

Наставно-научном већу Универзитета у Београду - Хемијског факултета

Молим Наставно-научно веће Универзитета у Београду - Хемијског факултета да ми одобри пријаву теме докторске дисертације под називом „**Теоријско проучавање утицаја халкогених и пниктогених интеракција на детонабилност нитроароматичних експлозива**”.

**Образложење теме:**

**1. Научна област:** Хемија

Ужа научна област: Општа и неорганска хемија

**2. Предмет научног истраживања**

Предмет научног истраживања предложене докторске дисертације обухвата квантнохемијско и кристалографско проучавање утицаја халкогених и пниктогених интеракција на детонабилност нитроароматичних експлозива. У оквиру ове докторске дисертације испитиваће се утицај нековалентних интеракција халкогеног и пниктогеног типа на неке од најважнијих индикатора детонабилности као што су вредности енергије дисоцијације најслабије везе у молекулима нитроароматичних експлозива, вредности позитивног електростатичког потенцијала у централним регијама молекулске површине али и геометрија нитро групе у односу на раван ароматичног прстена. Посебна пажња ће бити посвећена анализи утицаја халкогених и пниктогених интеракција на енергију дисоцијације одабраних хемијских веза имајући у виду да је дисоцијација најслабије везе (углавном угљеник – азот веза) почетни корак у иницијацији процеса детонације нитроароматичних високоенергетских молекула. Поред тога, биће испитан утицај ових нековалентних интеракција на вредности електростатичког потенцијала у центру нитроароматичних молекула и/или изнад угљеник-азот везе с обзиром да је присуство области позитивног електростатичког потенцијала у овим регијама нитроароматичних молекула један од најважнијих индикатора високе детонабилности молекула. Детаљно ће бити анализирани разлике између интермолекулских и интрамолекулских халкогених и пниктогених интеракција у погледу њиховог утицаја на наведене индикаторе детонабилности, укључујући и вредности енергије дисоцијације најслабије везе, електростатичког потенцијала у одабраним регионима молекулске површине, вредности Вибергових индекса за угљеник – азот везе као и одабраних

геометријских параметара који могу да утичу на детонабилност молекула. Енергије халкогених и пниктогених интеракција у кристалним структурама и модел системима које садрже типичне нитроароматичне молекуле биће израчунате применом веома прецизних квантохемијских метода (CCSD(T)/CBS), док ће њихова природа бити разјашњена помоћу прорачуна декомпозиције енергије. На основу резултата квантохемијских прорачуна и анализе геометријских параметара из кристалних структура биће проучавана веза између енергије и геометрије ових нековалентних интеракција и детонабилности нитроароматичних молекула.

### 3. Основне хипотезе

Халкогене и пниктогене интеракције су нековалентне интеракције које се успостављају између електрофилних региона елемената из 16. односно 15. групе Периодног система елемената (халкогени и пниктогени елементи) везаних у молекулу и нуклеофилног региона неког другог елемента. [1, 2] Елементи који се најчешће срећу као акцептори електронске густине у халкогеним интеракцијама су кисеоник, сумпор и селен, док су елементи који се најчешће срећу као акцептори електронске густине у пниктогеним интеракцијама азот, фосфор и арсен. С обзиром на велику заступљеност азота и кисеоника у молекулима нитроароматичних експлозива и имајући у виду чињеницу да нековалентне интеракције значајно утичу на читав низ детонационих карактеристика експлозива, проучавање утицаја халкогених и пниктогених интеракција на детонабилност нитроароматичних молекула може у великој мери допринети расветљавању фактора који утичу на осетљивост ове групе високоенергетских материјала.

Могућност практичне примене потенцијалних високоенергетских материјала (експлозива, горива и пиротехничких средстава) у великој мери је одређена двема карактеристикама: ефикасношћу и детонабилношћу. [3-5] Ефикасност високоенергетског материјала обухвата брзину и притисак детонације, док се детонабилност дефинише као осетљивост коју неки материјал показује према различитим врстама спољашњих утицаја (механички удар, загревање, електрична варница). [5] Један од најважнијих задатака приликом дизајнирања нових високоенергетских материјала јесте повећање ефикасности и смањење детонабилности ових молекула. [3-6] Ипак, постизање баланса између ефикасности и детонабилности експлозива није лако јер у највећем броју случајева експлозиви који се одликују

