

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 водоничног везивања 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 водоничног везивања на детонабилност нитроароматичних експлозива. У оквиру ове докторске дисертације пратиће се утицај водоничне везе на вредности електростатичког потенцијала у центру нитроароматичних молекула и/или изнад угљеник-азот везе. Посебна пажња ће бити посвећена проучавању разлике у утицају водоничне везе на електростатички потенцијал у случају када се анализирани молекули понашају као донори или као акцептори водоника. Такође, одвојено ће се разматрати утицај интермолекулских и интрамолекулских водоничних веза на детонабилност експлозива. На основу резултата квантнохемијских прорачуна и анализе геометријских параметара из кристалних структура биће проучавана веза између енергије и геометрије водоничне везе и детонабилности нитроароматичних молекула.

3. Основне хипотезе

Две најзначајније карактеристике високоенергетских материјала (експлозива, горива и пиротехничких средстава) су ефикасност и детонабилност [1-3]. Ефикасност високоенергетског материјала се процењује пре свега у односу на брзину и притисак детонације, док се детонабилност односи на осетљивост коју неки материјал показује према различитим врстама спољашњих утицаја (механички удар, загревање, електрична варница) [3]. Основни циљ великог броја теоријских и експерименталних студија у области високоенергетских материјала јесте дизајнирање молекула који се одликују високом ефикасношћу и ниском детонабилношћу [1-4]. Међутим, постизање

баланса између ефикасности и детонабилности експлозива је веома тешко, с обзиром да у највећем броју случајева експлозивни који показују високу ефикасност истовремено имају и високу детонабилност [1]. Разлог за ово лежи у чињеници да постоје многи заједнички фактори који утичу и на ефикасност и на детонабилност експлозива (пример таквих фактора су топлота детонације и слободни простор у кристалној решетки). Овај проблем је могуће превазићи идентификацијом и финим подешавањем оних фактора који селективно утичу само на детонабилност, али не и на ефикасност експлозива. Познато је да је један од таквих фактора присуство изразито позитивног електростатичког потенцијала у централним регионима молекуларске површине, као и изнад најслабијих хемијских веза [1,3]. У случају нитроароматичних молекула, најслабије хемијске везе су по правилу C-NO₂ везе. Оне се још називају и „везама-окидачима“ с обзиром да раскидање ових веза означава почетак процеса детонације нитроароматичних експлозива и у уској је вези са детонабилношћу. Експериментална и теоријска истраживања су показала да су позитивне вредности електростатичког потенцијала изнад централних региона нитроароматичних молекула, као и изнад C-NO₂ веза одличан индикатор детонабилности ових молекула [1,3]. Променом вредности електростатичког потенцијала у наведеним областима могуће је утицати на детонабилност експлозива. Водоничне везе су интеракције превасходно електростатичке природе и њихово формирање има за последицу промене у електростатичким потенцијалима молекула између којих се ове везе успостављају.

Овакав приступ је посебно значајан у случају присуства интрамолекуларских водоничних веза у кристалним структурама молекула експлозива као и у случају формирања кокристала молекула експлозива у којима постоји водонична веза [5-8]. Познати су појединачни примери кокристала нитроароматичних експлозива где је након успостављања водоничних веза дошло до промене детонабилности експлозива (најпознатији пример је кокристал који се састоји од молекула 2,4,6-тринитротолуена (TNT) и молекула CL20) [5].

Поред свега наведеног, интрамолекуларско водонично везивање може да утиче на детонабилност тако што спречава одлазак NO₂ групе, што је кључни корак у иницирању детонације. Познато је да у структури 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензена (ТАТВ), једног од најмање детонабилних конвенционалних експлозива, постоји мрежа интрамолекуларских водоничних веза између -NH₂ и -NO₂ група која у великој мери утиче на његову стабилност [9].

У оквиру ове докторске дисертације биће проучен утицај водоничног везивања на вредности електростатичког потенцијала и детонабилност нитроароматичних експлозива. Посебно ће бити разматрани утицаји интермолекулских и интрамолекулских водоничних веза као и случајеви у којима се нитроароматични молекули посматрају као донори односно акцептори атома водоника. 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 предложене докторске дисертације је проучавање утицаја водоничног везивања на вредности електростатичких потенцијала у централним областима проучаваних молекула, као и изнад C-NO₂ веза и на детонабилност нитроароматичних експлозива. С обзиром да су водоничне везе превасходно електростатичке природе оправдано је очекивати да ће приликом њиховог успостављања доћи до промена вредности електростатичких потенцијала молекула који учествују у водоничном везивању.

