

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 N,N-дихалогеноамино-група на структуру и детонационе карактеристике нитроароматичних једињења**”.

Образложење теме:

1. Научна област: Хемија

Ужа научна област: Општа и неорганска хемија

2. Предмет научног истраживања

Предмет научног истраживања предложене докторске дисертације обухвата квантохемијско и кристалографско проучавање утицаја присуства N,N-дихалогеноамино-група ($-NF_2$, $-NCl_2$, $-NBr_2$, и $-NI_2$) на структуру, електронске и детонационе карактеристике нитроароматичних експлозива. У оквиру ове докторске дисертације проучавање се утицај присуства N,N-дихалогеноамино-група на структуру нитроароматичних молекула као и на паковање ових молекула у кристалним структурама. Ово подразумева проучавање како експериментално одређених кристалних структура тако и структура добијених поступком оптимизације геометрије приликом квантохемијских прорачуна. Поред тога, проучавање се утицај ових група на вредности познатих индикатора детонабилности нитроароматичних молекула као што су енергије и геометрије граничних орбитала, молекулски електростатички потенцијал, енергије дисоцијације најслабијих хемијских веза у молекулима, вредности Вибергових индекса и парцијалних наелектрисања као и енергије нековалентних интеракција које могу да утичу на структуру ових молекула. Коначно, биће проучаване детонационе карактеристике нитроароматичних молекула са дихалогеноамино супституентима са фокусом на топлотама формирања и брзинама и притисцима детонације. Ове вредности ће бити објашњене у контексту претходно урађених анализа структурних и електронских својстава проучаваних молекула. На основу резултата квантохемијских прорачуна и анализе геометријских параметара из кристалних структура и оптимизованих геометрија биће испитане детонационе карактеристике N,N-дихалогеноамино-група као потенцијалних експлозофора, али и утицај присуства ових група на детонационе карактеристике нитроароматичних

молекула.

3. Основне хипотезе

Развијање нових високоенергетских материјала са унапређеним детонационим карактеристикама је у фокусу бројних експерименталних и теоријских студија у последњим деценијама. [1-3] Под детонационим карактеристикама углавном се подразумевају две групе особина експлозива: детонационе перформансе (ефикасност) и детонабилност (осетљивост) високоенергетског материјала у односу на различите спољне стимулансе (механички удар, електрична варница, топлота, зрачење). Ефикасност детонације се пре свега огледа у брзини (D) и притиску (P) детонације. За процену вредности брзине и притиска детонације користе се математичке релације попут Камлет-Џејкобсових (*Kamlet-Jacobs*) једначина које дају поуздане вредности D и P за експлозиве који се састоје из угљеника, водоника, азота и кисеоника. [3] За експлозиве који садрже додатне атоме постоје и емпиријски прилагођене верзије ових једначина. [4] С друге стране, детонабилност експлозива је много теже предвидети и за свеобухватне анализе ове врсте се комбинују резултати прорачуна електронских карактеристика високоенергетског молекула (електростатички потенцијал молекула, енергије дисоцијације најслабије хемијске везе, енергије граничних орбитала, парцијална наелектрисања као и додатне особине уколико је потребно) са анализом геометријске структуре молекула која може да укаже на повећан напон у молекулу или на стерна одбијања која могу да утичу на високу осетљивост. [5]

Приликом дизајнирања високоенергетских молекула тежи се постизању високе ефикасности и ниске детонабилности. Међутим, молекуле који имају овакве карактеристике је веома тешко дизајнирати јер постоји тренд пораста осетљивости високоенергетских молекула са порастом ефикасности детонације. Ово је посебно изражено у случају класичних CHNO-експлозива (експлозиви који се састоје из угљеника, водоника, азота и кисеоника) попут нитроароматичних молекула. Разлози за наведену појаву још увек нису довољно разјашњени али постоји консензус да овом тренду доприноси чињеница да и детонабилност и ефикасност наведених експлозива зависе од неколико заједничких фактора међу којима су топлота реакције, густина кристала и присуство нековалентних интеракција. [5]

Један од начина да се превазиђе овај проблем је фокусирање на некласичне високоенергетске молекуле попут оних који у свом саставу имају супституенате са

халогеним елементима. [6,7] Већ дуго је познато да органски молекули са N,N-дифлуороамино-групом показују извесне високоенергетске карактеристике. [8] С друге стране, присуство халогених елемената у високоенергетским молекулима чини ове материјале потенцијалним биоцидним агенсима који могу да се користе за санацију терена након потенцијалне употребе биолошког оружја. [9] Наведене N,N-дифлуороамино-групе, за разлику од нитро-група, не теже планарном распореду у односу на ароматични прстен, што доводи до другачијег обрасца нековалентног везивања и одбијања у кристалној решетки у односу на оне који постоје у класичним нитроароматичним структурама. Ово надаље утиче на густину кристала али и на друге факторе од којих зависи ефикасност и детонабилност експлозива, попут деформације најслабијих хемијских веза у молекулу. Поред тога, N,N-дифлуороамино-групе доводе до специфичног обрасца расподеле електростатичког потенцијала по површини молекула који значајно утиче на детонабилност високоенергетских материјала. Ово је од посебне важности у случају комбиновања нитро- и N,N-дифлуороамино супституената јер би тиме могло да се постигне фино подешавање како детонабилности, тако и ефикасности овако дизајнираних експлозива.

