

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Milana M. Zarić

**EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE
VOLUMETRIJSKIH I STUKTURNIH
SVOJSTAVA I MODELOVANJE SMEŠA
NEZASIĆENIH ORGANSKIH
JEDINJENJA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Milana M. Zarić

**EXPERIMENTAL MEASUREMENTS
OF VOLUMETRIC AND STRUCTURAL
PROPERTIES AND MODELLING
MIXTURES OF UNSATURATED
ORGANIC COMPOUNDS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018.

Mentor:

Dr Mirjana Lj. Kijevčanin, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurškog fakulteta

Članovi komisije:

Dr Mirjana Lj. Kijevčanin, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurškog fakulteta

Dr Branko Bugarski, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurškog fakulteta

Dr Ivona Radović, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurškog fakulteta

Dr Vesna Medaković, docent
Univerziteta u Beogradu, Hemijskog fakulteta

Datum odbrane:

Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorki dr Mirjani Kijevačnin na velikoj podršci i pomoći, na korisnim savetima i posvećenom vremenu, kao i na ukazanom strpljenju.

Profesoru dr Branku Bugarskom želim da se zahvalim na pomoći i bezrezervne podrške koju mi je pružio. Zahvaljujem dr Ivoni Radović na praktičnim savetima i nesebičnoj pomoći na koju sam uvek mogla da računam. Dr Vesni Medaković zahvaljujem na savetima i sugestijama, koji su doprineli kvalitetu napisane doktorske teze.

Posebno želim da se zahvalim divnim kolegama na savetima i stručnoj pomoći, koja mi je olakšala izradu disertacije, kao i na svakodnevnoj podršci.

Eksperimentalno određivanje volumetrijskih i strukturnih svojstava i modelovanje smeša nezasićenih organiskih jedinjenja

Sažetak

Poznavanje termodinamičkih svojstava tečnih supstanci i njihovih smeša značajno je za optimizaciju industrijskih procesa i za projektovanje industrijskih postrojenja. Cilj ove doktorske disertacije je upoređivanje svojstava zasićenih i nezasićenih organiskih jedinjenja, njihovih termodinamičkih karakteristika, međumolekulskih interakcija i ponašanja u smešama. Ispitivani su zasićeni i nezasićeni alkoholi i njihove smeše sa alkanima, jer ova jedinjenja su veoma značajna u industriji, naročito u naftnoj industriji, industriji polimera i prehrambenoj industriji.

Eksperimentalno su izmerena termodinamička svojstava zasićenih i nezasićenih alkohola i njihovih smeša sa alkanima i na osnovu izmerenih vrednosti određene su dopunske veličine pri mešanju tečnosti. Urađena je FT-IR analiza ovih sistema na osnovu koje su dobijeni podaci o intermolekulskim interakcijama, a kvantno mehaničkim metodama su modelovane interakcije u proučavanim čistim tečnostima i njihovim smešama.

Podaci dobijeni na osnovu eksperimentalnih merenja pokazuju mnoge sličnosti smeša nezasićenih i zasićenih alkohola, ali ukazuju i na značajne razlike. Najznačajnija razlika između dva proučavana sistema je uočena u vrednostima promene viskoznosti. Promena viskoznosti je značajno veća za smešu zasićenih jedinjenja, dok manja promena viskoznosti u smeši nezasićenog alkohola i alkana ukazuje na veće trenje, što se može objasniti interakcijama dvostruke veze ili možda i specifičnom konformacijom ovog alkohola prouzrokovanom prisustvom dvostruke veze. Poređenje FT-IR spektara čistog nezasićenog alkohola i smeše sa alkanom ukazuju na promenu u interakcijama dvostruke veze alkohola.

Rezultati veoma pouzdanog kvantno mehaničkog modelovanja interakcija u model sistemima sa nezasićenim i zasićenim molekulima pokazuju da su interakcije između molekula sa jednostrukom i dvostrukom vezom jače od interakcija između dva molekula sa jednostrukim vezama i dva molekula sa dvostrukim vezama. Ovi rezultati su u skladu sa eksperimentalno opaženim većim trenjem u smeši nezasićenog alkohola i

alkana. Modelovanje FT-IR spektara pokazuje da interakcija između dvostruke veze i alkoholne –OH grupe utiče na ponašanje nezasićenog alkohola u smešama.

Eksperimentalni rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji ukazuju na razlike u ponašanju smeša zasićenih i nezasićenih alkohola, dok rezultati modelovanja interakcija mogu da objasne uticaj dvostrukih veza na ponašanje smeša.

Ključne reči: eksperimentalna merenja, gustina, viskoznost, dopunske termodinamičke veličine, FT-IR analiza, molekulske interakcije, alkoholi, nezasićena organska jedinjenja, DFT metode, *ab initio* metode

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj:

Experimental measurements of volumetric and structural properties and modelling mixtures of unsaturated organic compounds

Abstract

Data on the thermodynamic properties of liquid substances and their mixtures is important for optimizing industrial processes and design of industrial plants. The goal of this doctoral dissertation is to compare the properties of saturated and unsaturated organic compounds, their thermodynamic characteristics, intermolecular interactions and behavior in mixtures. Saturated and unsaturated alcohols and their mixtures with alkanes were studied, since these compounds are very important in the industry, especially in the petrochemical industry, the polymer industry and the food industry.

The thermodynamic properties of saturated and unsaturated alcohols and their mixtures with alkanes were measured experimentally and, the results of measured values were further used to determine excess and deviation properties in the mixtures. Based on the FT-IR analysis of these systems data on intermolecular interactions were obtained, while using quantum mechanical methods interactions of pure liquids and their mixtures were modeled.

The data obtained from experimental measurements indicate significant similarities of mixtures of unsaturated and saturated alcohols, however, also indicate some important differences. The most significant difference between the two studied systems is observed in the values of viscosity deviation. The viscosity deviation is significantly higher for the mixture of saturated compounds, while a slight change in viscosity of the mixture of unsaturated alcohol and alkane indicates higher friction. This can be explained by interactions of the double bond or perhaps by the specific conformation of the alcohol caused by the presence of a double bond. Comparison of the FT-IR spectra of pure unsaturated alcohol and mixture with alkane indicates a change in the interaction of the double bond of alcohol.

The results of a very reliable quantum mechanical modeling of interactions in model systems with unsaturated and saturated molecules show that the interactions between molecules with single and double bonds are stronger than the interactions between two molecules with single bond, and two molecules with double bonds. These

results are in accordance with experimentally observed higher friction in the mixture of unsaturated alcohol and alkane. Modeling the FT-IR spectra indicates the effect of the interaction between the double bond and the alcohol-OH group on the behavior of unsaturated alcohols in the mixtures.

Experimental results in this doctoral dissertation can point out the differences in the behavior of mixtures of saturated and unsaturated alcohols, while the results of interaction modeling can explain the effect of double bond on behavior of mixtures.

Key words: experimental measurements, density, viscosity, excess and deviation thermodynamic properties, FT-IR analysis, molecular interactions, alcohols, unsaturated organic compounds, DFT methods, *ab initio* methods

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Chemical Engineering

UDC number:

.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	10
2.1 Sistemi izabrani za istraživanje	10
2.1.1 Alkani	12
2.1.2 Alkoholi	13
2.2 Termodinamička svojstva	15
2.2.1 Gustina	16
2.2.2 Viskoznost	16
2.2.3 Indeks refrakcije	18
2.2.4 Brzina prostiranja zvuka	19
2.3 Dopunska termodinamička svojstva	20
2.3.1 Dopunska molarna zapremina	20
2.3.2 Promena viskoznosti pri mešanju	21
2.3.3 Promena indeksa refrakcije pri mešanju	21
2.3.4 Promena brzine prostiranja zvuka pri mešanju	22
2.4 Obrada dopunskih veličina	22
2.5 FT-IR analiza	24
2.6 Kvantno mehaničke metode	28
2.6.1 Istorija i teorijska pozadina kvantno mehaničkih metoda	28
2.6.2 Hartee-Fock i <i>ab initio</i> metode	31
2.6.3 Teorija funkcionala elektronske gustine (DFT)	32
2.6.4 Površina potencijalne energije	33
2.6.5 Teorija perturbacije adaptacija simetrije (SAPT)	35
2.6.6 Referentna studija	36
3. Eksperimentalni deo i metodologija	38
3.1 Pregled eksperimentalne aparature	38
3.1.1 Osnovne karakteristike i način rada gustinomera	39

3.1.2 Osnovne karakteristike i način rada viskozimetra	40
3.1.3 Osnovne karakteristike i način rada refraktrometra	42
3.1.4 Osnovne karakteristike i postupak merenja prostiranja brzine zvuka	43
3.2 Opis postupka pripreme uzorka i određivanje nesigurnosti merenja	45
3.2.1 Postupak pripreme uzorka	45
3.2.2 Određivanje nesigurnosti merenja	46
3.3 Osnovne karakteristike i način rada FT-IR spektrometra	48
3.4 Modelovanje kvantno mehaničkim metodama	49
4. Eksperimentalni rezultati i diskusija	51
4.1 Rezultati eksperimentalnih merenja	51
4.1.1 Rezultati eksperimentalnih merenja čistih supstanci	52
4.1.2 Rezultati eksperimentalnih merenja smeša	57
4.1.2.1 Sistem 1-heksanol + n-heksan	58
4.1.2.2 Sistem <i>cis</i> -3-heksen-1-ol + n-heksan	66
4.1.3 Analiza rezultata dobijenih eksperimentalnim merenjem	70
4.2 Rezultati FT-IR analize	79
4.2.1 FT-IR analiza čistih supstanci	79
4.2.2 FT-IR analiza binarnih sistema	86
4.2.2.1 FT-IR analiza sistema 1-heksanol + n-heksan	86
4.2.2.2 FT-IR analiza sistema <i>cis</i> -3-heksen-1-ol + n-heksan	89
4.2.3 Modelovanje FT-IR rezultata i diskusija rezultata FT-IR analize i eksperimentalnih merenja	93
5. Modelovanje zasićenih i nezasićenih sistema i njihovih interakcija	96
5.1 Modelovanje interakcija u sistemima sa 2-butenom i butanom	97
5.1.1 Interakcije za model sisteme u dimerima 2-butena	100
5.1.2 Interakcije za model sisteme između 2-butena i butana	106
5.1.3 Interakcije za model sisteme butanskih dimera	109
5.1.4 Priroda interakcije u proučavanim model sistemima	111
5.2 Poređenje tačnosti velikog broja <i>ab initio</i> i DFT metoda	114
5.2.1 Referentni rezultati za model sisteme 2-butenskog dimera	115

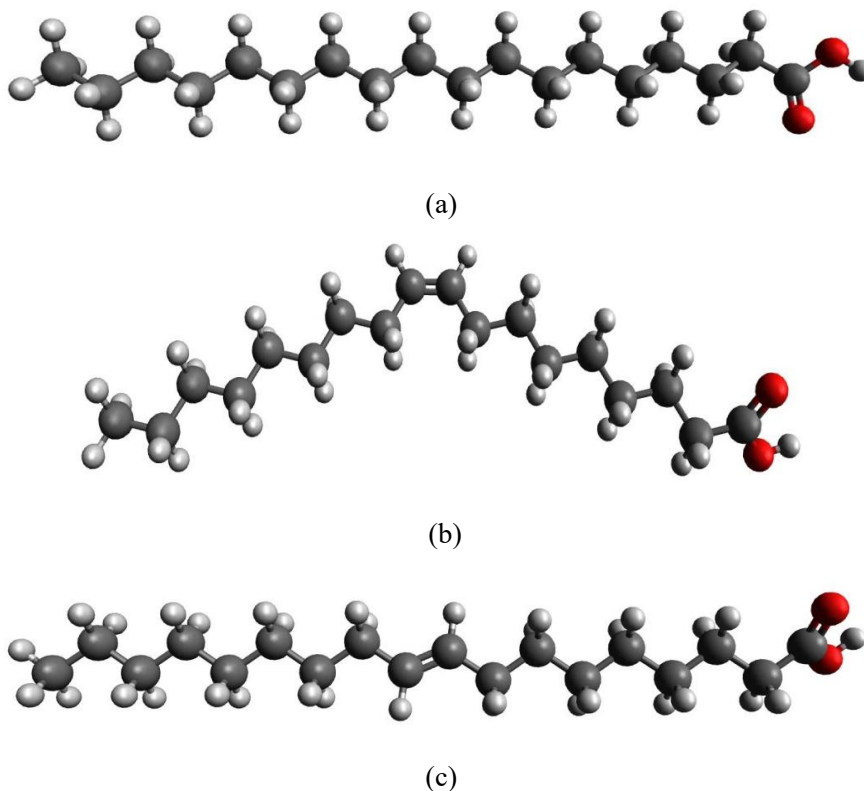
5.2.2 Referentni rezultati za model sisteme 2-buten / butana	118
5.2.3 Referentni rezultati za model sisteme dimera butana	122
5.2.4 Sveobuhvatni referentni rezultati za sve sisteme zajedno	125
5.2.5 Referentne krive potencijalnih energija	128
6. Zaključak	137
7. Literatura	144
Prilog A – tabele	156
Prilog B – slike	194
Biografija autora	201
Izjava o autorstvu	202
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	203
Izjava o korišćenju	204

1. UVOD

Poznavanje termodinamičkih svojstava tečnih supstanci i njihovih smeša, kao što su gustina, viskoznost, indeks refrakcije i brzina prostiranja zvuka omogućava analizu industrijskih procesa i projektovanje industrijskih postrojenja. Pored toga, poznavanje ovih osobina igra bitnu ulogu u razumevanju prirode supstance i njihovih smeša. S obzirom da na svojstva supstanci utiču interakcije između molekula, poznavanje međumolekulskih interakcija daje uvid u ponašanje jedinjenja i omogućava predviđanje ponašanja jedinjenja i smeša [1].

Svako svojstvo na specifičan način karakteriše ponašanje tečnih smeša. Tečne smeše imaju veliku ulogu u više grana industrija, u ovoj disertaciji pažnja je prvenstveno posvećena prehrambenoj i naftnoj industriji. Za svako industrijsko postrojeno je bitno da projektovanje procesa bude optimizovano i energetski efikasno [2-4]. Zbog toga je neophodno dobro poznavanje karakteristika supstanci i jedinjenja korišćenih u industrijskim postrojenjima. Gustina i viskoznost su među najbitnijim svojstvima i često imaju praktičnu primenu. Gustina i dopunska zapremina pokazuju strukturnu promenu i ukazuju na način pakovanja molekula u ispitivanim smešama. Takođe, pomoću ovih svojstava analizira se ponašanje jedinjenja u smeši i uticaj međumolekulskih interakcija u smešama. Vrednosti ovih svojstava ukazuju na promene međumolekulskih interakcija i može da se zaključi da li su interakcije više ili manje privlačne u odnosu na čiste supstance. Viskoznost je svojstvo koje ukazuje na tok fluida i međumolekulske

interakcije i zbog toga je jedno od najbitnijih i često korišćeno svojstvo u hemijsko-inženjerskim analizama. Oba svojstva, gustina i viskoznost, su značajna pri projektovanju postrojenja i analizi kvaliteta u procesnim industrijama. Indeks refrakcije opisuje svojstvo kako se svetlost prostire kroz određenu materiju. Ovo svojstvo određuje kako se putanja svetlosti prelama u kontaktu sa drugim medijumom. Svojstvo brzine prostiranja zvuka definiše distancu po jedinici vremena kojom zvučni talas propagira kroz uzorak. Ova dva svojstva, indeks refrakcije i brzina zvuka, takođe zavise od karakteristike molekula, međumolekulskih interakcija i njihovog pakovanja u čistim tečnostima i smešama.



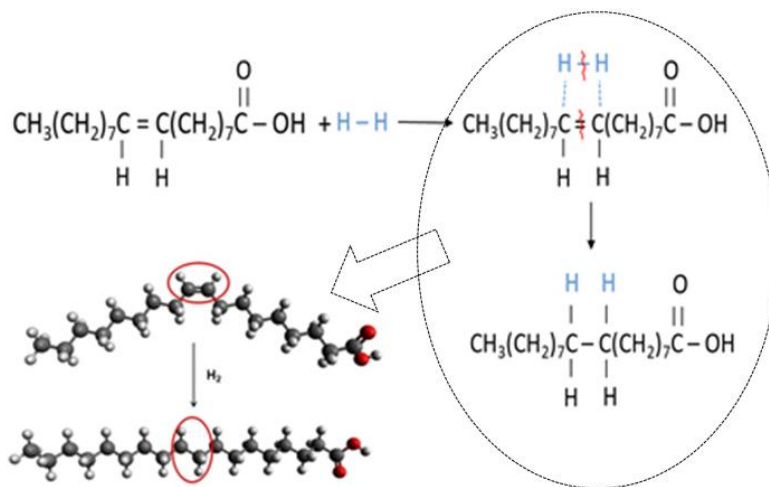
Slika 1.1. Trodimenzionalna reprezentacija strukture (a) zasićene, (b) nezasićene *cis* i (c) nezasićene *trans* masne kiseline

Istraživanje svojstava jedinjenja i njihovih smeša je značajno zbog novih saznanja o datim sistemima i time se proširuje baza podataka novim eksperimentalnim podacima. Za uspešnu industrijsku proizvodnju, projektovani industrijski procesi moraju biti optimizovani [2-

4]. a za optimizaciju je neophodno da su svojstava smeša poznata. Zato je prioritet ispitivanje sistema i smeša koji se javljaju u industrijskim procesima.

Jedna od bitnih grana industrije je prehrambena industrija. Zadnjih decenija veliku pažnju je privuklo ispitivanje *cis*- i *trans*- masnih kiselina. Masne kiseline mogu biti zasićene masne kiseline (uglavnom se nalaze u životinjskim mastima) i nezasićene masne kiseline (uglavnom se nalaze u uljima). Razlike u strukturi zasićenih i nezasićenih, *cis*- i *trans*- masnih kiselina su prikazane na slici 1.1.

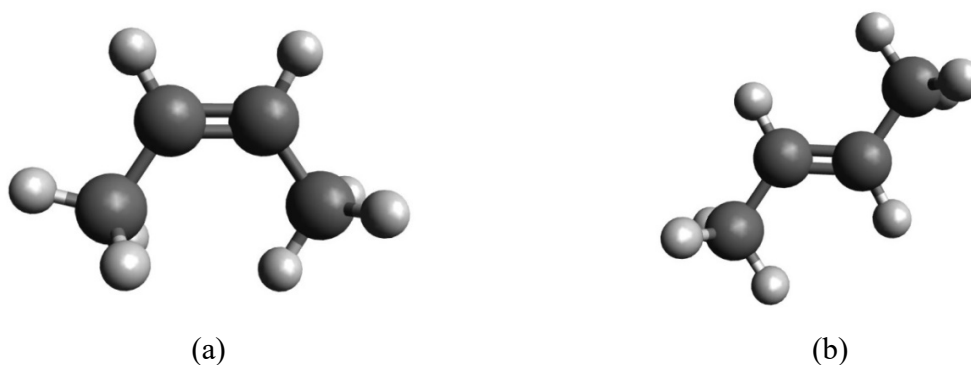
U prirodi se javljaju samo *cis*- nezasićene masne kiseline. *Trans*- masne kiseline praktično se ne nalaze u prirodi, odnosno u vrlo maloj količini se pojavljuju u mesu, mlečnim proizvodima i u jestivim uljima. *Trans*- masne kiseline koje se nalaze u hrani dobijaju se tokom industrijskih procesa. U industriji se nezasićene masne kiseline, koje se nalaze u biljnom ulju, hidrogenizuju, odnosno, adicijom vodonika na dvostruke veze se prevode u zasićene kiseline. Proces se odvija pod visokim pritiskom uz prisustvo vodonika (slika 1.2).



Slika 1.2. Hidrogenizacija dvostruke veze, nezasićene kiseline adicijom prelaze u zasićene kiseline

Ovim procesom se tečno agregatno stanje, ulje, pretvara u čvrsto, mast, na sobnoj temperaturi. Cilj hidrogenizacije je dobijanje zasićenih masnih kiselina, koje su stabilnije, a time

se produžava rok trajanja hrani i sprečava da se hrana pokvari (užegne). Međutim, u toku ovog procesa obično se ne pretvore sve nezasićene masne kiseline u zasićene, već deo nezasićenih masnih kiselina preostane i usled drastičnih uslova u procesu hidrogenizacije, one se izomerizuju u *trans*-masne kiseline. Ovakva delimično hidrogenizovana ulja su glavni izvor veštačkih *trans*-masnih kiselina u prehrambenim proizvodima [5]. Istraživanja pokazuju da su *trans*-masne kiseline direktno povezane sa srčanim bolestima i utiču na kardiovaskularna oboljenja [6-8]. Konzumiranje *trans*-masti povećava nivo LDL, poznati kao „loš“ holesterol u krvi. Povišen nivo LDL holesterola u krvi povećava rizik od dobijanja srčanih bolesti, što je jedan od glavnih uzroka smrti (u SAD po podacima FDA, Food and Drug Administration, SAD) [9]. Kao što je već pomenuto, *trans*-masne kiseline se dobijaju tokom industrijske prerade i svi proizvodi obeleženi oznakom „delimično hidrogenizovano ulje“ sadrže *trans*-masne kiseline. FDA je 2015. doneo odluku da se iz svih proizvoda u sledeće tri godine izbaci delimično hidrogenizovano ulje iz upotrebe i proglasio da ovi proizvodi više nisu GRAS (generally recognized as safe) proizvodi [10].

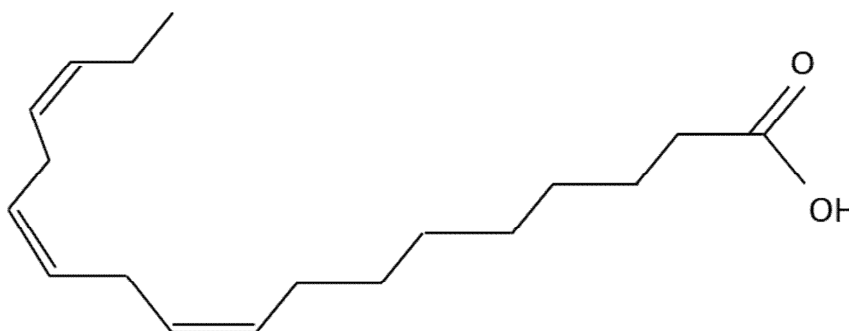


Slika 1.3. Prikaz razlike u konfiguracijama *cis*- i *trans*-izomera: (a) *cis*-2-buten, (b) *trans*-2-buten

Razlika između *cis*- i *trans*-izomera je u prostornom rasporedu atoma u molekulu, dok dva izomera imaju potpuno isti molekulski sastav, isti broj atoma, istu vrstu atoma i isti način na koji su atomi povezani (slika 1.3). Razlika u orijentaciji atoma oko dvostruke veze omogućuje *trans*-izomeru veću stabilnost od *cis*-izomera (slika 1.3). Stabilnost se objašnjava time što *trans*-izomeri imaju voluminozne grupe sa različitih strana dvostruke veze, čime se smanjuje njihovo međusobno odbijanje i time stabilizuje cela struktura. Uprkos sličnosti u molekulskom sastavu, svojstva *cis*- i *trans*-izomera mogu da se razlikuju, a najbolji primer su već pomenute *cis*- i *trans*-

masne kiseline. Oblik molekula je definisan konfiguracijom izomera, što utiče i na njegovu sposobnost pakovanja

Karakteristično za molekule sa *cis*-konfiguracijom je to što je molekul savijen (slika 1.1). Što je lanac bogatiji *cis*-dvostrukim vezama, to je molekul manje linearan, više je savijen, što je prikazano na slici 1.4. Ovakva geometrija molekula dovodi do otežane sposobnosti pakovanja molekula sa *cis*-konfiguracijama.



Slika 1.4. Molekulska struktura alfa-linoleinske kiseline

Sa druge strane, *trans*-konfiguracija prikazana na slici 1.3(b), omogućava da *trans*-izomeri izgledaju kao linearni molekuli (ravni lanci), slično kao zasićeni molekuli, što omogućava *trans*-izomerima da se bolje pakuju. Upravo to svojstvo *trans*-izomera, omogućava dobro pakovanje, odnosno taloženje, *trans*-masnih kiselina, što utiče na krvne sudove i ljudsko zdravlje [11].

Molekuli sa dvostrukim vezama su važni ne samo kao nezasićene masne kiseline, već i kao drugi organski molekuli i biomolekuli. Na primer, amino kiseline sa aromatičnim prstenovima igraju značajnu ulogu u strukturi proteina, kao i u procesima uvijanja proteina, dok su osnovni gradivni elementi DNK i RNK molekula nezasićene heterociklične baze [12].

Među raznim sistemima i brojnim procesima u kojima dvostruka veza igra ulogu, pored pomenute hidrogenizacije, bitan je proces polimerizacije, u kome se iz nezasićenih jedinjenja dobijaju polimeri. Pored toga što je dvostruka veza značajna za proces polimerizacije, ona je značajna i za polimere koji sadrže dvostruke veze (polimeri dobijeni polimerizacijom diena i alkina), jer prisustvo dvostruke veze, utiče na svojstva samog polimera [13-15]. Takođe, proces

prečišćavanja alkena je važan petrohemijski proces koji zavisi od interakcije dvostrukih veza [16-19].

Alkoholi takođe mogu da budu nezasićeni i u ovoj tezi su ispitivani upravo nezasićeni i zasićeni alkoholi. Nezasićen alkohol, *cis*-3-heksen-1-ol ima intenzivan miris koji podseća na sveže pokošenu travu. Zbog ovog mirisa koristi se u industriji parfema i kao aroma u prehrambenoj industriji, a značajan je i kao uspešan feromon za neke vrste insekata [20,21].

Specifična karakteristika molekula sa dvostrukom vezom je velika gustina elektrona i velika polarizibilnost, što uzrokuje značajne disperzije i elektrostatičke međumolekulske interakcije. Zbog toga su interakcije molekula sa dvostrukom vezom značajne u praktičnoj primeni, ali interesantne i za teorijska proučavanja [22-40]. Molekuli sa nezasićenim vezama mogu biti uključeni u različite vrste interakcija. Iako su do sada najčešće proučavane interakcije aromatičnih molekula [22-23, 27-29], neke studije su se bavile i interakcijama nezasićenih jedinjenja sa dvostrukim vezama, uglavnom na primeru molekula etena [30-40].

U našoj grupi, u Laboratoriji za određivanje hemijsko-inženjerskih parametara na Tehnološko-metalurškom fakultetu, ispituju se osobine i ponašanje različitih smeša, uključujući i smeše nezasićenih jedinjenja u kojima interakcije dvostrukih veza igraju ulogu [41-43].

Zbog interesantnih svojstava nezasićenih jedinjenja, kao i razlike u njihovim svojstvima u odnosu na zasićena jedinjenja, za izradu ove doktorske disertacije izabrani su sistemi sa zasićenim i nezasićenim jedinjenjima, ispitivana su svojstva ovih sistema, kao i razlike među njima. U okviru ove doktorske disertacije urađena su eksperimentalna merenja izabranih čistih tečnosti, kao i njihovih smeša. Pored eksperimentalnih merenja, urađeno je i teorijsko molekulsko modelovanje međumolekulskih interakcija u čistim jedinjenjima i u smešama korišćenjem kvantno mehaničkih, *ab initio* i DFT, metoda. Na osnovu eksperimentalnih merenja moguće je izvesti zaključke o svojstvima smeša nezasićenih i zasićenih jedinjenja, o razlikama u njihovom ponašanju, a moguće je i predvideti ponašanje smeša. Na osnovu rezultata molekuskog modelovanja i analiziranjem ovih rezultata zajedno sa rezultatima eksperimentalnih merenja, moguće je rasvetliti promene na molekuskom nivou, koje se u smešama javljaju kao posledica pakovanja molekula i međumolekulskih interakcija, kao i razlike u ponašanju *cis*- i *trans*-izomera nezasićenih jedinjenja i njihovih smeša.

