НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ – ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА

Предмет: Извештај Комисије за оцену докторске дисертације Данијела С. Кретић, мастер хемичара

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду–Хемијског факултета, одржаној 12. септембра 2025. године, одређени смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације из области Хемије, кандидаткиње Данијеле С. Кретић, мастер хемичара, пријављене под насловом:

„Теоријско проучавање утицаја водоничног везивања на детонабилост нитроароматичних експлозива“

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници одржаној 27. априла 2023. године, на захтев Хемијског факултета, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације (одлука број: 61206-1500/2-23).

Комисија је докторску дисертацију прегледала и Наставно-научном већу подноси следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација кандидаткиње Данијеле С. Кретић је написана на 150 страна (140 нумерисаних и 10 ненумерисаних страница) А4 формата (фонт Times New Roman, величина 12 pt, проред 1, маргине 2 cm) и садржи 93 слике и 26 табела. Рад обухвата следећа поглавља: Увод (55 страна), Методологија (8 страна), Резултати и дискусија (49 стране), Закључак (4 стране), Литература (5 страна, 88 цитата) и Прилог (14 страна) који садржи скраћенице, допунске табеле и графике које подржавају главни текст. Поред наведеног, дисертација садржи Захвалницу (1 страна), Сажетак на српском и енглеском језику (1 стране на спрском и 1 стране на енглеском језику), Садржај (2 стране), Биографију кандидата (1 страна), Изјаву о ауторству (1 страна), Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада (1 страна) и Изјаву о коришћењу (2 стране).

Увод се састоји из четири поглавља. У првом поглављу анализиран је значај и улога, као и историјски развој самог термина водоничне везе. Посебна пажња је посвећена геометријским параметрима водоничне везе и њиховом утицају на јачину водоничне везе. Наведене су и објашњене најчешће класификације водоничне везе, укључујући оне према броју донорских и акцепторских фрагмената (монофурковна, бифуркована итд.), према природи атома који учествују у интеракцији (некласичне, конвенционалне и неконвенционалне типове интеракције) и према јачини интеракције (јаке, умерено јаке и слабе). У овом поглављу су такође анализиране енергетске карактеристике и природа водоничне везе, при чему је укупна енергија интеракције разложена на електростатичку, поларизациону, енергију измене и одбијања, пренос наелектрисања и дисперзиону компоненту. Укратко су описане експерименталне и рачунарске методе које се користе за проучавање водоничне везе, са нагласком на дифракцију X зрачења и неутронску дифракцију и њихову прецизност у одређивању положаја водониковог атома у кристалним структурама. Поред тога су упоређене квантнохемијске методе (DFT, MP2, CCSD(T) и друге) које се примењују за проучавање водоничне везе и рачунање енергије интеракције. На крају овог поглавља је урађена компаративна анализа геометријских параметара водоничне везе у односу на друге типове међумолекулских интеракција, као што су халогене, халкогене и пникогене интеракције, уз осврт на њихову компетитивност и кооперативност у сложеним молекулским системима.

У другом поглављу објашњен је појам детонабилности високоенергетских материјала и дат је преглед литературе која се бави детонационим перформансама и детонабилношћу ових једињења. Анализиране су кључне особине експлозива, као што су ослобођена топлота, баланс кисеоника, проценат азота, брзина и притисак детонације и осетљивост на механичке стимулансе. Приказане су израчунате и експерименталне вредности ових параметара за различите типове експлозива, уз њихово поређење и извођење закључака о перформансама и степену детонабилности. На основу ових параметара, експлозиви су класификовани према детонабилности на високоосетљиве и нискоосетљиве, као и према намени на примарне и секундарне. Упоређивањем ових категорија указано је на значајне разлике у перформансама и детонабилности између различитих класа високоенергетских материјала, што доприноси бољем разумевању механизама деловања и потенцијалне примене различитих типова експлозива. Посебна пажња посвећена је анализи

повезаности између ослобођене топлоте, брзине и притиска детонације и густине кристала са детонационим перформансама, као и ослобођене топлоте, густине кристала и молекулске структуре са осетљивошћу експлозива на спољашње стимулансе.

