

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ – ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА

Предмет: Извештај Комисије за оцену докторске дисертације Александре Б. Ђуновић, мастер хемичара, истраживача-сарадника Иновационог центра Хемијског факултета у Београду

Поштоване колегинице и колеге,

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду – Хемијског факултета одржаној 11.09.2025. године, одређени смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације (Одлука број 389/7) кандидата Александре Б. Ђуновић, мастер хемичара, под насловом:

„Квантохемијско и кристалографско проучавање утицаја халогених супституената на детонабилност нитроароматичних експлозива“

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је, на захтев Хемијског факултета Универзитета у Београду, на својој седници одржаној 22. 09. 2022. године, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације (Одлука број: 61206-2510/4-22). Комисија је докторску дисертацију прегледала и Наставно-научном већу подноси следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација кандидата Александре Б. Ђуновић је написана на 153 стране А4 формата (фонт Times New Roman, величина 12 pt, проред 1,0, маргине 2 cm) и садржи 81 слику и 13 табела. Рад обухвата следећа поглавља: Увод (1 страна), Општи део (52 стране), Методологија (3 стране), Резултати и дискусија (44 стране), Закључак (5 страна), Литература (12 страна, 255 цитата) и Прилог (30 страна) који садржи допунске табеле које подржавају главни текст. Поред наведеног, дисертација садржи Захвалницу (1 страна), Сажетак на српском и енглеском језику (по 1 страна), Садржај (2 стране), Биографију кандидата (1 страна), Списак објављених и саопштених радова проистеклих из дисертације (1 страна), Изјаву о ауторству (1 страна), Изјаву о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада (1 страна) и Изјаву о коришћењу (2 стране).

У **Уводу** се наводе неке од предности примене рачунарске хемије при дизајнирању материјала, са фокусом на високоенергетске материјале. Дат је осврт на ранија истраживања високоенергетских материјала који у свом саставу имају халогене супституенте. Разматра се утицај халогених интеракција које могу да граде високоенергетски молекули са халогеним супституентима на карактеристике поменутих материјала у контексту промене електростатичког потенцијала молекула. Дефинисан је циљ истраживања, као и подела истраживања на целине. За сваку од тих целина описане су методе које су примењене ради утврђивања карактеристика испитиваних нитроароматичних једињења са халогеним супституентима.

Општи део се састоји из 6 поглавља. Прво поглавље даје кратак осврт на процесе који воде ка детонацији. Наведени су најчешћи начини за иницирање детонације. Дата је подела

експлозива на основу брзине детонације на примарне, секундарне и терцијарне. Поменути су најзначајни представници сваке од три групе експлозива и описане њихове карактеристике. Објашњени су начини за добијање података о детонационим перформансама, као и проблеми који постоје приликом рачунања детонационог притиска и брзине у молекулима који садрже халогене елементе. Представљена су правила за превазилажење ових проблема предложена у литератури. Како је детонабилност (осетљивост) једна од битних карактеристика високоенергетских материјала, описане су четири врсте осетљивости које су од значаја за практичну примену ових материјала, а то су осетљивост на удар, електричну варницу, трење и топлоту. За сваку од поменутих врста је дат кратак опис начина испитивања. Пошто није увек могуће директно мерити детонабилност молекула експерименталним путем, описан је концепт коришћења различитих индикатора на основу којих је посредно могуће проценити детонабилности. У оквиру **општег дела** су наведени неки од најчешће коришћених индикатора детонабилности молекула: позитивна вредност електростатичког потенцијала изнад централне регије молекулске површи, јачина најслабије хемијске везе у молекулу, енталпија формирања молекула, максимална количина топлоте која се ослободи при детонацији, баланс кисеоника, геометријски параметри од значаја за процену детонабилности, нековалентне интеракције, слободан простор у кристалној решетки, разлика у енергији HOMO и LUMO орбитала и NMR хемијски помераји. У оквиру поглавља које се бави електростатичким потенцијалом изнад централне регије молекулске површи је објашњено шта је електростатички потенцијал, како се рачуна и на које начине се може довести у везу са детонабилношћу молекула. По питању јачине веза у молекулима, назначено је да су C-N везе у највећем броју случајева „везе-окидачи“, односно да је раскидање ове везе у високоенергетским молекулима кључно за детонацију тих молекула, те су објашњени начини за рачунање енергије дисоцијације ових веза. Наведени су и начини за рачунање енталпије формирања молекула, максималне количине топлоте која се ослободи при детонацији и баланса кисеоника. Објашњено је како се анализом геометријских параметара кристалних структура могу добити информације које могу бити индикатори детонабилности кроз примере дате у литератури. Поменуте су најзначајније нековалентне интеракције, поред халогених, и њихов утицај на осетљивост високоенергетских молекула. Описан је начин рачунања слободног простора у кристалној решетки, те како он може утицати на детонационе перформансе молекула. Наведено је како разлика у енергијама HOMO и LUMO орбитала може указати на стабилност високоенергетских молекула, али и ограничења ове методе испитивања. Дат је преглед радова у којима се истиче значај употребе NMR-а приликом испитивања детонабилности молекула. Посебна пажња је посвећена халогеним интеракцијама. Дата је њихова дефиниција уз објашњење појма σ -шупљине. Детаљно су описани типови халогених интеракција познатих у литератури и њихов значај. Утицај халогених интеракција на детонабилност високоенергетских материјала је илустрована кроз примере 1,3,5-трихало-2,4,6-тринитробензена, као и кокристале који формирају ови молекули са диацетон дипероксидом. Наведени су резултати који указују на то да халогене интеракције у поменутим кокристалима утичу на фина подешавања осетљивости испитиваних кокристала. **Општи део** дисертације садржи и преглед истраживања која су се бавила испитивањем високоенергетских једињења која у свом саставу имају халогене елементе.

