

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ

Данијела С. Кретић

**ТЕОРИЈСКО ПРОУЧАВАЊЕ УТИЦАЈА ВОДОНИЧНОГ
ВЕЗИВАЊА НА ДЕТОНАБИЛНОСТ
НИТРОАРОМАТИЧНИХ ЕКСПЛОЗИВА**

докторска дисертација

Београд, 2025

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Danijela S. Kretić

**THEORETICAL STUDY OF HYDROGEN BONDING
EFFECTS ON THE IMPACT SENSITIVITY OF
NITROAROMATIC EXPLOSIVES**

Doctoral Dissertation

Beograd, 2025

Ова докторска дисертација урађена је на Катедри за општу и неорганску хемију Хемијског факултета Универзитета у Београду. Одбрана дисертације одржана је _____ на Хемијском факултету, пред комисијом у следећем саставу:

Чланови комисије:

Ментор:

др Душан Вељковић, ванредни професор

Универзитет у Београду - Хемијски факултет

Захвалница

ТЕОРИЈСКО ПРОУЧАВАЊЕ УТИЦАЈА ВОДОНИЧНОГ ВЕЗИВАЊА НА ДЕТОНАБИЛНОСТ НИТРОАРОМАТИЧНИХ ЕКСПЛОЗИВА

Извод

Високоенергетски материјали представљају велику групу једињења која се одликују способношћу да при детонацији ослободе велику количину топлоте и гасова. Обично су једињења која имају велике детонационе перформансе, веома осетљива на удар и друге спољашње стимулансе. Према томе, главни циљ великог броја истраживања је развој високо ефикасних високоенергетских материјала са малом детонабилности.

Позитиван електростатички потенцијал изнад централних региона на молекулској површини је добар индикатор да једињење има велику осетљивост на удар. Водоничне везе имају карактеристике електростатичких интеракција, и стога, њихово присуство може да утиче на електростатички потенцијал изнад централних региона и модификује осетљивост на удар високоенергетских једињења. У оквиру овог истраживања, испитана је улога водоничне везе у регулисању детонабилности, са фокусом на механичку осетљивост нитроароматичних и комплексних једињења. У овом раду су анализирани мапе електростатичког потенцијала, енергије дисоцијације C-NO₂ везе и Вибергови индекси за пет тринитроароматичних молекула: 1,3,5-тринитробензен (TNB), 2,4,6-тринитрофнол (TNF), 2,4,6-тринитротолуен (TNT), 2,4,6-триамин-1,3,5-тринитробензен (TETRYL) и 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамина (TATB), и за пет 3-нитроацетилацетонатно комплекса оксованадијума(IV), кобалта(II), никла(II), бакра(II) и цинка(II). Сви прорачуни су урађени на оптимизованим геометријама и геометријама које су изабране из Кембричке базе структурних података применом теорије функционала густине.

На почетку су анализирани вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад централних региона испитиваних молекула на основу којих су процењене осетљивости на удар. Резултати су показали да водоничне везе могу да доведу до значајних промена електростатичког потенцијала изнад централних региона тринитроароматични молекула у случају када имају улогу донора и укључени су у C-H $\cdots$ O интеракције и у случају када имају улогу акцептора водоника из водоничне везе и укључени су у O-H $\cdots$ O-N интеракције. Када тринитроароматични молекул делује као донор у C-H $\cdots$ O интеракцијама, уочава се значајно снижење електростатичког потенцијала у критичној тачки изнад централног региона молекула, што доводи до смањене осетљивости на удар. Насупрот томе, када се понашају као акцептори у O-H $\cdots$ O-N интеракцијама, долази до повећања електростатичког потенцијала и повећане осетљивости на удар. Сличне промене вредности електростатичког потенцијала су пронађене и код модел система са комплексним једињењима. Резултати показују пораст електростатичког потенцијала изнад метала (око 8%) и изнад хелатних прстенова (око 25%) када су нитро групе бис-(3-нитроацетилацетонато) комплекса укључене у O-H $\cdots$ O-N интеракције.

Осим ове особине, такође од јачине веза у молекулима зависи са каквом лакоћом долази до процеса детонације. Јачине веза у испитиваним молекулима су процењене на основу вредности електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе и на основу израчунатих вредности енергија дисоцијације C-NO₂ везе и Вибергових индекса за C-NO₂ и M-O везе, где M представља металне јоне ванадијума(IV), кобалта(II), никла(II), бакра(II) или цинка(II).

Позитивне вредности електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ веза и мале вредности енергије дисоцијације потврђују да лако долази до дисоцијације C-NO₂ везе и код тринитроароматичних молекула и код комплексних једињења. Комбиновањем одговарајућих јона метала и лиганда, дошло се до закључка да се код комплексних једињења могу подешавати жељене вредности енергије дисоцијације C-NO₂ везе и електростатички потенцијали изнад централних региона и изнад C-NO₂ везе. На пример, вредности електростатичког потенцијала изнад метала код *бис*-(3-нитроацетилацетонатно) комплекса бакра(II) и цинка(II) (25,25 и 25,06 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, редом) су сличне вредностима изнад центра ароматичног прстена код TNT експлозива (23,83 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). Слични резултати су добијени и за вредности енергије дисоцијације C-NO₂ везе односно комплекси кобалта(II), бакра(II) и цинка(II) имају сличну јачину C-NO₂ веза као TNT експлозив, са вредностима које износе: 58,99 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ за комплекс кобалта(II), 59,50 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ за комплекс бакра(II), 58,09 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ за комплекс цинка(II) и 58,90 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ за TNT.

Поред досада наведених резултата, урађена је и статистичка анализа кристалних структура из Кембричке базе структурних података. Анализирани су геометријски параметри водоничне везе код нитроароматичних молекула, најпре C-H $\cdots$ O и O-H $\cdots$ O-N интеракција, али и N-H $\cdots$ Z и O-H $\cdots$ Z интеракција (Z су различити акцептори водоничне везе, најчешће кисеоник или халогени) које, такође, могу бити присутне у кристалним структурама ових молекула. Уз то је изабрано неколико геометрија на којима су потом анализирани утицаји малих разлика у геометријама молекула, као и утицаји присуства различитих супституената у суседству нитро група на електростатички потенцијал изнад централних региона ароматичног прстена и изнад C-NO₂ везе.

Резултати су показали да вредности електростатичког потенцијала у великој мери зависе од геометрије испитиваних молекула. Пронађено је да мале разлике између оптимизованих геометрија молекула и геометрија које су уочене у кристалним структурама показују значајно одступање вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама (на пример 22,17% већа вредност изнад центра ароматичног прстена код TATNBZ геометрије у поређењу са вредношћу која је добијена за оптимизовану TATB геометрију). Међутим, резултати су показали одлично слагање ових вредности код TNB геометрије која је добијена неутронском дифракцијом и геометрије која је оптимизована M06 функционалном и cc-PVDZ базним скупом.

Поред наведеног, пронађено је да суседни супституенти могу имати значајан утицај на геометрију нитро групе, па према томе и на јачину C-NO₂ везе и осетљивост на удар. Уочено је да нитро групе могу бити значајно искренуте у односу на раван ароматичног прстена када се у њиховом суседству налазе волуминозни супституенти што нарушава делокализацију електрона и узрокује слабљење C-NO₂ везе. С друге стране, присуство интрамолекулских N-H $\cdots$ O интеракција фаворизује задржавање нитро група у планарној геометрији чиме се повећава делокализација електронске густине и спречава њихова дисоцијација.

Добијени резултати указују на то да водоничне везе могу да модификују и контролишу механичку осетљивост високоенергетских једињења. Осим тога, резултати пружају и бољи увид у улогу геометријских параметара у детонабилности експлозива и омогућавају развој

нове класе једињења засноване на *бис*-(3-нитроацетилацетонатно) комплексима, за коју су предвиђене повољне детонационе особине.

Кључне речи: експлозивни, водоничне везе, нитроароматични молекули, осетљивост на удар, електростатички потенцијал, енергија дисоцијације везе, Вибергови индекси, хелатни комплекси

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Неорганска хемија

THEORETICAL STUDY OF HYDROGEN BONDING EFFECTS ON THE IMPACT SENSITIVITY OF NITROAROMATIC EXPLOSIVES

Abstract

High-energy materials represent a wide class of compounds with ability to release large amounts of heat and gas upon detonation. Typically, compounds with high detonation performance are highly sensitive to impact and other external stimuli. Therefore, the main goal of many studies is the development of highly efficient high-energy materials with low sensitivity towards detonation.

A strongly positive electrostatic potential above the central regions of the molecular surface is a good indicator that compounds have high impact sensitivity. Hydrogen bonds show characteristics of electrostatic interactions and, as a result, their presence can influence the electrostatic potential above the central regions of high-energy molecules and modify their impact sensitivity. This study investigates the role of hydrogen bonding in modulating sensitivity towards detonation, particularly focusing on the mechanical sensitivity of nitroaromatic and complex compounds. In this study, electrostatic potential maps, bond dissociation energies for C-NO₂ bonds, and Wiberg bond indices (WBI) were analyzed for five trinitroaromatic molecules: 1,3,5-trinitrobenzene (TNB), 2,4,6-trinitrophenol (TNF), 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TETRYL), and 2,4,6-trinitrophenylmethylnitramine (TATB), as well as five 3-nitroacetylacetone complexes of oxovanadium(IV), cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II). All calculations were performed on optimized geometries and geometries selected from the Cambridge Structural Database using Density Functional Theory (DFT) approach.

Initially, the values of electrostatic potential at critical points above the central regions of the studied molecules were analyzed to determine the impact sensitivity. Results showed that hydrogen bonds can cause significant changes in electrostatic potential above the central regions when trinitroaromatic molecules act as donors in C-H $\cdots$ O interactions and when they act as hydrogen acceptors in O-H $\cdots$ O-N interactions. When a trinitroaromatic molecule acts as a donor in C-H $\cdots$ O interactions, a significant decrease in electrostatic potential is observed at the critical point above the central region, leading to reduced impact sensitivity. On the other hand, when trinitroaromatic molecule acts as acceptor in O-H $\cdots$ O-N interactions, the electrostatic potential increases, resulting in increased sensitivity. Similar changes were found in model systems that contain complex compounds. The results show an increase in electrostatic potential above the metal centers (about 8%) and above the chelate rings (about 25%) when nitro groups in the *bis*-(3-nitroacetylacetone) complexes are involved in O-H $\cdots$ O-N interactions.

Furthermore, the strength of molecular bonds determines how easily the detonation process occurs. The strength of bonds in the studied molecules was quantified by analyzing the electrostatic potential values above the C-NO₂ bond and calculated dissociation energies and Wiberg bond indices for C-NO₂ and M-O bonds, where M represents metal ions of vanadium(IV), cobalt(II), nickel(II), copper(II) or zinc(II).

Positive electrostatic potential values above the C-NO₂ bonds and low dissociation energies confirm that C-NO₂ bonds dissociate easily in trinitroaromatic molecules and complex compounds. The combination of adequate metal ions and ligands in complex compounds, can lead to desired

dissociation energies and electrostatic potentials above central regions and C-NO₂ bonds. For example, copper(II) and zinc(II) *bis*-(3-nitroacetylacetonate) complexes show similar electrostatic potential values above their metal centers (25,25 and 25,06 kcal/mol, respectively), which are comparable to the potential observed above the aromatic ring of TNT (23,83 kcal/mol). Similar results were obtained for the dissociation energies of the C-NO₂ bond: cobalt(II), copper(II), and zinc(II) *bis*-(3-nitroacetylacetonate) complexes exhibit bond strengths comparable to that of TNT, with values of 58,99 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ for cobalt(II) complex, 59,50 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ for copper(II) complex, 58,09 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ for zinc(II) complex and 58,90 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ for TNT.

In addition to these findings, a statistical analysis of crystal structures from the Cambridge Structural Database was conducted. Geometric parameters of hydrogen bonds in nitroaromatic molecules were analyzed, focusing on C-H $\cdots$ O and O-H $\cdots$ O-N interactions, as well as N-H $\cdots$ Z and O-H $\cdots$ Z interactions (where Z represents various hydrogen bond acceptors, typically oxygen or halogens) that may also be present in these crystal structures. Several geometries were selected to analyze the effects of small geometric differences and the presence of various substituents near nitro groups on the electrostatic potential above the aromatic ring center and the C-NO₂ bond.

Results showed that electrostatic potential values strongly depend on molecular geometry. Small differences between optimized geometries and those extracted from crystal structures led to significant deviations in electrostatic potential at critical points (e.g., a 22.17% higher value above the aromatic ring center in TATNBZ geometry compared to optimized TATB geometry). However, excellent agreement was found between values for TNB geometry obtained via neutron diffraction and those optimized using the M06 functional and cc-PVDZ basis set.

Furthermore, neighboring substituents can significantly affect geometry of nitro group, and thus the strength of C-NO₂ bond and impact sensitivity. In the presence of neighboring voluminous substituents, the nitro groups can be significantly twisted out of the aromatic plane which disrupts electron delocalization and weakens the strength of C-NO₂ bond. On the other hand, intramolecular N-H $\cdots$ O interactions favor planar geometry of the nitro group which enhances the delocalization of electron density and prevents dissociation of C-NO₂ bond.

The obtained results indicate that hydrogen bonds able to modify and control the mechanical sensitivity of high-energy compounds. Additionally, they provide deeper insight into the impact of geometric factors on sensitivity towards detonation and support the development of a new class of compounds based on *bis*-(3-nitroacetylacetonate) complexes with favorable detonation properties.

Keywords: explosives, hydrogen bonds, nitroaromatic molecules, impact sensitivity, electrostatic potential, bond dissociation energy, Wiberg bond indices, chelate complexes

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Inorganic Chemistry

Скраћенице

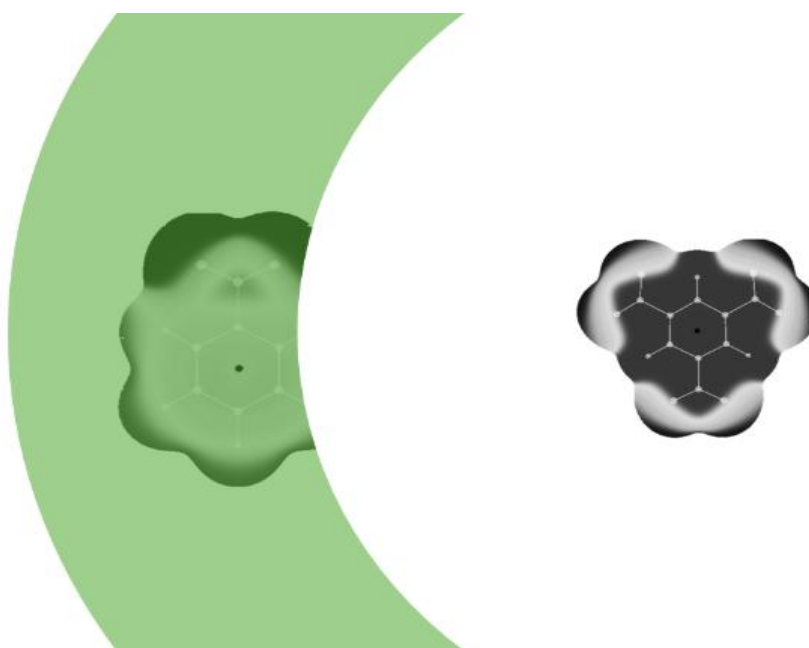
ADN	<i>амонијум-динитрамид</i>
AN	<i>амонијум-нитрат</i>
BTNENM	<i>бис-(тринитроетилнитрамин)</i>
CL-20	<i>хексанитрохексаазаизовурцитан</i>
DATB	<i>2,4-диамино-1,3,5-тринитробензен</i>
DATNT	<i>3,5-диаминотолуен</i>
EP	<i>електростатички потенцијал</i>
ETN	<i>еритритол-тетранитрат</i>
FOX-12	<i>гуанилуреа-динитрамида</i>
FOX-7	<i>1,1-диамино-2,2-динитроетилен</i>
HMX	<i>октоген</i>
HNB	<i>хексанитробензен</i>
LLM-105	<i>диамино-3,5-динитропиразин-1-оксид</i>
MATB	<i>2-амино-1,3,5-тринитробензен</i>
NC	<i>нитроцелулоза</i>
NG	<i>нитроглицерин</i>
NTO	<i>нитротриазолон</i>
PETN	<i>пентаеритролтетранитрат</i>
PNA	<i>1,2,3,4,5-пентанитроанилин</i>
RDX	<i>хексоген, 1,3,4-тринитро-1,3,5-триазациклохексан</i>
TAPB	<i>1,3,5-трис(4'-аминофенил)бенzenом</i>
TATB	<i>2,4,6-триамин-1,3,5-тринитробензен</i>
TETNB	<i>1,3,4,5-тетранитробензен</i>
TETRYL	<i>2,4,6-тринитрофенилметилнитрамина</i>
THTNB	<i>2,4,6-трихидрокси-1,3,5-тринитробензен</i>
TNA	<i>1,3,5-тринитроанилин</i>
TNB	<i>1,3,5-тринитробензен</i>
TNF	<i>2,4,6-тринитрофенол, пикринска киселина</i>
TNR	<i>2,4-дихидрокси-1,3,5-тринитробензен</i>

TNT	<i>2,4,6-тринитротолуен</i>
Acac	<i>пентан-2,4-дионато лиганд</i>
acacNO₂	<i>3-нитропентан-2,4-дионато лиганд</i>

Садржај

1. УВОД.....	1
1.1. Водоничне везе у молекулским системима	2
1.1.1. Геометријски параметри и енергетске особине водоничне везе.....	2
1.1.2. Утицај d и α геометријских параметара на јачину водоничне везе	4
1.1.3. Класификација водоничне везе	4
1.1.3.1. Класификација водоничне везе према јачини	5
1.1.4. Квантохемијска анализа природе и енергије водоничне везе	6
1.1.5. Методе за експериментално и теоријско проучавање водоничне везе.....	9
1.1.5.1. Одређивање геометријских параметара водоничне везе дифракционим методама.....	9
1.1.5.2. Проблеми одређивања положаја атома водоника дифракцијом X зрака	11
1.1.5.3. Примена спектроскопских метода за карактеризацију водоничне везе.....	12
1.1.5.4. Примена рачунарских метода за одређивање геометријских параметара и израчунавање енергије водоничне везе	13
1.1.6. Поређење геометријских параметара и енергије за водоничне везе и друге нековалентне интеракције	19
1.1.6.1. Компетитивност и кооперативност између водоничних веза и других нековалентних интеракција.....	22
1.2. Перформансе и детонабилност високоенергетских једињења	24
1.2.1. Брзина и притисак детонације	25
1.2.2. Топлота која се ослобађа при детонацији	27
1.2.3. Баланс кисеоника и садржај азота у високоенергетским једињењима	28
1.2.4. Утицај топлоте која се ослобађа при детонацији на перформансе високоенергетских једињења	33
1.2.5. Утицај густине на перформансе високоенергетских једињења.....	34
1.2.6. Осетљивост на механичку иницијацију	36
1.2.7. Утицај молекулске структуре на детонабилност високоенергетских једињења	38
1.2.8. Утицај топлоте која се ослобађа при детонацији на детонабилност високоенергетских једињења	40
1.2.9. Утицај густине и детонабилности високоенергетских једињења	41
1.3. Примена квантохемијских метода за одређивање детонабилности високоенергетских једињења	43
1.3.1. Квантохемијски приступ предвиђању детонабилности високоенергетских једињења	43
1.3.2. Примена молекулског електростатичког потенцијала за процену детонабилности високоенергетских једињења	43
1.3.3. Примена енергије дисоцијације најслабије везе за процену детонабилности високоенергетских једињења	45

1.3.4. Примена Вибергових индекса за процену детонабилности високоенергетских једињења	47
1.4. Водоничне везе у високоенергетским једињењима	49
1.4.1. Водоничне везе у примарним и секундарним експлозивима.....	49
1.4.2. Водоничне везе код високоосетљивих и нискоосетљивих експлозива	51
1.4.3. Водоничне везе у полиморфним структурама високоенергетских једињења	53
1.4.4. Водоничне везе у високоенергетским солима.....	58
2. МЕТОДОЛОГИЈА	62
2.1. Претрага Кембричке базе структурних података.....	63
2.2. Анализа геометрија нитроароматичних молекула из кристалних структура.....	66
2.3. Методологија квантохемијских прорачуна.....	66
2.3.1. Израчунавање мапа електростатичког потенцијала са критичним тачкама код нитроароматичних молекула.....	66
2.3.2. Израчунавање енергије (Ar)-C-H...O и N-O...H-O интеракција код модел система са нитроароматичним молекулима.....	67
2.3.3. Израчунавање енергије дисоцијације C-NO ₂ везе код нитроароматичних молекула ..	68
2.3.4. Израчунавање Вибергових индекса за C-NO ₂ фрагменте који су укључени у интермолекулску F-H...O-N интеракцију	68
2.3.5. Израчунавање мапа електростатичког потенцијала са критичним тачкама код бис-(ацетилацетонато) и бис-(3-нитроацетилацетонато) комплекса	69
2.3.6. Израчунавање енергије N-O...H-O интеракције код модел система са бис-(3-нитроацетилацетонато) комплексима и водом	69
2.3.7. Израчунавање енергије дисоцијације код бис-(3-нитроацетилацетонато) комплекса.	70
2.3.8. Израчунавање Вибергових индекса (WBI) за C-NO ₂ фрагменте код слободних комплекса и C-NO ₂ фрагменте који су укључени у N-O...H-O интеракцију	70
3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	71
3.1. Анализа водоничних веза у кристалним структурама нитроароматичних молекула.....	72
3.2. Утицај геометрије на електростатички потенцијал нитроароматичних молекула	76
3.3. Одређивање јачине C-NO ₂ веза у нитроароматичним молекулима.....	90
3.4. Утицај водоничне везе на вредности електростатичког потенцијала код нитроароматичних једињења	93
3.5. Утицај водоничне везе на јачину C-NO ₂ везе код нитроароматичних једињења	110
3.6. Испитивање детонабилности бис-(3-нитроацетилацетонато) комплекса кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксованадијума(IV)	112
3.7. Утицај O-H...O-N интеракција на електростатички потенцијал код бис-(3-нитроацетилацетонатно) комплекса кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксованадијума(IV).....	117
4. ЗАКЉУЧАК.....	121
5. ЛИТЕРАТУРА	125
6. ПРИЛОЗИ	131



1. УВОД

1.1. Водоничне везе у молекулским системима

Водонична веза има значајну улогу у међумолекулском везивању различитих молекулских система, од једноставних молекула попут воде до сложених структура као што су протеини и нуклеинске киселине. Ове везе контролишу и усмеравају асоцијацију молекула у веће молекулске агрегате што утиче на многе особине супстанци и чини их значајним у хемији, биохемији и биологији. Водоничне везе су према јачини између слабих ван дер Валсових интеракција и ковалентних веза односно имају енергију између 0,2 и $40,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Зато се сматрају једним од најјачих међумолекулских интеракција.¹

Иако је водонична веза примећена и раније, у периоду од 1902. до 1935. године почиње интензивно да се проучава. У то време, у хемијској литератури се појављивала под различитим називима као што су „слаба веза“ између два молекула воде, „секундарна валенција“ у амонијум солима, и „слабо уједињење“ у триметиламонијум-хидроксиду.^{2, 3, 4, 5, 6}

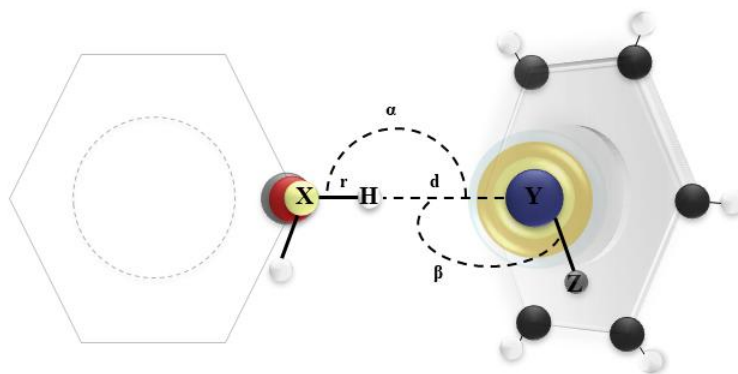
Интеракција између два молекула воде је примећена још 1920. године, али се тек 1935. године први пут појавила у литератури под називом водонична веза.⁶ Водоничне везе су кључне за повезивање молекула воде и формирање кристала леда. Електростатичке су природе и формирају се између донора и акцептора који имају велику електронегативности због чега је овај феномен дуго био ограничен на интеракцију у којој могу да учествују само атоми флуора, кисеоника и азота, и понекад атоми хлора, брома и јода. Водоничне везе су први пут детаљније описане 1939. године када је објашњено да под одређеним условима водоник може бити “веза” између два атома односно може бити привучен привлачним силама два електронегативнија атома, а не само ковалентно везан за један атом.^{7, 8}

1.1.1. Геометријски параметри и енергетске особине водоничне везе

Према препорукама Међународне уније за чисту и примењену хемију (IUPAC), водонична веза се дефинише као „привлачна интеракција између атома водоника из молекула или молекулског фрагмента D–H, у којем је D атом електронегативнији од атома водоника, и атома или групе атома у истом или другом молекулу, при чему постоје докази о формирању везе“. Доказ о постојању водоничне везе може бити теоријски, експериментални или оба.⁹

За карактеризацију водоничне везе се користе следећи структурни параметри:

- дужина везе између атома донора и атома водоника (r),
- дужина везе између атома водоника и атома акцептора (d),
- валенциони углови α и β .⁵



Слика 1. Приказ геометријских параметара водоничне везе; r представља дужину везе између атома X и H, d представља $H \cdots Y$ растојање, док су α и β валенциони угалови ($\angle X-H-Y$) и ($\angle H-Y-Z$).

За карактеризацију водоничне везе се могу употребити још неки додатни параметри. На слици 1 су графички приказани геометријских параметара параметри, као и потенцијални донори (угљеник из ароматичног молекула, кисеоник или флуор) и акцептори водоника (атом азота, хлора, брома, јода или бензенов ароматични π -прстен).⁹

На слици 1, r представља дужину везе између атома X и H (X-H), d представља $H \cdots Y$ растојање, док је D најкраће растојање између атома X и Y односно представља суму дужине X-H везе (r) и $H \cdots Y$ растојања (d). У старијој литератури је уместо d параметра често заступљен додатни параметар D јер није постојала могућности експерименталног одређивања положаја атома водоника. Међутим, данашње експерименталне методе омогућавају већу прецизност при одређивању положаја атома водоника и због тога се данас овај параметар углавном изоставља или сврстава у помоћне параметре за карактеризацију водоничне везе. Углови α и β представљају валенционе углове између донора, водоника и акцептора ($\angle X-H-Y$), и водоника, акцептора и елемента Y ($\angle H-A-Z$), редом.⁹

Да би се $X-H \cdots Y-Z$ интеракција сматрала водоничном везом, неопходно је проверити да ли структурни параметри и теоријски или експериментални докази испуњавају критеријуме дефинисане за водоничну везу.

У следећих неколико тачака су приказани критеријуми за структурне параметре водоничне везе које је 2011. године дефинисао IUPAC.⁹

Водонична веза, $X-H \cdots Y-Z$, треба да задовољава следеће критеријуме:

- (1) према својој природи, водонична веза може да има електростатичко порекло, може да потиче из преноса наелектрисања између донора и акцептора или може да буде дисперзионог карактера;
- (2) у водоничној вези атоми донора, X, и водоника су везани поларном ковалентном везом, а јачина $H \cdots Y$ везе расте са порастом електронегативности атома донора;
- (3) угао α ($\angle X-H-Y$) је приближан или износи 180° , а водонична веза је јача уколико је α ближи вредности 180° ;

- (4) дужина везе између донора и водоника, r , је већа у водонично везаном него у слободном фрагменту што се може уочити као црвено померање у IR спектру, и порасту интензитета и ширењу X-H траке у IR спектру;
- (5) водонична веза се у NMR спектру може уочити као померања траке водоника из X-H фрагмента ка већим хемијским померањима;
- (6) Гибсова слободна енергија формирања водоничне везе мора бити већа од укупне топлотне енергије система да би се могла експериментално одредити.⁹

1.1.2. Утицај d и α геометријских параметара на јачину водоничне везе

С обзиром на то да је положај атома водоника од суштинског значаја при одређивању јачине водоничне везе, у даљем тексту ће бити укратко прокоментарисано како положај атома водоника и вредности споменутих параметара утичу на јачину водоничне везе. На пример, анализом кристалних структура пронађено је да највећи број $H\cdots O$ контаката, код јаких и умерено јаких $N-H\cdots O$ и $O-H\cdots O$ интеракција, има дужину d у опсегу од 1,1 до 1,6 Å, и вредности угла α од 170° до 180°. То значи да се дужина врло кратких водоничних веза може упоредити са дужином ковалентне везе (најчешће износи између 1,2 и 1,6 Å).¹⁰ У случајевима када, код ових интеракција, дужина $H\cdots O$ контаката износи између 2,2 и 2,6 Å, нађене су значајно мање вредности угла α које износе од 90° до 120°.¹¹

Сличан тренд се јавља и код слабих $C-H\cdots O$ интеракција где највећи број контаката има дужину d од 2,2 до 2,7 Å и углове α од 90° до 120°.¹¹

Из овога се може закључити да је водонична веза јача што је већа разлика у електронегативности између водоника и донора. Према томе, $O-H\cdots O$ и $N-H\cdots O$ интеракције су јаче зато што је електронегативност кисеоника и азота ($\chi = 3,44$ и $3,04$, редом) значајно већа од електронегативности водоника ($\chi = 2,20$), док су $C-H\cdots O$ интеракције слабе јер је разлика електронегативности између водоника и угљеника мала (према Полинговој скали износи 0,35).^{11, 12}

Други пример су и $X-H\cdots Y-Z$ интеракције, у којима је X халогени атом, док Y могу бити различити акцептори водоничне везе. Како електронегативност халогена опада од флуора ка јоду, флуороводоник формира најјачу водоничну везу, затим следе хлороводоник и бромоводоник, док јодоводоник формира најслабију водоничну везу са идентичним акцептором.⁸ Ове разлике могу да утичу на физичке и хемијске особине супстанци као што су њихова температура кључања и мржњења.

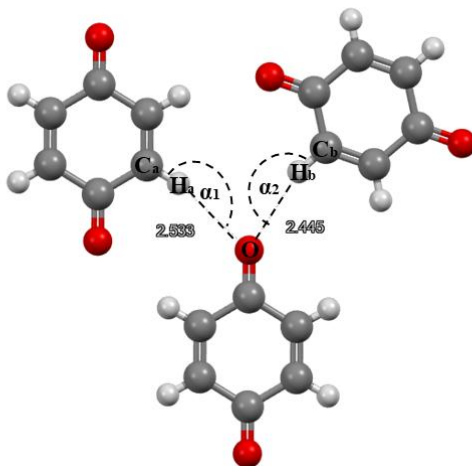
Из ових студија можемо да закључимо да геометријски параметри значајно утичу на јачину водоничних веза. Стога су јаче и умерено јаче водоничне везе кратке и линеарне односно имају α угао приближно 180°, док слабе водоничне везе имају значајно шири опсег свих геометријских параметара.^{8, 13}

1.1.3. Класификација водоничне везе

Особине и јачина водоничне везе зависи од више фактора, првенствено од геометријских параметара, затим и од природе и електронегативности донора и акцептора који су укључени

у интеракцију. Стога су водоничне везе класификоване према различитим особинама да би се поједноставила њихова карактеризација.

У зависности од тога да ли у водоничним везама учествује један или више X-H или Y-Z фрагмената, оне се могу класификовати као монофурковане, бифурковане, трифурковане итд.¹ На пример, у кристалној структури 1,4-бензохинона, један C=O фрагмент је укључен у две водоничне везе са C-H фрагментима због чега је при карактеризацији, поред дужине веза C_a-H_a и C_b-H_b (r₁ и r₂, редом), потребно да се дефинишу још и: H_a...O растојање (d₁), H_b...O растојање (d₂), као и углови ∠ C_a-H_a-O и ∠ C_b-H_b-O (α₁ и α₂, редом) (слика 2). Према томе, ова водонична веза је бифуркована.



Слика 2. Кристална структура 1,4-бензохинона (рефкод: BNZQUI03) у којој два C-H фрагмента учествују у формирању водоничних веза са кисеоником из карбонилне групе.

Ако се класификују према природи и електронегативности донора или акцептора, водоничне везе могу бити класичне (конвенционалне) и неklasичне (неконвенционалне) водоничне везе. Најчешћи примери конвенционалне водоничне везе су: F-H...F⁻, N-H...O=C, O-H...O-H, O-H...S, C-H...O, C-H...π итд. С друге стране, O-H...M, P-H...O, M-H...O, N-H...Se, O-H...Se и друге везе су примери неконвенционалних водоничних веза. Према јачини, конвенционалне водоничне везе могу да буду или јаке или слабе водоничне везе, док су неконвенционалне углавном слабе.¹

1.1.3.1. Класификација водоничне везе према јачини

Да бисмо утврдили каква је разлика између интеракција као што су F-H...F⁻, HO-H...OH₂, C-H...OH₂ итд., треба да их упоредимо према енергији. Ове вредности значајно варирају и износе 38,80 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, 4,70 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ и 1,28 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, редом, те се из њих може проценити њихова јачина.^{1, 14}

Јачина је једна од најважнијих особина водоничне везе. На основу вредности енергије интеракције се, на пример, може проценити каква је стабилност 3D структуре различитих материјала и како на њу утичу различите међумолекулске интеракције. Према томе, водоничне везе су класификоване на јаке, умерено јаке и слабе.⁸ У табели 1 су приказане структурне, енергетске и термодинамичке особине водоничне везе које су значајне при њеној

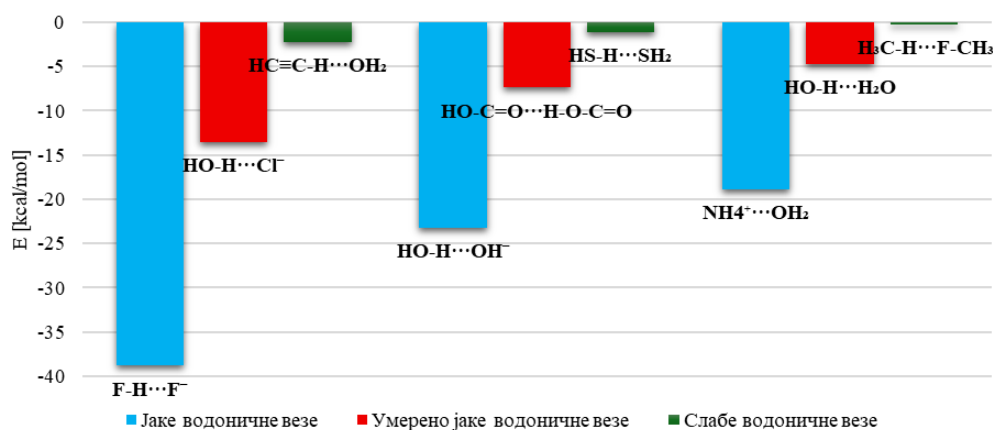
карактеризацији. На основу њих, $F-H\cdots F^-$ интеракцију можемо класификовати као јаку, $HO-H\cdots OH_2$ као умерено јаку, док је $C-H\cdots OH_2$ слаба интеракција.¹³

Табела 1. Структурне, енергетске и термодинамичке особине водоничне везе које су значајне за њену карактеризацију и поделу према јачини.^{1, 7}

	Јаке	Умерено јаке	Слабе
Енергија везе [$\frac{kcal}{mol}$]	15 - 40	4 - 15	< 4
Релативно померање вибрације X-H траке у IR	>25%	5-25%	<5%
Повећање дужине X- H, Δr [$\text{\AA}$]	0,05-0,20	0,01-0,05	$\leq 0,01$
Опсег $D(X\cdots Y)$, [$\text{\AA}$]	2,2-2,5	2,5-3,2	3,0-4,0
Опсег $d(H\cdots Y)$, [$\text{\AA}$]	1,2-1,5	1,5-2,2	2,0-3,0
Опсег $\alpha(\angle X-H-Y)$, [$^\circ$]	175,0-180,0	130,0-180,0	90,0-180,0
Ковалентни карактер	значајан	слаб	занемарљив
Електростатички карактер	значајан	доминантан	умерен

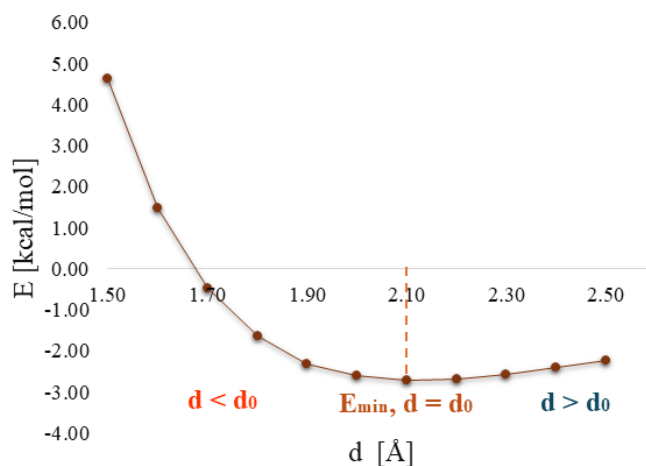
1.1.4. Квантнохемијска анализа природе и енергије водоничне везе

Данас се за израчунавање енергије водоничне везе најчешће користе различите рачунарске методе. Рачунарске методе могу да рачунају енергију водоничне везе у гасовитом, течном или чврстом агрегатном стању. На слици 3 су дате израчунате енергије водоничне везе за различите модел системе који граде јаке, умерено јаке и слабе водоничне везе.¹



Слика 3. Енергија водоничне везе испитиваних модел система је израчуната у гасовитом агрегатном стању; енергије су израчунате MP2 или MP4 методама у комбинацији са неколико различитих 6-31+G(d), 6-31+G(d, p), 6-31+G(2d, 2p), 6-311++G(2df, 2dp) и TZV++(3d1f, 1p) базних скупова.¹

Енергија водоничне везе зависи од H...Y растојања d и валенционог угла α . Мала девијација $\angle$ X-H-Y угла од 180° има значајан утицај на јачину водоничне везе.¹³



Слика 4. Графички приказ зависности потенцијалне енергије водоничне везе од дужине водоничне везе.¹

На слици 4 је приказана промена енергије водоничне везе са повећањем H...Y растојања (d). На оптималном растојању, d_0 , одбојне и привлачне интеракције су једнаке, а потенцијална енергија X-H...Y-Z интеракције достиже енергетски минимум ($E_{\min}$). Када су H...Y растојања дужа ($d > d_0$) или благо краћа ($d < d_0$) од оптималног растојања, водонична веза још увек стабилизује молекулски систем. Иако је енергија водоничне везе већа од $E_{\min}$, она још увек има негативну вредност. На врло кратим H...Y растојањима ($d \ll d_0$), преовлађују одбојне интеракције.^{1, 15}

Да бисмо боље разумели особине водоничне везе, укупна енергија водоничне везе је разложена на више различитих компонената које имају различиту природу. Према томе, укупној енергији водоничне везе доприносе следеће енергије:

$$(1) E = E_{ES} + E_{PL} + E_{EX} + E_{CT} + E_{DISP},$$

при чему је E_{ES} електростатичка компонента, E_{PL} је поларизациона компонента, E_{EX} компонента измене и одбијања, E_{CT} је компонента преноса наелектрисања, а E_{DISP} је допринос дисперзије укупној енергији међумолекулске интеракције.¹⁵

Све компоненте енергије имају привлачан карактер осим компоненте измене и одбијања. Компонента измене и одбијања (E_{EX}) је одбојна и има позитиван предзнак за све молекулске системе, што смањује укупну енергију водоничне везе. Према томе она компонента која највише утиче на вредност и предзнак укупне енергије интеракције, одређује и карактер водоничне везе.^{1, 15}

Када укупној енергији највише доприноси енергија која настаје при преласку електрона из НОМО орбитале једног молекула у LUMO орбиталу другог молекула, у водоничној вези преовлађује ковалентни карактер. Таква је, на пример, јака $F-H \cdots F^-$ интеракција. У овој интеракцији су растојања r и d једнака. Према томе, $F-H \cdots F^-$ интеракција има псеудоковалентни карактер, а највећи допринос укупној енергији интеракције има компонента преноса наелектрисања.¹

С друге стране, умерено јаке водоничне везе углавном имају електростатички карактер. Водонична веза између два молекула воде има електростатичке особине и њена енергија износи $4,7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.¹⁶ Наиме, већина молекула који имају диполни моменат различит од нуле, као и неки јони, могу да формирају умерено јаке водоничне везе са електростатичким карактером. Примери за то су водоничне везе између амонијум или хлоридног јона и воде где је NH_4^+ јон донор водоника у $NH_4^+ \cdots OH_2$ интеракцији ($19,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$), а Cl^- јон акцептор водоника у $HOH \cdots Cl^-$ интеракцији ($13,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$).¹⁷ Из ових вредности може се закључити да јаке водоничне везе као што је $NH_4^+ \cdots OH_2$ интеракција, могу бити електростатичке природе.¹

Када донор, акцептор или оба имају електронегативност сличну оној код атома водоника, $X-H$ и $H \cdots Y$ везе су мање поларизоване, што смањује електростатички карактер $X-H \cdots Y-Z$ интеракције, док се дисперзија незнатно мења. Када је електростатичка компонента значајно мања од дисперзије, дисперзија даје највећи допринос укупној енергији водоничне везе. Ове везе нису усмерене и линеарне, већ имају особине сличне ван дер Валсовим интеракцијама. На пример, сумпор и водоник имају сличну електронегативност (2,6 и 2,2, редом), што резултује слабо поларизованом $S-H$ везом. С друге стране, сумпор је релативно добар акцептор водоничне везе, па два молекула водоник-сулфида могу да формирају слабу $HSH \cdots SH_2$ са укупном енергијом од $1,1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Међутим, не могу се сви $H \cdots Y$ контакти класификовати као водоничне везе. Енергија водоничне везе опада знатно спорије са повећањем $H \cdots Y$ растојања (d), и између је кулонове силе ($E \approx d^{-1}$) и ван дер Валсових интеракција ($E \approx d^{-6}$). Енергија водоничне везе се може упоредити са енергијом дипол-дипол и дипол-монопол интеракција које се спорије смањују са порастом $H \cdots Y$ растојања ($E \approx d^{-3}$ и d^{-2}).¹

Према томе, јаке водоничне везе често имају псеудоковалентни карактер, умерено јаке водоничне везе су електростатичке природе, док су слабе водоничне везе углавном дисперзионог карактера.

1.1.5. Методе за експериментално и теоријско проучавање водоничне везе

Експерименталне и рачунарске методе су значаје за проучавање и карактеризацију водоничне везе зато што је приликом истраживања неопходна одговарајућа експериментална или теоријска потврда о постојању водоничне везе. Због тога су за карактеризацију водоничне везе најзначајније следеће експерименталне методе: дифракција X зрака са површине монокристала или праха, неутронска дифракција, инфрацрвена спектроскопија, протонска нуклеарно-магнетна резонантна (^1H NMR) спектроскопија и слично.

1.1.5.1. Одређивање геометријских параметара водоничне везе дифракционим методама

Дифракционе методе су значајне за карактеризацију јаких и слабих водоничних веза и користе се за процењивање квалитета резултата који су добијени рачунарским методама. Дифракција X зрака са монокристала или праха даје веома прецизне податке о структури молекула. Међутим ова метода има ограничења при одређивању положаја атома водоника. X зраци се расејавају са електрона у кристалу и дају информацију о електронској густини у кристалу. С обзиром да атом водоника има само један електрон који је ангажован у формирању ковалентне X-H везе, дифракција X зрака са атома водоника је малог интензитета и тешко се уочава на дифракционој слици. Такође, резултати овог експеримента указују да су добијене дужине X-H везе краће од очекиваних. Разлог за овакве резултате је већа електронегативности атома X у $\text{X}^\delta-\text{H}^{\delta+}$ фрагменту због чега је електронска густина са које се X-зраци расејавају, ближа атому D. Према томе, у овом експерименту, дужине C-H, O-H и N-H веза су краће за 0,1 до 0,2 Å од одговарајућих међујезгарних растојања која су добијена неутронском дифракцијом. То је разлог зашто су у старијим кристалографским подацима и литератури, атоми водоника потпуно изостављени из појединих кристалних структура и из даљег разматрања.

Међутим, циљ савремене науке је да предложи решења за одређивање положаја водоника. Најчешће се за корекцију дужине везе између донора и водоника која је добијена овом методом, примењује техника нормализације дужине X-H везе. У кристалној структури која је добијена дифракцијом X зрака, дужина X-H везе се продужава или скраћује дуж вектора X-H везе до вредности која је добијена неутронском дифракцијом или гасном спектроскопијом. Програми као што су Mercury и ConQuest дају опцију за нормализацију дужине X-H везе. На пример, у програму Mercury је могуће нормализовати следеће везе: C-H, N-H и O-H и након нормализације њихова дужина износи 1,089 Å, 1,015 Å и 0,993 Å, редом.^{18, 19} У табели 2 су дате стандардне вредности за дужину X-H везе које су често примењене у различитим програмима. Техника нормализације дужине X-H везе је непоуздана у случају $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ и $\text{N}(\text{sp}^3)\text{-H}$ веза. Ове везе имају велики степен слободе и ниску енергију преласка једног конформера у други због чега је тешко прецизно одредити положај атома водоника. У случају слабих водоничних веза промена дужине X-H везе износи око 0,01 Å и нема значајан утицај на јачину водоничне везе. Код јаких и умерено јаких водоничних веза, промена дужине X-H везе износи око 0,05 Å и значајно утиче на јачину водоничне везе. У овим случајевима је важно добро размотрити да ли је техника нормализације водоничне везе прихватљива у њиховом проучавању. Такође, је важно наговестити да при нормализацији долази до промене дужине X-H везе, али се не мењају $\angle \text{X-H-Y}$, $\angle \text{H-Y-Z}$ и остали структурни параметри водоничне везе што је додатни недостатак ове технике.⁸

Табела 2. Дужине X-H везе добијене неутронском дифракцијом или гасном спектроскопијом.¹¹

X-H веза	d _{X-H} [Å]
B-H	1,190
Al-H	1,590
Ga-H	1,620
C-H	1,089
Si-H	1,500
Ge-H	1,510
Sn-H	1,710
N-H	1,015
P-H	1,420
As-H	1,520
Sb-H	1,700
O-H	0,993
S-H	1,338
Se-H	1,460
Te-H	1,690
F-H	0,917
Cl-H	1,270
Br-H	1,420
I-H	1,610

Иако метода дифракције X зрака има недостатке, она има и одређене предности у односу на методу неутронске дифракције. Ови експерименти су једноставнији за извођење. Такође, најчешће се као извор K_α и K_β зрака одређене таласне дужине користе релативно јефтини и лако доступни метали као што су бакар, гвожђе, молибден и хром.¹¹

С обзиром на то да се највећи део зрака расејава са унутрашњих електрона који се налазе близу језгра атома, положај језгра се углавном преклапа са центром електронског облака. Из тога можемо закључити да атоми “тежих” елемената јаче расејавају X зраке него атоми водоника, и ова метода даје веома прецизне положаје за све елементе осим водоника.¹¹

Неутронска дифракција омогућава прецизније одређивање молекулске структуре и положаја атома водоника било да се неутрони расејавају са монокристалом или праха, а као резултат се добијају међујезгарна растојања.²⁰

Резултати неутронске дифракције могу значајно да се разликују од резултата који су добијених дифракцијом X зрака. На пример, C-H, N-H и O-H везе у 2-аминоетилдихидроген-фосфату су дуже за 0,10 Å, 0,13 Å и 0,17 Å, редом, када су одређене неутронском дифракцијом у поређењу са дужинама веза које су одређене дифракцијом X зрака. Ове разлике нарочито представљају проблем када ови фрагменти учествују у грађењу водоничне везе. На пример, H $\cdots$ O растојање и $\angle$ O-H-O угао у O-H $\cdots$ O интеракцији износе 1,54 Å и 176°, редом, када је кристална структура 2-аминоетилдихидроген-фосфата одређена неутронском дифракцијом, док су вредности O $\cdots$ H растојања и $\angle$ O-H-O угла 1,72 Å и 168°, редом, у кристалној структури добијеној дифракцијом X-зрака. Ове разлике значајно утичу на вредности енергије водоничне везе између два молекула 2-аминоетилдихидроген-фосфата.²¹ Поставља се важно питање који од ових резултата треба узети у обзир при проучавању водоничне везе.^{22, 23} У литератури још увек постоје неслагања око тога да ли су дужине X-H везе и $\angle$ X-H-Y углови добијених неутронском дифракцијом прецизнији од резултата дифракције X зрака. Међутим, 1968. године је одлучено да се геометријски параметри који су добијени неутронском дифракцијом могу узети као стандард при проучавању водоничне везе.²⁰ Важно је нагласити да резултати добијени обема методама нису суштински нетачни, већ да ове две методе мере различите карактеристике: једна мери међујезгарна растојања, док друга мери растојање које одговара највећој електронској густини.¹

Неутронска дифракција има и одређене недостатке. Дифракција неутрона са језгара атома је значајно мањег интензитета, што захтева употребу већих монокристала за експерименте. Због тога се неутрони чешће расејавају са праха него са монокристала. Такође, извор неутрона су нуклеарни реактори, што ограничава примену ове методе, и захтева велике и специјализоване институције које су прилагођене за овакве изворе зрака.⁸

Израгање монокристала или праха неутронским или X зрацима може довести до деструкције материјала, чинећи их неупотребљивим за даља истраживања. Поред тога, на резултате дифракционих експеримената могу да утиче и квалитет испитиваних узорака кристалних супстанци.^{8, 22}

1.1.5.2. Проблеми одређивања положаја атома водоника дифракцијом X зрака

Најбољи начин за решавање проблема при одређивању водоникових атома је комбиновање дифракције X зрака и неутронске дифракције, када год је то могуће. На пример, у студији из 1995. године, добијено је пет необичних кристалних структура једињења баријума са силицијумом, германијумом, цинком, индијумом и талијумом која имају Ba₂₁M₂O₅ (M = Ge, Si, Zn, In, Tl) формулу и кубну кристалну решетку. Међутим, у кристалној решетки Ba₂₁Ge₂O₅ су уочени необично велики термални елипсоиди јона баријума, што је објашњено присуством нечистоћа у испитиваним кристалима.²⁴

Међутим, 1998. године, Корбет (Corbett) и Хуанг (Huang) су поново анализирали кристалне структуре ових једињења и показали да нечистоће и кисеоник нису узрок необично великих термалних елипсоида јона баријума у кристалној структури Ba₂₁Ge₂O₅ што је указало на

могућу грешку при одређивању његове кристалне структуре. Добро је познато да једињења земноалкалних метала често садрже водоник који се тешко уочава у експерименту дифракције Х-зрака. Наиме, у овом случају, дифракција Х-зрака није била довољна за решавање кристалне структуре, те је било неопходно да се комбинују са другим експерименталним методама. Допуном резултата са резултатима неутронске дифракције са праха, нађено је да необични термални елипсоиди баријума заправо потичу од водоникових атома који су изостављени у ранијем истраживању. Детаљном анализом нових резултата добијена је нова кристална структура са примитивном тригоналном решетком (просторна група $P3_121$) и формулом $Ba_{21}Ge_2O_5H_{24}$. Захваљујући неутронској дифракцији, прецизније су одређени положаји водоникових атома у једињењима баријума.²⁵

Овај пример показује да је комбиновање више експерименталних метода добро решење за одређивање кристалне структуре неких једињења.

1.1.5.3. Примена спектроскопских метода за карактеризацију водоничне везе

За карактеризацију умерено јаких и слабих водоничних веза се, поред дифракционих метода, могу употребити и инфрацрвена спектроскопија, ротациона спектроскопија у гасној фази, као и 1H NMR спектроскопија.¹¹

Инфрацрвена спектроскопија је класична метода која се углавном користи за проучавање умерено јаких водоничних веза у раствору или чврстом стању. У овој методи се структура молекула одређује на основу вибрационих трака различитих атомских група који су везани ковалентном везом.¹¹

Да ли је $H \cdots Y$ контакт у кристалу водонична веза или не, може се врло прецизно одредити на основу положаја и интензитета трака у инфрацрвеном спектру. Јаке и умерено јаке водоничне везе доводе до смањења енергије вибрације Х-Н везе, што узрокује промену положаја Х-Н вибрационе траке у инфрацрвеном спектру. С друге стране, слабе водоничне везе могу довести до малих померања Х-Н траке (до 20 cm^{-1}) у односу на слободни молекул, али имају мањи утицај на положај и интензитет траке. Додатан проблем представља нејасна веза између вибрационих параметара и геометрије слабих водоничних веза, јер оне обухватају значајно већи опсег дужина Х-Н и $H \cdots Y$ веза, као и $\angle$ Х-Н-Y углова, што отежава проналажење њихове корелације са вибрационим параметрима. Насупрот слабим водоничним везама, за умерено јаке и јаке водоничне везе су 1997. године утврђена основна правила и корелације између геометрије и вибрационих параметара водоничне везе.¹¹

Ротациона спектроскопија такође има примену у карактеризацији водоничних веза. Ова метода омогућава проучавање молекулске структуре, дисоцијације веза у молекулу и сличних карактеристика молекула у гасовитој фази и без утицаја других молекула. Међутим, чак и уз употребу велике резолуције, молекули у гасовитој фази често дају недовољно експерименталних података, што отежава добијање прецизних информација о структури молекула.^{1, 26}

Додатно, водоникови атоми имају мали допринос укупној маси молекула, што отежава прецизно одређивање положаја водоникових атома и проучавање геометрије водоничне везе.¹⁵

Инфрацрвена и ^1H NMR спектроскопија имају ограничења у проучавању водоничних веза. На пример, инфрацрвена спектроскопија не може прецизно да анализира $\text{O-H}\cdots\text{Y}$ и $\text{N-H}\cdots\text{Y}$ водоничне везе у воденом раствору, јер се вибрације O-H и N-H веза често преклапају са вибрацијама молекула растварача. Када растварач интерагује са испитиваном супстанцом, у инфрацрвеном спектру се јављају широке O-H и N-H траке које је тешко даље анализирати.^{8, 27}

Слични проблеми се јављају у ^1H NMR спектроскопији, где може доћи до губитка N-H или O-H траке на NMR спектру услед замене водоникових атома из N-H или O-H групе са деутеријумом из растварача.^{8, 27}

Поред тога, у инфрацрвеној спектроскопији је тешко разликовати интермолекулске од интрамолекулских водоничних веза.