Испитивање осетљивости на механичке стимулансе је од суштинског значаја за процену безбедности при руковању, складиштењу и примени експлозива. У том смислу, рачунарске методе омогућавају брзо и безбедно предвиђање детонабилности експлозива. У овом делу објашњен је и однос између молекулског електростатичког потенцијала и јачине најслабијих хемијских веза у молекулу (тзв. „веза окидача детонације“) са осетљивошћу на удар. С обзиром да се ове особине могу израчунати рачунарским методама, као индикатори осетљивости на удар узете су позитивне вредности електростатичког потенцијала изнад централних региона молекула, вредности енергије дисоцијације и Вибергових индекса за C-NO_2 везе. Објашњен је појам електростатичког потенцијала молекула, начин на који се може израчунати, као и како се позитивне вредности електростатичког потенцијала изнад централног региона молекула могу довести у везу са детонабилношћу. Приказано је на који начин се мења електростатички потенцијал када се на ароматични прстен уводе две или више нитро група и како овакве промене утичу на осетљивост на удар нитроароматичних једињења. С обзиром на то да процес детонације почиње раскидањем најслабије C-NO_2 везе, процена њене јачине путем енергије дисоцијације и Вибергових индекса има суштински значај за предвиђање осетљивости на удар. У овом поглављу је дата процедура за израчунавање енергије дисоцијације и Вибергових индекса и анализирана је јачина C-NO_2 веза. Такође, анализиран је утицај две или више нитро група на ароматичном прстену на јачину C-NO_2 везе и осетљивост на удар.

У четвртом поглављу је дат преглед досадашњих истраживања везаних за улогу водоничне везе у експлозивима. Анализирано је присуство водоничне везе код различитих класа експлозива као што су примарни и секундарни експлозиви, високоосетљиви и нискоосетљиви експлозиви, различите полиморфне структуре високоенергетских једињења и високоенергетске соли. Приказан је утицај NH_2 супституената на формирање интрамолекулских водоничних веза, а затим и на вредности најзначајнијих индикатора детонабилности молекула, као што су присуство позитивног електростатичког потенцијала изнад централног региона нитроароматичних молекула и енталпије формирања молекула

експлозива. Упоређена је јачина интрамолекулских и интермолекулских водоничних веза код високоосетљивих и нискоосетљивих експлозива, као и њихова заступљеност у овим једињењима. Поред тога, продискутована је и могућност да водонично везивање подстакне формирање додатних међумолекулских интеракција, као што су π···π стекинг интеракције, што директно утиче на паковање молекула у кристалним структурама, а посредно и на детонационе особине експлозива. Анализирани су параметри као што су густина, баланс кисеоника, брзина детонације и детонациони притисак, при чему је посебна пажња посвећена високоенергетским солима у којима се јављају водоничне везе.

У поглављу **Методологија** су детаљно описани параметри коришћени за претрагу Кембричке базе структурних података и објашњени критеријуми по којима су одабране испитиване кристалне структуре. Поред тога, наведене су све квантнохемијске методе и програми помоћу којих су рађени прорачуни у оквиру ове докторске дисертације. Назначено је које су методе и базни сетови коришћени за оптимизације геометрија испитиваних молекула, рачунање енергија водоничних веза, мапа електростатичког потенцијала, енергија дисоцијације веза и Вибергових индекса. Приказани су модел системи на којим је испитан утицај водоничног везивања на детонабилност испитиваних једињења. Наведени су програми коришћени за анализу, визуелизацију и обраду добијених резултата. Методологија је формулисана на начин који даје могућност понављања свих урађених истраживања.

Резултати и дискусија обухватају седам поглавља у којима је анализиран утицај водоничног везивања на детонабилност нитроароматичних једињења и бис(3-нитроацетилацетонато) комплекса прелазних метала. Резултати су систематично приказани и анализирани уз поређење са одговарајућим експерименталним резултатима. Резултати се могу поделити у две целине. Први део обухвата резултате испитивање утицаја водоничне везе на детонабилност нитроароматичних једињења, а други део обухвата резултате проучавања детонабилности бис(3-нитроацетилацетонато) комплекса прелазних метала и утицаја водоничног везивања на осетљивост ових једињења.