У поглављу **Методологија** су наведене све квантохемијске методе и програми помоћу којих су рађена испитивања у оквиру ове докторске дисертације. Детаљно су објашњене методе и базни сетови коришћени за оптимизације геометрија испитиваних молекула, рачунање енергија нековалентних интеракција, мапа електростатичког потенцијала и енергија дисоцијације веза. При томе, тачно је назначено који део истраживања је рађен којом методом и базним сетом. Наведени су програми коришћени за анализу, визуелизацију и обраду

добијених резултата. Детаљно су описани параметри коришћени за претрагу Кембричке базе структурних података. Објашњени су критеријуми по којима су одабране испитиване кристалне структуре. Начин на који је **методологија** написана даје могућност понављања свих урађених истраживања.

У поглављу **Резултати и дискусија** је дат систематичан приказ резултата добијених приликом истраживања праћен тумачењем истих. Где је било могуће резултати теоријских испитивања су поређени са експерименталним подацима доступним у литератури. Ово поглавље је подељено на три целине. Прва целина обухвата испитивања утицаја врсте халогена и геометрије система на промену вредности електростатичког потенцијала изнад централне регије молекула. Утицај врсте халогена на вредност потенцијала у поменутој регији је испитана на оптимизованим молекулима 1-хало-2,4,6-тринитробензена, 1,3-дихало-2,4,6-тринитробензена и 1,3,5-трихало-2,4,6-тринитробензена. Израчунате су мапе електростатичког потенцијала за наведене молекуле, те анализиране добијене вредности потенцијала. Ради испитивања утицаја геометрије система на промену вредности потенцијала изнад централне регије молекулске површи коришћени су системи 1-бром-2,4,6-тринитробензен/хлороводоник, 1-хлор-2,4,6-тринитробензен/хлороводоник, 1-хлор-2,4,6-тринитробензен/бромоводоник, 1-бром-2,4,6-тринитробензен/бромоводоник и 1-бром-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензен/хлороводоник. Испитиване су три геометрије система. У првој су халогени супституенти ароматичних молекула акцептори електронске густине. Друга геометрија представља специјалан случај у којем халогени из оба молекула остварују интеракције преко регија чији је потенцијал истог знака. У трећој испитиваној геометрији су донорско-акцепторске улоге замењене у односу на прву геометрију, односно халогено супституисани ароматични молекули су преко свог халогеног супституента донори електронске густине. За све испитиване молекуле су израчунате енергије дисоцијације најслабијих веза у молекулу. Друга целина овог поглавља се базира на анализи кристалографских параметара нитроароматичних једињења са халогеним супституентима. Најпре је представљена анализа халогених интеракција у кристалним структурама високоенергетских нитроароматичних молекула са халогеним супституентима. Наведене су вредности најчешћих растојања између оваквих молекула у кристалним структурама, као и вредности валенционог и торзионог угла које заклапају анализирани фрагменти. Издвојени су карактеристични примери кристалних структура, те су за њихове мономере израчунате мапе електростатичког потенцијала. Овако израчунате мапе електростатичког потенцијала за мономере су упоређене са мапама електростатичког потенцијала израчунатим за димере издвојене из истих кристалних структура, а у којима постоје услови за формирање халогених интеракција. За мономере су израчунате Хиршфелдове површи. За фрагменте кристалних структура је урађена NCI анализа (анализа индекса нековалентних интеракција). Захваљујући томе су добијене детаљније информације о регионима молекула који учествују у нековалентним интеракцијама у проучаваним фрагментима. За одабране, карактеристичне кристалне структуре је израчунат удео халогених интеракција у свим нековалентним интеракцијама. Анализиране су парцијалне Хиршфелдове површи и добијени резултати су објашњени у контексту анализе геометријских параметара у датим кристалним структурама. У трећој целини поглавља **Резултати и дискусија** су представљени резултати испитивања детонабилности полицикличних нитроароматичних високоенергетских једињења која имају халогене супституенте, као и утицаја халогених интеракција на детонабилност поменутих молекула. Као модел системи за испитивање детонабилности су коришћени: 1,4-дифлуор-5,8-динитронафтален, 1,4-дихлор-5,8-динитронафтален, 1,4-дибром-5,8-динитронафтален, 1,4-дијод-5,8-динитронафтален, 2,3-дифлуор-5,8-динитронафтален, 2,3-дихлор-5,8-динитронафтален, 2,3-дибром-5,8-динитронафтален и 2,3-дијод-5,8-динитронафтален.