И поред постојања доказа о високоенергетским карактеристикама ароматичних молекула са N,N-дифлуороамино супституентима, ова класа једињења је веома мало проучавана у контексту високоенергетских материјала. Додатно, детонационе карактеристике једињења са другим N,N-дихалогенамино-групама (-NCl₂, -NBr₂, и -NI₂), као и са комбинацијом различитог броја нитро- и N,N-дихалогенамино-група готово да уопште нису проучаване нити описане у литератури.

У оквиру ове докторске дисертације биће проучаван утицај присуства N,N-дихалогенамино-група на ефикасност и детонабилност нитроароматичних молекула. Посебно ће бити разматрани утицаји присуства ових група на структуру молекула, обрасце нековалентних интеракција као и утицај на енергије најслабијих хемијских веза, граничних орбитала и расподелу електростатичког потенцијала на површини молекула. На основу резултата теоријских истраживања спроведених у оквиру ове дисертације биће предложене структуре нових високоенергетских молекула са смањеном детонабилношћу и задовољавајућом ефикасношћу.

4. Циљ истраживања и очекивани резултати

Циљ истраживања која ће бити спроведена у оквиру предложене докторске

дисертације је систематско проучавање утицаја присуства N,N-дихалогенамино-група на структурне и електронске карактеристике нитроароматичних молекула које утичу на детонациона својства овако дизајнираних високоенергетских материјала.

У првом делу истраживања биће проучаване геометрије до сада синтетисаних нитроароматичних молекула са N,N-дихалогенамино супституентима за које су доступне кристалне структуре. У оквиру ове анализе биће идентификовани најчешћи обрасци нековалентних интеракција у кристалним структурама ових молекула као и утицај N,N-дихалогенамино-група на геометрију нитро-група. Посебно ће бити проучаване евентуалне одбојне интеракције између ове две врсте супституената јер такве интеракције могу да доведу до деформације и слабљења C-NO₂ везе чије раскидање је често први корак у процесу детонације нитроароматичних молекула.

У другом делу истраживања планирано је детаљно квантохемијско проучавање геометрија и електронских карактеристика нитроароматичних молекула са N,N-дихалогенамино супституентима. Геометрије нитроароматичних молекула са -NF₂, -NCl₂, -NBr₂, и -NI₂ супституентима биће оптимизоване и анализиране. У оквиру ове анализе фокус ће бити на нековалентним везама и стерним одбијањима која су присутна у структурама ових молекула и која би могла да утичу на њихове детонационе карактеристике. Резултати ових анализа биће упоређени са анализом експериментално одређених геометрија наведених молекула у кристалним структурама. За оптимизоване геометрије проучаваних молекула биће израчунате вредности најпознатијих индикатора детонабилности као што су енергије граничних орбитала, парцијална наелектрисања, молекулски електростатички потенцијали и енергије најслабијих хемијских веза у молекулима. Вредности електростатичког потенцијала у централним регијама молекулске површине су посебно корисне за процену детонабилности, имајући у виду да јако позитивно наелектрисање у средишњим регијама молекула указује на високу детонабилност у односу на механички удар. На основу резултата квантохемијских прорачуна биће изведени закључци о утицају присуства N,N-дихалогенамино група на наведене индикаторе детонабилности нитроароматичних молекула.

У трећем делу истраживања биће израчунате вредности брзине и притиска детонације за одабране нитроароматичне молекуле са N,N-дихалогенамино супституентима као и вредности топлота формирања ових молекула које се такође користе за процену детонационих перформанси. Поред овога, биће израчунате и

вредности баланса кисеоника за све испитиване високоенергетске молекуле.

На основу резултата анализе кристалних структура и квантохемијских прорачуна биће систематски описан утицај N,N-дихалогенамино група на ефикасност и детонабилност нитроароматичних експлозива.