1.1.5.4. Примена рачунарских метода за одређивање геометријских параметара и израчунавање енергије водоничне везе

Рачунарске методе су се развијале великом брзином у последњих неколико деценија што је довело до квалитетнијих резултата и шире примене. Ове методе апроксимирају резултате или решавају Шредингерову једначину

$$(2) \hat{H}\Psi = E\Psi,$$

предвиђајући електронску структуру, хемијске особине и енергију молекула, и енергију међумолекулских интеракција. Према томе, рачунарске методе су значајне за карактеризацију и израчунавање енергије водоничне везе.

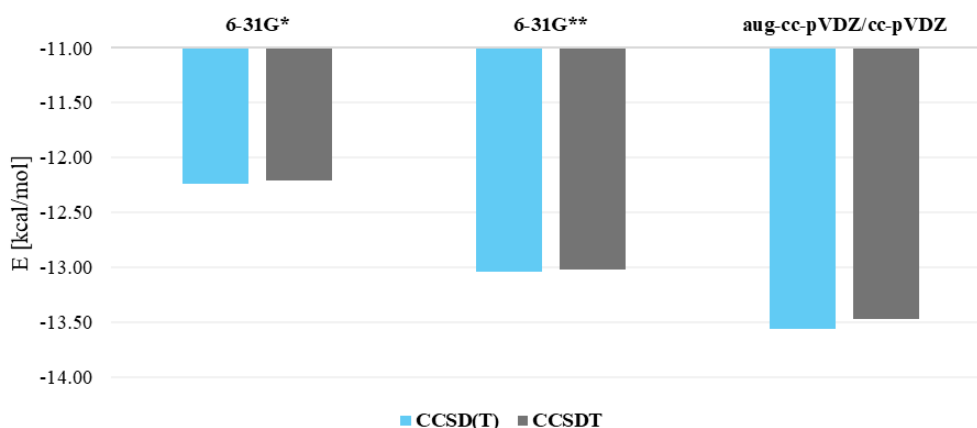
Савремене рачунарске *ab initio* методе могу једноставно и брзо да израчунају геометрију и енергију молекула и водоничне везе, које су упоредиве са експерименталним мерењима велике резолуције, због чега се добијени теоријски резултати могу искористити за допуну резултата експерименталних мерења.

Рачунарске методе имају одређене предности у односу на експерименталне методе. Оне могу да рачунају различите доприносе укупној енергији водоничне везе и дају информацију о природи водоничне везе. Такође, могу да проучавају феномен кооперативног ефекта и рачунају доприносе појединачне водоничне везе кооперативном ефекту у молекулском систему. Експерименталне методе углавном пружају информације о геометрији и својствима водоничне везе у енергетском минимуму, док се рачунарске методе могу користити за проучавање особина водоничне везе на целој површини потенцијалне енергије.^{1, 11}

Рачунарске методе представљају економичан и ефикасан начина за проучавање особина молекула и међумолекулских интеракција. Поред тога, ове методе су доступне су великом броју теоријских хемичара и експериментатора. Међутим, оне имају одређене недостатке. Рачунарске методе су још увек ограничене на проучавање малих молекула, док је проучавање великих молекулских система отежано или није могуће. Поред тога, захтевнији рачунарски прорачуни дуго трају и добијени резултати релативно брзо застаревају због брзог развоја рачунара и рачунарских метода.¹¹

Према теоријским студијама, међу најпрецизнијим начинима за рачунање енергије водоничне везе су квантохемијски прорачуни са CCSD(T) или CCSDT методама и великим базним

скуповима као што су $cc\text{-}p\text{VDZ}$, $cc\text{-}p\text{VTZ}$, $cc\text{-}p\text{VQZ}$, $cc\text{-}p\text{V5Z}$ или $aug\text{-Dunning}$ базни скупови.^{26, 28, 29}



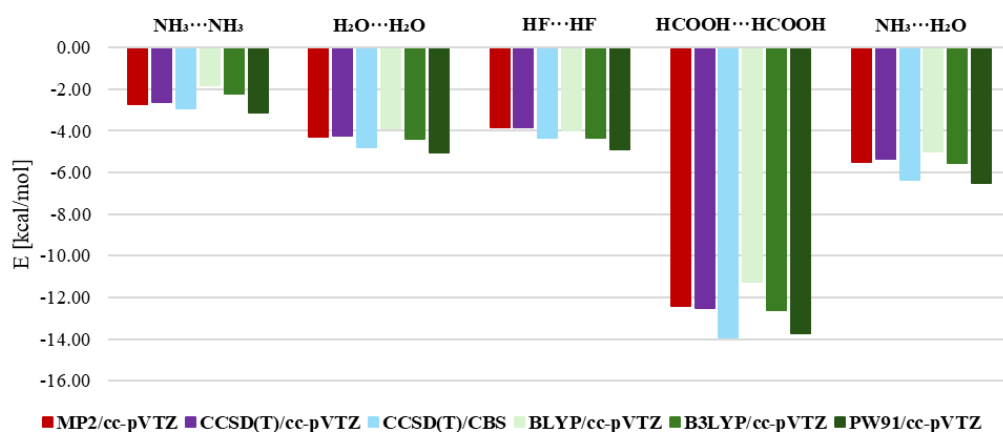
Слика 5. Укупна енергија водоничних веза у димеру формамидина која је израчуната $CCSD(T)$ и $CCSDT$ методама и $6\text{-}31G^*$, $6\text{-}31G^{**}$ и $aug\text{-}cc\text{-}p\text{VDZ}/cc\text{-}p\text{VDZ}$ базним скуповима, при чему је $cc\text{-}p\text{VDZ}$ употребљен за водоникове атоме, док је $aug\text{-}cc\text{-}p\text{VDZ}$ употребљен за остале атоме у молекулима.^{26, 29}

Анализа резултата показује да $CCSD(T)$ и $CCSDT$ методе дају сличне вредности за енергију водоничних веза у димеру формамидина, с тим да је за прорачуне потребно узети дифузне функције јер укупна енергија водоничних веза значајно зависи од базног скупа (слика 5). Када се упореди дужина трајања ових прорачуна, показало се да је $CCSD(T)$ метода мање захтевна и да ови прорачуни краће трају, због чега је чешће коришћена у односу на $CCSDT$ методу.^{26, 29}

Ипак, $CCSD(T)$ и $CCSDT$ прорачуни у комбинацији са $aug\text{-}cc\text{-}p\text{VXZ}$ или $cc\text{-}p\text{VXZ}$ ($X = D, T, Q, 5$) су временски захтевни и не могу се применити за молекулске системе са већим бројем атома, па се добри резултати могу постићи бржом процедуром екстраполације енергије на бесконачном базном скупу. $CCSD(T)/CBS$ методологија се показала као оптималан начин за рачунање енергије водоничне везе јер су добијене енергије најприближније тачним енергијама интеракције.²⁶

Додатно се уместо њих може употребити $MP2$ метода и $cc\text{-}p\text{VTZ}$ базни скуп јер узима у обзир корелациону енергију и даје релативно добре енергије водоничне везе, а мање је временски захтевна од $CCSD(T)$ прорачуна и других метода које такође рачунају корелациону енергију.^{26, 28}

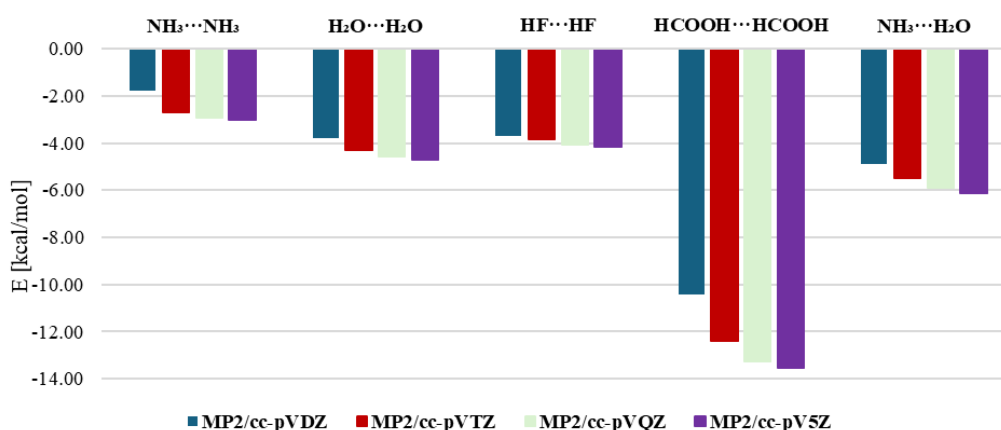
Као алтернатива $CCSD(T)$ прорачунима, може се користити временски мање захтевна $MP2$ метода са $cc\text{-}p\text{VTZ}$, $aug\text{-}cc\text{-}p\text{VTZ}$ или $6\text{-}311++G(d,p)$ базним скупом, која узима у обзир корелациону енергију и даје релативно прецизне енергије водоничне везе.³⁰



Слика 6. Енергије водоничне везе у $\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, $\text{HF} \cdots \text{HF}$, $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ и $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ модел системима; стубићи плаве боје приказују енергије које су израчунате MP2/cc-pVTZ, црвени приказују енергије израчунате CCSD(T)/cc-pVTZ, зелени приказују енергије водоничне везе које су израчунате CCSD(T)/CBS, док љубичасти, тиркизноплави и стубићи наранџасте боје приказују енергије водоничне везе које су израчунате BLYP/cc-pVTZ, B3LYP/cc-pVTZ и PW91/cc-pVTZ методологијом, редом.²⁸

На слици 6 приказане су енергије водоничне везе за $\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, $\text{HF} \cdots \text{HF}$, $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ и $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ модел системе које су израчунате MP2/cc-pVTZ, CCSD(T)/cc-pVTZ и CCSD(T)/CBS методологијом. Добијени резултати показују да MP2 и CCSD(T) метода дају сличне вредности енергије када се за њихово рачунање употребљава велики базни скуп као што је cc-pVTZ. MP2 метода у комбинацији са cc-pVTZ базним скупом се показала као одлична за рачунање енергије водоничне везе. У скоро свим испитиваним модел системима, MP2/cc-pVTZ енергије водоничне везе су ближе CCSD(T)/CBS енергијама него CCSD(T)/cc-pVTZ енергије. Разлика MP2/cc-pVTZ и CCSD(T)/CBS енергије за слабу водоничну везу у $\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_3$ модел систему износи $0,24 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, док код умерено јаке водоничне везе у $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HF} \cdots \text{HF}$ модел системима не прелази $0,60 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. С друге стране, у $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ и $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ модел системима који формирају мало јачу водоничну везу, разлика између MP2/cc-pVTZ и CCSD(T)/CBS енергије је већа и износи до $1,50 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.²⁸

Када се енергија водоничне везе уместо cc-pVTZ базним скупом рачуна cc-pVQZ или cc-pV5Z базним скуповима, не долази до значајнијег побољшања резултата (слика 7).²⁸ Разлике енергије су мање од $1,50 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, па је за израчунавање енергије водоничне везе довољно користити MP2 методу у комбинацији са cc-pVTZ или TZVPP базним скупом и BSSE корекцијом која може додатно побољшати резултате.²⁶



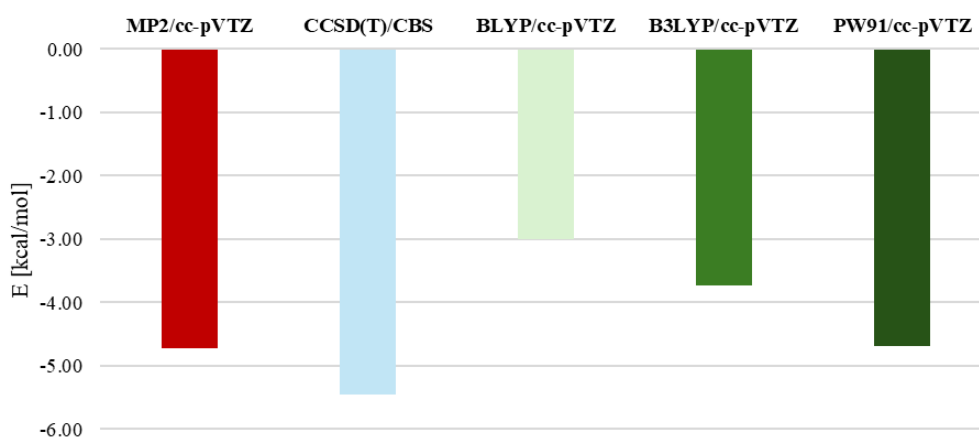
Слика 7. Енергија водоничне везе у NH₃...NH₃, H₂O...H₂O, HCOOH...HCOOH, HF...HF и NH₃...H₂O модел системима; стубићи плаве боје приказују енергију израчунату MP2/cc-pVDZ методологијом, стубићи црвене боје MP2/cc-pVTZ методологијом, зелене боје MP2/cc-pVQZ методологијом и љубичасте боје MP2/cc-pV5Z методологијом.²⁸

Када се рачуна енергија водоничне везе за вишеелектронске системе, препоручује се укључивање BSSE корекције (basis set superposition error).ⁱ BSSE корекција енергије водоничне везе, заправо, више утиче на корелациону компоненту него на SCF енергију, али уколико се не узима у обзир може да доведе до несистематских грешака код оба прорачуна. На пример, када су енергије водоничне везе израчунате помоћу малог базног скупа као што је aug-cc-pVDZ, некориговане енергије често су ближе CCSD(T)/CBS енергијама, и ови прорачуни резултују тачнијим енергијама водоничне везе. Међутим, главни разлог за овакве резултате је поништавање неколико направљених несистематских грешака и због чега се препоручује коришћење већих базних скупова са или без BSSE корекције. С друге стране, не препоручује се употреба малих базних скупова без BSSE корекције или је треба пажљиво користити.^{30, 31}

Студије су показале да је MP2 метода у комбинацији са cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ или 6-311++G(d,p) базним скупом најприкладнија за рачунање енергије јаким водоничних веза као што су водоничне везе потпомогнуте π -електронском делокализацијом, F-H...F⁻ интеракције и слично зато што добро процењују делокализациону енергију. Ова енергија обухвата компоненту преноса наелектрисања и поларизациону компоненту и највише доприноси укупној енергији ових водоничних веза.³⁰

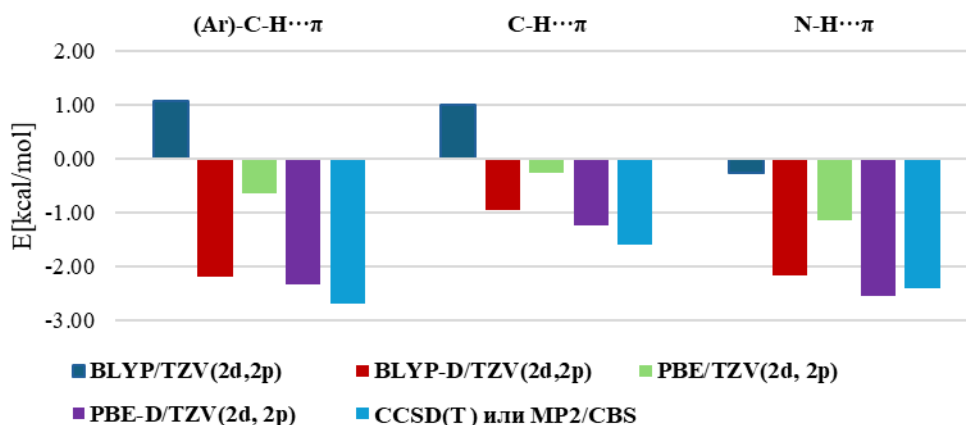
ⁱ Basis set superposition error (BSSE) - грешка која се јавља услед преклапања базних функција два молекула

С обзиром да не постоји јасна граница између ковалентне везе и веома јаке водоничне везе, као ни између слабе водоничне везе и ван дер Валсових интеракција, тако се ни између слабих, умерено јаких и јаких водоничних веза не може поставити јасна граница. Методологија којом је најпогодније израчунати геометрију молекула или енергију водоничне везе зависи од особина молекула и природе интеракције. У ове сврхе се могу употребити DFT методе као што су B3LYP или PW91. Ове методе рачунају корелациону енергију, а временски су мање захтевне од MP2 или CCSD(T) методе. Међутим треба бити обазрив код слабих водоничних веза код којих је потребно узети у обзир дисперзиону компоненту енергије интеракције. Према томе не могу се користити B3LYP и PW91 функционали већ само они који рачунају и ову компоненту енергије.^{28, 30} На слици 6 су приказане енергије водоничне везе у $\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, $\text{HF} \cdots \text{HF}$, $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ и $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ модел системима које су израчунате BLYP, B3LYP и PW91 функционалима и cc-pVTZ базним скупом. Резултати показују да ови функционали мало прецењују или потцењују вредности енергије интеракције и њихова употреба је ограничена на модел системе са малим молекулима. С друге стране, MP2 метода добро процењује дисперзиону компоненту и боља је за рачунање енергије интеракције нарочито код већих модел система (слика 8).²⁸



Слика 8. Енергија водоничне везе у $\text{CH}_3\text{OH} \cdots \text{CH}_3\text{OH}$ модел систему.²⁸

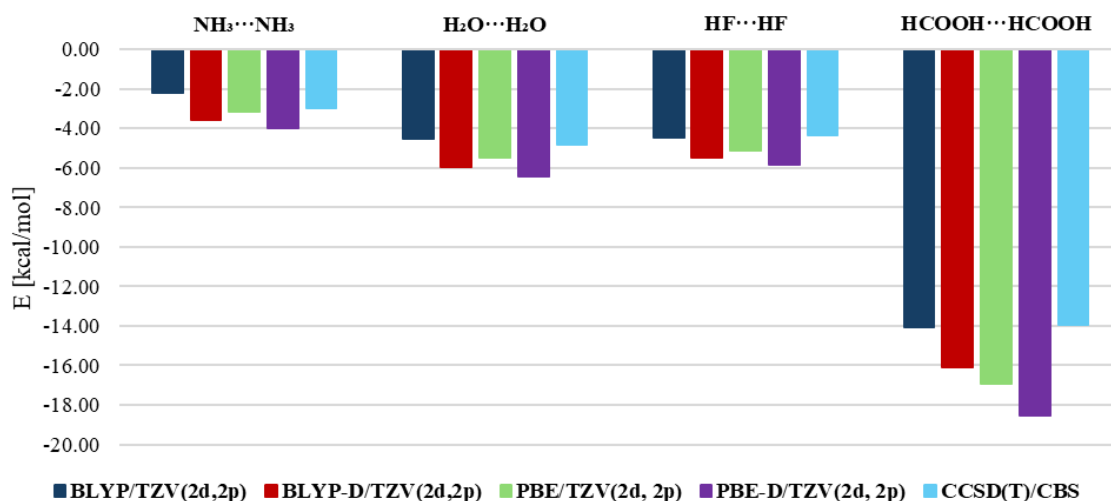
Новије DFT методе као што су BLYP-D и PBE-D функционали су успешније у рачунању дисперзионе компоненте те се могу употребити за рачунање геометрије великих молекула или енергије интеракције код већих модел система. Ове методе су се нарочито добро показале за рачунање енергије слабих $(\text{Ar})\text{-C-H} \cdots \pi$, $\text{C-H} \cdots \pi$ и $\text{N-H} \cdots \pi$ интеракција код којих дисперзија има главни допринос укупној енергији (слика 9).³²



Слика 9. Енергија слабих (Ar)-C-H...π, C-H...π и N-H...π интеракција у $C_6H_6 \cdots C_6H_6$, $CH_4 \cdots C_6H_6$ и $NH_3 \cdots C_6H_6$ модел системима, редом.³³

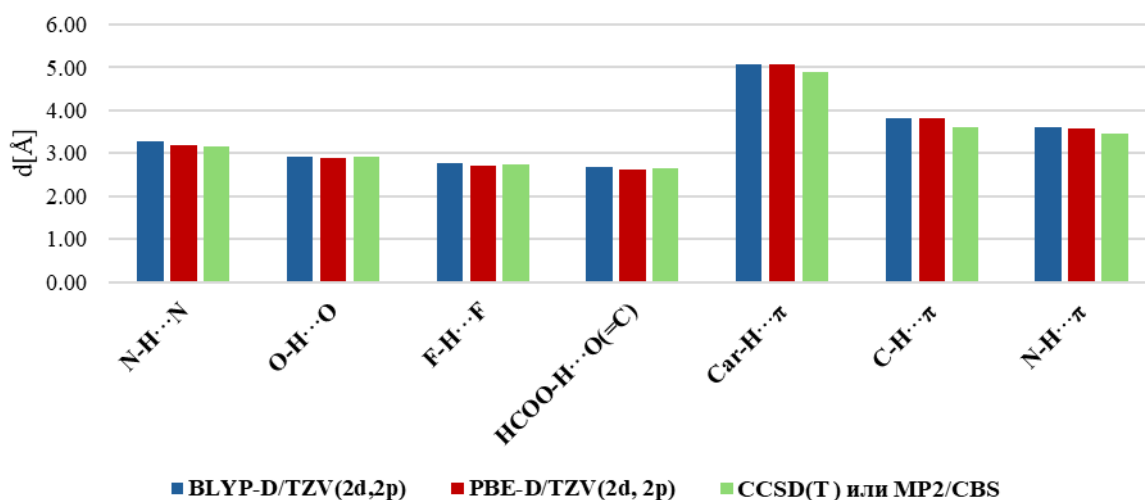
Међутим, ови функционали се не препоручују за израчунавање енергије умерено јаких водоничних веза као што су N-H...N, O-H...O и F-H...F интеракције. У овим случајевима BLYP-D и PBE-D функционали прецењују енергију водоничне везе. Добри резултати се могу добити само ако се ови функционали употребе за оптимизацију геометрије, а енергија интеракције се израчуна без дисперзије, на пример BLYP и PBE функционалима (слика 10).^{28, 32}

У поређењу са MP2 и CCSD(T) методама, величина базног скупа нема значајан утицај на енергију водоничне везе израчунату DFT функционалима.²⁸



Слика 10. Енергија водоничне везе у $NH_3 \cdots NH_3$, $H_2O \cdots H_2O$, $HF \cdots HF$ и $HCOOH \cdots HCOOH$ модел системима израчуната GGA функционалима са и без GD2 односно D2 емпиријске дисперзије.^{28, 32}

Поред тога, добре геометрије молекула и водоничне везе се могу добити помоћу GGA функционала са D2 емпиријском дисперзијом. Ове методе дају H...Y растојања слична вредностима које се добијају MP2 или CCSD(T) методом (слика 11).³²



Слика 11. Дужина $H\cdots Y$ везе у $NH_3\cdots NH_3$, $H_2O\cdots H_2O$, $HF\cdots HF$, $HCOOH\cdots HCOOH$, $C_6H_6\cdots C_6H_6$, $CH_4\cdots C_6H_6$ и $NH_3\cdots C_6H_6$ модел системима који су добијени оптимизацијом геометрије молекула BLYP-D/TZV(2d,2p), PBE-D/TZV(2d,2p), CCSD(T)/CBS или MP2/CBS методологијом.³²

Сматра се да се енергија водоничне везе може веома прецизно израчунати CCSD(T) методом. Међутим, студије су показале да се у ове сврхе врло успешно могу искористити MP2, MP4 и DFT методе.

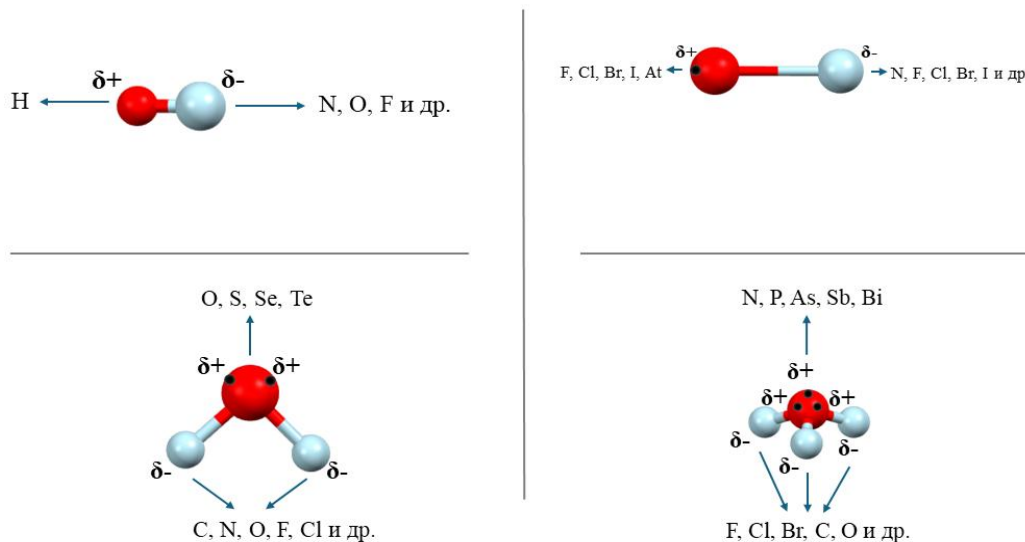
1.1.6. Поређење геометријских параметара и енергије за водоничне везе и друге нековалентне интеракције

Поред водоничне везе, молекули могу да формирају и друге нековалентне интеракције као што су $\pi\cdots\pi$ стекинг интеракције, халогене, халкогене, пникогене и друге интеракције. На тип интеракције која ће бити формирана утичу различити фактори. Услед тога долази до конкуренције водоничне везе са другим нековалентним интеракцијама.

Водоничне, пникогене, халкогене и халогене везе су привлачне електростатичке интеракције које се формирају између електрофилних региона на водониковом атому односно атомима елемената 15, 16 и 17 групе Периодног система и нуклеофилних региона на другим атомима. Оне су међусобно сличне, али постоје и значајне разлике. На пример, елементи 15, 16 и 17 групе могу да имају нуклеофилни и електрофилни карактер те могу да граде два типа нековалентних интеракција. Међутим, водоник углавном има електрофилни карактер у водоничној вези. Изузетак су само дихидридне интеракције ($H^{\delta+}\cdots\delta-H$ интеракције) у којима водоник има нуклеофилни карактер.^{33, 34, 35}

Када су пникогени, халкогени или халогени елементи за други атом везани ковалентном везом, долази до анизотропне расподеле електронске густине и на молекулској површини се јављају нуклеофилни и електрофилни региони односно региони са позитивним и негативним електростатичким потенцијалом. Код ових елемената, региони са позитивним електростатичким потенцијалом налазе се на супротном крају ковалентне везе и називају се σ -шупљине, док се око саме везе формира прстен са негативним електростатичким потенцијалом. Преко ових региона, халогени, халкогени и пникогени елементи могу да

формирају нековалентне интеракције са другим нуклеофилима или електрофилима (слика 12).
33, 34, 35



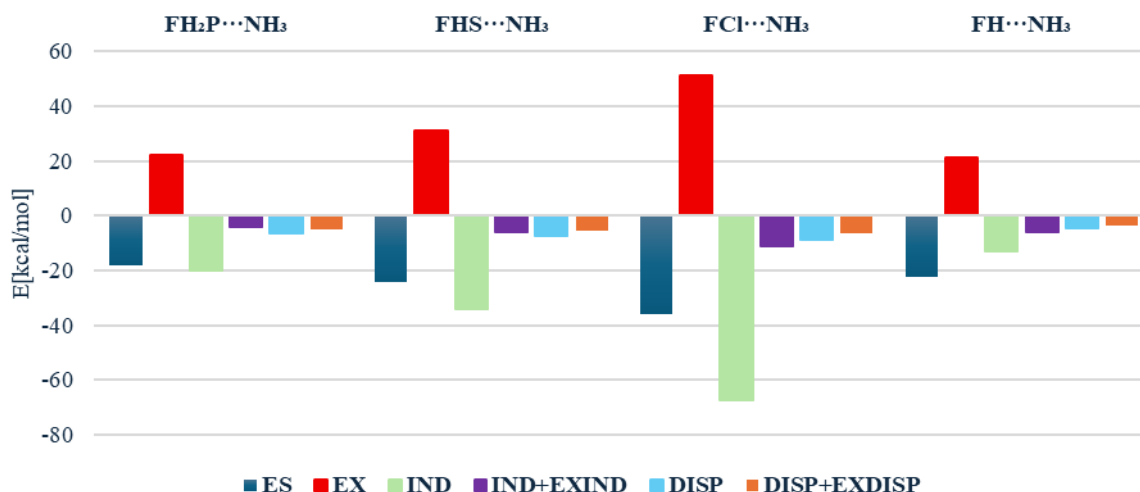
Слика 12. Графички прикази водоничне везе, халогене, халкогене и пникогене интеракције.³³

Најпоузданији докази да су $H \cdots Y$ контакти водоничне везе односно $Z \cdots Y$ контакти пникогене, халкогене или халогене интеракције могу се добити комбиновањем теоријској и експерименталном анализом.^{33, 34, 35}

Поређењем ових веза, можемо приметити следеће:

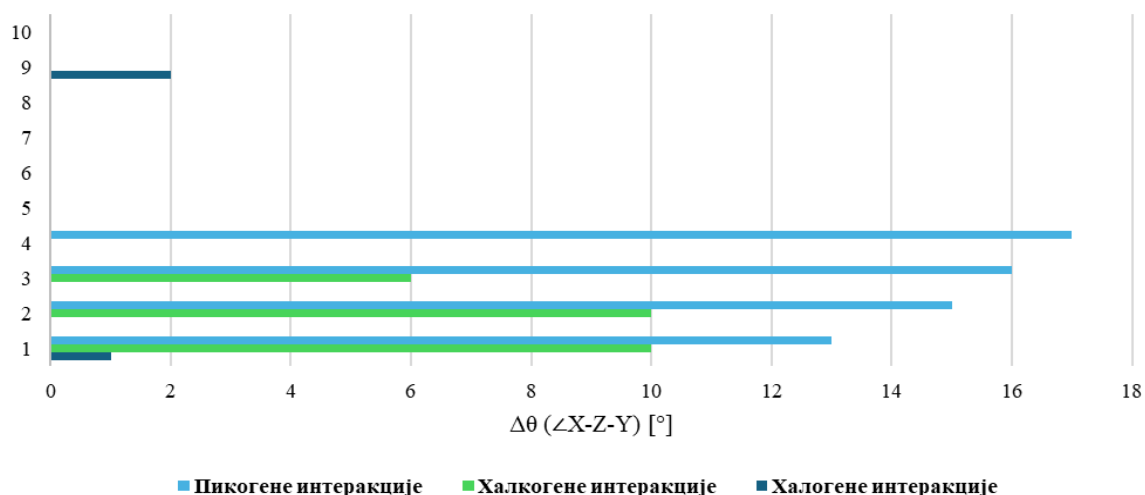
- слободан електронски пар, π веза или анјони су углавном нуклеофили свим наведеним типовима веза
- све везе имају електростатичку природу, али значајан допринос енергији интеракције дају и компоненте преноса наелектрисања, поларизација и дисперзија (слика 13),
- према јачини, најјаче су водоничне и халогене интеракције и њихова енергија износи између $0,2$ и $40,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, односно $1,2$ и $43,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, редом.^{34, 36, 37}

Поред тога, електрофилни карактер се повећава са смањењем електронегативности елемената те јачина пникогених веза расте од азота ка антимуону, халкогених веза од кисеоника ка телуру, а халогених од флуора ка јоду. Насупрот томе, нуклеофилни карактер расте са повећањем електронегативности елемента.^{37, 38, 39}



Слика 13. Декомпозиција енергије $\text{FH}_2\text{P}\cdots\text{NH}_3$, $\text{FHS}\cdots\text{NH}_3$, $\text{FCl}\cdots\text{NH}_3$ и $\text{FH}\cdots\text{NH}_3$ интеракције; енергије су израчунате SAPT/aug-cc-pVDZ методологијом.³⁸

Да бисмо боље разумели сличности и разлике ових интеракција, потребно је да се размотре доприноси укупној енергији интеракције. Према SAPT прорачунима, на вредности енергије водоничне везе највише утиче електростатичка компонента, а на вредности енергије пникогених, халкогених и халогених интеракција значајно утичу електростатичка и индукциона компонента (слика 13). SAPT прорачуни показују да електростатичка компонента расте са порастом електронегативности односно од пникогених ка халогеним елементима. Међутим, вредност електростатичке компоненте за водоничну везу као што је $\text{FH}\cdots\text{NH}_3$ интеракција је већа од очекиваних и износи $22,4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ што је између вредности за пникогену $\text{FH}_2\text{P}\cdots\text{NH}_3$ и халкогену $\text{FHS}\cdots\text{NH}_3$ интеракцију (18,2 и $24,4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). С друге стране, индукциона компонента код $\text{FH}\cdots\text{NH}_3$ интеракције је упола мања од електростатичке компоненте, а скоро двоструко већа код $\text{FCl}\cdots\text{NH}_3$ интеракције. Сличан тренд се јавља и код компоненте измене и преноса наелектрисања. Ова компонента има одбојни карактер и смањује укупну енергију интеракције због чега је пожељно ова компонента да буде што мања. Дисперзија је важна компонента коју такође треба узети у обзир иако у овим случајевима незнатно доприноси укупној енергији интеракција.³⁸



Слика 14. Девијација $\angle X-Z-Y$ угла од линеарности код пникогених, халкогених и халогених интеракција, при чему је X дозор, Y је акцептор интеракције, док је Z елемент 15, 16 или 17 групе Периодног система.³⁹

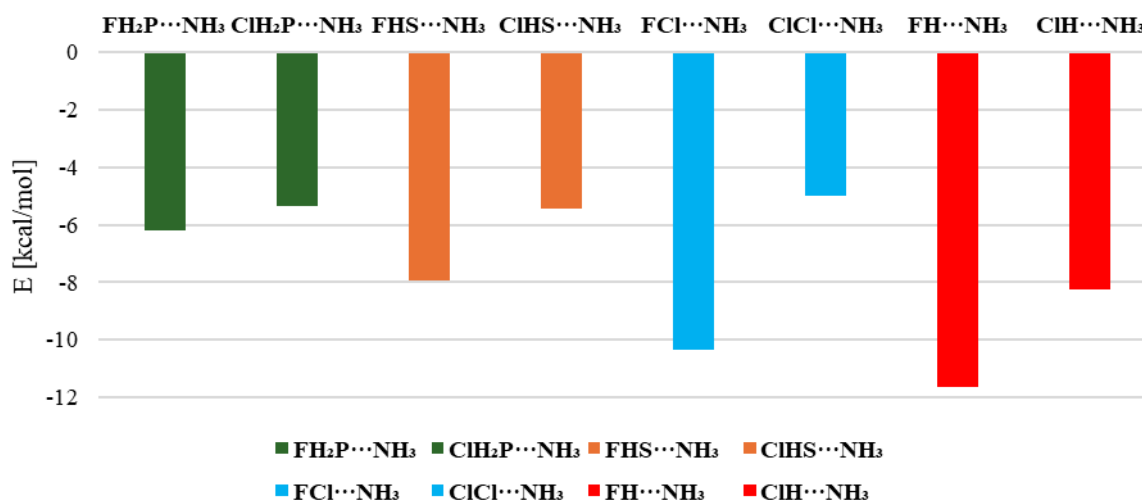
Код ових интеракција су испитана одступања $\angle X-Z-Y$ углова од линеарности када Z учествује у само једној интеракцији (слика 14).⁴⁰ Квантнохемијски прорачуни су показали да $\angle X-Z-Y$ угао одступа од 180° код пникогених и халкогених интеракција, док је код халогених интеракција приближно једнак 180° . Вредности $\angle X-Z-Y$ углова зависе од вредности позитивног електростатичког потенцијала и величине σ -шупљине на атому X.⁴⁰ Највеће девијације овог угла су пронађене код $H_2FAs \cdots NCH$ и $H_2FP \cdots NCH$ модел системима и износи 17 и 16° , редом. Међутим, у литератури се могу наћи и други примери са још већом девијацијом ових углова. Такви су углови нађени код модел система метил-халогенида са формалдехидом и кисеоник-дифлуорида са формалдехидом. Код $FO-F \cdots O=CH_2$ модел система, O-F-O угао износи 151° , а код $CH_3-X \cdots O=CH_2$ (Z= Cl, Br, I) модел система, C-X-O углови износе између 167 и 173° .^{40, 41, 42, 43} Ови резултати показују да $\angle X-Z-Y$ угао зависи од врсте донора и акцептора пникогене, халкогене или халогене интеракције. Ове интеракције су испитиване на модел системима у гасовитом стању, али их је потребно анализирати и у кристалним структурама. На девијацију геометријских параметара као што су $\angle X-Z-Y$ углови може да утиче формирање бифуркованих, трифуркованих или симултаних интеракција.^{40, 44}

Међутим, водоничне везе обухватају значајно већи опсег $\angle X-Z-Y$ углова у поређењу са пникогеним, халкогеним и халогеним интеракцијама. Јаке водоничне везе су углавном усмерене и линеране, а умерено јаке и слабе водоничне везе често имају углове који су мањи од 180° . Овакве особине су само један од разлога за већу заступљеност водоничних веза.

1.1.6.1. Компетитивност и кооперативност између водоничних веза и других нековалентних интеракција

Када постоји више различитих донора и акцептора, тада се између водоничних веза и осталих интеракција могу јавити два супротна процеса: компетитивност и кооперативност. Могућност да се формирају различити типови нековалентних интеракција усложњава предвиђање

паковања молекула у кристалним структурама. Стога је важно упоредити јачину пникогених, халкогених, халогених интеракција и водоничне везе.



Слика 15. Поређење енергије $\text{F}_2\text{P}\cdots\text{NH}_3$, $\text{ClH}_2\text{P}\cdots\text{NH}_3$, $\text{FHS}\cdots\text{NH}_3$, $\text{ClHS}\cdots\text{NH}_3$, $\text{FCl}\cdots\text{NH}_3$, $\text{ClCl}\cdots\text{NH}_3$, $\text{FH}\cdots\text{NH}_3$ и $\text{ClH}\cdots\text{NH}_3$ интеракције; енергије су израчунате MP2 методом и aug-ss-pVDZ базним скупом.³⁸

Према резултатима са слике 15, водоничне везе су углавном јаче од пникогених, халкогених и халогених интеракција те би се очекивало да је у случајевима када постоји конкуренција међу нековалентним интеракцијама пожељније формирање водоничне везе.^{34, 38, 45} Међутим, енергије пникогене, халкогене и халогене интеракције су блиске енергији водоничне везе између два молекула воде ($5,81 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) те у неким случајевима пникогене, халкогене или халогене интеракције могу да преовладају над водоничном везом. На пример, $\text{F-Sb}\cdots\text{O}$ и $\text{F-Sb}\cdots\text{F}$ интеракције су кључне за формирање кокрystalа 4,4'-дипиридил-диоксида и антимон(III)-флуорида када се у смеши налазе 4,4'-дипиридил-диоксид, антимон(III)-флуорид и парадиијодотетрафлуоробензен иако ови молекули могу да граде халогене интеракције и водоничне везе.³⁹ С друге стране, чешћи су случајеви када ове интеракције заједно учествују у стабилизацији кристалне структуре. На пример, наизменично распоређене интермолекулске $\text{C-I}\cdots\text{N}$ и $\text{O-H}\cdots\text{N}$ интеракције стабилизују кристалну структуру која садржи 4-алкоксистирилпиридин и 4-јодотетрафлуорофенол у односу 2:1.^{45, 46, 47}

Према томе, комбиновање теоријске и експерименталне анализе представља најбољи приступ за прецизну карактеризацију и одређивање редоследа јачине ових интеракција.

1.2. Перформансе и детонабилност високоенергетских једињења

Перформансе и детонабилност представљају важне особине експлозива те је кватификација ових особина главни задатак савремених истраживања. Циљеви су побољшање ефикасности експлозива. Међутим, велике перформансе експлозива могу довести до нежељених експлозија и велике детонабилности експлозива те се из овог угла могу окарактерисати као непожељна особина. Стога је од кључне важности идентификовање параметара који могу да помогну у развоју особина као што су велика ефикасности и мала или умерена детонабилност.

Тек 2000. године предложено је неколико важних параметара које се могу пратити да би се одредиле перформансе експлозива и то су: брзина детонације, Гурнејева (Gurney) брзина детонације и тест удубљења плоча. Поред њих, предложени су и параметри којима се може предвидети детонабилности експлозива као што су: термална стабилност, осетљивост на удар и пукотински тест.⁴⁸

Брзина детонације представља брзину којом долази до разлагања и сагоревања експлозива уз детонацију и ослобађање топлоте и гасова. Брзина детонације зависи од масе и врсте експлозива, количине топлоте која се ослобађа при детонацији и врсте и количине гасовитих производа који настају. Међутим, на брзину детонације може да утиче и маса металног омотача бомбе или гранате. Хемијска енергија експлозива се претвара у кинетичку енергију гасова и металних фрагмената. Брзина којом се метални фрагменти избацују из бомбе или гранате назива се Гурнијева (Gurney) брзина детонације и она зависи од облика експлозивне направе. Поред тога, она је значајна за предвиђање удаљености на коју ће доспети метални фрагменти, као и за одређивање ефикасности муниције и безбедност при употреби.⁴⁸

Тест удубљења плоча мери дубину и облик удубљења које се ствара на металној плочи када се на њој активира експлозив. Овај тест се користи за одређивање јачине и начина ширења експлозива.⁴⁸

Комбиновањем диференцијалне термичке анализе и термогравиметрије се може одредити температуре на којој долази до разлагања експлозива и термална стабилност експлозива.⁴⁸

Осетљивост на удар представља способност експлозива да се иницира услед механичког удара. Да би се она измерила, користи се Ротерова метода, у којој се тег од 2,5 или 5,0 kg пушта са различитих висина да падне на узорак експлозива. За сваку висину бележи се да ли је дошло до паљења или разлагања узорка. Након тога се примењује Бруцетонова степеничasta техника, где се висина удара мења у зависности од реакције узорка: ако се запали, следећи тест је на мањој висини; ако не реагује, висина се повећава. На основу више понављања израчунава се средња висина при којој постоји 50% вероватноћа иницирања, што представља меру осетљивости на удар. Добијене вредности се изражавају у центиметрима (H_{50} вредности) или у цулима (IS), применом следеће формуле:

$$(3) IS = m \cdot g \cdot H_{50}$$

при чему је m маса употребљеног тега, а g је гравитационо убрзање које износи $9,81 \frac{m}{s^2}$.^{49, 50}

Пукотински тест је метода којом се одређује минимални притисак ударног таласа који доводи до потпуне детонације испитиваног експлозива. Ударни талас се добија детонацијом иницијалног експлозива, док се његов пренос до испитиваног експлозива одвија кроз воду или

неки други медијум који је постављен између два пуњења и који служи да спречава пренос топлоте.⁴⁶

Наведени параметри су проучавани преко две деценије. Током овог времена детаљно су испитане многе карактеристике експлозива. У овом раду је издвојено и анализирано само неколико најважнијих параметара помоћу којих се могу објаснити перформансе и детонабилност експлозива и то су: баланс кисеоника, садржај азота, брзина детонације, детонациони притисак, топлота која се ослобађа при детонацији, густина кристала, молекулска структура експлозива и осетљивост на спољашње стимулансе као што су удар и трење.

1.2.1. Брзина и притисак детонације

Када су високоенергетски материјали инициран механичким, електричним или другим стимулансом, долази до његовог брзог разлагања и сагоревања, настају гасови који повећавају унутрашњи притисак у кристалу, механичка или електростатичка енергија се трансформишу у топлоту, и долази до експлозије. Притисак који се развија током експлозије мери се на површини материјала и назива се детонациони притисак (P), док се брзина разлагања високоенергетског материјала назива брзина детонације (D).^{46, 49}

Ова два параметра се главни параметри који се користе за описивање перформанси експлозива. Поред тога, перформансе зависе и од топлоте која се ослобађа при детонацији.

Брзина детонације и детонациони притисак се могу израчунати на основу Kamlet-Jacobs једначина.

За органске експлозиве који се састоје од угљеника, азота, кисеоника и водоника, брзина детонације се може израчунати преко једначине:

$$(4) D = 1,01 \left(N^{0,5} \cdot M_{AVE}^{0,25} \cdot Q^{0,25} \cdot (1 + 1,30\rho) \right),$$

а притисак се може израчунати преко једначине:

$$(5) P = 15,58 (N \cdot M_{AVE}^{0,5} \cdot Q^{0,5} \cdot \rho^2),$$

при чему је брзина детонације изражена у $\frac{km}{s}$, а притисак у kbar.⁴⁷

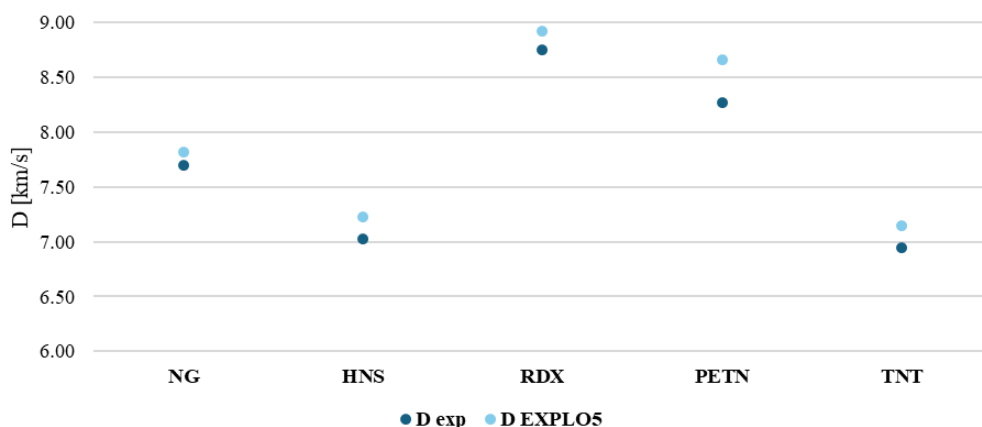
У једначинама (4) и (5), N представља број молова гасовитих производа по граму експлозива ($\frac{mol}{g}$), M_{AVE} је просечна моларна маса свих гасовитих производа по граму експлозива ($\frac{g}{mol}$), Q је количина топлоте која се ослобађа при експлозији ($\frac{cal}{g}$) и ρ је густина пуњења експлозива која се изражава у $\frac{g}{cm^3}$, док се као производи детонације разматрају угљеник(IV)-оксид, водена пара, угљеник, азот и водоник, а у неким случајевима и угљеник(II)-оксид.⁴⁷

Густина пуњења експлозива одговара маси експлозива којом је напуњен суд одређене запремине у ком се одиграва детонација експлозива. Међутим, за израчунавање брзине детонације и детонационог притиска углавном се користи густина кристала уместо густине пуњења. У реалним условима, густина кристала је већа од густине пуњења, али та разлика врло

мало утиче на резултате који се добијају из једначина (4) и (5). Због тога је прихватљиво да се за израчунавање брзина детонације и детонационих притисака користе експериментално одређене густине кристала.⁴⁷

Брзина и притисак детонације се могу једноставно израчунати из ових једначина, када су познате густина и топлота која се ослобађа.

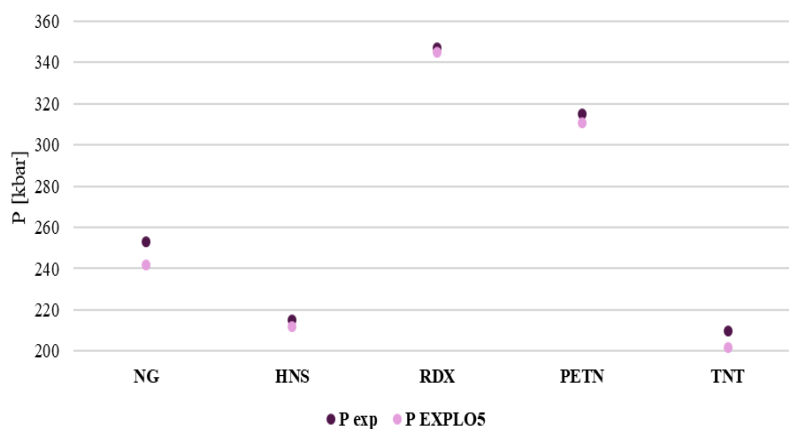
Брзина и притисак детонације се, такође, могу израчунати и помоћу рачунарских програма као што је EXPLO5 који је специјализован за рачунање детонационих особина експлозива. Ови резултати су врло слични експерименталним резултатима (слике 16 и 17), што показује да је EXPLO5 одличан за предвиђање перформанси и процену ефикасности експлозива.⁴⁶



Слика 16. Поређење експерименталних брзина детонације и израчунатих EXPLO5 програмом за NG, HNS, RDX, PETN и TNT експлозиве.⁴⁶

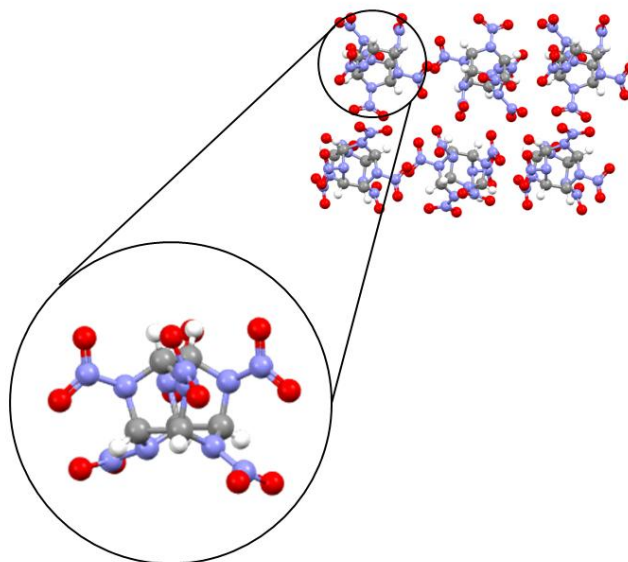
Експлозиви углавном имају брзину детонације између $1,50$ и $9,00 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и притисак између 200 и 400 kbar .^{46, 49}

Најбоље перформансе су забележене код високоенергетских једињења као што су RDX, HMX и β -CL20.



Слика 17. Поређење експерименталних детонационих притисака (P_{exp}) и израчунатих EXPLO5 програмом (P_{EXPLO5}) за NG, HNS, RDX, PETN и TNT експлозиве.⁴⁶

На слици 18 је приказана кристална структура β -CL20. β -CL20 има брзину детонације $9,48 \frac{\text{km}}{\text{s}}$, детонациони притисак 422,0 kbar и густину око $2,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ и припада групи експлозива са великом густином и великим перформансама. Међутим, врло је осетљив на механичке ударе и лако подлеже процесу детонације.



Слика 18. Кристална структура β -CL20 експлозива чији је рефкод PUBMUU.

Према томе приликом проучавања високоенергетских једињења, осим перформанси, у обзир се морају узимати и механичка осетљивост, осетљивост на топлоту, осетљивост на електричне и друге стимулације итд. Разлог лежи у чињеници да ове особине, такође, утичу на то да ли ће високоенергетско једињење бити погодно за ширу примену.

1.2.2. Топлота која се ослобађа при детонацији

Посматрано у термохемијском контексту, детонација представља егзотерман процес у ком долази до потпуне или непотпуне оксидације високоенергетског једињења. Потпуном оксидацијом настаје угљеник(IV)-оксид, водена пара и елементарни азот, а у зависности од састава експлозива могу да настају и други производи као што су сумпор(IV)-оксид, халогени, халогеноводоници и оксиди азота. Међутим, када долази до непотпуне оксидације могу да настају и угљеник(II)-оксид, елементарни угљеник, водоник и слично.^{47, 49, 51}

Топлота ослобођена при детонацији (Q) може да се израчуна применом термохемијских закона. Q је једнака разлици енталпије формирања производа сагоревања и енталпије формирања високоенергетског једињења, и може се израчунати преко следеће једначине:

$$(6) Q = - \frac{1}{M_x} [\sum_i n_i \Delta H_f(i) - \Delta H_f(x)],$$

где је M_x моларна маса експлозива X изражена у $\frac{g}{mol}$, n_i је количина детонационих производа, i , док су $\Delta H_f(i)$ и $\Delta H_f(x)$ моларна енталпија формирања детонационих производа i и високоенергетског једињења X , редом (у $\frac{kJ}{mol}$ или $\frac{kcal}{mol}$).^{46, 47, 52}

Према једначини (6), до ослобађања топлоте долази када је укупна вредност енталпија формирања детонационих производа негативна, а енталпија формирања високоенергетског једињења позитивна вредност. Будући да енталпија формирања угљеника, водоника и азота једнака нула, детонационој топлоти доприносе угљеник(IV)-оксид, угљеник(II)-оксид и вода (са енталпијама формирања $-393,5$, $-99,0$ и $-241,8 \frac{kJ}{mol}$, редом). На основу ових вредности можемо закључити да детонационој топлоти највише доприноси угљеник(IV)-оксид. То значи да експлозиви који ослобађају велику количину топлоте обично ослобађају и велику количину угљеник(IV)-оксида. Према томе, да бисмо дизајнирали експлозиве са мањом механичком осетљивошћу, потребно је контролисати количину топлоте и угљеник(IV)-оксида које се ослобађају током експлозије.⁴⁷

С друге стране, када се топлота при експлозији израчунава за смешу два или више експлозива, потребно је узети у обзир и у ком се однос ова једињења налазе у смеси.⁴⁶

Када долази до непотпуне оксидације експлозива добијају се производи који могу да наставе да сагоревају и након експлозије. Када су изложени довољној количини кисеоника из ваздуха, ослобађа се додатна количина топлоте што повећава укупну топлоту при сагоревању експлозива.