Ispitivani sistemi su značajni u industrijskim procesima, a nisu dovoljno ispitivani do sada. Za eksperimentalno ispitivanje u ovoj tezi izabrani su zasićeni i nezasićen alkohol i njihove

smeše sa alkanima, jer su smeše alkohola i alkana značajne u naftnoj industriji. Pored toga, proučavano nezasićeno jedinjenje ima i široku industrijsku primenu. Kao što je već pomenuto, nezasićen alkohol, *cis*-3-heksan-1-ol ima industrijsku primenu zbog svog intenzivnog mirisa [44, 45].

Zasićeni i nezasićeni alkoholi imaju sposobnosti da grade nekoliko različitih međumolekulskih interakcija. Kod zasićenih alkohola postoji mogućnost stvaranja vodonične veze, dok kod nezasićenih alkohola, pored mogućnosti za stvaranje vodonične veze, postoji i mogućnost interakcija dvostruke veze. U tezi su eksperimentalno ispitivani sistemi čistih alkohola 1-heksanol i *cis*-3-heksen-1-ol, kao i smeše 1-heksanol + n-heksan i *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan. Čist 1-heksanol i njegova smeša su ispitivani i opisani u literaturi, dok su čist *cis*-3-heksen-1-ol i njegova smeša sa n-heksanom po prvi put ispitivani u ovoj tezi. S obzirom da su za sistem 1-heksanol + n-heksan termodinamički parametri već ispitivani, izmerena svojstva u eksperimentalnom delu upoređena su sa literaturnim podacima. Za *cis*-3-heksen-1-ol u literaturi postoje samo podaci za gustinu njegove smeše sa vodom i to za beskonačno razblaženje, dok čisto jedinjenje i njegove smeše sa alkanima nisu nikada ranije proučavane. Naše istraživanje je doprinelo proširivanju baze podataka novim izmerenim parametrima za čist *cis*-3-heksen-1-ol i za smešu ovog jedinjenja sa n-heksanom. Pored toga detaljno je urađena analiza međumolekulskih interakcija ovog jedinjenja. Ispitivanje i analiza međumolekulskih interakcija je urađena pomoću dopunskih efekata mešanja, uz pomoću FT-IR spektara i pomoću kvantno mehaničkih proračuna.

Prvo je urađeno eksperimentalno određivanje volumetrijskih i strukturnih svojstava smeša nezasićenih i zasićenih alkohola. Eksperimentalna merenja su obuhvatila merenje gustine, viskoznosti, indeksa refrakcije i brzine prostiranja zvuka čistih supstanci i smeša nezasićenih i zasićenih alkohola. Sva eksperimentalna merenja su urađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, u Laboratoriji za Hemijsko-inženjersku termodinamiku. Ova Laboratorija ima veliko iskustvo u merenju termodinamičkih svojstava različitih smeša [41-43,46-50]. Rezultati dobijeni u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju nastavak dosadašnjih istraživanja i proširenje znanja i podataka o smešama organskih jedinjenja. Na osnovu eksperimentalnih merenja, izračunata je dopunska zapremina i promena ostalih svojstava smeša.

Gustina i brzina zvuka je merena na instrumentu Anton Paar DSA 5000 M, indeks refrakcije je meren na Anton Paar RXA156, dok je viskoznost merena na Anton Paar SVM

3000/G2. Sva merenja su vršena u istom temperaturnom opsegu i na atmosferskom pritisku. Na osnovu izmerenih eksperimentalnih podataka određene su dopunske veličine, iz gustine su dobijene vrednosti dopunske molarne zapremine V^E , iz viskoznosti su dobijene promene viskoznosti pri mešanju $\Delta\eta$, iz indeksa refrakcije su određene promene indeksa refrakcije Δn_D , dok su iz brzine zvuka određene promene brzine zvuka Δu . Korelisanje eksperimentalnih tačaka urađeno je pomoću empirijske Redlich-Kister jednačine za binarne sisteme. Kao što je već napomenuto, ova svojstva su bitna jer se koriste u velikom broju hemijsko-inženjerskih proračuna za industrijske procese i postrojenja. Zato je cilj dobiti tačne podatke za svaku ispitanu smešu i na svakoj temperaturi. S obzirom na to da je eksperimentalno i vremenski zahtevno ispitivanje na svakoj temperaturi pojedinačno, postoje modeli koji koriste eksperimentalno izmerene vrednosti. Da bi modeli mogli biti korišćeni sa sigurnošću, moraju dati odlične rezultate korelisanjem. Pored toga modeli mogu da se koriste i za predviđanje.

Dodatno eksperimentalno ispitivanje urađeno je *Fourier Transform Infrared* (FT-IR) analizom koja jasno pokazuje strukturu i interakcije molekula. Analizom FT-IR spektara može da se odredi koje funkcionalne grupe postoje u molekulu, koje veze su jednostruke ili višestruke i kako su atomi povezani međusobno. Princip rada se zasniva na pokretanju vibracija u molekulu IC zračenjem. Najčešće se koristi za dobijanje informacija o prisustvu ili odsustvu određenih molekulskih fragmenata, specijalno funkcionalnih grupa. FT-IR analiza takođe ukazuje na međumolekulske interakcije, što je od velikog značaja za razumevanje ponašanja, kako čistih tečnosti tako i njihovih smeša.

U ovoj disertaciji, kao novi aspekt proučavanja čistih tečnosti i smeša, uveli smo, pored eksperimentalnog merenja, i teorijske, kvantno mehaničke metode (*ab initio* i DFT metode), koje daju informacije o geometriji i energijama interakcija među molekulima, o prirodi interakcija, kao i podatke o položaju vibracionih traka u IC spektrima. Za ovaj način analize interakcije molekula sa dvostrukim vezama, izabrani su *cis*- i *trans*-2-buten sistemi kao jednostavni model sistemi nezasićenih molekula sa dvostrukim vezama [51]. U cilju nalaženja odgovarajuće *ab initio* ili DFT metode, kao i odgovarajuće kombinacije metode sa baznim skupom, pogodne za proučavanje ovih sistema, ispitan je veliki broj metoda i njihovih kombinacija sa baznim skupovima, ukupno 180 kombinacija, odnosno teorijskih nivoa [52]. U cilju dobijanja veoma pouzdanih rezultata urađeni su i proračuni na CCSD(T)/CBS nivou, koji se smatra zlatnim standardom u kvantnoj hemiji, jer daje izrazito tačne rezultate [53,54]. Pored izračunavanja

geometrija i energija interakcija, uradili smo i analizu prirode interakcija korišćenjem SAPT (*Symmetry-Adapted Perturbation Theory*) metode [55-59].

2. TEORIJSKI DEO

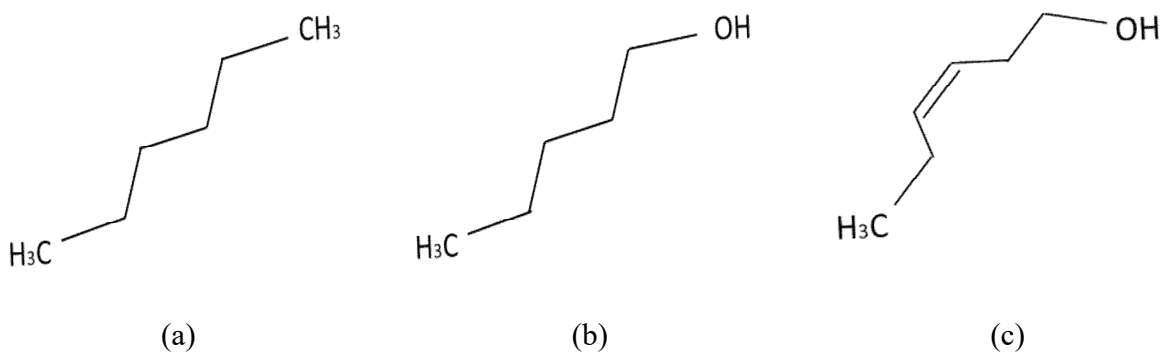
Predmet ove doktorske disertacije je upoređivanje sistema zasićenih i nezasićenih organskih jedinjenja, njihove termodinamičke karakteristike, međumolekulske interakcije i ponašanja u smešama. Tokom izrade ove disertacije, eksperimentalno su određivane volumetrijska i strukturna svojstva jedinjenja i smeša i urađeno je modelovanje njihovih interakcija, kako čistih komponenti tako i njihovih smeša. Pomoću dobijenih rezultata moguće je objasniti strukturne promene koje se u njima javljaju kao posledica molekulske strukture i međumolekulskih interakcija. Moguće je izvesti zaključke o svojstvima smeša nezasićenih i zasićenih jedinjenja, zaključiti o razlikama u njihovom ponašanju, predvideti ponašanje smeša nezasićenih i zasićenih organskih jedinjenja, kao i razlike u ponašanju *cis* - i *trans*- izomera nezasićenih jedinjenja i njihovih smeša. U ovom poglavlju će biti opisan izbor jedinjenja, pregled i opis procedura za eksperimentalna merenja, kao i metode kvantno mehaničkog modelovanja.

2.1 SISTEMI IZABRANI ZA ISTRAŽIVANJE

Sistemi izabrani za proučavanje su nezasićena organska jedinjenja i njihova odgovarajuća zasićena jedinjenja. Sistemi su izabrani na osnovu sledećih kriterijuma. Prvo, ovi sistemi

omogućavaju upoređivanje razlika u smešama zasićenih i nezasićenih jedinjenja. Drugo, termodinamičke karakteristike jednog od izabranih sistema su nepoznate u literaturi. Treće, za jedan od proučavanih sistema termodinamičke karakteristike su ispitane ranije i poznate u literaturi, što je omogućilo upoređivanje sa literaturnim podacima. I na kraju, najvažnije, izabrani sistemi su od prepoznatljivog značaja u industrijskim procesima.

U organskoj hemiji postoje zasićena i nezasićena hemijska jedinjenja. Alifatični molekuli u organskoj hemiji su aciklična ili ciklična, nearomatična jedinjenja. Atomi ugljenika su spojeni u lanac, koji može biti prav ili razgranati niz. Niz ugljovodonika može da bude zasićen, kada sadrži samo jednostruke veze, ili nezasićen, kada sadrži dvostruke ili trostruke veze. Zasićena jedinjenja, kao što su alkani, imaju sve atome ugljenika spojene jednostrukom vezom, dok nezasićena jedinjenja, kao što su alkeni, dieni i alkini, imaju dvostruke i/ili trostruke veze u nizu ugljenika. Pored toga, jedinjenja sa dvostrukim vezama mogu da imaju izomere sa *cis*- i *trans*-konfiguracijom. Najpoznatiji primer iz svakodnevnog života su masti i ulja gde zasićena i nezasićena jedinjenja, sa istim brojem ugljenika i istim redosledom povezivanja u nizu, pokazuju razlike u karakteristikama i ponašanju. Jedinjenja koja su bogata zasićenim vezama se nalaze uglavnom u čvrstom agregatnom stanju na sobnoj temperaturi (masti), dok su jedinjenja koja sadrže nezasićene veze u tečnom agregatnom stanju na sobnoj temperaturi (ulja). Na slici 2.1 su predstavljene strukturne formule supstanci koje su eksperimentalno ispitane u ovoj disertaciji, zasićen i nezasićen alkohol, koji se ne razlikuju u dužini niza, već samo u jednoj vezi, koja je u slučaju zasićenog alkohola jednostruka, a u slučaju nezasićenog alkohola dvostruka.



Slika 2.1. Strukturne formule ispitivanih supstanci: (a) zasićeni alkan, n-heksan; (b) zasićeni alkohol, 1-heksanol; (c) nezasićeni alkohol, *cis*-3-heksen-1-ol

Posebno interesovanje za određivanje termodinamičkih osobina smeše alkohol i alkan dolazi od naftne industrije. U naftnoj industriji, tokom procesa rektifikacije, smeše n-alkana i alkanola se koriste kao aditivi [60]. Termodinamička svojstva binarnih smeša 1-heksanola sa organskim rastvarčima su objavljena u literaturi [61-68]. Dubey i Sharma su objavili osobine binarnih smeša 1-heksanola sa n-heksanom, n-oktanom i n-dekanom u temperaturnom opsegu od 298,15 do 308,15 K [60]. Njihovi rezultati pokazuju razlike u dopunskoj zapremini u zavisnosti od dužine lanca alkana. Za smešu 1-heksanol+n-heksan opažene su negativne vrednosti za dopunsku zapreminu za skoro ceo opseg molarnih udela 1-heksanola. Za smešu 1-heksanol+n-oktan dopunske zapremine su pozitivne, za skoro ceo opseg molarnih udela, dok smeša 1-heksanol+n-dekan ima pozitivne vrednosti za ceo opseg molarnih odnosa. Sa porastom temperature, dopunska zapremina za 1-heksanol+n-heksan postaje sve negativnija, dok za 1-heksanol+n-oktan/n-dekan postaje sve pozitivnija. Pored uticaja dužine lanca alkana [69], urađene su i studije koliki je uticaj dužina lanca alkohola [70-72] za binarne smeše, gde su smeše pravljenе sa jednom istom supstancom i više različitih alkohola. Ove studije su omogućile upoređivanje interakcija u smešama različitih alkohola [70-72]. Smeša heksanola i heksana je proučavana u nekoliko studija [73-82].

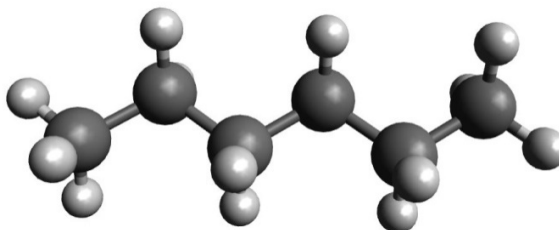
2.1.1 Alkani

Alkani su zasićeni ugljovodonici, u kojima su sve veze jednostruke. Opšta formula za alkane je C_nH_{2n+2} . U ovoj doktorskoj disertaciji, za eksperimentalno ispitivanje, korišćen je n-heksan.

n-heksan

Supstanca n-heksan je bezbojna tečnost, bez mirisa, tačka ključanja je oko 68 °C. Koristi se kao jeftin, a relativno bezbedan, veoma nereaktivan i vrlo lako isparljiv nepolarni rastvarač. Na slici 2.2 je prikazana njegova struktura u tri dimenzije. Glavna upotreba n-heksana u industriji je za pravljenje lepka za cipele i kožnih proizvoda, a koristi se i kao gumeni i adhezivni rastvarač. Često se koristi u prehrambenoj industiji koja je bazirana na ekstrakciji kuhinjskog ulja (ulje od repice i soja ulje) i potencijalno predstavlja kontaminaciju u svim sojinim proizvodima. Zbog nedostataka regulacije „Food and Drug Administration FDA“ ovo je i danas tema diskusija. Takođe, koristi se u tekstilnoj i farmaceutskoj industriji i predstavlja sredstvo za čišćenje tekstila,

nameštaja i proizvoda od kože, kao i za odmašćivanje raznih proizvoda [83]. U laboratoriji se koristi pri analizama, da ekstrahuje ulje ili masne kontaminacije iz vode i zemlje[84]. Heksan se uglavnom dobija rafinisanjem sirove nafte [85]. Za dobijanje heksana stepen frakcije nafte zavisi od izvora nafte, kao i od načina rafinisanja [86].



Slika 2.2. Trodimenzionalna reprezentacija konformera n-heksana

Takođe, n-heksan je poznat kao rastvarač u raznim industrijama, između ostalog, u katalitičkoj reakciji transesterifikacije *cis*-3-heksen-1-ola sa triacetinom pomoću lipaze [87].

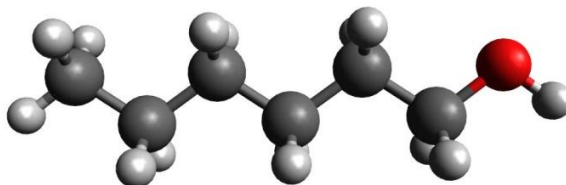
2.1.2 Alkoholi

Alkoholi su organska jedinjenja koja se često sreću u industrijskim procesima. Alkoholi su karakteristični po hidroksilnoj funkcionalnoj grupi, –OH. Opšta formula alkohola je $C_nH_{2n+1}OH$. Alkoholi se prirodno formiraju tokom procesa fermentacije. U industriji imaju široku primenu, od farmaceutske industrije, industrije alkoholnih pića, zatim začina, aroma, do industrije parfema. Kao što je već pomenuto, u naftnoj industriji, u procesu rektifikacije, smeše alkana i alkanola se koriste kao aditivi [60]. Takođe, koriste se kao rastvarači u raznim industrijskim granama, uglavnom za smole i celulozne estre [88].

1-heksanol

Supstanca 1-heksanol je bezbojna tečnost, slabo rastvorna u vodi, ali zato mešljiva sa drugim alkoholima. Zbog karakterističnog mirisa, najčešće je korišćen u industriji parfema [89,90]. Posедуje jednu –OH grupu i zbog građenja vodoničnih veza, tačka ključanja je znatno veća, 157 °C, u odnosu na odgovarajući alkan, n-heksan, čija je tačka ključanja 68 °C. Dobija se

iz derivata kokosovog ili palminog ulja. Trodimenzionalna struktura 1-heksanola je predstavljena na slici 2.3.

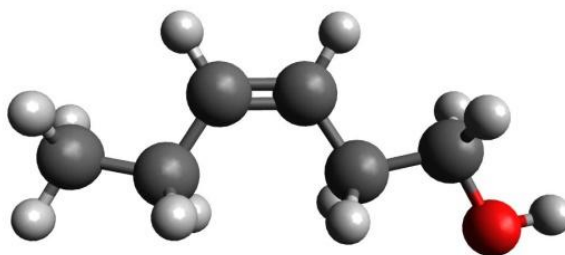


Slika 2.3. Trodimenzionalna struktura formula 1-heksanola

cis-3-heksen-1-ol

Jedinjenje sa karakterističnom aromom, *cis*-3-heksan-1-ol, ili (*Z*)-3-heksen-1-ol, poznato i po nazivu „alkohol lista (leaf alcohol)“, je bezbojna, pomalo uljasta tečnost. Posедуje jak, karakterističan miris sveže pokošene trave. Na slici 2.4 je predstavljena trodimenzionalna struktura formula ovog nezasićenog alkohola.

Postoji široki opseg proizvoda koji koriste ovu supstancu, zbog svog intenzivnog mirisa. Najčešće je korišćen u industriji parfema kao miris, a u prehrambenoj industriji kao aroma za ukus voća i povrća [91,92]. Takođe, primenu ima i u aromaterapijama i u medicini [93,94]. Ova supstanca se nalazi i na spisku feromona za neke vrste insekata [95]. Zbog karakterističnog i intenzivnog mirisa, ima sposobnost da privlači različite vrste insekata koji su prepoznati kao predatori [96-99]



Slika 2.4. Trodimenzionalna struktura formula *cis*-3-heksen-1-ola

Cis-3-heksen-1-ol je alkohol koji se prirodno javlja u listovima i zelenoj travi [100-105]. Predstavlja glavnu komponentu esencijalnog ulja dobijenog iz listova mnogih biljaka. Ova supstanca se nalazi u niskim koncentracijama u prirodi, jer se proizvodi u malim količinama u većini biljaka. Male količine mogu da se proizvedu ekstrakcijom biljaka [95, 106]. Međutim, za komercijalnu primenu, potrebna je veća količina za proizvodnju ove supstance, pa su Moreno-Marrođan i saradnici razvili nekoliko sintetičkih procedura [107].

U tabeli 2.1 navedene su sve supstance ispitivane tokom istraživanja, naziv proizvođača sa čistoćom supstance koju garantuje proizvođač.

Tabela 2.1 Spisak supstance, proizvođača i čistoća supstanci

Supstanca	Proizvođač	Čistoća / (mas %)
ALKANI		
n-heksan	Merck	>99
ALKOHOLI		
1-heksanol	Sigma Aldrich	98
<i>cis</i> -3-heksen-1-ol	Sigma Aldrich	>98

2.2 TERMODINAMIČKA SVOJSTVA

Ispitivanje termodinamičkih svojstava nezasićenih i zasićenih organskih jedinjenja i njihovih smeša se zasniva na merenju gustine, viskoznosti, indeksa refrakcije i brzine prostiranja zvuka. Merenja su vršena u određenom temperaturnom opsegu na atmosferskom pritisku.

Poznavanje ovih svojstava omogućava uvid u građu materije na molekulskom nivou. Analiziranjem svojstava supstance dolazi se do zaključka kako se ponašaju jedinjenja i kakav uticaj imaju međumolekulske interakcije i njihove promene u smešama. Merenje ovih veličina koristi se u raznim granama industrije kao što su hemijska, prehrambena, i u kontroli kvaliteta procesa proizvodnje itd.

2.2.1 Gustina

Definicija gustine je masa po jedinici zapremine, tj. odnos mase supstance prema zapremini i prikazana je sledećom jednačinom

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.2.1)$$

gde je ρ gustina uzorka, m je masa uzorka, a V zapremina, a jedinica za gustinu je $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Gustina je intenzivna veličina koja je definisana preko dve ekstenzivne veličine, mase i zapremine. Po definiciji, intenzivne veličine ne zavise od veličine uzorka. Ova veličina međutim zavisi od temperature, pritiska, agregatnog stanja i sastava smeše.

U zavisnosti kako se fluid ponaša pri promeni temperature i pritiska, postoje nestišljivi i stišljivi fluidi. Nestišljivi fluidi se ponašaju tako da se vrednost gustine vrlo malo menja pri velikim promenama temperature i pritiska. Tečne supstance se ponašaju slično kao i čvrste, njihovo termičko istežanje je relativno malo i nije značajno za praktičnu primenu, jer svaka tečna supstanca počne da isparava pre nego što se dogodi značajno povećanje njene zapremine.

Povećanjem pritiska, povećava se i gustina supstance. Očekivano je da vrednost gustine opada sa porastom temperature, i osim par izuzetaka, to se i dešava u tečnim supstancama. U slučaju vode, kada temperatura raste i gustina raste, do temperature od 4 °C, kada je voda najgušća, a onda sa porastom temperature, gustina opada. Ovo neobično ponašanje vode se pripisuje vodoničnim vezama između molekula vode.

Gustina može da se koristi kao svojstvo za razlikovanje supstanci, tako da može da se koristi i kao jedna od karakteristika za identifikaciju supstance.

2.2.2 Viskoznost

Viskoznost je jedna od karakteristika fluida. Predstavlja tendenciju fluida da se odupre protoku, tj. definiše se kao otpor fluida da protiče i suprotno je od fluidnosti. Da bi fluid mogao da teče, molekuli treba da imaju sposobnost da „klize“ jedan pored drugog. Dakle, viskoznost je direktno povezana sa jačinom interakcija između molekula tečnosti. Što su sile privlačenja veće i interakcije su jače i fluid je viskozniiji. Obično jedinjenja koja imaju veliku sposobnost da

formiraju vodonične veze, kao alkoholi, posebno ako poseduje više –OH grupa, imaju visoku vrednost viskoznosti. Sa povećanjem veličine i površine molekula, povećavaju se i disperzione međumolekulske sile, što obično dovodi do povećanja viskoznosti. Na primer, molekul sa kraćim lancem ugljovodonika, pentan, koji je tečnost na sobnoj temperaturi, je manje viskozan od dodekana, koji je uljasta tečnost na sobnoj temperaturi. Pored povećanja disperzionih interakcija sa povećanjem veličine, dužina lanca takođe ima specifičan uticaj na viskoznost. Što su molekuli duži, to su veće mogućnosti da se „umrse“ jedan s drugim i time otežaju protok tečnosti [108].

Viskoznost može da se definiše preko sile trenja, τ , koja se pojavljuje pri relativnom kretanju dva susedna fluida, tj. sloja fluida. Ova sila trenja je proporcionalna gradijentu brzine duž ose, koja je normalna na pravac kretanja fluida. Koeficijent proporcionalnosti se zove dinamička viskoznost. Fluidnost je po definiciji recipročna vrednost dinamičke viskoznosti [109].

Viskoznost može da se opiše preko sledećeg primera, posmatranjem dve paralelne ploče koje su na malom rastojanju jedna od druge, a između njih se nalazi fluid. Pretpostavimo da su dve paralelne ploče velikih površina, A , i da je donja ploča nepokretna, a da na gornju deluje sila F i kreće se brzinom w . Dokazano je da će delovi fluida koji se nalaze u kontaktu sa pločama imati istu brzinu kao i ploče, a fluidna masa koja se nalazi između ploča će se ponašati kao da se sastoji iz niza slojeva, pri čemu će se između svakog sloja uspostaviti konstantan gradijent brzine, $\left(\frac{d\omega_x}{dy}\right)$. Između slojeva koji se kreću različitim brzinama javljaju se sile unutrašnjeg trenja koje se opiru kretanju fluida. Uvođenjem faktora proporcionalnosti, η , dobija se sledeća jednačina

$$F = -\eta \cdot A \cdot \frac{dw}{dx} \quad (2.2.2)$$

čijim preuređivanjem se dolazi do Njutnovog zakona viskoznosti

$$\frac{F}{A} = \tau_{yx} = \eta \cdot \left(\frac{d\omega_x}{dy}\right) \quad (2.2.3)$$

gde su τ_{yx} smicajni napon, $\left(\frac{d\omega_x}{dy}\right)$ gradijent brzine i η dinamička viskoznost. Preuređivanjem jednačine se dolazi do jednačine za dinamičku viskoznost koja predstavlja trenje između slojeva fluida koji klize jedan preko drugog, a jedinica za dinamičku viskoznost je Pa·s. Jednačina

(2.2.3) je karakteristična za veliku grupu fluida, koji se nazivaju realni ili Njutnovski fluidi. Svi oni fluidi koji se ne pokoravaju jednačini (2.2.3) su nenjutnovski fluidi, jer zavisnost između sile po jedinici površine $\left(\frac{F}{A}\right)$ i gradijenta brzine $\left(\frac{d\omega_x}{dy}\right)$ nije linearna [109].

