900380000	-1.2630020000	-0.0615810000
H	4.5900330000	1.2629510000	0.0624570000
H	-0.0747110000	2.4898410000	-0.0365510000
H	-0.0747060000	-2.4898030000	0.0354430000
Cl	-5.9647850000	-0.0000690000	0.0020810000
H	-7.2397840000	-0.0001660000	0.0035070000

Табела К9. Геометрија модел система 2,3DBDN_HCl_A

C	2.8770520000	-0.4006120000	0.0009730000
C	1.4545910000	-0.2481070000	0.0120230000
C	0.9216850000	1.0999850000	-0.0133260000
C	1.8551640000	2.1839010000	0.0087320000
C	3.2226630000	1.9842440000	0.0271450000
C	3.7383890000	0.6802870000	-0.0074120000
C	0.5437800000	-1.3375060000	0.0086440000
C	-0.8228780000	-1.1339410000	-0.0088850000
C	-1.3457990000	0.1887030000	-0.0138590000
C	-0.4878390000	1.2719140000	-0.0208470000
N	3.5382580000	-1.7374300000	0.0071190000
O	4.6306270000	-1.8166650000	-0.5569680000
O	2.9739010000	-2.6644230000	0.5954450000
N	1.4233690000	3.6114950000	0.0043330000
O	2.1617660000	4.4143300000	0.5770250000
O	0.3821520000	3.9039730000	-0.5908390000
Br	-1.9588830000	-2.6541090000	-0.0195220000
Br	-3.2142850000	0.5209170000	-0.0174670000
H	3.8830810000	2.8498330000	0.0692440000
H	4.8124770000	0.5004410000	-0.0415350000
H	0.9290570000	-2.3532510000	0.0408590000
H	-0.9011220000	2.2765880000	-0.0531340000
Cl	-6.7586910000	1.1511070000	-0.0243100000
H	-6.7567800000	1.1757030000	1.2504510000

Табела K10. Геометрија модел система 2,3DBDN_HCl_C

C	2.9637920000	-1.0024430000	0.3329700000
C	1.6205870000	-0.6169470000	0.0264290000
C	1.3705110000	0.7818480000	-0.2613540000
C	2.4735880000	1.6876630000	-0.1640770000
C	3.7492810000	1.2696440000	0.1647460000
C	4.0024920000	-0.0921540000	0.3857960000
C	0.5347980000	-1.5290890000	-0.0473130000
C	-0.7395010000	-1.1072670000	-0.3755360000
C	-0.9886550000	0.2680830000	-0.6385810000
C	0.0469740000	1.1813910000	-0.5853700000
N	3.3432310000	-2.4143000000	0.6279240000
O	4.4860730000	-2.7557290000	0.3195730000
O	2.5115280000	-3.1376890000	1.1837320000
N	2.3322470000	3.1503650000	-0.4190620000
O	3.0903300000	3.8959520000	0.2031600000
O	1.4967310000	3.5194880000	-1.2494630000
Br	-2.1235060000	-2.4032750000	-0.4557030000
Br	-2.7243420000	0.9003670000	-1.0735820000
H	4.5436630000	2.0106920000	0.2482560000
H	5.0091560000	-0.4501340000	0.5994610000
H	0.7051080000	-2.5784070000	0.1788280000
H	-0.1524290000	2.2245350000	-0.8162540000
Cl	-3.3800240000	1.5005080000	2.4149580000
H	-3.6122450000	1.7130590000	3.6504820000

Табела K11. Геометрија модел система 2,3DBDN_HCl_bif90

C	3.0428680000	-1.3896110000	-0.0049740000
C	1.7761370000	-0.7248230000	0.0099760000
C	1.7762200000	0.7248730000	-0.0091320000
C	3.0428700000	1.3895320000	0.0147500000
C	4.2411770000	0.7009770000	0.0292170000
C	4.2412960000	-0.7011020000	-0.0113770000
C	0.5285670000	-1.4029960000	0.0047000000
C	-0.6675200000	-0.7111200000	-0.0088700000
C	-0.6674920000	0.7111510000	-0.0077210000
C	0.5286470000	1.4030470000	-0.0127110000
N	3.1662270000	-2.8759140000	-0.0053280000
O	4.1524780000	-3.3488150000	-0.5722650000
O	2.3010400000	-3.5329910000	0.5808840000
N	3.1662310000	2.8758930000	0.0166500000
O	4.1485650000	3.3485200000	0.5905770000
O	2.3050070000	3.5332800000	-0.5749920000
Br	-2.2829050000	-1.7070520000	-0.0224720000
Br	-2.2829380000	1.7071170000	-0.0057170000
H	5.1736340000	1.2629190000	0.0729710000
H	5.1739870000	-1.2631240000	-0.0486840000
H	0.5134010000	-2.4893770000	0.0322500000
H	0.5136960000	2.4894310000	-0.0403080000
Cl	-5.9002170000	0.0002690000	-0.0333670000
H	-5.9070470000	-0.0060650000	1.2415990000