1.2.3. Баланс кисеоника и садржај азота у високоенергетским једињењима

Високоенергетски материјали складиште велику количину енергије која се током експлозији трансформише у топлоту уз ослобађање гасова. Током детонације одвија се низ реакција сагоревања, а производи који нас угљеник(IV)-оксид, водена пара, елементарни азот, али такође производи могу да буду водоник, угљеник и угљеник(II)-оксид.^{46, 47}

Садржај кисеоника у овим једињењима одређује да ли ће доћи до потпуне или непотпуне оксидације, као и количину топлоте која ће бити ослобођена при детонацији. Када високоенергетско једињења садржи довољно кисеоника, највероватније је да ће доћи до његове потпуне оксидације при чему сав угљеник и водоник сагоревају до угљеник(IV)-оксида и воде. Због тога је важно да ова једињења, поред високоенергетских, имају добре оксидационе особине. На тај начин се постиже да се сагоревање високоенергетског једињења одвија без присуства додатног оксидационог средства.⁴⁶

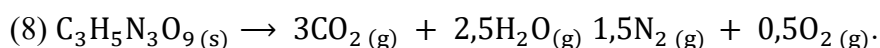
Масени садржај кисеоника у високоенергетском једињењу који током експлозије може да се искористи за сагоревање назива се баланс кисеоника, и за високоенергетска једињењима које садржи угљеник, водоник, азот и кисеоника може се израчунати на основу следеће формуле:

$$(7) \Omega = \frac{(d - (2a - \frac{b}{2}) \cdot 16)}{M} \cdot 100,$$

при чему M представља релативну молекулску масу високоенергетског једињења, а a , b , c , d су индекси у молекулској формули високоенергетског једињења ($C_aH_bN_cO_d$) и означавају број атома датог елемената у једињењу.⁴⁶

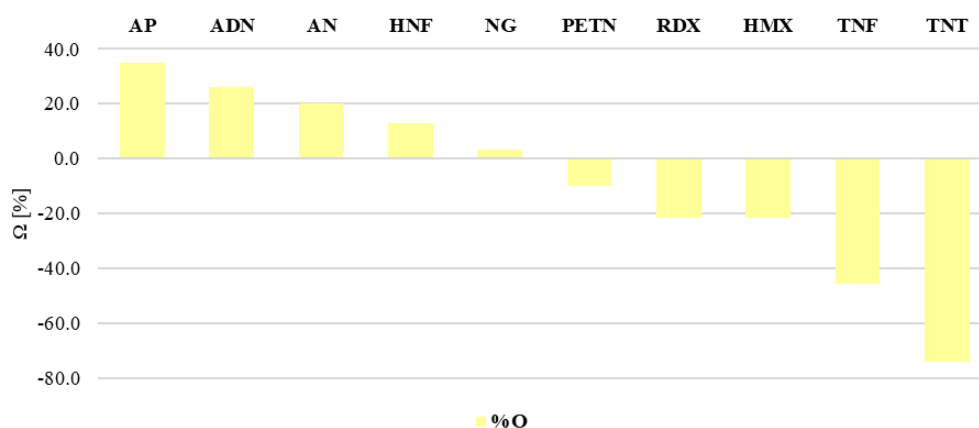
Позитивна вредност баланса кисеоника из формуле (7) значи да високоенергетско једињење садржи довољну количину кисеоника и подлеже процесу потпуне оксидације.⁴⁶ На пример, баланс кисеоника за амонијум-перхлорат, амонијум-динитрамид, амонијум-нитрат, хидразинијум-нитроформат и нитроглицерин износи +35%, +26%, +20, +13% и +3,5%, редом.^{46, 53} Према томе, да ли је при експлозији дошло до потпуне оксидације или не, можемо претпоставити на основу знака и вредности баланса кисеоника. Затим можемо саставити и хемијску једначину која приказује разлагање високоенергетског једињења на гасовите производе.

Уколико пођемо од претпоставке да при детонацији долази до потпуне оксидације, онда за свако органско или неорганско високоенергетско једињење можемо да саставимо једначине њиховог хемијског разлагања. На пример, нитроглицерин је познати секундарни експлозив за који се баланс кисеоника може приказати на следећи начин:



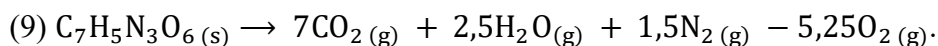
Према овој изразу (8), разлагањем једног мола нитроглицерина ослобађа се 0,5 мола молекулског кисеоника и сав угљеник и водоник се оксидују до угљеник(IV)-оксида и воде. Баланс кисеоника је такође у складу са овим резултатима и за нитроглицерин износи +3,5%.⁴⁶

На слици 19 су дате вредности баланса кисеоника за неколико добро познатих секундарних експлозива.

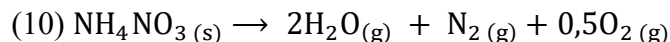


Слика 19. Баланс кисеоника за десет неорганских и органских експлозива.^{46, 53}

Из ових резултата можемо да приметимо да секундарни експлозиви као што су PETN, HMX и TNT имају негативан баланс кисеоника односно да је за њихову оксидацију потребна додатна количина кисеоника за сагоревање угљеника и водоника. Да би дошло до потпуне оксидације ових једињења, у експлозивну смешу се додају једињења која су добра оксидациона средства и могу да подстакну даљи процес оксидације. Други начин да се припреми експлозивна смеша је мешање високоенергетских једињења са позитивним и негативним балансом кисеоника. На пример, баланс кисеоника за TNT износи -74,0%, и за потпуну оксидацију је потребно још 5,25 мола кисеоника (израз (9)).⁴⁶



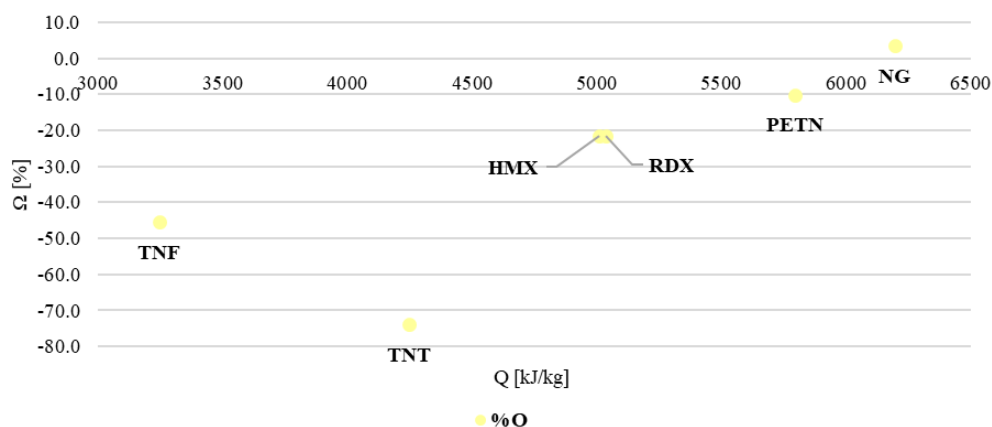
До потпуне оксидације TNT долази када се помеша са амонијум-нитратом. Заправо, амонијум-нитрат има баланс кисеоника који износи 20,0% односно при његовом разлагању се ослобађа 0,5 мола молекулског кисеоника по молу соли (израз (10)). Према томе, за потпуну оксидацију треба да се помеша 20% 2,4,6-тринитротолуена и 80,0% амонијум-нитрата.⁴⁶



Због тога се ова смеша дуго користила као замена за чист TNT и имала је значајну примену у Првом и Другом светском рату, а касније се користила у рударству.⁴⁹

Из ових резултата, можемо закључити да мали број високоенергетских једињења подлеже потпуној оксидације док остала високоенергетска једињења највероватније непотпуно сагоревају.⁴⁶

Када високоенергетско једињење има мали садржај кисеоника који није довољан за његову потпуну оксидацију, долази до ослобађања мале количине топлоте и такво једињење има малу ефикасност. На слици 20 је приказан однос између баланса кисеоника у високоенергетском једињењу и количине топлоте која се ослободи при његовој детонацији.

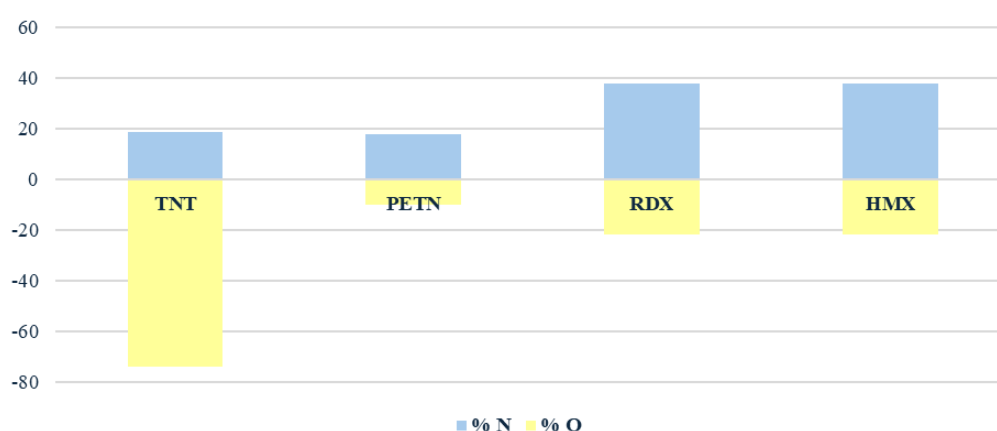


Слика 20. Однос између баланса кисеоника и топлоте која се ослободи при детонацији TNF, TNT, HMX, RDX, PETN и NG.

Високоенергетска једињења која имају позитиван баланс кисеоника као што је NG ослобађају преко $6000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ топлоте. Док једињења са негативним балансом кисеоником као што су PETN, RDX, HMX, TNF и TNT, ослобађају значајно мању количину топлоте, од 3000 до $6000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$. На пример, секундарни експлозив као што је TNT има баланс кисеоника -74,0% и ослобађа око $4247,0 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ топлоте, док нитроглицерин има баланс кисеоника 3,5% и ослобађа $6195,0 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ топлоте. Такође топлота која се ослобађа при детонацији није линерано зависна од баланса кисеоника (слика 20). Па TNF који има баланс кисеоника -45,4% ослобађа значајно мању количину топлоте ($3249,0 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$) од TNT чији је баланс кисеоника -74,0%. Због тога се баланс кисеоника може искористи само за грубу процену перформанси високоенергетских једињења.⁴⁹

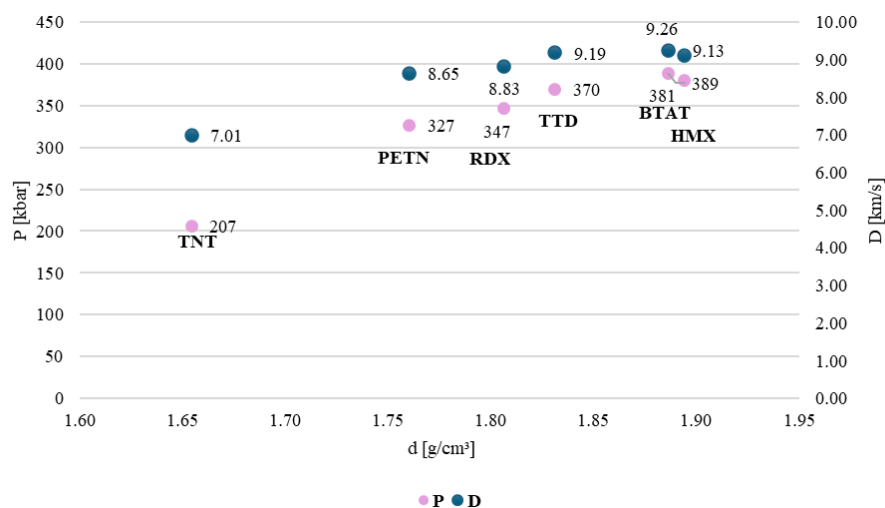
Количина азота је још један фактор који утиче на детонационе перформансе високоенергетских једињења и количину топлоте која се ослобађа при експлозији. Студије су показале да једињења која садрже велики садржај азота често имају добре детонационе особине као што су велика густина, велика брзина детонације и детонациони притисак, добре оксидационе особине и друго. Наиме, једињења која имају више од 60% азота и позитиван баланс кисеоника су добри кандидати за нова и унапређена високоенергетска једињења. Најпожељније функционалне групе у високоенергетским једињењима су нитро ($-\text{NO}_2$) и нитримино ($=\text{N}-\text{NO}_2$) група зато што имају изражена оксидациона својства.^{46, 52, 53} Предност је што се детонацијом полиазотних једињења добијања елементарни азот. Због тога су полиазотни експлозивни еколошки прихватљивији од других високоенергетских једињења.⁴⁶

Међутим, она су врло осетљива на различите стимулансе и због тога је важно детаљније проучавање њихових особина.⁴⁶



Слика 21. Баланс кисеоника и садржај азота у TNT, PETN, RDX и HMX експлозивима.

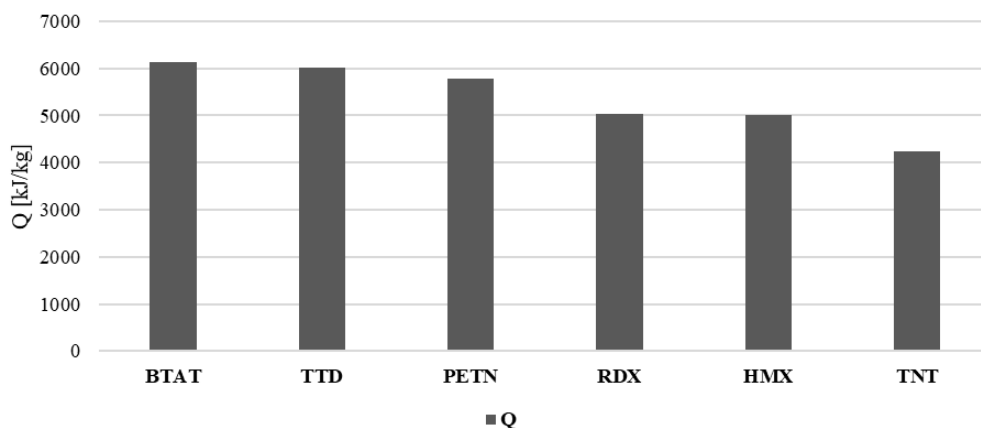
На слици 21 су приказани баланси кисеоника и садржаја азота код TNT, PETN, RDX и HMX експлозива. Ова четири секундарна експлозива имају мање од 60% азота и негативан баланс кисеоника због чега нису добри кандидати за савремене високоенергетске материјале. Наиме, већина класичних секундарних експлозива имају овакве особине, а самим тим имају мале перформансе и ефикасност. Стога је важно да нова високоенергетска једињења имају добар баланс кисеоника и преко 60% азота. У складу са тим једињења као што су тетразоли и тетразини са тринитроетил групом имају потенцијалну примену као савремени експлозивни.^{46, 52, 53, 54, 55} Експлозивни са великом количином азота као што су азотатринитроетил-тетразол-1,5-диамин (TTD) и бис-(тринитроетил)-1,2,4,5-тетразин-3,6-диамин (BTAT) имају већу брзину детонације, детонациони притисак и густину у поређењу са класичним експлозивима. TTD и BTAT имају сличне особине као HMX (слика 22).^{46, 52, 53}



Слика 22. Поређење детонационог притиска (P), брзине детонације (D) и густине (d) код класичних и полиазотних високоенергетских једињења.

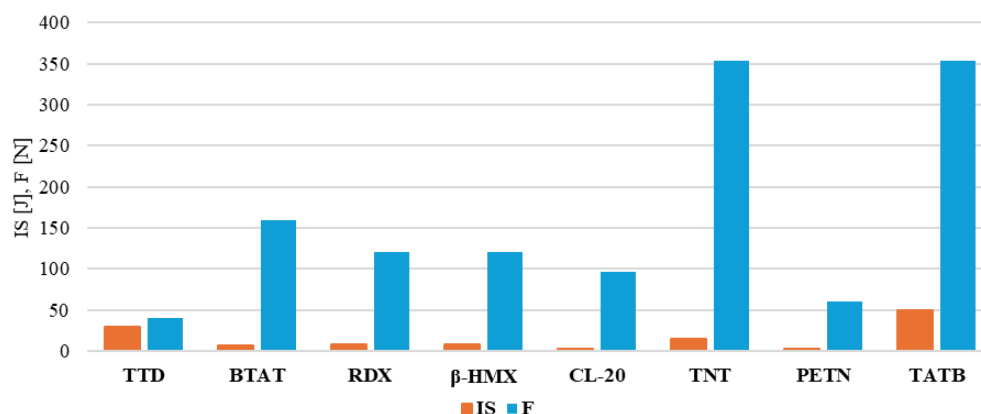
Уколико упоредимо TTD и BTAT са TNT експлозивом, можемо да закључимо да TTD и BTAT имају око 25% већу брзину детонације (23,7% и 24,3%, редом), око 45% већи детонациони притисак (44% и 46,8%, редом) и значајно већу густину (9,8% и 12,7%, редом).

Ова једињења ослобађају и већу количину топлоте од класичних експлозива попут RDX, PETN, TNT, HMX. На графику приказаном на слици 23, дата је топлота која се ослобађа при експлозији за: TTD, BTAT, RDX, PETN, TNT и HMX.



Слика 23. Поређење топлоте при експлозији за BTAT, TTD, PETN, RDX, HMX и TNT.

Даље се може претпоставити да већина полиазотних једињења имају одличне детонационе перформансе. TTD и BTAT, али и други експлозиви са великим садржајем азота често имају брзину детонације већу од $8,5 \frac{\text{km}}{\text{s}}$, детонациони притисак већи од 340 kPa, топлоту при експлозији преко $6000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ и густину која износи око $1,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ што их сврстава у одличне секундарне експлозиве.



Слика 24. Поређење осетљивост на удар (IS) и трење (F) код TTD, BTAT, RDX, PETN, TNT, HMX и TATB.

Када је у питању детонабилност полиазотна једињења, можемо очекивати да имају сличну осетљивост на удар и трење као и класични експлозиви која износи 7J и 120N, редом, што их у поређењу TATB (50J и >353N) сврстава у групу високоосетљивих експлозива (слика 24).

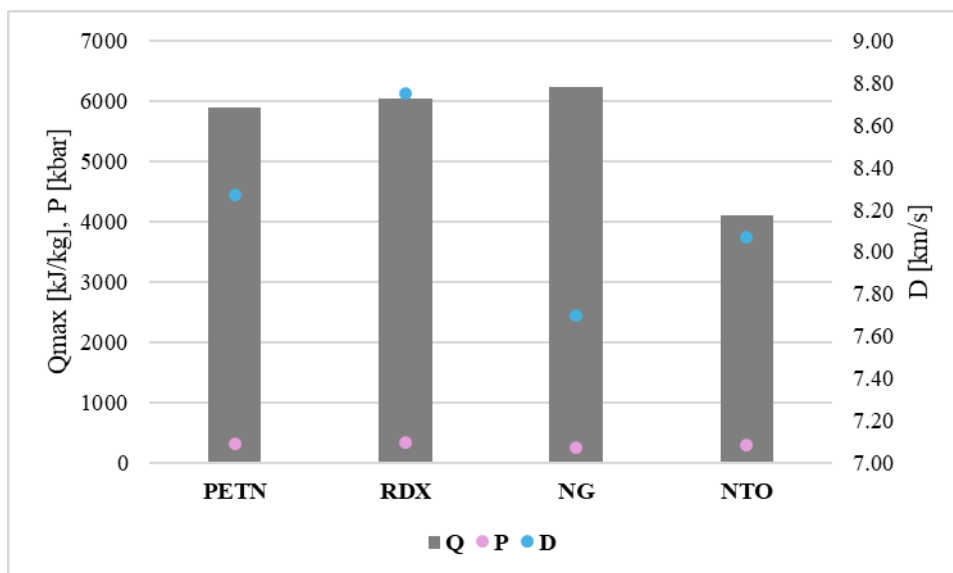
1.2.4. Утицај топлоте која се ослобађа при детонацији на перформансе високоенергетских једињења

Добре перформансе и ефикасност експлозива често су праћене ослобађањем велике количине топлоте. Испитивањем ових параметара утврђено је постојање корелација између перформанси експлозива и количине топлоте која се ослобађа при детонацији. Перформансе експлозива можемо објаснити на примерима олово(II)-азида и TNT. Олово(II)-азид ослобађа око $1610,0 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ топлоте при чему брзина детонације и детонациони притисак износе $4,6 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и 340 kPa. С друге стране, TNT ослобађа значајно већу количину топлоте око $4274,0 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ при брзини детонације $6,95 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и притиску 210 kPa. Према томе, брзина детонације експлозива ће бити већа што је ослобођено више топлоте.^{46, 49} Према перформансама и ефикасности, експлозиви се могу класификовати на примарне и секундарне (табела 3).

Табела 3. Детонациони параметри примарних и секундарних експлозива.⁴⁶

	Примарни експлозиви	Секундарни експлозиви
$D [\frac{\text{km}}{\text{s}}]$	3,5 - 5,5	6,5 - 9,0
$P [\text{kbar}]$	/	210,0 - 390,0
$Q [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$	1000,0 - 2000,0	5000,0 - 6000,0
IS [J]	$\leq 4,0$	$> 4,0$
F [N]	$\leq 10,0$	$\geq 50,0$

Експлозивни ослобађају између 1000 и 6000 $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ топлоте. Примарни експлозивни као што је олово(II)-азид имају мале до умерене перформансе и ослобађају између 1000 и 2000 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ топлоте због чега су одлични иницијатори детонације. Међутим, они имају велику осетљивост на спољашње стимулансе. Супротно томе, секундарни експлозивни имају велике перформансе, ослобађају између 5000 и 6000 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ топлоте и имају умерену или малу осетљивост на спољашње стимулансе.⁴⁶



Слика 25. Поређење топлоте која се ослобађа при детонацији, брзине детонације и детонационог притисака код PETN, RDX, NG и NTO експлозива.⁴⁶

Међутим, брзина детонације и детонациони притисак не расту сразмерно повећању количине топлота која се ослобађа при детонацији што може бити значајно због тога што ослобађање велике количине топлоте није увек пожељно. FOX-7 и RDX имају сличне вредности брзине детонације ($8,61$ и $8,83 \frac{\text{km}}{\text{s}}$) и детонационе притиске (338 и 347 kPa), међутим током детонације FOX-7 ослобађа $5020 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ топлоте, а RDX $6280 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ топлоте. Овакви резултати указују да FOX-7 и RDX имају сличне перформансе, али да ће се употребом FOX-7 ослобађати за $1280 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ мање топлоте. Сличан томе, брзина детонације нитротриазолон експлозива (NTO) износи $8,07 \frac{\text{km}}{\text{s}}$, детонациони притисак износи 300 kPa, а током детонације се ослобађа само $4110 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ топлоте. У поређењу са FOX-7 и RDX експлозивима, нитроглицерина (NG) има значајно мању брзина и притисак детонације, а ослобађа сличну количину топлоте (Слика 25).

Према томе, овакве особине експлозива отварају могућност за синтезу експлозива који имају добре детонационе перформансе, али при детонацији ослобађају умерену количину топлоте.⁴⁶

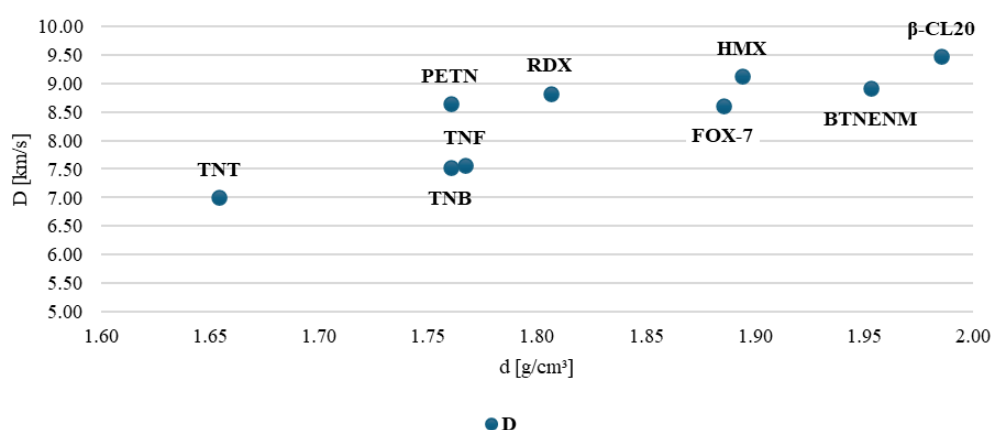
1.2.5. Утицај густине на перформансе високоенергетских једињења

Густина има важан утицај на детонационе перформансе високоенергетских једињења. Што је већа густина високоенергетских једињења, веће су брзина детонације и детонациони

притисак.^{46, 49, 57} Према томе се може закључити да високоенергетска једињења са великом густином имају добре детонационе перформансе.

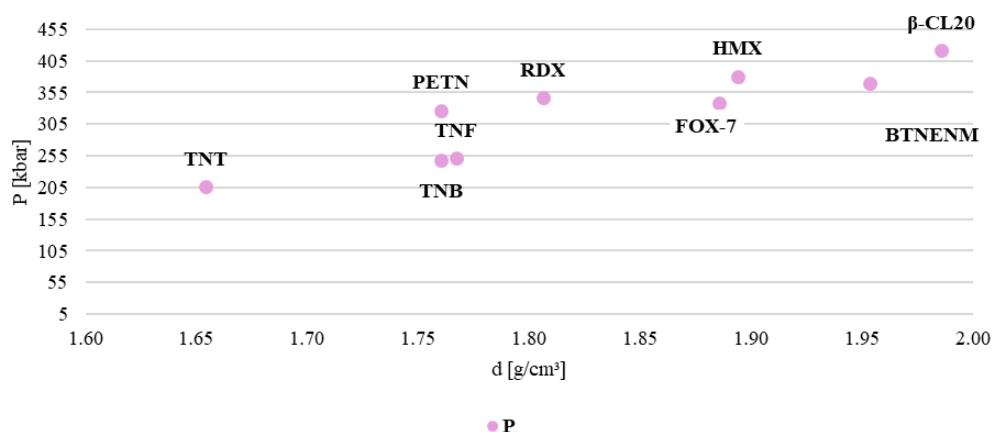
Нитрамински, нитроароматични и нитроалифатични експлозивни углавном имају густину већу од $1,50 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ што је знатно више у поређењу са угљоводоничним органским једињењима, чија је густина мања од $1,17 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Захваљујући својој великој густини и детонационим перформансама, ова једињења имају већу употребу и примену од других и најчешће се користе као секундарни експлозивни.^{47, 58}

На сликама 26 и 27 је дата зависност брзине детонације и детонационог притиска од густине кристала за девет високоенергетских једињења.



Слика 26. Веза између брзине детонације (D) и експерименталне густине кристала (d) за TNT, TNB, TNF, PETN, RDX, FOX-7, HMX, BTNENM и CL-20 експлозиве.

На овим сликама су упоређене експерименталне густине високоенергетских једињења са брзином детонације и детонационим притиском који су израчунати на основу једначина (9) и (10). Из ових резултата можемо закључити да високоенергетска једињења која имају велику густину често имају и велику брзину детонације и детонациони притисак. Када експлозиви имају приближну густину кристала, очекивано је да имају и приближне перформансе. На пример, TNB и TNF имају густину кристала која износи $1,76$ и $1,77 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, а њихове детонационе перформансе износе $7,53$ и $7,57 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и 248 и 251 kbar, редом. С друге стране, неки експлозиви имају веће перформансе од очекиваних. На пример, PETN и TNB имају приближну густину кристала око $1,76 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, међутим, брзина детонације и детонациони притисак за PETN је већи за $1,12 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и 79 kbar него код TNB. Слично се примећује и код HMX и FOX-7 експлозива. Наиме, HMX и FOX-7 имају густину $1,89$ и $1,88 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, редом, док брзина детонације и детонациони притисак износе $9,13 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и 381 kbar за HMX, а у случају FOX-7 су мање, и износе $8,61 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и 338 kbar.^{59, 60, 61}



Слика 27. Веза између детонационог притиска (P) и експерименталне густине кристала (d) за TNT, TNB, TNF, PETN, RDX, FOX-7, HMX, BTNENM и CL-20 експлозиве.

Данас се експлозиви са густином преко $1,90 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, брзином детонације већом од $9,00 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и детонационим притиском који је већи од 300 kbar сматрају експлозивима одличних перформанси. Такви примери су β-CL20 и HMX експлозиви. Захваљујући овим особинама и великој ефикасности, β-CL20 има примену у војним експлозивима и ракетним горивима.^{59, 60, 61}

1.2.6. Осетљивост на механичку иницијацију

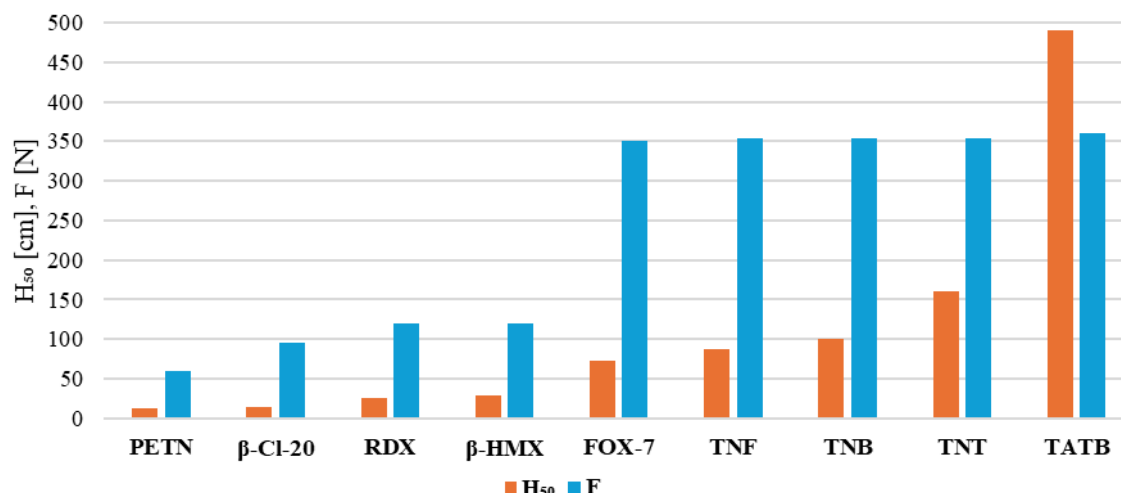
Високоенергетска једињења која имају добре перформансе и ефикасност, често су осетљива на механичке, електричне или друге стимулансе. Високоенергетска једињења морају да буду осетљива на спољашње стимулансе да би дошло до експлозије, али не превише осетљива да не би дошло до нежељених детонација. Детонабилност је веома комплексна особина високоенергетских једињења и до недавно је процењивана само емпијским методама или је потпуно занемаривана.⁵⁷ Међутим, данас је више проучавана да би се спречиле случајне несреће.

Детонабилност описује каквом лакоћом високоенергетска једињења подлежу процесу нежељене детонације након што су изложени случајним стимулансима као што су механички удар, трење, електрична варница, топлота, отворени пламен и слично. Може се одредити експерименталним методама или се предвидети теоријским прорачунима.⁴⁶

Два најзначајнија стимуланса која доводе до експлозије су механички удар и трење. Као што је претходно поменуто, осетљивост на удар одговара висини са које тег одређене масе, треба да падне на узорак при чему је вероватноћа да ће доћи до детонације 50%.^{49, 57} Осетљивост на трење (F) се одређује када се кристали који су међусобно сличне величине, изложе трењу између 0,5 и 360,0 N, а мери се најмања сила која иницира детонацију узорка.⁴⁶

Према томе колико су осетљиви на механичке стимулансе, можемо да разликујемо високоосетљиве и нискоосетљиве експлозиве. Они експлозиви који су врло осетљиви на бар један стимуланс, се сврставају у високоосетљиве експлозиве. Према овој подели, PETN, β-HMX и β-CL-20 су врло осетљиви, док је TATB нискоосетљив експлозив.

На слици 28 су приказане осетљивости на удар и трење за девет високоенергетских једињења.



Слика 28. Осетљивост на удар (H_{50}) и трење (F) за PETN, β -CL-20, RDX, β -HMX, FOX-7, TNF, TNB, TNT и TATB експлозиве.^{46, 47, 62}

Међутим, треба имати у виду да је велики број високоенергетских једињења врло осетљив на једну врсту стимуланса, док је истовремено неосетљив на друге. Тако су, на пример, FOX-7, TNF и TNB експлозиви врло осетљиви на механички удар (H_{50} вредности износе 72, 87 и 100 cm, редом), али су скоро потпуно неосетљиви на трење (≈ 353 N) (слика 28). С друге стране, CL-20 је врло осетљив на удар (H_{50} износи 14 cm), али је умерено осетљив на трење (F је 96 N), док је TNT умерено осетљив на удар (160 cm), а неосетљив на трење (слика 28).

Због тога се високоенергетска једињења могу груписати у три групе: примарне експлозиве који имају велику осетљивост на оба стимуланса, секундарне експлозиве који имају умерену механичку осетљивост и секундарне експлозиве који су неосетљиви на оба стимуланса. Олово(II)-азид, на пример, има осетљивост на удар, око 2,5 J, трење око 1N, те припада првој групи експлозива. У другу групу су сврстани следећи секундарни експлозиви: PETN, β -CL-20, RDX, β -HMX, TNF, TNB, TNT и FOX-7. Ови експлозиви имају велику до умерену осетљивост на оба стимуланса (од 4 до 40 J, односно од 10 до 360 N). У трећој групи се налази TATB који има малу осетљивост на оба стимуланса ($IS > 40J$, $F > 360$ N).^{46, 47, 62}

Овакве релације дају могућност за развој експлозива са различитим детонационим особинама.

Поред наведених особина, важно је напоменути да детанобилност експлозива може зависити и од молекулске структуре једињења, морфологије кристала, дефекта у кристалу, експерименталних услова при којима се одређује детанобилност, карактеристика употребљене опреме и друго.^{46, 63} На пример, HMX се може синтетисати у виду четири различита полиморфа и то су α , β , γ и δ полиморфи. Ове полиморфне структуре имају различиту осетљивост ка детонацији јер имају различиту геометрију и конформацију молекула, као и морфологију кристала. На пример, кристалне структуре које одговарају полиморфу α и β имају осетљивост на удар у опсегу од 5 до 50 и од 31 до 32 cm, редом, док структуре које одговарају полиморфима γ и δ имају осетљивост на удар у опсегу од 6 до 25 и од 6 до 12 cm, редом. Наиме, полиморфи γ и δ су веома осетљиви на механички удар, док су полиморфи α и β умерено

осетљиви на удар што показује да геометрија и конформација молекула у кристалу може значајно да утиче на осетљивост високоенергетских једињења.⁶³

Додатно, за исте полиморфне структуре се могу добити различите H_{50} вредности због разлике у величини кристала који су коришћени при њиховом одређивању.⁶³ Величина кристала значајно доприноси осетљивости кристала на удар што показује да су експериментални услови при синтези кристала једнако важан фактор који утиче на особине високоенергетских једињења.

1.2.7. Утицај молекулске структуре на детонабилност високоенергетских једињења

Истраживања су показала да је осетљивости на механички удар повезана са молекулском структуром експлозива. Према томе, испитивањем јачине веза може се проценити и осетљивост на удар. Најслабије везе у молекулу су склоне лакој дисоцијацији која се сматра најзначајнијим коракком током детонације. Због тога се осетљивост на удар може предвидети на основу енергије дисоцијације најслабије везе. Ове везе се често називају и „окидачи детонације“. Код нитроароматичних и нитроалифатичних експлозива то су C-NO₂ везе, код нитраминских N-NO₂, код нитроестарских O-NO₂, а код органских азида N-N₂ везе. Када су високоенергетски кристали изложен удару, трењу, електричној варници или неком другом стимулансу долази до смицања кристалографских равни и накупљања топлотне енергије у локалним тачкама у кристалу. Компресија кристалне решетке и накупљање топлотне енергије, према овом механизму, може да изазове структурне промене у кристалној решетки које доводе до повећања интензитета вибрације најслабије везе у молекулу и њене дисоцијације.⁵⁰

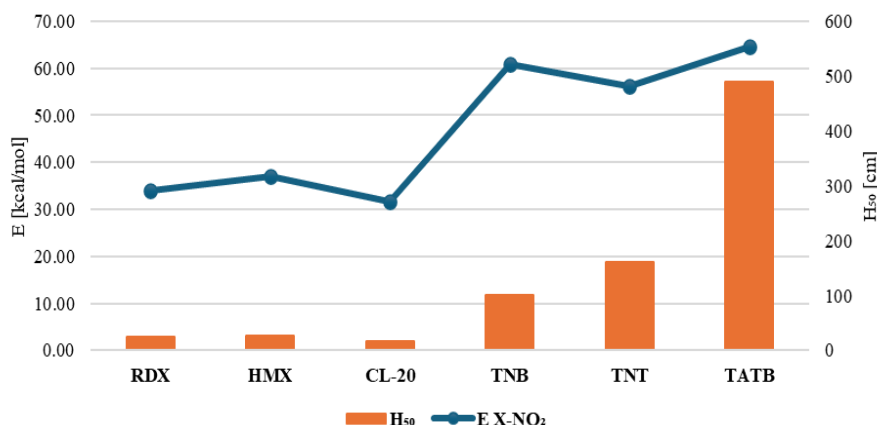
На слици 29 је приказано како број нитро супституената утиче на јачину C-NO₂ и N-NO₂ везе код неколико изабраних нитроалифатичних, нитроароматичних и нитроаминских молекула.



Слика 29. Утицај повећања броја нитро супституената на енталпију дисоцијације C-NO₂ и N-NO₂ везе; енталпија дисоцијације C-NO₂ или N-NO₂ веза су израчунате B3PW91 методом и 6-31++G(3d,2p) базним скупом.

Што је већи број нитро супституената код испитиваних молекула, ове везе су слабије (слика 29). Највећа енергија дисоцијације је израчуната за C-NO₂ у 1-нитрометану, док је најмања израчуната код 1,3,5-тринитробензена и 1,3,3-тринитроазетидина. Поред тога, са слике 29 се

може приметити да су N-NO₂ везе слабије од C-NO₂. Због тога су молекули са N-NO₂ везама осетљивији и лакше експлодирају од осталих високоенергетских једињења.^{62, 64} RDX, HMX и CL-20 имају слабе N-NO₂ везе и врло су осетљиви на удар.^{61, 62, 64} За разлику од њих, нитроароматични молекули, као што је TATB експлозив, имају умерено јаке C-NO₂ везе и умерену или малу осетљивост на удар (слика 30).⁶⁴

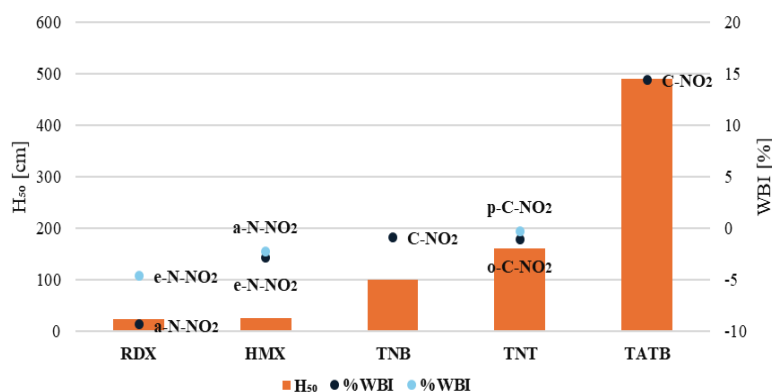


Слика 30. Поређење енергије дисоцијације најслабијих C-NO₂ и N-NO₂ веза (E) и осетљивости на удар (H₅₀) код RDX, HMX, CL-20, TNB, TNT и TATB експлозива.⁶⁴

Из ових резултата се уочава и велико слагање између вредности енергије дисоцијације за C-NO₂ и N-NO₂ везе и осетљивости на удар. То потврђује значај енергије дисоцијације у процени осетљивости ових експлозива.

Додатни начин за теоријску процену осетљивости на механички удар је рачунање Вибергових индекса (WBI) за везе који су окидачи детонације. WBI вредности се могу употребити за процену јачине везе и утврђивање које везе се прве раскидају у високоенергетском молекулу.

На слици 31 су приказани %WBI за најстабилније конформације RDX, HMX, TNB, TNT и TATB молекула. %WBI се углавном слажу са експерименталним H₅₀ вредностима што их чини добрим за процену осетљивости на удар.

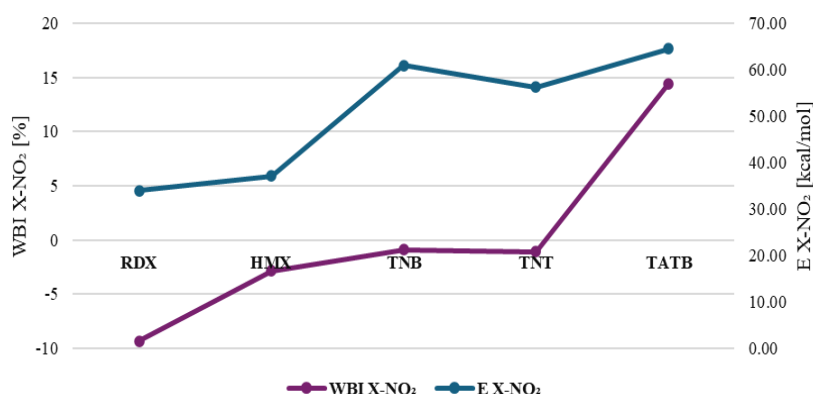


Слика 31. Поређење осетљивости на удар и Виберових индекса (WBI) за најслабије C-NO₂ и N-NO₂ везе.^{62, 64}

Слично као и енергије дисоцијације веза, и WBI предвиђају лакше раскидање N-NO₂ него C-NO₂ везе.

На основу WBI вредности се може објаснити и велика стабилност TATB за кога је израчуната скоро 15% већа WBI од вредности за 1-нитробензен. WBI вредности су значајно веће када су везе окидаче детонације укључене у нековалентне интеракције као што су интрамолекуларске водоничне везе. Према томе, WBI индекси се могу користити и за процену утицаја нековалентних интеракција на осетљивост ка детонацији што им даје малу предност у односу на енергију дисоцијације.⁶⁵

Међутим, осетљивост на удар може да зависи и од особина узрока. На пример H_{50} вредности за TNT могу бити 160 и 98 cm у зависности од начина на који су одређене.^{64, 66} Те се оне не могу упоредити са WBI вредностима. Слично томе, WBI вредности се лоше слажу и са осетљивошћу на електричну варницу јер она такође зависи од услова при којима се одређује.^{64, 66}

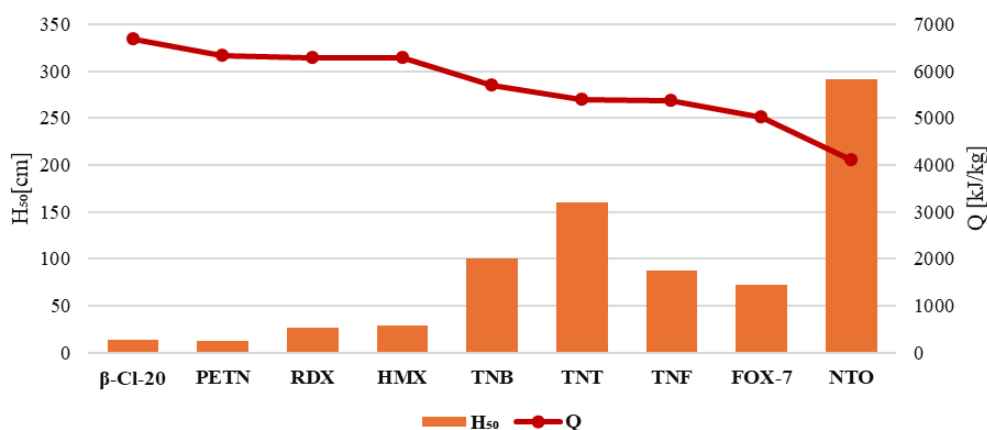


Слика 32. Поређење Вибергових индекса и енергије дисоцијације за везе окидаче детонације код пет експлозива: RDX, HMX, TNB, TNT и TATB.⁶⁵

Са слике 32, можемо уочити слагање између %WBI и енергије дисоцијације код већине експлозива.

1.2.8. Утицај топлоте која се ослобађа при детонацији на детонабилност високоенергетских једињења

Нитроалифтични експлозивни као што су β -Cl-20, PETN, RDX и HMX су врло осетљиви на механички удар и ослобађају велику количину топлоте током експлозије. Супротно томе, TNB, TNT, TNF и FOX-7 експлозивни ослобађају мању количину топлоте, имају умерену или ниску осетљивост на удар (слика 33). С обзиром да је ниска осетљивост на удар пожељна особина експлозива, најбоље је дизајнирати их тако да током експлозије ослобађају мању количину топлоте и угљеникових оксида. Ипак, експлозивни морају да ослобађају довољно топлоте да би имали задовољавајуће перформансе. Такви су, на пример, TNT, TNB и TNF експлозивни који имају перформансе: $7,01 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и 207 kbar, $7,57 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и 251 kbar, $7,53 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и 251 kbar, редом, и током експлозије ослобађају умерене количину топлоте ($5400, 5690$ и $5360 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$) због чега се још увек употребљавају као секундарни експлозивни.⁴⁷



Слика 33. Поређење осетљивости на механички удар и количине топлоте која се ослобађа при експлозији за β-Cl-20, PETN, RDX, HMX, TNB, TNT, TNF, FOX-7, NTO експлозиве.⁴⁷

1.2.9. Утицај густине и детонабилности високоенергетских једињења

Густина кристала такође утиче на детонабилност високоенергетских једињења. Поред утицаја на перформансе, специфична веза је пронађена и између детонабилности и густине паковања молекула у кристалној решетки. Наиме, што је већи празан простор у кристалној решетки, густина је мања. Будући да се вишак унутрашње енергије, који се акумулира при механичком удару може да се складиштити у виду транслаторне или вибрационе енергије, високоенергетска једињења су мање осетљива на удар када постоји више празног простора у кристалу. На овај начин се може објаснити веза између детонабилности и празног простора у кристалу односно густине нитроаминских високоенергетских једињења.⁴⁶

За теоријско предвиђање празног простора у кристалу (ΔV) могу да се користе параметри који се израчунавају на основу молекулског електростатичког потенцијала. Празан простор у кристалу представља разлику између ефективне молекулске запремине (V_{eff}) која је одређена на основу густине кристала и теоријски израчунате запремине молекула у гасној фази на електронској густини која износи 0,002 а.у., али понекад и 0,003 а.у., и се рачуна према изразу:

$$(11) \Delta V = V_{\text{eff}} - V_{0,002}.^{67}$$

Ове вредности се затим могу искористити за теоријско израчунавање H_{50} вредности. Следећа формула (12) заједно са формулама (13) и (14), приказује како се може израчунати H_{50} вредност. Да бисмо добили боље резултате формула је коригована за утицај празног простора у кристалу:

$$(12) H_{50} = \alpha \sqrt[3]{\Delta V} + \beta \cdot v \cdot \sigma_{\text{tot}}^2 + \gamma$$

при чему су α , β и γ константе које износе 234,83, 3,197 и 962,0, редом, док је σ_{tot}^2 укупан електростатички потенцијал који је збир позитивног и негативног електростатичког потенцијала у критичним тачкама у молекулу и рачуна се према изразу:

$$(13) \sigma_{\text{tot}}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2,$$

а v је равнотежни параметар који се рачуна према изразу:

$$(14) v = \frac{\sigma_+^2 \cdot \sigma_-^2}{(\sigma_+^2 + \sigma_-^2)^2} \cdot 67$$

Велика густина кристала доприноси бољим перформансама, али и мањој стабилности високоенергетских једињења. Стога, ово је још један пример који показује да између детонационих перформанси и детонабилности постоји извесна некомпатибилност.

Међутим, студије су показале да празан простор у кристалној решетки има мањи утицај на осетљивост на удар код нитроаминска једињења. У нитроаминским једињењима се јављају водоничне везе које ограничавају транслацију и вибрацију молекула и тиме смањују њихову детонабилност. Водоничне везе истовремено имају и друге ефекте којима доприносе повећању стабилности високоенергетских молекула, што је још само једно од објашњења мање осетљивости нитроаминских високоенергетских једињења.⁴⁶

Наравно, до сада споменути фактори нису довољни за теоријско предвиђање осетљивости на удар већ се поред њих у обзир морају узети и додатни фактори који утичу на кристално паковање. Тек тада се могу употпунити сви закључци о осетљивост на удар.

1.3. Примена квантохемијских метода за одређивање детонабилности високоенергетских једињења

1.3.1. Квантохемијски приступ предвиђању детонабилности високоенергетских једињења

Савремени приступ развоју високоенергетских једињења захтева безбедније, еколошки и економски прихватљивије и исплативије поступке за производњу и испитивање особина. Па се у складу са тим, јавља и потреба за методама које не захтевају експерименталне или емпиријске податке већ се заснивају само на теоријским принципима. Због тога се квантохемијске методе све више употребљавају за предвиђање особина ових једињења. Посебно онда када су у питању потенцијални експлозивни који још увек нису синтетисани. На овај начин се постиже и ефикаснија производња и проучавање високоенергетских једињења јер се синтетишу само она једињења која према теоријским истраживањима имају повољне особине.⁴⁶

Савремена истраживања су подједнако усмерена у правцу теоријских као и експерименталних метода детонационих преформанси и детонабилности високоенергетских једињења. При чему квантохемијски прорачуни могу да дају податке о геометрији, електронској структури, реактивности и термодинамичким особинама високоенергетских молекула.⁶⁸

1.3.2. Примена молекулског електростатичког потенцијала за процену детонабилности високоенергетских једињења

Теоријске и експерименталне методе се најчешће баве одређивањем електронске структуре молекула из које се даље може добити електронска густина, електростатички потенцијали, НОМО-LUMO електронски прелази и друге информације које су значајне за предвиђање детонационих особина експлозива. Из електронске густине се израчунавају мапе електростатичког потенцијала (формула (15)) које приказују расподелу наелектрисања на молекулској површини.^{46, 69}

$$(15) V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|}$$

У формули (15), $V(r)$ представља електростатички потенцијал молекула, Z_A је наелектрисање језгра атома A које се налази на координати R_A , $\rho(r')$ је електронска густина молекула која најчешће износи 0,001, 0,002 или 0,003 а.у. у зависности од тога за шта ће се даље користити добијене вредности електростатичког потенцијала.⁶⁹

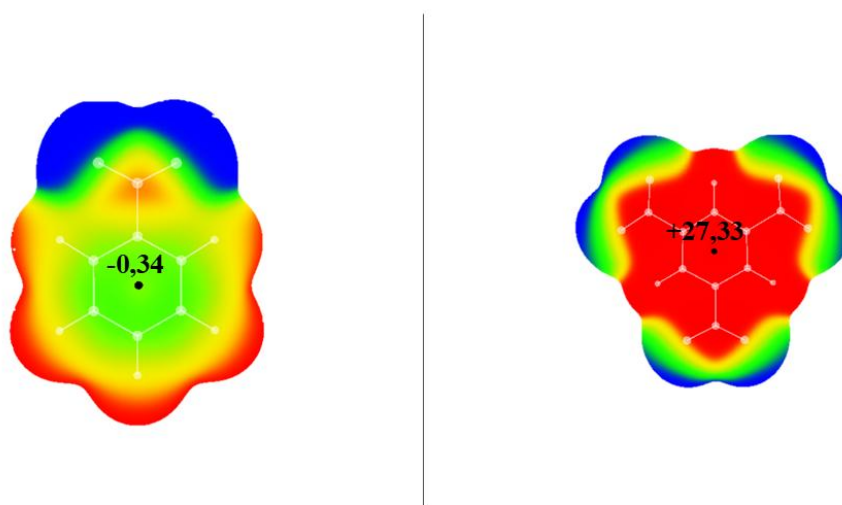
Молекулски електростатички потенцијал, пре свега, служи за проучавање нековалентних интеракција, али је данас нашао примену и у предвиђању осетљивости на удар и механизма детонације високоенергетских једињења.

Када се користи за испитивање нековалентних интеракција, електростатички потенцијал се израчунава на електронској густини која износи 0,001 а.у. Слично томе, ова електронска густина је најпогоднија и за израчунавање вредности електростатичког потенцијала изнад централног региона нитроароматичних експлозива који се примењује за предвиђање

осетљивости на удар. Међутим, предложено је да се параметри за теоријско предвиђање H_{50} вредности израчунавају на већој електронској густини (најчешће 0,002 или 0,003 а.у.).^{67, 69}

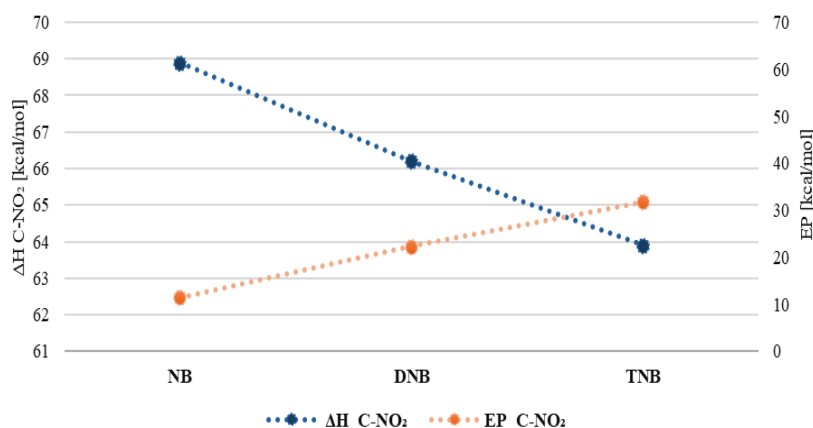
Позитивни електростатички потенцијал код нитроароматичних експлозива је локализован изнад центра ароматичног прстена и изнад C-NO₂ веза, док се региони негативног електростатичког потенцијала налазе на нитро супституентима односно усмерени су према ободу молекула.⁴⁶

С друге стране, алифатична или ароматична неексплозивна једињења имају приближно равномерно распоређен електростатички потенцијал по целој молекулској површини и због тога су мање осетљива или неосетљива на спољашње стимулансе.^{46, 68}



Слика 34. Мапа електростатичког потенцијала за: 1-нитробензен (лево) и 1,3,5-тринитробензен (десно); црвена боја одговара вредностима молекулског електростатичког потенцијала већим од $+12,55 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, жута боја одговара опсегу од $+12,55 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ до $0,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, зелена боја одговара опсегу од $0,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ до $-9,41 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, а плава одговара електростатичком потенцијалу мањем од $-9,41 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

На слици 34 приказана је мапа електростатичког потенцијала за 1-нитробензена (слика 34, лево) и 1,3,5-тринитробензен (слика 34, десно). Електростатички потенцијал изнад ароматичног прстена у 1-нитробензену је негативан и износи $-0,34 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, док је код 1,3,5-тринитробензена позитиван и износи $+27,33 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Из ових вредности можемо закључити да електростатички потенцијал изнад ароматичног прстена расте са порастом броја нитро супституената у молекулу. На основу ових вредности се могу објаснити експлозивне особине 1,3,5-тринитробензена. Исто тако, из њих можемо објаснити зашто 1-нитробензен не показује експлозивне особине.