У првом делу истраживања биће проучаване геометрије водоничних веза у кристалним структурама одабраних нитроароматичних молекула. Биће идентификовани најчешћи обрасци водоничних веза у којима учествују ови молекули као и удео водоничних веза у укупним нековалентним интеракцијама испитиваних молекула. Посебно ће бити проучаване геометрије водоничних веза у случајевима различитих полиморфа нитроароматичних експлозива. Такође ће бити проучавани посебни случајеви координованих нитроароматичних молекула. На основу анализе геометријских параметара биће одабрани типични примери кристалних структура са водоничним везама и они ће бити искоришћени за квантохемијске прорачуне.

У другом делу истраживања планирано је детаљно квантохемијско проучавање промене вредности електростатичког потенцијала и детонабилности одабраних нитроароматичних експлозива услед формирања интермолекулских водоничних веза. Квантохемијски прорачуни као и прорачуни засновани на Теорији функционала густине (*Density Functional Theory - DFT*) биће рађени на модел системима у гасној фази али и на геометријама преузетим из кристалних структура

које су одабране у првом делу истраживања. Посебно ће бити анализирани случајеви у којима нитроароматични молекули имају улогу донора атома водоника и случајеви у којима ови молекули имају улогу акцептора атома водоника у водоничној вези. Зависност вредности електростатичког потенцијала од геометрије и енергије водоничних веза такође ће бити испитана. Биће израчунате и енергије дисоцијације C-NO₂ веза у структурама нитроароматичних молекула у којима NO₂ група учествује у водоничном везивању и у структурама у којима NO₂ група не учествује у водоничном везивању. Утицај присуства водоничне везе на детонабилност експлозива биће испитан и у квалитативном и у квантитативном смислу. Енергије и геометрије водоничних веза у којима учествују различити полиморфи нитроароматичних молекула преузети из кристалних структура такође ће бити израчунате. На основу резултата квантохемијских прорачуна биће изведени закључци о утицају окружења на електростатичке потенцијале и детонабилност одабраних нитроароматичних молекула.

У трећем делу истраживања биће проучавани случајеви интрамолекулског водоничног везивања у којима учествују нитроароматични молекули. Применом квантохемијских метода биће испитан утицај интрамолекулских водоничних веза на енергију дисоцијације C-NO₂ веза у структурама одабраних молекула експлозива, али и на вредности електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ веза. Биће анализиране вредности енергије дисоцијације везе и електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ веза и на основу резултата наведене анализе биће квантитативно и квалитативно испитан утицај интрамолекулског водоничног везивања на детонабилност ових молекула.

На основу резултата анализе кристалних структура и квантохемијских и DFT прорачуна биће систематски описан утицај водоничних веза на детонабилност нитроароматичних експлозива и предложена нова правила за дизајнирање експлозива са умереном детонабилношћу и задовољавајућом ефикасношћу.

5. Методе истраживања

Кристалне структуре познатих нитроароматичних експлозива и њихових кокрстала биће преузете из Кембричке базе структурних података. Анализом кристалних структура биће идентификовани обрасци водоничног везивања и удео

водоничних веза у укупним нековалентним интеракцијама у кристалним структурама ових молекула. Посебно ће бити анализирани функционалне групе које учествују у стварању водоничних веза, и биће упоређени геометријски параметри карактеристични за водоничне везе у којима нитроароматични молекули имају улогу донора и акцептора водоника. Претрагом ће бити издвојене и засебно анализирани оне структуре које су одређене методом неутронске дифракције јер ова метода даје прецизно одређене положаје атома водоника што је од великог значаја приликом анализирања водоничног везивања. Биће израчунате и анализирани и Хиршфелдове мапе за све издвојене кристалне структуре које садрже водонично везане нитроароматичне молекуле. На основу анализе кристалографских података, биће издвојени карактеристични примери кристалних структура у којима нитроароматични експлозивни граде водоничну везу и они ће бити употребљени приликом каснијих квантохемијских прорачуна.