Табела K12. Геометрија модел система 2,3DBDN_HCl_bif180

C	2.4838260000	1.3895120000	0.0114780000
C	1.2171120000	0.7251330000	-0.0091710000
C	1.2171120000	-0.7250780000	0.0087450000
C	2.4838030000	-1.3895410000	-0.0111930000
C	3.6821640000	-0.7009780000	-0.0206450000
C	3.6821570000	0.7009510000	0.0212510000
C	-0.0297570000	1.4034930000	-0.0091560000
C	-1.2242900000	0.7114780000	-0.0005860000
C	-1.2243150000	-0.7114820000	-0.0014330000
C	-0.0297520000	-1.4034560000	0.0079530000
N	2.6069770000	2.8760720000	0.0150760000
O	1.7413220000	3.5343240000	-0.5690970000
O	3.5931500000	3.3478130000	0.5828490000
N	2.6070360000	-2.8760410000	-0.0140780000
O	1.7412070000	-3.5340700000	0.5701280000
O	3.5934840000	-3.3479620000	-0.5812160000
Cl	-2.7158360000	1.6011720000	0.0043790000
Cl	-2.7158180000	-1.6011630000	-0.0074340000
H	4.6146870000	-1.2630110000	-0.0615040000
H	4.6146850000	1.2629430000	0.0625340000
H	-0.0500530000	2.4898430000	-0.0365800000
H	-0.0500620000	-2.4898010000	0.0354140000
Cl	-6.1619930000	-0.0000700000	0.0021620000
H	-7.4369930000	-0.0001640000	0.0035590000

Табела K13. Геометрија модел система 2,3DIDN_HCl_A

C	3.2705780000	-0.2486040000	0.0100890000
C	1.8508530000	-0.0710220000	0.0175550000
C	1.3416250000	1.2848390000	-0.0122370000
C	2.2931910000	2.3532370000	0.0063510000
C	3.6569500000	2.1301840000	0.0277690000
C	4.1503190000	0.8172180000	-0.0007210000
C	0.9204110000	-1.1442930000	0.0143940000
C	-0.4453540000	-0.9205390000	-0.0052620000
C	-0.9460190000	0.4121670000	-0.0107780000
C	-0.0653410000	1.4799240000	-0.0199500000
N	3.9087150000	-1.5965130000	0.0234360000
O	3.3289860000	-2.5099640000	0.6179350000
O	4.9990690000	-1.6978080000	-0.5410720000
N	1.8862740000	3.7880100000	-0.0059170000
O	0.8537900000	4.0959650000	-0.6084560000
O	2.6352630000	4.5801940000	0.5678920000
I	-1.7114600000	-2.6207030000	-0.0218980000
I	-3.0184720000	0.8580320000	-0.0096620000
H	4.3322200000	2.9843920000	0.0673300000
H	5.2212780000	0.6189960000	-0.0320700000
H	1.2966510000	-2.1634420000	0.0476530000
H	-0.4529920000	2.4947790000	-0.0532150000
Cl	-6.5379440000	1.6152060000	-0.0077670000
H	-6.5318330000	1.6404190000	1.2669690000

Табела K14. Геометрија модел система 2,3DIDN_HCl_C

C	-3.3463810000	0.9890500000	0.6839240000
C	-2.0115170000	0.5328380000	0.4447120000
C	-1.8200700000	-0.8775260000	0.1749290000
C	-2.9718360000	-1.7253630000	0.2185670000
C	-4.2388530000	-1.2405620000	0.4825530000
C	-4.4319660000	0.1337570000	0.6876330000
C	-0.8770970000	1.3873130000	0.4201280000
C	0.3919350000	0.9011710000	0.1574670000
C	0.5833430000	-0.4886660000	-0.0844310000
C	-0.5033590000	-1.3458900000	-0.0791950000
N	-3.6663640000	2.4198610000	0.9571360000
O	-2.8281170000	3.1006160000	1.5553200000
O	-4.7721200000	2.8193250000	0.5889850000
N	-2.8943210000	-3.1943620000	-0.0270710000
O	-2.0420340000	-3.6089380000	-0.8180490000
O	-3.7172650000	-3.8976090000	0.5611500000
I	1.9865160000	2.2979080000	0.1401480000
I	2.4897500000	-1.3339440000	-0.4651890000
H	-5.0737930000	-1.9391530000	0.5280620000
H	-5.4281850000	0.5439660000	0.8504390000
H	-1.0132730000	2.4445120000	0.6325260000
H	-0.3552100000	-2.4012050000	-0.2929080000
Cl	2.9512610000	-1.9679470000	3.2530160000
H	3.1061090000	-2.1806720000	4.5005720000