Слика 35. Поређење енталпије дисоцијације C-NO₂ везе (ΔH_{C-NO_2}) и електростатичког потенцијала (EP) изнад C-NO₂ за NG, DNB и TNB; ΔH и вредности електростатичког потенцијала су израчунати теоријским прорачунима употребом B3PW91 методе и 6-31G(d,p), 6-31++G(3d, 2p) базног сета за електростатички потенцијал, односно 6-31++G(3d, 2p) за енталпију дисоцијације C-NO₂ везе.⁵⁰

На мапама електростатичког потенцијала се може уочити позитивни електростатички потенцијал и изнад C-NO₂ везе због чега су оне најслабије везе у молекулу. Са порастом броја нитро супституената на бененовом прстену долази до повећања електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе и смањења енталпије дисоцијације (Слика 35). Електростатички потенцијал изнад C-NO₂ везе у нитробензену износи $+11,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, док је скоро три пута већи изнад C-NO₂ у TNB ($+31,8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$).⁵⁰ Добијене вредности електростатичког потенцијала се могу искористити за грубу процену осетљивости на удар. Међутим за прецизније теоријско израчунавање се може употребити следећа једначина (16):

$$(16) H_{50} = y_0 + ae^{-b \cdot V_{\text{Mid}}} + cV_{\text{Mid}}^*$$

при чему су a , b , c и y_0 константе које износе $18922,7503 \text{ cm}$, $0,0879 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, $0,3675 \frac{\text{cmkcal}}{\text{mol}}$ и $63,6485 \text{ cm}$, редом, а V_{Mid}^* и V_{Mid} су просечан електростатички потенцијал изнад свих C-NO₂ веза у молекулу и могу се израчунати преко једначина (17) и (18).^{46, 66, 70}

$$(17) V_{\text{Mid}} = \frac{Q_C}{0,5R} + \frac{Q_N}{0,5R};$$

$$(18) V_{\text{Mid}}^* = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{Q_C}{0,5R} + \frac{Q_N}{0,5R}.^{70}$$

Електростатички потенцијал је само један од алата који се могу искористити за процену механичке осетљивости високоенергетских молекула. Међутим, на механичку осетљивост утиче и много других различитих фактора које је потребно узети у обзир.

1.3.3. Примена енергије дисоцијације најслабије везе за процену детонабилности високоенергетских једињења

Досада је показано да између молекулске структуре и осетљивости на удар постоји несумњива веза. Према томе као индикатор осетљивости на удар може се искористити енергија

дисоцијације веза окидача детонације. Она се, такође, може израчунати помоћу квантнохемијских метода.

Израчунавање енергије или енталпије дисоцијације такозване везе окидача детонације можемо објаснити на примеру нитроароматичних молекула где су најслабије C-NO₂ везе. Енергије дисоцијације C-NO₂ веза се израчунавају као разлика енергије нитроароматичног молекула и суме енергије радикалских производа. Радикалским раскидањем C-NO₂ везе настају ароматични (Ar·) и нитро (NO₂·) радикали.⁷¹



Слика 36. Графички приказ радикалског раскидања најслабије C-NO₂ везе у TNT молекулу.

На слици 36 је приказано радикалско раскидање C-NO₂ везе у орто положају TNT молекула. То је најслабија веза у овом молекулу, а њену енергију дисоцијације можемо израчунати према следећој једначини (19):

$$(19) E_{C-NO_2} = E_{TNT} - (E_{Ar\cdot} + E_{NO_2\cdot})$$

при чему је E_{C-NO_2} енергија дисоцијације најслабије C-NO₂ везе, E_{TNT} је коригована ZPE (*zero-point energy*)ⁱⁱ молекула TNT, $E_{Ar\cdot}$ је енергија ароматичног радикала коригована за ZPE вредност, док је $E_{NO_2\cdot}$ је енергија нитро радикала коригована за ZPE вредност. Међутим, за раскидање C-NO₂ везе је потребна енергија па се због тога узимају позитивне енергије дисоцијације (E_{C-NO_2}). Поред тога геометрије TNT молекула и ароматичног и нитро радикала треба да буду оптимизоване неком квантнохемијском методом. У табели 4 су дате ове вредности, при чему су за рачунање и оптимизацију употребљена B3LYP метода и 6-31G* базни скуп.⁷¹

Табела 4. Енергија која је коригована за ZPE вредност код TNT молекула, ароматичног и нитро радикала, и енергија дисоцијације за о-C-NO₂ везу.⁷¹

Молекул	ZPE за TNT [Hartree]	ZPE за Ar· [Hartree]	ZPE за NO ₂ · [Hartree]	E_{o-C-NO_2} [$\frac{kcal}{mol}$]
TNT	-884,90938	-679,75219	-205,06338	58,9

ⁱⁱ ZPE (*zero-point energy*) је теоријска корекција најниже енергије молекула за вибрације на 0K.

Разлика између енергије и енталпије дисоцијације настаје јер се енергија дисоцијације израчунава на 0 K, док се енталпија израчунава на 298 K. Обе вредности се могу употребити за процену осетљивости на удар.

Већ смо видели да већи броја нитро супституената на ароматичном прстену доводи до смањења енталпије дисоцијације C-NO₂ везе и олакшава њихово раскидања (слика 35). Ове вредности износе 69 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ за 1-нитробензен и 65 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ за TNB и на основу њих се могу објаснити разлике осетљивости на удар код 1-нитробензен и TNB молекула.

1.3.4. Примена Вибергових индекса за процену детонабилности високоенергетских једињења

Још један од начина да се процени јачина веза окидача детонације су WBI индекси. Вредности WBI индекса зависе од реда везе и њених карактеристика и могу се израчунати на следећи начин:

$$(20) \text{WBI}_{\text{X-NO}_2} = \sum_{\text{p} \in \text{X}} \sum_{\text{q} \in \text{NO}_2} (D_{\text{pq}})^2,$$

при чему атом X у X-NO₂ вези може да буду C, N или O.⁶⁵

Према формули (20), WBI индекси одређују као збир квадрата вандијагоналних елемената матрице густине (D_{pq}).

Предност употребе WBI индекса у процени јачине везе окидача детонације у односу на енергију дисоцијације те везе је изостајање квантохемијских прорачуна за радикалске фрагменте. Тиме се поједностављују прорачуни и штеди на рачунарском времену.

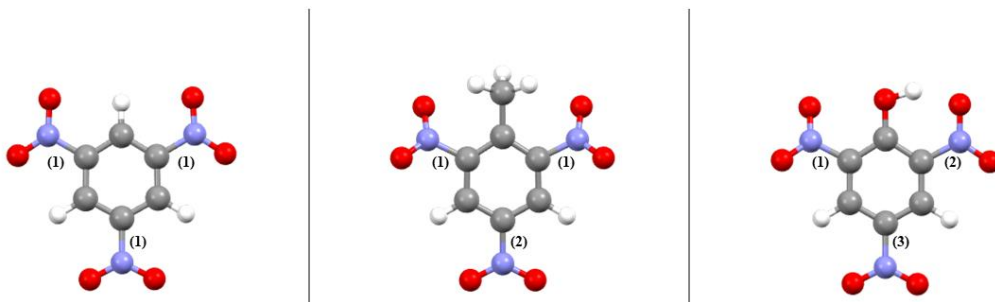
Што су веће WBI вредности, хемијска веза је јача. Међутим, ове вредности се често упоређују са вредностима за референтни молекул и изражавају се у процентима (%WBI_{X-NO₂}). Као референтни молекул треба изабрати молекул са истим типом експлозофоре (функционалне групе која су одговорне за експлозивне особине једињења), који има исти тип везе као и испитивани молекул, и код кога атоми који граде везе окидаче, али и друге везе у молекулу, имају исту хибридизацију.

Вредности %WBI_{X-NO₂} се добијају коришћењем следеће формуле:

$$(21) \% \text{WBI}_{\text{X-NO}_2} = \frac{\text{WBI}_{\text{X-NO}_2}(\text{BME}) - \text{WBI}_{\text{X/NO}_2}(\text{PE})}{\text{WBI}_{\text{X-NO}_2}(\text{PE})} \cdot 100,$$

при чему %WBI_{X-NO₂} представља Вибергов индекс за X-NO₂ везу у процентима, WBI_{X-NO₂}(BME) је Вибергов индекс за X-NO₂ везу у високоенергетском молекулу, а WBI_{X-NO₂}(PE) је Вибергов индекс за X-NO₂ везу у референтном молекулу.

Даље ћемо помоћу WBI_{C-NO₂} покушати да идентификујемо везе које су „окидачи детонације“ за три нитроароматична експлозива: TNB, TNT и TATB, при чему је као референтни молекул узет 1-нитробензен (NB). WBI_{C-NO₂} за NB је израчуната M06-2X/TZVP методологијом и износи 0,902.⁶⁵



Слика 37. Оптимизоване геометрије TNB, TNT и TNF где су испитиване C-NO₂ везе обележене бројевима од 1 до 3.

Табела 5. Дужина C-NO₂ везе која се налази у орто или пара положају, WBI_{C-NO₂} и %WBI_{C-NO₂} за TNB, TNT и TNF молекуле који су израчунати у Gaussian09-NBO програму (верзија 3.1) M06-2X методом и TZVP базним скупом.⁶⁵

Молекули	d _{C-NO₂} [Å]	d _{C-NO₂} ^{exp} [Å]	WBI _{C-NO₂}	% WBI _{C-NO₂}
TNB	1,458	1,475	0,893	-1,00
TNT	(1) 1,482	(1) 1,478	(1) 0,892	(1) -1,11
	(2) 1,481	(2) 1,471	(2) 0,899	(2) -0,33
TNF	(1) 1,478	(1) 1,482	(1) 0,899	(1) -0,33
	(2) 1,467	(2) 1,458	(2) 0,935	(2) +3,66
	(3) 1,475	(3) 1,464	(3) 0,907	(3) +0,55

Негативне вредности за %WBI (Табела 5) показују да је испитивана C-NO₂ веза слабија, а позитивне да је јача у односу на C-NO₂ везу у референтном NB. Што је ова вредност негативнија, C-NO₂ веза у високоенергетском молекулу је слабија.⁶⁵

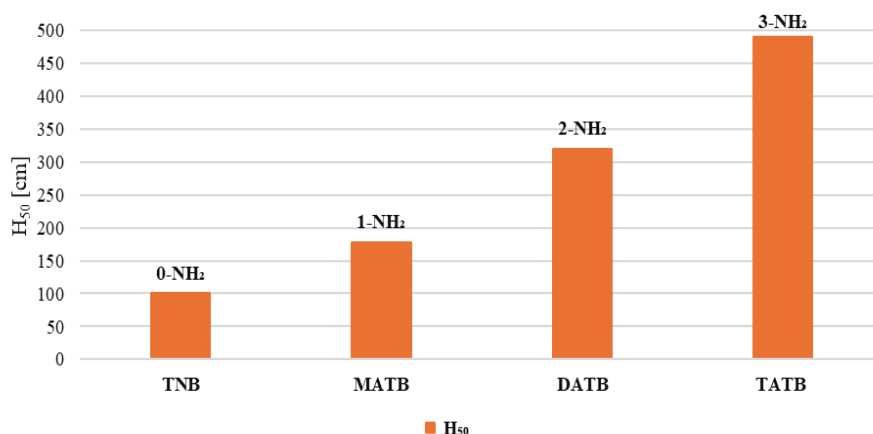
Код TNF молекула, %WBI за орто C-NO₂ везу (1) износи -0,33% па је највероватније да његова детонација започиње раскидањем ове везе (слика 37, табела 5). С друге стране, остале C-NO₂ везе у овом молекулу имају позитивне вредности %WBI (+3,66% и +0,55% за (2) и (3), редом) па су оне јаче од C-NO₂ везе у нитробензену. Интрамолекулска водонична веза која је формирана између фенолне и нитро групе је највероватнији разлог за изразито јачу C-NO₂ везу (3). Позитивне вредности %WBI се могу очекивати и код других високоенергетских молекула који граде интрамолекулске водоничне везе. Такође, d_{C-NO₂} показује и да су ове везе краће од C-NO₂ везе у NB за 0,014 и 0,006 Å, редом.⁶⁵

1.4. Водоничне везе у високоенергетским једињењима

1.4.1. Водоничне везе у примарним и секундарним експлозивима

У кристалима, у оквиру високоенергетских молекула могу постојати интрамолекулске водоничне везе и/или су међусобно везани јаким или slabим интермолекулским водоничним везама које могу да утичу на њихову тачку топљења, растворљивост у различитим растварачима и осетљивост на удар или трење. Испитивањем утицаја водоничне везе на физичке, хемијске и детонационе особине високоенергетских материјала, пронађено је да интрамолекулске водоничне везе повећавају молекулску стабилност, док интермолекулске повећавају ефикасност паковања молекула у кристалној решетки, и обе доприносе смањењу осетљивост на удар и друге спољашње стимулансе.⁷² Модификовањем молекулске и кристалне структуре тако да долази до формирања водоничне везе могу се дизајнирати пожељни експлозиви који имају велике перформансе и ниску детонабилност што омогућава њихов безбедан транспорт и складиштење.

Када се у суседство нитро групе уведе $-NH_2$ супституент, долази до формирања интрамолекулске водоничне везе која повећава молекулску стабилност и смањује детонабилност високоенергетског молекула. На слици 38 су дате осетљивости на удар за TNB, MATB, DATB и TATB које показују да са повећањем броја $-NH_2$ група долази до повећања H_{50} вредности у нитроароматичним молекулима.^{68, 72, 73}



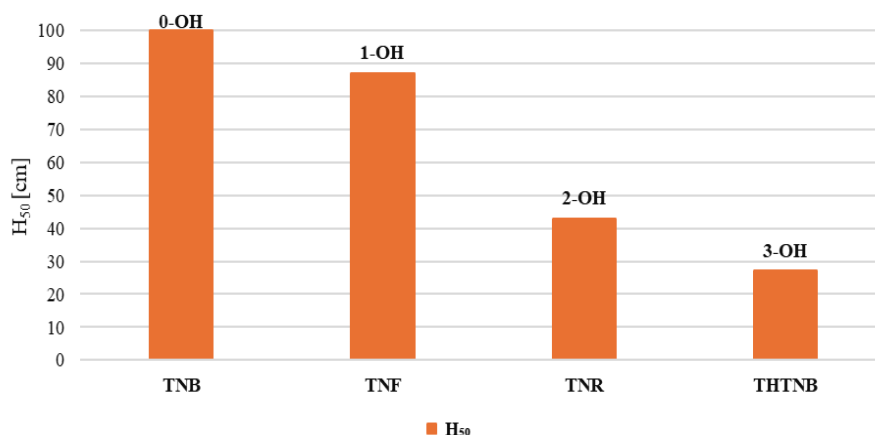
Слика 38. . Промена осетљивости на удар (H_{50}) са повећањем броја $-NH_2$ супституената у нитроароматичним молекулима.⁷³

Када се $-NH_2$ супституенти уведу у молекулску структуру нитроароматичног молекула и формирају интрамолекулске и интермолекулске водоничне везе, долази до:

- (1) смањења позитивног електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена експлозива,
- (2) смањења промене енталпије формирања експлозива.⁷³

Водоничне везе омогућавају да се TATB молекули пакују слично као C_6 прстенови у графену што повећава топлотну проводљивост TATB експлозива. Такође, оне смањују интензитет вибрације $C-NO_2$ и других хемијских веза, и укупну количину вибрационе енергије у молекулу због чега се смањује осетљивост TATB експлозива на механички удар и друге стимулансе.^{73, 74}

Међутим, уколико се уместо -NH_2 уводи -OH супституент, стерна одбијања преовлађују над интрамолекулском водоничном везом. Долази до дестабилизације структуре нитроароматичних молекула и повећава се њихова осетљивости на удар. На слици 39 су приказане осетљивости на удар за TNB, TNF, TNR и THTNB експлозиве.



Слика 39. Промена осетљивости на удар (H_{50}) са повећањем броја -OH супституената у полинитроароматичним молекулима.⁷⁵

Пре свега, водоничне везе имају важну улогу у кристалној структури нитроаминских и нитроанилинских експлозива. На пример, у кристалној структури 1,1-диамино-2,2-динитроетилена, који је познатији под називом FOX-7, је пронађено осам $\text{N-H}\cdots\text{O-NO}$ водоничних веза. Детаљнијом анализом је пронађено да је кристална структура FOX-7 стабилизована преко две јаке интрамолекулске и шест интермолекулских $\text{N-H}\cdots\text{O-NO}$ интеракција које се формирају између водоникових атома из амино група и кисеоникових атома из нитро група FOX-7 молекула. Сви водоникови и кисеоникови атоми су бифурковани и граде по две водоничне везе. Интермолекулска $\text{N-H}\cdots\text{O-NO}$ веза је дужа и слабија од интрамолекулске везе, а $\text{H}\cdots\text{O}$ растојања износе од 1,97 Å до 2,50 Å, док су $\text{N-H}\cdots\text{O}$ углови између 117,7° и 156,0°. На С крајевима FOX-7 молекула се формирају јаке интрамолекулске водоничне везе које граде шесточлане прстенове у оквиру којих дужина C-C везе износи 1,46 Å, што је вредност између једноструке и двоструке везе (1,54 Å и 1,34 Å, редом). Овако повезани FOX-7 молекули формирају дуге 2D слојеве са продуженом π коњугацијом која је додатно стабилизована мрежом интермолекулских и интрамолекулских водоничних веза.^{73, 76}

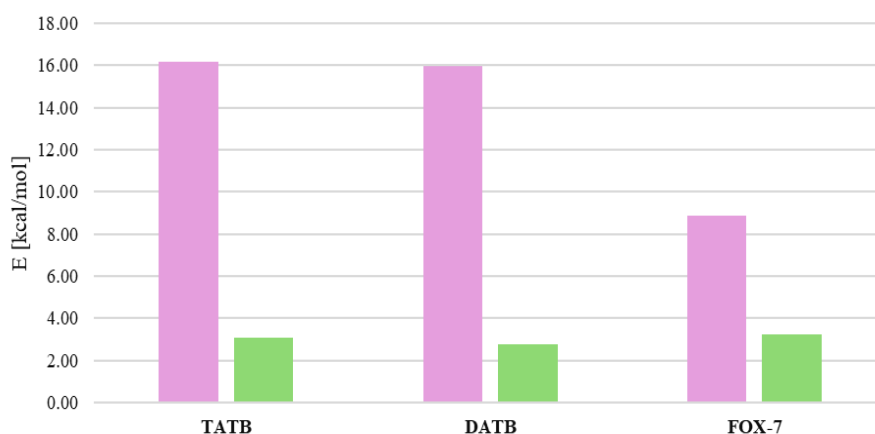
Водоничне везе су значајне и у стабилизацији кристалне структуре 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензена (TATB). TATB молекул формира шест интрамолекулских и шест интермолекулских водоничних веза. Водоникови атоми из амино група су бифурковани, и граде интермолекулску и интрамолекулску $\text{N-H}\cdots\text{O-NO}$ интеракцију. $\text{H}\cdots\text{O}$ растојања код интрамолекулских водоничних веза износе од 1,70 Å до 1,91 Å, а код интермолекулских веза од 2,24 Å до 2,41 Å. Анализирањем кристалне структуре пронађено је да интрамолекулске водоничне везе које су потпомогнуте резонанцијом формирају шесточлане прстенове, и TATB молекули узимају планарну геометрију. Више TATB молекула су умрежени интермолекулским водоничним везама у дводимензоналну структуру која подсећа на структуру графена. Између планарних 2D слојева TATB молекула се формирају интермолекулске водоничне везе које стабилизују кристалну структуру TATB експлозива. Оваква кристална структура TATB

експлозива може да објасни његову високу температуру топљења и малу растворљивост у растварачима.^{73, 77}

Главну улогу у стабилизацији нитроестарских и нитраминских eksploзива имају слабе интермолекулске $C-H\cdots O-NO$ интеракције због чега су високоенергетска једињења као што су NG, NC, ETN, PETN, RDX, HMX, CL-20 и TETRYL високоосетљиви на механички удар и друге стимулансе.^{78, 79} С друге стране, стабилност кристалне структуре TNT и DATNT нитроароматиних eksploзива се постиже јаким $\pi-\pi$ стекинг интеракцијама и slabим интермолекулским $C-H\cdots O-NO$ интеракцијама, док код DATNT, јаке интрамолекулске $N-H\cdots O-NO$ интеракције додатно смањују њихову осетљивост на удар.⁸⁰

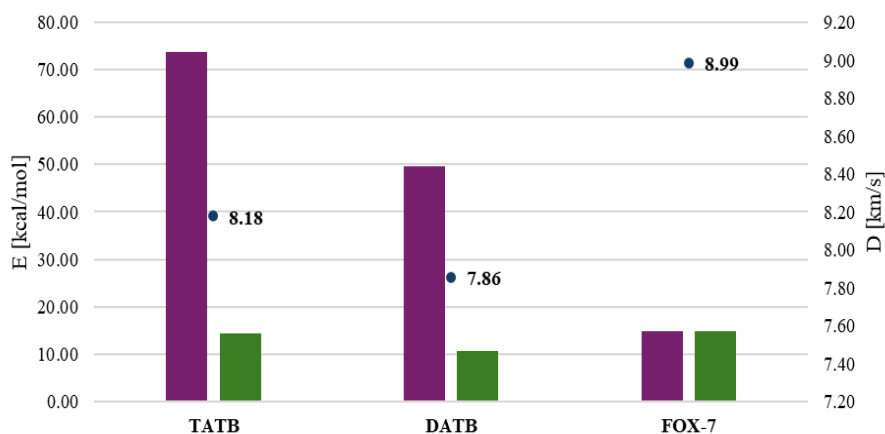
1.4.2. Водоничне везе код високоосетљивих и нискоосетљивих eksploзива

Досадашње студије су показале да водоничне везе могу да утичу на осетљивост на удар, али та веза још није потпуно разјашњена. Јаке $O-H\cdots O$, $N-H\cdots O$ и $O-H\cdots N$, и слабе $C-H\cdots O$ интеракције су често присутне у кристалним структурама високоосетљивих и нискоосетљивих високоенергетских једињења.^{68, 73}



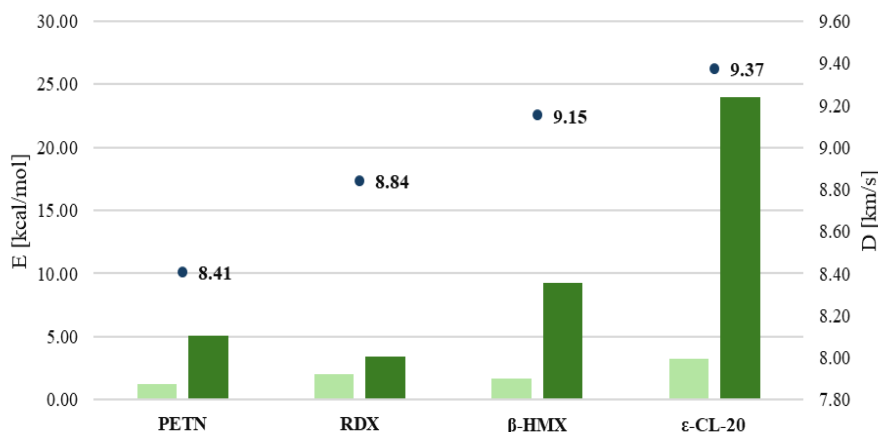
Слика 40. Поређење енергије интрамолекулских (стубићи розе боје) и интермолекулских (стубићи зелене боје) водоничних веза код TATB, DATB и FOX-7 eksploзива.⁸¹

Према енергији, интрамолекулске водоничне везе су јаче од интермолекулских. На слици 40 је упоређена енергија интрамолекулских и интермолекулских водоничних веза код TATB, DATB и FOX-7 eksploзива. Интермолекулске $N-H\cdots O$ интеракције ($2,75-3,22 \frac{kcal}{mol}$) код ових молекула су јаче од интермолекулских $C-H\cdots O$ интеракција код TNB eksploзива ($2,25 \frac{kcal}{mol}$).⁸¹



Слика 41. Поређење укупне енергије (E) интрамолекулских (стубићи љубичасте боје) и интермолекулских (стубићи зелене боје) водоничних веза и детонационих перформанси (D; тачкице плаве боје) код TATB, DATB и FOX-7 експлозива.⁸¹

Може се приметити да укупна енергија интрамолекулских водоничних веза код TATB и DATB експлозива значајно премашује укупну енергију интермолекулских водоничних веза, док је у случају FOX-7 експлозива, укупна енергија интрамолекулских приближна укупној енергији интермолекулских водоничних веза (слика 41).⁸¹



Слика 42. Поређење енергије једне интермолекулске водоничне везе (стубићи светлозелене боје), укупне енергије свих интермолекулских водоничних веза (стубићи тамнозелене боје) и детонационих перформанси (тачкице плаве боје) код PETN, RDX, β-HMX и ε-CL-20 експлозива.⁸²

Интрамолекулске и интермолекулске водоничне везе су обично слабије код високоосетљивих експлозива него код нискоосетљивих. Енергије интермолекулских водоничних веза за PETN, β-HMX, RDX и ε-CL-20 износе редом: $1,27 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, $1,67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, $2,01 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ и $3,22 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, што је мало мање или приближно слично вредностима енергија које су израчунате за нискоосетљиве експлозиве (слика 42). Међутим, укупна енергија интермолекулских интеракција код нискоосетљивих експлозива је нешто већа од укупне енергије високоосетљивих експлозива. У наведеним примерима само укупна енергија интермолекулских водоничних веза код ε-CL-20 износи $23,96 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ што премашује вредности код нискоосетљивих експлозива ($14,88 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ за FOX-7).^{81, 82} Међутим, у његовој кристалној структури нема формираних јаких интрамолекулских

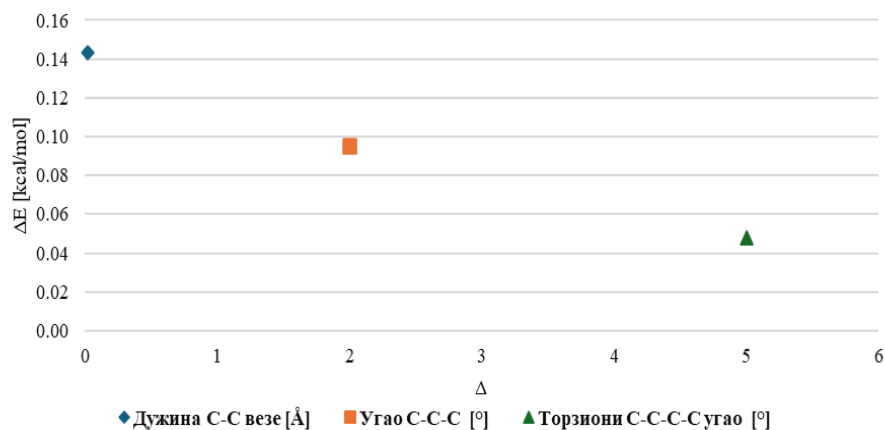
водоничних веза, што је највероватније узрок његове велике осетљивости на механички удар. Према томе, можемо претпоставити да главну улогу у стабилизацији кристалне структуре високоосетљивих експлозива имају слабе интермолекулске водоничне везе, док код нискоосетљивих главну улогу имају јаке или умерено јаке интрамолекулске водоничне везе.

С друге стране, није могуће уочити јасну везу између брзине детонације и јачине водоничних веза код наведених вискоосетљивих и нискоосетљивих експлозива. Из D вредности које су приказане на слици 41 и 42 се само може потврдити да вискоосетљиви експлозиви имају већу брзину детонације од нискоосетљивих.^{81, 82}

1.4.3. Водоничне везе у полиморфним структурама високоенергетских једињења

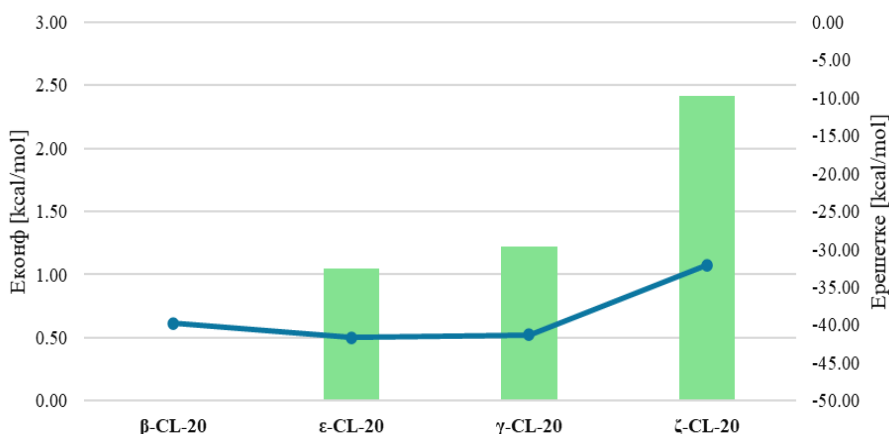
Високоенергетска једињења могу да имају исти хемијски састав и молекулску структуру, али различиту молекулску конформацију и кристално паковање. Ова појава позната је као полиморфизам чврстих супстанци и присутна је код многих високоенергетских једињења. Различити полиморфи често имају различите физичке и хемијске особине, што код високоенергетских полиморфа може довести до варијација у детонационим перформансама и детонабилности. На пример, јаке паралелне π - π стекинг интеракције и водоничне везе могу бити присутне у неким полиморфима, а у другима могу да изостају. Тако ове интеракције могу да смање осетљивост на механички удар код оних полиморфних структура у којима се налазе, али и њихово изостајање може да буде узрок веће осетљивости ових других.⁶³

У полиморфима могу да буду присутне разлике у дужини неких хемијских веза, промене валенционих углова и конформационе промене као што је промена торзионог угла услед ротације супституената око једноструке везе. Мале разлике у дужини хемијских веза, као и у вредностима валенционих или торзионих углова у молекулу, могу довести до значајних промена у енергији кристалне решетке. На пример, када се дужина C-C везе у молекулу скрати или продужи за $0,02 \text{ \AA}$, молекулска енергија се промени за $0,14 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Промене $\angle \text{C-C-C}$ и $\tau \text{C-C-C-C}$ углова имају нешто мањи утицај на енергију кристалне решетке, где се за промену угла од 2° односно 5° , редом, молекулска енергија промени за $0,10$ односно $0,05 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, редом (слика 43). Студије су показале да се различите конформације у полиморфним структурама могу енергетски оправдати чињеницом да разлике у енергији кристалне решетке међу различитим полиморфним облицима најчешће износе од 1 до $2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.^{63, 83}



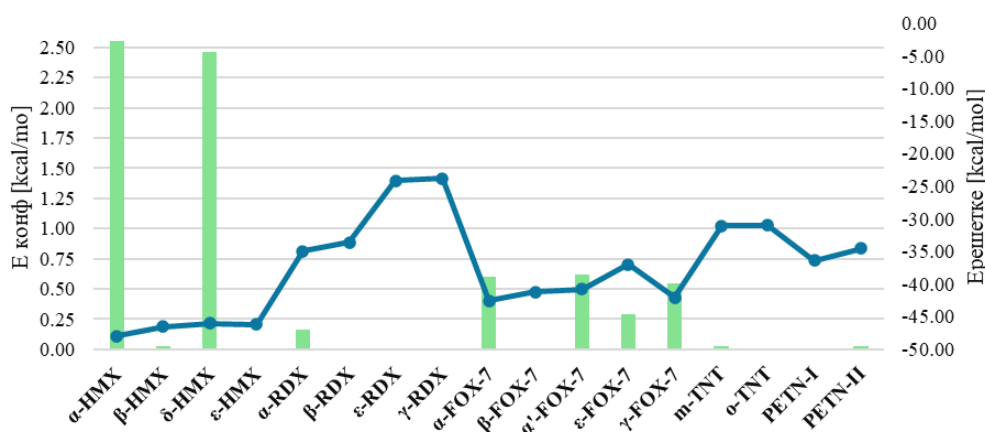
Слика 43. Зависност промене енергије органских молекула од промене у дужини С-С везе, валенцијом или торзијом углу (С-С-С и С-С-С-С углови, редом); ромб плаве боје приказује колико се промени енергија молекула када се дужина С-С везе продужи или скрати за 0,02Å, квадрат наранџасте боје приказује колико се промени енергија молекула када се С-С-С угао промени за 2°, док троугао зелене боје приказује за колико се промени енергија молекула када се С-С-С-С угао промени за 5°; молекулске енергије су израчунате MP2 методом и 6-31G* базним скупом.⁸³

Промене у кристалној или молекулској структури високоенергетских полиморфа, такође, доводе до разлика у конформационој енергији и енергији кристалне решетке. Најстабилнија конформација молекула у полиморфној структури има конформациону енергију која износи 0 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Анализом енергије β , ϵ , γ и ζ полиморфа CL-20, можемо приметити да у случају β -CL-20 полиморфа присутни конформер има најстабилнију конформацију. Поред тога, ϵ полиморф има најмању енергију кристалне решетке, што резултује његовом највећом термодинамичком стабилношћу и најмањом детонабилношћу (слика 44).⁸⁴



Слика 44. Конформационе енергије (стубићи зелене боје) и енергије кристалне решетке (плаве тачкице) за β , ϵ , γ и ζ полиморфне структуре CL-20 експлозива; стубићи зелене боје приказују разлике енергије ϵ , γ и ζ конформера у поређењу са β -конформацијом, док плава линија са тачкицама приказује енергију кристалне решетке за β , ϵ , γ и ζ полиморфе; приказане енергије су израчунате PBE-D функционалом.⁸⁴

Сличну анализу можемо применити и на полиморфне структуре експлозива HMX, RDX, FOX-7, TNT и PETN. Према теоријским резултатима приказаним на слици 45, најмању енергију кристалне решетке и највећу термодинамичку стабилност имају α -RDX, α -FOX-7 и PETN-I полиморфне структуре, док m-TNT и o-TNT полиморфи имају скоро исту термодинамичку стабилност. Теоријски резултати за термодинамичку стабилност полиморфних структура углавном се слажу са експерименталним подацима, осим у случају HMX експлозива. Експериментални резултати за HMX експлозив показују да β полиморф има већу термодинамичку стабилност од α полиморфа, што одступа од израчунатих вредности за енергију кристалне решетке. Конформације молекула са најмањом енергијом су у ϵ полиморфу у случају HMX и β полиморфу у случају FOX-7. Код RDX полиморфа постоје само две конформације: једна је заступљена у α -RDX, док друга има мању конформациону енергију и заступљена је у β , ϵ и γ -RDX полиморфима. Енергије ова два конформера се разликују за око $0,02 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ што је резултат промене у положају једне нитро групе у молекулу. Слично је утврђено и за TNT и PETN полиморфне структуре, где конформери имају сличну вредност конформационе енергије.⁸⁴



Слика 45. Конформациона енергија молекула (Е решетке, стубићи зелене боје) одговарајуће енергије кристалне решетке (Ерешетке; плаве тачкице) за полиморфне структуре HMX, RDX, FOX-7, TNT и PETN експлозиве.⁸⁴

Због разлика у уређености, у високоенергетским полиморфима се могу јавити различите нековалентне интеракције и варијације броја интермолекулских и интрамолекулских контаката у кристалној решетки. Детаљном анализом четири полиморфне структуре CL-20 експлозива (β , ϵ , γ и ζ), нађено је да су $\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}\cdots\text{O}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$ доминантни међумолекулски контакти између $-\text{CH}_2-$ и $-\text{NO}_2$ групе, односно између две $-\text{NO}_2$ групе, у кристалним структурама ових полиморфа. Додатно је нађено да β , ϵ и γ полиморфи имају већи број $\text{O}\cdots\text{O}$, а мањи број $\text{N}\cdots\text{O}$ контаката у поређењу са ζ полиморфом који је синтетисан при повишеном притиску.^{68, 84}

Исте врсте међумолекулских контаката се јављају и у HMX полиморфима, с тим да су $\text{H}\cdots\text{O}$ контакти значајно заступљенији у HMX полиморфима због већег броја водоникових атома у HMX у поређењу са CL-20 молекулом. У β -HMX полиморфу је нађено око 5% више $\text{H}\cdots\text{O}$ контаката што указује на постојање више водоничних веза у поређењу са остала три полиморфа. Сва четири полиморфа имају приближан број $\text{O}\cdots\text{O}$ контаката, док је број $\text{N}\cdots\text{O}$ контаката најмањи у β -HMX полиморфу. Сличан поредак $\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}\cdots\text{O}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$ контаката је пронађен и код α -, β -, ϵ - и γ -RDX полиморфа. Највећи број $\text{H}\cdots\text{O}$ контаката је нађен у ϵ -RDX

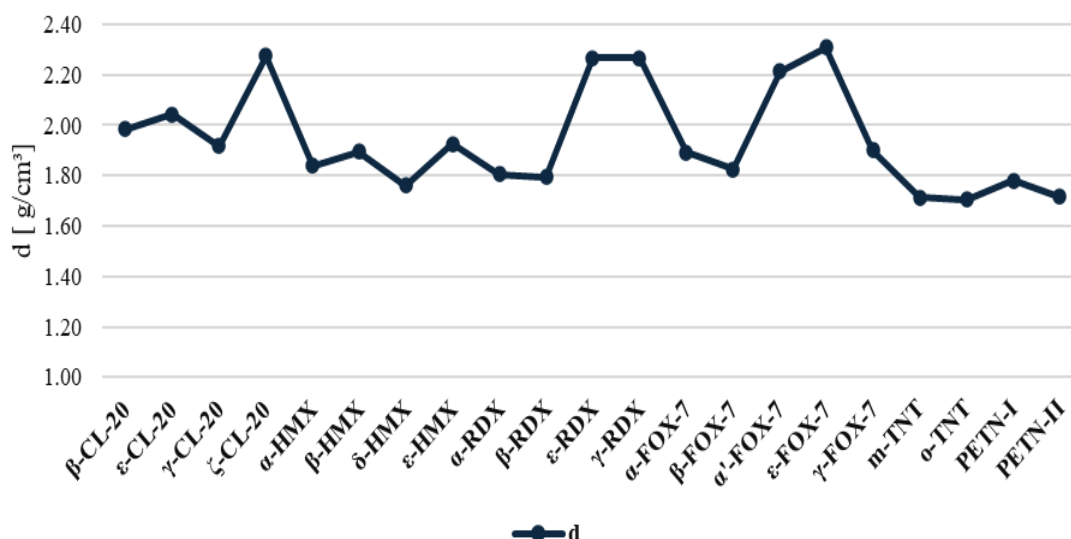
који је добијен при повишеном притиску, што резултује његовом великом густином ($2,27 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$).^{68, 84}

Већ је познато да су нитроаминских експлозиви, као што је FOX-7, стабилнији у поређењу са другим алифатичним експлозивима јер је њихова кристална структура стабилизована интрамолекулским и интермолекулским водоничним везама. Поред $\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}\cdots\text{O}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$ контаката, у структурама пет FOX-7 полиморфа се јављају још и $\text{N}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{O}$, $\text{C}\cdots\text{H}$ контакти који су резултат π - π стекинг интеракција између слојева умрежених FOX-7 молекула. Највећи број $\text{H}\cdots\text{O}$ контаката је нађен у γ полиморфу, док је највећи број $\text{N}\cdots\text{H}$ контаката пронађен у β полиморфу. Оба полиморфа су добијена при повишеном притиску.^{68, 84}

Када су у питању TNT и PETN полиморфи, резултати упоређивања $\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}\cdots\text{O}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$ контаката у њиховим кристалним структурама не показују значајне разлике између m- и o-TNT полиморфа, односно између PETN-I и PETN-II полиморфа.^{68, 84}

Детонационе особине значајно зависе од кристалне структуре, дакле и од полиморфних модификација високоенергетског једињења. Због своје ригидности у погледу промена у кристалној структури или конформацији молекула, могу се јавити и веће потешкоће у производњи, транспорту и складиштењу одређених полиморфних структура у односу на друге. Ове потешкоће могу укључити нестабилност током транспорта, проблеме са складиштењем и изазове у производном процесу.^{63, 84}

Из густине се могу предвидети детонационе перформансе полиморфа CL-20, HMX, RDX, FOX-7, TNT и PETN експлозива. На основу вредности густина (слика 46) очекује се да највеће перформансе имају ϵ -CL-20 и ζ -CL-20, као и ϵ -RDX, γ -RDX, α' -FOX-7 и ϵ -FOX-7 полиморфи којима густине прелазе $2,00 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Међутим, сви наведени полимофи, осим ϵ -CL-20, добијени су при повишеном притиску, што је резултовало њиховом великом густином, али и великим бројем одбојних контаката који могу да утичу на њихову стабилност и осетљивост на удар. Највећу густину и детонационе перформансе, међу полиморфима HMX, има ϵ -HMX. Међутим, ϵ -HMX полиморф има малу термодинамичку стабилност, добија се при трансформацији β у δ полиморф и метастабилан је. Стога се чешће употребљава термодинамички стабилнији β полиморф који је, према детонационим перформансама, следећи најефикаснији полиморф HMX експлозива.⁸⁴

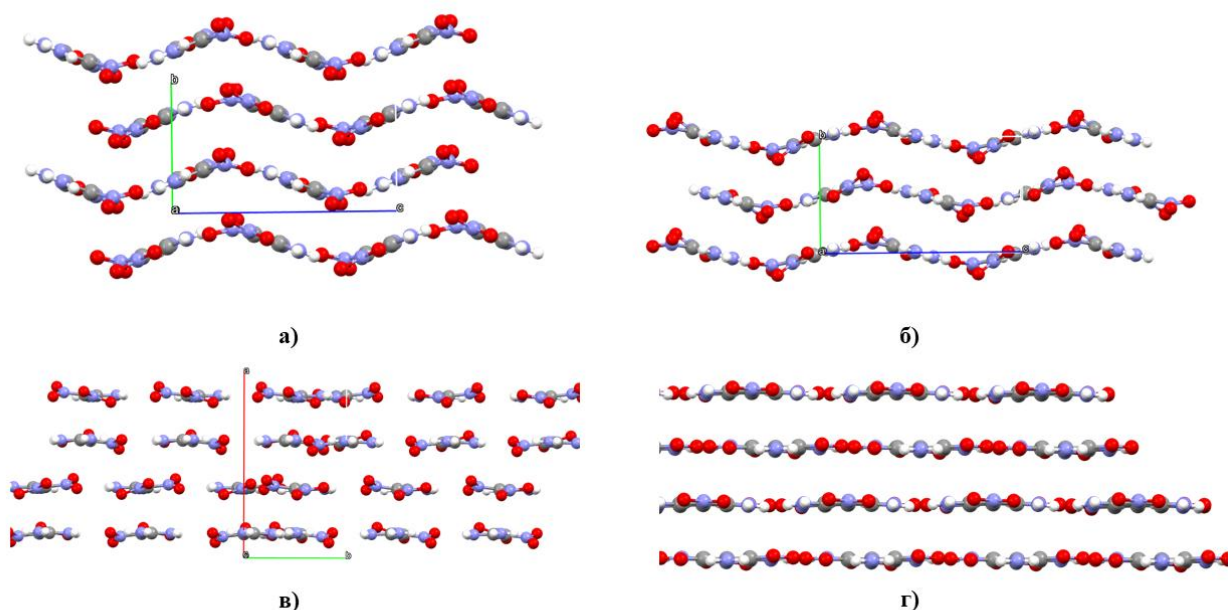


Слика 46. Поређење густине (d) високоенергетских полиморфа CL-20, HMX, RDX, FOX-7, TNT и PETN експлозива; густине су израчунате на основу експерименталних параметара кристалне решетке.⁸⁴

У Кембричкој бази структурних података под β полиморфом је заведено три уноса, а то су кристалне структуре са рефкодovima OCHTET01, OCHTET02 и OCHTET04, док су OCHTET, OCHTET03 и DEDBUJ кристалне структуре α , δ и ϵ полиморфи, редом.⁶³

Што се тиче детонабилности, пронађено је да, међу HMX полиморфима, најмању осетљивост на удар има β полиморф, а затим α и ϵ , док највећу осетљивост на удар има δ полиморф. С обзиром на то да осетљивост на удар зависи и од морфолошких карактеристика кристала, а и од инструмената на којима се одређује, нађено је да β полиморф најчешће има H_{50} вредности од 31 до 32 cm, α полиморф од 5 до 50 cm, δ полиморф од 6 до 25 cm и ϵ полиморф од 6 до 12 cm. Испитивани полиморфи HMX имају значајно ниже H_{50} вредности од TNT експлозива, што их чини високоосетљивим експлозивима.⁶³

С друге стране, полиморфне модификације FOX-7 имају малу осетљивост на удар која је повезана са трансформацијом термодинамички најстабилнијег α у γ полиморф. При загревању α -FOX-7 кристала долази до смицања равни и трансформације овог полиморфа у β , а затим у γ полиморф. Услед ове полиморфне трансформације, FOX-7 молекули постају планарнији, слично се пакују као ТАТВ молекули и граде јаче π - π стекинг интеракције, што доприноси њиховој малој осетљивости на удар (Слика 47). Утврђено је да је $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ полиморфна трансформација кључни корак при декомпозицији FOX-7 експлозива, што резултује смањењем његове детонабилност.⁸³

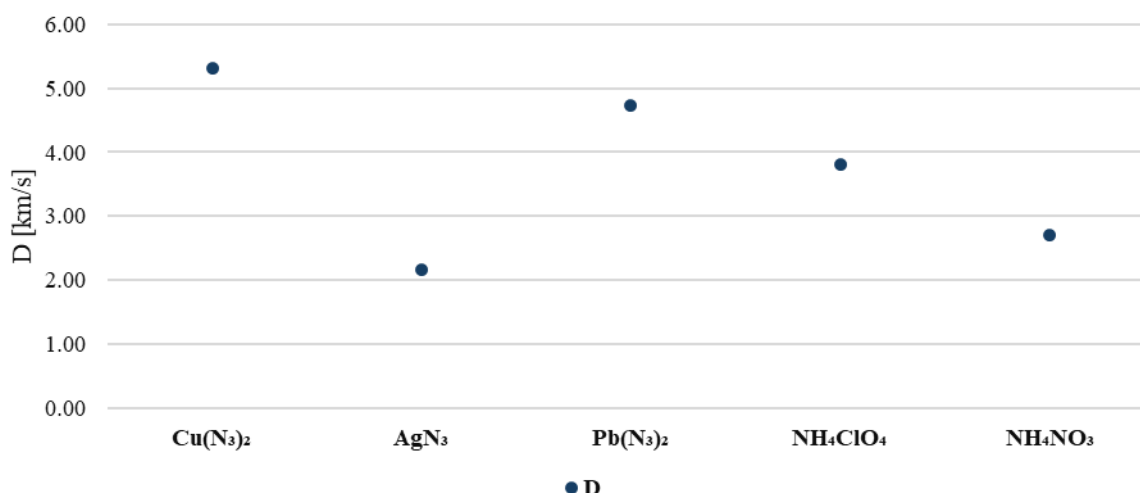


Слика 47. Кристално паковање у полиморфним модификацијама FOX-7 и TATB експлозива; кристална структура: а) α -FOX-7 (Рефкод: SEDTUQ), б) β -FOX-7 (Рефкод: SEDTUQ06), в) γ -FOX-7 (Рефкод: SEDTUQ25) полиморфа и г) TATB (Рефкод: TATNBZ03) експлозива.⁸³

1.4.4. Водоничне везе у високоенергетским солима

Високоенергетске соли се састоје од катјона и анјона који могу да међусобно реагују или да дисосују и разлажу се, а затим експлодирају и ослобађају велику количину топлоте. Њихови јони су волуминозни и имају малу поларност, а према својим физичким и хемијским особинама су слични неутралним органским високоенергетским молекулима, за разлику од анјона и катјона у другим неорганским и органским солима.⁶⁸

Оба процеса детонације се могу објаснити на примерима неорганских високоенергетских соли. На пример, олово(II)-азид, бакар(II)-азид, сребро(I)-азид, жива(II)-фулминат, олово(II)-2,4,6-тринитрорезорцинолат и друге металне високоенергетске соли се примењују као инцијатори детонације. Код ових соли долази до дисоцијације анјона, а затим до експлозије уз ослобађање топлоте. С друге стране, код амонијум-перхлората, амонијум-нитрата и других амонијумских високоенергетских соли долази до редокс реакције између катјона и анјона и настају гасовити производи који доводе до детонације и ослобађања топлоте. На слици 48 су дате детонационе перформансе амонијачних и високоенергетских соли метала које се користе као иницијатори детонације секундарних експлозива.^{68, 72}



Слика 48. Поређење брзине детонације (D) код бакар(II)-азида, сребро(I)-азида, олово(II)-азида, амонијум-перхлората и амонијум-нитрата.⁶⁸

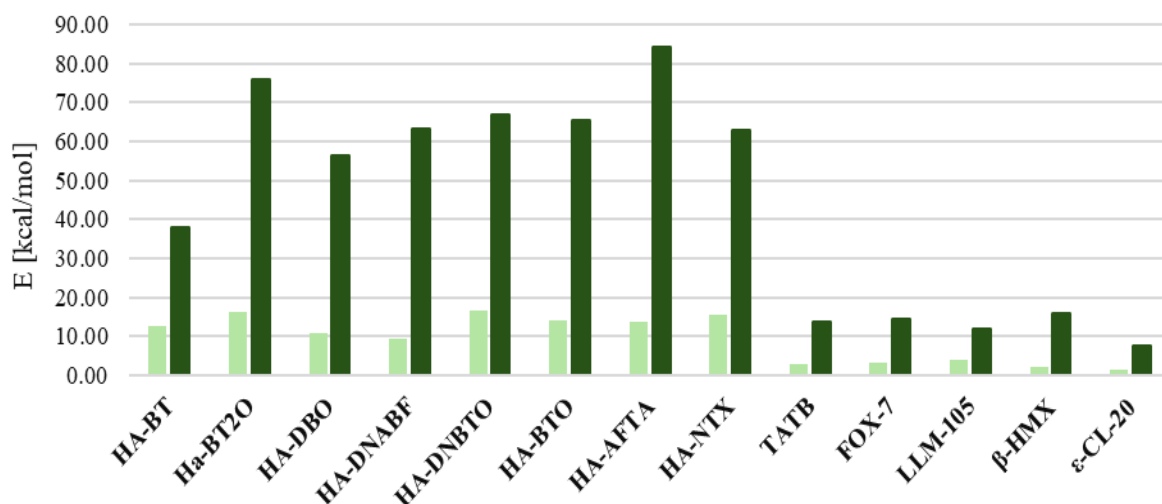
Хлор и азот имају највећи оксидациони број у перхлоратном и нитратом анјону (+7 и +5, редом), па су ови јони јака оксидациона средства. Они са амонијум јоном и јонима метала граде јаку јонску везу због чега ове соли имају мање перформансе и ефикасност у поређењу са CL-20, HMX, RDX и TNT експлозивима. Соли имају брзину детонације која је мања од $5,5 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ што одговара особинама примарних експлозива.^{68, 72}

С друге стране, амонијум-динитрамид (ADN) припада класи неорганских високоенергетских соли, али има добре детонационе перформансе и може да се користе и као секундарни експлозиви или ракетно гориво. ADN има позитиван баланс кисеоника (+26%) и густину $1,80 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, док његова H_{50} вредност износи 31 cm и према осетљивости на удар сличан је RDX експлозиву (38 cm).^{72, 74, 75, 76} Детаљнијим анализирањем његове кристалне структуре нађене су јаке водоничне везе између кисеоника из динитрамидног јона и амонијум јона. У водоничне везе су укључена сва четири водоника из амонијум јона, а $\text{H} \cdots \text{O}$ растојања износе од 2,15 до 2,23 Å, док су $\angle \text{N-H-O}$ углови у опсегу од $155,5^\circ$ до $167,4^\circ$. Амонијум и динитрамидни јони формирају мрежу водоничних веза које стабилизују кристалну структуру и могу да објасне велику густину ове соли.⁸⁵

Динитрамидни јон може да формира високоенергетску со, како са амонијум јоном, тако и са гуанилуреа јоном. Детонацијом гуанилуреа-динитрамида (FOX-12) ослобађају се гасовити производи као и код ADN. Међутим, FOX-12 има већу енталпије формирања од ADN ($-355,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ и $-151,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, редом), стога при детонацији ослобађа већу количину топлоте.^{72, 73} Брзина детонације и детонациони притисак за FOX-12 износе $7,09 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и 260 kbar, редом, па се према детонационим перформансама FOX-12 може упоредити са RDX експлозивом ($D = 8,75 \frac{\text{km}}{\text{s}}$, $P = 347 \text{ kbar}$), док је према осетљивости на удар и трење сличан TNT експлозиву (H_{50} износи 160 cm за оба, док оба експлозива показују неосетљивост на трење које износи преко 350 N).^{46, 73, 86} Његова мала детонабилност и велика термална стабилност се може објаснити јаким водоничним везама које се формирају између гуанилуреа и динитрамидног јона.⁷⁵

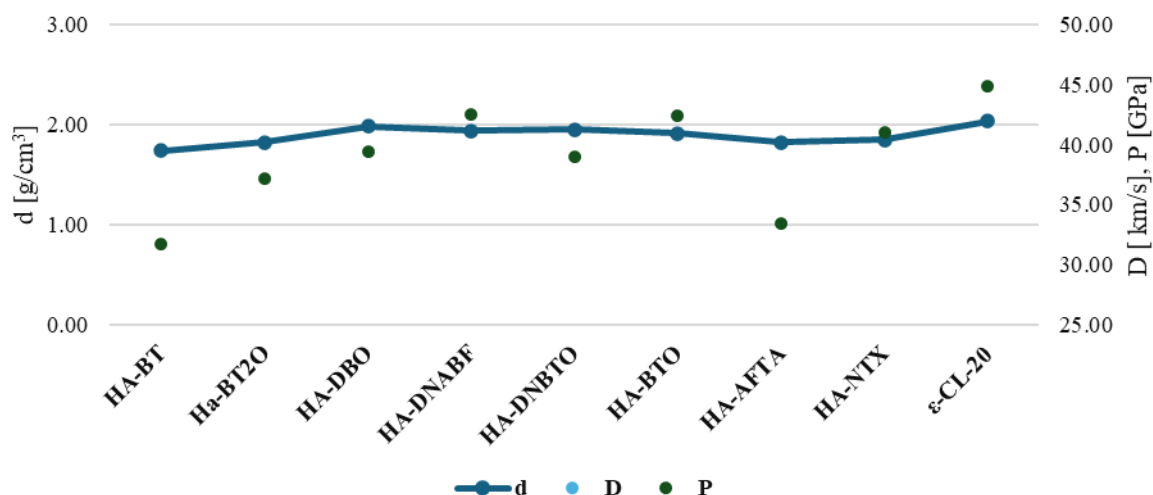
Унапређеним високоенергетским материјалима припада и хидразинијум-нитроформат (HNF). HNF, такође, има позитиван баланса кисеоника (+13%) и велику густину ($1,90 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) као и ADN, а користи се као ракетно гориво.⁷²

Осим до сада наведених, студије су показале да и хидроксиламонијум јон гради јаке водоничне везе са неколико различитих полиазолних анјона које доприносе повећању термодинамичке стабилности високоенергетских соли. Ове водоничне везе заједно са π -стекинг интеракцијама повећавају ефикасност паковања јона у испитиваним високоенергетским солима, а тиме и њихову густину. Наиме, једна студија је показала да су ове водоничне везе неколико пута јаче од водоничних веза у неутралним високоенергетским једињењима (слика 49). Њихова енергија износи између 9,50 и 16,80 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ што значајно превазилази енергију водоничне везе у наведеним неутралним високоенергетским експлозивима (1,60 – 4,10 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). Треба истаћи да су водоничне везе у хидроксиламонијум солима јаче од водоничних веза у нискоосетљивим експлозивима као што су TATB, LLM-105 и FOX-7.^{68, 87}



Слика 49. Поређење јачине водоничне везе (E) код осам хидроксиламоннијум високоенергетских соли и пет неутралних експлозива, од којих су TATB, LLM-105 и FOX-7 нискоосетљиви на удар, а β -HMX и ϵ -CL-20 су високоосетљиви на удар; светлосзелени стубићи приказују енергију интермолекулске водоничне везе, а тамнозелени стубићи приказују укупну енергију свих интермолекулских воодничних веза код високоенергетског једињења.^{68, 87}

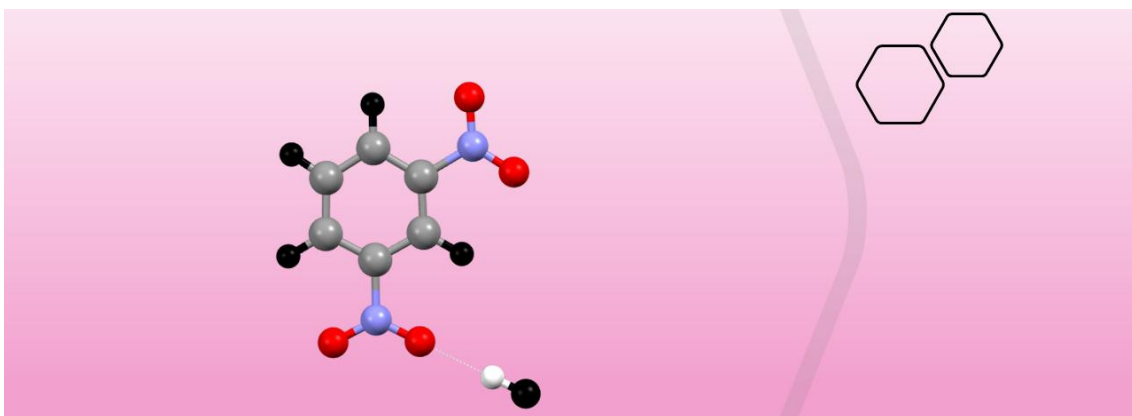
Јонска веза, заправо, доприноси великој разлици енергије водоничне везе код јонских и неутралних високоенергетских једињења. Због својих електростатичких особина, она повећава јачину водоничне везе у хидроксиламонијумским високоенергетским солима, што даље доприноси њиховој великој густини и добрим детонационим перформансама (слика 50).^{68, 87}



Слика 50. Поређење густине (d) и детонационих перформанси (D и P) код хидроксиламонијум високоенергетских соли.^{68, 88}

Да би се користила као експлозив или ракетно гориво, високоенергетска со треба да има густину преко $1,80 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, брзину детонације већу од $8,50 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ и осетљивост на удар преко 160 cm.⁶⁸ Густина, брзина детонације и детонациони притисак за високоенергетске соли које су испитиване у овој студији су блиске вредностима за ε-CL-20 експлозив, стога имају потенцијалну примену у ракетној индустрији. Слично се јавља и у осталим високоенергетским солима које су проучаване у овој студији.^{68, 87}

Високоенергетске соли имају неколико предности у односу на друга високоенергетска једињења. Пре свега јер формирање јона значајно повећава молекулску стабилност. На пример, 5,5'-бистетразол, 5,5'-бис(тетразол-2-оксид) и друга полиазотна једињења имају малу стабилност. Међутим, њихова молекулска стабилност се може побољшати када се ова једињења јонизују до одговарајућих анјона. Такође, соли имају предности и у погледу јефтинијег процеса производње и због тога су развијене као алтернатива за традиционалне високоенергетске материјале.⁸⁷



2. МЕТОДОЛОГИЈА

2.1. Претрага Кембричке базе структурних података

У овом раду је претражена Кембричка база структурних података у циљу проналажења и анализирања геометријских параметара водоничних веза које су заступљене у кристалним структурама нитроароматичних молекула. Претражене су кристалне структуре са нитроароматиним молекулима које садрже два, три, четири, пет или шест нитро супституената везаних за ароматични прстен. Испитиване су, пре свега, $(\text{Ar})-\text{C}-\text{H}\cdots\text{Y}-\text{Z}$ и $\text{N}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{X}$ интеракције, али и интеракције које су мање заступљене као што су $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Y}-\text{Z}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Y}$ интеракције. Геометријски параметри сваке од наведених интеракција су засебно анализирани.