Viskoznost tečnosti se menja sa promenom temperature. Kada se temperatura poveća, molekuli se brže kreću, jer se poveća kinetička energija i omogućeno je da se savladavaju međumolekulske sile privlačenja. Dakle, viskoznost opada sa porastom temperature [108]. Pored dinamičke viskoznosti, koristi se još i kinematska viskoznost, ν , a jedinica je $m^2 \cdot s^{-1}$.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.2.4)$$

2.2.3 Indeks refrakcije

Indeks refrakcije je svojstvo prelamanja svetlosti kroz uzorak materijala. Brzina svetlosti se menja prelaskom iz jedne sredine u drugu. Definisana je preko brzine svetlosti u vakuumu i njene brzine kroz uzorak, preko sledeće jednačine

$$n_D = \frac{c^v}{c} \quad (2.2.5)$$

gde je c^v brzina svetlosti u vakuumu i c je brzina svetlosti u uzorku. Ova veličina je bezdimenziona. Jednačina opisuje indeks refrakcije kao veličinu koja pokazuje koliko puta se menja brzina svetlosti u nekom medijumu u odnosu na brzinu svetlosti u vakuumu, tj. koliko je puta brzina prostiranja svetlosti u nekom uzorku manja u odnosu na brzinu prostiranja svetlosti u vakuumu. Svetlost je elektromagnetni talas, tako da ova veličina zavisi od frekvencije svetlosti tj. od talasne dužine svetlosti. Takođe, može da se poveže u jednačini sa električnim i magnetnim svojstvima uzorka

$$n_D = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (2.2.6)$$

gde su n_D indeks refrakcije, ϵ_r je relativna (dielektrična) permitivnost materijala, a μ_r relativna (magnetna) permeabilnost materijala.

Poznavanje gustine, kao i indeksa refrakcije za supstancu, daje nam uvid u građu materije na mikroskopskom nivou. Merenje indeksa refrakcije ima široku primenu u industriji, kako za praćenje parametara tokom proizvodnog procesa, tako i za kontrolu kvaliteta.

2.2.4 Brzina prostiranja zvuka

Brzina prostiranja zvuka je distanca kojom putuje zvučni talas po jedinici vremena dok prolazi kroz uzorak. Brzina zvuka zavisi od elastičnih osobina uzorka i od gustine uzorka.

Elastične osobine uzorka određuju da li će se talasni zvuk deformisati, izgubiti oblik i kojom „putanjom“ će se prostirati zbog okolnih sila. Zato zvučni talas najsporije putuje u gasovima, brže u tečnostima, a najbrže putuje kroz čvrstu sredinu. Krutost čvrstih uzoraka je mnogo veća nego kod tečnih ili gasovitih uzoraka. Česta greška je pretpostavka da brzina zvuka raste sa povećanjem gustine. Povećanjem gustine usporava se prostiranje zvuka, tj. zvuk se sporije kreće u sredinama veće gustine.

Njutn je prvi predložio jednačinu pomoću koje može da se izračuna brzina zvuka:

$$u = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} \quad (2.2.7)$$

gde je p pritisak koji deluje na zvuk, a ρ gustina uzorka, a jedinica ove veličine je $m \cdot s^{-1}$.

Vršenjem pritiska na uzorak, određuje se koliko je uzorak elastičan tj. krut. Zvuk će putovati istom brzinom ako je uzorak kroz koji putuje homogena tečnost i ako je temperatura konstanta. Njutn je zanemario uticaj temperature na brzinu zvuka, koju je Laplace kasnije uveo u jednačinu, dodavši korekcionni faktor, $K = \gamma \cdot p$. Njutn-Laplacova jednačina za fluide glasi

$$u = \sqrt{\frac{\gamma \cdot p}{d\rho}} = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (2.2.8)$$

gde je K elastični modul medijuma, tj. koeficijent krutosti.

Tokom izrade ove disertacije, merene su brzine prostiranja zvuka kroz tečnosti i smeše na konstantnim temperaturama.

2.3 DOPUNSKA TERMODINAMIČKA SVOJSTVA

Tokom mešanja fluida, molekuli jednog jedinjenja, A, mešaju se sa molekulima drugog jedinjenja, B. Kod idealnih mešanja, smatra se da su prosečne interakcije A-B u smeši iste kao prosečne A-A i B-B interakcije u čistim tečnostima. Realne smeše su sačinjene od čestica za koje su A-A, A-B i B-B interakcije različite, tako da dolazi do promene svojstava smeše u odnosu na svojstva koja bi imala idealna smeša [110]. Zbog toga treba identifikovati termodinamičke posledice stvaranja smeše. Termodinamičke veličine realnih smeša su izražene preko dopunskih veličina, kao razlike između izmerene termodinamičke funkcije mešanja i funkcije u idealnim smešama [111]. Korišćenjem eksperimentalno izmerene vrednosti čistih komponenti i njihovih binarnih smeša, opisanih u prethodnom poglavlju 2.2 *Termodinamička svojstva*, dopunske veličine realnih smeša se izračunavaju pomoću sledećeg izraza:

$$\Delta Y = Y - \sum_{i=1}^N x_i Y_i \quad (2.3.1)$$

gde ΔY predstavlja dopunsku veličinu, Y su vrednosti smeša, a Y_i su vrednosti čistih komponenti i , a N predstavlja broj komponentata. Za binarnu smešu $N=2$. Pomoću ove jednačine računaju se dopunske veličine i odstupanja od idealnih smeša. Proračuni iz ovog poglavlja, tj. dopunska svojstva pružaju osnovne informacije o devijacijama, tj. odstupanju od idealnog ponašanja. Svaka promena svojstva pri mešanju se koristi za analizu prisutnih međumolekulskih interakcija i pomaže u razumevanju ponašanja i omogućava građenje modela za opis i predviđanje ponašanja.

2.3.1 Dopunska molarna zapremina

Dopunska molarna zapremina smeše, V^E je predstavljena sledećom jednačinom

$$V^E = V - \sum_{i=1}^N x_i V_i \quad (2.3.2)$$

gde su V molarna zapremina smeše, V_i molarna zapremina čiste komponente, x_i molski udeo komponente i , i $N=2$ za binarne smeše.

S obzirom da su naše smeše binarne, dopunska molarna zapremina je definisana preko gustina i molarnih masa. Tako će jednačina (2.3.2) imati sledeći oblik:

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \left(\frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \right) \quad (2.3.3)$$

gde su x_1 i x_2 molski udeli komponenata u smeši, M_1 i M_2 su molarne mase čistih komponenata, a ρ_1 i ρ_2 su gustine čistih komponenata, ρ predstavlja gustinu binarne smeše.

2.3.2 Promena viskoznosti pri mešanju

Promena viskoznosti smeše $\Delta\eta$ u odnosu na viskoznost idealne smeše definisana je sledećom jednačinom

$$\Delta\eta = \eta - \sum x_i \eta_i \quad (2.3.4)$$

gde je η viskoznost smeše, η_i viskoznosti čistih komponenti, a x_i molski udeo komponente i . Promene viskoznosti binarnih smeša se određuju iz eksperimentalno izmerenih vrednosti smeše i čistih komponenata prema jednačini:

$$\Delta\eta = \eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \quad (2.3.5)$$

gde su η viskoznost binarne smeše, η_1 i η_2 viskoznosti čistih komponenata, a x_1 i x_2 molski udeli komponenti 1 i 2.

2.3.3 Promena indeksa refrakcije pri mešanju

Promena indeksa refrakcije smeše Δn_D definisana je jednačinom (2.3.6), a određuje se na osnovu eksperimentalno izmerenih vrednosti indeksa refrakcije smeše i njenih čistih komponenata:

$$\Delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^N x_i n_{Di} \quad (2.3.6)$$

gde su n_D indeks refrakcije, n_{Di} indeks refrakcije čiste komponente, a x_i molski udeo komponente i . Za binarne smeše promena indeksa refrakcije iz jednačine (2.3.6) dobija se:

$$\Delta n_D = n_D - (x_1 n_{D1} + x_2 n_{D2}) \quad (2.3.7)$$

gde su n_D indeks refrakcije binarne smeše, n_{D1} i n_{D2} indeksi refrakcije čistih komponenata, a x_1 i x_2 molski udeli komponenata.

2.3.4 Promena brzine prostiranja zvuka pri mešanju

Promena brzine prostiranja zvuka smeše Δu pomoću jednačine (2.3.8) definisana je na sledeći način:

$$\Delta u = u - \sum_{i=1}^N x_i u_i \quad (2.3.8)$$

gde su u brzine prostiranja zvuka smeše, u_i brzine prostiranja zvuka čiste komponente, a x_i molski udeo komponente i . Za binarne smeše promena brzine prostiranja zvuka, jednačina (2.3.8) kao i za prethodne veličine postaje:

$$\Delta u = u - (x_1 u_1 + x_2 u_2) \quad (2.3.9)$$

gde su u brzine prostiranja zvuka smeše, u_1 i u_2 brzine prostiranja zvuka čistih komponenata, a x_1 i x_2 molski udeli komponenata.

2.4 OBRADA DOPUNSKIH VELIČINA

Sva eksperimentalno izmerena svojstva i njihove dopunske veličine, dopunska molarna zapremina smeše V^E , promena viskoznosti $\Delta\eta$, promena indeksa refrakcije Δn_D i promena brzine prostiranja zvuka Δu su prikazane grafički i analitički. Grafički prikaz je predstavljen preko molskog udela smeše na apscisi i izmerenih vrednosti veličina na ordinati, $\Delta V^E = V^E(x_1)$, $\Delta\eta = \Delta\eta(x_1)$, $\Delta n_D = \Delta n_D(x_1)$ i $\Delta u = \Delta u(x_1)$. Ponašanje smeša zavisi od njihovih međumolekulskih interakcija, tako da će i izgled krivih na graficima zavisiti od međumolekulskih interakcija. U zavisnosti da li dolazi do širenja ili skupljanja zapremine smeše, dopunske veličine mogu biti pozitivne ili negativne. Krive takođe mogu biti simetrične ili

asimetrične i svaka kriva u zavisnosti od koncentracija ukazuje na ponašanje smeša i interakcije među molekulima.

Sve eksperimentalne podatke smo korelisali Redlich-Kisterovim (RK) polinomom [112] za binarnu smešu:

$$Y_{ij} = x_i x_j \sum_{p=1}^m A_p (x_i - x_j)^p = x_i x_j \sum_{k=1}^m A_k (2x_i - 1)^{k-1} \quad (2.4.1)$$

gde Y_{ij} predstavlja ili dopunsku molarnu zapreminu $V^E / 10^{-6} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$, ili promenu viskoznosti $\Delta\eta / \text{m} \cdot \text{Pas}$, promenu indeksa refrakcije Δn_D , ili promenu brzine prostiranja zvuka $\Delta u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; i, j predstavljaju komponente binarnog sistema, dok su A_k parametri polinoma i $(k-1)$ je broj optimizovanih parametara određen pomoću F-testa, koji je objašnjen na kraju ovog poglavlja.

Tokom obrade dopunskih veličina dolazi do rasipanja eksperimentalnih tačaka oko dobijenih krivih, što može da se prikaze procentualnom greškom PD_{max} , %:

$$PD_{max} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y_{exp} - Y_{cal}}{Y_{exp,max}} \right|_i \quad (2.4.2)$$

gde su Y_{exp} eksperimentalna vrednost promene izračunate veličine (dopunska molarana zapremina, promena viskoznosti, promena indeksa refrakcije ili promena brzine prostiranja zvuka), Y_{cal} je izračunata vrednost dopunskih veličina (dopunske molarne zapremine, promene viskoznosti, promene indeksa refrakcije ili promene brzine prostiranja zvuka), $Y_{exp,max}$ je maksimalna eksperimentalna vrednost dopunskih veličina, a N broj eksperimentalnih podataka.

Iz kvadratnog korena srednjeg kvadratnog odstupanja σ , prikazuje se rasipanje eksperimentalnih tačaka oko dobijenih RK-krivih, koje su korelisane jednačinom (2.4.1). Kvadratni koren iz srednjeg kvadratnog odstupanja se računa pomoću sledeće jednačine:

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{exp} - Y_{cal})_i^2}{N} \right]^{1/2} \quad (2.4.3)$$

Optimizovani RK-parametri definisani u jednačini (2.4.1) određuju se primenom F-testa [113]. Kada postoji samo jedan skup podataka, ne može da se proceni koliki je udeo greške koja potiče od slučajne greške ili od greške metode. Ali kada postoji više skupova podataka, moguće je

odrediti kolika je greška metode (sistematska greška). F-test služi da pokaže kolika je razlika među srednjim kvadratnim odstupanjima dva uzorka i koliko je ona značajna. Skupovi podataka koji se upoređuju su eksperimentalno dobijeni podaci dopunskih veličina (dopunske molarne zapremine, promene viskoznosti, promene indeksa refrakcije ili brzina prostiranja zvuka). Skupovi koji se koriste tokom F-testa radi upoređivanja su izračunate vrednosti odgovarajućih veličina pomoću RK polinoma (2.4.1). Dakle, F-test pomaže da se zaključi da li je razlika u varijacijama posledica slučajne greške ili sistematske greške. Kao rezultat se dobijaju vrednosti parametara F koji trebaju da budu što bliže vrednosti 1,0; što je vrednost parametara bliže vrednosti 1,0, to je manja sistematska greška. Vrednost parametra P , treba da bude što bliže vrednosti 0,5 [109,113].

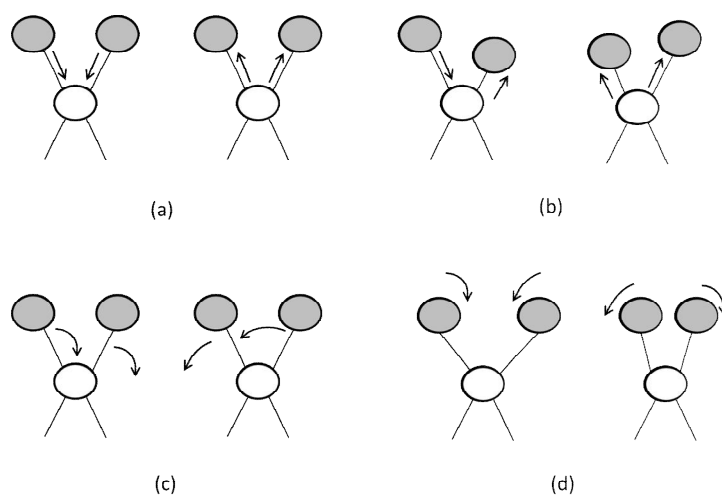
2.5 FT-IR ANALIZA

Infracrvena spektroskopija (IC) je instrumentalna metoda u kojoj se molekuli ispituju elektromagnetnim zračenjem. Drugim rečima, posmatraju se promene koje su dešavaju u molekulu kada se apsorbuje svetlost infracrvene oblasti elektromagnetnog spektra (opseg frekvencija od 780 nm do 1 mm). Ova metoda se koristi za identifikaciju svih tipova organskih i većinu neorganskih jedinjenja, za merenje stepena polimerizacije polimera, za kontrolu kvaliteta supstanci ili u mikroelektronici poluprovodnika. Instrument koji koristi ovu metodu analize je Infracrveni spektrometar sa Furijeovom transformacijom (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR).

Infracrvena spektroskopija je metoda koja nam koristi za dobijanje informacija o hemijskim vezama u molekulu ili o molekulskoj strukturi, o funkcionalnim grupama u organskim jedinjenjima, ili omogućuje identifikaciju jedinjenja, upoređivanjem spektara. Ovom metodom, takođe, mogu se izvesti zaključci i o međumolekulskim interakcijama, što je važno za ovu disertaciju [114].

Metoda se zasniva na principu/činjenici da molekul koji je izložen infracrvenom (IC) zračenju, apsorbuje zračenje određenih frekvencija. Molekul u osnovnom stanju ima najnižu energiju, a kada se ozrači IC zračenjem, molekul apsorbuje određene frekvencije i prelazi na viši

energetski nivo. IC zračenje ostalih frekvencija se transmituje, a određeni deo zračenja može i da se reflektuje. Koje frekvencije će biti apsorbovane i u kojoj količini zavisi od karakteristika molekula. Drugim rečima, tip vibracije koji će se javiti tokom apsorpcije IC zračenja zavisi od tipa atoma i tipa veze između tih atoma [115]. Postoje različite vrste vibracionih kretanja, kao što su istezanje (simetrično i asimetrično) (slika 2.5(a)) i savijanje u ravni (ljuljanje (*rocking*) i seckanje (*scissoring*)) (slika 2.5(b)) i savijanje izvan ravni, kao deformacije torzionih uglova (klanjanje (*wagging*) i uvrtnje (*twisting*)) kovalentnih veza. Slika 2.5 prikazuje neke od deformacija vibracionih kretanja koja se najčešće mogu opaziti.



Slika 2.5. Prikaz vibracionih kretanja u dvoatomskom molekulu: (a) simetrično istezanje, (b) asimetrično istezanje, (c) savijanje u ravni (ljuljanje), (d) savijanje u ravni (seckanje)

Kao što je već pomenuto, frekvencija vibracije zavisi od tipa atoma tj. mase atoma koji učestvuju u vibraciji i od „krutosti“ (jačine) veze. Deformacije istezanja utiču na rastojanje između jezgra atoma, dok deformacije savijanja utiču na ugao veze između atoma. Frekvencija apsorpcije ($4000-1200\text{ cm}^{-1}$) koja odgovara istezanju veze često odgovara većim energijama nego frekvencije apsorpcije koje odgovaraju savijanju (oko $1200-600\text{ cm}^{-1}$). Takođe, više energije je potrebno za istezanje višestrukih veza, veze su jače i čvršće, dok se vibracije istezanja jednostrukih veza javljaju na nižim frekvencijama. Veze lakših atoma vibriraju brže nego veze teških atoma i lakši atomi dovode do viših frekvencija vibracija dok teži atomi dovode do nižih frekvencija vibracija. Na osnovu određivanja frekvencija IC zračenja koje su apsorbovane od

strane molekula može da se zaključi koje veze i koje funkcionalne grupe su prisutne u molekulu. Zbog toga IC spektroskopija daje detaljni uvid u strukturu jedinjenja [115].

IC spektar predstavlja količinu apsorbovane energije u funkciji talasnog broja. IC spektri grafički predstavljaju promenu intenziteta propuštenog IC zračenja, transmitovanog zraka, u zavisnosti od frekvencije, tj. talasnog broja. Grafički prikaz FT-IR spektra će biti predstavljen na ordinati na kojoj su vrednosti intenziteta transmisije u %, a na apscisi vrednosti frekvencije u vidu talasnog broja, cm^{-1} . Transmisija (T), odnosno svetlost koja je propuštena kroz uzorak, predstavlja odnos intenziteta propuštenog zraka, I i upadnog zraka I_0 :

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (2.5.1)$$

Taladni broj, $\bar{\nu}$, predstavlja recipročnu vrednost talasne dužine elektromagnetnog zračenja, sa jedinicom cm^{-1} .

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad (2.5.2)$$

U odnosu na energiju zračenja, taladni broj je direktno proporcionalan energiji zračenja i frekvenciji i sa povećanjem energije, povećava se i taladni broj. Povezani su preko sledeće jednačine:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad (2.5.3)$$

gde je λ talasna dužina, ν frekvencija i c brzina svetlosti.

Do procesa apsorpcije IC zračenja dolazi kada je frekvencija vibracije hemijske veze jednaka frekvenciji zračenja i kada te vibracije mogu da izazovu promene dipolnog momenta veze. Na frekvencijama na kojima dolazi do apsorpcije IC zračenja se javljaju apsorpcioni maksimumi, ili apsorpcione trake. Najintenzivniji maksimumi u IC spektrima potiču od apsorpcije polarnih veza (C=O, C-O, N=O). Hemijske veze kod kojih ne postoji promena dipolnog momenta (često C=C, C≡C) daju veoma slabe trake ili ih uopšte ne daju.

Tabela 2.3 Trake nekih funkcionalnih grupa u IC spektrima. Položaji traka su dati u cm^{-1}

	Tip vibracije	Talasni broj / (cm^{-1})	Intenzitet trake	
alkani	C-H istezanja	metil grupe (asimetrično) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2962	srednji
		metil grupe (simetrično) $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2872	srednji
		metilenske grupe (asimetrično) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2926	srednji
		metilenske grupe (simetrično) $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2853	srednji
	C-H savijanja	metil grupe (asimetrično) $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1450	srednji
		metil grupe (simetrično) $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1375	srednji
		metilenske grupe (asimetrično) $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	720-725	slab
		metilenske grupe (simetrično) $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1465	srednji
alkeni	C=C istezanja	simetrično ν_{s}	1620-1680	slab-srednji
		nekonjugovani linearni	1640-1680	slab
		<i>cis</i> - konfiguracija ν (<i>cis</i> -RCH=CHR')	1626-1662	srednji
	C=C savijanja	monosupstituisani	985-995 i 905-915	jaki
		savijanje izvan ravni γ (C=C)	780-850	srednji
		<i>cis</i> konfiguracija δ (<i>cis</i> -RCH=CHR')	665-730	jak-srednji
C-H istezanja	C-H istezanja iz (C=C)-H	3000-3100	srednji	
alkoholi	O-H istezanja	„slobodna“ OH grupa	3590-3700	srednji inten. i široka traka
		ν (OH) intermolekulska veza H	3200-3550	jak inten. i široka traka
		ν (OH) intrarmolekulska veza H	2700-3200	slab
		jaka veza H	2500	oštra traka
	O-H savijanja	savijanje u ravni δ (OH)	1330-1430	slab-srednji
		savijanje izvan ravni γ (OH)	650-770	srednji inten. i široka traka
	C-O istezanja	primarni alkoholi $\nu(\text{C-O})$	1050-1085	jak

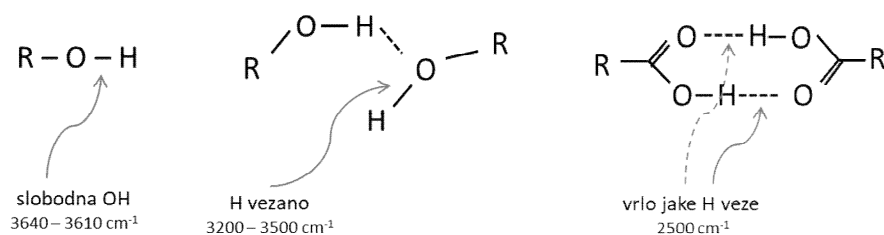
Standardna primena FT-IR spektroskopije je identifikacija jedinjenja upoređivanjem spektara. Za organska jedinjenja, karakteristično je da postoji veliki broj mogućih vibracija i što je molekul složeniji, taj broj se povećava. U IC spektru, oblast ispod 1500 cm^{-1} se zove „otisak prstiju“ ili „*fingerprint*“, jer sadrži veliki broj gusto pakovanih traka i vrlo je složen. Ova oblast se zato često teško tumači jer je ili vrlo teško ili čak nije moguće identifikovati većinu pikova

koji su prisutni u tom regionu. Određeni pikovi su povezani sa određenim funkcionalnim grupama, koje mogu biti identifikovane ako su trake intenzivnije od ostalih traka u tom regionu, pa se ističu. Ovaj region je i dobio naziv „otisak prstiju“ zbog funkcije za koju se koristi.

Svako organsko jedinjenje ima svoj jedinstveni „otisak prsta“ tj. IC spektar u ovom regionu. Ako su pri upoređivanju nepoznatog spektra sa spektrom poznatog jedinjenja dva spektra identična, to se smatra dovoljnim dokazom da su jedinjenja ista.

Postoje tabele za tumačenje IC spektara, gde su dodeljene vrednosti talasnih brojeva različitih traka određenim funkcionalnim grupama. U tabeli 2.3 su predstavljene određene trake u IC spektrima koje su bitne za jedinjenja proučavana u ovoj disertaciji.

Pored identifikacije funkcionalnih grupa, na osnovu IC spektara se mogu izvesti i zaključci o nekovalentnim interakcijama koje molekul gradi. Na primer, na slici 2.6 je prikazano kako ista O-H veza ima različitu frekvenciju apsorpcije, u zavisnosti od vodoničnih veza koje gradi. Uticaj nekovalentnih interakcija na IC spektre je od značaja za istraživanja u ovoj disertaciji [115].



Slika 2.6 Uticaj vodoničnih veza na vibraciju O-H grupe

2.6. KVANTNO MEHANIČKE METODE

2.6.1 Istorija i teorijska pozadina kvantno mehaničkih metoda

Raderford je prvo otkrio elektron i strukturu samog atoma, a zatim i da se veći deo mase atoma nalazi u jezgru atoma koje je vrlo malih dimenzija, 100 000 puta manje od celog atoma. Do otkrića atoma i spektara atoma važili su zakoni klasične fizike, koji kažu da ne postoji

granica koliko malo jedan predmet može energije da primi ili gubi. Međutim, klasična fizika nije uspela da objasni emisione spektre atoma, koji se sastoje od linija. Prvi koji je došao do ideje da objasni atomski spektar je Maks Plank, 1900. godine. On je došao do zaključka da se energija tela menja u određeno malim količinama tj. “paketima”, koje je nazvao kvant (ili foton). Dokazao je da je energija zračenja, E koja se apsorbuje ili emituje od strane nekog tela proporcionalna frekvenciji radijacije, ν , $E = h\nu$, gde je h Plankova konstanta, nazvana po njemu. On je došao do teorije da je svetlost sastavljena od fotona, koji su čestice, ali imaju karakteristike talasa, tj. da poseduje dvojno svojstvo. Ova i slična otkrića su dovela do nove oblasti, gde zakoni klasične fizike nisu primenjivi i gde se rastojanja mere u nanometrima.

Nils Bor je 1913. godine došao do ideje da predstavi strukturu atoma slično Sunčevom sistemu, gde je jezgro u centru, a elektroni se kreću u različitim orbitalama oko jezgra, u zavisnosti od energetskog nivoa. Energija elektrona je kvantirana, što znači da bi elektron prešao iz jednog nivoa na drugi, potrebna mu je određena količina energije, tj. kvant. S tim na umu, Schrödinger je 1925. godine predstavio novi model atoma, kvantno mehanički model. Koristeći kvantnu teoriju uspeo je da postavi matematičku jednačinu, koja opisuje i lokaciju i energiju elektrona za atom vodonika. Opis elektrona u atomu se prikazuje pomoću kvantno mehaničkog modela, koji potiče od rešavanja Schrödingerove jednačine. Za razliku od Borovog modela atoma, kvantno mehanički model ne definiše tačnu putanju elektrona, već određuje verovatnoću nalaženja elektrona na određenoj poziciji. Najbolje se oslikava oblakom magle negativnog naelektrisanja. Ova magla je najgušća gde je verovatnoća nalaženja elektrona velika. I obrnuto, magla je manje gusta gde je verovatnoća nalaženja elektrona mala. To znači da nema tačno određene granice ni putanje kuda se elektron kreće [116].

Kvantno mehanička teorija je osnova za analizu atoma i molekula. Na subatomskom nivou ne postoji razlika između čestice i talasa. Schrödinger je matematičkom jednačinom opisao talasnu funkciju čestice:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right\} \psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.6.1)$$

gde je ψ je talasna funkcija, m masa čestice, h Plankova konstanta, V potencijalno polje u kome se čestica pomera, a ∇ je parcijalna diferencijalna jednačina, $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$. Rešenje ove

jednačine je talasna funkcija, ψ , koja se pomnožena sa kompleksnom konjugovanom veličinom ($\psi^* \psi$) ili $|\psi|^2$ interpretira kao verovatnoća distribucije čestice. Schrödingerova jednačina je vrlo slična kada se koristi za više čestica, kao što je molekul. Rešavanjem Schrödingerove jednačine dobijaju se talasna funkcija i energija. Različite talasne funkcije i energije, dobijene kao rezultat rešavanja Schrödingerove jednačine, odgovaraju različitim stacionarnim stanjima sistema.