високом ефикасношћу истовремено имају и високу детонабилност. [3] Разлог за ово лежи у чињеници да постоје многи заједнички фактори који на различите начине утичу и на детонабилност експлозива али и на њихову ефикасност. Један од таквих фактора је присуство нековалентних интеракција између молекула у кристалним структурама.[7] Док интрамолекулске привлачне интеракције између нитро групе и суседних атома и атомских група могу отежати одлазак нитро групе и на тај начин смањити детонабилност молекула, одбојне интеракције могу довести до нарушавања планарности између нитро групе и ароматичног прстена, а тиме довести до нарушавања делокализације и слабења угљеник – азот везе. Познат је пример једног од најмање детонабилних конвенционалних експлозива, 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензена (ТАТВ), у чијој структури постоји мрежа интрамолекулских водоничних веза између  $-NH_2$  и  $-NO_2$  група. Та мрежа интрамолекулских интеракција отежава дисоцијацију нитро групе и тиме у великој мери утиче на стабилност овог молекула. [8] С друге стране, уколико су нековалентне интеракције електростатичке природе, оне могу довести до измена у расподели наелектрисања изнад површине молекула. Имајући у виду да је присуство области израженог позитивног електростатичког потенцијала изнад централних регија молекула један од најважнијих индикатора високе детонабилности, овакве промене у расподели наелектрисања представљају још један пут којим халкогене и пниктогене интеракције могу утицати на детонабилност молекула. [3, 5]. Систематским испитивањем свих начина на који одређене групе нековалентних интеракција утичу на детонабилност високоенергетских материјала могуће је успоставити сет правила на основу којих би се могао предвидети њихов претежни утицај на детонационе карактеристике молекула.

Овакав приступ има и потенцијалну практичну примену, с обзиром да су познати примери кокрстала нитроароматичних експлозива где је након успостављања нековалентних интеракција дошло до промене детонабилности експлозива (упечатљив пример је кокрystal који се састоји од молекула 2,4,6-тринитротолуена (TNT) и високоенергетског молекула CL20). [6, 9]

Поред тога, резултати постигнути у оквиру ове докторске дисертације ће бити од великог значаја за разумевање детонабилности хетероцикличних нитроароматичних експлозива, имајући у виду да су халкогени и пниктогени атоми у њима заступљенији него у класичним нитроароматичним молекулима. [10]

У оквиру ове докторске дисертације биће проучен утицај халкогеног и пниктогеног везивања на детонабилност нитроароматичних експлозива, преко

њиховог утицаја на најважније индикаторе и параметре детонабилности. Посебно ће бити разматрани утицаји интермолекулских и интрамолекулских интеракција као и случајеви у којима су нитроароматични молекули у саставу кокрстала. На основу резултата теоријских истраживања спроведених у оквиру ове дисертације биће предложена нова правила за дизајнирање експлозива са смањеном детонабилношћу и задовољавајућом ефикасношћу.

#### **4. Циљ истраживања и очекивани резултати**

Циљ истраживања која ће бити спроведена у оквиру ове докторске дисертације је проучавање утицаја халкогених и пниктогених интеракција на вредности најзначајнијих индикатора детонабилности нитроароматичних молекула. У те индикаторе превасходно спадају вредности енергије дисоцијације најслабије везе, присуство области позитивног електростатичког потенцијала у централним областима проучаваних молекула и изнад C-NO<sub>2</sub> веза, степен одступања равни нитро групе од планарности у односу на ароматични прстен, топлоте формирања молекула као и други индикатори детонабилности. С обзиром да халкогене и пниктогене интеракције превасходно електростатичке природе оправдано је очекивати да ће приликом њиховог успостављања доћи до промена вредности електростатичких потенцијала молекула који учествују у тим интеракцијама. С друге стране, формирање интрамолекулских халкогених и пниктогених интеракција између нитро група и атома или група у њиховом суседству може отежати дисоцијацију нитро групе и на тај начин смањити детонабилност молекула.

У првом делу истраживања биће претражена Кембричка база кристалографских података и биће идентификоване све интермолекулске и интрамолекулске халкогене и пниктогене интеракције у кристалним структурама високоенергетских нитроароматичних молекула. Биће анализирани најзаступљенији обрасци халкогеног и пниктогеног везивања у којима учествују наведени молекули, као и утицај ових нековалентних интеракција на вредности геометријских параметара који су од значаја за процену високоенергетских карактеристика нитроароматичних молекула (угао између равни у којима леже нитро група и ароматични прстен, дужина угљеник – азот везе и други). Посебно ће бити проучаване геометрије халкогених и пниктогених интеракција у случајевима различитих полиморфа нитроароматичних експлозива. Специјални случајеви хетероцикличних нитроароматичних молекула ће такође бити

анализирани, имајући у виду да хетеро атоми често могу учествовати у додатним халкогеним односно пниктогеним интеракцијама, али и да могу значајно изменити расподелу електростатичког потенцијала на површини молекула чиме утичу на његову детонабилност. Проучавања кристалних структура ће се фокусирати на анализу одабраних геометријских параметара као што су угао између равни нитро-групе и ароматичног прстена и дужина најслабије везе у молекулу. Поред тога, биће анализирани и геометријски параметри који дефинишу начин паковања ових молекула у кристалној решетки. На основу анализе геометријских параметара биће одабрани типични примери кристалних структура са халкогеним и пниктогеним интеракцијама и они ће бити искоришћени за конструисање модел система за квантохемијске прорачуне.