У циљу претраге и анализе геометрије ових интеракција, користили смо Кембричку базу структурних података и ConQuest програм (верзија 2022.3.0). Интеракције $(\text{Ar})-\text{C}-\text{H}\cdots\text{Y}$, $\text{N}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{X}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Y}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Y}-\text{Z}$ су претражене на основу модел система који су приказани на сликама 51-54. Разматране су само оне кристалне структуре које задовољавају следеће критеријуме претраге:

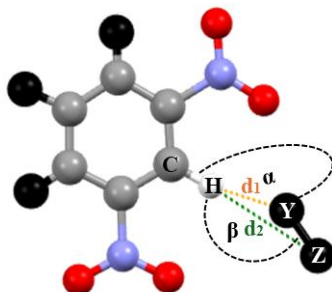
- R фактор мањи од 10%,
- имају одређене координате положаја атома,
- које су одређене дифракцијом на монокристулу.

Нису разматране кристалне структуре које имају непоуздане координате, неуређену или полимерну структуру, нити кристалне структуре које су одређене дифракцијом са узорка праха.

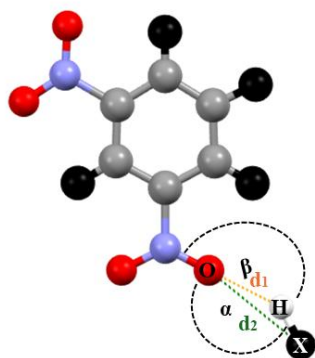
Затим су разматране само кристалне структуре код којих испитиване интеракције задовољавају следеће геометријске параметре:

- $\text{H}\cdots\text{Y}$ (d_1) растојања мања од 3,2 Å,
- $\text{H}\cdots\text{Z}_1$ (d_2) растојање мања од 5,5 Å,
- $\angle\text{X}-\text{H}-\text{Y}$ угао између 110° и 180° и $\angle\text{H}-\text{Y}-\text{Z}$ угао између 90° и 180° ,

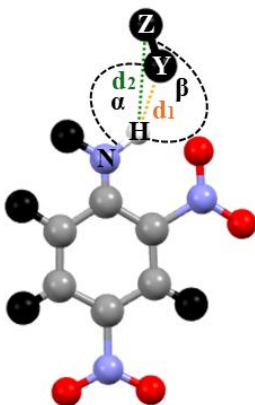
при чему су разматране само оне интеракције у којима је $\text{H}\cdots\text{Y}$ растојање краће од $\text{H}\cdots\text{Z}_1$ растојања ($d_1 < d_2$). $\text{H}\cdots\text{Y}$ растојања код $(\text{Ar})-\text{C}-\text{H}\cdots\text{Y}-\text{Z}$ интеракције углавном износе до 2,2 Å. Међутим, да би били обухваћени и већи акцептори попут атома јода и брома, поменута растојања су повећана до 3,2 Å. Код $\text{N}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{X}$ интеракција, разматране су интеракције са $\text{H}\cdots\text{O}$ растојањима до 3,0 Å.



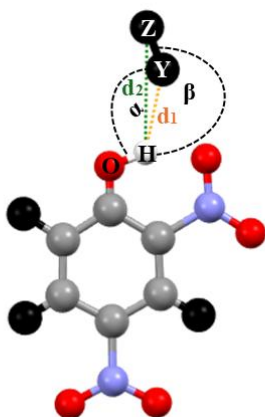
Слика 51. Модел систем који је употребљен за претраживање $(\text{Ar})-\text{C}-\text{H}\cdots\text{Y}-\text{Z}$ интеракција у Кембричкој бази структурних података.



Слика 52. Модел систем који је употребљен за претраживање N-O $\cdots$ H-X интеракција у Кембричкој бази структурних података.



Слика 53. Модел систем који је употребљен за претраживање N-H $\cdots$ Y-Z интеракција у Кембричкој бази структурних података.



Слика 54. Модел систем који је употребљен за претраживање O-H $\cdots$ Y-Z интеракција у Кембричкој бази структурних података.

Анализирањем резултата, елиминисане су интеракције у којима акцепторску улогу (Y) имају угљеников или водоников атом.

Резултати за наведене интеракције су анализирани према геометријским параметрима који одговарају водоничној вези. Анализирана је дужина $H \cdots Y$ везе према којима су интеракције класификоване на:

- јаке, уколико су ова растојања између 1,2 и 1,5 Å,
- умерено јаке, у којима су растојања између 1,5 и 2,2 Å,
- слабе, у којима су $H \cdots Y$ растојања већа од 2,2 Å.

Затим је испитивано која врста акцепторских и донорских атома је најзаступљенија у овим интеракцијама, колики је број интеракција и број кристалних структура у којима се оне налазе.

2.2. Анализа геометрија нитроароматичних молекула из кристалних структура

За потребе истраживања у овој докторској дисертацији, претражене су и преузете кристалне структуре из Кембричке базе структурних података које садрже молекуле 1,3,5-тринитробензена, 2,4,6-тринитрофенола, 2,4,6-тринитротолуена, 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензена или 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамина. Разматране су само оне кристалне структуре које задовољавају критеријуме претраге који су дефинисани у поглављу 2.1.

Затим су издвојене и анализиране само геометрије молекула који у кристалним структурама садрже само молекуле 1,3,5-тринитробензена, 2,4,6-тринитрофенола, 2,4,6-тринитротолуена, 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензена или 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамина, док су кристалне структуре ко-кристала изостављене из даљег анализирања. Према томе, даље су анализиране кристалне структуре са следећим рефкодovima: TNBENZ10 и друге, PICRAC и друге, ZZZMUC01 и друге, TATNBZ и TATNBZ03, MTNANL и MTNANL01.

Полазећи од геометрија наведених молекула у овим кристалним структурама, урађени су остали квантохемијски прорачуни.

2.3. Методологија квантохемијских прорачуна

Сви квантохемијски прорачуни су урађени у Gaussian09 и Multiwfn програмима. Мапе електростатичког потенцијала на електронској густини 0,001 а.у. су израчунате и визуализоване у WFA-SAS програму или израчунавањем на основу Python кода и VMD програма за визуализацију. Поред ових програма, за визуализацију је коришћен и Mercury програм.

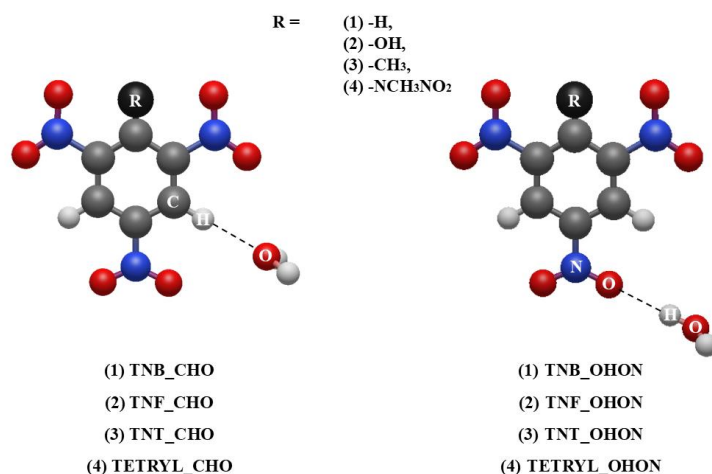
2.3.1. Израчунавање мапа електростатичког потенцијала са критичним тачкама код нитроароматичних молекула

За потребе овог истраживања коришћене су геометрије TNB, TNF, TNT, TETRYL и TATB молекула директно преузете из кристалних структура похрањених у Кембричкој бази структурних података, као и теоријски добијене геометрије. Теоријске геометрије су добијене прорачунима оптимизације геометрије уз коришћење M06 методе и cc-pVDZ базног скупа.

Мапе електростатичког потенцијала са критичним тачкама су израчунате на електронској густини 0,001 а.у. у WFA-SAS програму или на основу Python кода. Затим су визуализоване у WFA-SAS или VMD програмима.

На исти начин су израчунате мапе електростатичког потенцијала за $\text{TNB}\cdots\text{H}_2\text{O}$, $\text{TNF}\cdots\text{H}_2\text{O}$, $\text{TNT}\cdots\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TETRYL}\cdots\text{H}_2\text{O}$ модел системе чије геометрије одговарају енергетским минимумима (Ar)-C-H $\cdots$ O и O-H $\cdots$ O-N интеракција. Енергетски минимуму C-H $\cdots$ O и O-H $\cdots$ O-N интеракција за ове модел системе су одређени MP2 методом и cc-pVTZ базним скупом уз BSSE корекцију.

Модел системи су направљени од оптимизованих геометрија или геометрија које су преузете из кристалних структура. Код модел система са (Ar)-C-H $\cdots$ O интеракцијом, TNB, TNF, TNT и TETRYL молекули су укључени у интеракцију преко C-H фрагмента из ароматичног прстена, а код модел система са O-H $\cdots$ O-N интеракцијом преко N=O из једне нитро групе (слика 55).



Слика 55. Модел системи са интермолекулским (Ar)-C-H $\cdots$ O (лево) и N-O $\cdots$ H-O (десно) интеракцијама између TNB, TNF, TNT или TETRYL молекула и воде.

2.3.2. Израчунавање енергије (Ar)-C-H $\cdots$ O и N-O $\cdots$ H-O интеракција код модел система са нитроароматичним молекулима

Енергије (Ar)-C-H $\cdots$ O и N-O $\cdots$ H-O интеракција су израчунате MP2 методом и cc-PVTZ базним скупом. Енергија C-H $\cdots$ O интеракција је израчуната за модел системе са слике 55 (приказаној у поглављу 2.3.1.). Урађени су прорачуни за H $\cdots$ O растојање од 2,20 до 2,80 Å код TNB $\cdots$ H₂O и TNF $\cdots$ H₂O модел система односно од 1,90 до 2,50 Å код TNT $\cdots$ H₂O и TETRYL $\cdots$ H₂O модел система у интервалима од 0,1 Å, при константном C-H $\cdots$ O углу од 180°.

Енергија N-O $\cdots$ H-O интеракција је, такође, израчуната за модел система са слике 55. Растојања H $\cdots$ O су подешена на вредности од 1,80 до 2,50 Å, са повећањима у интервалима од 0,1 Å и при константном $\angle$ C-H-O углу од 180°. Енергије обе интеракције су израчунате уз BSSE корекцију.

Модел системи су конструисани од оптимизованих геометрија и геометрија из кристалних структура према критеријумима из поглавља 2.1. и 2.2. Дужине C-H, O-H и N-H везе у геометријама из кристалних структура су нормализоване у Mercury програму на дужину од 1,083, 1,009 и 0,983 Å, редом, а затим су даље искоришћење за конструисање модел система и рачунање енергије (Ar)-C-H $\cdots$ O и N-O $\cdots$ H-O интеракција.

2.3.3. Израчунавање енергије дисоцијације C-NO₂ везе код нитроароматичних молекула

За израчунавање енергије дисоцијације C-NO₂ везе употребљена је B3LYP метода и 6-311++G** базни скуп. Овом методологијом су оптимизоване геометрије TNB, TNF, TNT и TETRYL молекула, али и геометрије одговарајућих радикалских фрагмената.

Прво су хомолитички раскинуте C-NO₂ везе у орто, а затим и у пара положају. За све оптимизоване геометрије су израчунате вибрационе фреквенције и термохемијски параметри који су потребни за рачунање енергије дисоцијације C-NO₂ везе.

Енергија дисоцијације C-NO₂ везе је израчуната према формули (22):

$$(22) E_{C-NO_2} = (ZPE_{Ar\cdot} + ZPE_{NO_2\cdot}) - ZPE_{VE},$$

где је E_{C-NO_2} енергија дисоцијације C-NO₂ везе, $ZPE_{Ar\cdot}$ је корекција енергије за ароматични радикал, $ZPE_{NO_2\cdot}$ је корекција енергије за нитро радикал, а ZPE_{VE} је корекција енергије за одговарајући високоенергетски молекул.

Добијене вредности енергије дисоцијације су изражене у а.у. (које су прерачунате у $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$).

Вибергови индекси представљају важан параметар за процену јачине C-NO₂ везе у експлозивним молекулима. За њихово израчунавање прво је извршена оптимизација геометрије молекула TNB, TNF, TNT, TETRYL и TATB методом M06 уз cc-pVDZ базни скуп у програму Gaussian09. Потом је урађена NBO (*natural bond orbital analysis*) анализа хемијских веза. Након тога WBI индекси су израчунати у програму Multiwfn.

2.3.4. Израчунавање Вибергових индекса за C-NO₂ фрагменте који су укључени у интермолекулску F-H $\cdots$ O-N интеракцију

Да би се добиле вредности енергије дисоцијације C-NO₂ везе потребно је израчунати и ZPE корекције енергије за радикалске фрагменте што није применљиво када је C-NO₂ фрагмент укључен у интермолекулску F-H $\cdots$ O-N интеракцију. Према томе, једноставнији начин за предвиђање јачине C-NO₂ везе је рачунање WBI вредности.

Прво су TNB, TNF, TNT, TETRYL, TATB и HF молекули оптимизовани M062X методом и TZVP базним скупом, а затим су добијене геометрије искоришћене за прављење M $\cdots$ HF модел система молекула (M) који је укључен у интермолекулску F-H $\cdots$ O-N интеракцију. Енергетски минимуми су одређени MP2 методом и cc-pVTZ базним скупом уз BSSE корекцију. Потом је, M062X/TZVP методологијом, урађена NBO анализа електронске структуре и хемијских веза у слободним молекулима и M $\cdots$ HF модел системима. Када су добијени сви неопходни подаци, у Multiwfn програму су израчунати WBI индекси за C-NO₂ везу у M $\cdots$ HF модел системима и упоређени са WBI вредностима код слободних молекула.

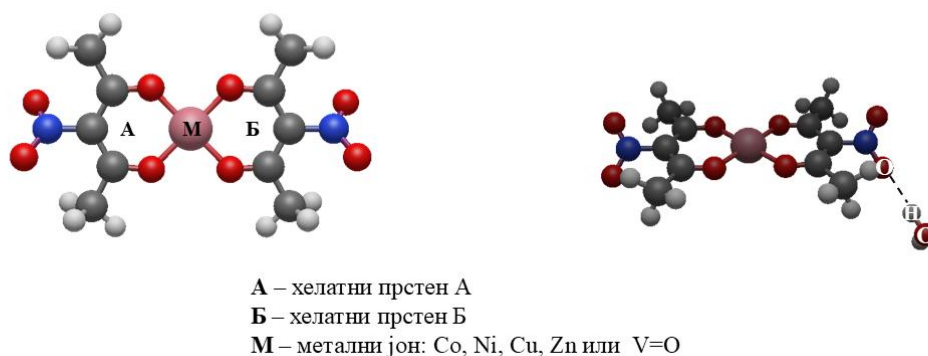
2.3.5. Израчунавање мапа електростатичког потенцијала са критичним тачкама код бис-(ацетилацетонато) и бис-(3-нитроацетилацетонато) комплекса

Слична методологија као код нитроароматичних молекула, примењена је и код бис-(ацетилацетонато) и бис-(3-нитроацетилацетонато) комплекса кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксованадијума(IV). Геометрије ових комплекса су оптимизоване M06 функционалом и cc-pVDZ базним скупом уз рачунање вибрационих фреквенци, а затим су истом методологијом израчунате и мапе електростатичког потенцијала са критичним тачкама у WFA-SAS програму.

Након тога су направљени одговарајући модел системи код којих су бис-(3-нитроацетилацетонато) комплекси укључени у N-O...H-O интеракцију са молекулом воде.

Затим су направљени одговарајући модел системи где су N-O...H-O интеракције формиране између O-H фрагмента из молекула воде и N=O фрагмента из једне нитро групе бис-(3-нитроацетилацетонато) комплекса (слика 56). Енергетски минимуми су израчунати MP2 методом и cc-pVTZ базним скупом.

Мапе електростатичког потенцијала су израчунате M06 функционалом и cc-pVDZ базним скупом и за слободне комплексе и за одговарајуће модел системе. Све мапе су израчунате и визуализоване у WFA-SAS програму на електронској густини од 0,001 а.у



Слика 56. Геометрија бис-(3-нитроацетилацетонато) комплекса са обележеним хелатним прстеновима (А и Б) и металним јоном (М) (лево) и модел систем са овим комплекса укљученим у N-O...H-O интеракцију са водом (десно).

2.3.6. Израчунавање енергије N-O...H-O интеракције код модел система са бис-(3-нитроацетилацетонато) комплексима и водом

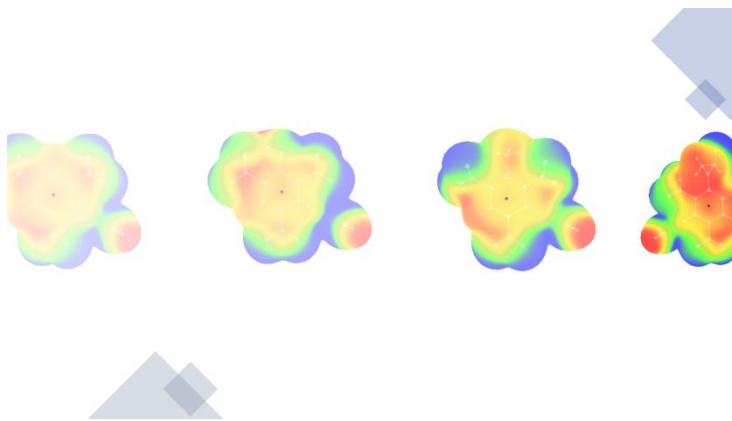
Енергија N-O...H-O интеракције је израчуната MP2 методом и cc-pVTZ базни скупом уз BSSE корекцију за модел системе чији је графички приказ дат на слици 56 (у поглављу 2.3.5.). Прорачуни су урађени за H...O растојања од 1,50 до 2,50 Å у интервалима од 0,1 Å, при константном $\angle$ N-O-H углу од 180°.

2.3.7. Израчунавање енергије дисоцијације код *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса

Енергије дисоцијације C-NO₂ везе код слободног 3-нитроацетилацетонато лиганда и *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса су, такође, израчунате B3LYP методом и 6-311++G** базним скупом. Примењени је исти приступ као и код нитроароматичних молекула што је објашњено у поглављу 2.3.3.

2.3.8. Израчунавање Вибергових индекса (WBI) за C-NO₂ фрагменте код слободних комплекса и C-NO₂ фрагменте који су укључени у N-O...H-O интеракцију

WBI индекси за C-NO₂ везе су израчунати код слободног 3-нитроацетилацетонато лиганда, *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса и одговарајућих модел система комплекса и молекула воде. У овом случају је примењена иста процедура и иста методологија као и код нитроароматичних молекула која је објашњена у поглављу 2.3.4. Геометрије енергетских минимума одговарају енергетским минимумима модел система који су израчунати према методологији описаној у поглављу 2.3.6.



3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

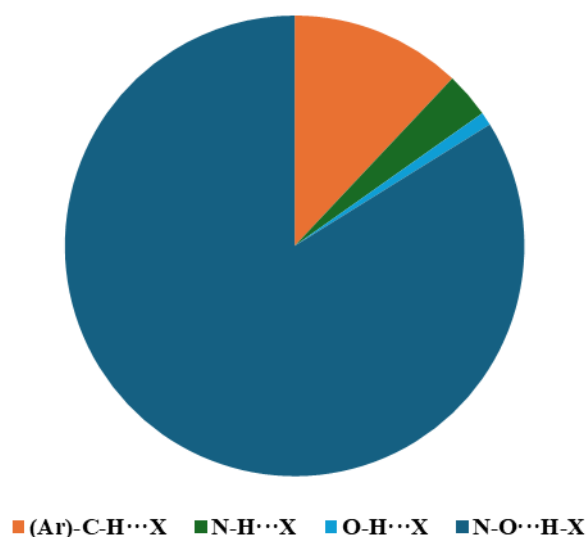
3.1. Анализа водоничних веза у кристалним структурама нитроароматичних молекула

Водоничне везе могу значајно да утичу на геометрију нитро групе, од које у великој мери зависи детонабилност нитроароматичних молекула. Из ових разлога, Кембричка база структурних података је претражена на кристалне структуре нитроароматичних молекула које учествују у водоничном везивању.

Претрагом Кембричке базе структурних података, испитана је заступљеност водоничних веза у кристалним структурама нитроароматичних молекула. Анализиране су интеракције у којима нитроароматични молекули имају донорску или акцепторску улогу.

У овом раду су испитане (Ar)-C-H...X, N-H...X и O-H...X интеракције код којих су нитроароматични молекули донори водоника и N-O...H-X интеракције код којих су акцептори водоника.

Према резултатима претраге, у кристалним структурама нитроароматичних молекула су највише заступљене N-O...H-X интеракције (слика 57).



Слика 57. Заступљеност (Ar)-C-H...X, N-H...X, O-H...X и N-O...H-X интеракција у кристалним структурама нитроароматичних молекула.

Претрага је показала да се, у 2894 кристалне структуре, налази 22890 N-O...H-X интеракција, док се у 1462 кристалне структуре, налази 3287 (Ar)-C-H...X интеракција. У оквиру ових интеракција, издвојене су и детаљније анализиране (Ar)-C-H...O и N-O...H-X интеракције.

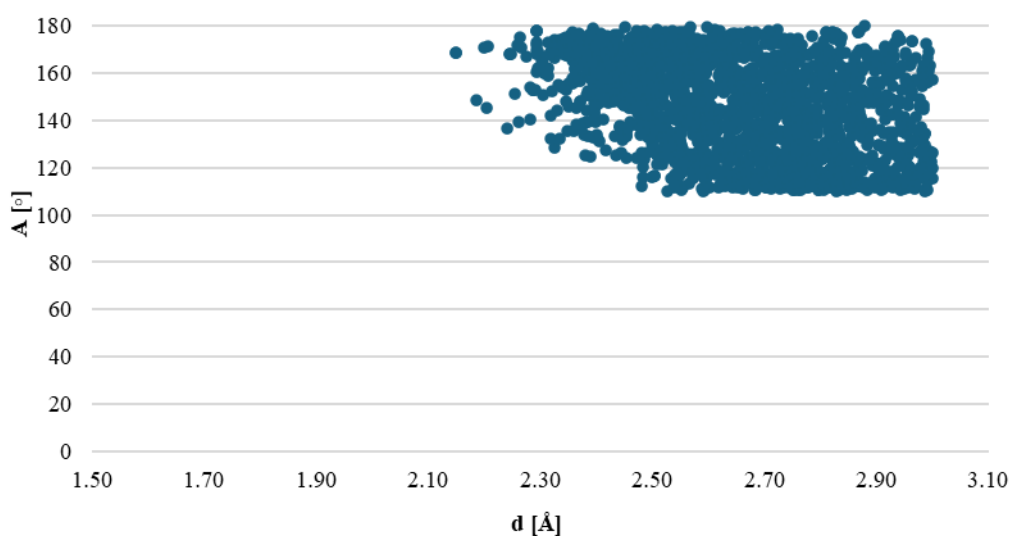
У 1209 кристалних структура, пронађено је 2111 (Ar)-C-H...O интеракција које имају H...O растојања до 3,0 Å и $\angle$ C-H-O угао између 110 и 180°. Анализирањем резултата утврђено је да 862 кристалне структуре садрже нитроароматичне молекуле са две нитро групе, а 347 кристалних структура садрже молекуле са три или више нитро група. У складу са тим, више (Ar)-C-H...O интеракција је нађено у кристалним структурама са динитроароматичним молекулима (1242 интеракције). Код нитроароматичних молекула са три или више нитро група, нађено је 869 интеракција што се може објаснити знатно мањим бројем C-H фрагмената који

могу да формирају интеракције, али и већим бројем нитро група које се стерно одбијају и отежавају формирање (Ar)-C-H...O интеракције. Поред тога, разлог мање заступљености ових интеракција може бити и мањи број кристалних структура са тетранитроароматичним и пентанитроароматичним молекулима због мале термодинамичке стабилности.

Највећи број (Ar)-C-H...O интеракција има H...O растојања од 2,2 до 3,0 Å (2107 интеракције). Према томе, нитроароматични молекули углавном формирају слабе (Ar)-C-H...O интеракције.

Оваква класификација (Ar)-C-H...O интеракција је урађена само на основу геометријских параметара. Међутим, за потврду јачине интеракције потребно је да се израчунају енергије интеракције.

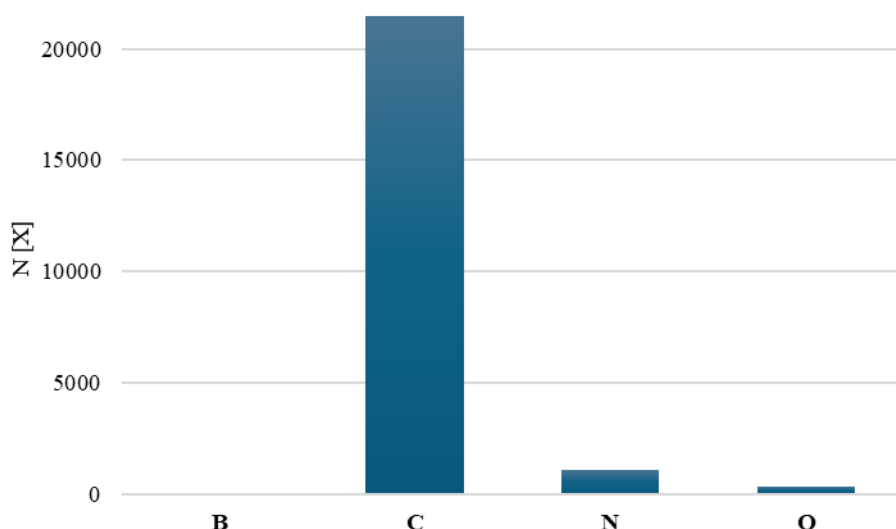
На слици 58 је приказана расподела (Ar)-C-H...O интеракција према дужини H...O растојања и $\angle$ C-H-O угловима из којих можемо закључити да је код већине интеракција H...O растојање веће од 2,3 Å, а $\angle$ C-H-O угао у опсегу од 160° до 180°.



Слика 58. Расподела (Ar)-C-H...O интеракција према дужини H...O растојања (d) и $\angle$ C-H-O угловима (A).

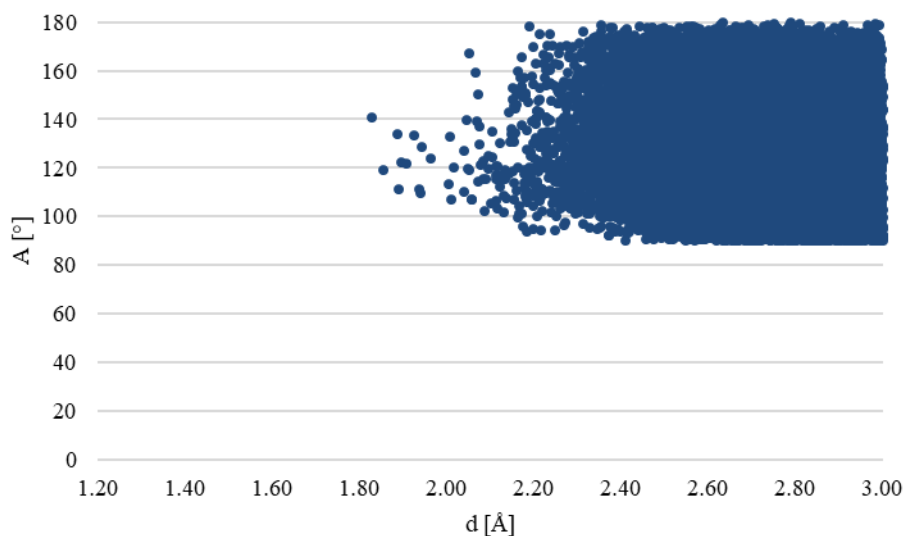
У кристалним структурама 2,4,6-тринитрофенола, (Ar)-C-H...O интеракције се формирају између C-H фрагмента једног молекула и атома кисеоника из хидроксилне групе другог молекула. У Кембричкој бази структурних података, пронађено је десет кристалних структура које започињу са PICRAS рефкодом. Код ових структура се јављају (Ar)-C-H...O интеракције чија су H...O растојања у опсегу од 2,82 до 3,14 Å, а $\angle$ C-H-O углови су између 119,08 и 134,71° (табела у прилогу А). Према овим параметрима, (Ar)-C-H...O интеракције се, такође, могу окарактерисати као слабе.

Поред (Ar)-C-H...O интеракција, проучаване су и N-O...H-X интеракције. Код динитроароматичних молекула, нађено је 18509 интеракција у 2393 кристалне структуре, а код нитроароматичних молекула са три или више нитро група 4381 N-O...H-X интеракција у 501 кристалној структури. Резултати су показали да је најчешћи донорски атом угљеник, међутим, донорску улогу имају још атоми азота и кисеоника (слика 59).



Слика 59. Расподела донорских атома код кристалних структура са N-O...H-X интеракцијама.

Растојања O...H у највећем броју интеракција износе између 2,2 и 3,0 Å (99,5%), док су $\angle$ X-H-O углови између 160° и 180° па се и ове интеракције могу окарактерисати као слабе (Слика 60).



Слика 60. Расподела N-O...H-X интеракција према дужини H...O растојања (d) и $\angle$ X-H-O угловима (A).

Генерално гледано, код нитроароматичних молекула су најзатупљеније N-O...H-C интеракције, док су у мањој мери присутне и (Ar)-C-H...O, N-H...O и O-H...O интеракције.

С обзиром да су истраживања у овом раду фокусирана на 1,3,5-тринитробензен, 2,4,6-тринитрофенол, 2,4,6-тринитротолуен, 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензен и 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин, испитали смо геометријске параметре интеракција које су присутне у кристалним структурама ових молекула. Анализиране су кристалне структуре које садрже само ове молекуле без кокристалисаних других молекула. У Кембричкој бази структурних података, пронађено је пет кристалних структура 1,3,5-тринитробензена и пет кристалних структура 2,4,6-тринитротолуена, десет кристалних структура 2,4,6-

тринитрофенола, четири кристалне структуре 2,4,6-триамин-1,3,5-тринитробензена и две кристалне структуре 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамина.

Из резултата датих у табели у прилогу Б можемо приметити да се у кристалним структурама 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензена јављају $N-O\cdots H-N$ интеракције, док су у кристалним структурама 1,3,5-тринитробензена, 2,4,6-тринитротолуена и 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамина најзаступљеније $N-O\cdots H-C$ интеракције. У кристалним структурама 2,4,6-тринитрофенола су поред $N-O\cdots H-C$ интеракција, присутне и $N-O\cdots H-O$ интеракције.

Нитроароматични молекули могу бити укључени у водоничну везу и преко amino или фенолне групе односно могу да формирају интермолекулске $N-H\cdots X$ и $O-H\cdots X$ интеракције. Анализом кристалних структура пронађено је 869 $N-H\cdots X$ и 256 $O-H\cdots X$ интеракција. Иако су ове интеракције мање присутне у кристалним структурама, оне имају значајан утицај на особине нитроароматичних молекула.

Код обе интеракције, $H\cdots X$ растојања су углавном већа од 2,2 Å. Међутим, пронађено је неколико $O-H\cdots X$ интеракција чија су $H\cdots X$ растојања мања од 2,2 Å (25% у односу на укупан број $O-H\cdots X$ интеракција). Поред ових, пронађен је мали број $N-H\cdots X$ интеракција чија су растојања између 1,5 и 2,2 Å (11,3% у односу на укупан број $N-H\cdots X$ интеракција).

С обзиром да је кисеоник често акцепторски атом код ових интеракција, детаљније су анализиране $O-H\cdots O$ и $N-H\cdots O$ интеракције. Према резултатима, нађено је 150 $O-H\cdots O$ интеракција и 610 $N-H\cdots O$ интеракција у 91 односно 328 кристалних структура.

Ове интеракције су присутне у кристалним структурама 2,4,6-тринитрофенола и 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензена. Анализом кристалних структура са рефкодovima PICRAC14 и PICRAC15, пронађене су $O-H\cdots O$ интеракције са $H\cdots O$ растојањима 2,31 и 2,30 Å, редом, и $\angle O-H-O$ угловима 129,16° и 131,06°.

Слично томе, анализирањем кристалних структура са рефкодovima TATNBZ03, TATNBZ04 и TATNBZ05, нађено је да свака amino група у молекулу 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензена формира по две интермолекулске $N-H\cdots O$ интеракције чији су геометријски параметри дати у табели у прилогу В.

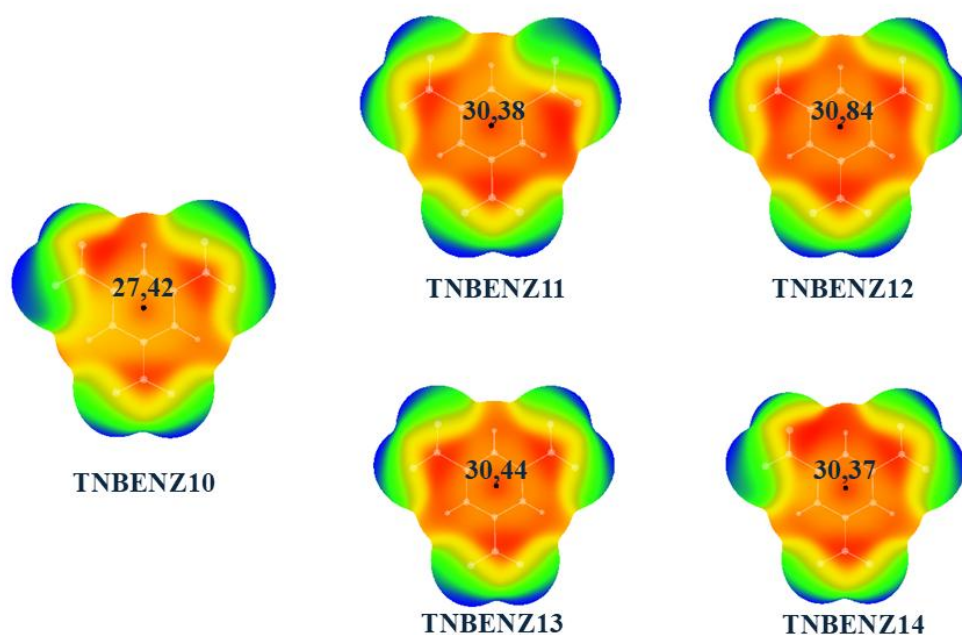
Поред ових, код малог броја $O-H\cdots O$ и $N-H\cdots O$ интеракција, акцепторски атоми могу бити хлор, бром, фосфор или сумпор.

3.2. Утицај геометрије на електростатички потенцијал нитроароматичних молекула

У циљу проучавања утицаја малих разлика у геометријама на вредност електростатичког потенцијала у критичним тачкама, израчунате су и упоређене мапе електростатичког потенцијала и вредности електростатичког потенцијала у областима изнад централног региона ароматичног прстена и изнад C-NO₂ везе за различите кристалне структуре добропознатих високоенергетских молекула који су добијени под различитим условима или из кристала различитог квалитета. Према подацима из Кембричке базе података, TNB молекул је присутан у 92 кристалне структуре, TNF у 61, TNT у 29, док су TATB и TETRYL присутни у 15 и десет кристалних структура, редом (ConQuest верзија 2022.3.0). Међутим, за наставак истраживања су одабране кристалне структуре које садрже само чисте високоенергетске молекуле, без кокристалисаних других молекула који би могли да утичу на вредности електростатичког потенцијала. Пронађено је пет кристалних структура које садрже TNB молекул са рефкодovima TNBENZ10, TNBENZ11, TNBENZ12, TNBENZ13 и TNBENZ14, десет које садрже TNF молекул са рефкодovima PICRAC, PICRAC11, PICRAC12, PICRAC13, PICRAC14, PICRAC15, PICRAC16, PICRAC17, PICRAC18 и PICRAC19, пет које садрже TNT молекул са рефкодovima ZZZMUC01, ZZZMUC05, ZZZMUC06, ZZZMUC08 и ZZZMUC09, четири које садрже TATB молекул са рефкодovima TATNBZ, TATNBZ01, TATNBZ02 и TATNBZ03, од који само две имају одређене 3D координате (TATNBZ и TATNBZ03) и две које садрже TETRYL молекул са рефкодovima MTNANL и MTNANL01. Све наведене кристалне структуре су одређене методом дифракције X-зрака, осим TNBENZ10 која је добијена неутронском дифракцијом. Ова структура је посебно значајна у овом истраживању и употребљена је за упоређивање са теоријским резултатима због велике прецизности неутронске дифракције при одређивању координата атома. Израчунате мапе електростатичких потенцијала су приказане на сликама 61-65 за кристалне структуре TNB, TNF, TATB, TETRYL и TNT молекула, редом. Потом су упоређени електростатички потенцијали у критичним тачкама у центру ароматичног прстена ових молекула.

Електростатички потенцијал изнад центра ароматичног прстена износи $27,34 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ за теоријски оптимизовану геометрију TNB што је за $0,08 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ мање у односу на вредност која је добијена за TNBENZ10 кристалну структуру ($27,42 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$).

Вредност електростатичког потенцијала код TNBENZ10 кристалне структуре је само 0,29% већа од теоријске, а код TNB молекула из других кристалних структура прелази 10%. Највећа разлика је уочена код TNBENZ12 кристалне структуре за коју вредност електростатичког потенцијала у критичној тачки износи $30,84 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, што је 12,84% више од вредности за оптимизовану геометрију. Вредности електростатичких потенцијала за молекуле из осталих кристалних структура су дате у табелама 6-10.



Слика 61. Мапе електростатичког потенцијала за издвојене геометрије из кристалних структура TNB; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала које су веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Табела 6. Укупна енергија молекула и вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад центра ароматичног прстена TNB молекула за оптимизовану структуру и различите кристалне структуре.

Структура	Укупна енергија [Hartree]	EP [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]	% EP ⁱⁱⁱ	R фактор ^{iv} из CSD ^v [%]
TNBENZ10	-845,3461488	27,42	0,29	4,60
TNBENZ11	-845,3002792	30,38	11,12	4,50
TNBENZ12	-845,2847208	30,84	12,80	3,97
TNBENZ13	-845,3030868	30,44	11,34	6,09
TNBENZ14	-845,3006406	30,37	11,08	3,73
Оптимизовани TNB	-845,35482453	27,34	-	-

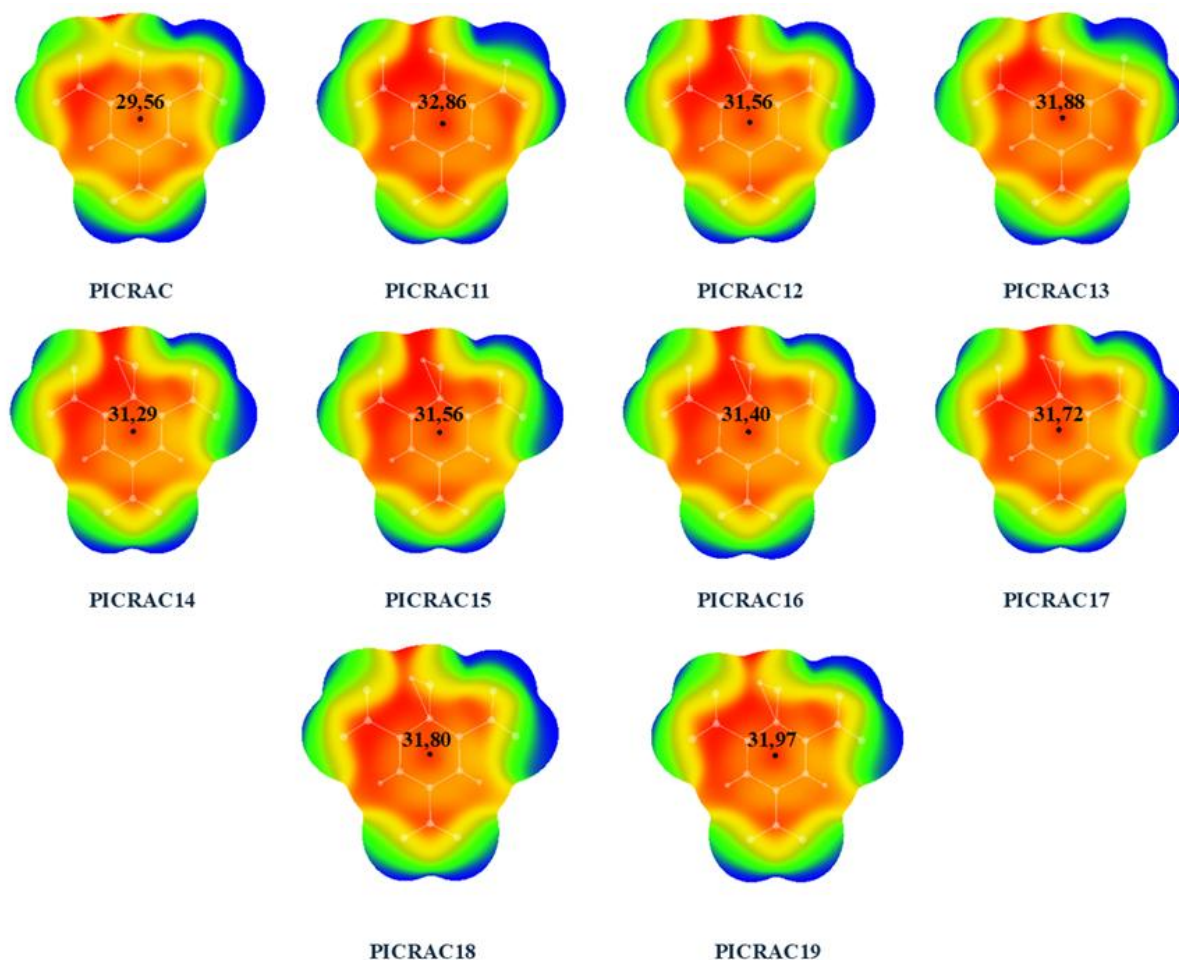
ⁱⁱⁱ EP – електростатички потенцијал

^{iv} R фактор – резидуални фактор

^v CSD -Кембричка база структурних података (Cambridge Structural Database)

Најнижа вредност електростатичког потенцијала је израчуната за оптимизовану и TNBENZ10 геометрију, а највише су израчунате код TNBENZ12, док су код осталих геометрија израчунате приближне вредности.

Међутим, код кристалних структура других високоенергетских молекула који су анализирани, то није случај.



Слика 62. Мапе електростатичког потенцијала за издвојене геометрије из кристалних структура TNF; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала које су веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

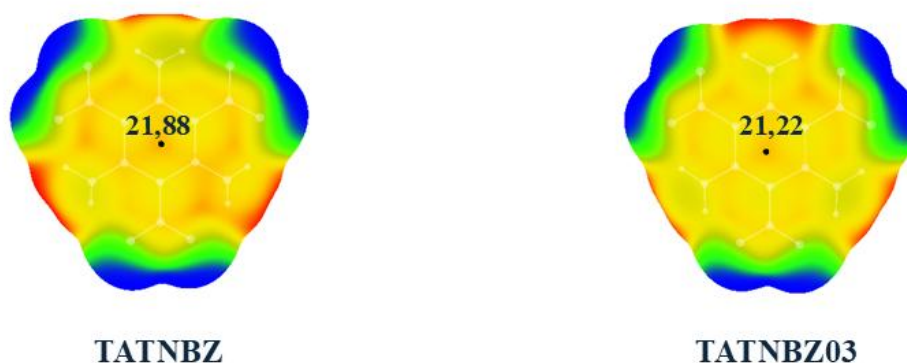
Табела 7. Укупна енергија молекула и вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад центра ароматичног прстена TNF молекула за оптимизовану структуру и различите кристалне структуре.

Структура	Укупна енергија [Hartree]	EP [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]	% EP	R фактор из CSD [%]
PICRAC	-920,4130444	29,56	7,61	5,10
PICRAC11	-920,2254342	32,86	19,62	5,80

PICRAC12	-920,5205850	31,56	14,89	4,03
PICRAC13	-920,4575628	31,88	16,05	4,01
PICRAC14	-920,4979973	31,29	13,91	3,88
PICRAC15	-920,4979960	31,56	14,89	4,18
PICRAC16	-920,4980897	31,40	14,31	4,29
PICRAC17	-920,4872273	31,72	14,31	4,64
PICRAC18	-920,4745691	31,80	15,76	5,87
PICRAC19	-920,4732924	31,97	16,38	5,90
Оптимизовани TNF	-920,55863946	27,47	-	-

Код TNF молекула, најмања вредност електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена износи $27,47 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, а највиша вредност је израчуната за PICRAC11 геометрију ($30,86 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). Електростатички потенцијал у критичној тачки изнад центра ароматичног прстена за ову кристалну структуру је око 20% већи од вредности за оптимизовани TNF што је значајна разлика која може довести до погрешних закључака при испитивању осетљивости на удар експлозива (Табела 7).

Сличне разлике су уочене и код кристалних структура TATB и TETRYL молекула где је електростатички потенцијал за 22,17% (TATNBZ) и 9,17% (MTNANL01) већи од вредности код оптимизованих геометрија (Табела 8 и 9). Електростатички потенцијал изнад центра ароматичног прстена код TATNBZ и TATNBZ03 геометрија је значајно већа од вредности код оптимизоване геометрије ($17,91 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) и износи 21,88 и $21,22 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, редом. Слично томе, ове вредности су веће и код TETRYL геометрија из кристалних структура, а износе 36,60 и $36,66 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ за MTNANL и MTNANL01 геометрије, редом, док за оптимизовану износи $33,58 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

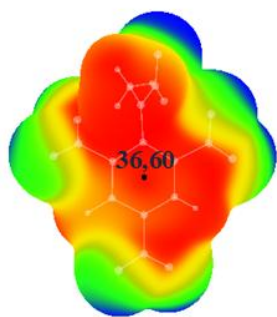


Слика 63. Мапе електростатичког потенцијала за издвојене геометрије из кристалних структура TATB молекула; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала

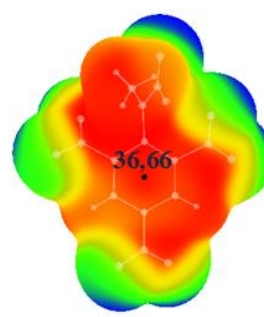
које су веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Табела 8. Укупна енергија молекула и вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад центра ароматичног прстена TATB молекула за оптимизовану геометрију и геометрије из кристалних структура.

Структура	Укупна енергија [Hartree]	EP [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]	% EP	R фактор из CSD [%]
TATNBZ	- 1011,1872097	21,88	22,17	5,6
TATNBZ03	- 1011,3807914	21,22	18,48	1,1
Оптимизовани TATB	- 1011,3867634	17,91	-	-



MTNANL



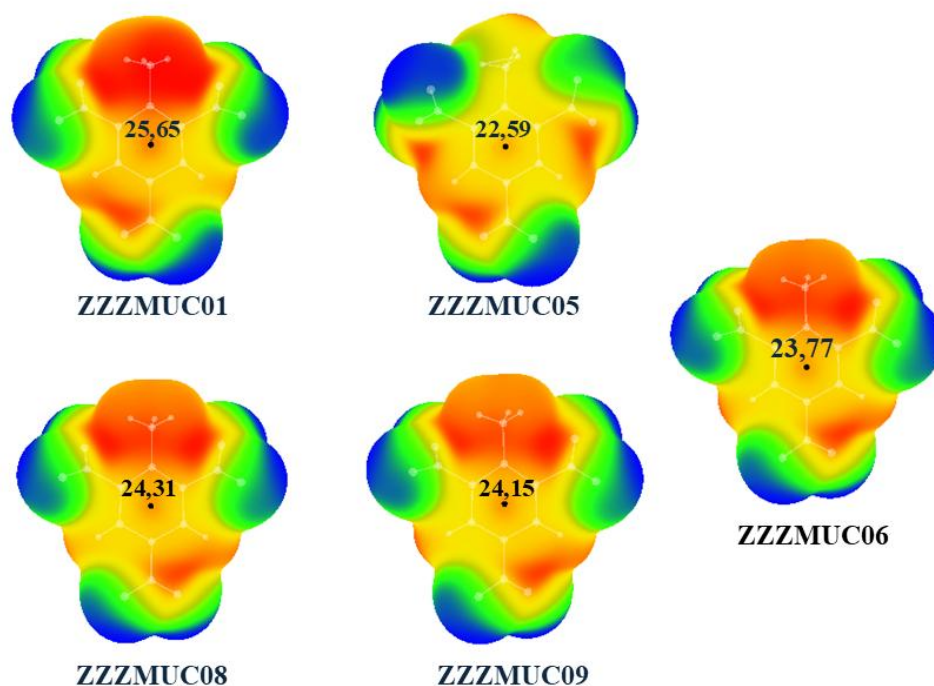
MTNANL01

Слика 64. Мапе електростатичког потенцијала за издвојене геометрије из кристалних структура TETRYL молекула; црвена боја одговара вредности електростатичког потенцијала које су веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Табела 9. Укупна енергија молекула и вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад центра ароматичног прстена TETRYL молекула за оптимизовану геометрију и геометрије из кристалних структура.

Структура	Укупна енергија [Hartree]	EP [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]	% EP	R фактор из CSD [%]
MTNANL	-1144,2011083	36,60	8,99	3,00
MTNANL01	-1144,2184993	36,66	9,17	5,10
Оптимизовани TETRYL	-1144,3552437	33,58	-	-

С друге стране, највећа сличност вредности електростатичког потенцијала је уочена између резултата за оптимизовану геометрију и геометрије из кристалних структура TNT молекула. У овом случају, нађене су сличне вредности електростатичког потенцијала за оптимизована и ZZZMUC06 геометрију (Табела 10). Разлике електростатичког потенцијала код осталих геометрија су мање од 10%. Највећа вредност је израчуната за ZZZMUC01 геометрију и износи $25,65 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, што је 7,64% више у односу на оптимизовани TNT ($23,83 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$).



Слика 65. Мапе електростатичког потенцијала за издвојене геометрије из кристалних структура TNT; црвена боја одговара вредности електростатичког потенцијала које су веће од $26,23 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, жута од 0,00 до $26,23 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, зелена од -11,92 до $0,00 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, а плава мање од $-11,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Табела 10. Укупна енергија молекула и вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад центра ароматичног прстена TNT молекула за оптимизовану геометрију и геометрије из кристалних структура.