У првом делу су анализирани резултати претраге Кембричке базе структурних података. Испитане су (Ar)-C-H···Y, N-H···Y и O-H···Y интеракције у којима нитроароматични молекули имају донорску улогу и N-O···H-X интеракције у којима нитроароматични молекули имају акцепторску улогу. Испитана је заступљеност различитих

типова донорских и акцепторских атома. Урађена је детаљна анализа геометријских параметара код (Ar)-C-H···O, N-H···O, O-H···O и N-O···H-X интеракција. На основу добијених резултата, сва четири типа интеракција су окарактерисана као слабе интеракције. Анализиране су вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад централних региона нитроароматичних молекула и изнад C-NO_2 везе, вредности енергије дисоцијације и Вибергових индекса C-NO_2 везе код слободних нитроароматичних молекула и код нитроароматичних молекула који су укључени у O-H···O-N и C-H···O интеракције. Посебна пажња је посвећена утицају водоничног везивања на јачину угљеник – азот веза у нитроароматичним молекулима.

Фокус друге целине **Резултата и дискусије** је био на испитивању индикатора детонабилности бис(3-нитроацетилацетонато) комплекса прелазних метала као и значаја водоничног везивања за објашњење детонационих карактеристика ових молекула. Кључни индикатори детонабилности као што су вредности електростатичког потенцијала изнад центра молекула, Вибергови индекси и енергије дисоцијације угљеник – азот везе су израчунати за бис(3-нитроацетилацетонато) комплексе кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксованадијума(IV). На основу ових резултата дефинисане су детонационе карактеристике испитиваних комплекса. У наставку су направљени модел системи у којима ови комплекси учествују у водоничном везивању, и за такве модел системе израчунате су вредности наведених индикатора детонабилности. Поређењем резултата добијеним за слободне комплексе и комплексе који учествују у водоничном везивању расветљена је улога водоничног везивања у дефинисању детонабилности ових комплекса.

У **Закључку** су сумирани резултати истраживања спроведених у оквиру овог рада и истакнуте су правилности и трендови који би могли бити употребљени за разјашњавање детонационих карактеристика постојећих високоенергетских молекула али и за дизајнирање нових високоенергетских молекула са умереном осетљивошћу.

Литература обухвата 88 библиографских јединица које обухватају истраживања разматрана у овој докторској дисертацији.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

У оквиру ове докторске дисертације испитан је утицај водоничног везивања на индикаторе детонабилности нитроароматичних молекула, пре свега на вредности електростатичког потенцијала изнад централних регија молекулске површине, енергија дисоцијације угљеник - азот веза у испитиваним молекулима и Вибергових индекса за те везе.

У првом делу истраживања претражена је Кембричка база структурних података на све кристалне структуре које садрже нитроароматичне молекуле укључене у водоничну везу. Водоничне везе у тим структурама су анализиране у односу на растојање, углове везе, као и на тип атома који је донор водоника. На основу резултата статистичке анализе одабране су карактеристичне кристалне структуре и искоришћене су за дефинисање модел система за квантнохемијске прорачуне.

У наставку истраживања урађени су квантнохемијски прорачуни и израчунате су вредности молекулског електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад централних региона молекулске површине као и изнад угљеник – азот веза. Резултати су показали различит утицај водоничног везивања на вредности електростатичког потенцијала у модел системима у којима нитроароматични молекул има улогу донора водоника у односу на модел системе у којима има улогу акцептора водоника. Наиме, када нитроароматични молекул учествује у C-H···O интеракцији (донор водоника), позитивне вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама од значаја се смањују за 20 до 24%. Ово потврђује да формирање C-H···O интеракција смањује детонабилност нитроароматичних молекула, с обзиром да се изразито позитивне вредности електростатичког потенцијала везују за високу детонабилност. С друге стране, у модел системима у којима су нитроароматични молекули укључени у O-H···O-N интеракције (акцептори водоника), позитивна вредност електростатичког потенцијала у одабраним критичним тачкама се повећава за око 10%. Овакав резултат указује и на повећање детонабилности нитроароматичних молекула који у водоничној вези учествују као акцептори водоника. Слични прорачуни су урађени и на експериментално добијеним кристалним структурама и потврђено је да водонична веза значајно утиче на вредност електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад централног дела молекулске површине. Поред тога, резултати су