Израчунате су енергије најслабијих веза у оптимизованим структурама поменутих једињења. Анализиране су вредности торзионих углова између равни у којој лежи нитро група и равни у којој се налази ароматични систем полинитроаромата. За сваки молекул је урађена NCI анализа на основу које су објашњена стерна одбијања унутар молекула, а у којима учествују халогени супституенти. Такође, израчунате су мапе електростатичког потенцијала, те извршено поређење вредности позитивног потенцијала у централним регијама молекулске површи у зависности од положаја и врсте халогених супституената. Испитан је и утицај халогених интеракција на промену потенцијала изнад проучаваних молекула са халогеним супституентима. У ту сврху су проучавани системи 1,4-дихало-5,8-динитронафтален/хлороводоник и 2,3-дихало-5,8-динитронафтален/хлороводоник. За системе 1,4-дихало-5,8-динитронафтален/хлороводоник су разматране геометрије у којима су полициклични нитроароматични молекули преко својих халогених супституената донори односно акцептори електронске густине у халогеним интеракцијама. У случају система 2,3-дихало-5,8-динитронафтален/хлороводоник су разматране исте геометрије, али у обзир су узети и бифурковани системи. За сваки од система су израчунате енергије интеракција, те су за геометрије енергетских минимума израчунате мапе електростатичког потенцијала. Добијене вредности су анализиране у контексту геометрије и врсте халогеног супституента.

У **Закључку** су сумирани добијени резултати и указано је на нове трендове и правилности које би могле имати значај приликом дизајнирања нових високоенергетских материјала.

Литература обухвата 255 библиографских јединица из области истраживања које су разматране приликом писања тезе.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

У оквиру ове докторске дисертације је испитан утицај халогених супституената на вредности електростатичких потенцијала и енергије дисоцијације хемијских веза и резултати су анализирани у контексту утицаја ових карактеристика на детонабилност нитроароматичних молекула са халогеним супституентима.