Структура	Укупна енергија [Hartree]	EP [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]	%	R фактор из CSD
ZZZMUC01	- 884,49156794	25,65	7,64	5,70
ZZZMUC05	- 884,489125884	22,59	-5,20	5,50
ZZZMUC06	-884,557859799	23,77	-0,25	6,10
ZZZMUC08	- 884,554014599	24,31	2,01	3,53
ZZZMUC09	- 884,562118641	24,15	1,34	3,09
Оптимизовани TNT	- 884,581835322	23,83	-	-

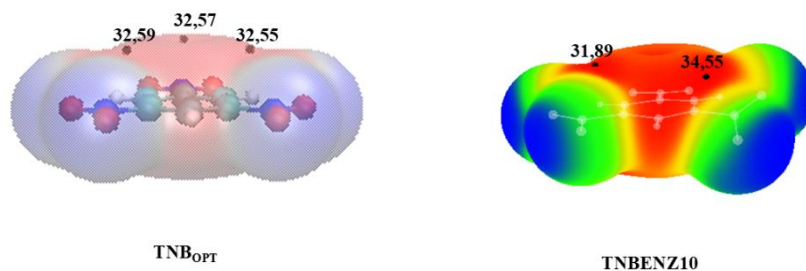
Упркос разликама између резултата за геометрије из кристалних структура и оптимизоване геометрије, TNT и TATB молекули имају мале вредности електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена што је у складу са њиховом малом осетљивошћу на удар.^{60, 84} Међутим, то се не може се лако закључити за експлозиве као што су TETRYL, TNF и TNB који имају умерену или велику осетљивост на удар.^{60, 84}

Можемо закључити да геометрија у великој мери утиче на електростатички потенцијал, што указује на важност прецизног одређивања геометријских параметара коришћењем експерименталних и теоријских метода. Прецизност кристалних структура се мери резидуланим фактором R, који показује степен слагања између израчунатих и експериментално добијених структурних фактора. Иако R фактор мери квалитет структуре, његова повезаност са електростатичким потенцијалом није јасна, што га чини непоузданим за одабир кристалне структуре за израчунавање мапа електростатичког потенцијала.

TNBENZ10 геометрија има вредност електростатичког потенцијала која је приближна вредности код теоријске геометрије (0,29%), али вредност R фактор за ову кристалну структуру износи 4,60%. Насупрот томе, вредност електростатичког потенцијала код TNBENZ12 геометрије се разликује за 12,80% од теоријске, али ова кристална структура има мањи R фактор (3,97%). Слична релација је присутна и код TNT и TATB геометрија. На пример, ZZZMUC06 има врло блиске вредност електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена вредностима које су добијене за оптимизовану геометрију. Међутим, R фактор за ZZZMUC06 кристалну структуру износи 6,10%. Супротно томе, R фактор за TATNBZ03 кристалну структуру износи само 1,10%, али је вредност електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена је 18,48% већа од вредности за оптимизовану.

Осетљивост на удар се може процењивати и на основу електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе. На основу мапа електростатичког потенцијала може се грубо проценити вредност електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе и идентификовати веза која би могла бити окидач детонације. Грубом проценом вредности електростатичког потенцијала у областима изнад центра ароматичног прстена и изнад C-NO₂ везе нађено је да ове вредности прелазе 30,0 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ код скоро свих геометрија TNB, TNF, TNT и TETRYL молекула из кристалних структура. Ове вредности су у складу са H₅₀ вредностима за ове експлозиве које износе 100, 87, 160 и 32 cm, редом.^{60, 84} С друге стране, код TATB геометрија које су преузете из кристалних структура, груба процена вредности електростатичког потенцијал изнад C-NO₂ везе даје вредности које су мање од 20,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ што је у складу са његовом малом осетљивошћу на удар (H₅₀ вредност износи 490 cm).^{60, 84}

До сличног закључка се може доћи из мапа електростатичког потенцијала за оптимизоване геометрије. На пример, вредност електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе износи око 32,5 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ за оптимизовану геометрију, док у критичним тачкама изнад C-NO₂ веза код TNBENZ10 геометрије износи 31,89 и 34,55 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ (слика 66).



Слика 66. Мапе електростатичког потенцијала за оптимизовану геометрију TNB (лево, TNB_{OPT}) (вредности електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе су израчунате Python скриптом за одређивање вредности електростатичког потенцијала на електронској густини 0,001 а.у.) и за TNBENZ10 структуру (десно) (израчунате WFA-SAS програмом); црвена боја приказује вредности електростатичког потенцијала које су веће од $20,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, жута приказује од 0,0 до $20,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, зелена приказује од -11,92 до $0,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, а плава приказује вредности које су мање од $-11,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

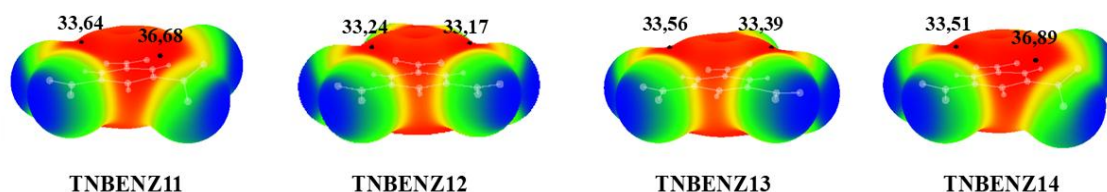
Затим је испитана веза између геометријских параметара C-NO₂ везе и електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе. Испитане су дужине C-N везе, као и вредности $\angle \text{C-N-O}$ и $\tau \text{C-C-N-O}$ углова у кристалним структурама TNB, TNF, TNT, TETRYL и TATB молекула у потрази за везом између геометрије C-NO₂ фрагмента и електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе.

Табела 11. Геометријски параметри за TNB геометрије из кристалних структура.

Структура	d C-N [Å]	A C-N-O [°]	T C-C-N-O [°]
TNBENZ10	N1-C1 1,49	O1-N1-C1 118,16	O1-N1-C1-C6 -1,78
	N3-C5 1,47	O5-N3-C5 116,58	O5-N3-C5-C4 3,73
	N2-C3 1,48	O3-N2-C3 117,37	O3-N2-C3-C2 27,07
TNBENZ11	N1-C1 1,48	O1-N1-C1 118,20	O1-N1-C1-C6 -1,10
	N3-C5 1,47	O6-N3-C5 117,70	O5-N3-C5-C6 31,90
	N2-C3 1,47	O3-N2-C3 118,30	O3-N2-C3-C2 -4,00
TNBENZ12	N1-C4 1,48	O3-N1-C4 117,70	O3-N1-C4-C2 -3,80
	N2-C1 1,478	O4-N2-C1 117,30	O4-N2-C1-C3 -0,70
	N3-C6 1,47	O6-N3-C6 118,40	O6-N3-C6-C5 5,00
TNBENZ13	N1-C1 1,47	O1-N1-C1 118,50	O1-N1-C1-C6 -4,70
	N2-C3 1,47	O3-N2-C3 117,10	O3-N2-C3-C2 -9,10
	N3-C5 1,48	O6-N3-C5 117,50	O6-N3-C5-C4 -1,80
TNBENZ14	N1-C1 1,48	O2-N1-C1 117,10	O2-N1-C1-C2 -5,40

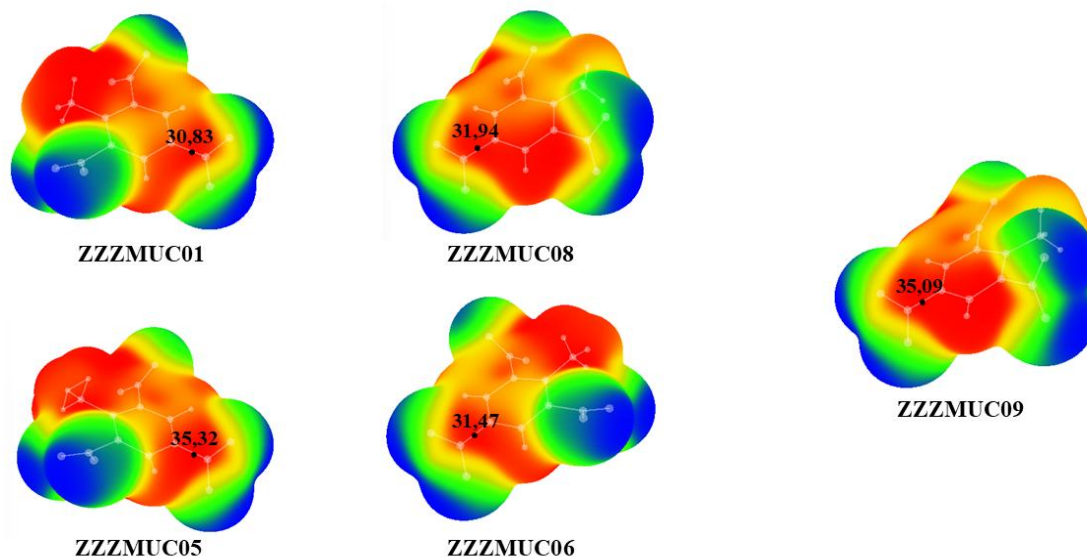
	N2-C3 1,47	O4-N2-C3 117,80	O4-N2-C3-C4 31,40
	N3-C5 1,47	O6-N3-C5 118,30	O6-N3-C5-C6 -1,80
Оптимизовани TNB	N-C 1,48	O-N-C 116,77	O-N-C-C 0,00
		O-N-C 116,87	
		O-N-C 116,82	

Дужина C-N веза и вредности $\angle$ C-N-O углова у испитиваним геометријама разликује се за $\pm 0,01$ Å и $2,00^\circ$ у односу на оптимизовану геометрију (табела 11). Међутим, резултати из табеле 14 указују на значајније разлике између вредности τ C-C-N-O углова геометрија из кристалних структура и оптимизованих геометрија. Код оптимизоване геометрије, τ C-C-N-O углови износе $0,00^\circ$, док за TNBENZ10 геометрију износе $-1,78^\circ$, $3,73^\circ$ и $27,07^\circ$ (τ O1-N1-C1-C6, τ O5-N3-C5-C4 и τ O3-N2-C3-C2, редом). Као последица, електростатички потенцијал је за $2,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ већи изнад C-NO₂ веза која је искренута под углом од $27,07^\circ$ искренута у односу на раван ароматичног прстена код TNBENZ10 геометрије. Сличне разлике су пронађене и у геометријама преузетих из других кристалних структура (Слике 67 - 69). Електростатички потенцијал изнад искренуте C-NO₂ везе код TNBENZ11 и TNBENZ14 геометрије износи $36,68 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ и $36,89 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, редом (слика 67). Ове структуре, такође, имају торизионе τ C-C-N-O углове око 30° искренуте у односу на C₆ раван ароматичног прстена ($31,9^\circ$ и $31,4^\circ$ за TNBENZ11 и TNBENZ14, редом).



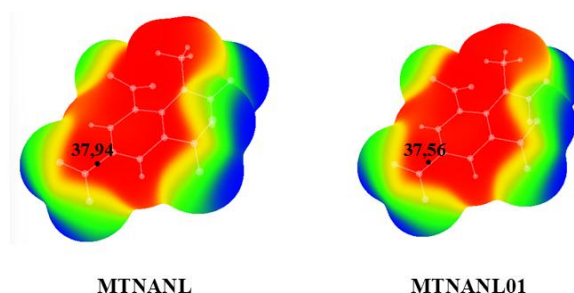
Слика 67. Мапе електростатичког потенцијала са вредностима у критичним тачкама изнад искренуте C-NO₂ везе код TNBENZ11, TNBENZ12, TNBENZ13 и TNBENZ14 геометрија; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијал које су веће од $20,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, жута од $0,0$ до $20,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, зелена од $-11,92$ до $0,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, а плава вредности које су мање од $-11,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

На слици 68 су приказане мапе електростатичког потенцијала за геометрије TNT молекула из кристалних структура које потврђују да C-NO₂ везе са већим τ C-C-N-O угловима (датим у табели 14) имају веће вредности електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе. На слици 68 приказане су само вредности електростатичког потенцијала у критичној тачки изнад C-NO₂ везе у пара положају (p-C-NO₂), док су изостављене вредности изнад C-NO₂ веза у орто положају (o-C-NO₂) због утицаја водоника из суседне метил групе који отежавају одређивање положаја критичне тачке.



Слика 68. Мапе електростатичког потенцијала са вредностима у критичним тачкама изнад искренуте p-C-NO₂ везе код ZZZMUC01, ZZZMUC05, ZZZMUC06, ZZZMUC08 и ZZZMUC09 геометрија; црвена боја приказује електростатички потенцијал који је већи од $20,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, жута од 0,0 до $20,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, зелена од -11,92 до $0,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, а плава вредности које су мање од $-11,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Према $\tau\text{C-C-N-O}$ угловима из табеле 10, p-C-NO₂ везе су искренуте за 20,00° до 33,50°, док су o-C-NO₂ везе искренуте скоро до 60,00° што омогућава формирање слабих C-H...O интеракција.



Слика 69. Мапе електростатичког потенцијала са вредностима у критичним тачкама изнад искренуте p-C-NO₂ везе код MTNANL и MTNANL01 геометрија; црвена боја приказује електростатички потенцијал који је већи од $20,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, жута од 0,0 до $20,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, зелена од -11,92 до $0,0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, а плава вредности које су мање од $-11,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Слични вредности $\tau\text{C-C-N-O}$ углова су измерене и код геометрија TNF и TETRYL молекула које су преузете из кристалних структура. Код TNF геометрија, нитро група у орто положају је искренута између 15,00° и 20,00° у односу на раван ароматичног прстена, док је код оптимизоване геометрије искренута за 28,81° (Табела 12). Код TETRYL структура, ова група је искренута до 43,20° што је више од 33,34° колико $\tau\text{O-N-C-C}$ угао износи код оптимизоване

геометрије (упоређено са апсолутном вредности, док је измерена $-33,34^\circ$) (табела 12). Овакве вредности $\tau_{\text{O-N-C-C}}$ угла су последица одбојних стерних интеракција, али и формирања слабих интрамолекулских $\text{C-H}\cdots\text{O}$ интеракција између N-метил-N-нитрозоаминске и нитро групе.

Табела 12. Геометријски параметри за TNF геометрије из кристалних структура.

Структура	d C-N [Å]	A C-N-O [°]	T C-C-N-O [°]
PICRAC	N1-C2 1,46	O2-N1-C2 118,94	O2-N1-C2-C1 -7,29
	N2-C4 1,45	O7-N2-C4 117,99	O7-N2-C4-C5 -0,04
	N3-C6 1,48	O5-N3-C6 120,18	O5-N3-C6-C1 -15,70
PICRAC11	N3-C6 1,46	O7-N3-C6 119,36	O7-N3-C6-C1 6,45
	N2-C4 1,47	O4-N2-C4 116,86	O4-N2-C4-C3 -0,30
	N1-C2 1,43	O2-N1-C2 121,45	O2-N1-C2-C1 22,60
PICRAC12	N1-C2 1,46	O2-N1-C2 118,20	O2-N1-C2-C1 -3,50
	N2-C4 1,46	O5-N2-C4 117,60	O5-N2-C4-C5 -6,30
	N3-C6 1,48	O7-N3-C6 120,10	O7-N3-C6-C1 -19,20
PICRAC13	N1-C2 1,46	O2-N1-C2 118,60	O2-N1-C2-C1 9,30
	N2-C4 1,47	O5-N2-C4 117,90	O5-N2-C4-C5 -0,60
	N3-C6 1,47	O6-N3-C6 119,70	O6-N3-C6-C1 18,70
PICRAC14	N2-C6 1,46	O1-N2-C6 118,60	O1-N2-C6-C1 -9,40
	N3-C4 1,47	O5-N3-C4 117,90	O5-N3-C4-C2 0,40
	N1-C3 1,47	O3-N1-C3 119,50	O3-N1-C3-C1 -18,50
PICRAC15	N2-C6 1,46	O1-N2-C6 118,90	O1-N2-C6-C1 -9,40
	N3-C4 1,47	O5-N3-C4 118,30	O5-N3-C4-C2 0,90
	N1-C3 1,47	O3-N1-C3 119,40	O3-N1-C3-C1 -18,40
PICRAC16	N2-C6 1,46	O1-N2-C6 119,00	O1-N2-C6-C1 -8,40
	N3-C4 1,47	O5-N3-C4 118,00	O5-N3-C4-C2 1,00
	N1-C3 1,47	O3-N1-C3 119,90	O3-N1-C3-C1 -18,20
PICRAC17	N2-C6 1,46	O1-N2-C6 119,00	O1-N2-C6-C1 -8,20
	N3-C4 1,47	O5-N3-C4 118,40	O5-N3-C4-C2 0,80
	N1-C3 1,47	O3-N1-C3 120,30	O3-N1-C3-C1 -17,60
PICRAC18	N2-C6 1,46	O1-N2-C6 119,20	O1-N2-C6-C1 -7,90

PICRAC19	N3-C4 1,46	O5-N3-C4 117,60	O5-N3-C4-C2 0,70
	N1-C3 1,47	O3-N1-C3 120,50	O3-N1-C3-C1 -17,00
	N2-C6 1,46	O1-N2-C6 119,50	O1-N2-C6-C1 -6,60
	N3-C4 1,46	O5-N3-C4 118,20	O5-N3-C4-C2 0,60
	N1-C3 1,47	O3-N1-C3 120,40	O3-N1-C3-C1 -15,50
Оптимизовани TNF	N-C 1,46	O-N-C 117,54	O-N-C-C 1,86
	N-C 1,47	O-N-C 116,84	O-N-C-C 0,83
	N-C 1,48	O-N-C 117,47	O-N-C-C 28,81

Табела 13. Геометријски параметри за TETRYL геометрије из кристалних структура.

Структура	d C-N [Å]	A C-N-O [°]	T C-C-N-O [°]
MTNANL	N1-C2 1,49	O1-N1-C2 118,61	O1-N1-C2-C1 21,85
	N2-C4 1,49	O4-N2-C4 117,41	O4-N2-C4-C5 -24,12
	N3-C6 1,50	O6-N3-C6 117,19	O6-N3-C6-C1 43,20
MTNANL01	N4-C6 1,48	O8-N4-C6 118,40	O8-N4-C6-C1 22,10
	N3-C4 1,48	O5-N3-C4 117,30	O5-N3-C4-C3 -23,80
	N2-C2 1,48	O3-N2-C2 117,60	O3-N2-C2-C1 43,20
Оптимизовани TETRYL	N-C 1,48	O-N-C 117,28	O-N-C-C 26,49
		O-N-C 117,71	O-N-C-C -33,34
		O-N-C 116,72	O-N-C-C -0,59

Чињеница да су C-NO₂ везе у орто положају најслабије указује на то да процес детонације започиње њиховим раскидањем, а не раскидањем C-NO₂ веза у пара положају. Међутим и ове везе су често слабе.^{84, 86} Код TETRYL геометрија, нађен је изузетно позитиван електростатички потенцијал изнад C-NO₂ везе у пара положају који износи преко $37 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ (слика 69). Код TNT геометрија, ове вредности износе између 30,83 и $35,32 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Стога ове везе такође лако дисосују што може да доприноси осетљивости на удар експлозива. Геометријски параметри TNT молекула из кристалних структура су дати у табели 14.

Табела 14. Геометријски параметри за TNT геометрије из кристалних структура.

Структура	d C-N [Å]	A C-N-O [°]	T C-C-N-O [°]
ZZZMUC01	N3-C6 1,50	O6-N3-C6 118,11	O6-N3-C6-C1
	N2-C4 1,44	O3-N2-C4 118,90	-51,64
	N1-C2 1,45	O1-N1-C2 120,42	O3-N2-C4-C3 20,08
			O1-N1-C2-C1 43,34
ZZZMUC05	N1-C1 1,46	O2-N1-C1 118,30	O2-N1-C1-C6
	N2-C3 1,47	O4-N2-C3 118,90	-46,30
	N3-C5 1,47	O6-N3-C5 120,20	O4-N2-C3-C4
			-23,60
ZZZMUC06			O6-N3-C5-C6 53,20
	N3-C5 1,48	O5-N3-C5 117,70	O5-N3-C5-C6
	N2-C3 1,47	O3-N2-C3 117,50	-50,70
	N1-C1 1,47	O2-N1-C1 117,90	O3-N2-C3-C2 22,00
ZZZMUC08			O2-N1-C1-C6 47,20
	N3-C7 1,48	O6-N3-C7 116,86	O6-N3-C7-C2
	N2-C5 1,46	O3-N2-C5 117,54	-58,70
	N1-C3 1,47	O1-N1-C3 118,10	O3-N2-C5-C4 33,50
ZZZMUC09			O1-N1-C3-C2 38,80
	N1-C1 1,47	O1-N1-C1 118,00	O1-N1-C1-C6
	N3-C5 1,48	O4-N2-C3 117,70	-39,70
	N2-C3 1,47	O6-N3-C5 117,40	O4-N2-C3-C4
Оптимизовани TNT			-32,40
			O6-N3-C5-C6 53,30
	N-C 1,48	O-N-C 117,29	O-N-C-C -32,53
	N-C 1,48	O-N-C 116,88	O-N-C-C 0,19
	N-C 1,48	O-N-C 117,29	O-N-C-C 32,54

С друге стране, интрамолекулске водоничне везе код TATB молекула утичу на геометрију C-NO₂ везе због чега је нитро група искренуте мање од 5,0° од равни ароматичног прстена (табела 15). Стога, можемо рећи да је геометрија ових молекула скоро планарна. Резултати из табеле 15 указују на велику сличност између геометријских параметара код оптимизоване геометрије и геометрија из кристалних структура. Међутим, вредности електростатичких потенцијала изнад центра ароматичног прстена код геометрија из кристалних структура се значајно разликују од вредности код оптимизоване геометрије. Стога се код ових геометрија јављају потешкоће у анализирању резултата те је потребно испитати друге факторе који могу да утичу на геометрије TATB молекула у кристалним структурама.

Табела 15. Геометријски параметри за TATB геометрије из кристалних структура.

Структура	d C-N [Å]	А C-N-O [°]	Т C-C-N-O [°]
TATNBZ	N1-C1 1,42	O1-N1-C1 121,36	O1-N1-C1 -C6 1,90
	N3-C3 1,42	O3-N3-C3 120,70	O3-N3-C3 -C2 -2,44
	N5-C5 1,42	O5-N5-C5 121,34	O5-N5-C5 -C4 -0,83
TATNBZ03	N1-C1 1,42	O1-N1-C1 121,17	O1-N1-C1 -C6 3,23
	N3-C3 1,42	O3-N3-C3 121,06	O3-N3-C3 -C2 -1,72
	N5-C5 1,41	O5-N5-C5 121,30	O5-N5-C5 -C4 -3,11
Оптимизовани TATB	N-C 1,44	O-N-C 120,27	O-N-C-C 8,36
		O-N-C 120,39	O-N-C-C -8,87
		O-N-C 120,48	O-N-C-C 7,22

Из ових резултата можемо закључити да је електростатички потенцијал изнад C-NO₂ везе једнако значајан као и електростатички потенцијал изнад центра ароматичног прстена. Према томе, ове вредности се могу употребити за испитивање везе између осетљивости на удар и молекулске геометрије.

3.3. Одређивање јачине C-NO₂ веза у нитроароматичним молекулима

Претходни резултати су показали да вредности углова између равни ароматичног прстена и равни нитро групе могу да утичу на вредности електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе. С обзиром да су ове вредности значајне за предвиђање детонабилности експлозива потребно је наставити са анализом молекулске структуре што се може постићи испитивањем јачине C-NO₂ веза на основу енергије дисоцијације и Вибергових индекса (WBI).

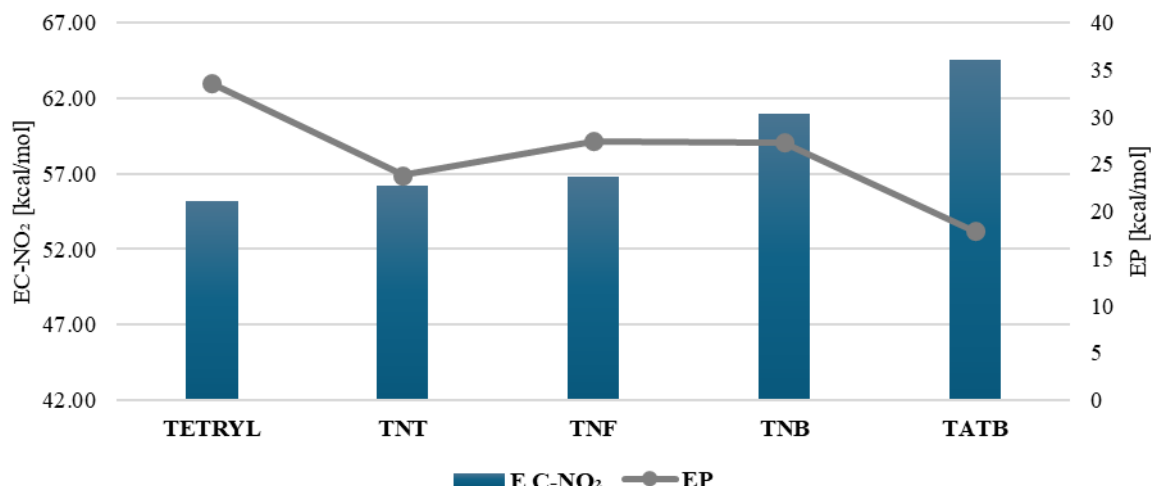
У табели 16 су дате енергије дисоцијације и Вибергови индекси за све C-NO₂ веза у молекулима TNB, TNF, TNT, TETRYL и TATB.

Табела 16. Енергије и енталпије дисоцијације свих C-NO₂ веза у TNB, TNF, TNT, TETRYL и TATB молекулима.

Молекули	Тип везе	$E_{C-NO_2} \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$	WBI_{C-NO_2}	$H_{50} [\text{cm}]$
TNB	-	60,92	0,76	100
TNF	орто	56,78	0,76	87
	орто	64,89	0,80	
	пара	63,18	0,78	
TNT	орто	56,23	0,74	160
	пара	62,10	0,77	
TETRYL	орто	55,19	0,76	32
	орто	55,80	0,76	
	пара	60,50	0,74	
TATB	-	64,53	0,89	490

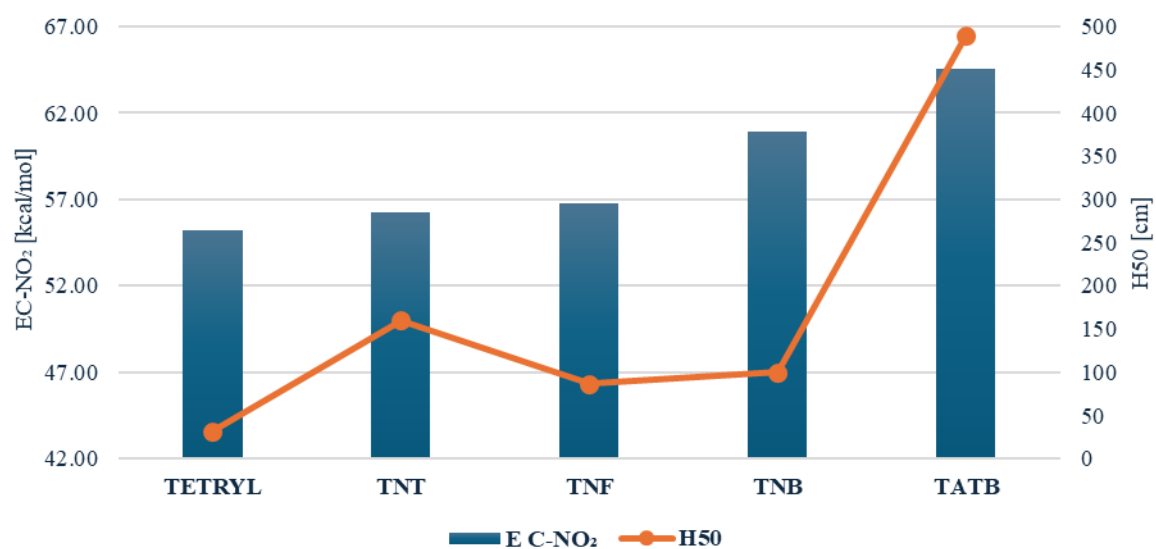
Према резултатима из табеле 16, најмање вредности енергије дисоцијације имају C-NO₂ везе које се налазе у орто положајима. У поређењу са овим везама, енергије дисоцијације C-NO₂ веза у пара положајима су за 5 до $15 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ веће. Изузетак су само нитро групе које су укључене у интрамолекулску водоничну везу. Такав пример су нитро групе код TNF и TATB молекула које су укључене у интрамолекулску O-H...O-N и N-H...O-N интеракцију са суседном хидроксилном односно аминок групом. Енергије дисоцијације за ове C-NO₂ везе износе 64,89 и $64,53 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Најслабија веза код TETRYL молекула је N-NO₂ веза ($25,24 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$), али су прилично слабе и C-NO₂ везе. Овакву јачину C-NO₂ веза потврђују и WBI вредности.

Резултати са слике 70 и 71 показују да су H₅₀ вредности и вредности електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена у складу са јачином C-NO₂ везе код ових молекула.



Слика 70. Поређење енергије дисоцијације најслабије C-NO₂ везе (E_{C-NO₂}) и електростатичког потенцијала (EP) изнад центра ароматичног прстена TNB, TNF, TNT, TETRYL и TATB експлозива.

Добре перформансе експлозива су често повезане са малим WBI вредностима и малом енергијом дисоцијације C-NO₂ везе, међутим, овакве особине често воде ка великој детонабилности експлозива као што је случај код TETRYL експлозива. Међутим, слабе интрамолекулске водоничне везе могу да смање осетљивости на удар ових експлозива а да при томе енергије дисоцијације C-NO₂ веза остану приближног реда величине као код TETRYL експлозива и других високоосетљивих експлозива. Тиме се добијају експлозиви са добрим перформансама и малом осетљивошћу на удар. У зависности од типа супституента који се налазе у суседству нитро групе, интрамолекулске водоничне везе могу утицати на јачину C-NO₂ везе на два супротстављена начина. Први начин подразумева да водоничне везе „закључавају“ нитро групе у равни ароматичног прстена што повећава делокализацију електрона у молекулу и доводи до повећања јачине C-NO₂ везе. Такве су интрамолекулске N-H $\cdots$ O-N интеракције које се формирају између амино и нитро групе у TATB молекулима. Други начин деловања водоничне везе подразумева потпомагање стерних одбојних интеракција. Такав ефекат се јавља код TETRYL молекула код кога N-метил-N-нитрозоамински супституент доводи до искретања нитро групе од равни ароматичног прстена услед чега долази до делимичног или потпуног прекида делокализације електрона. Као последица тога, слаби C-NO₂ везе. Међутим, оваква геометрија нитро групе омогућава формирање слабе C-H $\cdots$ O-N интеракције. Према томе, други начин деловања интрамолекулске водоничне везе подразумева стабилизацију искривљене нитро групе и потпомагање стерних одбојних интеракција што слаби C-NO₂ везу и води ка већој осетљивости TETRYL експлозива.



Слика 71. Поређење енергије дисоцијације најслабије C-NO₂ везе (E_{C-NO_2}) и осетљивости на удар (H_{50}) TNB, TNF, TNT, TETRYL и TATB експлозива.

3.4. Утицај водоничне везе на вредности електростатичког потенцијала код нитроароматичних једињења

До сада су детаљно анализиране вредности електростатичког потенцијала код геометрија из кристалних структура. Међутим, поставља се питање да ли водоничне везе могу и у којој мери да модификују вредности електростатичког потенцијал у критичним тачкама изнад центра ароматичног прстена нитроароматичних молекула.

Пре него што детаљно изанализирамо утицај водоничне везе на вредности електростатичког потенцијала код оптимизованих геометрија и геометрија из кристалних структура, потребно је да прокоментаришемо везу између електростатичког потенцијала и осетљивости на удар. Ова веза ће бити разјашњена на резултатима код оптимизованих геометрија. Позитивне вредности електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена код оптимизованих TNB, TNF, TNT, TETRYL и TATB геометрија потврђују да су ова једињења склона детонацији. Вредности електростатички потенцијала изнад центра ароматичног прстена код TNB и TNF молекула износе 27,34 и 27,47 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, редом, што сугерише да ови експлозиви имају сличну осетљивост на удар (H_{50} вредност износе 100 и 87 cm, редом). С друге стране, TETRYL има изразито позитивну вредност електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена 33,58 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ и већу осетљивост на удар (H_{50} вредност износи 32 cm) у поређењу са осталим молекулима. Електростатички потенцијал изнад центра ароматичног прстена код TATB молекула износи 17,91 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, па овај експлозив има малу осетљивост на удар (H_{50} вредност износи 490 cm), што га сврстава у нискоосетљиве експлозиве. У наставку овог рада испитаћемо како водоничне везе утичу на електростатички потенцијал у критичним тачкама.

Сходно томе, направљени су одговарајући модел системи код којих C-H или C-NO₂ фрагменти из оптимизованих геометрија или геометрија из кристалних структура TNB, TNF, TNT и TETRYL молекула граде водоничне везе са водом. Испитане су (Ar)-C-H...O интеракције где су нитроароматични молекули укључени као донори водоника и O-H...O-N интеракције у којима су они имају улогу акцептора водоника. За све модел системе су израчунате мапе електростатичког потенцијала и анализирале вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад центра ароматичног прстена, а у неким случајевима и изнад C-NO₂ везе.

Табела 17. Електростатички потенцијал изнад центра ароматичног прстена код модел система са оптимизованим TNB, TNF, TNT и TETRYL геометријама које су укључене у интермолекулску O-H...O-N или C-H...O интеракцију.

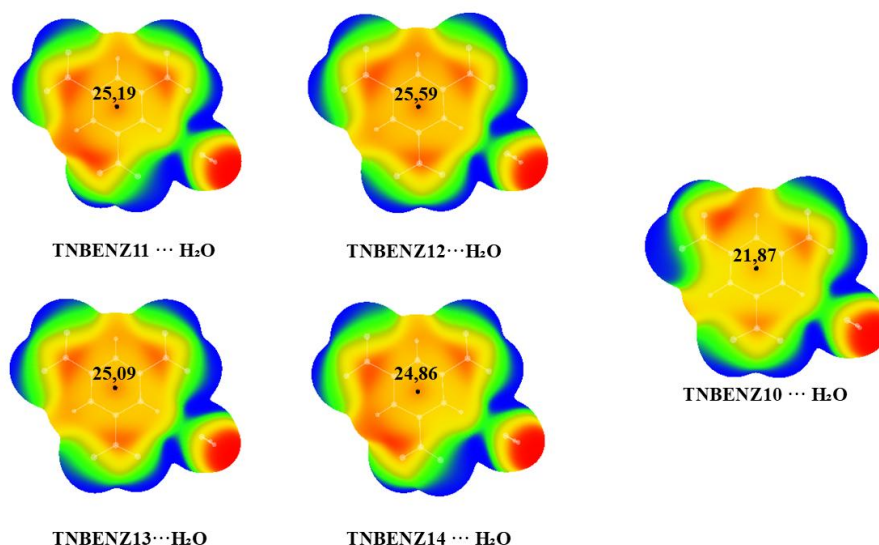
Молекул	ЕР за систем укључен у O-H...O-N интеракцију $[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}]$	%ЕР	ЕР за систем укључен у C-H...O интеракцију $[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}]$	%ЕР
TNB	31,10	13,75	21,76	-20,41
TNF	30,60	11,39	21,94	-20,13

TNT	26,59	8,40	17,96	-24,63
TETRYL	36,40	11,58	27,94	-16,80

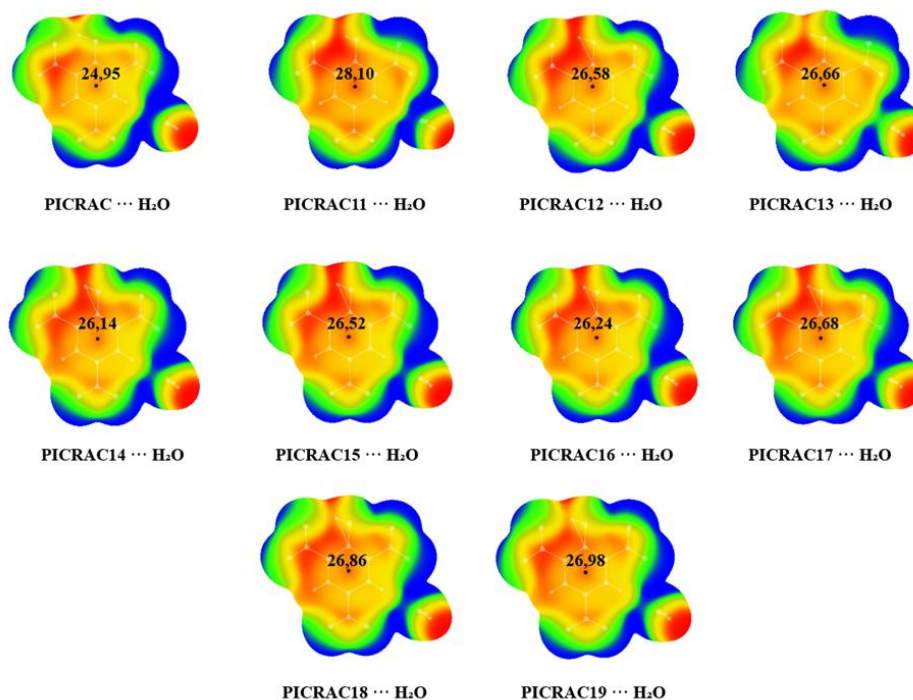
Резултати показују да долази до значајних промена вредности електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена у зависности од тога да ли нитроароматични молекул има доноску или акцепторску улогу у водоничној вези.

Пре водоничног везивања, електростатички потенцијал изнад централних региона TNB, TNF, TNT и TETRYL молекула има вредности од 23,83 до 33,58 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Након формирања O-H $\cdots$ O-N интеракција, долази до пораста вредности на 26,59 до 36,40 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Највећа вредност електростатичког потенцијала је добијена код TETRYL $\cdots$ H₂O модел система (36,40 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). Насупрот томе, након формирања интермолекулске C-H $\cdots$ O интеракције долази до смањења вредности електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена (табела 17). Резултати показују да се електростатички потенцијал смањује за 5,50 до 6,00 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, што је око 20% мање вредност у поређењу са слободним молекулима. Најмања вредност електростатичког потенцијала је добијена код TNT $\cdots$ H₂O модел система (17,96 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) што је приближно вредностима које су добијене за TATB молекул (17,91 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$), па можемо закључити да би TNT $\cdots$ H₂O модел систем могао имати сличну осетљивост на удар као TATB експлозив.

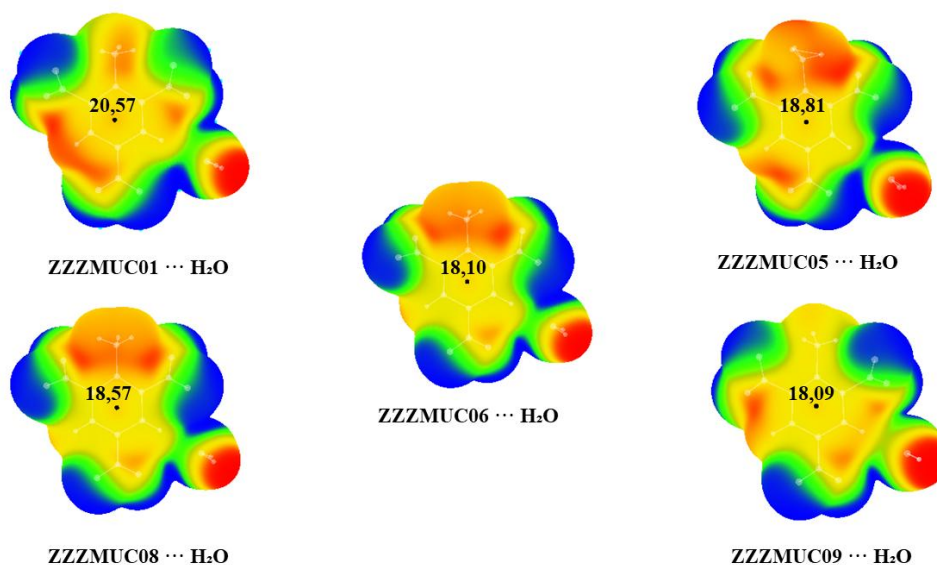
С обзиром да водоничне везе утичу на електростатички потенцијал код оптимизованих геометрија, испитали смо какав њихов утицај на вредности електростатичког потенцијала код модел система са геометријама из кристалних структура. На сликама 72 - 78 су приказане мапе електростатичког потенцијала модел система укључене у интермолекулске C-H $\cdots$ O или O-H $\cdots$ O-N интеракције са геометријама TNB, TNF, TNT и TETRYL молекула које су преузете из кристалних структура



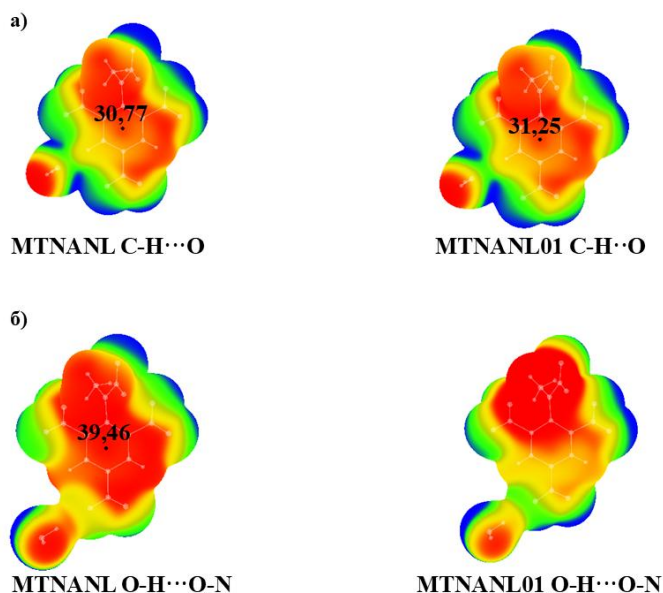
Слика 72. Мапе електростатичког потенцијала за модел системе $\text{TNB} \cdots \text{H}_2\text{O}$ који укључују интермолекулску $\text{C-H} \cdots \text{O}$ интеракцију; геометрије TNB молекула у испитиваним модел системима су преузете из кристалних структура; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од $-11,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



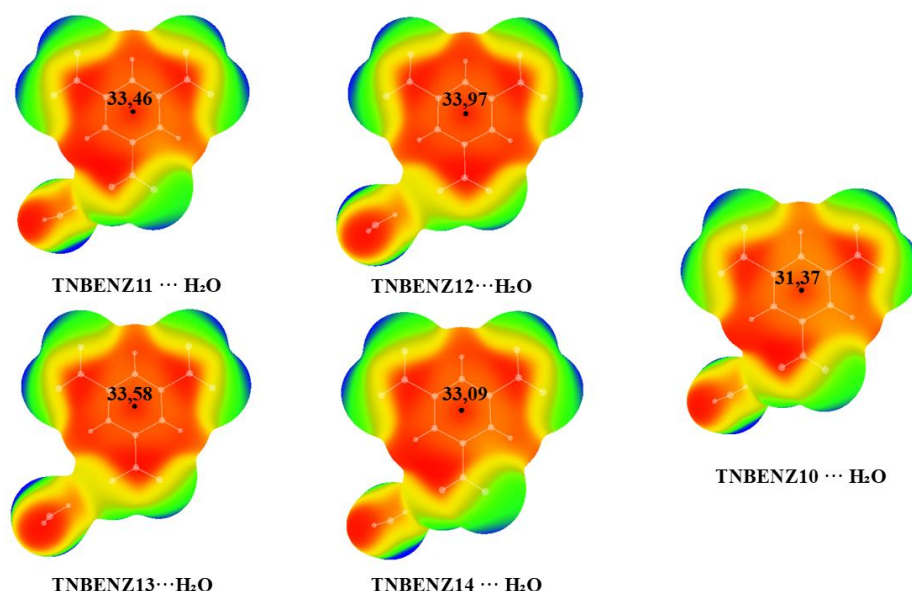
Слика 73. Мапе електростатичког потенцијала за модел системе $\text{TNF} \cdots \text{H}_2\text{O}$ који укључују интермолекулску $\text{C-H} \cdots \text{O}$ интеракцију; геометрије TNF молекула у испитиваним модел системима су преузете из кристалних структура; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од $-11,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



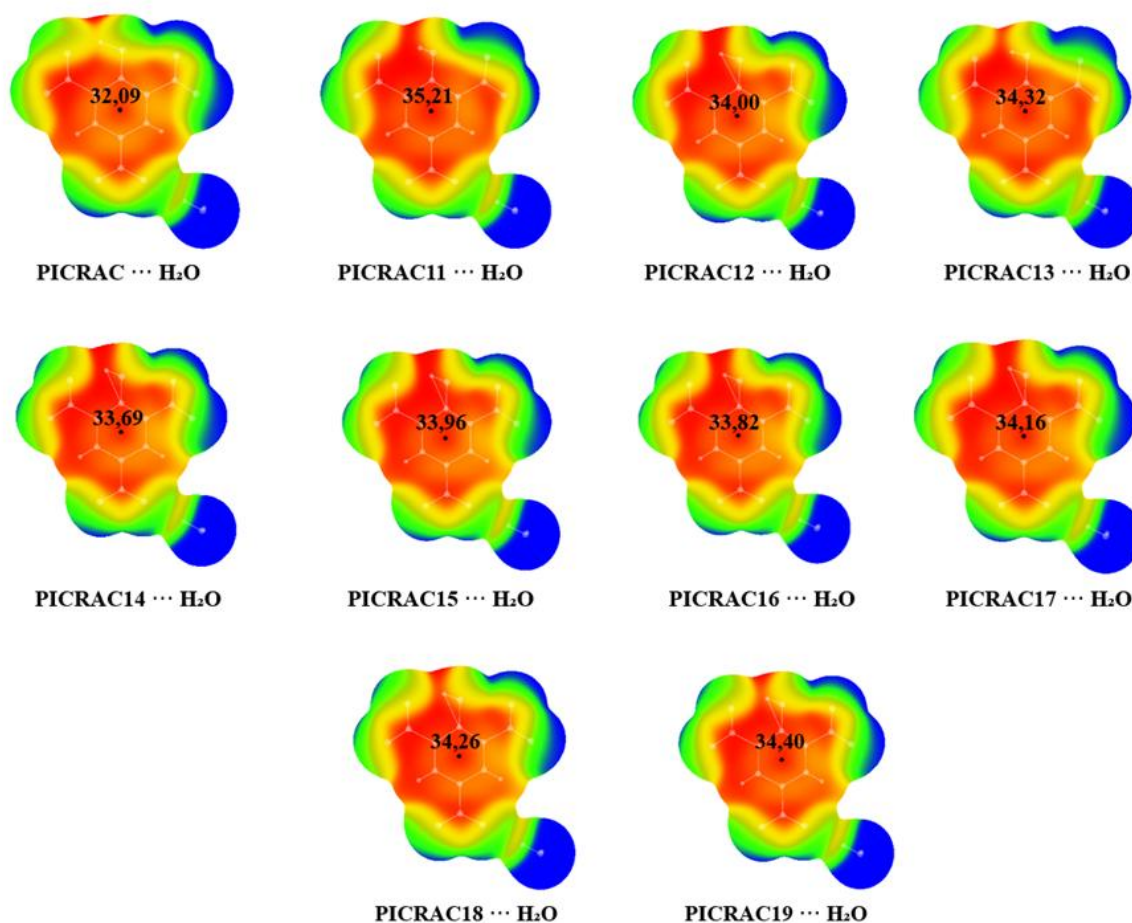
Слика 74. Мапе електростатичког потенцијала за модел системе $\text{TNT} \cdots \text{H}_2\text{O}$ који укључују интермолекулску $\text{C-H} \cdots \text{O}$ интеракцију; геометрије TNT молекула у испитиваним модел системима су преузете из кристалних структура; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од $-11,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



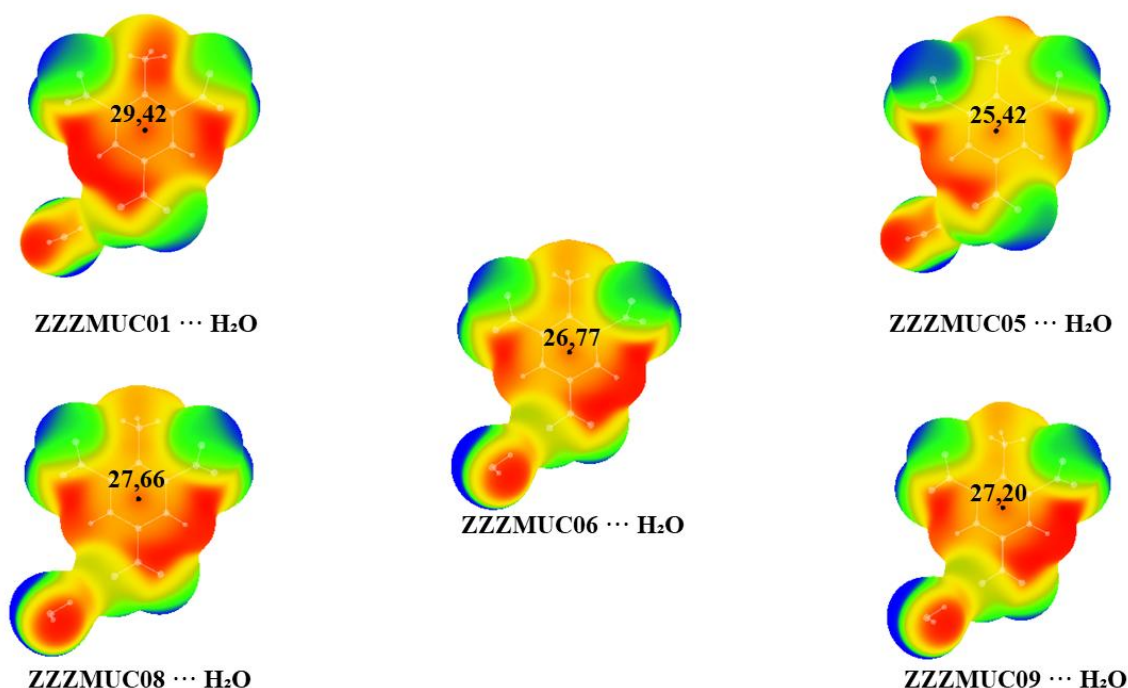
Слика 75. Мапе електростатичког потенцијала за модел системе $\text{TETRYL} \cdots \text{H}_2\text{O}$ који укључују: а) интермолекулску $\text{C-H} \cdots \text{O}$ и б) интермолекулску $\text{O-H} \cdots \text{O-N}$ интеракцију; геометрије TETRYL молекула у испитиваним модел системима су преузете из кристалних структура; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од $-11,92 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



Слика 76. Мапе електростатичког потенцијала за модел системе TNB...H₂O који укључују интермолекулску O-H...O-N интеракцију; геометрије TNB молекула у испитиваним модел системима су преузете из кристалних структура; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



Слика 77. Мапе електростатичког потенцијала за модел системе TNF $\cdots$ H₂O који укључују интермолекулску O-H $\cdots$ O-N интеракцију; геометрије TNF молекула у испитиваним модел системима су преузете из кристалних структура; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



Слика 78. Мапе електростатичког потенцијала за модел системе TNT $\cdots$ H₂O који укључују интермолекулску O-H $\cdots$ O-N интеракцију; геометрије TNT молекула у испитиваним модел системима су преузете из кристалних структура; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Код ових модел система су добијени слични резултати као и код модел система са оптимизованим геометријама. Слично као код модел система са оптимизованим геометријама, формирање интермолекулске (Ar)-C-H $\cdots$ O интеракције, доводи до снижења електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена, док формирање интермолекулске O-H $\cdots$ O-N интеракције доводи до повећања вредности електростатичког потенцијала. Код TNB $\cdots$ H₂O модел система са C-H $\cdots$ O интеракцијом, електростатички потенцијал је нижи за око 17,02 до 20,24%, код TNF $\cdots$ H₂O за око 14,49 до 16,46%, а код TNT $\cdots$ H₂O за 16,73 до 25,09%. Код модел система са TETRYL геометријама (MLNANL01 $\cdots$ H₂O и MLNANL $\cdots$ H₂O), електростатички потенцијал је нижи за 14,76 и 15,93%. С друге стране, након формирања интермолекулске O-H $\cdots$ O-N интеракције, електростатички потенцијал је већи за око 8,96 до 14,41% код TNB $\cdots$ H₂O модел система, од 7,15 до 8,79% код TNF $\cdots$ H₂O модел система, од 12,53 до 14,70% код TNT $\cdots$ H₂O модел система, и 7,81% код MLNANL $\cdots$ H₂O модел система. Код модел система MLNANL01 $\cdots$ H₂O, није одређена вредност електростатичког потенцијала изнад централног региона нитроароматичног молекула јер код MLNANL01 геометрије изостаје критична тачка.

Када се ови резултати упореде са резултатима за модел системе са оптимизованим геометријама, може се приметити да формирање C-H $\cdots$ O или O-H $\cdots$ O-N интеракција више доприноси промени електростатичког потенцијала код оптимизованих него код експерименталних геометрија. Изузетак је само ZZZMUC09 $\cdots$ H₂O модел систем са C-H $\cdots$ O интеракцијом код кога је електростатички потенцијал изнад центра прстена мањи за 25,09%, након формирања C-H $\cdots$ O интеракције док је код модел система са оптимизованим TNT мањи за 24,63%.

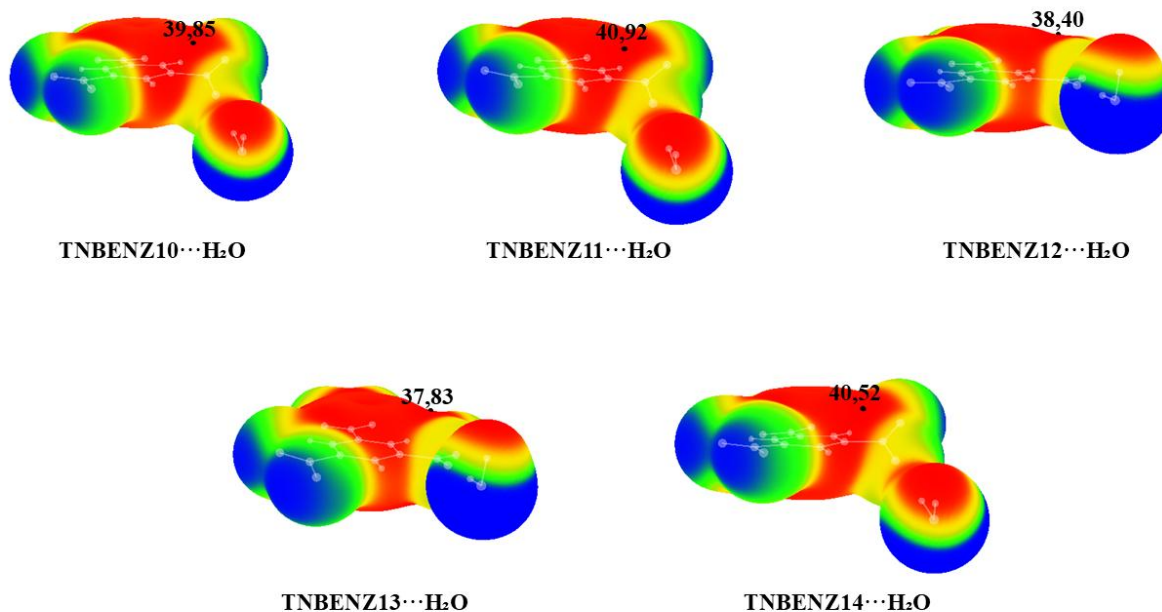
Табела 18. Електростатички потенцијал изнад центра ароматичног прстена за геометрије TNB, TNF, TNT и TETRYL молекула преузете из кристалних структура укључене у интермолекулску C-H $\cdots$ O или O-H $\cdots$ O-N интеракцију.