показали да водоничне везе значајно утичу и на вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад угљеник – азот везе.

Имајући у виду да водоничне везе могу значајно да утичу и на геометрију молекула, у наредном делу је испитан утицај промена геометрије на вредности електростатичког потенцијала одабраних нитроароматичних молекула. За ове квантнохемијске прорачуне искоришћене су кристалне структуре познатих нитроароматичних експлозива: 1,3,5-тринитробензена, 2,4,6-тринитрофенола, 2,4,6-тринитротолуена, 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамина и 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензена добијене експериментима рендгенске или неутронске дифракције. Резултати прорачуна су показали да вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад централних региона ароматичног прстена могу бити до 22,17% више код геометрија добијених рендгенском дифракцијом него код оптимизованих геометрија. С друге стране, резултати показују одлично слагање између вредности добијених на оптимизованој геометрији 1,3,5-тринитробензена и геометрији истог молекула добијеној неутронском дифракцијом. Резултати квантнохемијских прорачуна су показали и да разлике у електростатичком потенцијалу и геометрији молекула могу значајно да утичу и на јачину водоничних веза у којима ови молекули учествују.

С обзиром да је један од начина на који водоничне везе могу да утичу на детонабилност нитроароматичних молекула промена геометрије нитро групе, испитан је утицај геометрије нитро групе на јачину угљеник – азот везе у одабраним системима. Јачина ове везе је процењена на основу израчунатих вредности Вибергових индекса. Резултати су показали да геометрија нитро групе у великој мери зависи од врсте супституента и његове могућности да успоставља водоничне везе са нитро групом. Карактеристичан пример је молекул 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензена у ком NH_2 супституенти успостављају водоничне везе са нитро групама, држе их у равни ароматичног прстена и тиме јачају C-NO_2 везу.

У завршном делу дисертације претходно описана методологија је примењена за испитивање утицаја водоничних веза на детонабилност бис(3-нитроацетилацетонато) комплекса оксованадијума(IV), кобалта(II), никла(II), бакра(II) и цинка(II). Испитане су вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад централних регија

ових молекула као и изнаг угљеник – азот везе и то за слободне комплексе и комплексе који учествују у водоничном везивању. Резултати су показали да бис(3-нитроацетилацетонато) комплекси, нарочито они са бакром(II) и цинком(II), имају вредности електростатичког потенцијала изнад централних региона молекула које су упоредиве са вредностима карактеристичним за класичне тринитроароматичне експлозиве, као што је TNT. Квантнохемијски прорачуни су показали да долази до повећања вредности електростатичког потенцијала изнад металног јона и изнад хелатних прстенова у модел системима у којима су бис(3-нитроацетилацетонато) комплекси укључени у O-H···O-N интеракције са водом, што указује и на повећање детонабилности.

B. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Примарни циљ приликом дизајнирања нових високоенергетских материјала је постизање баланса између детонационих перформанси и осетљивости у односу на спољашње утицаје (детонабилности). [1] Ипак, у пракси је веома тешко постићи баланс између ових карактеристика. [2] Резултати како експерименталних, тако и теоријских истраживања показују да је висока ефикасност експлозива углавном праћена и високом детонабилношћу. [3] Разлог за ово лежи у чињеници да велики број физичких и хемијских фактора који одређују перформансе експлозива истовремено утиче и на његову детонабилност. Из тог разлога истраживања у овој области се фокусирају на оне факторе који утичу само на детонабилност, без значајнијег утицаја на перформансе. Један од тих фактора је и присуство позитивних региона електростатичког потенцијала изнад центра молекулске површине или изнад најслабије хемијске везе у молекулу експлозива. [4] Подешавањем вредности електростатичког потенцијала у овим областима могло би да се утиче на детонабилност експлозива, док би ефикасност остала очувана. Један од начина да се то постигне је формирањем електростатичких интеракција попут водоничних веза између проучаваног високоенергетског молекула и додатног молекула који би могао да се понаша као донор или акцептор водоника. [5]