У другом делу истраживања биће урађено квантохемијско проучавање енергија и геометрија халкогених и пниктогених интеракција које укључују одабране нитроароматичне молекуле. Прорачуни ће бити урађени како на геометријама молекула преузетим из кристалних структура, тако и на модел системима. Посебна пажња биће посвећена поређењу утицаја интрамолекулских и интермолекулских нековалентних интеракција на геометрије ових молекула. Биће испитана и природа халкогених и пниктогених интеракција применом прорачуна декомпозиције енергије. Поређењем резултата анализе кристалографских података из претходног дела истраживања и резултата квантохемијских прорачуна у гасној фази биће расветљен утицај кристалног паковања на геометрије и енергије халкогених и пниктогених интеракција у наведеним системима.

У трећем делу истраживања биће израчунати и анализирани најважнији индикатори детонабилности високоенергетских молекула коришћењем квантохемијских прорачуна као и прорачуна заснованих на Теорији функционала густине (*Density Functional Theory - DFT*). Најважнији индикатори детонабилности ових молекула су енергије дисоцијације најслабијих хемијских веза у молекулима, вредности електростатичког потенцијала у централним регијама молекула као и изнад најслабијих хемијских веза, Вибергови индекси израчунати за најслабије хемијске везе, топлоте формирања молекула, као и вредности енергија граничних орбитала (НОМО и LUMO орбитале)<sup>1</sup>. Вредности индикатора детонабилности биће израчунате за

---

<sup>1</sup> НОМО – Highest Occupied Molecular Orbital; LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital

молекуле који учествују у халкогеним и пниктогеним интеракцијама, као и за оне који не учествују у оваквим интеракцијама. Поређењем резултата за ова два случаја биће расветљен утицај халкогених и пниктогених интеракција на детонабилност нитроароматичних молекула. Утицај присуства халкогених и пниктогених интеракција на детонабилност експлозива биће испитан и у квалитативном и у квантитативном смислу. Енергије и геометрије халкогених и пниктогених интеракција биће израчунате и анализирани у доступним полиморфима нитроароматичних молекула преузетим из кристалних структура.

На основу резултата анализе геометријских података преузетих из кристалних структура, израчунатих енергија и геометрија халкогених и пниктогених интеракција као и израчунатих вредности најзначајнијих индикатора детонабилности високоенергетских нитроароматичних молекула биће систематски описан утицај присуства халкогених и пниктогених интеракција на детонабилност нитроароматичних експлозива. Овако добијени резултати биће анализирани у контексту могуће примене у дизајнирању експлозива које карактерише умерена детонабилност и висока ефикасност.

## **5. Методе истраживања**

Кристалне структуре познатих нитроароматичних експлозива у којима се јављају халкогене и пниктогене интеракције биће преузете из Кембричке базе структурних података. Анализом кристалних структура биће одређене најчешће геометрије ових интеракција, њихов удео у укупним нековалентним интеракцијама у кристалној структури као и најчешћи обрасци халкогеног и пниктогеног везивања. Посебно ће бити анализирани дужине угљеник – азот веза и углови између равни нитро групе и равни ароматичног прстена, с обзиром да се ове величине доводе у везу са детонабилношћу нитроароматичних експлозива. Хиршфелдове мапе ће бити израчунате за све издвојене кристалне структуре у којима су присутне халкогене или пниктогене интеракције. Структуре које су одређене помоћу методе неутронске дифракције ће бити идентификоване и засебно анализирани, с обзиром да ова метода пружа прецизне податке о положајима атома. На основу систематске анализе кристалографских података биће издвојени карактеристични примери кристалних структура са интрамолекулским и интермолекулским халкогеним и пниктогеним

интеракцијама и они ће бити употребљени за дизајнирање модел система приликом каснијих квантохемијских прорачуна.

Применом квантохемијских прорачуна биће одређене енергије и геометрије халкогених и пниктогених интеракција у модел системима дизајнираним на основу анализе кристалних структура из Кембричке базе структурних података. Биће проучаване геометрије молекула добијене прорачунима оптимизације геометрије у газној фази, али и геометрије директно преузете из кристалних структура. Прорачуни ће бити рађени за примере познатих нитроароматичних експлозива као што су 1,3,5-тринитробензен; 2,4,6-тринитротолуен; 2,4,6-тринитрофенол, 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин али и за друге нитроароматичне молекуле, укључујући и примере хетероцикличних нитроароматичних експлозива (2,4,6-триамино-5-нитропиримидин-1,3-диоксид, 2,5-диамино-3,6-динитропирозин и други). Прорачунима декомпозиције енергије интеракција биће расветљена природа анализираних нековалентних интеракција.