Структура	ЕР за модел системе са C- H $\cdots$ O интеракцијом [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]	% ЕР за модел системе са C- H $\cdots$ O интеракцијом	ЕР за модел системе са O- H $\cdots$ O-N интеракцијом [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]	% ЕР за модел системе са O- H $\cdots$ O-N интеракцијом
TNBENZ10	21,87	-20,24	31,37	14,41
TNBENZ11	25,19	-17,08	33,46	10,14
TNBENZ12	25,59	-17,02	33,97	10,15
TNBENZ13	25,09	-17,58	33,58	10,32
TNBENZ14	24,86	-18,14	33,09	8,96
PICRAC	24,95	-15,60	32,09	8,56
PICRAC11	28,10	-14,49	35,21	7,15
PICRAC12	26,58	-15,78	34,00	7,73
PICRAC13	26,66	-16,37	34,32	7,65
PICRAC14	26,14	-16,46	33,69	7,67
PICRAC15	26,52	-15,97	33,96	7,60
PICRAC16	26,24	-16,43	33,82	7,71
PICRAC17	26,68	-15,03	34,16	8,79
PICRAC18	26,86	-15,53	34,26	7,74
PICRAC19	26,98	-15,61	34,40	7,60
ZZZMUC01	20,57	-19,81	29,42	14,70
ZZZMUC05	18,81	-16,73	25,42	12,53
ZZZMUC06	18,10	-23,85	26,77	12,62

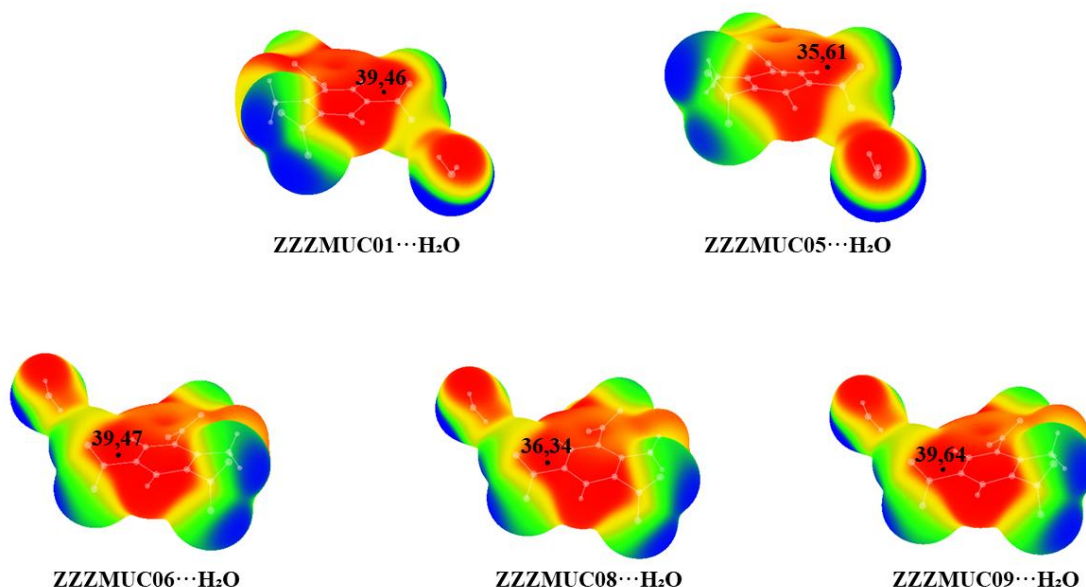
ZZZMUC08	18,57	-23,61	27,66	13,78
ZZZMUC09	18,09	-25,09	27,20	12,63
MTNANL	30,77	-15,93	39,46	7,81
MTNANL01	31,25	-14,76	-	-

Такође, резултати показују и да су електростатички потенцијали изнад центра прстена у модел системима са експерименталним геометријама више у поређењу са енергијама за исте системе са оптимизованим геометријама. Најмања разлика електростатичког потенцијала, која износи мање од 1,0%, је израчуната за TNBENZ10 $\cdots$ H₂O, ZZZMUC06 $\cdots$ H₂O и ZZZMUC09 $\cdots$ H₂O модел системе C-H $\cdots$ O интеракцијом и за TNBENZ10 $\cdots$ H₂O модел систем са O-H $\cdots$ O-N интеракцијом.

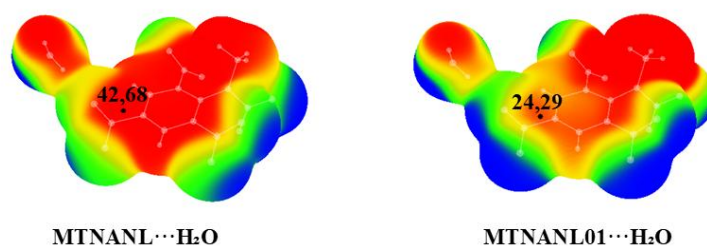
Интермолекулске водоничне везе, такође, утичу на вредности електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе. Иако су вредности електростатичког потенцијал изнад C-NO₂ везе позитивна и код слободних молекула, оне додатно расту када је C-NO₂ веза укључена у O-H $\cdots$ O-N интеракцију. Код модел система са TNB структурама код којих је формирана O-H $\cdots$ O-N интеракција, електростатички потенцијал расте за око 15,34% (код TNBENZ10 $\cdots$ H₂O), док код одговарајућих модел система са TNT структурама прелази преко 25% (28,00% код ZZZMUC01 $\cdots$ H₂O) (слике 79 и 80). Супротно томе, пораст од само 0,83% је израчунат за модел система са ZZZMUC05 структуром. Изузетак је само MTNANL01 $\cdots$ H₂O модел систем код кога је електростатички потенцијал изнад C-NO₂ везе снижен за 35,33% (слика 81). За разлику од MTNANL01 $\cdots$ H₂O, код MTNANL $\cdots$ H₂O модел система, електростатички потенцијал изнад C-NO₂ је већи за 12,50% (слика 81). Према резултатима који су приказани на мапама електростатичког потенцијала, O-H $\cdots$ O-N интеракција најчешће повећава електростатички потенцијал изнад C-NO₂ везе, али може имати и другачије утицаје.



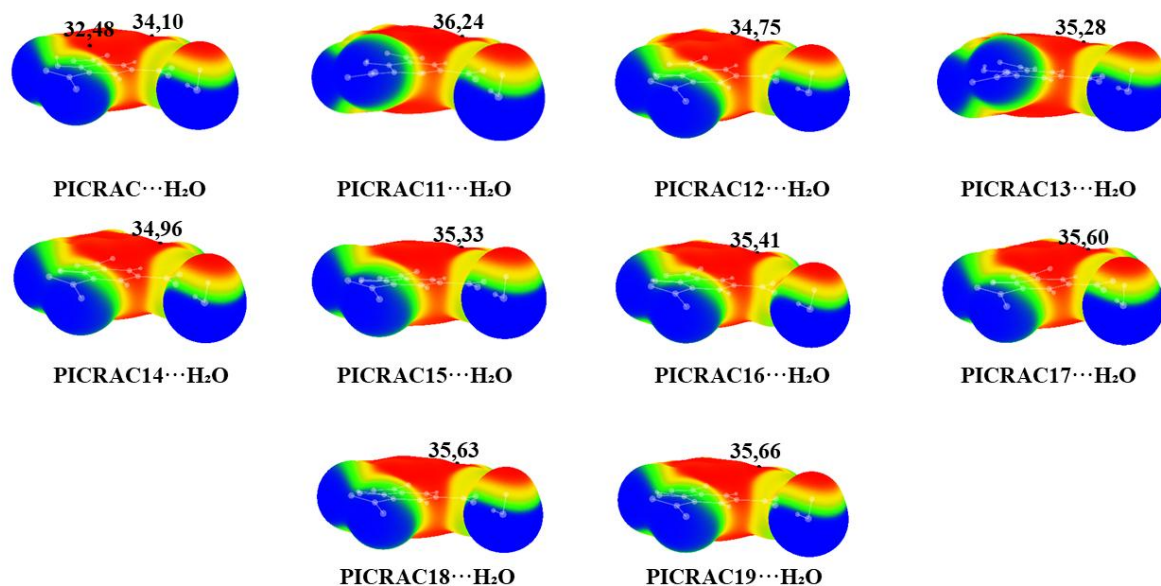
Слика 79. Мапе електростатичког потенцијала са критичном тачком изнад C-NO₂ везе за модел системе TNB...H₂O са интермолекулском O-H...O-N интеракцијом; геометрије TNB молекула у испитиваним модел системима су преузете из кристалних структура; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала које су веће од 20,92, жута од 0,00 до 20,92, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



Слика 80. Мапе електростатичког потенцијала са критичном тачком изнад C-NO₂ везе за модел системе TNT...H₂O са интермолекулском O-H...O-N интеракцијом; геометрије TNT молекула у испитиваним модел системима су преузете из кристалних структура; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала које су веће од 20,92, жута од 0,00 до 20,92, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



Слика 81. Мапе електростатичког потенцијала са критичном тачком изнад C-NO₂ везе за модел системе TETRYL...H₂O са интермолекулском O-H...O-N интеракцијом; геометрије TETRYL молекула у испитиваним модел системима су преузете из кристалних структура; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала које су веће од 20,92, жута од 0,00 до 20,92, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



Слика 82. Мапе електростатичког потенцијала са критичном тачком изнад C-NO₂ везе за модел системе TNF...H₂O са интермолекулском O-H...O-N интеракцијом; геометрије TNF молекула у испитиваним модел системима су преузете из кристалних структура; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала које су веће од 20,92, жута од 0,00 до 20,92, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Код испитиваних модел система, електростатички потенцијал се, поред критичне тачке изнад C-NO₂ фрагмента који је укључен у O-H...O-N интеракцију, мења и у критичним тачкама изнад осталих C-NO₂ веза (табела 19). С обзиром да је C-NO₂ фрагмент у пара положају укључен у O-H...O-N интеракцију, испитали смо вредности електростатичког потенцијала изнад ове C-NO₂ везе. Резултати показују пораст позитивног електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе која је укључена у O-H...O-N интеракцију. Сличне вредности електростатичког потенцијала су нађене и у критичним тачкама изнад C-NO₂ фрагмента у орто положају. Код

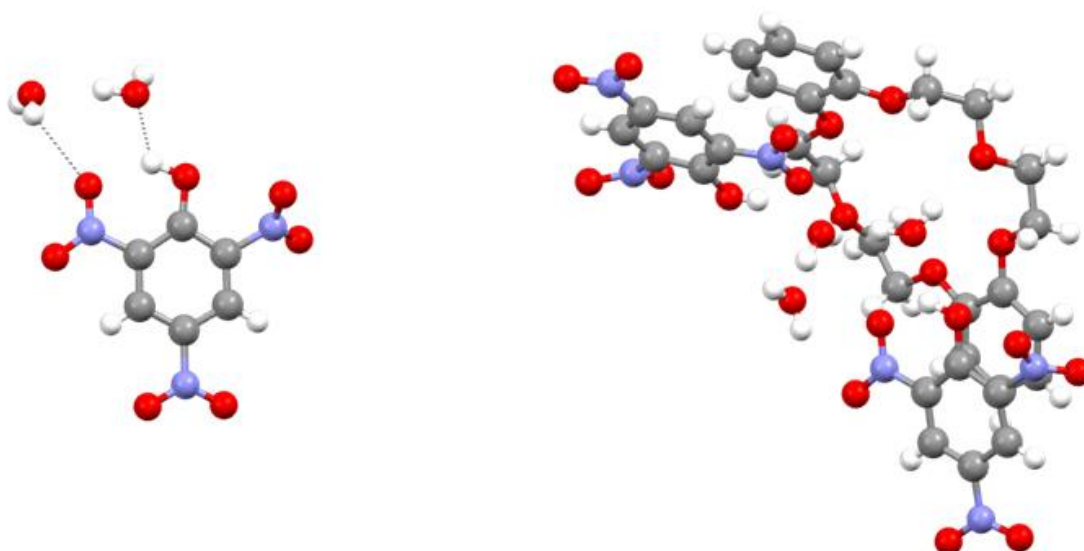
модел система са TNF геометријама, електростатички потенцијали изнад C-NO₂ везе у орто и пара положају се разликује за око $2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ (слика 82). С друге стране, код неких модел система са TNT геометријама, вредности електростатичких потенцијала се значајно разликују изнад C-NO₂ фрагмената у орто и пара положајима. Такође се може приметити да се вредности електростатичког потенцијала изнад два C-NO₂ фрагмента у орто положајима, код модел система са ZZZMUC06, ZZZMUC08 и ZZZMUC09 геометријама разликују од 10 до $15 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Сличне разлике су нађене и код слободних ZZZMUC08 и ZZZMUC09 молекула, док је код слободног ZZZMUC06 молекула ова разлика мања од $3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ (37,03 и $34,38 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). Ови резултати указују главни утицај на вредности електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ фрагмената имају геометрије TNT молекула, док O-H...O-N интеракције имају мањи утицај.

Табела 19. Вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад C-NO₂ фрагмената у орто и пара положају код модел система са TNB, TNF, TNT и TETRYL геометријама из кристалних структура које су укључене у O-H...O-N интеракцију са водом.

Структуре	EP p-C-NO ₂ ...H ₂ O	EP o-C-NO ₂
TNBENZ10	39,85	-
TNBENZ11	40,92	-
TNBENZ12	38,40	-
TNBENZ13	37,83	-
TNBENZ14	40,52	-
PICRAC	34,10	32,48
PICRAC11	36,24	36,29
PICRAC12	34,75	32,24
PICRAC13	35,28	33,51
PICRAC14	34,96	33,03
PICRAC15	35,33	33,20
PICRAC16	35,41	33,10

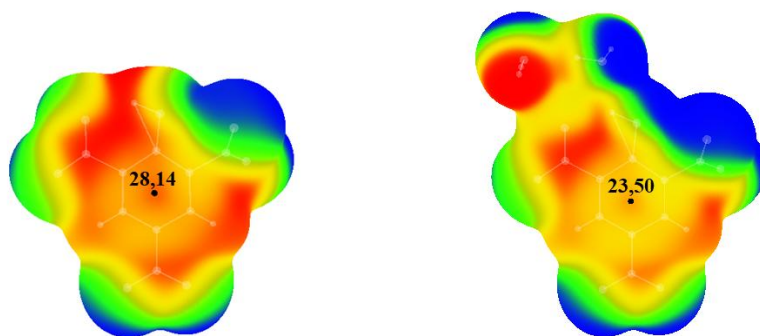
PICRAC17	35,60	33,40	
PICRAC18	35,63	34,15	
PICRAC19	35,66	34,40	
ZZZMUC01	39,46	40,63	39,21
ZZZMUC05	35,61	34,52	33,10
ZZZMUC06	39,47	26,77	39,77
ZZZMUC08	36,35	39,25	27,66
ZZZMUC09	39,64	42,73	27,20
MTNANL	42,68	42,58	
MTNANL01	24,29	-	

Претходни резултати показују утицај једне водоничне везе на електростатички потенцијал, међутим, пожељно је испитати утицај више симултаних водоничних веза. Да бисмо најједноставније испитали њихов утицај, преузели смо геометрију из кристалне структуре са рефкодом KODYIM и за њу смо израчунали мапу електростатичког потенцијала (слике 83 и 84).



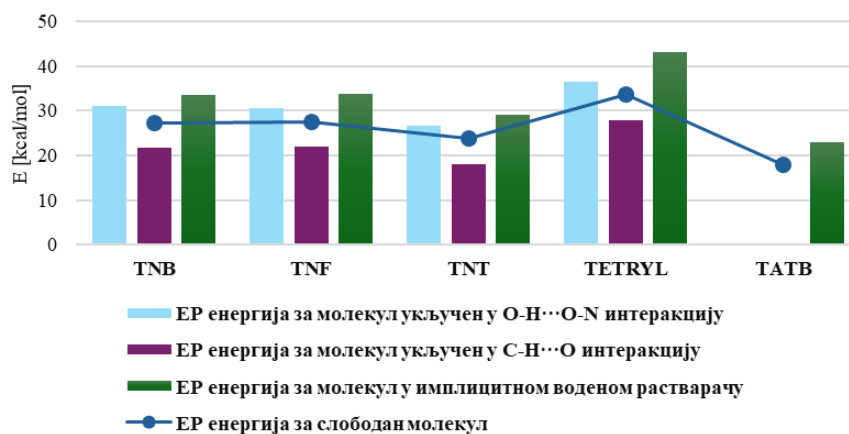
Слика 83. KODYIM геометрија из кристалне структуре (десно) и геометрија издвојеног фрагмента (лево) који садржи TNF молекул укључен у две О-Н $\cdots$ О интеракције (испрекидана сива линија) са два молекула воде.

KODYIM кристална структура садржи TNF молекуле, молекуле воде и крунски етар. TNF молекул је укључен у две О-Н $\cdots$ О интеракције преко фенолне и преко нитро групе. Када је укључен у О-Н $\cdots$ О интеракцију преко фенолне групе има улогу донора, а када је преко нитро групе има улогу акцептора водоника. Н $\cdots$ О растојања у TNF $\cdots$ 2H₂O систему износе 1,92 Å када је TNF везан преко фенолне групе и 2,62 Å када је везан преко нитро групе. Док је $\angle$ О-Н-О угао 124,34° и 98,27°, редом, што су релативно мали углови за водоничну везу. Ипак, резултати показују да оне утичу на електростатички потенцијал изнад центра ароматичног прстена TNF молекула и смањују га за 16,49%.



Слика 84. Мапе електростатичког потенцијала за геометрију TNF молекула преузету из KODYM кристалне структуре без водоничне везе и са две О-Н $\cdots$ О интеракције.

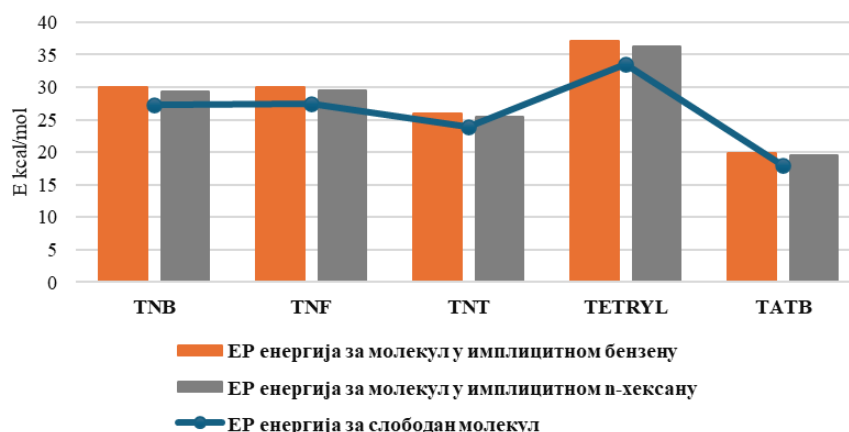
Да бисмо испитали утицај више од две водоничне везе, воду можемо урачунати као имплицитни растварач и израчунати мапе електростатичког потенцијала. Резултати на графику са слике 85 приказују утицај имплицитне воде на електростатички потенцијал изнад центра ароматичног прстена. Имплицитни растварач доводи до повећања електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена што је највероватније због поларне природе воде.



Слика 85. Поређење вредности електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена код модел система који су укључени у интермолекулску О-Н $\cdots$ О-Н (светлоплава боја

стубића) или C-H $\cdots$ O (љубичаста боја стубића) интеракцију, и када је вода урачуната као имплицитни растварач (зелена боја стубића) са вредностима код слободног молекула (тамноплава линија).

Према овим резултатима, електростатички потенцијал изнад ароматичног прстена је већи за 22% или више, у води која је посматрана као имплицитни растварач него код испитиваних молекула у гасовитој фази. Највећи утицај овог растварача је изнад ароматичног прстена TETRYL молекула где је електростатички потенцијал већи за 28,35%.



Слика 86. Поређење електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена за оптимизоване TNB, TNF, TNT, TETRYL и TATB молекуле (тамноплава линија), затим, исте молекуле у бензену (наранџаста боја стубића) и n-хексану (сива боја стубића) који су урачунати као имплицитни растварачи.

Мање поларни растварачи, попут бензена и n-хексана (слика 86), такође повећавају електростатичког потенцијал изнад центра ароматичног прстена, али је њихов утицај значајно мањи. Када је бензен имплицитни растварач, електростатички потенцијал изнад центра ароматичног прстена, код испитиваних молекула, расте до 11%, а када је n-хексан до 9%.

Интрамолекулске O-H $\cdots$ O и N-H $\cdots$ O интеракције које су затупљене код оптимизованим геометрија и TNF и TATB геометрија из кристалних структура, такође, утичу на електростатички потенцијал изнад центра ароматичног прстена ових молекула. Поређењем вредности електростатичког потенцијала код оптимизованих геометрија TNB, TNF и TATB, можемо приметити да увођење једне хидроксилне групе на тринитроароматични прстен нема значајан утицај на вредности електростатичког потенцијала (27,34 и 27,47 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ за TNB и TNF, редом), док увођење три амино групе, које формирају шест интрамолекулских N-H $\cdots$ O интеракција, доводи до снижења електростатичког потенцијала изнад прстена за 34,49% (са 27,34 на 17,91 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). Формирање интрамолекулских N-H $\cdots$ O интеракција може објаснити малу осетљивост на удар TATB експлозива. С друге стране, код TNF молекула се јављају привлачне интрамолекулске O-H $\cdots$ O интеракције и одбојне стерне интеракције између хидроксилне групе и суседних нитро група што доводи до веће осетљивости на удар од TNB и TATB експлозива.

У табели 20 су дати геометријски параметри интрамолекулских N-H $\cdots$ O-N и O-H $\cdots$ O интеракција код оптимизованих геометрија и геометрија из кристалних структура.

Табела 20. Геометријски параметри интрамолекуларске О-Н $\cdots$ О и N-Н $\cdots$ О интеракције у кристалним структурама TNF и TATB, редом.

Структура	d [Å]	$\angle$ X-H-O [°] (X = O или N)	$\angle$ N-O-H [°]	X-H-O-N [°] (X = O N)
PICRAC	1,67	128,95	106,71	-46,78
PICRAC11	2,00	150,26	98,46	14,10
PICRAC12	1,73	143,84	105,62	16,90
PICRAC13	1,84	153,95	99,66	-8,79
PICRAC14	1,84	142,65	103,45	5,55
PICRAC15	1,85	141,51	103,47	11,48
PICRAC16	1,84	142,93	103,30	5,39
PICRAC17	1,86	142,82	103,04	7,28
PICRAC18	1,85	143,57	102,60	-14,52
PICRAC19	1,87	142,45	102,55	-19,49
Оптимизовани TNF	1,67	106,78	106,29	-1,09
TATNBZ	1,84	131,57	105,50	-20,00
TATNBZ03	1,70	131,84	108,71	7,64
Оптимизовани TATB	1,70 $\pm$ 0,01	132,73 - 133,25	108,35 - 108,90	-5,75 - 11,53

Највеће одступање Н $\cdots$ О растојања од вредности код оптимизоване TNF геометрије се јавља код PICRAC11 геометрије (Δd је мање за 0,37 Å), док је код осталих разлика мања од 0,20 Å. Остали параметри варирају, па су $\angle$ O-H-O углови већи од 106,78°, $\angle$ N-O-H углови су већи од 106,28°, док торзиони O-H-O-N углови имају различите вредности у опсегу од -46,78° до 16,90°. Супротно томе, вредности геометријских параметара се мање разликују за интрамолекуларске N-Н $\cdots$ О интеракције код TATB геометрија. Значајније разлике у односу на оптимизовану геометрију јављају само код TATNBZ геометрије. Иако су Н $\cdots$ О растојања и испитивани углови слични код оптимизоване и TATNBZ03 геометрије, вредности електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена се значајно разликују (18,48% већи код TATNBZ03 него код оптимизоване геометрије) што сугерише да на ове вредности утичу и други фактори које нисмо размотрили.

Затим смо упоредили јачину C-Н $\cdots$ О и O-Н $\cdots$ О-N интеракција код испитиваних модел система. Графици који приказују како се мења енергија C-Н $\cdots$ О или O-Н $\cdots$ О-N интеракције са

повећањем $\text{H}\cdots\text{O}$ растојања код $\text{TNB}\cdots\text{H}_2\text{O}$, $\text{TNF}\cdots\text{H}_2\text{O}$, $\text{TNT}\cdots\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TETRYL}\cdots\text{H}_2\text{O}$ модел система су дати у прилозима (прилог Г и прилог Д).

Енергија $\text{C-H}\cdots\text{O}$ интеракција има вредности од 1,76 до $3,85 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, а за $\text{O-H}\cdots\text{O-N}$ интеракције од 1,45 до $1,66 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Према томе, $\text{C-H}\cdots\text{O}$ интеракције су јаче од $\text{O-H}\cdots\text{O-N}$ интеракција. Међутим, обе интеракције су релативно слабе без обзира на разлике између оптимизованих геометрија и геометрија из кристалних структура.

У неким случајевима се јављају већа одступања енергије интеракције код модел система са геометријама из кристалних структурама у поређењу са код модел системима са оптимизованим геометријама. Такве су на пример $\text{C-H}\cdots\text{O}$ интеракције код $\text{TNBENZ14}\cdots\text{H}_2\text{O}$ модел система (25,57% већа енергија), код $\text{ZZZMUC08}\cdots\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZZZMUC09}\cdots\text{H}_2\text{O}$ и других модел система (Табела 24). С друге стране, код модел система са $\text{O-H}\cdots\text{O-N}$ интеракцијом, разлике у енергији интеракције између оптимизоване геометрије и геометрија из кристалних структура су значајно мање и углавном не прелази 10% (табела 21).

Табела 21. Одступање енергије $\text{C-H}\cdots\text{O}$ и $\text{O-H}\cdots\text{O-N}$ интеракција код модел система са експерименталним геометријама упоређењу са оптимизованим геометријама TNB , TNF , TNT и TETRYL молекула.

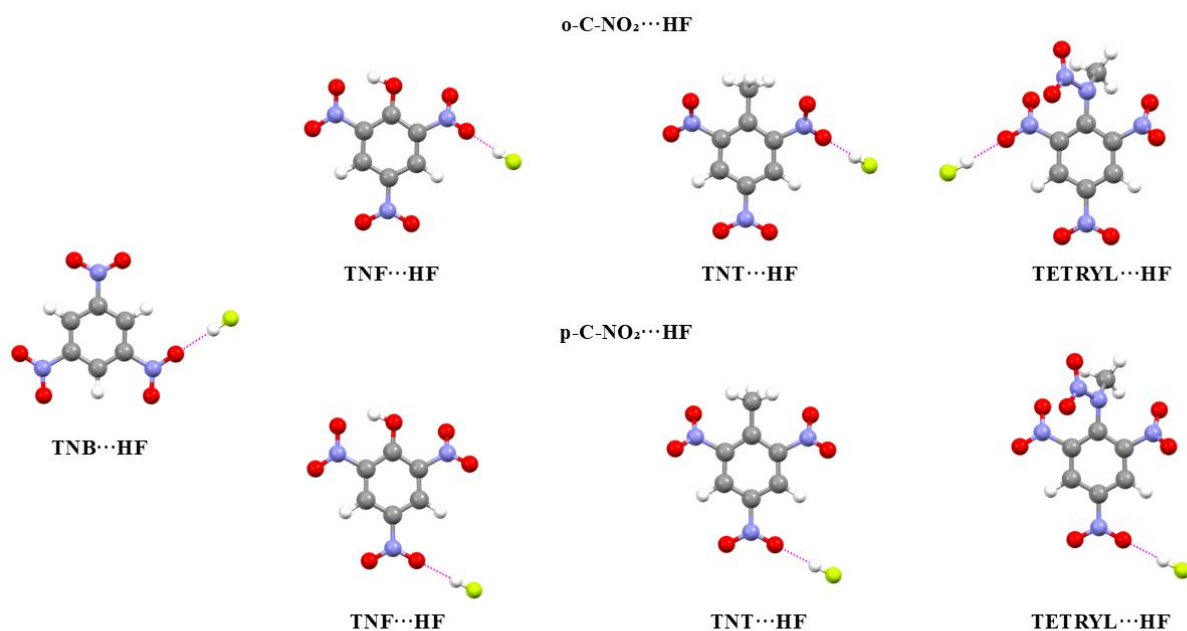
Модел систем	% $\text{C-H}\cdots\text{O}$	% $\text{O-H}\cdots\text{O-N}$
$\text{TNBENZ10}\cdots\text{H}_2\text{O}$	3,41	9,66
$\text{TNBENZ11}\cdots\text{H}_2\text{O}$	24,43	1,38
$\text{TNBENZ12}\cdots\text{H}_2\text{O}$	1,14	2,76
$\text{TNBENZ13}\cdots\text{H}_2\text{O}$	3,98	3,45
$\text{TNBENZ14}\cdots\text{H}_2\text{O}$	25,57	1,38
$\text{PICRAC}\cdots\text{H}_2\text{O}$	0,57	4,52
$\text{PICRAC11}\cdots\text{H}_2\text{O}$	0,00	5,81
$\text{PICRAC12}\cdots\text{H}_2\text{O}$	7,39	-1,29
$\text{PICRAC13}\cdots\text{H}_2\text{O}$	8,52	4,52
$\text{PICRAC14}\cdots\text{H}_2\text{O}$	7,39	0,00
$\text{PICRAC15}\cdots\text{H}_2\text{O}$	6,25	0,00

PICRAC16···H ₂ O	7,39	0,00
PICRAC17···H ₂ O	6,25	-0,65
PICRAC18···H ₂ O	6,25	0,00
PICRAC19···H ₂ O	4,55	0,65
ZZZMUC01···H ₂ O	47,12	-3,75
ZZZMUC05···H ₂ O	67,54	3,12
ZZZMUC06···H ₂ O	52,36	3,75
ZZZMUC08···H ₂ O	57,59	0,63
ZZZMUC09···H ₂ O	101,57	3,75
MTNANL···H ₂ O	40,82	11,11
MTNANL01···H ₂ O	34,69	14,29

3.5. Утицај водоничне везе на јачину C-NO₂ везе код нитроароматичних једињења

Водоничне везе имају вишеструки утицај на осетљивост на удар експлозива, али још увек није у потпуности разјашњено како оне утичу на јачину веза окидача детонације, пре свега на јачину C-NO₂ везе. У те сврхе потребно је анализирати вредности Вибергових индекса (WBI).

С обзиром да су се WBI вредности показале као поуздани показатељи јачине C-NO₂ везе, одређивањем WBI вредности испитали смо утицај интермолекулске водоничне везе на јачину C-NO₂ везе. У ту сврху су израчунати WBI за C-NO₂ везу која је укључена у интермолекулску F-H...O-N интеракцију, и упоређени са WBI за слободне C-NO₂ фрагменте.



Слика 87. Геометрије енергетских минимума за M...HF модел системе у којима су испитивани Вибергови индекси.

F-H...O-N интеракције имају енергију од 2,5 до 3,0 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ и могу се класификовати у слабе интеракције (прилог Ђ). На слици 87 дате су геометрије енергетских минимума модел система са F-H...O-N интеракцијом, а у табели 22 су дати геометријски параметри и енергије F-H...O-N интеракције.

Табела 22. Енергија F-H...O-N интеракције у енергетском минимуму код M...HF модел система.

Модел системи	$d_{\text{o-CNO}_2\cdots\text{HF}}[\text{\AA}]$	$E_{\text{o-CNO}_2\cdots\text{HF}}$ $[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}]$	$d_{\text{p-CNO}_2\cdots\text{HF}}[\text{\AA}]$	$E_{\text{p-CNO}_2\cdots\text{HF}}$ $[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}]$
TNB...HF	2,0	2,57	-	-

TNF...HF	2,0	2,98	2,0	2,82
TNT...HF	2,0	2,75	2,0	2,75
TETRYL...HF	2,0	2,32	2,0	2,43

Формирањем F-H...O-N интеракције, WBI вредност за C-NO₂ везе се повећава за 0,22 до 0,41% (табела 23), при чему су % WBI израчунати на основу следеће формуле:

$$(23) \%WBI = \frac{WBI_{M...HF} - WBI_M}{WBI_M} \cdot 100.$$

Поред тога, резултати показују да F-H...O-N интеракције више утичу на WBI p-C-NO₂ него o-C-NO₂ везе код модел система са TNF, TNT и TETRYL молекулима (Табела 23).

Табела 23. Вредности Вибергових индекса и % WBI за C-NO₂ везе у орто и пара положају код слободних молекула и модел система TNB, TNF, TNT или TETRYL са HF молекулом.

Молекули	Положај C-NO ₂ фрагмента	WBI за слободне C-NO ₂ фрагменте	WBI за C-NO ₂ фрагменте укључене у N- O...H-F интеракцију	%WBI
TNB	-	0,8931	0,8958	0,30
TNF	орто	0,8985	0,9011	0,29
	пара	0,9070	0,9107	0,41
TNT	орто	0,8920	0,8940	0,22
	пара	0,8987	0,9016	0,32
TETRYL	орто	0,8921	0,8943	0,25
	пара	0,8948	0,8976	0,31

Након формирања F-H...O-N интеракције, WBI вредност за C-NO₂ везу код TNB...HF модел система се повећава за 0,30% што је између вредности за o-C-NO₂ и p-C-NO₂ везе код модел система са TNF, TNT и TETRYL молекулима (табела 23). Код ових примера, % WBI за C-NO₂ везу у орто положају је мањи од % WBI за C-NO₂ везе у пара положају. С обзиром на то да се, код ових молекула, у орто положају у односу на C-NO₂ везу налазе супституенти као што су хидроксилна, метил и N-метил-N-нитрозоаминска група, они могу утицати на вредности WBI индекса пре и након формирања F-H...O-N интеракције. Стога је променом типа супституената у суседству нитро групе, могуће утицати на вредности WBI индекса.

3.6. Испитивање детонабилности *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксованадијума(IV)

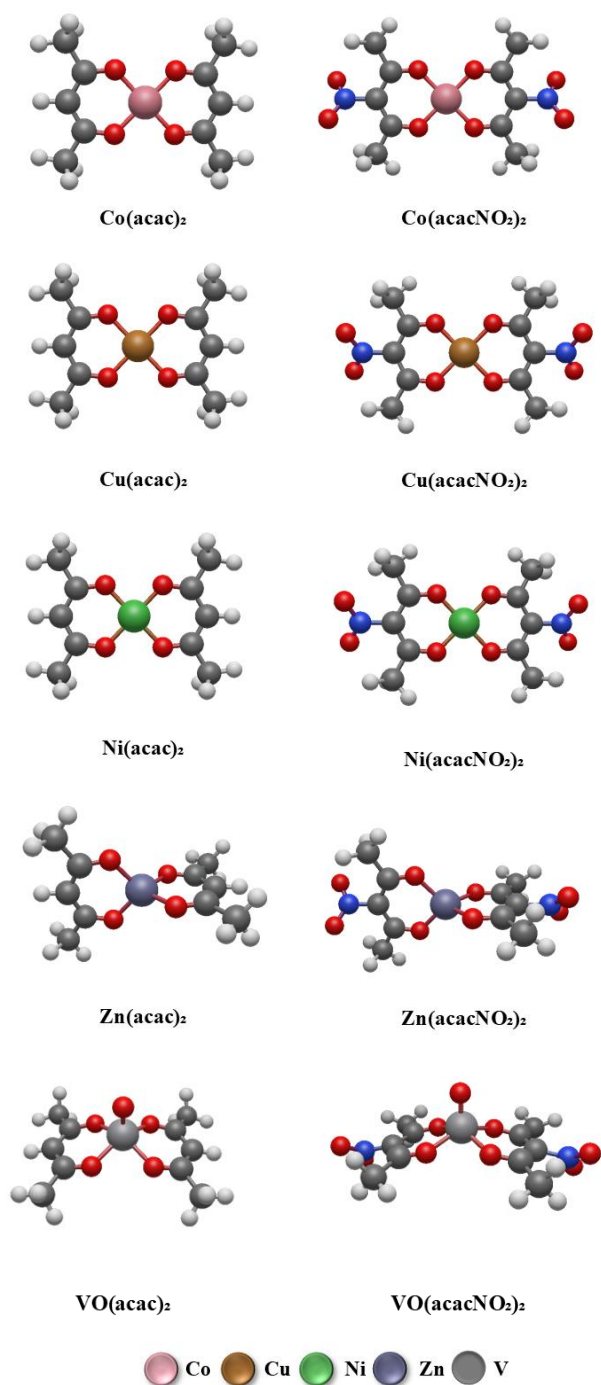
С обзиром да нитроароматичне и нитроалифатичне експлозиве често одликују добре перформансе али и изражена детонабилност, потребно им је пронаћи алтернативну замену. Координациона једињења нуде додатне могућности за контролу детонабилности путем подешавања вредности позитивног електростатичког потенцијала изнад централних регија молекула. Наиме, комбиновањем различитих лиганата, јона метала и контрајона могуће је извршити фино подешавање електростатичког потенцијала на површини комплекса прелазних метала, што није могуће у случају органских нитроароматичних једињења. Ове предности координационих једињења могу се искористити при дизајнирању нових високоенергетских једињења.

Тренутно су тетразински и триазолтетразински комплекси гвожђа(II) са прехлоратним контрајоном у употреби као нови секундарни експлозиви. Студије су, такође, показале да су водоничне везе и стекинг интеракције кључне за контролисање осетљивости на удар високоенергетских хелатних комплекса. Тако су, на пример, хелатни семикарбазидни комплекси кобалта, никла и цинка који граде вишеструке водоничне везе и стекинг интеракције, нискоосетљиви на механичке стимулансе.

Пошто су ова једињења показала добре особине, у овој студији смо предложили неколико комплекса са 3-нитроацетилацетонато лигандом као потенцијалне високоенергетске материјала. Урађени су прорачуни за пет *бис*-(ацетилацетонато) и пет *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксованадијума(IV) чије геометрије су приказане на слици 88. Испитали смо могућност коришћења *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксованадијума(IV) као нових кандидата за високоенергетске материјале, а аналогни *бис*-(ацетилацетонато) комплекси служе само за поређење вредности електростатичких потенцијала.

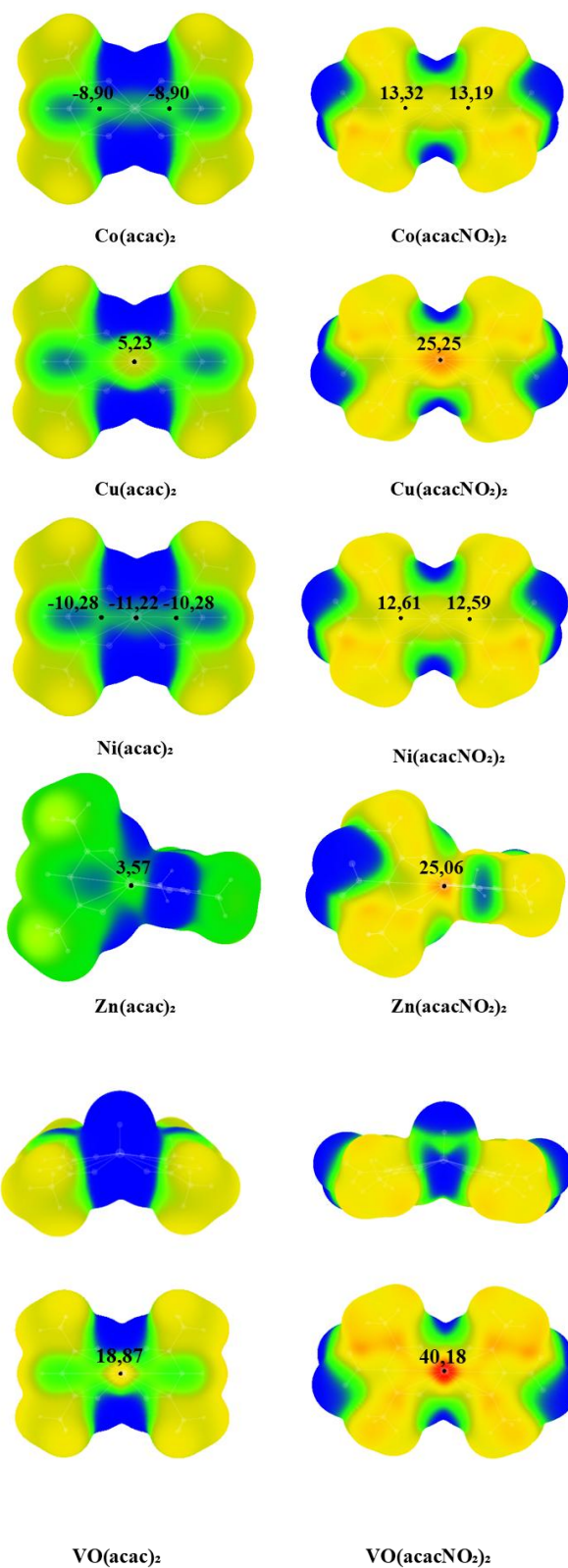
Након оптимизације геометрије, добијено је да *бис*-(ацетилацетонато) и *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекси кобалта, никла и бакра имају квадратно-планарну геометрију, цинка имају тетраедарску геометрију, док оксованадијум(IV) комплекси имају квадратно-пирамидалну геометрију (слика 88). Затим су испитани фактори који утичу на њихову осетљивост на удар.

Испитане су вредности електростатичког потенцијала изнад централних региона комплекса јер се сматра да су ове вредности важне за успостављање нековалентних интеракција које имају важну улогу у регулисању осетљивост на удар експлозива. У оквиру овог рада израчунати су и упоређени електростатички потенцијали изнад центра хелатних прстенова и изнад метала код *бис*-(ацетилацетонато) и *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксованадијума(IV).



Слика 88. Геометрије *бис*-комплекса кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксованадијума(IV) са ацетилацетонатно и 3-нитроацетилацетонатно лигандима.

Увођењем нитро супституената на ароматични прстен 1-нитробензена, такође, долази до повећања вредности електростатичког потенцијала изнад центра ароматичног прстена и до повећања перформанси и ефикасности нитроароматичних једињења. На сличан начин, увођењем нитро групе на ацетилацетонатно лиганд, долази до повећања електростатичког потенцијала изнад централних региона код ових *бис*-комплекса. Према томе можемо претпоставити да се на овај начин могу унапредити и експлозивне особине комплексних једињења.



Слика 89. Мапе електростатичког потенцијала за бис-комплексе кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксованадијума(IV) са ацетилацетонатно (лево) и 3-нитроацетилацетонатно (десно) лигандима; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала које су веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Резултати показују да су вредности електростатичког потенцијала изнад метала и хелатних прстенова код неких *бис*-(ацетилацетонато) комплекса позитивне, а код неких негативне. На пример, ове вредности су позитивне изнад бакра и цинка ($5,23$ и $3,57 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$), док су негативне изнад никла ($-11,22 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) (слика 90). Зелена боја изнад кобалта, на слици 89, такође, указује на негативну вредност електростатичког потенцијала. С друге стране, изнад метала код *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса преовлађују црвена и жута боја што указује на позитивне вредности електростатичког потенцијала. Вредности електростатичког потенцијала изнад метала код $\text{Cu}(\text{acacNO}_2)_2$ и $\text{Zn}(\text{acacNO}_2)_2$ комплекса износе око $25 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, и сличне су вредностима које су добије код TNT молекула ($23,87 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). Према томе, вредности електростатичког потенцијала се могу модификовати увођењем нитро групе на ацетилацетонато лиганд. Сем тога, вредности електростатичког потенцијала код *бис*-комплекса зависе и од врсте металног јона.

Слични резултати су добијени и изнад хелатних прстенова. Код *бис*-(ацетилацетонато) комплекса су нађене негативне вредности електростатичког потенцијала изнад хелатних прстенова (зелена или плава боја), док су ове вредности позитивне изнад хелатних прстенова нитрованих комплекса (жута боја).

Највећа вредност електростатичког потенцијала је добијена у критичној тачки изнад ванадијума код нитрованог оксовандијум(IV) комплекса ($40,18 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). Оба комплекса оксованадијума имају позитивне вредност електростатичког потенцијала изнад метала, међутим, то није случај и изнад хелатних прстенова (слика 91). Ове вредности су негативне изнад хелатаних прстенова код $\text{VO}(\text{acac})_2$ комплекса (зелена боја), док су позитивне изнад хелатних прстенова код $\text{VO}(\text{acacNO}_2)_2$ комплекса (жута боја) (слика 89).

На мапама електростатичког потенцијала код *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса се може приметити позитиван електростатички потенцијал и изнад C-NO₂ везе (жута боја). Овакви резултати указују на лаку дисоцијацију ове везе што може водити ка детонацији комплекса.

Према томе, на осетљивост на удар може да утиче и јачина C-NO₂ везе код *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса. Јачина C-NO₂ везе може се проценити на основу вредности WBI индекса и енергије дисоцијације C-NO₂ везе. Енергија дисоцијације C-NO₂ везе код *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса кобалта, никла, бакра и цинка износи између 58 и $61 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, док код некоординованог лиганда износи $71,39 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ (табела 24). Према томе, C-NO₂ везе су слабије код *бис*-комплекса него код некоординованог лиганда и сличне су јачини C-NO₂ везе код тринитроароматичних молекула. На пример, енергија дисоцијације C-NO₂ везе код комплекса кобалта, бакра и цинка су сличне енергији дисоцијације која је израчуната за TNT молекул ($58,90 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$).

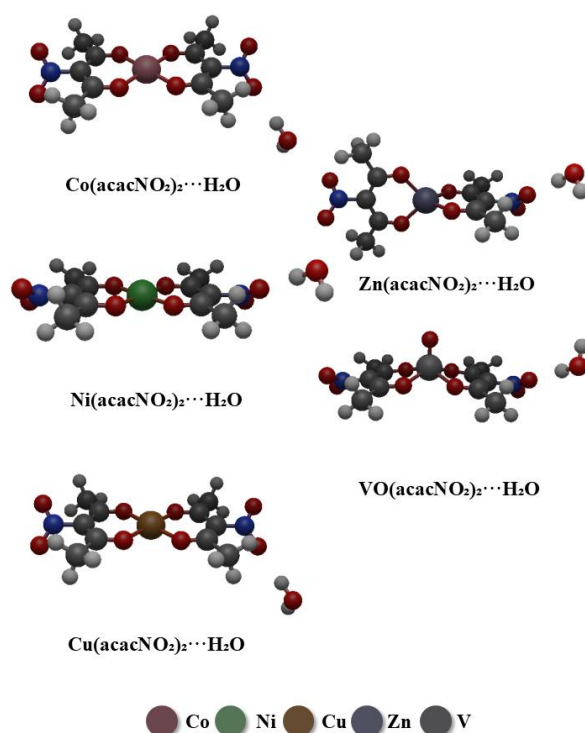
Табела 24. WBI_{C-NO_2} вредности и енергије дисоцијације за C-NO₂ везе код Co(acacNO₂)₂, Ni(acacNO₂)₂, Cu(acacNO₂)₂, Zn(acacNO₂)₂ и VO(acacNO₂)₂ комплекса које су израчунате M06/cc-pVDZ методологијом.

Комплекси	$E_{C-NO_2} [\frac{kcal}{mol}]$	WBI_{C-NO_2}
VO(acacNO ₂) ₂	78,17	0,9431
Co(acacNO ₂) ₂	58,99	0,9442
Ni(acacNO ₂) ₂	60,48	0,9514
Cu(acacNO ₂) ₂	59,50	0,9458
Zn(acacNO ₂) ₂	58,09	0,9350
acacNO ₂	71,39	0,9569

За разлику од ових комплекса, енергија дисоцијације C-NO₂ везе код VO(acacNO₂)₂ ($78,17 \frac{kcal}{mol}$) је значајно већа и чак премашује енергије које су израчунате за некоординовани лиганд и нискоосетљиви ТАТВ експлозив ($71,39$ и $64,53 \frac{kcal}{mol}$, редом). Овакви резултати се не слажу ни са вредностима електростатичких потенцијала изнад централних региона и изнад C-NO₂ везе код VO(acacNO₂)₂ комплекса. Међутим, WBI вредности су показале да је C-NO₂ веза ипак слабија него што је предвиђено из вредности енергије дисоцијације. Ови резултати показују да је C-NO₂ веза слабија код VO(acacNO₂)₂ комплекса него код некоординованог лиганда (0,9431 и 0,9569, редом) и да је слична вредностима које су добијене код осталих комплекса. Овакви резултати су у супротности са добијеном енергијом дисоцијације C-NO₂ везе. Међутим, они су вероватно последица специфичне геометрије VO(acacNO₂)₂ комплекса код које V=O фрагмент значајно утиче на расподелу електростатичког потенцијала на молекулској површи и због тога су, у овом случају, неопходна детаљнија испитивања детонционих особина овог комплекса.

3.7. Утицај О-Н···О-Н интеракција на електростатички потенцијал код *бис*-(3-нитроацетилацетонатно) комплекса кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксованадијума(IV)

Имајући у виду да су се водоничне везе показале ефикасним у подешавању електростатичког потенцијала код нитроароматичних молекула, направили смо модел системе у којима су *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекси укључени у О-Н···О-Н интеракцију са водом (слика 90). О-Н···О-Н интеракција је формирана преко О-Н фрагмента из молекула воде и нитро групе из 3-нитроацетилацетонато лиганда. Израчунати су енергетски минимуми, а затим су анализирани мапе електростатичког потенцијала и WBI вредности за C-NO₂ везу.

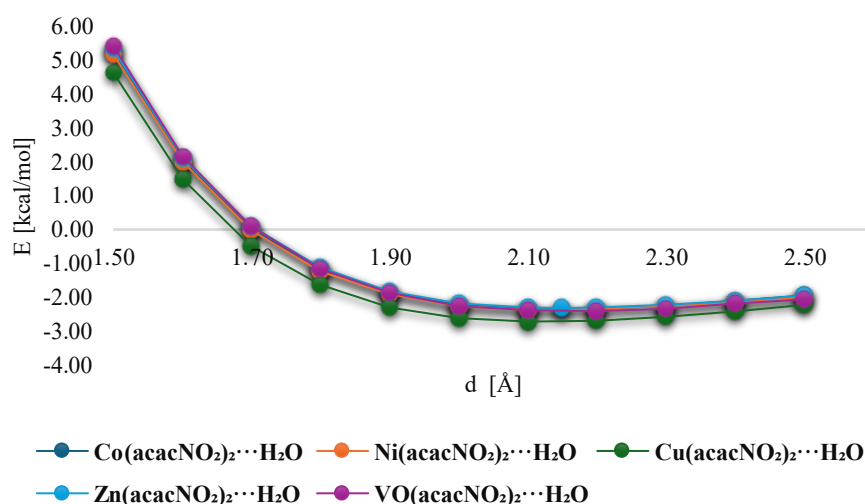


Слика 90. Геометрије енергетских минимума за модел системе *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксиданадијума(IV) са водом.

Енергије О-Н···О-Н интеракције у енергетским минимумима износе око $2,50 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ што је преко 40% већа енергија од енергије интеракције код модел система са нитроароматичним молекулима, при чему су процентуалне вредности израчунате на следећи начин:

$$(24) \% = \frac{E_{\text{int}}}{E_{\text{TNT}}^{\text{TNT}}} \cdot 100 - 100,$$

а енергија интеракције ($E_{\text{int}}^{\text{TNT}}$) код TNT···H₂O модел система износи $1,60 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



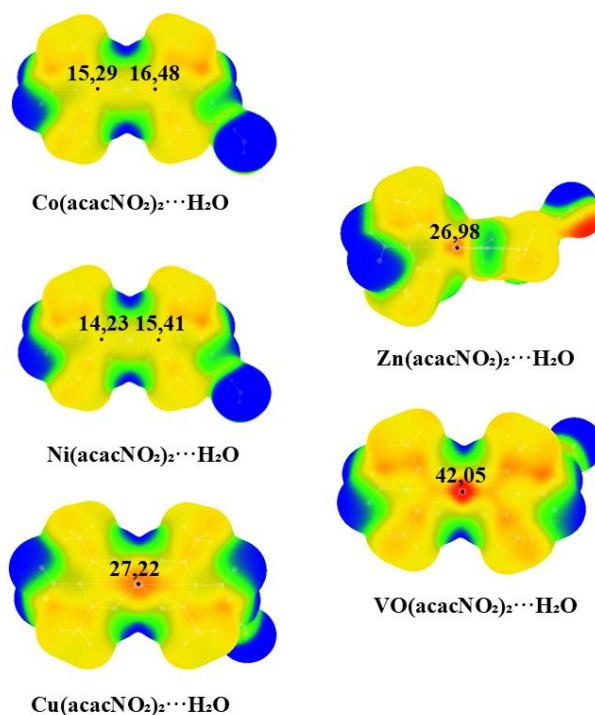
Слика 91. Промена енергије О-Н...О-Н интеракције са порастом Н...О растојања од 1,50 до 2,50 Å за $M(\text{acacNO}_2)_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ модел системе ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ или VO^{2+} јон).

Код свих модел система, енергија интеракције опада са повећањем Н...О растојања од 1,50 до 2,50 Å, и достиже енергетски минимум на Н...О растојањима од 2,1 до 2,2 Å (слика 91). Најјача интеракција је израчуната за $\text{Cu}(\text{acacNO}_2)_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ модел систем ($2,72 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$), а најслабија за $\text{Zn}(\text{acacNO}_2)_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ ($2,30 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). Из овога се може приметити да су разлике у енергијама интеракција мале, око $0,42 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ (табела 25). Ипак, ове интеракције значајно мењају вредности електростатичких потенцијала у критичним тачкама код испитиваних модел система, дајући вредности сличне онима које су израчунате за модел системе са нитроароматичним молекулима. Због тога су довољно значајне да се узму у обзир.

Табела 25. Енергија О-Н...О-Н интеракције у енергетском минимуму за $M(\text{acacNO}_2)_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$ модел системе ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ или VO^{2+} јон).