Први део истраживања је обухватио испитивање: 1-флуор-2,4,6-тринитробензена, 1-хлор-2,4,6-тринитробензена, 1-бром-2,4,6-тринитробензена, 1-јод-2,4,6-тринитробензена, 3,5-дифлуор-2,4,6-тринитробензена, 3,5-дихлор-2,4,6-тринитробензена, 3,5-дибром-2,4,6-тринитробензена, 3,5-дијод-2,4,6-тринитробензена, 1,3,5-трифлуор-2,4,6-тринитробензена, 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. Анализа израчунатих мапа електростатичких потенцијала изнад централне регије молекулске површи наведених молекула је показала да вредност потенцијала опада од флуоро деривата ка јодо дериватима. Овакви резултати указују да су молекули чији су халогени супституенти атоми јода најмање детонабилни, док су молекули који у свом саставу имају флуор најдетонабилнији. Када се посматра утицај броја халогених супституената на промену вредности потенцијала, није пронађена јасна правилност. На основу вредности за енергију дисоцијације најслабијих угљеник-азот веза у овим молекулима примећено је да она опада са порастом полупречника халогеног супституента. Такође, приметно је да највеће вредности енергија имају моносупституисани тринитробензени, затим трисупституисани, док је најлакше раскинути угљеник-азот везу у дисупституисаним молекулима. Анализа утицаја геометрије система на промену потенцијала изнад централних регија ароматичног језгра је показала да без обзира на донорско-акцепторске улоге, формирање халогених веза има за последицу пад вредности потенцијала у поменутој регији.

Ипак, пад вредности је већи у случају када нитроаромат који као супституенте има атоме халогена преузме улогу донора електронске густине у халогеној интеракцији.

Други део истраживања је имао за циљ да испита геометријске параметре у кристалним структурама нитроароматичних високоенергетских једињења са халогеним супституентима које су од значаја за процену детонабилности. Анализом резултата добијених претрагом Кембричке базе структурних података примећено је да се у највећем броју структура халогени супституенти налазе на растојањима 3,6-3,8 Å. Валенциони угао који граде угљеник из ароматичног прстена за који је везан халоген, халогени атом и атом богат електронима је најчешће у распону 150°-155°. У највећем броју структура вредност торзионог угла дефинисаног атомима C-X...Y-R је у интервалу 170°-180°, на основу чега је закључено да је антипаралелна оријентација доминантна у анализираним структурама. Израчунате су мапе електростатичких потенцијала за мономере и димере одабраних кристалних структура. Анализом резултата добијених може се приметити промена потенцијала изнад централних регија молекулских површи оба молекула у димерима у односу на потенцијале изнад истих регија у мономерима. Промене вредности потенцијала се јављају у распону од 1,18% до 5,50%. Израчунати удео халогених интеракција у укупним нековалентним интеракцијама у одабраним системима се разликује у зависности од различитих фактора међу којима је оријентација молекула у кристалној решетки.

Трећи део истраживања је базиран на испитивању полицикличних нитроароматичних високоенергетских молекула који у свом саставу имају халогене супституенте. У сврху ових испитивања су коришћени: 1,4-дифлуор-5,8-динитронафтален, 1,4-дихлор-5,8-динитронафтален, 1,4-дибром-5,8-динитронафтален, 1,4-дијод-5,8-динитронафтален, 2,3-дифлуор-5,8-динитронафтален, 2,3-дихлор-5,8-динитронафтален, 2,3-дибром-5,8-динитронафтален и 2,3-дијод-5,8-динитронафтален. Из вредности израчунатих енергија дисоцијације најслабијих угљеник-азот веза у молекулима 1,4-дихало-5,8-динитронафталени може се приметити да њена вредност опада од флуоро деривата ка јодо дериватима, што може бити последица пораста полупречника супституената у истом низу. Добијени резултати указују да је 1,4-дијод-5,8-динитронафтален најдетонабилнији од свих испитиваних молекула. Анализом вредности торзионих углова између равни у којој лежи нитро група и равни у којој лежи угљенични скелет изведени су исти закључци. Битно је нагласити да су потенцијали изнад ароматичних прстенова за које су везане нитро групе позитивни. Овакви резултати су карактеристични за високоенергетске молекуле. При посматрању вредности потенцијала изнад централне регије молекулских површи 1,4-дихало-5,8-динитронафталена и 2,3-дихало-5,8-динитронафталена изнад прстена за који су везани халогени супституенти, приметан је пад од флуоро деривата ка јодо дериватима. Израчунате су интеракције за системе 1,4-дихало-5,8-динитронафтален/HCl и 2,3-дихало-5,8-динитронафтален/HCl. За системе са најнижом енергијом су израчунате мапе електростатичких потенцијала. При поређењу добијених вредности са вредностима потенцијала изолованих молекула 1,4-дихало-5,8-динитронафталена и 2,3-дихало-5,8-динитронафталена приметно је да су најзначајније промене потенцијала у модел системима у којима халогено супституисани полициклични нитроаромат преузме улогу донора електронске густине у халогеној интеракцији.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Постизање баланса између ефикасности детонације и детонабилности (осетљивости) у односу на спољне стимулансе представља један од највећих изазова у дизајнирању високоенергетских материјала. [1] Висока ефикасност високоенергетских молекула обично је