Ukoliko V nije funkcija vremena, jednačina postaje jednostavnija. Ako kažemo da je talasna funkcija proizvod prostorne i vremenske funkcije, $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\tau(t)$, na taj način dobijamo dve jednačine: jedna koja zavisi od pozicije čestice nezavisno od vremena i druga koja je samo funkcija vremena. S obzirom da nas interesuje samo vremenski nezavisna jednačina, dolazimo do

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.6.2)$$

gde je E energija čestica, a Hamiltonijan operator, $H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$. Ova jednačina daje različita rešenja u zavisnosti od stacionarnog stanja čestice, stanje sa najnižom energijom se zove osnovno stanje. Jednačina nije važeća ako brzina čestice dostiže brzinu svetlosti, jer predstavlja neralativistički opis sistema. Dakle, ako je jezgro veliko, jednačina neće davati tačne rezultate. Ovaj problem je u savremenoj primeni kvantno mehaničkih metoda prevaziđen upotrebom specifičnih baznih skupova.

U Schrödingerovoj jednačini elektroni se tretiraju individualno, a jezgro kao agregat. Hamiltonijan se sastoji od kinetičkog i potencijalnog člana:

$$H = T + V \quad (2.6.3)$$

Kinetički član, T , je suma ∇^2 za svaku česticu u molekulu:

$$T = -\frac{\hbar^2}{8 \cdot \pi^2} \cdot \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (2.6.4)$$

Potencijalni član, V , uzima u obzir Kulonov zakon, tako da ima tri člana, prvi je privlačni član, elektron-jezgro i dva odbojna člana, elektron-elektron i jezgro-jezgro član.

$$V = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \left(- \sum_i^{\text{elektron}} \sum_l^{\text{-jezgro}} \left(\frac{Z_l e^2}{\Delta r_{il}} \right) + \sum_i^{\text{elektron}} \sum_{j < i}^{\text{-elektron}} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^{\text{jezgro}} \sum_{J < I}^{\text{-jezgro}} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) + \right) \quad (2.6.5)$$

Energije u kvantnoj mehanici se mere jedinicom *hartee*, koja je definisana Coulomb-ovim odbijanjem dva elektrona na distanci od jednog bohr, $a_0=0,529 \text{ \AA}$, gde je $1 \text{ hartee} = e^2/a_0$, a jedinica mase je definisana kao masa elektrona, $m_e=1$.

Postoji više aproksimacija koje se uvode radi pojednostavljenja rešavanja Schrödingerove jednačine. Jedna od njih je Born-Openheimer aproksimacija, koja odvaja kretanje elektrona i jezgra. S obzirom da je masa jezgra 100 000 puta veća od mase jednog elektrona, jezgro se pomera vrlo sporo u odnosu na elektrone. Zato se elektroni gotovo trenutno prilagođavaju novom položaju jezgara. Dakle, distribucija elektrona u molekulsom sistemu zavisi od položaja jezgra. Ove činjenice dozvoljavaju aproksimaciju da je jezgro stacionarno u odnosu na elektrone i kretanje elektrona se opisuje kao kretanje u polju jezgra.

2.6.2 Hartee-Fock i *ab initio* metode

Rešavanje Schrödingerove jednačine (2.6.1) je moguće samo za vrlo jednostavne sisteme i rešena je za sada samo za atom vodonika. Zato se uvode pretpostavke i procedure da bi aproksimativno rešenje bilo moguće za veće sisteme, uključujući molekule. Jedna od osnovnih aproksimacija koja se koristi za rešavanje Schrödingerove jednačine je molekulska orbitalna teorija. U ovoj teoriji, talasna funkcija molekula je proizvod molekulskih orbitala. U daljoj aproksimaciji, molekulske orbitale su proizvod atomskih orbitala, tačnije osnovnih, baznih funkcija. Tako se molekulska orbitala može prikazati jednačinom:

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.6.6)$$

Gde su $c_{\mu i}$ koeficijeni, a $\chi_1 \dots \chi_{\mu}$ su bazne funkcije. Bazne funkcije u ovoj jednačini su poznate, tačnije mogu da se izaberu standardni skupovi baznih funkcija. Bazne funkcije su

jednoelektronske funkcije koje obično imaju centar na atomskom jezgru i imaju sličnosti sa atomskim orbitalama. Međutim, matematički postupak može da bude vrlo uopšten i dozvoljava da se kao bazne funkcije koriste različite aproksimativne funkcije i nije neophodno da imaju sličnost sa atomskim orbitalama. Ukoliko je veći broj funkcija upotrebljen da definiše jednu atomsku orbitalu (veći bazni skup), to bi rezultati trebalo da budu bolji, ali je zbog toga i računarsko vreme u kome se dobijaju rezultati duže. Međutim, često veći bazni skup ne garantuje bolje rezultate, pa je u svakom pojedinačnom slučaju potrebno naći optimalan bazni skup. U programskim paketima za kvantno hemijske proračune definisan je veliki broj različitih baznih skupova koji se mogu koristiti u proračunima.

Dakle, sa ovim aproksimacijama problem nalaženja talasne funkcije molekula se svodi na nalaženje vrednosti c_{ij} koeficijenata. Ovi koeficijenti se mogu odrediti iterativnim postupkom, nalaženjem koeficijenta koji daju talasnu funkciju sa najnižom energijom. Na ovaj način se dobijaju rešenja na Hartree-Fock nivou. Međutim, u Hartree-Fock teoriji ne postoji odgovarajući tretman korelacije kretanja elektrona u molekulu. Metode u kojima se tretira ovaj problem se nazivaju elektronske korelacione metode, a metode koje se najčešće primenjuju su metoda konfiguracionih interakcija i Moller-Plesset perturbaciona teorija. Sve navedene metode, Hartree-Fock metoda i elektronske korelacione metode se zasnivaju na rešenju Schrödingerove jednačine i nazivaju se *ab initio* metode.

2.6.3 Teorija funkcionala elektronske gustine (DFT)

Teorija funkcionala elektronske gustine (*Density Functional Theory*, DFT) je metodologija koja se koristi u molekularnom modelovanju i koja predstavlja alternativnu metodologiju u odnosu na *ab initio* metode, s obzirom da daje rezultate uporedive tačnosti kao elektron korelacione *ab initio* metode. DFT metode sa zasnivaju na kvantno mehaničkim postavkama iz 20-tih godina dvadesetog veka, kao i na fundamentalnim principima kvantne hemije iz 50-tih godina dvadesetog veka. Osnovna postavka DFT metoda je zasnovana na strategiji modelovanja korelacije elektrona na osnovu elektronske gustine. Savremene DFT metode se zasnivaju na Hohenberg-Kohn teoremi, objavljenoj 1964. godine, koja pokazuje postojanje funkcionala koji tačno određuje energiju osnovnog stanja atoma ili molekula.

Međutim, teorema ne pokazuje formu tog funkcionala. U savremenim DFT metodama, elektronska energija je prikazana kao zbir nekoliko članova.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.6.7)$$

E^T je član za kinetičku energiju, E^V član potencijalne energije, odgovoran za privlačenje jezgara i elektrona i odbijanje između jezgara, E^J je elektron-elektron odbojni član i E^{XC} član za izmenu i korelaciju i uključuje preostali deo elektron-elektron interakcija.

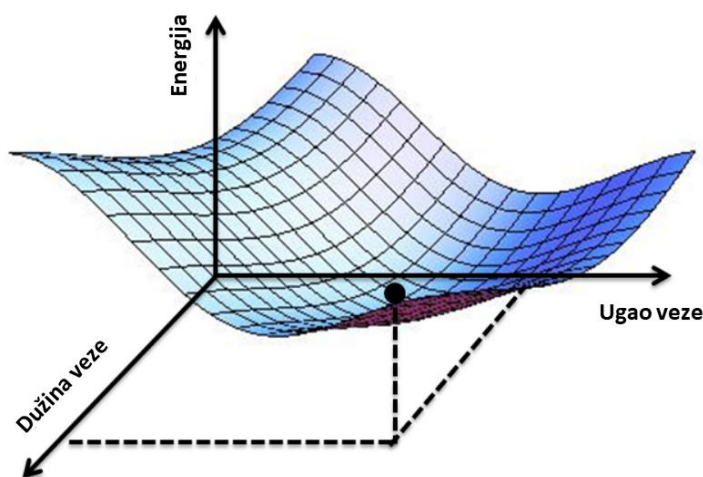
Članovi $E^T + E^V + E^J$ odgovaraju klasičnim energijama koje zavise od elektronske gustine, dok član E^{XC} uzima u obzir preostalu energiju, koja predstavlja energije razmene kvantno mehaničke talasne funkcije i dinamičko korelisanje kretanja elektrona. Ovaj član je obično aproksimacija i on definiše DFT metodu. Do danas je razvijen veliki broj funkcionala koji definišu E^{XC} član, pa time i veliki broj DFT metoda. Međutim, teško je definisati jedinstveni princip na osnovu koga se nalaze novi funkcionali i predvideti tačnost funkcionala. U savremenoj primeni DFT metoda, naročito za proučavanje međumolekulskih interakcija, koriste se DFT metode sa disperzionom korekcijom, koja doprinosi velikoj tačnosti rezultata.

2.6.4 Površina potencijalne energije

Kao što je već napomenuto, svaki molekularni sistem ima geometrijsku strukturu koja teži da bude na energetskom minimumu. Atomi su povezani hemijskim vezama u molekulu i kada se bilo koji atom pomeri, veza se sabije ili isteže, vezivni uglovi se menjaju, što dovodi do promene potencijalne energije molekula. Pri svakoj promeni geometrije molekula, pomeranjem jezgra atoma, elektroni se vrlo brzo prilagode novoj lokaciji, ali dolazi do promene u energiji molekula. Zavisnost između geometrije molekula i energije molekula matematički definiše površinu potencijalne energije (Potential Energy Surfaces, PES). PES je zasnovana na Born-Openheimer aproksimaciji, koja navodi da su jezgra u molekulu stacionarna u odnosu na elektrone. Kao što je već pomenuto, ova aproksimacija je bitna u računarskoj hemiji, jer pojednostavljuje primenu Schrödingerove jednačine [117].

Površina potencijalne energije (PES) je ilustrovana na slici 2.7. Za dvoatomske molekule, ova zavisnost se predstavlja u dvodimenzionalnom grafiku krivom, gde se na apscisi nalazi rastojanje između jezgara (jer to je jedina geometrijska dimenzija koja može da se varira),

a na ordinati je definisana energija koja odgovara tom rastojanju. Za veće sisteme površina ima onoliko dimenzija koliko postoji stepeni slobode u molekulu. Na slici 2.7 je predstavljena potencijalna površina molekula sa dva stepena slobode. Svaka tačka na ravni odgovara određenoj vrednosti energije koja odgovara dvema strukturnim promenljivima, koje predstavljaju određenu molekulsku strukturu, a gde visina površine odgovara energiji za datu geometriju.



Slika 2.7. Primer površine potencijalne energije

Minimum na grafiku se pojavljuje kada se dostigne ravnoteža strukture sistema ili molekula. Moguće je više minimuma na grafiku, koji odgovaraju različitim konformacijama ili strukturama izomera.

Da bi se geometrija molekula ili višekomponentnog sistema optimizovala, treba locirati minimum na PES dijagramu, a time i odrediti ravnotežnu strukturu sistema ili molekula koja ima najnižu energiju. Optimizovanje do minimuma se takođe naziva minimizacija. U minimumu prvi izvod energije, tj. nagib je nula. Optimizacija geometrije počinje sa nekom molekulsom strukturom kao početnom strukturom i zatim se koracima prelazi po površini potencijalne energije, PES. Energije i nagib se izračunavaju u svakoj tački, na osnovu zadate distance i i u kom ili tom pravcu se prave koraci. Nagib određuje u kom pravcu po površini energija opada najbrže i u kom pravcu će se naći minimum [117].

Potencijalne površine se mogu izračunati tako što se uradi veliki broj proračuna za pojedinačne geometrije. U ovoj disertaciji računate su energije za pojedine geometrije i na taj način su dobijene potencijalne površine za veliki broj ispitivanih interakcija. Pored toga, neke od geometrija su optimizovane.

Izračunavanje energije za određene geometrije se često koristi jer omogućava da se izračunaju vrlo tačne vrednosti energija korišćenjem visokog, vrlo tačnog, nivoa proračuna, odnosno, korišćenjem vrlo zahtevnih *ab initio* metoda, kao što je, na primer, CCSD(T) metoda, i korišćenjem velikog baznog skupa [117]. U ovoj disertaciji za geometrije koje su na minimumu potencijanih površina izračunate su energije CCSD(T) metodom, sa aproksimacijom kompletnog baznog skupa.

2.6.5 Teorija perturbacije adaptacija simetrije (SAPT)

Energija interakcije između molekula može da potiče od različitih tipova međumolekulskih interakcija. Naime, dva molekula mogu da se privlače ili odbijaju usled elektrostatičkih interakcija definisanih kao klasične Kulonove interakcije naelektrisanja, u slučaju neutralnih molekula, radi se o interakcijama dipola molekula. Privlačenje između molekula potiče i od Londonovih disperzionih interakcija i od indukcije. Trenutni indukovani dipoli nastaju usled korelacije kretanja elektrona i ovi trenutni dipoli doprinose Londonovom privlačenju molekula. Indukcija nastaje usled polarizacije jednog molekula u polju električnog multipola drugog molekula. Još jedna komponenta energije je izmena, koja ima svoj uzrok u kvantno mehaničkim efektima [118].

Za detaljniju analizu prirode nekovalentnih interakcija između molekula u ovoj disertaciji koristili smo SAPT (Symmetry-Adapted Perturbation Theory) metodu [119, 120] koja omogućava dekompoziciju energije interakcije na četiri komponente: elektrostatičku, disperzionu, indukciju i doprinos izmene.

$$E_{SAPT} = E_{elect} + E_{disp} + E_{ind} + E_{izmena} \quad (2.6.8)$$

Svaka od ovih komponenta imaju svoje značenje i na taj način SAPT analiza omogućava razumevanje prirode interakcija za proučavane sisteme.

2.6.6 Referentna studija

Tokom doktorske disertacije urađena je referentna studija kojom su utvrđeni pouzdani nivoi teorija za računanje energije interakcija i potencijalne krive za naše odabrane sisteme za ispitivanje. Zbog velikog broja mogućih metoda i baznih skupova, sve mogućnosti su upoređene sa vrlo tačnim vrednostima na CCSD(T) / CBS nivou, koji se smatra zlatnim standardom upravo zbog vrlo tačnih vrednosti.

Tokom ove studije, za poređenje rezultata, izračunati su kvadratni koreni srednjeg odstupanja (*Root Mean Square Deviation, RMSD*), srednje greške (*Mean Error ME*), srednje apsolutne greške (*Mean Absolute Error MAE*), srednje apsolutne relativne greške ili procentualna greška (*PD*) i standardne devijacije (*SD*) izračunatih energija, pomoću sledećih jednačina.

Kvadratni koren iz srednjeg kvadratnog odstupanja, σ , kao što je ranije opisano, računa se, kao iz jednačine (2.4.3), samo je u ovom poglavlju definisana kao *RMSD*:

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{n}} \quad (2.6.9)$$

gde su x_i vrednosti dobijene na različitim nivoima, a y_i su vrednosti dobijene na CCSD(T) / CBS nivou.

Srednja greška, *ME*, je računata pomoću sledeće jednačine:

$$ME = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)}{n} \quad (2.6.10)$$

Srednja apsolutna greška, *MAE* se računa pomoću sledeće jednačine

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - y_i|}{n} \quad (2.6.11)$$

Srednja apsolutna relativna greška ili procentualna greška, *PD* se računa na sličan način kao što je već predstavljeno jednačinom (2.4.2). Međutim u ovom slučaju se ne koristi maksimalne vrednosti, već vrednosti x_i (vrednosti dobijene na odgovarajućem nivou), dok su y_i vrednosti dobijene na CCSD(T) / CBS nivou.

$$PD = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_i - y_i}{x_i} \right| \quad (2.6.12)$$

Standarna devijacija, SD , se dobija iz sledeće jednačine:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{n - 1}} \quad (2.6.13)$$

gde x_i predstavlja razlika između CCSD(T) / CBS vrednosti i vrednosti dobijenih različitim nivoima, dok \bar{x}_i predstavlja srednju vrednost razlika vrednosti x_i .

3. EKSPERIMENTALNI DEO I METODOLOGIJA

Sva eksperimentalna merenja su izvršena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, u Laboratoriji za Hemijsko-inženjersku termodinamiku. Merenja su rađena na atmosferskom pritisku i u širem opsegu temperature. Istraživanje u okviru ove doktorske disertacije predstavlja nastavak i proširenje dosadašnjeg rada, sa posebnim akcentom, na smeše n-alkana i alkohola. U okviru ovog rada sistemi izabrani za proučavanje su nezasićen alkohol, zasićen alkohol i alkan kao rastvarač. Pored eksperimentalnih merenja u ovoj disertaciji je urađeno i kvantnomehaničko modelovanje interakcija u čistim tečnostima i u smešama.

3.1 PREGLED EKSPERIMENTALNE APARATURE

Eksperimentalna istraživanja obuhvataju merenje gustine, viskoznosti, indeksa refrakcije i brzine prostiranja zvuka nezasićenih i zasićenih jedinjenja i njihovih smeša. Za ispitivane smeše, na osnovu eksperimentalno izmerenih vrednosti, određene su vrednosti dopunske molarne zapremine V^E , promene viskoznosti pri mešanju $\Delta\eta$, promene indeksa refrakcije Δn_D i promene brzine prostiranja zvuka, Δu . Korelisanje dobijenih podataka, kao što je već opisano u poglavlju *2.3 Dopunska termodinamička svojstva* i *2.4 Obrada dopunskih veličina*, urađeno je preko

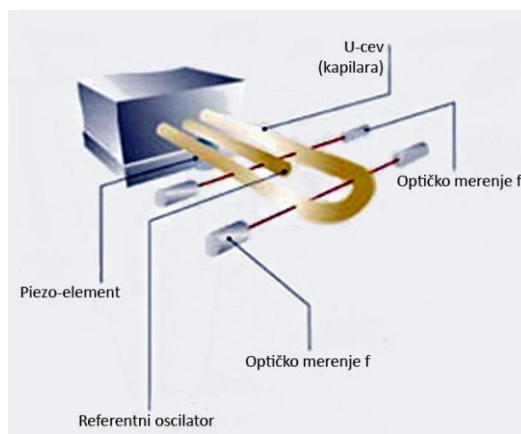
empirijske Redlich-Kister jednačine (jednačina 2.4.1). Dodatno, pored navedenih eksperimentalnih merenja, urađena su snimanja IC spektara čistih komponenti i njihovih smeša, opisano u poglavlju 2.5 *FT-IR analiza*. U ovom poglavlju su opisane aparature i procedure merenja pomenutih svojstava.

3.1.1 Osnovne karakteristike i način rada gustomera

Eksperimentalna merenja gustine su izvršena na atmosferskom pritisku na aparaturi proizvođača Anton Paar modela DSA 5000 M (slika 3.1). Ovaj model gustomera radi pomoću softvera koji vrši meranja i preračunava izmerene vrednosti u vrednost gustine uzorka.



(a)



(b)

Slika 3.1. (a) Anton Paar DSA 5000 M gustomer; (b) merna ćelije gustomera [121]

Očitavanje direktne vrednosti gustine ispitivanog uzorka je omogućeno na ekranu uređaja. Merenje se vrši pomoću oscilujuće U cevi, od borosilikatnog stakla. Uređaj ima široki opseg merenja temperature, od 0 °C do 90 °C i opseg pritiska od 1 do 10 bara. Takođe, gustomer ima sposobnost merenja gustine od 0 do 3 g·cm⁻³ (gasova i tečnosti). Temperatura se podešava automatski, a termostat, koji čini poluprovodnički Peltier element sa dva integrisana Pt 100 termometra, održava konstantnu vrednost temperature sa termičkom stabilnošću od ± 0,002 °C i preciznošću od 0,001 °C. Slika uređaja je predstavljena na slici 3.1 (a).

Princip rada ovog uređaja zasniva se na korišćenju elektronskog merenja frekvencija i merenju vrednosti perioda oscilovanja U cevi. Sopstvena frekvencija oscilovanja U cevi zavisi

od mase. Kada se U cev ispuni uzorkom, dolazi do promene frekvencije njegovog oscilovanja, tj. osciluje karakterističnom frekvencijom koja se menja u zavisnosti od temperature. Određivanjem precizne frekvencije, pomoću perioda oscilovanja U cevi ispunjene uzorkom i referentnog oscilatora, preračunavaju se direktno vrednosti gustina uzorka, dok se željena temperatura održava konstantnom. Na slici 3.1 (b) je prikazana šema merne ćelije aparata.

Uzorak se ubacuje pažljivo u uređaj pomoću plastičnog šprica, pokušavajući da se izbegne bilo kakvo formiranje mehura u uzorku. Staklena U cev za merenje gustine je prikazana na ekranu uređaja (slika 3.1(a)) tako da je omogućeno direktno praćenje dešavanja u cevi, pre početka merenja i tokom merenja. Sve nepravilnosti, kao i pojava mehura se odmah automatski prijavljuju kao greška na ekranu uređaja. U slučaju detektovanja mehura, uzorak se vadi, uređaj se čisti i postupak merenja se ponavlja. Rezultati se lako očitaju na ekranu aparata, a uređaj ima sposobnost čuvanja podataka i mogućnost da se podaci prebace digitalno u Excel dokumentu ili Adobe Readeru.

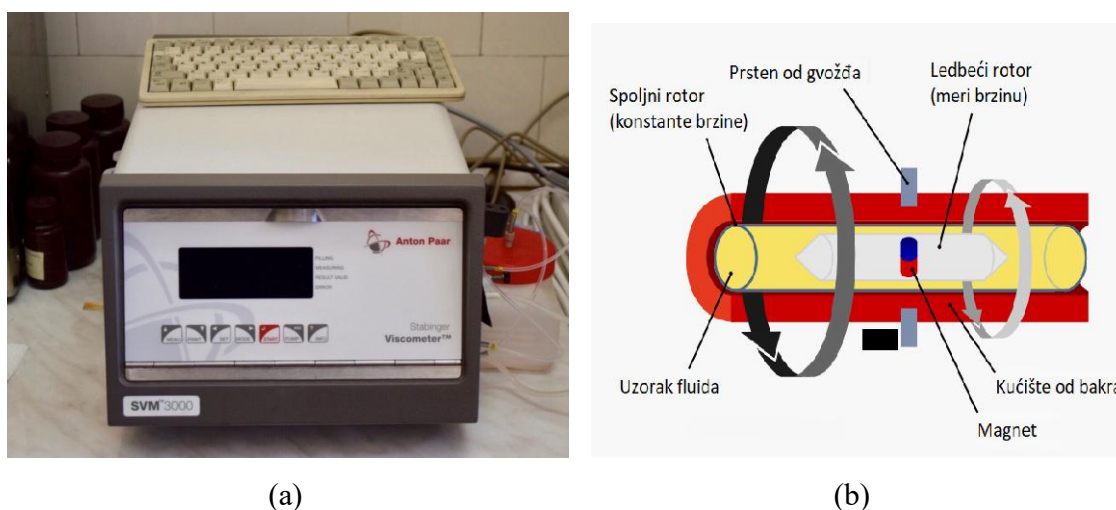
Aparat ima sposobnost merenja gustine sa preciznošću od $1 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ i tačnošću od $5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Za merenje je potrebno oko 2 ml uzorka, a vreme trajanja je relativno kratko (oko 40 sekundi). Detaljan opis uređaja i način rada, kao i procedura merenja je data u literaturi [122], a u tabeli PA1 u prilogu A su dati specifikacioni podaci.

3.1.2 Osnovne karakteristike i način rada viskozimetra

Eksperimentalno određivanje viskoznosti se određuje na aparatu proizvođača Anton Paar model SVM 3000/G2. Šematski prikaz viskozimetra je predstavljen na slici 3.2 (a), dok je merna ćelija viskozimetra prikazana na slici 3.2 (b). Ovaj uređaj ima sposobnost merenja gustine u opsegu $0,65\text{-}3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, dinamičku viskoznost u opsegu $0,2\text{-}20000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ i kinematsku viskoznost u opsegu $0,2\text{-}20000 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Temperaturni interval u kojem je moguće merenje je oko $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ispod temperature u prostoriji merenja, pa do $105 \text{ }^\circ\text{C}$.

Princip rada uređaja se zasniva na modifikovanom Kuetovom principu rotacionih viskozimetara sa dva cilindra. Jedan cilindar je smešten unutar drugog i spoljni cilindar se rotira oko svoje ose, konstantnom brzinom uz kontinualnu kontrolu temperature. Ovaj cilindar se nalazi u kućištu izrađenom od materijala koji je dobar provodnik toplote (najčešće od bakra). Unutrašnjost cilindra kreće se sporijom brzinom i ona je šuplja, ispunjena unutrašnjim rotorom

čija gustina je manja od ispitivane gustine uzorka. Rotor sa ugrađenim magnetom lebdi unutar uzorka zahvaljujući centrifugalnim silama koje ga održavaju u centralnom položaju. Na taj način se izbegava greška merenja, koja nastaje usled trenja, zbog kontakta rotora sa cilindrom. Rotiranje spoljnog cilindra uzrokuje rotiranje uzorka koji se nalazi unutar cilindra. Rotaciono kretanje se prenosi i na rotor koji usled magnetna indukuje struju sa okruženim kućištem. Uređaj meri obrtni momenat rotirajućeg magnetna i brzinu rotora smeštenih unutar unutrašnjeg cilindra. Obrtni momenat i brzina rotora se mere indirektnom metodom pomoću senzora koji detektuju frekvenciju rotirajućeg magnetnog polja. S obzirom da uređaj meri i gustinu, u uređaju je ugrađena i U cev, kao i Peltierov termostad.



Uzorak se ubacuje polako u uređaj, pomoću staklenog šprica, da bi se izbeglo formiranje mehura tokom ubrizgavanja uzorka. Za ispitivanje uzorka, neophodno je oko 2,5 ml uzorka i tokom jednog merenja mogu da se odrede dinamička viskoznost, kinematska viskoznost i gustina, pri različitim temperaturama. Reproductivnost izmerene viskoznosti je $\pm 0,35\%$, a reproductivnost gustine je $\pm 0,0005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ u opsegu merenja, dok je reproductivnost temperature $\pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$ unutar pomenutog intervala merenja. Ponovljivost vrednosti viskoznosti, gustine i temperature su redom $\pm 0,1\%$, $\pm 0,0001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i $0,005 \text{ }^\circ\text{C}$. Detaljan opis uređaja i način rada, kao i procedura merenja su dati u literaturi [124], a u tabeli PA2 u prilogu A su dati specifikacioni podaci.

3.1.3 Osnovne karakteristike i način rada refraktometra

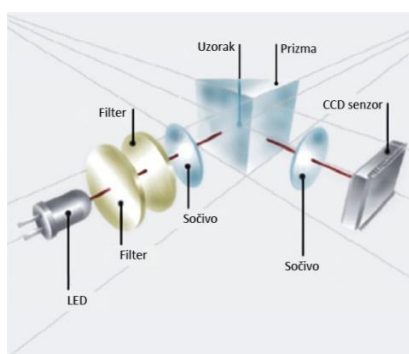
Ekperimentalna merenja indeksa refrakcije čistih komponenata i njihovih smeša su ispitivana na aparatu proizvođača Anton Paar uređaja modela RXA 156. Aparat refraktometar je povezan sa gustinomerom i predstavlja njegovu nadogradnju i povezan je sa njegovim softverom. Time je omogućeno da se tokom jednog merenja uzorka, istovremeno ispituje i gustina i indeks refrakcije.