У оквиру ове докторске дисертације испитан је утицај водоничног везивања на вредности електростатичког потенцијала молекула нитроароматичних експлозива. Поред тога, испитан је утицај водоничног везивања и на друге индикаторе детонабилности ових

молекула, попут енергије дисоцијације најслабије везе у молекулу или Вибергових индекса израчунатих за најслабију везу. Поред модификовања вредности електростатичког потенцијала, водоничне везе могу и да утичу на геометрију нитро групе од које зависи јачина угљеник – азот везе нитроароматичних молекула.

Систематско испитивање геометрија водоничних веза у кристалним структурама нитроароматичних молекула које је спроведено у оквиру ове дисертације омогућило је избор карактеристичних и репрезентативних геометрија нитроароматичних молекула за дизајнирање модел система за квантнохемијске прорачуне. Прорачуни електростатичких потенцијала су урађени за слободне нитроароматичне молекуле и нитроароматичне молекуле укључене у водоничну везу. Резултати ових прорачуна су показали да водонично везивање може значајно да модификује вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад централне регије нитроароматичних молекула. Поред тога, резултати су показали да се утицај водоничне везе на вредности електростатичких потенцијала разликује у случајевима када нитроароматични молекул игра улогу донора односно акцептора атома водоника. Ово је у складу са експериментално опаженим променама детонабилности нитроароматичних молекула приликом формирања кокристала. [6] Имајући у виду да водонично везивање може да доведе до промене у геометријама супституената у нитроароматичним молекулима, у другом делу истраживања испитан је утицај малих деформација у геометријама на вредности електростатичког потенцијала ових молекула. Резултати су показали да и мале разлике у геометријама могу да доведу до значајних модификација вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама ових једињења. Ово је у складу са резултатима експерименталне студије у којој је показано да постоје значајне разлике у детонационим карактеристикама између различитих полиморфа високоенергетских деривата 4,6-динитроиндазола. [7]

У оквиру ове дисертације испитан је утицај водоничног везивања на детонабилност бис(3-нитроацетилацетонато) комплекса оксованадијума(IV), кобалта(II), никла(II), бакра(II) и цинка(II). Као и у претходно описаним случајевима нитроароматичних молекула, и овде су резултати показали да водонична веза може значајно да модификује вредности електростатичког потенцијала и да на тај начин утиче на детонабилност молекула. Ово је у

складу са савременим трендовима коришћења комплекса прелазних метала као високоенергетских материјала са унапређеним детонационим карактеристикама. [8, 9]

На основу свега наведеног, комисија закључује да се резултати постигнути у оквиру ове дисертације у потпуности уклапају у савремене студије особина високоенергетских материјала.

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] P. Politzer and J. S. Murray, *Propellants Explos. Pyrotech.* 2016, *41*, 414–425. https://doi.org/10.1002/prep.201500349

[3] J. C. Duarte, R. D. da Rocha, I. Borges, Jr., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023, *25*, 6877–6890. https://doi.org/10.1039/D2CP05339J

[4] Bg. Wang, Fd. Ren, Y. Wang, *J. Mol. Model.* 2019, *25*, 368. https://doi.org/10.1007/s00894-019-4258-2

[5] A. B. Đunović, D. Ž. Veljković, *CrystEngComm*, 2021, *23*, 6915–6922. https://doi.org/10.1039/D1CE00854D