5. Методе истраживања

Кристалне структуре малих органских молекула са N,N-дихалогенамино супституентима биће преузете из Кембричке базе структурних података (*Cambridge Structural Database – CSD*). Анализом кристалографских података биће идентификовани обрасци нековалентног везивања у кристалним структурама ових молекула, са посебним фокусом на структуре нитроароматичних молекула са N,N-дихалогенамино супституентима. Детаљно ће бити анализирани вредности углова између равни нитро-групе која се налази у суседству N,N-дихалогенамино-групе и равни ароматичног прстена, с обзиром да велика одступања од планарности између ових равни значајно утичу на пораст детонабилности нитроароматичних молекула. Биће израчунате и анализирани Хиршфелдове мапе за све издвојене кристалне структуре нитроароматичних молекула са N,N-дихалогенамино супституентима. На основу анализе кристалографских података биће разјашњен утицај N,N-дихалогенамино супституената на геометрију нитро-група у овим молекулима.

Оптимизације геометрије молекула биће рађене коришћењем метода заснованих на теорији функционала густине (*Density Functional Theory – DFT*). Оптимизоване геометрије биће анализирани са посебним фокусом на обрасце нековалентних веза и стерних одбијања у овим молекулима. За потребе ове анализе биће рачунате и визуелизоване површине карактеристичне за одређене нековалентне контакте (*Non-Covalent Index Plots – NCI*).

Применом квантохемијских прорачуна и прорачуна заснованих на теорији функционала густине (*Density Functional Theory – DFT*) биће израчунате вредности познатих индикатора детонабилности као што су енергије дисоцијације најслабије везе у молекулу, енергије граничних орбитала, Вибергови индекси за најслабије хемијске везе, парцијална наелектрисања атома и вредности молекулског електростатичког потенцијала у централним деловима површине испитиваних молекула. Ове вредности биће израчунате за низ нитроароматичних молекула са N,N-дихалогенамино

супституентима (N,N-дифлуорамино-2,4,6-тринитробензен, N,N-дихлорамино-2,4,6-тринитробензен, N,N-дибромамино-2,4,6-тринитробензен, N,N-дијодамино-2,4,6-тринитробензен, и други нитроароматични молекули који у свом саставу садрже N,N-дихалогенамино-групе). Поред тога, биће израчунате вредности наведених индикатора детонабилности и за ароматичне молекуле који садрже N,N-дихалогенамино-групе али не и нитро-групе, као и за саме нитроароматичне молекуле без N,N-дихалогенамино супституената. На основу поређења резултата добијених за ове групе молекула биће процењен утицај N,N-дихалогенамино супституената на детонабилност нитроароматичних молекула.

Ефикасност детонације испитиваних молекула биће описана коришћењем вредности притиска и брзине детонације, које ће бити израчунате коришћењем модификованих Камлет-Џејкобсових једначина или других емпиријских релација које се могу применити на ове системе. Топлоте формирања молекула биће рачунате применом семиемпиријских метода.

Сви квантохемијски и DFT прорачуни биће рађени коришћењем програмског пакета Gaussian09. Претрага Кембричке базе структурних података биће урађена коришћењем софтвера ConQuest. За потребе семиемпиријских прорачуна биће коришћен програм Морас. По потреби, биће коришћени и други програми за анализе кристалних структура и теоријске прорачуне.

Комбиновањем резултата квантохемијских и DFT прорачуна са резултатима анализе кристалних структура нитроароматичних експлозива са N,N-дихалогенамино супституентима биће квантитативно и квалитативно одређен утицај присуства N,N-дихалогенамино-групе на детонационе карактеристике нитроароматичних молекула.

6. Литература

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

1. J. C. Donovan, H. R. Cortina, Y. Rakova, W. J. Kidder, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger; [Imparting Switchable Impact Sensitivity to Workhorse Explosives](#). *J. Am. Chem. Soc.*, 2026; **148**, 35250.
2. 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.

3. P. Politzer, J. S. Murray, [High Performance, Low Sensitivity: Conflicting or Compatible?](#), *Propellants Explos. Pyrotech.* 2016, **41**, 414.
4. Y. Liu, X. Gong, L. Wang, G. Wang, H. Xiao; [Substituent Effects on the Properties Related to Detonation Performance and Sensitivity for 2,2',4,4',6,6'-Hexanitroazobenzene Derivatives](#). *J. Phys. Chem. A*, 2011; **115**, 1754.
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. N. Lease, K. D. Spielvogel, J. V. Davis, J. T. Tisdale, L. M. Klamborowski, M. J. Cawkwell, V. W. Manner; [Halogenated PETN derivatives: interplay between physical and chemical factors in explosive sensitivity](#). *Chem. Sci.* 2023; **14**, 7044.
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.
8. C. Ye, H. Gao, J. M. Shreeve; [Synthesis and thermochemical properties of NF₂-containing energetic salts](#), *J. Fluor. Chem.*, 2007, **128**, 1410.
9. J. Chang, G. Zhao, X. Zhao, C. He, S. Pang, J. M. Shreeve; [New Promises from an Old Friend: Iodine-Rich Compounds as Prospective Energetic Biocidal Agents](#). *Acc. Chem. Res.* 2021, **54**, 332.