Табела K15. Геометрија модел система 2,3DIDN_HCl_bif90

C	-3.4969080000	1.3899230000	0.0000740000
C	-2.2303990000	0.7243380000	0.0128630000
C	-2.2306160000	-0.7241290000	-0.0095720000
C	-3.4972180000	-1.3894240000	0.0104550000
C	-4.6953870000	-0.7008120000	0.0265390000
C	-4.6953240000	0.7016270000	-0.0090760000
C	-0.9818810000	1.4017020000	0.0081730000
C	0.2179150000	0.7117380000	-0.0061390000
C	0.2177910000	-0.7119180000	-0.0044230000
C	-0.9821850000	-1.4016880000	-0.0119290000
N	-3.6201340000	2.8762070000	0.0056810000
O	-2.7570470000	3.5303690000	0.5981880000
O	-4.6043030000	3.3516960000	-0.5627580000
N	-3.6209930000	-2.8756810000	0.0055480000
O	-2.7619010000	-3.5301910000	-0.5923570000
O	-4.6016540000	-3.3508530000	0.5802760000
I	2.0011840000	1.8577840000	-0.0258650000
I	2.0009460000	-1.8582690000	0.0052500000
H	-5.6280390000	-1.2626890000	0.0675260000
H	-5.6280600000	1.2637320000	-0.0447110000
H	-0.9756250000	2.4882190000	0.0359220000
H	-0.9762490000	-2.4881990000	-0.0396660000
Cl	5.7677910000	-0.0003360000	-0.0315880000
H	5.7750110000	0.0103730000	1.2433460000

Табела K16. Геометрија модел система 2,3DIDN_HCl_bif180

C	3.4851320000	1.3898000000	0.0060780000
C	2.2186410000	0.7242750000	-0.0108990000
C	2.2187130000	-0.7241920000	0.0115570000
C	3.4853420000	-1.3895470000	-0.0042620000
C	4.6835910000	-0.7009940000	-0.0163840000
C	4.6834780000	0.7014450000	0.0192110000
C	0.9701470000	1.4017000000	-0.0103590000
C	-0.2297240000	0.7117940000	-0.0000140000
C	-0.2296630000	-0.7118620000	-0.0017100000
C	0.9702480000	-1.4016900000	0.0097840000
N	3.6084480000	2.8760770000	0.0008590000
O	2.7473620000	3.5302720000	-0.5945150000
O	4.5907500000	3.3515260000	0.5725510000
N	3.6090280000	-2.8758110000	0.0010760000
O	2.7479270000	-3.5302710000	0.5961390000
O	4.5915660000	-3.3510390000	-0.5703910000
I	-2.0129930000	1.8579270000	0.0137830000
I	-2.0128320000	-1.8581270000	-0.0172780000
H	5.6163470000	-1.2629170000	-0.0542710000
H	5.6161180000	1.2635060000	0.0579300000
H	0.9640350000	2.4882170000	-0.0381440000
H	0.9641680000	-2.4882000000	0.0375160000
Cl	-5.5553080000	-0.0000110000	0.0065190000
H	-6.8303050000	-0.0000120000	0.0095130000

Биографија аутора

Александра Б. Ђуновић рођена је 17. јануара 1995. године у Ужицу, где је завршила основну и средњу медицинску школу (смер Фармацеутски техничар). Хемијски факултет Универзитета у Београду, студијски програм Хемија уписала је 2014. године. Основне академске студије завршила је 2018. године са просечном оценом 9,14 (девет и 14/100). Завршни рад *Теоријско проучавање X-H...Pt интеракција молекула cis- и trans-диамминдихлороплатине (II)* одбранила је 29. јуна 2018. године при катедри за општу и неорганску хемију под менторством др Душана Вељковића, са оценом 10 (десет). Мастер академске студије на Хемијском факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемија је уписала исте године, а завршила 2019. године са просечном оценом 10,00 (десет и 100/100). Завршни рад *Теоријско проучавање енергија и геометрија интеракција између комплекса $[Ir(асас)(CO)_2]$ и полицикличних ароматичних угљоводоника* одбранила је 5. јула 2019. године при катедри за општу и неорганску хемију под менторством др Душана Вељковића, са оценом 10 (десет). Докторске академске студије, студијски програм Хемија уписала је 2019. године (ментор: др Душан Вељковић). Од 2021. године је запослена на Иновационом центру Хемијског факултета (до 2022. године у звању истраживач-приправник, а од 2022. године у звању истраживач-сарадник). У периоду од 2019. до 2024. године је била ангажована као сарадник у настави на више предмета из области опште и неорганске хемије.