[6] S. Jing, J. Deng, C. Li, Y. Liu, J. Zhu, Y. Wang, W. Zhang, J. Liu, *CrystEngComm*, 2024, *26*, 1126–1132. https://doi.org/10.1039/D3CE01118F

[7] J. Tang, G. Cheng, S. Feng, X. Zhao, Z. Zhang, X. Ju, H. Yang, *Cryst. Growth Des.* 2019, *19*, 8, 4822–4828. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00775

[8] N. Szimhardt, M. H. H. Wurzenberger, L. Zeisel, M. S. Gruhne, M. Lommel, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *Chem. Eur. J.* 2019, *25*, 1963–1974. https://doi.org/10.1002/chem.201803372

[9] T. D. Nguyen, J. M. Veauthier, G. F. Angles-Tamayo, D. E. Chavez, E. Lapsheva, T. W. Myers, T. R. Nelson, E. J. Schelter, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, *142*, 10, 4842–4851. https://doi.org/10.1021/jacs.9b13835

Г. Објављени радови и саопштења који чине део докторске дисертације

Из резултата ове докторске дисертације проистекла су четири научна рада која су публикована у врхунским међународним часописима (категорија М21). Поред тога, резултати су представљени кроз 4 саопштења на скуповима од националног значаја (категорија М64) и 2 саопштења на међународним скуповима (категорија М34).

Радови у врхунским међународним часописима (М21):

1. **Danijela S. Kretić**, Jelena I. Radovanović, Dušan Ž. Veljković, 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.* **2021**, 23, 7472–7479. https://doi.org/10.1039/D1CP00189B

2. **Danijela S. Kretić**, Vesna B. Medaković, Dušan Ž. Veljković, How Do Small Differences in Geometries Affect Electrostatic Potentials of High-Energy Molecules? Critical News from Critical Points, *Crystals* **2022**, 12, 1455–1468. https://doi.org/10.3390/cryst12101455

3. **Danijela S. Kretić**, Aleksandra B. Đunović, Dragan B. Ninković, Dušan Ž. Veljković, How Do the Surroundings of the C-NO2 Fragment Affect the Mechanical Sensitivity of Trinitroaromatic Molecules? Evidence from Crystal Structures and Ab Initio Calculations, *Crystals* **2025**, 15, 692. https://doi.org/10.3390/cryst15080692

4. **Danijela S. Kretić**, Ivana S. Veljković, Aleksandra B. Đunović, Dušan Ž. Veljković, Chelate Coordination Compounds as a New Class of High-Energy Materials: The Case of Nitro-Bis(Acetylacetonato) Complexes, *Molecules* **2021**, 26, 5438–5448. https://doi.org/10.3390/molecules26185438

Саопштења са међународних скупова штампана у изводима (М34):

1. Dušan Ž. Veljković, **Danijela S. Kretić**, Ivana S. Veljković, Dušan P. Malenov, Dragan B. Ninković, Snežana D. Zarić, Role of hydrogen bonding in modifications of impact sensitivities of high energetic materials: evidence from crystal structures and quantum chemical calculations, *25th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography,* August 14-22 (**2021**), Prague, Czech Republic.

2. **Danijela S. Kretić**, Ivana S. Veljković, Aleksandra B. Đunović, Dušan Ž. Veljković, Theoretical study of Detonation Properties of Bis(Nitro-acetylacetonato) Complexes, 7th European Inorganic Chemistry Conference, September 7-11 (**2025**), Belgrade, Serbia.

<u>Саопштења на скуповима од националног значаја штампана у изводима (М64):</u>

1. Dušan Ž. Veljković, **Danijela S. Kretić**, Dušan P. Malenov, Ivana S. Veljković, Dragan B. Ninković, Snežana S. Zarić, "Role of non-covalent interactions in modification of properties of high energetic materials", 57th Meeting of the Serbian Chemical Society, June 18–19 (**2021**), Kragujevac, Serbia.