Комплекси	$d[\text{\AA}]$	$E_{\text{int}} [\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}]$	%
$\text{Co}(\text{acacNO}_2)_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$	2,15	2,36	47,50
$\text{Ni}(\text{acacNO}_2)_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$	2,10	2,37	48,13
$\text{Cu}(\text{acacNO}_2)_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$	2,10	2,72	70,00
$\text{Zn}(\text{acacNO}_2)_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$	2,10	2,30	43,75
$\text{VO}(\text{acacNO}_2)_2 \cdots \text{H}_2\text{O}$	2,20	2,41	50,63

О-Н...О-Н интеракције доводе до повећања електростатичког потенцијала код свих модел система, а њихове вредности се могу одредити у критичним тачкама изнад метала или изнад центра хелатног прстена (слика 92). Електростатички потенцијал се повећава око 25% изнад хелатног прстена који је укључен у О-Н...О-Н интеракцију, док се изнад другог хелатног прстена повећава око 15%, а изнад метала око 8%. Према томе, О-Н...О-Н интеракције највише утичу на електростатички потенцијал изнад хелатног прстена који је укључен у ову интеракцију, а најмање изнад метала.



Слика 92. Мапе електростатичког потенцијала за модел система бис-(3-нитроацетилацетонато) кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) или оксиванадијума(IV), и воде; црвена боја одговара вредностима електростатичког потенцијала које су веће од 26,23, жута од 0,00 до 26,23, зелена од -11,92 до 0,00, а плава мање од -11,92 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

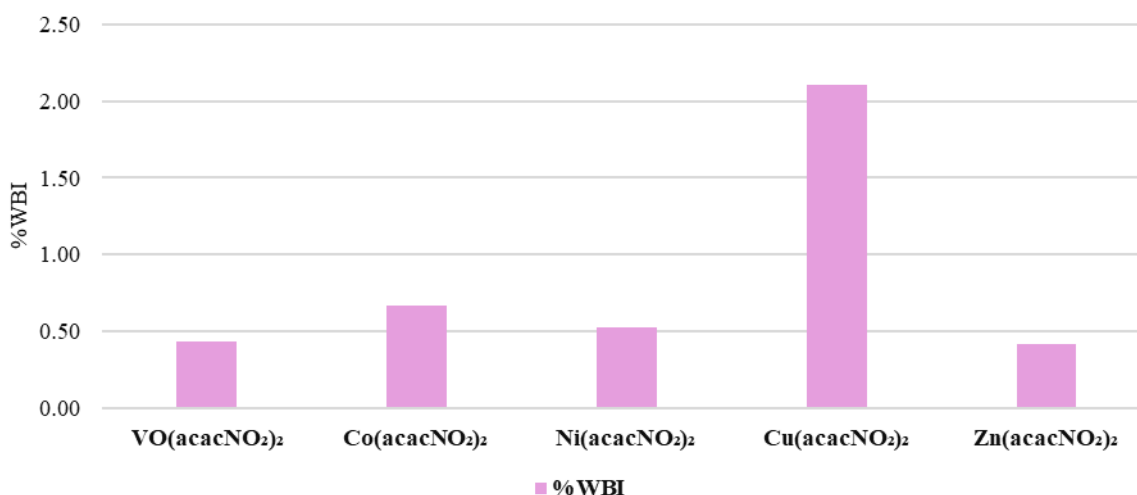
До сличне промене електростатичког потенцијала долази и када се вода урачуна као имплицитни растварач. Резултати показују да се у поларној средини као што је вода, електростатички потенцијал у испитиваним критичним тачкама повећава до 35%. На пример, водена средина, повећава електростатички потенцијал код нитрованог комплекса кобалта на вредности које одговарају електростатичком потенцијалу изнад центра ароматичног прстена ТАТВ молекула ($17,91 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$). Тада, електростатички потенцијал у критичним тачкама изнад хелатних прстенова $\text{Co}(\text{acacNO}_2)_2$ комплекса износи 17,86 и $17,91 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Ово показује да поларна средина и успостављање водоничних веза могу да побољшају детонационе особине координационих једињења, чак и када су слабо осетљива а детонацију.

Поред тога, модел системи са имплицитно урачунатом водом имају веће вредности електростатичког потенцијал од модел система који су укључени у једну $\text{O-H}\cdots\text{O-N}$ интеракцију и то за 1,0 до $2,5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ изнад хелатних прстенова, односно до $9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ изнад метала (табела 26). Тиме се може показати да поларна средина и водоничне везе могу фино да подешавају вредности електростатичког потенцијала, али и да утичу на друге факторе који модификују механичку осетљивост.

Табела 26. Вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад метала и изнад хелатних прстенова А и Б код *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса кобалта(II), никла(II), бакра(II), цинка(II) и оксивнадијума(IV) у води као имплицитном растварачу.

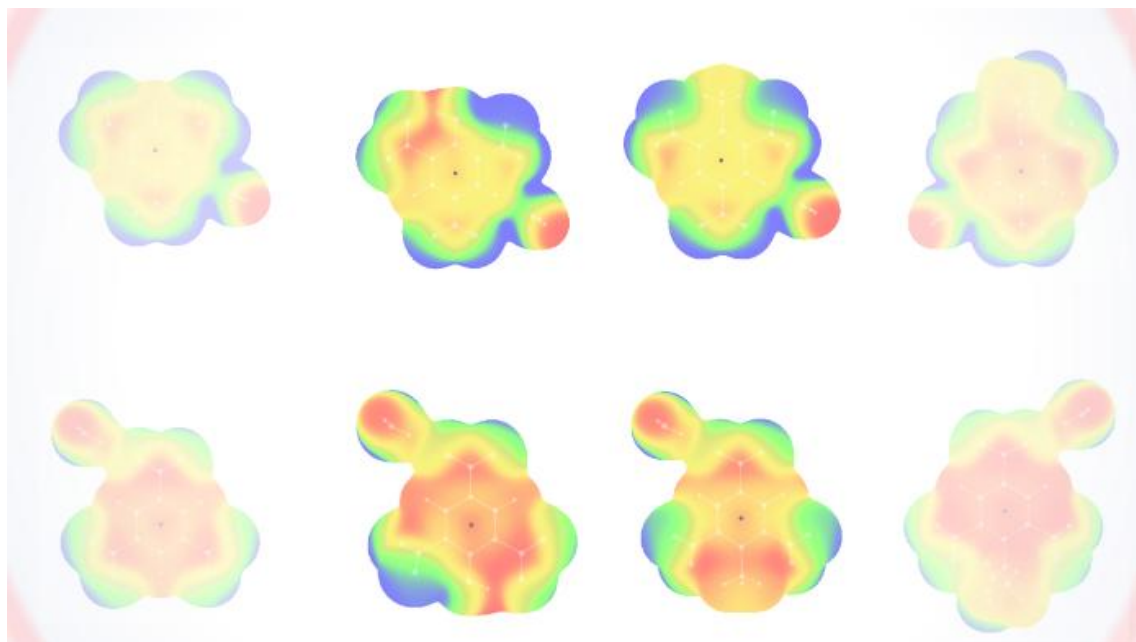
Комплекси	ЕР изнад метала	ЕР изнад хелатног прстена А	ЕР изнад хелатног прстена Б
Co(acacNO ₂) ₂	-	17,86	17,91
Ni(acacNO ₂) ₂	-	16,35	16,32
Cu(acacNO ₂) ₂	30,74	-	-
Zn(acacNO ₂) ₂	31,95	-	-
VO(acacNO ₂) ₂	50,15	-	-

Након што је C-NO₂ веза укључена у O-H...O-N интеракцију, долази до незнатног повећања WBI вредности и јачине C-NO₂ везе (слика 93).



Слика 93. Повећање WBI_{C-NO₂} вредности када је C-NO₂ веза укључена у O-H...O-N интеракцију у односу на ове вредности код слободних комплекса изражено у %.

%WBI износи око 0,5% код већине модел система. Међутим, ове вредности премашују %WBI који су добијени за модел системе са нитроароматичним молекулима где износе од 0,3 до 0,4%. Посебно је значајан случај Cu(acacNO₂)₂...H₂O модел система где је WBI вредност порасте за 2,10% у поређењу са вредностима код слободног *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса бакра. Ови али и претходни резултати указују да је потребно још детаљније проучавање *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса бакра и Cu(acacNO₂)₂...H₂O модел систем. Првенствено, зато што *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса бакра има сличну вредност електростатичког потенцијал изнад метала као што су вредности изнад центра ароматичног прстена TNT експлозива. Такође, након формирања O-H...O-N интеракције долази до малог пораста електростатичког потенцијал изнад метала, док су последице на WBI вредност много значајније што му потенцијално даје особине добрих високоенергетских материјала. Ипак неопходна су даља истраживања да би се потврдиле детонационе особине *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекса ових метала.



4. ЗАКЉУЧАК

4. ЗАКЉУЧАК

У овом раду су испитивани утицаји водоничне везе на познате индикаторе детонабилности експлозива, као што су електростатички потенцијал изнад централних региона ароматичног прстена, електростатички потенцијал изнад C-NO₂ везе и вредности Вибергових индекса за C-NO₂ везу. Недавна истраживања су показала да су ови параметри важни показатељи осетљивости на удар нитроароматичних молекула.⁸⁵ Урађена је статистичка анализа геометријских параметара водоничне везе у кристалним структурама нитроароматичних молекула који су преузети из Кембричке базе структурних података. Затим су ове геометрије употребљене и за квантохемијске прорачуне. Слична методологија је затим употребљена за испитивање осетљивости на удар бис-(3-нитроацетилацетонатно) комплекса оксованадијума(IV), кобалта(II), никла(II), бакра(II) и цинка(II).

Резултати квантохемијских прорачуна су показали да водоничне везе значајно утичу на вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама изнад централног региона ароматичног прстена и изнад C-NO₂ везе. Када су нитроароматични молекули укључени у C-H...O интеракције и имају донорску улогу, позитивне вредности електростатичког потенцијала у критичним тачкама од значаја се смањују за 20 до 24% што потврђује да формирање ових интеракција смањује њихову осетљивост на удар. Када су они укључени у O-H...O-N интеракције, и делују као акцептори водоника, вредност позитивног електростатичког потенцијала у одабраним критичним тачкама се повећава за око 10% што, у овом случају, сугерише да интеракције овог типа могу проузроковати већу осетљивост на удар. Сличне резултати су добијени и приликом проучавања карактеристичних геометрија из кристалних структура. Нитроароматични молекули могу да учествују у водоничним везама не само преко C-H фрагмената, већ и путем водоника из функционалних група као што су -OH или -CH₃. У KODYM кристалној структури, тринитрофенол остварује две O-H...O водоничне везе са два молекула воде делујући као донор преко O-H групе и као акцептор преко једне од нитро група. Оваква комбинација водоничних веза доводи до смањења вредности електростатичког потенцијала у критичној тачки изнад центра ароматичног прстена за 19,74% што указује да комбинација различитих водоничних веза може допринети фином подешавању електростатичког потенцијала и регулацији осетљивости на механички удар код ових експлозива.

Промене електростатичког потенцијала су, такође, примећене и у критичним тачкама које се налазе изнад C-NO₂ везе. Испитивања су урађена на модел системима који садрже геометрије нитроароматичних молекула које су преузете из кристалних структура. Варијације електростатичког потенцијала изнад C-NO₂ везе износе између 15 и 35% код различитих геометрија испитиваних нитроароматичних молекула. Резултати такође показују и да се пажљивим избором супституената може се контролисати донорска и акцепторска улога нитроароматичних молекула и типови водоничног везивања што омогућава подешавање електростатичког потенцијала и регулацију механичке осетљивости експлозива. Стога можемо закључити да су водоничне везе врло важне алатке које се могу искористити за дизајнирање експлозива са пожељним детонационим особинама.

Поред тога, водоничне везе могу да утичу на геометрију молекула, а мале разлике у геометријама могу да доведу до великих варијација у електростатичком потенцијалу у критичним тачкама. Стога је, из кристалних структура, изабрано неколико типичних

геометрија добро познатих нитроароматичних експлозива као што су 1,3,5-тринитробензен, 2,4,6-тринитрофенол, 2,4,6-тринитротолуену 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин и 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензен. Затим су на овим геометријама анализирани геометријски параметри и вредност електростатичког потенцијала у областима изнад централног региона ароматичног прстена и изнад C-NO₂ везе. Добијени резултати показују да електростатички потенцијал у критичним тачкама изнад централних региона ароматичног прстена може бити чак 22,17% већи него код оптимизованих геометрија. Овако велика одступања вредности електростатичког потенцијала немају значајан утицај на грубу процену осетљивости на удар код нискоосетљивих експлозива (TNT и TATB), али може довести до грешака када су потребни прецизнији резултати, нарочито код експлозива са умереном и високом осетљивошћу на удар (TETRYL, TNF и TNB). Међутим, резултати показују одлично слагање вредности електростатичког потенцијала између оптимизоване геометрије TNB и TNBENZ10 геометрије која је добијена неутронском дифракцијом (разлика износи само 0,3%). На основу ових резултата може се закључити да су оптимизоване геометрије поузданије за предвиђање детонабилности експлозива у односу на геометрије које су добијене методом дифракције X-зрака, у случајевима када недостају геометрије добијене неутронском дифракцијом.

Разлике у електростатичком потенцијалу и геометрији молекула могу да утичу и на формирање и јачину водоничних веза и других нековалентних интеракција. C-H...O и O-H...O-N интеракције су сличних јачина и сврставају се у релативно слабе водоничне везе. Међутим, мала разлике у дужини и угловима везе могу да доведу до варијације вредности израчунатих енергија. Највеће одступање енергије је израчунато код модел система са C-H...O интеракцијама где је, у неким случајевима, енергија интеракције чак двоструко већа у односу на вредности које су добијене за модел систем са оптимизованом геометријом ($3,85 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ код ZZZMUC09...H₂O модел система и $1,91 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ код модел система са оптимизованим TNT молекулом). Главни разлог оваквих резултата је велика разлика у дужини C-H везе код оптимизоване и ZZZMUC09 геометрије која настају као последица експерименталних мерења.

Испитан је и утицај геометрије нитро групе на јачину C-NO₂ везе. За процену јачине C-NO₂ веза су употребљене вредности WBI индекса. Резултати показују да геометрија нитро група зависи од врсте суседних супституената. На пример, нитро групе код TATB молекула су стабилизоване суседним -NH₂ супституентима који их задржавају у истој равни са ароматичним прстеном, чиме се повећава делокализација електрона и спречава дисоцијација нитро група. Слично се може приметити и код TNF молекула код кога је једна нитро група у орто положају стабилована формирањем интрамолекулске водоничне везе са суседном хидроксилном групом. Међутим, резултати су показали да је друга нитро група, која се налази у суседству хидроксилне групе, значајно слабија у поређењу са претходном услед стерног одбијања између ове две функционалне групе. Према томе, интрамолекулске водоничних веза задржавају нитро групу у равни ароматичног прстена чиме се јача C-NO₂ веза. Насупрот томе, одбојне стерне интеракције узрокују искретање нитро групе што доводи до слабљења C-NO₂ везе.

У оквиру овог рада су анализирани и резултати добијени за бис-(3-нитроацетилацетонато) комплексе оксованадијума(IV), кобалта(II), никла(II), бакра(II) и цинка(II) применом исте методологије као и за тринитроароматичне молекуле односно испитивањем електростатичког потенцијала изнад централних региона комплекса, као и јачине C-NO₂ и M-O веза. Употреба

исте методологије је омогућила директно поређење електростатичких потенцијала и нековалентних интеракција између ове две класа једињења.

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. На основу вредности WBI индекса процењена је јачина координационе M-O везе и јачина C-NO₂ везе у слободном и координованим асacNO₂ лигандима. Вредности WBI индекса за M-O везу се смањују од ванадијума ка баку и цинку у 3d периоди и најслабије M-O везе су израчунате за *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплексе бакра(II) и цинка(II). Израчунате вредности WBI индекса, такође, указују и на смањење јачине C-NO₂ везе услед координације лиганада са металним јонима што је потврђено и вредностима енергије дисоцијације везе: за *бис*-комплексе износе између 58 и 61 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, док за слободни лиганд износи 71,39 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Изузетак је само вредност енергије дисоцијације за VO(acacNO₂)₂ комплекс (78,17 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) која је већа од вредности која би се очекивала на основу добијених вредности WBI индекса и предвиђа јаке C-NO₂ везе у овом комплексу. Међутим, врло позитивна вредност електростатичког потенцијала изнад ванадијума (40,18 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) указује на повећану осетљивост на удар. Супротстављени утицаји ових фактора указују на то да је присуство V=O фрагмента кључно за разумевање добијених резултата. Према томе, подешавање вредности електростатичког потенцијала и регулација осетљивости на удар код комплексних једињења се може постићи комбиновањем различитих јона метала, M=O фрагмената и лиганада, али и формирањем водоничних веза. Квантохемијски прорачуни су показали да долази до повећања електростатичког потенцијала изнад металног јона и изнад хелатних прстенова када су *бис*-(3-нитроацетилацетонато) комплекси укључени у O-H...O-N интеракције са водом. Према томе можемо закључити да су и код комплексних једињења, водоничне везе врло важне алатке које се могу искористити за фино подешавање електростатичког потенцијала и регулацију осетљивости на удар.

5. ЛИТЕРАТУРА

- [1] T. Steiner, The Hydrogen Bond in the Solid State, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76.
- [2] A. Hantzsch, Über die Isomeriegleichgewichte des Acetessigesters und die sogenannte Isorrhopsis seiner Salze, *Chemische Berichte* **1910**, 43, 3049-3076.
- [3] A. Werner, Über Haupt- und Nebenvalenzen und die Constitution der Ammoniumverbindungen, *Liebig's Annalen der Chemie* **1902**, 311, 261-297.
- [4] T. S. Moore, T. F. Winmill, The state of amines in aqueous solution, *J. Chem. Soc.* **1912**, 101, 1635-1676.
- [5] P. Pfeiffer, Zur Theorie der Farblacke II, *Liebig's Annalen der Chemie* **1913**, 398, 137-196.
- [6] L. Pauling, The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2680-2684.
- [7] L. Pauling, The nature of chemical bond, *Cornell Univirsity Press, Ithaca, New York* **1939**, 29, 2-3.
- [8] G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, *Oxford University Press, New York*, **1997**.
- [9] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83 (8), 1637-1641.
- [10] G. Buemi, Intramolecular hydrogen bonds. Methodologies and strategies for their strength evaluation y S. J. Grabowski, Hydrogen Bonding - New Insights, прво издање, *Dordrecht: Springer* **2006**, 51-107.
- [11] G. R. Desiraju, T. Steiner, The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology, *Berlin: Oxford University Press* **2001**.
- [12] A. L. Allred, Electronegativity values from thermochemical data, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17(3-4), 215-221.
- [13] R. Parthasarathi, V. Subramanian, Characterization of hydrogen bonding: from van der Waals interactions to covalency y S. J. Grabowski, Hydrogen Bonding - New Insights, прво издање, *Dordrecht: Springer* **2006**, 1-50.
- [14] D. Ž. Veljković, G. V. Janjić, S.D. Zarić, Are C-H...O interactions linear? Case of aromatic CH donors, *CrystEngComm* **2011**, 13, 5005-5010.
- [15] H. Umeyama, K. Morokuma, The Origin of Hydrogen Bonding. An Energy Decomposition Study, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 1316-1332.
- [16] Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, Fundamental properties of the CH...O Interaction: Is it a true hydrogen bond?, *J. Am. Chem. Soc.* **1999** (121), 9411-9422.

- [17] J. E. Del Bene, Ab initio molecular orbital study of the structures and energies of neutral and charged bimolecular complexes of water with the hydrides AHn (A = nitrogen, oxygen, fluorine, phosphorus, sulfur, and chlorine), *J. Phys. Chem.* **1988** (92), 2874-2880.
- [18] F. H. Allen, V. J. Hoy, The CSD software system, *Int. Tables Crystallogr.* **2006**, 24.3, 665-666.
- [19] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 466-470.
- [20] A. Bondi, van der Waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [21] A. Myller, J. Karhe, M. Haukka, T. Pakkanen, The pH behavior of a 2-aminoethyl dihydrogen phosphate zwitterion studied with NMR-titrations, *J. Mol. Struct.* **2013**, 1033, 171-175.
- [22] F. H. Herbstein, How precise are measurements of unit-cell dimensions from single crystals?, *Acta Cryst. B* **2000**, 56, 547-557.
- [23] H. P. Weber, R. K. McMullan, S. Swaminathan, B. M. Craven, The structure and thermal motion of phosphorylethanolamine at 122 K from neutron diffraction, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1984**, 40, 506-511.
- [24] C. Röhr, Neue Suboxid-Cluster [O₅Ba₁₈] in den Kristallstrukturen von Ba₂₁M₂O₅ (M = Si, Ge), *Z. anorg. Allg. Chem* **1995**, 621, 1496-1500.
- [25] B. Huang, J. D. Corbett, Ba₂₁Ge₂O₅H₂₄ and related phases. A corrected structure type and composition for zintl phase stabilized by hydrogen, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1892-1899.
- [26] P. Hobza, Theoretical studies of hydrogen bonding, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **2004**, 100, 3-27.
- [27] A. T. Thompson, N. G. White, Hydrogen atoms in supramolecular chemistry: a structural perspective. Where are they, and why does it matter?, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 6254-6269.
- [28] S. Tsuzuki, H. P. Lüthi, Interaction energies of van der Waals and hydrogen bonded systems calculated using density functional theory: assessing the PW91 model, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114 (9), 3949-3957.
- [29] R. Vargas, J. Garza, R. A. Friesner, H. Stern, B. P. Hay, D. A. Dixon, Strength of the N-H...O=C and C-H...O=C bonds in formamide and N-Methylacetamide dimers, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4963-4968.
- [30] S. J. Grabowski, Theoretical studies of strong hydrogen bonds, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2006**, 102, 131-165.
- [31] A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jørgensen, P. R. Taylor, Basis set convergence of the interaction energy of hydrogen-bonded complexes, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111 (20), 9157-9167.
- [32] S. Grimme, Accurate description of van der Waals complexes by Density Functional Theory including empirical corrections, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1463-1473.

- [33] G. Resnati, D. L. Bryce, G. R. Desiraju, A. Frontera, I. Krossing, A. C. Legon, P. Metrangolo, F. Nicotra, K. Rissanen, S. Scheiner, G. Terraneo, Definition of the pnictogen bond (IUPAC Recommendations 2023), *Pure Appl. Chem.* **2024**, 96 (1), 135-145.
- [34] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013), *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1711-1713.
- [35] C. B. Aakeroy, D. L. Bryce, G. R. Desiraju, A. Frontera, A. C. Legon, F. Nicotra, K. Rissanen, S. Scheiner, G. Terraneo, P. Metrangolo, G. Resnati, Definition of the chalcogen bond (IUPAC Recommendations 2019), *Pure Appl. Chem.* **2019**, 91 (11), 1889-1892.
- [36] I. Alkorta, J. Elguero, A. Frontera, Not only hydrogen bonds: other noncovalent interactions, *Crystals* **2020**, 10, 180.
- [37] P. Metrangolo, G. Resnati, T. Pilati and S. Biella, Halogen bonding fundamentals and applications, *Berlin: Springer* **2008**, 126, 105-136.
- [38] S. Scheiner, Detailed comparison of the pnictogen bond with chalcogen, halogen, and hydrogen bonds, *Int. J. Quantum Chem* **2013**, 113, 1609-1620.
- [39] P. Scilabra, G. Terraneo, A. Daolio, A. Baggioli, A. Famulari, C. Leroy, D. L. Bryce, G. Resnati, 4,4'-Dipyridyl Dioxide·SbF₃ cocrystal: pnictogen bond prevails over halogen and hydrogen bonds in driving self-assembly, *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20 (2), 916-922.
- [40] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, G. Resnati, The σ -hole revisited, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 32166-32178.
- [41] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 7748-7757.
- [42] K. E. Riley, P. Hobza, Investigations into the nature of halogen bonding including symmetry adapted perturbation theory analyses, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 232-242.
- [43] P. Metrangolo, J. S. Murray, T. Pilati, P. Politzer, G. Resnati, G. Terraneo, Fluorine-centered halogen bonding: a factor in recognition phenomena and reactivity, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 4238-4246.
- [44] T. M. Klapotke, B. Krumm, M. Scherr, Homoleptic selenium cyanides: attempted preparation of Se(CN)₄ and redetermination of the crystal structure of Se(CN)₂, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7025-7028.
- [45] A. Takemura, L. J. McAllister, P. B. Karadakov, N. E. Pridmore, A. C. Whitwood, D.W. Bruce, Competition and cooperation: hydrogen and halogen bonding in co-crystals involving 4-iodotetrafluorobenzoic acid, 4-iodotetrafluorophenol and 4-bromotetrafluorophenol, *CrystEngComm* **2014**, 16, 4254-4264.
- [46] T. M. Klapötke, Chemistry of High-Energy Materials, друго издање, *Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co.* **2012**.
- [47] P. Politzer, J. S. Murray, High performance, low sensitivity: conflicting or compatible?, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2016**, 41, 414-425.

- [48] H. Licht, Performance and sensitivity of explosives, *Propellants Explos. Pyrotech* **2000** (25), 126-132.
- [49] J. Akhavan, The Chemistry of Explosives, прво издање, *London: The Royal Society of Chemistry* **1998**.
- [50] J. S. Murray, M. C. Concha, P. Politzer, Links between surface electrostatic potentials of energetic molecules, impact sensitivities and C-NO₂/N-NO₂ bond dissociation energies, *Mol. Phys.* **2009**, 107 (1), 89-97.
- [51] P. Politzer, J. S. Murray, Some Perspectives on Estimating Detonation Properties of C, H, N, O Compounds, *Cent. Eur. J. Eng. Mater.* **2011**, 8, 209-220.
- [52] T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, Hydrazinium 5-Aminotetrazolate: An Insensitive Energetic Material Containing 83.72% Nitrogen, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2008**, 5(3-4), 3-18.
- [53] T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, Azidoformamidinium and 5-aminotetrazolium dinitramide—two highly energetic isomers with a balanced oxygen content, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 643-653.
- [54] M. Göbel, T. M. Klapötke, Development and testing of energetic materials: the concept of high densities based on the trinitroethyl functionality, *Adv. Funct. Mat.* **2009**, 19, 347-365.
- [55] R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3584-3601.
- [56] M. J. Kamlet, S. J. Jacobs, Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C, H, N, O explosives, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 23-35.
- [57] D. Mathieu, Sensitivity of energetic materials: theoretical relationships to detonation performance and molecular structure, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 8191-820
- [58] B. M. Rice, E. F. C. Byrd, Evaluation of electrostatic descriptors for predicting crystalline density, *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 2146-2151.
- [59] R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg, Explosives, шесто издање, *Weinheim: Wiley-VCH* **2007**.
- [60] P. F. Pagoria, G. S. Lee, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, A review of energetic materials synthesis, *Thermochim Acta* **2002**, 384, 187-204.
- [61] R. L. Simpson, P. A. Urtiew, D. L. Ornellas, G. L. Moody, K. J. Scribner, D. M. Hoffman, CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate, *Propell Explos Pyrotech* **1997**, 22, 249-255.
- [62] C. P. Storm, J. R. Stine Sensitivity relationships in energetic materials, in: S. N. Bulusu, Chemistry and Physics of Energetic materials, *Dordrecht: Springer Science & Business Media* **1990**, 605-639.
- [63] J. Bernstein, Polymorphism of high energy materials y Polymorphism in Molecular Crystals, *Oxford: Clarendon Press* **2002**, 275-296 (IUCr Monographs on Crystallography; vol 9).
- [64] Z. Mei, F. Zhao, S. Xu, X. Ju, A simple relationship of bond dissociation energy and average charge separation to impact sensitivity for nitro explosives, *J. Serb. Chem. Soc.* **2019**, 84 (1), 27-40.

- [65] A. L. Sholaf, C. A. Bayse, Trigger bond analysis of nitroaromatic energetic materials using wiberg bond indices, *J. Comput. Chem.* **2018**, 39 (19), 1236-1248.
- [66] B. M. Rice, J. J. Hare, A quantum mechanical investigation of the relation between impact sensitivity and the charge distribution in energetic molecules, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106(9), 1770-1783.
- [67] M. Pospisil, P. Vavra, M. C. Murray, J. S. Murray, P. Politzer, A possible crystal volume factor in the impact sensitivities of some energetic compounds, *J. Mol. Model.* **2010**, 16, 895-901.
- [68] C. Zhang, J. Huang, R. Bu, Intrinsic structures and properties of energetic materials, *Singapore: Springer* **2023**.
- [69] P. Politzer, J. S. Murray, The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, 108, 134-142.
- [70] P. Politzer, J. Martinez, J. S. Murray, M. C. Concha, A. Toro-Labbe, An electrostatic interaction correction for improved crystal density prediction, *Mol. Phys.* **2009**, 107 (19), 2095-2101.
- [71] B. M. Rice, S. Sahu, F. J. Owens, Density functional calculations of bond dissociation energies for NO₂ scission in some nitroaromatic molecules, *J. Mol. Struct.* **2002**, 583, 69-72
- [72] D. M. Badgujar, M. B. Talawar, S. N. Asthana, P. P. Mahulikar, Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview, *J. Hazard. Mater.* **2008**, 151, 289-305.
- [73] A. L. Vereshchagina, E. A. Morozova, Hydrogen bonding in insensitive high explosives, *Russ. J. Appl. Chem.* **2022**, 95 (8), 1069-1084.
- [74] R. W. Shaw, T. Brill, L. Thompson, Overviews of Recent Research on Energetic Materials, Advanced Series in Physical Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13, 4494-4495.
- [75] J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, P. R. Bolduc, A relationship between impact sensitivity and the electrostatic potentials at the midpoints of C-NO₂ bonds in nitroaromatics, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 168, 135.
- [76] U. Bemm, H. Ostmark, 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene: a novel energetic material with infinite layers in two dimensions, *Acta Cryst. C* **2007**, 54, 1997-1999.
- [77] H. H. Cady, A. C. Larson, The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene, *Acta Cryst.* **1965**, 18, 485-496.
- [78] V. W. Manner, B. C. Tappan, B. L. Scott, D. N. Preston, G. W. Brown, Crystal structure, packing analysis, and structural-sensitivity correlations of erythritol tetranitrate, *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 6154-6160.
- [79] H. H. Cady, The Crystal Structure of N-Methyl-N,2,4,6-tetranitroaniline (Tetryl), *Acta Cryst.* **1967**, 23, 601-609.
- [80] S. Iyer, Explosive desensitization studies via chemical group modification II. 3,5-diamino- and 3,5-dichloro-2,4,6-trinitrotoluene, *J. Energ. Mater.* **2006**, 2, 151-158.
- [81] Y. Ma, A. Zhang, C. Zhang, D. Jiang, Y. Zhu, C. Zhang, Crystal packing of low sensitive and high energetic explosives. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 4703-4713.

- [82] 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.
- [83] I. Hargittai, J. B. Levy, Accessible geometric changes, *Struct. Chem.* **1999**, 10, 387-389.
- [84] G. Liu, R. Gou, H. Li, C. Zhang, Polymorphism of Energetic Materials: A comprehensive study of molecular conformers, crystal packing and the dominance of their energetics in governing the most stable polymorph, *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18 (7), 4174-4186.
- [85] R. Gilardi, J. Flippen-Anderson, C. George, R. J. Butcher, A new class of flexible energetic salts: the crystal structures of the ammonium, lithium, potassium, and cesium salts of dinitramide, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9411-9416.
- [86] H. Östmark, U. Bemm, H. Bergman, A. Langlet, N-guanylurea-dinitramide: a new energetic material with low sensitivity for propellants and explosives applications, *Thermochim. Acta.* **2002**, 384, 253-259.
- [87] L. Meng, Z. Lu, Y. Ma, X. Xue, F. Nie, C. Zhang, Enhanced intermolecular hydrogen bonds rooting for the highly dense packing of energetic hydroxylammonium salts, *Crystal Growth & Design* **2016**, 14, 7231-7239.
- [88] Z. Yang, H. Li, H. Huang, X. Zhou, J. Li, F. Nie, Preparation and performance of a HNIW/TNT cocrystal explosive, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2013** (38), 495 - 501.

6. ПРИЛОЗИ

Прилог А - Геометријски параметри (Ar)-C-H...X интеракција у кристалним структурама тринитрофенола.

Рефкод	H...X [Å]	C-H-X [°]	H-X-Z [°]
PICRAC	2,82	119,38	106,06
	2,70	124,08	122,10
PICRAC11	2,70	124,08	94,94
	2,93	134,71	102,00
	3,03	121,31	104,46
PICRAC12	3,03	121,31	133,10
	3,04	126,01	103,69
	3,04	126,01	122,27
PICRAC13	2,85	128,04	122,96
	3,04	119,08	131,28
	3,02	125,13	121,77
PICRAC14	3,02	125,13	103,47
	3,02	120,73	127,44
	3,02	120,73	104,56
	3,02	121,06	129,21
PICRAC15	3,02	121,06	104,67
	3,03	125,66	121,05
	3,03	125,66	103,49
	3,03	121,59	126,54
PICRAC16	3,03	121,59	104,36
	3,03	125,88	117,27
	3,03	125,88	103,49
	3,03	122,44	126,48
PICRAC17	3,03	122,44	104,12
	3,06	126,33	120,36
	3,06	126,33	103,89

	3,06	122,73	118,14
PICRAC18	3,06	122,73	104,07
	3,10	128,02	134,87
	3,10	128,02	104,60
	3,05	123,65	114,92
PICRAC19	3,05	123,65	104,00
	3,14	128,90	129,85
	3,14	128,90	104,34

Прилог Б - Геометријски параметри N-O...H-X интеракција у кристалним структурама са TETRYL, TNF, TATB, TNB и TNT молекулима.

Рефкод	X-H-O [°]	H-O-N [°]	H...X [Å]	X атом
MTNANL	147,96	95,86	2,65	C3
	142,53	120,67	2,67	C7
	141,89	95,26	2,63	C5
MTNANL01	151,09	105,73	2,94	C7
	132,40	120,98	2,69	C7
	166,89	123,13	2,58	C5
PICRAC	159,30	122,54	2,54	C3
	171,12	119,12	2,59	C5
	169,68	90,90	2,67	C9
PICRAC11	122,07	120,92	2,60	O1
	166,08	117,56	2,56	C11
	174,43	125,50	2,36	C9
PICRAC12	127,75	126,73	2,41	O8
	167,59	115,81	2,53	C3
	172,10	125,91	2,35	C5
PICRAC13	122,62	127,70	2,42	O1
	112,33	116,74	2,64	O8
	174,41	126,27	2,34	C2
PICRAC14	166,09	116,65	2,54	C5
	129,16	126,96	2,31	O2
	114,40	117,93	2,64	O9
PICRAC15	174,57	125,85	2,35	C2
	166,16	117,09	2,55	C5
	131,06	126,80	2,30	O2
PICRAC16	114,97	118,47	2,66	O9
	174,46	125,27	2,37	C2
	165,78	117,89	2,56	C5
PICRAC17	128,42	126,30	2,34	O2
	117,08	119,02	2,66	O9
	174,47	124,66	2,39	C2
PICRAC18	166,34	118,52	2,58	C5
	128,64	125,94	2,36	O2
	115,78	119,30	2,72	O9
PICRAC19	174,08	123,31	2,42	C2
	166,29	118,97	2,62	C5
	120,83	123,83	2,46	O2
TATNBZ	173,86	122,05	2,43	C2
	166,78	119,92	2,62	C5
	117,93	120,97	2,53	O2
TATNBZ	126,68	112,34	2,39	N2
	125,01	114,41	2,38	N2

TATNBZ03	136,34	108,40	2,40	N4
	121,33	119,19	2,24	N4
	128,66	111,69	2,37	N6
	119,10	117,62	2,39	N6
	125,44	114,99	2,26	N2
	121,00	118,10	2,27	N2
	125,31	114,56	2,25	N4
	120,70	117,83	2,26	N4
	124,66	114,17	2,27	N6
	119,57	118,43	2,28	N6
TATNBZ04	125,19	114,88	2,27	N2
	122,21	117,71	2,27	N2
	125,20	114,52	2,26	N4
	121,72	117,52	2,26	N4
	125,29	114,24	2,27	N6
	120,71	118,31	2,26	N6
	124,87	114,96	2,28	N2
TATNBZ05	122,28	117,70	2,27	N2
	124,65	114,66	2,26	N4
	121,44	117,64	2,26	N4
	125,28	114,28	2,26	N6
	120,54	118,35	2,26	N6
	162,30	139,44	2,85	C11
	115,43	108,89	2,63	C2
TNBENZ10	162,33	99,96	3,10	C2
	168,26	126,14	2,25	C4
	140,97	90,99	3,11	C6
	123,36	93,99	3,08	C7
	157,44	144,82	2,97	C7
	154,25	108,46	2,28	C9
	161,32	135,22	2,99	C10
	126,05	91,40	3,16	C12
	159,58	140,83	3,02	C12
	138,72	92,77	3,08	C2
TNBENZ11	111,72	157,30	2,96	C4
	160,80	101,64	3,17	C4
	117,47	111,65	2,62	C4
	173,19	128,08	2,34	C6
	156,60	108,30	2,37	C8
	159,97	120,83	2,59	C10
	160,45	103,38	2,42	C2
TNBENZ12	126,65	90,16	2,94	C3
	166,44	115,80	2,50	C8
TNBENZ13	161,97	157,74	2,82	C2
	149,17	155,89	2,54	C4

TNBENZ14	127,78	137,94	2,54	C4
	166,72	101,04	2,47	C6
	160,62	133,47	3,00	C10
	127,01	90,57	3,12	C12
	158,88	139,25	3,03	C12
	111,67	157,74	2,93	C2
	161,21	103,28	3,13	C2
	117,94	111,88	2,62	C2
	173,85	127,62	2,32	C4
	139,50	93,34	3,07	C6
	156,65	107,13	2,36	C8
	134,34	156,94	2,95	C10
	127,81	135,93	2,68	C10
	162,21	116,30	2,38	C12
ZZZMUC01	153,55	141,98	2,61	C14
	119,00	109,84	3,13	C14
	119,86	117,19	3,08	C14
	126,74	107,98	2,92	C14
	137,51	145,44	2,70	C14
	134,72	168,87	2,93	C3
	130,59	142,34	2,62	C3
	163,30	131,88	2,88	C5
	116,91	99,31	2,90	C7
	150,03	124,99	2,54	C7
	110,08	146,07	3,10	C7
	112,33	109,72	3,03	C7
	125,25	107,31	2,78	C7
	126,27	113,45	2,63	C7
ZZZMUC05	133,66	107,78	2,67	C11
	122,44	156,46	3,13	C13
	145,38	136,00	2,57	C13
	135,61	167,06	2,79	C2
	123,07	142,68	2,59	C2
	154,76	128,79	2,68	C4
	148,27	126,70	2,62	C7
	116,72	113,41	3,04	C7
	126,40	110,07	2,78	C7
	127,95	144,18	2,79	C7
	114,35	94,08	3,04	C7
	129,33	115,21	2,83	C8
	130,04	145,80	2,86	C8
	118,22	108,08	2,82	C8
	113,24	116,53	3,03	C8
	131,85	132,77	2,81	C8
	144,20	128,04	2,72	C8

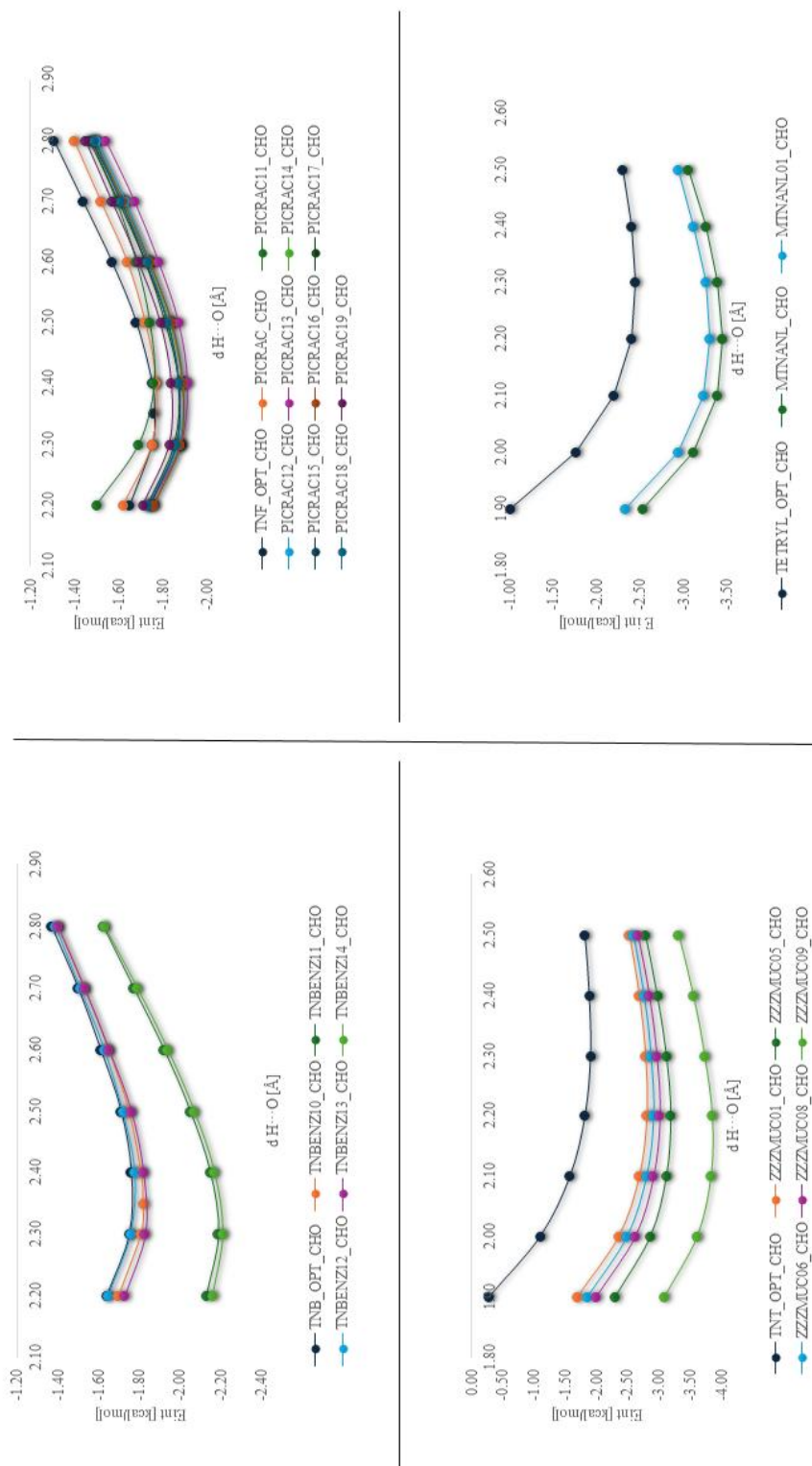
ZZZMUC06	159,39	113,24	2,47	C11
	113,11	103,65	2,98	C14
	165,51	130,88	2,57	C14
	111,34	122,03	2,98	C14
	136,80	149,42	2,76	C14
	118,79	112,69	3,00	C14
	121,18	110,61	2,81	C14
	131,58	138,05	2,60	C2
	132,92	170,47	2,98	C2
	165,88	132,37	2,71	C4
	168,86	132,85	2,59	C7
	113,78	107,29	3,09	C7
	120,08	110,85	2,78	C7
	112,29	108,51	2,94	C7
	119,65	145,54	2,97	C7
	118,95	114,85	2,95	C7
	134,79	155,50	2,92	C9
	127,16	138,42	2,69	C9
	161,88	126,50	2,51	C1
	110,84	127,36	2,93	C1
ZZZMUC08	146,05	152,31	2,59	C1
	118,79	111,16	2,95	C1
	120,52	109,82	2,80	C1
	129,49	141,16	2,59	C11
	133,36	167,78	2,82	C11
	160,66	129,64	2,73	C13
	136,66	153,02	2,76	C4
	124,35	142,42	2,70	C4
	162,73	113,52	2,47	C6
	166,18	130,28	2,49	C8
	111,64	95,00	2,99	C8
	137,55	146,40	2,72	C8
	117,47	113,05	2,90	C8
	121,28	110,88	2,74	C8
	136,84	166,51	2,79	C11
	127,22	141,60	2,69	C11
	143,38	148,41	2,66	C14
	112,74	104,80	2,89	C14
	119,95	110,65	2,92	C14
ZZZMUC09	119,33	111,58	2,76	C14
	162,29	129,85	2,47	C14
	136,23	154,19	2,78	C2
	124,29	142,67	2,64	C2
	170,86	115,73	2,49	C4
	119,68	109,35	2,84	C7

120,20	114,69	2,92	C7
159,53	125,93	2,48	C7
144,09	149,73	2,60	C7
116,19	116,36	2,99	C7
164,06	130,23	2,72	C9

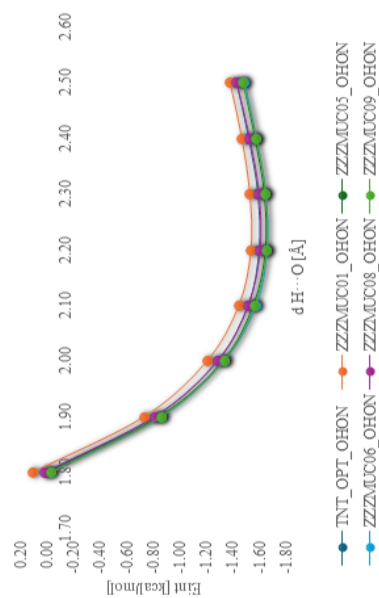
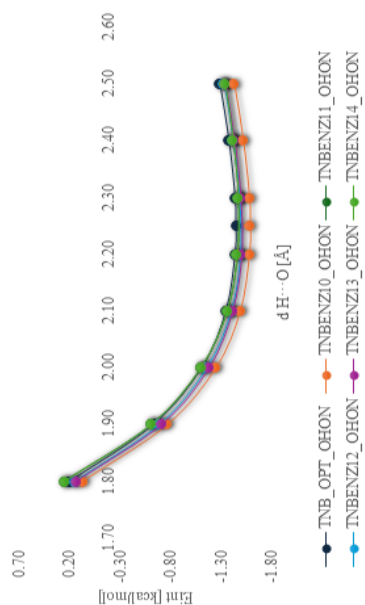
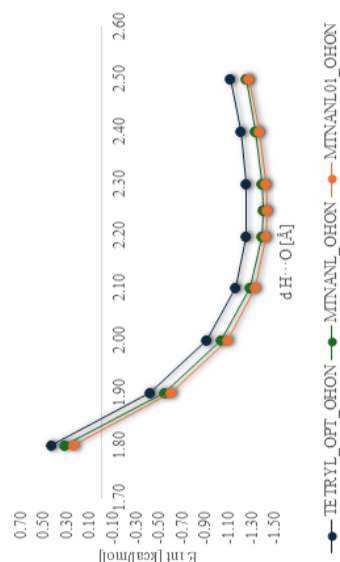
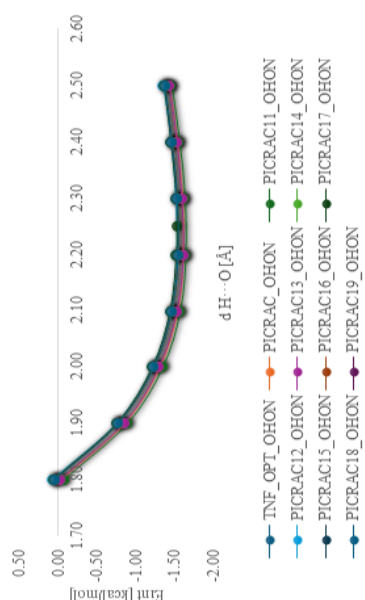
Прилог В - Геометријски параметри интермолекулских N-H $\cdots$ O интеракција у кристалним структурама 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензена.

Рефкод	N-H-O [°]	H-O-Z [°]	H $\cdots$ O [Å]	O атом
TATNBZ03	120,70	117,83	2,26	O1
	125,31	114,56	2,25	O2
	119,57	118,43	2,28	O3
	124,66	114,17	2,27	O4
	121,00	118,10	2,27	O5
	125,44	114,99	2,26	O6
TATNBZ04	121,72	117,52	2,26	O1
	125,20	114,52	2,26	O2
	120,71	118,31	2,26	O3
	125,29	114,24	2,27	O4
	122,21	117,71	2,27	O5
	125,19	114,88	2,27	O6
TATNBZ05	121,44	117,64	2,26	O1
	124,65	114,66	2,26	O2
	120,54	118,35	2,26	O3
	125,28	114,28	2,26	O4
	122,28	117,70	2,26	O5
	124,87	114,96	2,28	O6

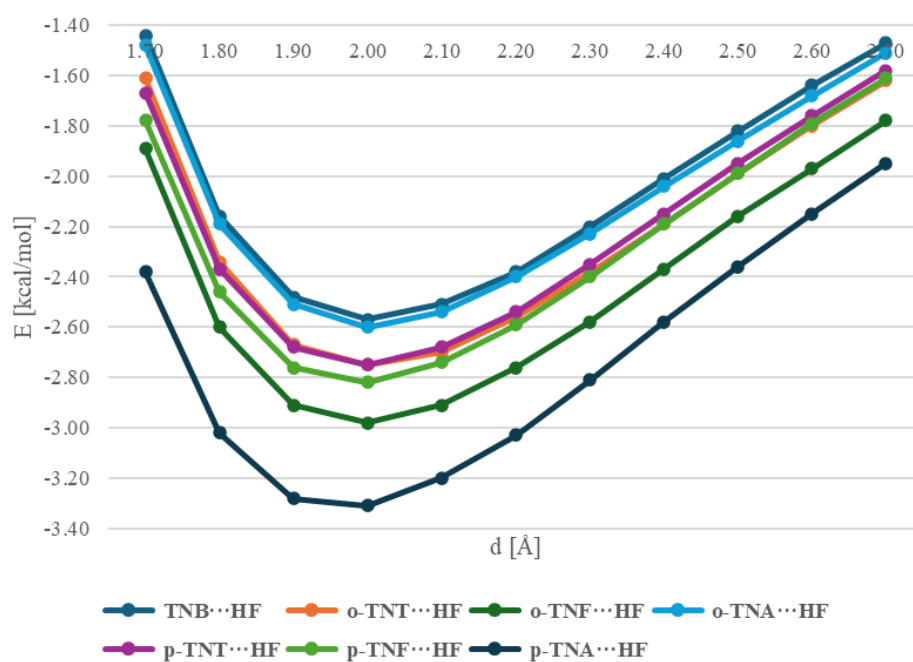
Прилог Г - Графички приказ зависности енергије интермолекулске С-Н $\cdots$ О интеракције од Н $\cdots$ О растојања за TNB $\cdots$ H₂O, TNF $\cdots$ H₂O, TNT $\cdots$ H₂O и TETRYL $\cdots$ H₂O модел системе укључујући пи оптимизоване геометрије и геометрије преузете из кристалних структура.



Прилог Д - Графички приказ зависности енергије интермолекуларске O-H...O-N интеракције од H...O растојања за TNB...H₂O, TNF...H₂O, TNT...H₂O и TETRYL...H₂O модел системе укључујући и оптимизоване геометрије и геометрије преузете из кристалних структура.



Прилог Б - Графички приказ зависности енергије интермолекулске N-O...H-F интеракције од H...O растојања за TNB...HF, TNF...HF, TNT...HF и TETRYL...HF модел системе.



Прилог Е - Израчунате енергије дисоцијације везе са ZPE корекцијом за све C-NO₂ везе код нитроароматичних молекула и код бис-асасNO₂ комплекса оксованадијума(IV) кобалта(II), никла(II), бакра(II) и цинка(II).

Молекул	Оптимизовани молекул	Ag ⁺ или комплекс радикал	NO ₂ [•] радикал	-E _{C-NO₂} [a.u.]	-E _{C-NO₂} [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]
TNB	-845,877431	-640,648434	-205,131908	-0,097089	-60,92
TNF _{o-C-NO₂}		-715,897137		-0,090483	-56,78
TNF _{o-C-NO₂}	-921,119528	-715,884205	-205,131908	-0,103417	-64,90
TNF _{p-C-NO₂}		-715,88693		-0,10069	-63,18
TNT _{o-C-NO₂}		-679,947532	-205,131908	-0,089614	-56,23
TNT _{p-C-NO₂}	-885,169054	-679,938187		0,098959	-62,10
TETRYL _{o-C-NO₂}		-939,818905		-0,088921	-55,80
TETRYL _{o-C-NO₂}	-1145,039734	-939,819876	-205,131908	-0,08795	-55,19
TETRYL _{p-C-NO₂}		-939,811407		-0,096419	-60,50
TETRYL _{N-NO₂} ^{vi}		-939,867611		-0,040215	-25,24
TATB	-1011,985838	-806,751099	-205,131908	-0,102831	-64,53
VO(acacNO ₂) ₂	-2118,925282	-	-205,13191	-0,124568	-78,17
		1913,668804			
Co(acacNO ₂) ₂	-2482,339456	-	-205,13191	-0,094009	-58,99
		2277,113539			
Ni(acacNO ₂) ₂	-2607,885082	-	-205,13191	-0,096385	-60,48
		2402,656789			
Cu(acacNO ₂) ₂	-2740,057538	-	-205,13191	-0,094819	-59,50
		2534,830809			
Zn(acacNO ₂) ₂	-2878,9286	-	-205,13191	-0,09258	-58,09
		2673,704112			

^{vi} Енергија дисоцијације N-NO₂ везе

Биографија аутора

Данијела Кретић рођена је 20. новембра 1995. године на Руднику код Горњег Милановца, Република Србија, где је завршила основну школу као носилац Вукове дипломе, док је 2014. године завршила средњу медицинску школу у Београду са одличним успехом.

Основне академске студије на Хемијском факултету Универзитета у Београду уписала је 2014. године, а завршила их 2018. године са просечном оценом 9,54 (девет и 54/100). Мастер академске студије уписала је 2018. године на истом факултету, а завршила их је 2019. године са просечном оценом 10,00 (десет и 100/100). Докторске академске студије уписала је 2019. године на студијском програму Хемија при Катедри за општу и неорганску хемију.

Од 2019. до 2020. године била је запослена као истраживач приправник на Иновационом центру Хемијског факултета у Београду, а од 2020. године је запослена као асистент при Катедри за општу и неорганску хемију на Хемијском факултету, Универзитета у Београду.

Добитница је специјалног признања Српског хемијског друштва за изузетан успех у току студирања у 2019. години. Усавршавала се на Макс-Планк институту за хемијску физику чврстог стања у Дрездену, СР Немачка као стипендиста Немачке службе за академску размену (DAAD стипендија).

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада _____

Ментор _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.