(a)



(b)



(c)

Slika 3.3. (a) RXA 156 refraktometar; (b) RXA povezan sa sistemom Anton Paar DSA 5000 M gustinomerom; (c) merna ćelija refraktometra [121]

Slika aparata refraktometra povezanog sa gustinomerom je prikazana na slici 3.3 (a), dok je šematski prikaz merne ćelije refraktometra prikazan na slici 3.3 (b).

Način rada refraktometra Anton Paar RXA 156 se zasniva na propuštanju svetlosti kroz prizmu između koje je smešten uzorak za ispitivanje. Zračenje LED lampe emituje svetlost talasne dužine 589,3 nm, koja se prelama dok prolazi kroz prizmu. Ugao skretanja propuštene svetlosti se registruje pomoću vrlo preciznog senzora. Softver unutar aparata vrši proračun pomoću izmerenog ugla i određuje vrednost indeksa refrakcije. Za merenje indeksa refrakcije dovoljna je manja količina uzorka, 0,3 - 1 ml. Ali, ako se merenje vrši istovremeno sa merenjem gustine, količina ispitivanog uzorka je veća, oko 4,5 ml, jer se uzorak ubrizgava prvo u gustinomer, a zatim u refraktometar.

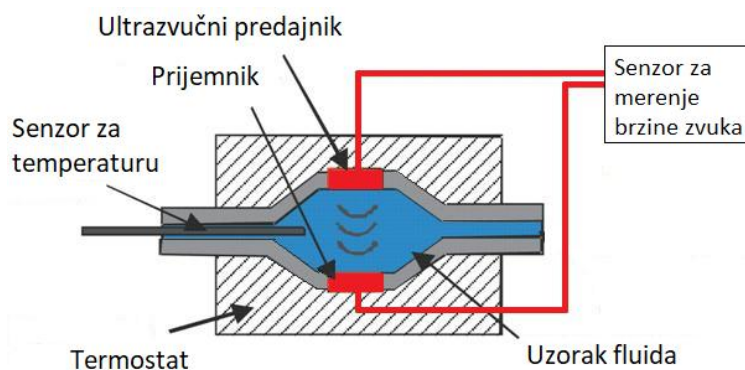
S obzirom da refraktometar ne poseduje ekran, uslovi merenja i očitavanje rezultata merenja se vrši na ekranu gustinomera. Podešavanje željene temperature merenja ili opsega merenja, za oba uređaja, i gustinomera i refraktometar, se vrši na ekranu gustinomera. Temperature se nakon toga automatski kontrolišu pomoću termostata (dva Pt 1000 platinumska termometra) koji su integrisani u oba uređaja i čime se omogućuje precizna kontrola temperatura. Opseg merenja temperatura na refraktometru je 10 – 70 °C. Preciznost merenja indeksa refrakcije je $2 \cdot 10^{-5}$, a za temperaturu je 0,03 °C. Detaljan opis uređaja i način rada, kao i procedura merenja su dati u literaturi [125], a u tabeli PA3 u prilogu A su dati specifikacioni podaci.

3.1.4 Osnovne karakteristike i postupak merenja prostiranja brzine zvuka

Eksperimentalno merenje brzine zvuka vrši se na uređaju proizvođača Anton Paar DSA 5000 M. Na istom uređaju se istovremeno vrši merenje gustine i brzina prostiranja zvuka na atmosferskom pritisku. S obzirom da je uređaj isti, šematski prikaz aparature se nalazi na slici 3.1. Uređaj ima mogućnost merenja brzine prostiranja zvuka od 1000 do 2000 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ i kao što je već navedeno kod gustinomera, opseg temperature merenja je od 0 – 90 °C.

Pored ugrađene U cevi pomoću koje se meri gustina uzorka, uređaj poseduje još jednu mernu ćeliju, od nerđajućeg čelika, koja služi za merenje brzine prolaska zvuka kroz uzorak. Šematski prikaz merne ćelije je prikazan na slici 3.4. Temperature u obe ćelije se kontrolišu sa

dva ugrađena Pt 1000 termometra koji zajedno sa Peltier elementom obezbeđuju izuzetno preciznu termičku stabilnost uzorka.



Slika 3.4 Šematski prikaz merne ćelije merenja brzine prostiranja zvuka

Princip merenja brzina zvuka se zasniva na ultrazvučnom predajniku, koji šalje zvučne talase poznatog perioda kroz uzorak do prijemnika, koji se nalazi sa druge strane. Meri se period primljenih zvučnih talasa na predajniku i na osnovu udaljenosti predajnika i prijemnika, preračunava se brzina prostiranja zvuka.

Uzorak koji se ubrizgava u aparat Anton Paar DSA 5000 M, prvo prolazi kroz ćeliju u kojoj se meri brzina zvuka, a zatim prolazi kroz U cev, gde se meri gustina. Ako se meri indeks refrakcije, uzorak prolazi kroz cev do uređaja refraktometra. Kao što može da se primeti, ovaj uređaj, Anton Paar DSA 5000 M, koristi se za merenje dve karakteristike, gustine i brzine prostiranja zvuka uzorka. Softver ovog uređaja je povezan sa uređajem refraktometra. Dakle, postoji mogućnost merenja svake veličine pojedinačno ili dve veličine, ili sve tri veličine istovremeno. Kao što smo napomenuli kod opisa uređaja za refraktometar, ako se mere sve tri veličine istovremeno, potrebno je oko 4,5 ml uzorka za oba uređaja. Na ekranu DSA 5000 M se podese uslovi merenja, opseg temperature i korak merenja, a uređaj automatski postiže uniformne temperature u oba uređaja i započinje merenja.

U tabeli PA1 u prilogu A su dati tehnički podaci uređaja, a detaljniji opis i procedura merenja su dati u literaturi [122,126].

3.2 OPIS POSTUPKA PRIPREME UZORKA I ODREĐIVANJE NESIGURNOSTI MERENJA

3.2.1 Postupak pripreme uzorka

Sve supstance su skladištene u posebnoj prostoriji, u tamnim bocama, na suvom mestu. Svi sudovi korišćeni za eksperimentalna merenja su prani prvo vodom, zatim ispirani etanolom, pa acetonom, a zatim su sušeni u sušnici na temperaturi od 50 °C (slika 3.5(a)).



(a)

(b)

(c)

Slika 3.5. (a) Memmert sušnica, (b) Bandelin Sonorex ultrazvučno kupatilo i (c) Mettler Toledo analitička vaga

Da bi poređenje izmerenih vrednosti bilo validno, uslovi merenja moraju biti identični. Pre početka merenja smeša, izmerene su termodinamičke karakteristike čistih komponentata. Pre svakog merenja, čiste supstance su skladištene preko molekulskih sita proizvođača Sigma (tipa 0,3 nm) preko noći, a degazirane su u ultrazvučnom kupatilu (slika 3.5(b)) pre merenja. Pomoću ultrazvučnog kupatila preventivno se vrši degaziranje rastvorenog kiseonika iz vazduha. Za merenje binarnih smeša prvo se napravi smeša tačno određenog željenog sastava. Sastav smeša se izražava preko molskog udela i uzorci se pripremaju gravimetrijski, pomoću analitičke vage Mettler Toledo AG 204 (slika 3.5 (c)). Preciznost analitičke vage je $1 \cdot 10^{-7}$ kg. Smeše su pravljene u normalnim sudovima zapremine 10 ml. Čist i prazan sud se stavlja na tas vage i tas

se tarira. Špricom se omogućava precizno ubrizgavanje određene mase čiste komponente. Nakon ubrizgavanja prve komponente, vaga se tarira i postupak se ponovi za drugu komponentu. Nakon ubrizgavanja i druge komponente, zbir molskih udela obe komponente mora da bude jednak vrednosti jedan. Za svaki ispitivani sistem, prave se molski udeli u opsegu od 0 do 1, sa korakom od 0,1.

Ispitivane komponente su *cis*-3-heksen-1-ol, 1-heksanol i n-heksan. Od ispitivanih supstanci, n-heksan ima najnižu tačku ključanja, oko 68 °C. Zato su sva merenja vršena u temperaturnom opsegu od 15 °C do 45 °C, sa korakom od 5 °C, što čini sedam temperaturnih tačaka.

3.2.2 Određivanje nesigurnosti merenja

S obzirom da u svakom eksperimentalnom merenju postoji greška merenja, rezultat merenja nije potpuno tačan, nego je (manje ili više dobra) procena vrednosti merene veličine. To znači da deo rezultata čini vrednost njegove nesigurnosti, i samo tako je mereni rezultat kompletan [127].

U slučajevima kada se veličina Y ne meri direktno, nego je određena iz N različitih veličina X_1, X_2, \dots, X_N na osnovu funkcionalne zavisnosti f , Y je:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (3.2.1)$$

Za veličinu Y , procenjena vrednost koja se označava sa y , koristeći ulazne procenjene vrednosti x_1, x_2, \dots, x_N za N ulaznih veličina X_1, X_2, \dots, X_N je:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (3.2.2)$$

Kombinovana standardna nepouzdanost merenog rezultata y , se označava sa $u_c(y)$ i predstavlja procenjenju standardnu devijaciju rezultata. Ona se izračunava kao pozitivni kvadratni koren veličine $u_c^2(y)$, koja se dobija iz jednačine:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (3.2.3)$$

Ako je vrednost ulazne veličine X_i procenjena iz n nezavisnih merenja $X_{i,k}$ izvršenih pod istim uslovima merenja, onda je ulazna procena vrednosti x_i uobičajeno srednja vrednost nezavisnih merenja:

$$x_i = \bar{X}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_{i,k} \quad (3.2.4)$$

Dakle, standardna nepouzdanost $u(x_i)$ povezana sa x_i je standardna devijacija srednje vrednosti:

$$u(x_i) = s(\bar{X}_i) = \left(\frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (X_{i,k} - \bar{X}_i)^2 \right)^{1/2} \quad (3.2.5)$$

Za izražavanje nepouzdanosti merenja često se koristi kombinovana standardna nepouzdanost, u_c . Uobičajeno, rezultati merenja y i njegove standardne nepouzdanosti $u_c(y)$ imaju približno normalnu (Gausovu) distribuciju. U ovim slučajevima, $u_c(y)$ definiše interval od $y-u_c(y)$ do $y+u_c(y)$ oko rezultata merenja y unutar koga leži vrednost veličine Y sa nivoom sigurnosti od oko 68 %. Ovo se predstavlja kao $Y = y \pm u_c(y)$ [127].

Nepouzdanost eksperimentalnih rezultata se često prikazuje preko kombinovane standardne nepouzdanosti. Međutim, za neke komercijalne rezultate često se zahteva mera nepouzdanosti koja definiše interval za koji se pouzdano može reći da sadrži rezultat merenja y veličine Y . Ova mera nepouzdanosti je proširena nepouzdanost U , koja se dobija množenjem $u_c(y)$ faktorom pokrivenosti k . Tako da je $U = k \cdot u_c(y)$ i može se napisati $y-U \leq Y \leq y+U$, odnosno $Y = y \pm U$.

Na osnovu željenog nivoa pouzdanosti, koji je povezan sa intervalom definisanim $U = k \cdot u_c$, bira se vrednost faktora pokrivenosti k . Uobičajno je da se za k izabere vrednost od 2 do 3. U slučaju normalne distribucije, $U = 2 \cdot u_c$, tj. kada je $k = 2$ definisan je interval sa nivoom pouzdanosti od približno 95 %.

Pored greške koja postoji prilikom merenja, na pouzdanost rezultata ima uticaja i čistoća hemikalija koje se koriste za eksperimentalna merenja. Ukoliko se koriste hemikalije manje čistoće, to takođe utiče na pouzdanost rezultata, na šta je u literaturi skrenuta pažnja na to [128,129].

Standardna nepouzdanost molskog udela u ovom radu procenjena je na $\pm 1 \cdot 10^{-4}$. Ponovljivost merenja gustine iznosi $\pm 0,56 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, dok je kombinovana proširena nepouzdanost, uključujući i uticaj čistoće uzorka, oko $\pm 1,6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, sa nivoom pouzdanosti od 0,95. Nepouzdanost dopunske molarne zapremine je manja od $\pm 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ponovljivost merenja viskoznosti, indeksa refrakcije i brzine zvuka redom su 0,22 %, $\pm 3,7 \cdot 10^{-4}$ i $\pm 0,99 \text{ m s}^{-1}$,

sa nivoom pouzdanosti od 0,95. Nepouzdanost u merenju viskoznosti, indeksa refrakcije i brzina zvuka redom su 0,20 %, $\pm 2,8 \cdot 10^{-3}$ i $\pm 2,7 \text{ m s}^{-1}$, dok su za promenu viskoznosti, promenu indeksa refrakcije i promenu brzinu zvuka redom, $\pm 1.0 \%$, $\pm 2.8 \cdot 10^{-3}$ i 1.2 m s^{-1} .

3.3. OSNOVNE KARAKTERISTIKE I NAČIN RADA **FT-IR SPEKTROMETRA**

Spektri svih čistih supstanci i binarnih smeša su snimljeni na Infracrvenom spektrometru sa Furijeovom transformacijom (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR), *Nicolet™ iS™ 10 FT-IR Spectrometer* (ThermoFisherSCIENTIFIC) sa dodatkom *Smart iTR™ Attenuated Total Reflectance (ATR)*. Na slici 3.6 je predstavljen model FT-IRa na kome je urađeno snimanje spektara.



Slika 3.6. Nicolet™ iS™ 10 FT-IR Spectrometar

Svi snimljeni spektri za izradu ove disertacije, čistih supstanci i binarnih smeša su dobijeni koristeći *Attenuated Total Reflection* (ATR) sa dodatkom kristalnog Zn-Se. ATR je moćna tehnika uzorkovanja koja praktično eliminiše potrebu pripreme uzoraka. Čišćenje ATR ploča je jednostavno, čišćena je acetonom neposredno pre svakog snimanja i nakon svakog snimanja i omogućeno je brzo učitavanje uzorka. Pozadinski infracrveni spektar je sniman, da bi se eliminisali neželjeni uticaji ili moguće nečistoće tokom snimanja. Uređaj poseduje OMNIC ATR korekciju, koja omogućava pretraživanje spektara bez namenskih ATR biblioteka. Svi spektri su mereni na temperaturi od 298,15 K u opsegu od 4000 - 650 cm^{-1} sa rezolucijom od 4 cm^{-1} i za svaki spektar je urađeno 20 skeniranja.

3.4 MODELOVANJE KVANTNO MEHANIČKIM METODAMA

Kvantno mehaničkim metodama su modelovane interakcije između zasićenih i nezasićenih molekula sa dvostrukom vezom, kao i interakcije alkohola sa dvostrukom vezom. Za izračunavanje interakcija između dvostrukih veza, tako i interakcija između jednostruke i dvostruke veze, koristili smo molekule *cis*- i *trans*- 2-buten i butan i veliki broj model sistema u kojima ovi molekuli međusobno interaguju.

Svi proračuni tokom ove disertacije su izvršeni u programskom paketu Gaussian 09 (D.01 verzije) [130], osim SAPT proračuna koji su izvršeni u programskom paketu psi4 (open source Ab Initio elektronski strukturni paket, Psi4 0.3105 Driver) [131].

Za računanje interakcija -OH grupe sa dvostrukom vezom korišćena su dva model sistema, 2-buten / voda i 2-buten / metanol. Za ova dva model sistema, 2-buten / voda i 2-buten / metanol, kao i za sistem molekula 2-butena, izračunate su i frekvencije, kako bi se odredio uticaj interakcija dvostruke veze sa -OH grupom na frekvencije dvostruke veze, i ovi podaci su upoređeni sa snimljenim FT-IR spektrima. Proračuni su izvedeni na BLYP-D3BJ/def2-SVP nivou teorije.

Za ispitivanje interakcija dvostrukih veza, geometrija *cis*- i *trans*-2-butena i molekula butana optimizovane su pomoću MP2 metode [132] sa 6-311++G** baznim skupom [133]. Korišćenjem izabranog nivoa teorije, izračunate su površine potencijale energije interakcija za

pojedinačne geometrije, menjajući vrednosti ofset i normalnog rastojanja. Za geometrije minimuma na potencijalnim površinama izračunate su energije na CCSD(T) / CBS nivou, koji se smatra zlatnim standardom u kvantnoj hemiji, dajući vrlo tačne rezultate. Energije interakcija na CCSD(T) / CBS nivou su izračunate primenom šeme ekstrapolacije koju su predložili Mackie i DiLabio [54].

Za model sisteme koji uključuju *cis*- i *trans*- 2-buten i butan urađena je detaljna referentna studija, kako bi se našle pouzdane metode za proučavanje ovih sistema, koji su posmatrani kao tri sistema: nezasićeni molekuli (alkeni), nezasićeni-zasićeni molekuli (alkeni-alkani), zasićeni molekuli (alkani). U cilju pronalaženja nivoa teorije koja daje najpouzdanije rezultate za zasićene i nezasićene sisteme, veliki broj metoda, u kombinaciji sa velikim brojem baznih skupova, je upoređen sa CCSD(T)/CBS vrednostima. U ovoj studiji je korišćena *ab initio* MP2 metoda i lista DFT metoda. Sve DFT metode su korišćene sa D3 disperzionom korekcijom (Grimova D3 empirijska korekcija disperzije) [134], dok su neke metode korišćene i sa D3BJ korekcijom, tj. one metode za koje je ova korekcija dostupna [135]. Obe korekcije, D3 i D3BJ, doprinose poboljšanju tačnosti rezultata DFT metoda pri izračunavanju nekovalentnih interakcija [136]. Detaljna referentna studija uključuje 180 nivoa teorije, koristeći osamnaest metoda: MP2 [132], BLYP-D3 [137], BLYP-D3BJ [137], BP86-D3 [138], BP86-D3BJ [138], M05-D3 [139], M052X-D3 [140], M06-D3 [141], M06HF-D3 [142], TPSS-D3 [143], TPSS-D3BJ [143], PBE0-D3 [144], PBE0-D3BJ [144], B3LYP-D3 [145], B3LYP-D3BJ [145], B2PLYP-D3 [146], B2PLYP-D3BJ [146], ω B97xD [147]. Svaka od metoda je kombinovana sa deset baznih skupova različitih vrsta/kategorija: bazni skupovi Dunningove korelacije (cc-pVDZ [148], cc-pVTZ [149], cc-pVQZ [150], aug-cc-pVDZ [150]), bazni skupovi Ahlrichsa i saradnika [151] (def2-SVP, def2-TZVP, def2-TZVPP, def2-QZV) i bazni skupovi Pople (6-31G** [152] i 6-311++G** [133]).

Korekcija greške superpozicije baznih skupova je primenjena za sve izračunate energije interakcija [153].

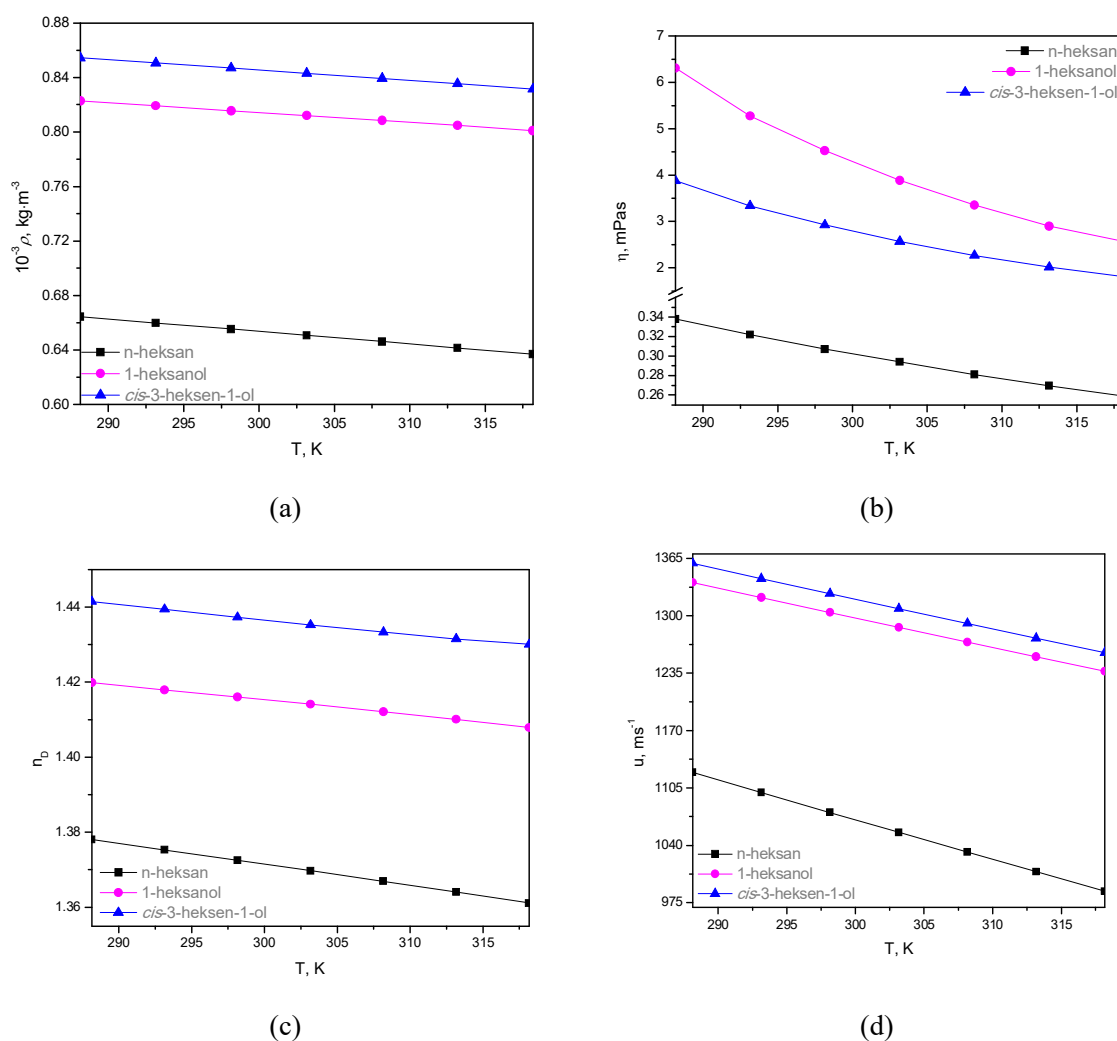
4. EKSPERIMENTALNI REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 REZULTATI EKSPERIMENTALNIH MERENJA

Merene su termodinamičke veličine (gustina, viskoznost, indeks refrakcije i brzina prostiranja zvuka) čistih supstanci nezasićenog (*cis*-3-heksen-1-ol) i zasićenog alkohola (1-heksanol), kao i zasićenog alkana (n-heksan) i njihovih smeša. Zatim su izračunate dopunske veličine svih navedenih svojstva koristeći jednačine definisane u poglavlju 2. *Teorijski deo*. Izmerene vrednosti ove binarne smeše su upoređene sa literaturnim podacima i poređenje je prikazano grafički. Smeša 1-heksanola sa n-heksanom je ispitivana ranije i njeni termofizički parametri su poznati u literaturi. Podaci za sistem *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan nisu nađeni u literaturi. Radi poređenja sistema nezasićenih i zasićenih alkohola, sa alkanom, upoređene su vrednosti termodinamičkih veličina i ovo upoređivanje je prikazano grafički. Sva eksperimentalna merenja su urađena na atmosferskom pritisku u temperaturnom opsegu od 288,15 K do 318,15 K sa korakom od 5 K.

4.1.1 Rezultati eksperimentalnih merenja čistih supstanci

Pre merenja binarnih smeša, izmerene su termodinamičke veličine čistih komponenti. Na slici 4.1 su date eksperimentalno izmerene vrednosti gustine, viskoznosti, indeksa refrakcije i brzine prostiranja zvuka svih ispitanih čistih supstanci, u celom ispitivanom temperaturnom opsegu od 288,15 K do 318,15 K, na atmosferskom pritisku.



Slika 4.1. Eksperimentalne vrednosti (a) gustine, (b) viskoznosti, (c) indeksa refrakcije, (d) brzine prostiranja zvuka svih čistih supstanci, u celom ispitivanom temperaturnom opsegu:

(-■-) n-heksan, (-●-) 1-heksanol, (-▲-) *cis*-3-heksen-1-ol

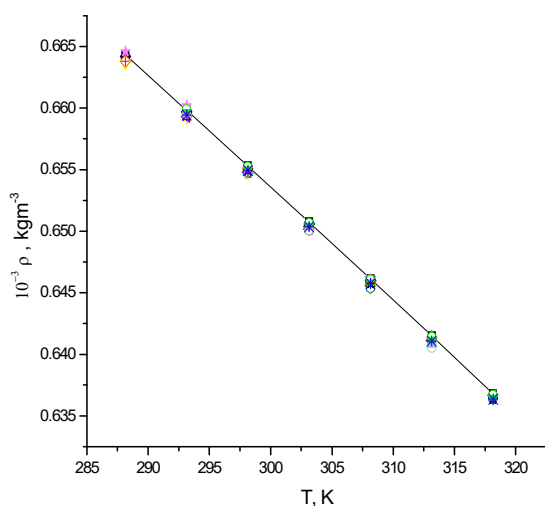
Analizom eksperimentalnih vrednosti, sa slike 4.1 može se zaključiti da sve izmerene vrednosti: gustine (4.1(a)), viskoznosti (4.1(b)), indeksi refrakcije (4.1(c)) i brzine prostiranja zvuka (4.1(d)), čistih supstanci opadaju sa porastom temperature. S obzirom da se sa povećanjem temperature vrednosti gustine smanjuju, očekivano je da se brzina zvuka povećava, s obzirom da je zavisnost ove dve veličine obrnuto proporcionalna (jednačina 2.2.8). Međutim, primećujemo da se sa povećanjem temperature i vrednosti brzine zvuka smanjuju. Ovo ponašanje supstanci pruža informacije da su, sa povećanjem temperature, interakcije između molekula tj. način povezivanja molekula u supstancama manje „krute“, s obzirom na smanjenje vrednosti brzine zvuka.