2. **Danijela S. Kretić**, Ivana S. Veljković, Aleksandra B. Đunović, Dušan Ž. Veljković, "Nitro-acetylacetonato complexes as a new class of highly energetic materials: synthesis, characterization and quantum chemical studies", 58th Meeting of the Serbian Chemical Society, June 9–10 (**2022**), Belgrade, Serbia, Abstract Book, p. 152.

3. **Danijela S. Kretić**, Dušan Ž. Veljković, Analysis of trigger bond strength in nitroaromatic systems with intermolecular hydrogen bonding using Wiberg bond indices, 10th Conference of Young Chemists of Serbia, October 26 (**2024**), Belgrade, Serbia, Abstract Book, p. 110.

4. **Danijela S. Kretić**, Aleksandra B. Đunović, Dragan B. Ninković, Dušan Ž. Veljković, Influence of the type of substituent adjacent to the C–NO_2 group on the impact sensitivity of trinitroaromatic molecules, 11th Conference of Young Chemists of Serbia, October 25 (**2025**), Kragujevac, Serbia.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације Данијеле С. Кретић је проверена употребом програма iThenticate на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду („Гласник Универзитета у Београду", бр.204/18). Резултати провере оригиналности су показали да је степен подударности од 7 % настао услед коришћења универзалних скраћеница, назива јединења или метода, математичких формула, 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 Данијеле С. Кретић оригинална, као и да су у потпуности испоштована академска правила цитирања.

Ђ. Закључак

Комисија је на основу детаљног прегледа дисертације кандидаткиње Данијеле С. Кретић под насловом „**Теоријско проучавање утицаја водоничног везивања на детонабилост нироароматичних експлозива**“ закључила да је кандидаткиња успешно одговорила на све постављене задатке и остварила све предвиђене циљеве. Комисија је мишљења да је дисертација резултат самосталног, оригиналног и темељног истраживачког рада.

Основни задатак истраживања спроведеног у оквиру ове докторске дисертације је испитивање утицаја водоничног везивања на осетљивост нитроароматичних молекула на спољашње стимулансе. Резултати спроведених истраживања су показали да водонично везивање значајно утиче на најважније индикаторе детонабилности као што су вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад централних регија молекула, изнад угљеник – азот везе, али и на вредности енергије дисоцијације угљеник – азот везе. На основу систематске анализе кристалних структура нитроароматичних молекула одабрани су карактеристични примери ових високоенергетских једињења и израчунате су вредности електростатичких потенцијала у критичним тачкама за слободне молекуле и молекуле који учествују у водоничном везивању. Резултати су показали да водонично везивање значајно утиче на вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама од значаја. Резултати су такође показали да у системима у којима нитроароматични молекули имају улогу донора атома водоника долази до значајног смањења вредности електростатичког потенцијала у посматраним критичним тачкама. С друге стране, у системима у којима нитроароматични молекули имају улогу акцептора атома водоника долази до повећања вредности електростатичког потенцијала у овим тачкама. Остварени резултати су у складу са резултатима експерименталних проучавања високоенергетских кокристала која показују да приликом успостављања водоничних веза између различитих високоенергетских молекула у кокристалима долази до значајне модификације детонабилности ових молекула. Ова методологија је успешно примењена и на бис(3-нитроацетилацетонато) комплексе оксованадијума(IV), кобалта(II), никла(II), бакра(II) и цинка(II). Резултати су показали да и у овим комплексима водонично везивање значајно

модификује вредности електростатичког потенцијала у одабраним критичним тачкама, што је један од најзначајнијих индикатора детонабилности.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у четири рада штампана у водећим међународним часописима (М21), као и у оквиру 6 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 Данијеле С. Кретић, мастер хемичара под насловом **„Теоријско проучавање утицаја водоничног везивања на детонабилост нитроароматичних експлозива“** и одобри њену одбрану у поступку за стицање звања доктора хемијских наука.

У Београду, 16.12.2025. **КОМИСИЈА**

др Весна Медаковић, доцент

Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Тамара Тодоровић, редовни професор

Универзитет у Београду – Хемијски факултет

Др Драган Нинковић, виши научни сарадник

Универзитет у Београду – Института за хемију, технологију и металургију