Библиографија

Као резултат ове докторске дисертације проистекла су два научна рада од којих је један публикован у врхунском међународном часопису (категорија M21), а други у истакнутом међународном часопису (категорија M22). Поред тога, резултати су представљени кроз шест саопштења скуповима од националног значаја (категорија M64) и једног саопштења на међународним скуповима (категорија M34).

Рад у врхунском међународном часопису (M21):

1. **Đunović, A. B.**, Veljković, D. Ž. Halogen bonds as a tool in the design of high energetic materials: evidence from crystal structures and quantum chemical calculations. *CrystEngComm* **23**, 6915 – 6922 (2021).

<https://doi.org/10.1039/D1CE00854D>

Рад у истакнутом међународном часопису (M22):

1. Veljković, I. S., **Đunović, A. B.** & Veljković, D. Ž. Influence of halogen substituents on sensitivity towards detonation of polycyclic nitroaromatic high-energy molecules, *J Phys Org Chem.* **37**, e4649 (2024).

<https://doi.org/10.1002/poc.4649>

Саопштења на скуповима од националног значаја штампана у изводу (M64):

1. Ninković, D. B., **Đunović, A. B.** & Veljković, D. Ž. Influence of halogen bonding on the sensitivity of high-energy molecules towards detonation. *27th conference of the Serbian crystallographic society*, pp. 78 (2021).
2. **Đunović, A. B.**, Kretić, D. S., Veljković, I. S. & Veljković, D. Ž. Role of noncovalent interactions in the control of the sensitivity of high energetic molecules towards detonation. *27th conference of the Serbian crystallographic society*, pp. 14 (2021).
3. **Đunović, A. B.**, Veljković, I. S. & Veljković, D. Ž. Influence of the presence of halogen substituents on high-energy properties of nitroaromatic molecules. *8th Conference of the Young Chemists of Serbia*, pp. 136 (2022).
4. **Đunović, A. B.**, Veljković, I. S., Šajatović V. & Veljković, D. Ž. Role of halogen substituents in the desing of halogen-containing high-energy materials. *Twentieth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering*, pp. 23 (2022).
5. Вељковић, И. С, **Ђуновић, А. Б.**, Вељковић, Д. Ж. Теоријско проучавање утицаја халогених супституената на осетљивост полицикличних нитроароматичних експлозива. *59. Саветовање Српског хемијског друштва*, стр. 113 (2023).
6. **Đunović, A. B.** & Veljković, D. Ž. Influence of the number of halogen substituents and their type on the electrostatic potential of TNB molecules. *9th Conference of the Young Chemists of Serbia*, pp. 104 (2023).

Саопштење са међународних скупова штампана у изводу (M34):

1. Veljković, D. Ž. & **Đunović, A. B.** Quantum Chemical Study of Influence of Halogen Bonds on the Sensitivity of Organic Explosives. *Virtual 4th international symposium on halogen bonding*, pp. 148 (2020).

Поред тога, кандидаткиња је коаутор два рада у истакнутим међународним часописима (M22), једног рада у часописима међународног значаја (M23), једног саопштења са међународних скупова штампаног у изводу (M34) и 5 саопштења на скуповима од националног значаја штампана у изводу (M64).

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Александра Б. Ђуновић

Број индекса: ДХ04/2019

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

Квантнохемијско и кристалографско проучавање утицаја халогених супституената на детонабилност нитроароматичних експлозива

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Александра Б. Ђуновић

Број индекса: ДХ04/2019

Студијски програм: Хемија

Наслов рада: Квантохемијско и кристалографско проучавање утицаја халогених супституената на детонабилност нитроароматичних експлозива

Ментор: др Душан Вељковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Квантохемијско и кристалографско проучавање утицаја халогених супституената на детонабилност нитроароматичних експлозива

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ③ Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.