Tabela 4.1 Vrednosti eksperimentalno izmerenih i literaturnih vrednosti, gustine ρ , viskoznosti η , indeksa refrakcije n_D i brzine zvuka, u , čistih komponenti na temperaturi 298,15 K i atmosferskom pritisku (0,1MPa)

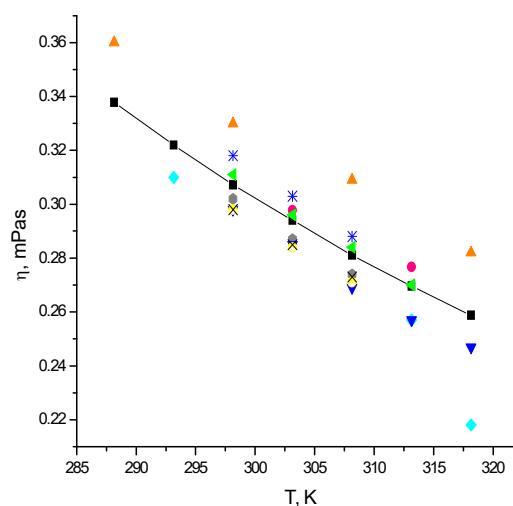
TD veličine	n-heksan		1-heksanol		cis-3-heksen-1-ol	
	Eksp.	Lit	Eksp.	Lit.	Eksp.	Lit.
$10^3 \rho /$ ($kg \cdot m^{-3}$)	0,655294	0,65481[155] 0,6547[156]	0,815646	0,81537[155] 0,8152 [157]	0,846903	0,84864[154]
$\eta /$ ($mPa \cdot s$)	0,30713	0,2985[155] 0,318[156]	4,5247	4,592[155] 4,274[157]	2,9213	-
n_D	1,372536	1,37226[155] 1,3729[156]	1,416025	1,4161[155] 1,4147[157]	1,437308	-
$u /$ ($m \cdot s^{-1}$)	1077,32	1076,3 [158] 1081 [156]	1303,87	1303,6 [159] 1306[157]	1325,20	-

Prvo je izmerena smeša 1- heksanol + n-heksan, jer su njene vrednosti poznate u literaturi i moguće je uporediti sa literaturnim podacima. Pretragom literature, za supstancu cis-3-heksen-1-ol nađena je samo jedna vrednost izmerene gustine na temperaturi 298,15 K [154]. Izmereni termodinamički parametri čistih supstanci zajedno sa literaturnim podacima na temperaturi 298,15 K i atmosferskom pritisku se nalaze u tabeli 4.1. U tabeli PA4 u prilogu A su date sve vrednosti eksperimentalno izmerenih veličina čistih supstanci (gustine, viskoznosti, indeksa refrakcije i brzine zvuka) na svim merenim temperaturama i atmosferskom pritisku.

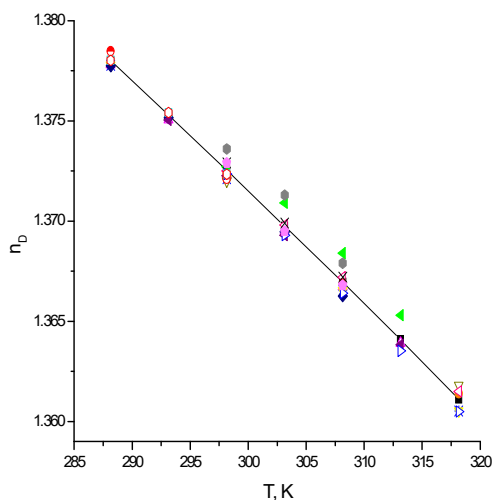
Poređenje izmerenih veličina sa literaturnim podacima, dato u tabeli 4.1, pokazuje vrlo dobra slaganja vrednosti, za gustinu do $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, za viskoznost $0,25 \text{ m} \cdot \text{Pas}$, a za indeks refakcije $1,3 \cdot 10^{-2}$, dok za brzinu zvuka slaganje je do $3,68 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Poređenje izmerenih veličina n-heksana i 1-heksanola sa literaturnim podacima na svim merenim temperaturama je predstavljeno na slici 4.2 za n-heksan, odnosno na slici 4.3 za 1-heksanol. Kao što smo već napomenuli, pretragom literature za supstancu *cis*-3-heksen-1-ol utvrđena je samo gustina na temperaturi 298,15 K (tabela 4.1) i zato nema grafičkog prikaza poređenja ove supstance sa literaturnim podacima.



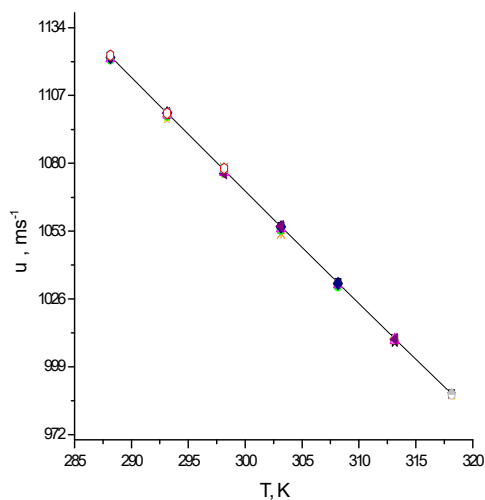
(a)



(b)



(c)

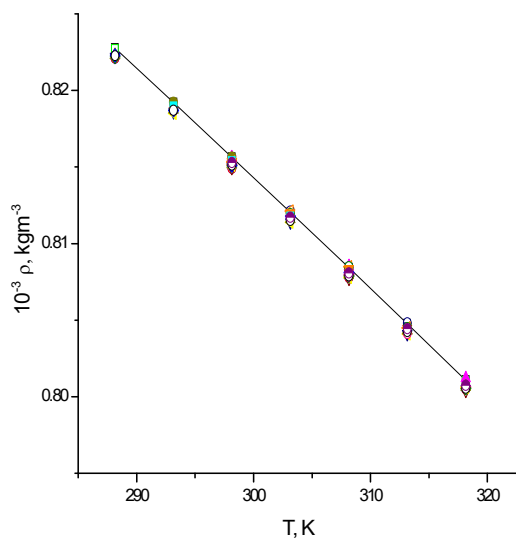


(d)

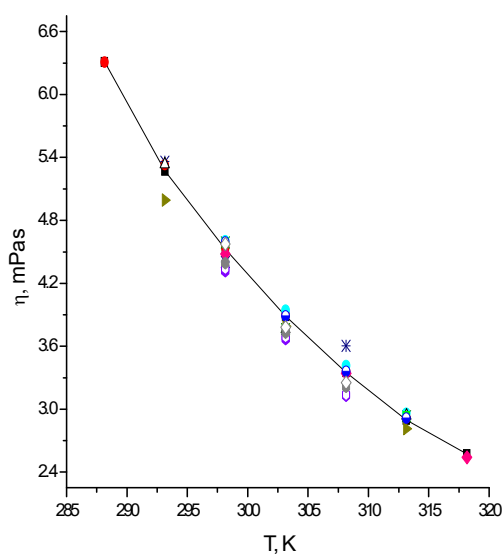
Slika 4.2. Poređenje eksperimentalnih i literaturnih vrednosti za n-heksan

(a) gustine (-■-)- eksperimentalne vrednosti (□) Lit. [160], (●) Lit. [161], (○) Lit. [162], (▲) Lit. [163], (△) Lit. [164], (▼) Lit. [165], (▽) Lit. [166], (◆) Lit. [73], (◇) Lit. [167], (◀) Lit. [168], (◁) Lit. [169], (▶) Lit. [170], (▷) Lit. [171], (⬤) Lit. [68], (v) Lit. [172], (★) Lit. [173], (☆) Lit. [174], (⊖) Lit. [175] (⊕) Lit. [176], (+) Lit. [177], (b) viskoznosti, (-■-)- eksperimentalne vrednosti (●) Lit. [178], (▲) Lit. [179], (⬤) Lit. [68], (◆) Lit. [180], (▼) Lit. [181], (◀) Lit. [182], (⊖) Lit. [183], (×) Lit. [184], (□) Lit. [156], (c) indekse refrakcije, (△) Lit. [164], (★) Lit. [185], (▼) Lit. [165], (▽) Lit. [166], (◆) Lit. [73], (◀) Lit. [168], (◇) Lit. [186], (◁) Lit. [169], (⊖) Lit. [187], (◀) Lit. [182], (▷) Lit. [171], (×) Lit. [184], (⬤) Lit. [68], (□) Lit. [188], (v) Lit. [172], (□) Lit. [156], i (d) brzine prostiranja zvuka (-■-)- eksperimentalne vrednosti (★) Lit. [189], (▲) Lit. [200], (★) Lit. [173], (☆) Lit. [174], (★) Lit. [191], (⊖) Lit. [175] (⊕) Lit. [176], (△) Lit. [164], (◆) Lit. [73], (◀) Lit. [168], (□) Lit. [188], (v) Lit. [172]

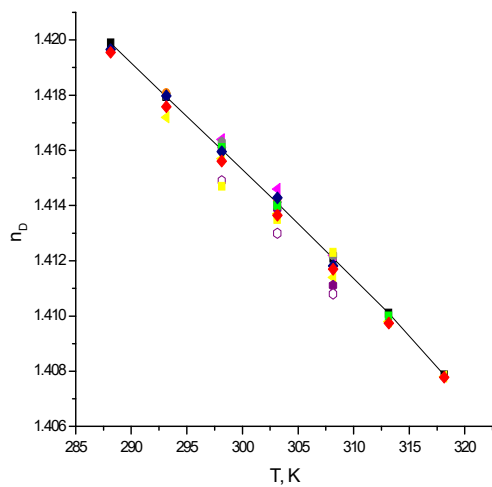
U prilogu B su date standardne devijacije izmerenih vrednosti u poređenju sa literaturnim vrednostima. U prilogu B na slici PB1 predstavljene su standardne devijacije grafički za sve četiri izmerene veličine za n-heksan, a na slici PB2 su grafički predstavljene standardne devijacije za 1-heksanol.



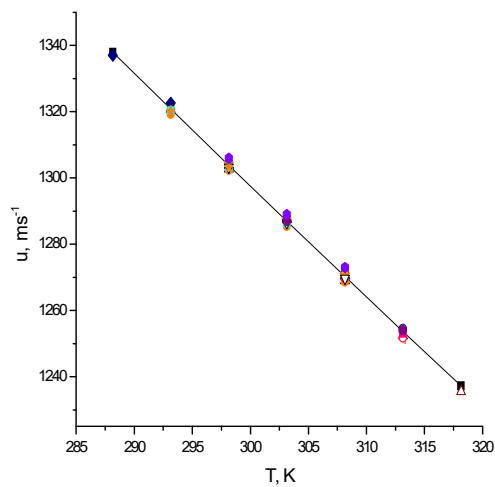
(a)



(b)



(c)



(d)

Slika 4.3. Upoređivanje eksperimentalnih i literaturnih vrednosti za 1-heksanol za

(a) gustine (-■-)- eksperimentalne vrednosti (□) Lit. [192], (●) Lit. [193], (○) Lit. [194], (▲) Lit. [195], (△) Lit. [196], (▼) Lit. [197], (▽) Lit. [198], (◆) Lit. [199], (◇) Lit. [200], (◀) Lit. [201], (◁) Lit. [202], (⊙) Lit. [203], (∇) Lit. [204], (☆) Lit. [205], (✱) Lit. [63], (♠) Lit. [73], (⊕) Lit. [206], (⊖) Lit. [207], (⊗) Lit. [71], (⊙) Lit. [70], (⊖) Lit. [208], (▽) Lit. [60], (◀) Lit. [66], (○) Lit. [47], (⊙) Lit. [209],

(b) viskoznosti, (■) - eksperimentalne vrednosti (♦) Lit. [47], (×) Lit. [210], (✱) Lit. [211], (●) Lit. [212], (▶) Lit. [90], (Δ) Lit. [213], (◆) Lit. [199], (■) Lit. [214], (●) Lit. [203], (v) Lit. [204], (●) Lit. [68], (⊖) Lit. [207], (◇) Lit. [215], (c) indekse refrakcije, (■) - eksperimentalne vrednosti (◀) Lit. [201], (●) Lit. [203], (v) Lit. [204], (◀) Lit. [157], (●) Lit. [68], (★) Lit. [205], (●) Lit. [216], (■) Lit. [214], (◆) Lit. [73], (■) Lit. [208], (♦) Lit. [47], (d) brzine prostiranja zvuka za 1-heksanol; ■ - eksperimentalne vrednosti, (Δ) Lit. [196], (◆) Lit. [73], (●) Lit. [217], (⊖) Lit. [206], (⊖) Lit. [207], (◀) Lit. [202], (●) Lit. [71], (▼) Lit. [60], (■) Lit. [66], (▽) Lit. [39], (●) Lit. [218], (★) Lit. [219], (●) Lit. [203]

4.1.2 Rezultati eksperimentalnih merenja smeša

Tokom izrade ove doktorske disertacije ispitivana su dva binarna sistema, zasićeni alkohol (1-heksan) + n-alkan (n-heksan) i nezasićeni alkohol (*cis*-3-heksen-1-ol) + n-alkan (n-heksan). Svojstva su merena na sedam tačaka u temperaturnom opsegu od 288,15 K do 318,15 K sa korakom od 5 K, na atmosferskom pritisku.

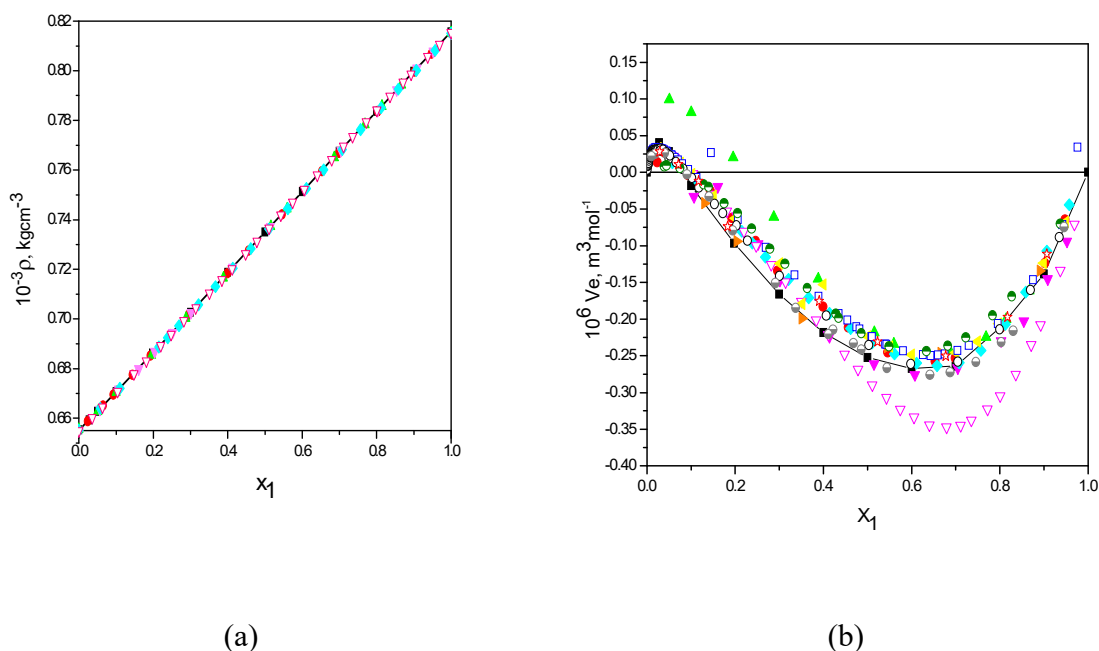
Na osnovu eksperimentalnih podataka izračunate su vrednosti dopunskih veličina smeše: (a) dopunske molarne zapremine, (b) promene viskoznosti, (c) promene indeksa refrakcije i (d) promene brzine prostiranja zvuka pri mešanju, koristeći jednačine (2.3.3) za dopunsku molarnu zapreminu, (2.3.5) za promenu viskoznosti, (2.3.7) za promenu indeksa refrakcije i (2.3.9) za promenu brzine zvuka. U tabeli P.A.5 u prilogu A su date sve izmerene vrednosti gustine ρ i dopunske molarne zapremine V^E , viskoznosti η i promene viskoznosti $\Delta\eta$, indeksa refrakcije, n_D i promene indeksa refrakcije Δn_D , brzina zvuka, u i promena brzine zvuka Δu , za sistem 1-heksanol + n-heksan, a vrednosti za sistem *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan su date u tabeli PA6 u prilogu A. Dobijene vrednosti promene indeksa refrakcije su toliko male da ulaze u opseg merene nesigurnosti, zbog čega vrednosti nisu predstavljene grafički, već su vrednosti date samo tabelarno u prilogu A u tabelama PA5 i PA6.

Korišćenjem Redlich-Kister (RK) jednačine (jed. 2.4.1) urađeno je korelisanje svih izračunatih veličina i vrednosti optimalnog broja parametara ovih polinoma su date u prilogu A u tabeli PA7 za sistem 1-heksanol (1) + n-heksan (2) i u tabeli PA8 za sistem *cis*-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2). U tabelama su nalaze i vrednosti procentualnih grešaka, $PD\%$ (jed. 2.4.2) i srednja kvadratna odstupanja $RMSD$ (jed. 2.4.3).

4.1.2.1 Sistem 1-heksanol + n-heksan

Gustina i dopunska molarna zapremina

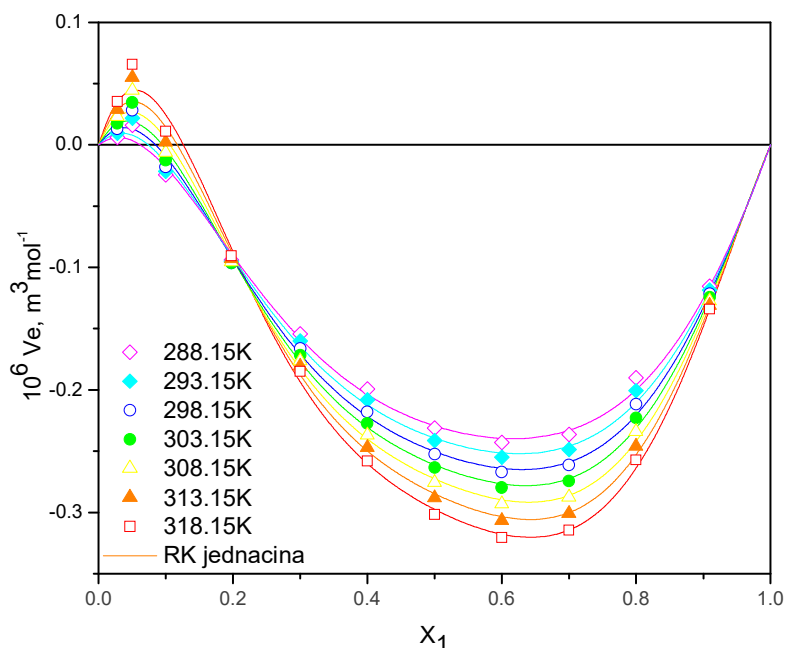
Binarni sistem 1-heksanol (1) + n-heksan (2) je već ispitivan, tako da su o ovom sistemu podaci u literaturi dostupni za upoređivanje. Zbog toga su prvo upoređeni podaci izmereni u ovoj disertaciji sa podacima iz literature za eksperimentalno određene gustine i izračunate vrednosti dopunske molarne zapremine na temperaturi od 298,15 K. Na slici 4.4 mogu se videti vrednosti eksperimentalno izmerene gustine i gustine literaturnih podataka, kao i izračunate dopunske molarne zapremine sa literaturnim podacima u celom opsegu molских udela smeše. Eksperimentalni podaci su obeleženi punom linijom, dok su literaturne vrednosti obeležene simbolima. Poređenje vrednosti izmerene gustine, kao i izračunate dopunske molarne zapremine ovog sistema sa literaturnim podacima pokazalo je dobro slaganje.



Slika 4.4. Poređenje eksperimentalnih vrednosti (a) gustine, ρ , (b) dopunske molarne zapremine, V_e , u zavisnosti od molskog udela x_1 , za sistem 1-heksanol (1) + n-heksan (2) sa literaturnim podacima na 298,15 K, (-■-) eksperimentalne vrednosti, (●) Lit. [159], (▲) Lit. [74], (▼) Lit. [60], (◆) Lit. [75], (▽) Lit. [220], (►) Lit. [82], (◄) Lit. [167], (□) Lit. [221], (○) Lit. [77], (◐) Lit. [222], (⊖) Lit. [78], (★) Lit.

[81]

Vrednosti dopunske molarne zapremine na svim merenim temperaturama, od 288,15 K do 318,15 K za smešu 1-heksanol (1) + n-heksan (2) su prikazane na slici 4.5. Simboli obeležavaju vrednosti izračunate pomoću eksperimentalnih podataka, dok su punom linijom predstavljene izračunate vrednosti dobijene korelisanjem eksperimentalnih podataka pomoću RK polinoma.



Slika 4.5. Dopunska molarna zapremina, V^E u zavisnosti od molskog udela, x_1 , za sistem 1-heksanol (1) + n-heksan (2) na temperaturama (\diamond) 288,15 K, (\blacklozenge) 293,15 K, (\circ) 298,15 K, (\bullet) 303,15 K, (\blacktriangle) 308,15 K, (\blacktriangle) 313,15 K, (\square) 318,15 K. Linije povezuju vrednosti RK jednačine

Izračunate vrednosti dopunskih molarnih zapremina imaju oblik „S“ krive. U velikom opsegu molskih udela, vrednosti dopunskih molarnih zapremina su negativne, sa minimumom oko x_1 (1-heksanol) = 0,66. Za male vrednosti molskih udela 1-heksanola, do x_1 (1-heksanol) = 0,2, vrednosti dopunske zapremine su pozitivne. Pozitivne vrednosti dopunske molarne zapremine mogu biti posledice vodoničnih veza -OH alkoholne grupe u čistom stanju. Kada je koncentracija alkohola niska, molekuli n-heksana raskidaju i remete vodonične veze koje postoje među molekulima alkohola. Povećanjem udela alkohola u smeši, dopunska molarna zapremina ima negativne vrednosti, što ukazuje na jače međumolekulske interakcije, a moguće i na bolje

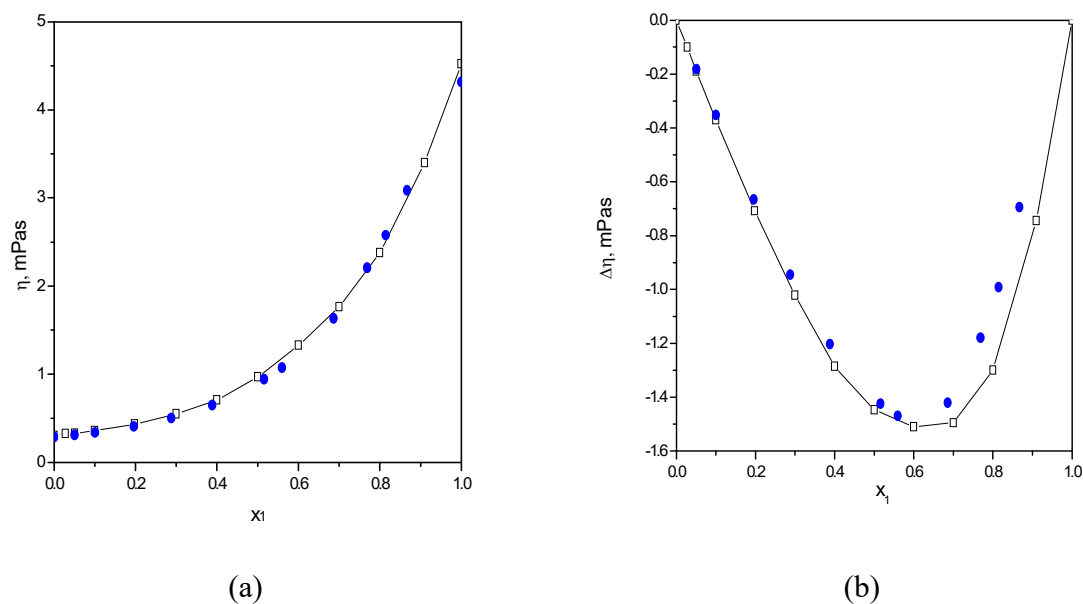
pakovanje molekula u smeši. S jedne strane sa povećanjem koncentracije alkohola, -OH alkoholne grupe imaju veću mogućnost formiranja vodoničnih veza, a sa druge strane, molekuli n-heksana mogu da popune „šupljine“ među molekulima alkohola. Takođe, može se primetiti da se vrednosti dopunske molarne zapremine povećavaju sa porastom temperature. Sa povećanjem temperature, vrednosti postaju više negativne. Moguće je da se na višim temperaturama molekuli pomeraju brže, a da se sa većom mobilnošću povećava mogućnost optimalnog pakovanja molekula.

Vrednosti eksperimentalno izmerenih gustina i izračunate dopunske molarne zapremine, date su u prilogu A u tabeli PA5, dok su vrednosti parametara RK polinoma, A_i , procentualna greška odstupanja, PD (u %) (jed. 2.4.2) i srednja kvadratna odstupanja korelisanja, σ , (jed. 2.4.3) date u prilogu A u tabeli PA7.

Viskoznost i promena viskoznosti

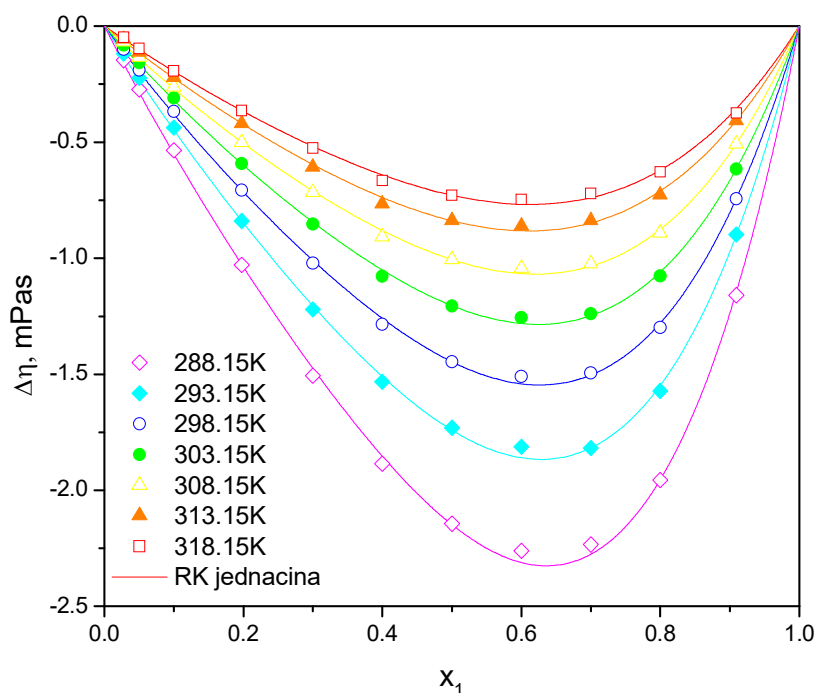
Vrednosti izmerenih viskoznosti i izračunatih promena viskoznosti su predstavljene na slici 4.6, gde se vrednosti za sistem 1-heksanol (1) + n-heksan (2) porede sa literaturnim podacima na temperaturi 298,15 K. Upoređivanje eksperimentalnih podataka merenja viskoznosti i promene viskoznosti sa literaturnim podacima pokazuje dobro slaganje.

Na slici 4.7 grafički su predstavljene vrednosti promene viskoznosti $\Delta\eta$ u celom opsegu merenih temperatura za sve molske udele smeše. Simbolima su predstavljene vrednosti promene viskoznosti izračunate na osnovu eksperimentalnih merenja, a punom linijom su prikazane vrednosti dobijene korelisanjem eksperimentalnih podataka pomoću RK polinoma.



Slika 4.6. Poređenje eksperimentalnih vrednosti (a) viskoznosti, η , (b) promene viskoznosti, $\Delta\eta$, u zavisnosti od molskog udela x_1 , za sistem 1-heksanol (1) + n-heksan (2) sa literarnim podacima na 298,15 K. (□-) eksperimentalne vrednosti, (●) Lit. [74]

Vrednosti su negativne u celom temperaturnom i molskom opsegu. Negativne vrednosti promene viskoznosti često mogu da se objasne kao posledica veličine i oblika molekula i interakcija između molekula [110]. Sa porastom temperature, vrednosti promene viskoznosti postaju manje negativne. Na svim temperaturama krive imaju minimum na $x_1(1\text{-heksanol}) = 0,6$. Dobljene krive za ovaj sistem su asimetrične. Ovakav oblik krive je karakterističan za smeše čije čiste komponente imaju velike razlike u viskoznosti. Izmerena viskoznost na 298,15 K za čist 1-heksanol je 4,5247 mPa·s, dok je za n-heksan 0,30713 mPa·s. S obzirom da je razlika u viskoznostima čistih komponenti red veličine, dobijene asimetrične krive za promenu viskoznosti mogu da se objasne različitim tipovima interakcija između molekula čistih komponentata.