Применом квантохемијским прорачуна биће одређене енергије и геометрије водоничних веза у модел системима припремљеним на основу података добијених анализом кристалних структура (како на геометријама добијеним оптимизацијом у гасној фази, тако и на геометријама преузетим из кристалних структура). Мапе електростатичког потенцијала ће бити израчунате за низ класичних нитроароматичних експлозива (1,3,5-тринитробензен; 2,4,6-тринитротолуен; 2,4,6-тринитрофенол, 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензен, 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин и других нитроароматичних експлозива чије се кристалне структуре налазе у Кембричкој бази структурних података) за случајеве у којима они не учествују у водоничном везивању, као и за случајеве у којима ови молекули граде водоничну везу. На основу поређења добијених резултата биће процењен утицај водоничног везивања на промену вредности електростатичких потенцијала у областима молекулске површине које су од значаја за процену детонабилности експлозива (пре свега централне регије молекула, као и области изнас C-NO₂ веза). С обзиром да нитроароматични молекули и вода могу бити и донори и акцептори водоника у водоничном везивању, биће испитана два типа модел система. У првом случају испитивани нитроароматични молекули ће бити донори, а у другом акцептори водоника.

Поред тога, биће анализирани случајеви нитроароматичних молекула у којима долази до формирања интрамолекулских водоничних веза између различитих супституената и NO₂ група. Енергије дисоцијације C-NO₂ веза биће израчунате за

примере геометрија у којима постоје водоничне везе и биће упоређене са енергијама дисоцијације ових веза у геометријама у којима не долази до формирања интрамолекулских водоничних веза. Поред тога, биће упоређене и вредности електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ веза за ова два случаја. На основу добијених резултата биће детаљно описан утицај интрамолекулског водоничног везивања на детонабилност наведених молекула.

За теоријско израчунавање вредности електростатичких потенцијала класичних нитроароматичних молекула и енергије водоничне везе биће коришћене квантнохемијске методе високог нивоа (пре свега MP2 и CCSD(t) методе) као и DFT методе.

За добијање оптимизованих геометрија молекула и израчунавање молекулског електростатичког потенцијала и енергије дисоцијације угљеник-азот везе у модел системима вода/нитроароматични молекул и слободним нитроароматичним молекулима биће коришћена теорија функционалне густине. Израчунате вредности енергије дисоцијације C-NO₂ везе биће упоређене са експерименталним вредностима из литературе за нитроароматичне молекуле за које су ови подаци доступни.

За рачунање вредности електростатичког потенцијала за одабране молекуле такође ће бити коришћене методе теорија функционалне густине.

Комбиновањем резултата квантнохемијских и DFT прорачуна са резултатима анализе кристалних структура нитроароматичних експлозива и кокрстала биће квантитативно и квалитативно одређен утицај водоничног везивања на детонабилност ових експлозива.

6. Литература

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

1. P. Politzer, J. S. Murray, [High Performance, Low Sensitivity: Conflicting or Compatible?](#), *Propellants Explos. Pyrotech.* 2016, **41**, 414.
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, [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.
4. G. Liu, S.-H. Wei, C. Zhang, [Review of the Intermolecular Interactions in Energetic Molecular Cocrystals](#), *Cryst. Growth Des.* 2020, **20**, 7065.
 5. 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.
 6. 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.
 7. Y. Wang, X. Zhou, M. Li, X. Zhou, Z.-Q. Zhang, J. Gong, H. Li, Qi Zhang, [Uncovering the Morphological Regulation Mechanism of Low Sensitivity and Highly Energetic Materials in Solvents: Changing Crystal Morphology Induced by Hydrogen Bonding](#) *Cryst. Growth Des.* 2022, **22**, 10, 5935–5946.
 8. Y. Ma, A. Zhang, X. Xue, D. Jiang, Y. Zhu, C. Zhang, [Crystal Packing of Impact-Sensitive High-Energy Explosives](#), *Cryst. Growth Des.* 2014, **14**, 11, 6101–6114.
 9. J. Zhang, Q. Zhang, T. T. Vo, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, [Energetic Salts with \$\pi\$ -Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions Lead the Way to Future Energetic Materials](#), *J. Am. Chem. Soc.* 2015, **137**, 1697.