За одабране молекуле нитроароматичних експлозива биће израчунате мапе електростатичких потенцијала за случајеве у којима они не учествују у халкогеном и пниктогеном везивању везивању, као и за случајеве у којима ови молекули граде наведене интеракције. Поређењем овако добијених резултата биће процењен утицај халкогеног и пниктогеног везивања на промену вредности електростатичких потенцијала у областима молекулске површине које су од значаја за процену детонабилности експлозива (централне регије молекулске површине и области изнад C-NO<sub>2</sub> веза).

Посебно ће бити анализирани случајеви нитроароматичних молекула у којима долази до формирања интрамолекулских халкогених и пниктогених интеракција између NO<sub>2</sub> група и супституената у њиховом суседству. Енергије дисоцијације C-NO<sub>2</sub> веза биће израчунате за примере геометрија у којима постоје халкогене и пниктогене интеракције и биће упоређене са енергијама дисоцијације ових веза у геометријама у којима не долази до формирања интрамолекулских интеракција наведеног типа. Поред тога, биће упоређене и позитивне вредности електростатичког потенцијала изнад центра молекула и C-NO<sub>2</sub> веза за ова два случаја. На основу поређења добијених резултата биће систематски описан утицај интрамолекулских халкогених и пниктогених интеракција на детонабилност нитроароматичних молекула.

За теоријско израчунавање енергија халкогених и пниктогених интеракција биће коришћене квантохемијске методе високог нивоа (CCSD(t), MP2 и друге неопходне

методе ) као и методе засноване на Теорији функционала густине.

За оптимизације геометрије молекула, израчунавање вредности молекулског електростатичког потенцијала и енергије дисоцијације угљеник-азот везе у модел системима биће коришћене методе засноване на Теорији функционалне густине. Израчунате вредности енергије дисоцијације C-NO<sub>2</sub> везе биће упоређене са експерименталним вредностима из литературе за нитроароматичне молекуле за које су ови подаци доступни.

Комбиновањем резултата анализе кристалних структура са резултатима квантнохемијских и DFT прорачуна енергија интеракција и вредности одабраних индикатора детонабилности биће квантитативно и квалитативно одређен утицај халкогених и пниктогених интеракција на детонабилност нитроароматичних молекула.

## 6. Литература

Литература ће током рада бити проширена у складу са потребама истраживања.

1. B. Lin, H. Liu, I. Karki, E. C. Vik, M. D. Smith, P. J. Pellechia, K. D. Shimizu, [Pnictogen Interactions with Nitrogen Acceptors](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202304960.
2. I. Fiduccia, D. Ricci, C. Rizzo, A. Pace, I. Pibiri, [Non-canonical  \$\sigma\$ -hole interactions: halogen, chalcogen, and pnictogen bonds in biomolecular structure and drug design](#), *Coord. Chem. Rev.*, 2026, **552**, 217515.
3. P. Politzer, J. S. Murray, [High Performance, Low Sensitivity: Conflicting or Compatible?](#), *Propellants Explos. Pyrotech.* 2016, **41**, 414.
4. R. V. Kent, R. A. Wiscons, P. Sharon, D. Grinstein, A. A. Frimer, A. J. Matzger, [Cocrystal Engineering of a High Nitrogen Energetic Material](#), *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 219.
5. P. Politzer, J. S. Murray, [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*, 2015, **21**, 25.
6. G. Liu, S.-H. Wei, C. Zhang, [Review of the Intermolecular Interactions in Energetic Molecular Cocrystals](#), *Cryst. Growth Des.* 2020, **20**, 7065.
7. A. B. Đunovića, D. Ž. Veljković, [Halogen bonds as a tool in the design of high energetic materials: evidence from crystal structures and quantum chemical calculations](#), *CrystEngComm*, 2021, **23**, 6915-6922.
8. A. L. Shoaf, C. A. Bayse, [Trigger bond analysis of nitroaromatic energetic materials using wiberg bond indices](#), *J. Comput. Chem.* 2018, 39, **19**, 1236-1248.

9. H. Li, Y. Shu, S. Gao, L. Chen, Q. Ma, X. Ju, [Easy methods to study the smart energetic TNT/CL-20 co-crystal](#). *J Mol Model* 2013, **19**, 4909–4917.
10. A. Aizikovich, A. Shlomovich, A. Cohena, M. Gozin, [The nitration pattern of energetic 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine derivatives containing azole functional groups](#), *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 13939-13946.