праћена и високом детонабилношћу, што може довести до нежељених експлозија и ограничити могућност употребе експлозива високих перформанси. [2] Разлог за ово лежи у чињеници да постоји низ физичких и хемијских карактеристика које истовремено утичу и на ефикасност и на детонабилност експлозива (максимална количина топлоте која се ослободи при детонацији, енталпија формирања молекула, баланс кисеоника). [3, 4] С друге стране, једна од карактеристика високоенергетских молекула која се везује само за детонабилност али не и за ефикасност детонације јесте присуство региона израженог позитивног електростатичког потенцијала у централним регионима молекулске површи као и изнад најслабијих веза у молекулу. Модификацијом електростатичког потенцијала молекула би се могла модификовати и детонабилност, при чему би материјал задржао своје детонационе перформансе. Очигледан начин за модификацију електростатичког потенцијала је увођење нових супституената у високоенергетске молекуле, међутим, такве грубе интервенције значајно мењају и детонационе перформансе. Други начин је модификација електростатичког потенцијала путем електростатичких интеракција са околним молекулима. [5] Једна од група електростатичких интеракција која би могла бити од значаја у молекулима високоенергетских материјала са халогеним супституентима су халогене интеракције. [6, 7]

У оквиру истраживања из ове докторске дисертације по први пут је детаљно испитан утицај халогених супституената на детонабилност високоенергетских нитроароматичних молекула. Халогени супституенти могу да утичу на детонабилност на два начина: успостављањем халогених интеракција и модификацијом електростатичког потенцијала изнад централних региона молекулске површи и стерним одбијањем са суседним нитро групама услед чега долази до нарушавања делокализације између нитро групе и ароматичног система. Систематско испитивање електростатичких потенцијала нитроароматичних молекула са различитим халогеним супституентима које је урађено у првом делу дисертације послужило је као основ за даља испитивања утицаја електростатичких интеракција на вредности електростатичких потенцијала ових молекула. Детаљна анализа кристалних структура нитроароматичних молекула са халогеним супституентима пружила је увид у значај халогеног везивања у кристалима ових молекула. На основу систематске анализе кристалних структура, одабрани су карактеристични примери нитроароматичних молекула са халогеним супституентима који су искоришћени за квантохемијске прорачуне. Поређењем електростатичких потенцијала мономера одабраних молекула са електростатичким потенцијалима истих молекула у димерима који почивају на халогеном везивању дошло се до генералних закључака који потврђују да халогене интеракције могу бити искоришћене за модификовање вредности електростатичких потенцијала нитроароматичних молекула. Ови закључци су у складу са претходно спроведеним експерименталним истраживањима на кокристалима 2,4,6-тринитротолуена (TNT) и 1-хлор-2,4,6-тринитробензена (TNCB). [7] Приликом кокристализације ова два молекула успостављају се халогене $\text{Cl}\cdots\text{O}$ интеракције. Резултати мерења детонабилности кокристала су показали да укупна осетљивост износи $h_{50} = 92,9$ cm што је ниже од вредности која је измерена за појединачне молекуле TNT и TNCB.

У завршном делу ове дисертације испитан је и утицај величине халогеног супституента на геометрију суседне нитро групе и детонабилност испитиваних молекула. Резултати квантохемијских прорачуна на одабраним нитроароматичним молекулима показали су да већи халогени супституенти доводе до већег одступања суседне нитро групе од планарности, што за последицу има слабљење угљеник-азот везе услед смањене делокализације између нитро групе и ароматичног система. Слабљење угљеник-азот везе је доказано рачунањем енергија дисоцијације везе, величине која се стандардно користи као један од најпоузданијих индикатора детонабилности молекула. Ово је у складу са претходним експерименталним

истраживањима која су pokazala да одступање равни нитро групе од планарности доводи до слабења везе између нитро групе и остатка молекула. [8]

На основу свега наведеног, може се закључити да се резултати постигнути у оквиру ове дисертације у потпуности уклапају у савремене студије особина високоенергетских материјала укључујући и оне које се фокусирају на дизајнирање нових материјала са унапређеним карактеристикама.