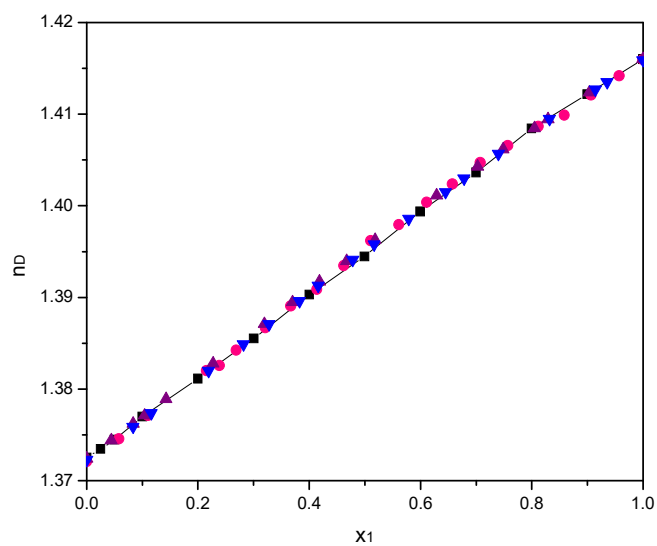


Slika 4.7. Promene viskoznosti, $\Delta\eta$, u zavisnosti od molskog udela x_1 , za sistem 1-heksanol (1) + n-heksan (2) na temperaturama (\diamond) 288,15 K, (\blacklozenge) 293,15 K, (\circ) 298,15 K, (\bullet) 303,15 K, (\triangle) 308,15 K, (\blacktriangle) 313,15 K, (\square) 318,15 K. Linije povezuju vrednosti RK jednačine

Vrednosti eksperimentalno izmerenih viskoznosti i izračunate promene viskoznosti predstavljene su u prilogu A, u tabeli PA5, dok su vrednosti parametara RK polinoma, A_i , procentualne greške odstupanja, PD_{max} (u %) (jed. 2.4.2) i srednja kvadratna odstupanja korelisanja, σ , (jed. 2.4.3), predstavljene u prilogu A, u tabeli PA7.

Indeks refrakcije i promena indeksa refrakcije

Poređenje izmerenih vrednosti indeksa refrakcije sa literturnim vrednostima na temperaturi od 298,15 K je prikazano na slici 4.8. Nije dat grafički prikaz promene indeksa refrakcije, jer, kao što je već napomenuto, vrednosti promene su toliko male da ulaze u grešku merenja. Zato su vrednosti promene indeksa refrakcije za smešu 1-heksanol (1) + n-heksan (2) na svim merenim temperaturama prikazane samo tabelarno u prilogu A, tabela PA5.

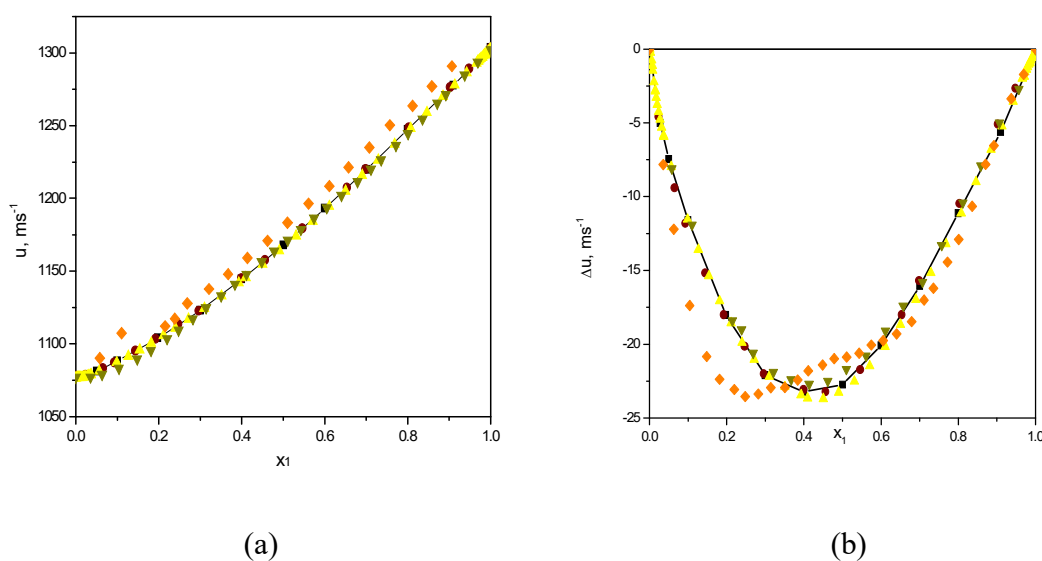


Slika 4.8. Poređenje eksperimentalnih vrednosti indeksa refrakcije u zavisnosti od molskog udela x_1 , za smešu 1-heksanol (1) + n-heksan (2) sa literaturnim podacima na 298,15 K, (-■-) eksperimentalne vrednosti, (●) Lit [75], (▲) Lit [159], (▼) Lit [78]

Upoređivanje izmerenih eksperimentalnih podataka indeksa refrakcije i indeksa refrakcije objavljenih u literaturi, prikazano na slici 4.8, pokazuje dobro slaganje.

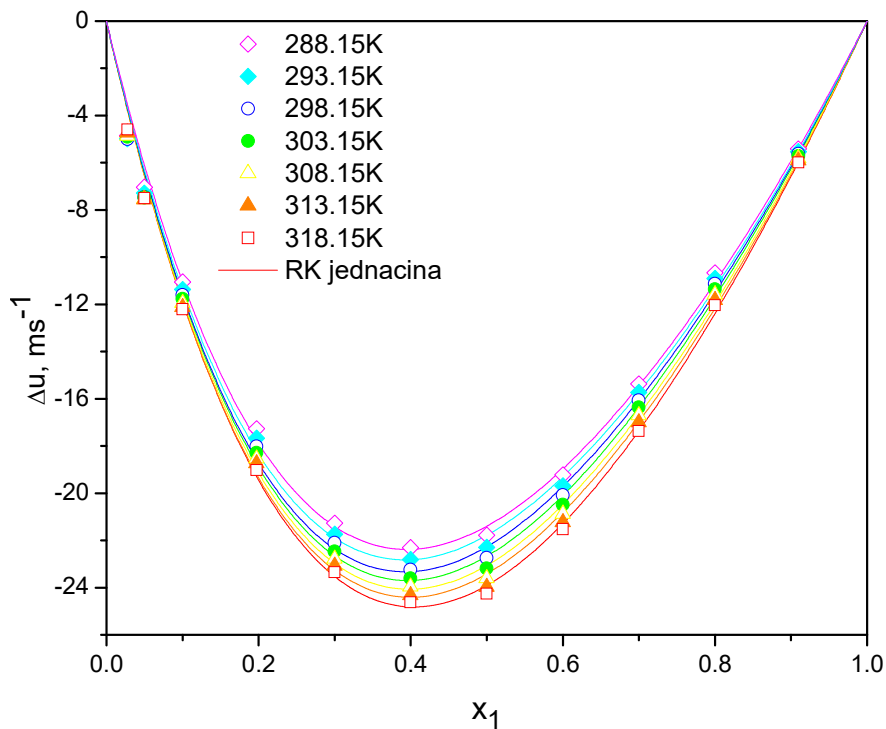
Brzina prostiranja zvuka i promena brzine prostiranja zvuka

Izmerene eksperimentalne vrednosti brzine prostiranja zvuka i izračunate vrednosti promene brzine zvuka na svim molskim udelima, predstavljene su na slici 4.9 (a), odnosno 4.9 (b), gde su vrednosti upoređene sa literaturnim podacima. Sa slike 4.9 vidimo da su izmerene vrednosti brzine zvuka, kao i izračunate promene brzine zvuka, u dobrom slaganju sa literaturnim podacima.



Slika 4.9. Poređenje eksperimentalnih vrednosti (a) brzine prostiranja zvuka, u , (b) promene brzine prostiranja zvuka Δu , u zavisnosti od molskog udela x_1 , za sistem 1-heksanol (1) + n-heksan (2) sa literaturnim podacima na 298,15 K, (-■-) eksperimentalne vrednosti, (●) Lit [159], (▲) Lit. [223], (▼) Lit [75], (◆) Lit [220]

Vrednosti promene brzine zvuka grafički su predstavljene na slici 4.10 u celom temperaturnom opsegu i celom opsegu molskih udela. Na grafiku, simbolima su obeležene izračunate vrednosti promene brzine zvuka iz eksperimentalno izmerenih podataka, dok su punom linijom date vrednosti dobijene korelisanjem eksperimentalnih podataka pomoću RK polinoma.



Slika 4.10. Promene brzine prostiranja zvuka, Δu , u zavisnosti od molskog udela x_1 , za sistem 1-heksanol (1) + n-heksan (2) na temperaturama (\diamond) 288,15 K, (\blacklozenge) 293,15 K, (\circ) 298,15 K, (\bullet) 303,15 K, (\blacktriangle) 308,15 K, (\blacktriangle) 313,15 K, (\square) 318,15 K. Linije povezuju vrednosti RK jednačine

Izračunate vrednosti su takođe negativne u celom temperaturnom i koncentracionom opsegu. Uticaj temperature na promenu brzine zvuka nije veliki, sa porastom temperature promene vrednosti brzine zvuka su pomerene ka više negativnim vrednostima.

Rezultati eksperimentalno izmerenih vrednosti brzine zvuka, kao i izračunate promene brzine zvuka, na svim merenim temperaturama, date su u tabeli PA5 u prilogu A, dok su vrednosti optimalnog broja parametara RK polinoma, A_i , procentualne greške odstupanja, PD_{max} (u %) (jed. 2.4.2) i srednja kvadratna odstupanja korelisanja, σ , (jed. 2.4.3) predstavljene u tabeli PA7, u prilogu A.

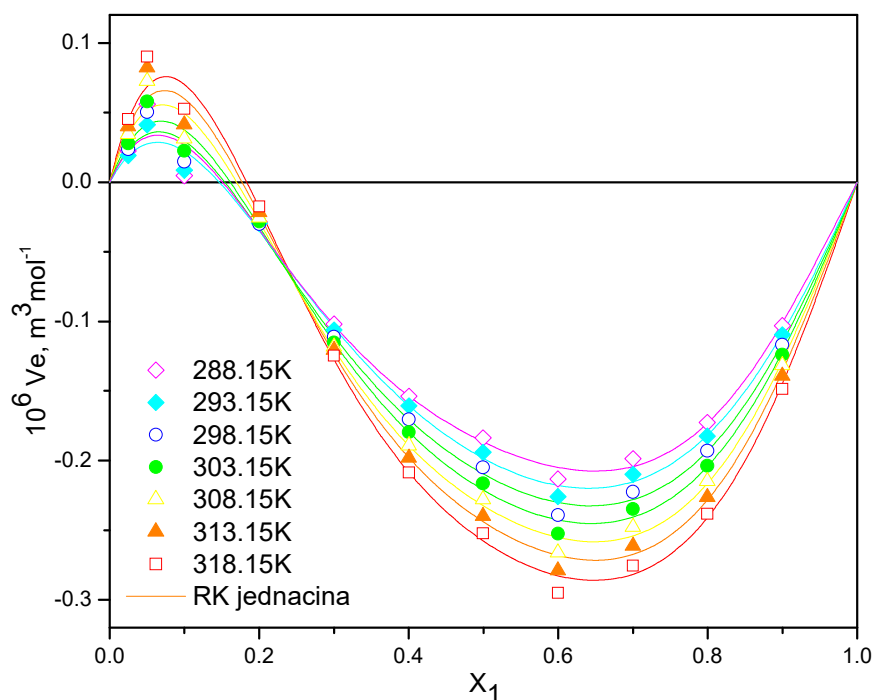
4.1.2.2 Sistem *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan

S obzirom da je sistem *cis*-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2) prvi put ispitivan u ovoj disertaciji, nije bilo moguće uporediti izmerene termodinamičke veličine sa podacima iz literature.

Gustina i dopunska molarna zapremina

Na slici 4.11 su grafički predstavljene izračunate vrednosti dopunske molarne zapremine, V_e , u zavisnosti od molskog udela, x_1 na svim merenim temperaturama u opsegu od 288,15 K do 318,15 K. Simbolima su predstavljene izračunate vrednosti dopunskih molarnih zapremina, a punom linijom su predstavljene vrednosti dobijene korelisanjem eksperimentalnih vrednosti RK polinoma.

Vrednosti dopunske molarne zapremine imaju oblik „S“ krive, koja je karakteristična za smeše alkohol - alkan. Za male vrednosti molskih udela, do približno x_1 (*cis*-3-heksen-1-ol) = 0,2, vrednosti dopunske zapremine su pozitivne. Povećanjem udela alkohola, vrednosti dopunskih zapremina su negativne, sa minimumom oko x_1 (*cis*-3-heksen-1-ol) = 0,6. Pozitivne vrednosti dopunske zapremine se najčešće objašnjavaju uticajem vodoničnih veza -OH alkoholne grupe. Negativne promene dopunske zapremine ukazuju na jače međumolekulske interakcije, a moguće i na bolje pakovanje molekula u tečnostima. Vrednosti dopunske molarne zapremina povećavaju se sa porastom temperature.

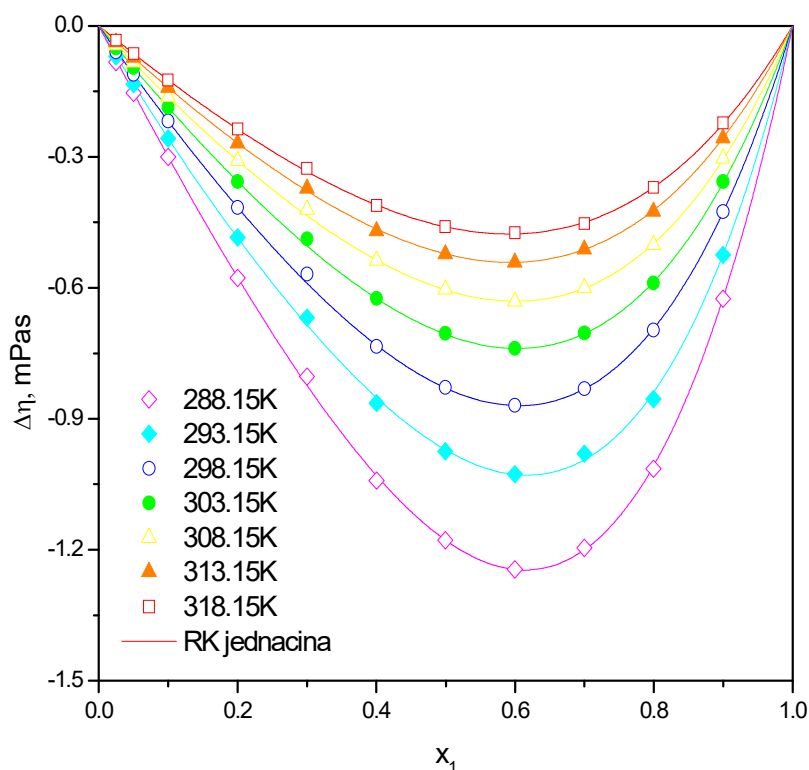


Slika 4.11. Dopunska molarna zapremina, V^E , u zavisnosti od molskog udela, x_1 , za sistem *cis*-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2) na temperaturama (\diamond) 288,15 K, (\blacklozenge) 293,15 K, (\circ) 298,15 K, (\bullet) 303,15 K, (Δ) 308,15 K, (\blacktriangle) 313,15 K, (\square) 318,15 K. Linije povezuju vrednosti RK jednačine

Vrednosti eksperimentalno izmerenih gustina i izračunate dopunske molarne zapremine date su u tabeli PA6 u prilogu A, dok su vrednosti parametara RK polinoma, A_i , procentualne greške odstupanja, PD_{max} (u %) (jed. 2.4.2) i srednja kvadratna odstupanja korelisanja, σ , (jed. 2.4.3) date u tabeli PA8, u prilogu A.

Viskoznost i promena viskoznosti

Vrednosti promene viskoznosti $\Delta\eta$ za sistem *cis*-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2) na svim temperaturama prikazane su na slici 4.12. Na grafiku, simbolima su obeležene izračunate vrednosti promene viskoznosti iz eksperimentalno izmerenih podataka, dok su punom linijom predstavljene korelisane vrednosti dobijene RK jednačinom. Kao što je prikazano grafički, vrednosti su u čitavom opsegu molskih udela negativne.



Slika 4.12. Promene viskoznosti, $\Delta\eta$, u zavisnosti od molskog udela x_1 , za sistem *cis*-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2) na temperaturama (◇) 288,15 K, (◆) 293,15 K, (○) 298,15 K, (●) 303,15 K, (△) 308,15 K, (▲) 313,15 K, (◻) 318,15 K. Linije povezuju vrednosti RK jednačine

Sa povećanjem temperature, vrednosti promene viskoznosti postaju manje negativne. Ovo može biti posledica činjenice da je vrednost viskoznosti već relativno mala, pri niskim temperaturama, pa su promene male. Može se primetiti da su krive promene viskoznosti asimetrične, sa minimumom na molskom udelu, x_1 (*cis*-3-heksen-1-ol) = 0,6. Asimetrične krive viskoznosti su karakteristične za smeše gde su velike razlike u vrednostima viskoznosti čistih komponenti na sobnoj temperaturi. U tabeli PA4 u prilogu A su prikazane termodinamičke vrednosti čistih komponenti, gde može da se primeti da je na temperaturi 298,15 K i atmosferskom pritisku, viskoznost *cis*-3-heksen-1-ola 2,9213 mPa·s, a vrednost za n-heksan 0,30713 mPa·s. S obzirom da je razlika u vrednostima viskoznosti čistih komponenti za red veličine, asimetrične krive za promenu viskoznosti mogu da se objasne različitim tipovima interakcija između molekula samih komponenata.

Vrednosti izmerenih viskoznosti i promene viskoznosti predstavljene su u tabeli PA6 u prilogu A, a vrednosti parametara RK polinoma, A_i , procentualne greške odstupanja, PD_{max} (u %), (jed. 2.4.2) i srednja kvadratna odstupanja, σ , (jed. 2.4.3) su date u tabeli PA8, u prilogu A.

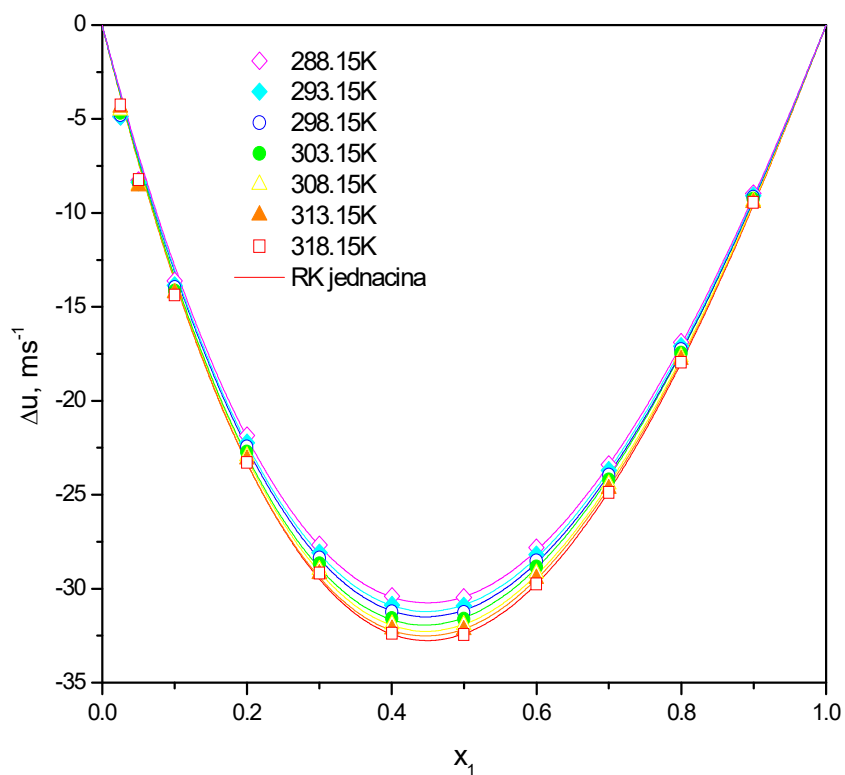
Indeks refrakcije i promena indeksa refrakcije

Kao što je već napomenuto, dobijene vrednosti promene indeksa refrakcije su zanemarljivo male i ulaze u opseg merene nesigurnosti. Zato su podaci dati tabelarno u prilogu A u tabeli PA6 za sve izmerene eksperimentalne vrednosti i izračunate vrednosti promena indeksa refrakcije u celom opsegu temperatura od 288,15 K do 318,15 K na atmosferskom pritiskom.

Brzina prostiranja zvuka i promena brzine prostiranja zvuka

Vrednosti izračunatih promena brzine prostiranja zvuka, Δu , u temperaturnom opsegu od 288,15 K do 318,15 K, na svim molskim udelima, grafički su prikazane na slici 4.13.

Simbolima su obeležene izračunate vrednosti na osnovu eksperimentalnih merenja, dok su punom linijom predstavljene korelisane vrednosti dobijene RK jednačinom. U celom opsegu molskih udela, vrednosti promene brzine zvuka su negativne sa blagom asimetrijom. Minimumi na grafiku su u opsegu molskih udela oko x_1 (*cis-3-heksen-1-ol*) = 0,45. Povećanje temperature ima malog uticaja na ovu veličinu.



Slika 4.13. Promene brzine prostiranja zvuka, Δu , u zavisnosti od molskog udela x_1 , za sistem *cis*-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2) na temperaturama (◇) 288,15 K, (◈) 293,15 K, (○) 298,15 K, (●) 303,15 K, (△) 308,15 K, (▲) 313,15 K, (□) 318,15 K. Linije povezuju vrednosti RK jednačine

Eksperimentalno izmerene vrednosti brzine zvuka i izračunate promene brzine zvuka predstavljene su u tabeli PA6 u prilogu A, dok su korelisane vrednosti parametara RK polinoma, A_i , procentualne greške odstupanja, PD_{max} (u %) (jed. 2.4.2) i srednja kvadratna odstupanja korelisanja, σ , (jed. 2.4.3) predstavljene u tabeli PA8 u prilogu A.

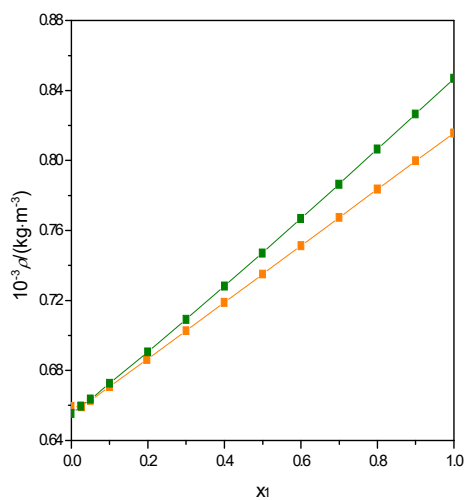
4.1.3 Analiza rezultata dobijenih eksperimentalnim merenjem

U prethodnom poglavlju predstavljene su termodinamičke veličine: dopunske molarne zapremine, promene viskoznosti, promene brzine zvuka i promene indeksa refrakcije za sisteme 1-heksanol + n-heksan i *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan. U ovom poglavlju će se uporediti podaci

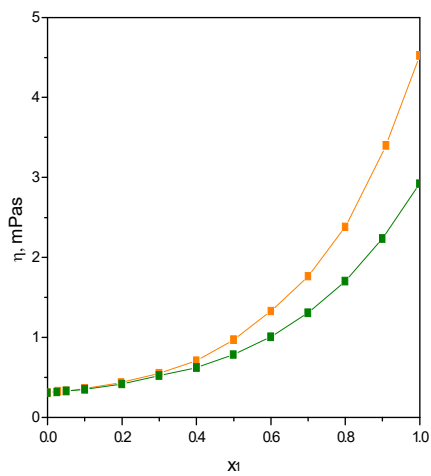
za oba sistema radi poređenja razlike ponašanja zasićenog i nezasićenog alkohola. Poređenjem rezultata za ova dva sistema može se primetiti da svi dijagrami pokazuju veliku sličnost: imaju slične oblike i minimumi na graficima su na istim molskim udelima, što ukazuje na slično ponašanje zasićenog 1-heksanola i nezasićenog *cis*-3-heksen-1-ola u smešama sa n-heksanom.

U literaturi se navodi da na dopunske molarne zapremine V^E , koje definišu promene zapremine smeša, utiče nekoliko faktora [110]. Na prvom mestu je faktor formiranja novih hemijskih veza, što se dešava u situacijama kada u smešama dolazi do hemijskih reakcija, što u našim istraživanjima nije bio slučaj. Ostali faktori su veličina i oblik molekula komponenti, što utiče na pakovanje molekula u tečnostima. Zatim, faktori orijentacije molekula, koje mogu biti različite u čistim tečnostima i u smešama, i faktori međumolekulskih interakcija, koje mogu biti različite između istih i različitih molekula. Svi ovi faktori su uzeti u obzir pri tumačenju dobijenih rezultata.

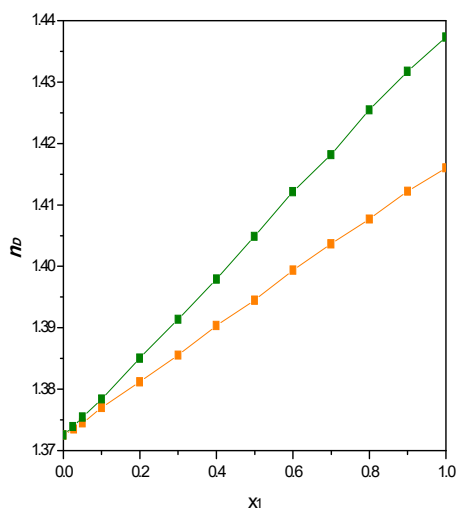
Na slici 4.14 su grafički predstavljene vrednosti svih izmerenih veličina oba sistema: (a) gustine, (b) viskoznosti, (c) indeksa refrakcije, i (d) brzine prostiranja zvuka radi upoređivanja eksperimentalnih vrednosti.