Литература:

- [1] Y. Wu, Y. Liu, K. Liang, X. He, Y. Liu, C. Xiao and Y. Wang, *JACS Au* 2025, 5, 8, 3904–3913
<https://doi.org/10.1021/jacsau.5c00511>
- [2] C. Zhang, F. Jiao and H. Li, *Cryst. Growth Des.* 2018, 18, 10, 5713–5726.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00929>
- [3] P. Politzer and J. S. Murray, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2016, 41, 414–425.
<https://doi.org/10.1002/prop.201500349>
- [4] P. Politzer and J. S. Murray, *J. Mol. Model.*, 2015, 21, 262.
<https://doi.org/10.1007/s00894-015-2793-z>
- [5] D. S. Kretić, J. I. Radovanović and D. Ž. Veljković, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 7472–7479.
<https://doi.org/10.1039/D1CP00189B>
- [6] G. R. Desiraju, R. Gautam, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati and K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.*, 2013, 85, 1711–1713.
<http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>
- [7] G. Liu, S-H. Wei and C. Zhang, *Cryst. Growth Des.* 2020, 20, 10, 7065–7079.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01097>
- [8] Y. Ma, Q. Huang, H. Z. Li, B. S. Tan, Y. C. Liu and Z. W. Yang, *Hanneng Cailiao*, 2017, 25, 86–88.
[10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.014](http://dx.doi.org/10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.014)
- [9] A. A. Aina, A. J. Misquitta, M. J. S. Phipps and S. L. Price, *ACS Omega* 2019, 4, 5, 8614–8625.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00648>

Г. Објављени радови и саопштења који чине део докторске дисертације

Из резултата ове докторске дисертације проистекла су два научна рада од којих је један публикован у врхунском међународном часопису (катеорија M21), а други у истакнутом међународном часопису (катеорија M22). Поред тога, резултати су представљени кроз 6 саопштења на скуповима од националног значаја (катеорија M64) и 1 саопштења на међународним скуповима (катеорија M34).

Радови у врхунским међународним часописима (M21):

1. **Aleksandra B. Đunović**, Dušan Ž. Veljković, “Halogen bonds as a tool in the design of high energetic materials: evidence from crystal structures and quantum chemical calculations“,

Радови у истакнутим међународним часописима (M22):

1. Ivana S. Veljković, **Aleksandra B. Đunović**, Dušan Ž. Veljković, „Influence of halogen substituents on sensitivity towards detonation of polycyclic nitroaromatic high-energy molecules“, J Phys Org Chem., 2024, 37, e4649.
<https://doi.org/10.1002/poc.4649>

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

1. Dragan B. Ninković, **Aleksandra B. Đunović**, Dušan Ž. Veljković. *Influence of halogen bonding on the sensitivity of high-energy molecules towards detonation*. 27th conference of the Serbian crystallographic society, 2021, Kragujevac, Serbia, Abstract Book, p. 78.
2. **Aleksandra B. Đunović**, Danijela S. Kretić, Ivana S. Veljković, Dušan Ž. Veljković, *Role of noncovalent interactions in the control of the sensitivity of high energetic molecules towards detonation*, 27th conference of the Serbian crystallographic society, 2021, Kragujevac, Serbia, Abstract Book, p. 14.
3. **Aleksandra B. Đunović**, Ivana S. Veljković, Dušan Ž. Veljković. *Influence of the presence of halogen substituents on high-energy properties of nitroaromatic molecules*. 8th Conference of the Young Chemists of Serbia, 2022, Belgrade, Serbia, Abstract Book, p. 136.
4. **Aleksandra B. Đunović**, Ivana S. Veljković, Vanja Šajatović, Dušan Ž. Veljković. *Role of halogen substituents in the desing of halogen-containing high-energy materials*. Twentieth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, 2022, Belgrade, Serbia, Abstract Book, p. 23.
5. Ивана С. Вељковић, **Александра Б. Ђуновић**, Душан Ж. Вељковић. *Теоријско проучавање утицаја халогених супституената на осетљивост полицикличних нитроароматичних експлозива*. 59. Саветовање Српског хемијског друштва, 2023, Нови Сад, Србија, Кратки изводи радова, стр. 113.
6. **Aleksandra B. Đunović**, Dušan Ž. Veljković. *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, 2023, Novi Sad, Serbia, Abstract Book, p. 104.

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34):

1. Dušan Ž. Veljković, **Aleksandra B. Đunović**. *Quantum Chemical Study of Influence of Halogen Bonds on the Sensitivity of Organic Expl osives*. Virtual 4th international symposium on halogen bonding, 2020, Stellenbosch, South Africa, Abstract Book, p. 148.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације Александре Б. Ђуновић је проверена 3. 10. 2025. године на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр.204/22.06.2018). Помоћу програма iThenticate утврђено је да количина подударана текста износи 2%. Овај степен подударности је последица личних имена, универзалних скраћеница и

термина везаних за област истраживања, назива једињења, као и претходно публикованих резултата истраживања проистеклих из дисертације, што је прихватљиво у складу са чланом 9. овог Правилника. Комисија сматра да је докторска дисертација Александре Б. Ђуновић оригинална, као и да су поштована академска правила цитирања, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак

Комисија је на основу детаљног прегледа дисертације кандидаткиње Александре Б. Ђуновић под насловом **„Квантнохемијско и кристалографско проучавање утицаја халогених супституената на детонабилност нитроароматичних експлозива“** закључила да је кандидаткиња успешно одговорила на све постављене задатке и циљеве. Комисија је мишљења да је дисертација резултат самосталног, темељног и оригиналног истраживачког рада.

Основни задатак истраживања спроведеног током израде ове докторске дисертације је да расветли улогу халогених супституената у контроли детонабилности молекула нитроароматичних експлозива, као и да установи нове правилности које се могу применити за дизајнирање високоенергетских молекула са унапређеним особинама. Резултати спроведених истраживања су показали да халогени супституенти могу бити искоришћени за контролу детонабилности ових експлозива на два начина: путем халогених интеракција које модификују електростатичке потенцијале на површи молекула и путем стерних одбијања између халогеног супституента и суседних нитро група што за последицу има слабљење угљеник-азот везе.

У оквиру дисертације систематски су испитане геометрије и енергије халогених интеракција у кристалним структурама нитроароматичних молекула са халогеним супституентима. Одабрани су карактеристични примери кристалних структура и израчунате мапе електростатичког потенцијала за мономере и димере издвојене из тих структура. Поређењем ових мапа електростатичког потенцијала показано је да формирање халогених интеракција значајно мења вредности електростатичког потенцијала изнад централних региона молекулских површи ових молекула, што је један од најважнијих индикатора детонабилности нитроароматичних материјала. Ови резултати су у складу са ранијим резултатима експерименталних истраживања који су показали да код молекула нитроароматичних експлозива у кокристалима у којима учествују у халогеним интеракцијама долази до модификације експериментално измерених вредности детонабилности.

Поред тога, испитан је и утицај величине халогених супституената на геометрију суседних нитро група. Резултати су показали да волуминозни халогени супституенти доводе до деформације геометрије нитро групе и спречавања делокализације између нитро групе и ароматичног прстена. Ово за последицу има слабљење угљеник-азот везе и њену олакшану дисоцијацију, што је први корак у сложеном механизму детонације нитроароматичних молекула.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у једном раду штампаном у водећем међународном часопису (M21) и једном раду штампаном у међународном часопису (M22), као и у оквиру 7 саопштења на домаћим и међународним научним скуповима.

На основу свега изложеног Комисија сматра да су испуњени сви услови за одбрану докторске дисертације и предлаже Наставно-научном већу Универзитета у Београду - Хемијског факултета, да прихвати поднету докторску дисертацију Александре Б. Ђуновић, мастер хемичара под насловом **„Квантнохемијско и кристалографско проучавање утицаја халогених супституената на детонабилност нитроароматичних експлозива“** и одобри њену одбрану у поступку за стицање звања доктора хемијских наука.

У Београду,

07.10.2025.

Комисија:

др Весна Медаковић, доцент
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Божидар Чобелић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

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