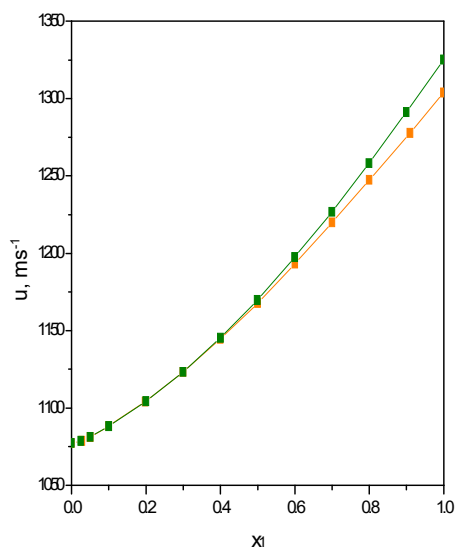
(a)



(b)



(c)



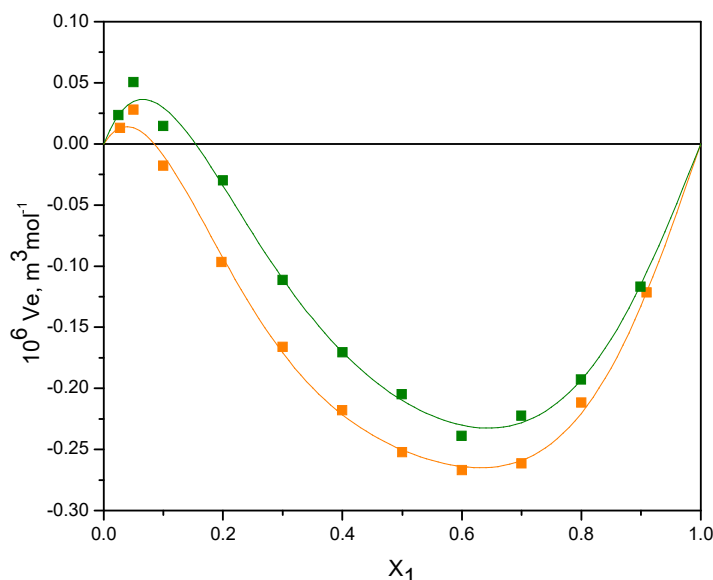
(d)

Slika 4.14. Upoređivanje eksperimentalne vrednosti (a) gustine, (b) viskoznosti, (c) indeksa refrakcije, (d) brzine prostiranja zvuka ispitivanih sistema 1-heksanol (1) + n-heksan (2) (-■-) i *cis*-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2) (-■-), na temperaturi 298,15 K

Gustina i dopunska molarna zapremina

Za oba binarna sistema, 1-heksanol + n-heksan i *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan, krive dopunskih molarnih zapremina prate isti oblik „S“ krive (slike 4.5 i 4.11), koja je karakteristična za smeše alkohol – alkan [60, 221, 224]. Dosta studija je objavljeno za alkohol-alkan smeše i rezultati ukazuju na slična ponašanja ovih smeša. [60, 73, 78, 81, 167]. Na primer, „S“ krive dopunskih molarnih zapremina se javljaju kod smeša o-hlorotoluena sa 1-propanolom, 1-butanolom, 1-heksanolom i 1-heptanolom [223]. Pozitivan deo krive, koji se javlja za male molske udele alkohola, može se objasniti raskidanjem vodoničnih veza među molekulima alkohola. Naime, zbog male koncentracije alkohola ne postoji mogućnost da molekuli alkohola nagrade vodonične veze. Negativan deo krive ukazuje na povoljnije međumolekulske interakcije ili povoljnije pakovanje između alkohola i alkana, nego što je to između molekula u čistom alkoholu i između molekula u čistom alkanu. S obzirom da molekuli alkohola grade jake vodonične veze između sebe, može se pretpostaviti da interakcije alkohola i alkana nisu jače od interakcija između molekula alkohola. S druge strane interakcije između alkohola i alkana bi mogle biti nešto jače nego interakcije među molekulima alkana. Naime, alkani su nepolarni, pa su interakcije između molekula alkana vrlo slabe, o čemu svedoči i agregatno stanje alkana. Niži alkani su u gasovitom agregatnom stanju, dok su na primer, alkoholi sličnih molekulskih masa kao ovi niži alkani, u tečnom agregatnom stanju. Interakcije između alkohola i alkana su interakcije između polarnih (alkoholi) i nepolarnih (alkani) molekula, i one su jače od nepolarno-nepolarnih interakcija. Na osnovu ovoga se može zaključiti da bi interakcije alkohol-alkan mogle biti povoljnije od interakcija alkan-alkan, što bi moglo doprineti negativnim dopunskim molarnim zapreminama. Međutim, verovatno je glavni doprinos negativnim dopunskim molarnim zapreminama povoljno pakovanje molekula, s obzirom na povoljne veličine molekula i oblike molekula. Naime, svi molekuli koji učestvuju u ovim dvema smešama su linearni, nisu razgranati. Moguće je da molekuli heksana mogu da se ugrade u šupljine koje nastaju između molekula alkohola, koji su povezani međusobno vodoničnim vezama. Sa povećanjem temperature promene dopunske molarne zapremine su veće, što ukazuje na bolje pakovanje molekula na višim temperaturama. Razlog za to bi mogao da bude da se molekuli brže kreću na višim temperaturama i usled veće mobilnosti moguće je da se molekuli bolje pakuju.

Na slici 4.15 je predstavljeno upoređivanje kriva dopunskih molarnih zapremina za oba sistema, 1-heksanol + n-heksan i *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan, na temperaturi 298,15 K.



Slika 4.15. Upoređivanje dopunske molarne zapremine sistema 1-heksanol (1) + n-heksan (2) (-■-) i *cis*-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2) (-■-), na temperaturi 298,15 K

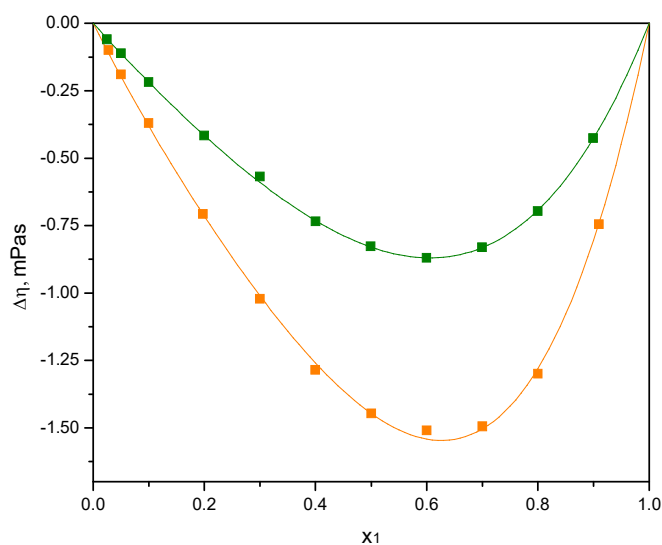
Podaci pokazuju da su promene veće, odnosno da su vrednosti negativnije za smešu sa 1-heksanolom. S obzirom da oba alkohola imaju -OH grupu na prvom ugljenikovom atomu verovatno poseduju veoma sličnu težnju za građenjem vodoničnih veza. Razlika primećena na grafiku 4.13 verovatno potiče od oblika molekula, s obzirom da prisustvo dvostruke veze utiče na oblik molekula (slika 2.1). Nezasićen alkohol i alkan imaju sličan oblik, pa se zato molekuli heksana bolje uklapaju u šupljine između molekula 1-heksanola povezanih vodoničnim vezama, nego između molekula *cis*-3-heksen-1-ola.

Viskoznost i promena viskoznosti

Vrednosti promene viskoznosti, za obe smeše, 1-heksanol + n-heksan i *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan, prikazane na slikama 4.7 i 4.11, su negativne u čitavom rasponu koncentracija, dok sa povećanjem temperature, vrednosti promene viskoznosti postaju manje negativne. Kao što

smo već napomenuli, ovo može biti posledica činjenice da je viskoznosti na visokim temperaturama relativno mali, pa su i promene viskoznosti manje.

Radi upoređivanja dva sistema, na slici 4.16 su predstavljene izračunate krive promene viskoznosti za oba sistema, 1-heksanol + n-heksan i *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan, na temperaturi 298,15 K.



Slika 4.16. Upoređivanje promene viskoznosti sistema 1-heksanol (1) + n-heksan (2) (-■-) i *cis*-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2) (-■-), na temperaturi 298,15 K

Može se primetiti da su obe krive asimetrične i obe imaju minimum na molskom udelu oko $x_1(1\text{-heksanol}) = 0,7$ i oko $x_1(\textit{cis-3-heksen-1-ol}) = 0,6$. Ovo je karakteristično ponašanje za smeše gde su razlike u vrednostima viskoznosti čistih komponenti na sobnoj temperaturi dosta velike. Prema tome, ponašanje smeše alkohol + alkan u smislu viskoznosti je asimetrično zbog različitih tipova interakcije između molekula dve komponente. Kao što smo napomenuli ranije, vrednost viskoznosti na temperaturi 273,15 K za 1-heksanol je 4,5247 mPa·s, za *cis*-3-heksen-1-ol je 2,9213 mPa·s, dok je za n-heksan vrednost viskoznosti 0,30713 mPa·s. Negativne promene viskoznosti ukazuju da je trenje između molekula u smeši manje od trenja u čistim

komponentama, što se može objasniti relativno jakim vodoničnim vezama koje postoje između molekula alkohola i relativno slabim interakcijama između alkohola i alkana u smeši.

Od svih eksperimentalno merenih osobina, najveće razlike između dva proučavana sistema su u vrednostima promene viskoznosti. Može se pretpostaviti da su razlike u ponašanju dva jedinjenja, nezasićenog i zasićenog alkohola, upravo posledice postojanja dvostruke veze u nezasićenom alkoholu, *cis*-3-heksen-1-olu. U obe smeše promene viskoznosti pokazuju sličan asimetrični oblik i u oba sistema viskoznost je niža u smešama nego u čistim supstancama, ali je promena viskoznosti značajno veća za smešu zasićenih jedinjenja, 1-heksanol + n-heksana. Manja promena viskoznosti i veće trenje u smeši *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksana ukazuje na interakcije dvostruke veze ili u isto vreme i na specifičnu konformaciju ovog alkohola prouzrokovanu prisustvom dvostruke veze u molekulu alkohola. Ove pretpostavke se mogu objasniti na osnovu rezultata dobijenih korišćenjem DTF proračuna za interakcije dvostrukih i jednostrukih veza, kao što je prikazano u poglavlju 5. *Modelovanje zasićenih i nezasićenih sistema i njihovih interakcija*. Naime, proračuni pokazuju da su interakcije između dvostrukih i jednostrukih veza jače od interakcija između dve dvostruke veze ili interakcija između dve jednostruke veze. U smeši *cis*-3-heksen-1-ol i n-heksana prisutne su interakcije između dvostrukih i jednostrukih veza, koje su prema našim kvantno mehaničkim proračunima najjače interakcije.

Indeks refrakcije i promena indeksa refrakcije

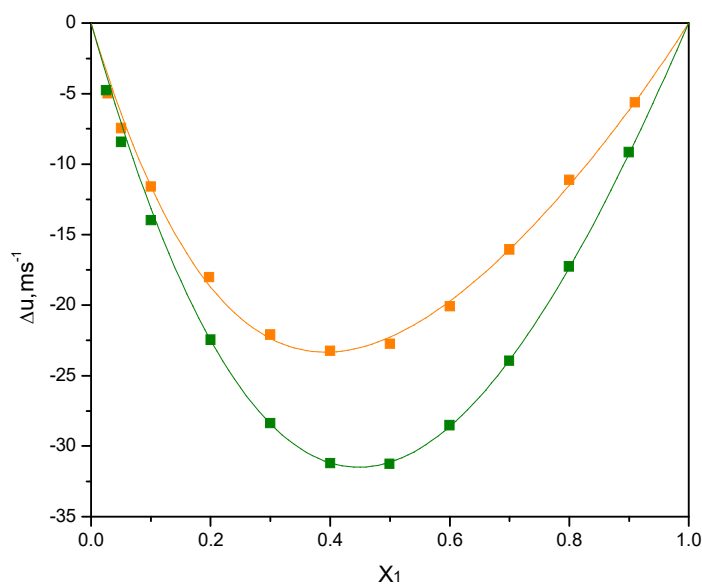
Upoređivanje eksperimentalno dobijenih vrednosti indeksa refrakcije su prikazane na slici 4.14(c). Vrednosti promene indeksa refrakcije za oba sistema su date u prilogu A u tabeli PA5 za sistem 1-heksanol + n-heksan, a u tabeli PA6 za sistem *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan. Kao što je već napomenuto ranije, ove vrednosti nisu predstavljane grafički, te nisu predstavljene u ovom poglavlju.

Brzina zvuka i promena brzine zvuka

Grafičko upoređivanje vrednosti brzine prostiranja zvuka za oba ispitivana sistema je predstavljeno na slici 4.14 (d), dok su promene brzine zvuka predstavljene, na slici 4.10 za sistem 1-heksanol + n-heksan, a na slici 4.13 za sistem *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan. Vrednosti promene brzine zvuka za oba sistema su takođe negativne u čitavom opsegu molskih udela i

blago asimetrične, sa minimumom oko 0,4. Za ovu veličinu, povećanje temperature imalo je malog uticaja.

Veći uticaj na brzinu zvuka ima „krutost“ i način povezivanja molekula tj. „putanja“ prenosa zvučnog talasa, nego gustina ispitivane supstance. Može se primetiti da se u obe ispitivane tečne smeše, brzina zvuka smanjuje sa smanjenjem gustine iako je zavisnost obrnuto proporcionalna (jednačina 2.2.8, poglavlje 2.2 *Termodinamička svojstva*), što govori o jačim interakcijama između molekula u smešama, što je skladu sa drugim izmerenim osobinama smeša. Brzina zvuka definiše koliko je supstanca „kruta“ u odnosu na gustinu koju poseduje.



Slika 4.17. Upoređivanje promene brzine zvuka sistema 1-heksanol (1) + n-heksan (2) (-■-) i *cis*-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2) (-■-), na temperaturi 298,15 K

Na slici 4.17 je predstavljeno grafičko upoređivanje promene brzine zvuka za oba sistema, na temperaturi 298,15 K. Veća promena brzine zvuka u smeši sa nezasićenim alkoholom ukazuje na jače interakcije nezasićenog alkohola i alkana, što je primećeno i kod drugih eksperimentalno izmerenih svojstava. Ovo se može objasniti rezultatima kvantno mehaničkih proračuna koji pokazuju da su interakcije između dvostrukih i jednostrukih veza jače

nego interakcije između dve jednostruke ili između dve dvostruke veze (poglavlje 5.1 *Modelovanje interakcija u sistemima sa 2-butenom i butanom*).

Promene svih ispitivanih veličina nisu naročito velike, što ukazuje na relativno slabe interakcije alkohola sa n-heksanom, što se može očekivati jer je n-heksan prilično inertan u međumolekulskim interakcijama, jer nema specifične funkcionalne grupe. Uprkos relativno malim promenama, primećuju se jasni trendovi, koji su u skladu sa jačinom interakcija u pojedinim sistemima.

4.2 REZULTATI FT-IR ANALIZE

U okviru ove doktorske disertacije ispitivani su sistemi koji u sebi sadrže alkohole, pa se u ovim sistemima može očekivati formiranje vodonične veze. Za proučavanje i identifikaciju vodoničnih veza primenjuje se FT-IR spektroskopska analiza. FT-IR analiza se uglavnom koristi za identifikaciju funkcionalnih grupa u molekulu, za identifikaciju ili formiranje novih hemijskih veza, za opis načina povezivanja atoma u molekulu, kao i za proučavanje interakcija između molekula. Detaljniji opis i princip rada je dat u poglavljima *2.5 FT-IR analiza* i *3.3 Osnovne karakteristike i način rada FT-IR spektrometra*.

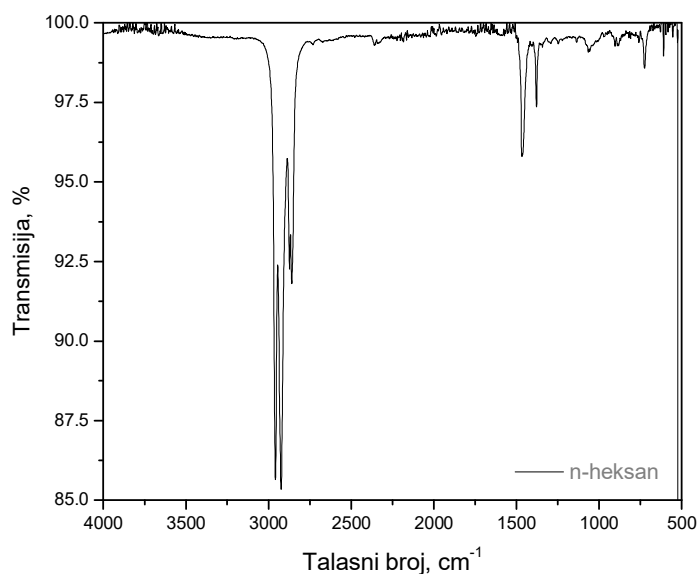
FT-IR spektri su snimljeni za čiste supstance i njihove smeše, kako bi se analizirale razlike u spektrima smeša u odnosu na čiste supstance, kao i razlike između spektara smeša. Analizom FT-IR spektara izvedeni su zaključci o promenama međumolekulskih interakcija u ispitivanim sistemima. FT-IR spektri su predstavljeni grafički, vrednosti intenziteta transmisije (u %) u funkciji talasnog broja, u cm^{-1} .

4.2.1 FT-IR analiza čistih supstanci

Alkan

Alkani su inertni nepolarni molekuli. Nemaju karakterističnu funkcionalnu grupu koja ima tendenciju da reaguje. Zbog svoje inertnosti alkani se često koriste kao rastvarači nepolarnih supstanci.

Tokom izrade ove disertacije, urađena je FT-IR analiza jednog alkana, n-heksana, koji je korišćen u smešama. Snimljeni spektar n-heksana je prikazan na slici 4.18.



Slika 4.18 FT-IR spektar n-heksana

U snimljenom spektru n-heksana mogu se uočiti karakteristične trake za alkane. To su trake istezanja i savijanja C-H veze. U tabeli 4.2 su prikazane vrednosti talasnih brojeva karakteristične za alkane i odgovarajući talasni brojevi postojećih traka u snimljenom spektru n-heksana (slika 4.18)

Tabela 4.2 FT-IR frekvencije vibracija istezanja (ν) i savijanja (δ) karakterističnih za alkane i određene prepoznate trake u snimljenom spektru n-heksana

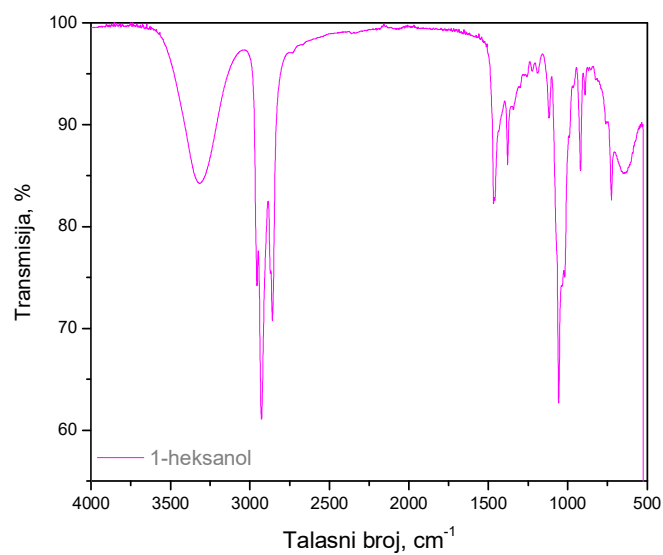
		Talasni broj / (cm^{-1})		Intenzitet
		za alkane	za n-heksan	
C-H istezanja	metil grupe $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2962	2958	jak
	metil grupe $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2872	2874	srednji
	metilenske grupe $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2926	2924	jak
	metilenske grupe $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2853	2860	srednji
C-H savijanja	metil grupe $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1375	1379	slab
	metilenske grupe $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1465	1467	slab
	metil grupe (CH_3) ljuljanje (samo u dugim lancima)	720-725	725	vrlo mali

Trake najvećeg intenziteta su u regionu 2900-3000 cm^{-1} , gde su C-H asimetrične vibracije istezanja i metil grupe $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, i metilenske grupe, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, sa pikovima 2958 cm^{-1} i 2924 cm^{-1} . Trake srednjeg intenziteta koje definišu simetrična istezanja $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ metil grupe i $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ metilenske grupe javljaju se na 2874 i na 2860 cm^{-1} . Simetrične i asimetrične vibracije savijanja metil grupe $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ se potvrđuju trakama koje se javljaju u oblasti 1300 – 1400 cm^{-1} . Trake srednjeg intenziteta koje definišu simetrično istezanje metil $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ i metilenske grupe $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ javljaju se na 1379 cm^{-1} i na 1467 cm^{-1} .

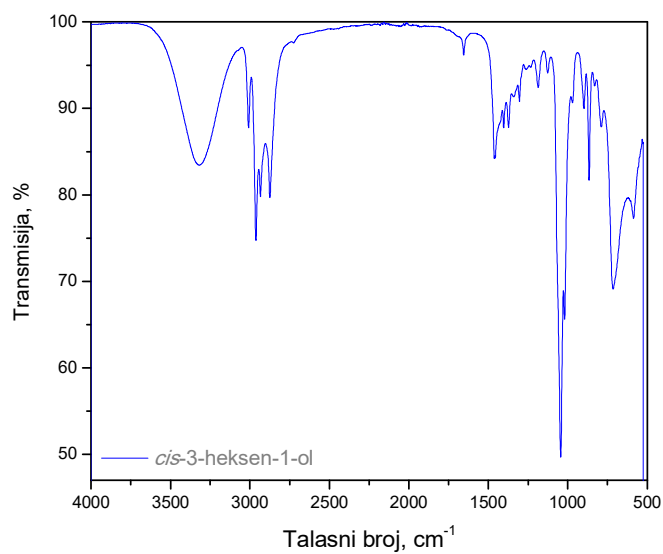
Alkoholi

Alkoholi su karakteristični po funkcionalnoj grupi –OH, zbog koje se definišu kao polarni molekuli. U vodoničnim vezama mogu da učestvuju i kao donori i kao akceptori vodonika, što ih čini vrlo aktivnim u nekovalentnim interakcijama. Vibracije alkoholne grupe ν (OH) imaju široku traku koja je u spektrima lako prepoznatljiva. Ova široka traka je karakteristika alkohola, a posledica je velikog broja vodoničnih veza koje su različitih jačina. Naime, –OH grupa može biti „slobodna“, može da gradi vodonične veze unutar molekula alkohola, ili između molekula. Od jačine vodoničnih veza zavisi i intenzitet i položaj traka u spektru.

Spektri alkohola imaju još jednu karakteristiku koja može definisati ugljenikov atom za koji je vezana –OH grupa. Položaj –OH grupe u molekulu definiše strukturu alkohola koja može biti primarna, sekundarna ili tercijalna, u zavisnosti za koji ugljenikov atom je vezana –OH grupa. U ovoj disertaciji ispituju se primarni alkoholi, a njihova karakteristična traka C–O istežuće vibracije se javlja oko 1050 – 1085 cm^{-1} .



(a)



(b)

Slika 4.19 FT-IR spektar (a) 1-heksanola, (b) *cis*-3-heksen-1-ola

Tokom izrade ove disertacije, istraživana su dva alkohola, zasićen alkohol, 1-heksanol i nezasićeni alkohol, *cis*-3-heksen-1-ol, čiji spektri su prikazani na slici 4.19 (a) i (b).

1-heksanol

Isto kao i kod alkana, trake najvećeg intenziteta su u regionu 2900-3000 cm^{-1} , C-H asimetrične vibracije istezanja metil grupe $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ i metilenske grupe, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, sa pikom srednjeg intenziteta na 2956 cm^{-1} i pikom jakog intenziteta na 2927 cm^{-1} . Simetrične vibracije istezanja metil grupe $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ i metilenske grupe $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ se potvrđuju prisustvom traka srednjeg i jakog intenziteta na 2872 cm^{-1} i na 2859 cm^{-1} . Kao i kod n-heksana, na skoro istim talasnim brojevima, trake srednjeg intenziteta opisuju simetrično istezanje metil $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ i metilenske grupe $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, na 1378 cm^{-1} , odnosno na 1467 cm^{-1} .

Tabela 4.3 FT-IR frekvencije vibracija istezanja (ν) i savijanja (δ) karakteristične za alkohole i postojeće trake prepoznate u snimljenom spektru 1-heksanola

		Talasni broj / (cm^{-1})		Intenzitet	
		karakt. trake	1-heksanol		
C-H vibracije	C-H istezanja	metil grupe $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2962	2956	srednji
		metil grupe $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2872	2872	srednji
		metilenske grupe $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2926	2927	jak
		metilenske grupe $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2853	2859	jak
	C-H savijanja	metil grupe $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1375	1378	mali-srednji
		metilenske grupe $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1465	1467	srednji
OH vibracije	O-H istezanja	metil grupe (CH_3) ljuľljanje samo u dugim lancima	720-725	725	mali-srednji
		$\nu(\text{OH})$ (međumolekulska veza H)	3200-3550	3318	široka srednji
	O-H savijanja	$\delta(\text{OH})$	1330-1420	1378	slab-srednji
		$\gamma(\text{OH})$ savijanje izvan ravni	650-766	725	srednji
C-O istezanja	$\nu(\text{C-O})$ za primarne alkohole	1050-1085	1057	jak	

Za supstancu 1-heksanol, karakteristična $\nu(\text{OH})$ vibracija istezanja daje široku traku srednjeg intenziteta na 3318 cm^{-1} . Vibracija savijanja izvan ravni $\gamma(\text{OH})$ javlja se na 725 cm^{-1} pikom srednjeg intenziteta. S obzirom da je 1-heksanol primarni alkohol, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ vibracija

istezanja pokazuju traku jakog intenziteta na 1056 cm^{-1} . U tabeli 4.3 su prikazane vrednosti talasnih brojeva karakteristične za alkohole, kao i odgovarajuće vrednosti talasnih brojeva postojećih traka u snimljenom spektru 1-heksanola (slika 4.19(a)).

Iz tabele 4.3 vidi se da postoje preklapanja apsorpcije savijanja metil grupe i savijanja O-H grupe na vibraciji 1378 cm^{-1} . Takođe, postoji preklapanje vibracija ljuljanja C-H metil grupe i vibracija savijanja O-H grupe izvan ravni na 725 cm^{-1} .

***cis*-3-heksen-1-ol**

Kao i u prethodnim spektrima čistih supstanci, trake u regionu $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ su $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 2962\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 2934\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 2875\text{ cm}^{-1}$ sa srednjim intenzitetom pikova i $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 3009$ sa nešto manjim pikom. Što se tiče vibracija C-H savijanja, prepoznate su trake srednjeg intenziteta na $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 1373\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 1467\text{ cm}^{-1}$ i ljuljanje metil grupe na 715 cm^{-1} .

Za supstancu *cis*-3-heksen-1-ol karakteristične su i trake za dvostruku vezu, kao kod alkena. Istezanje dvostruke veze je za supstancu *cis*-3-heksen-1-ol, istezanje *cis*- konfiguracije, koja ima slabu traku na 1655 cm^{-1} . Istezanje C-H veze koja se nađe pored C atoma vezanog dvostrukom vezom, odnosno (C=) C-H istezanje je primećeno na 3009 cm^{-1} . Savijanje $\delta(\textit{cis}\text{-RCH=CHR}')$ daje traku srednjeg intenziteta na 715 cm^{-1} , dok se savijanje izvan ravni $\gamma(\text{C=C})$ vidi u spektru na $865,64\text{ cm}^{-1}$.

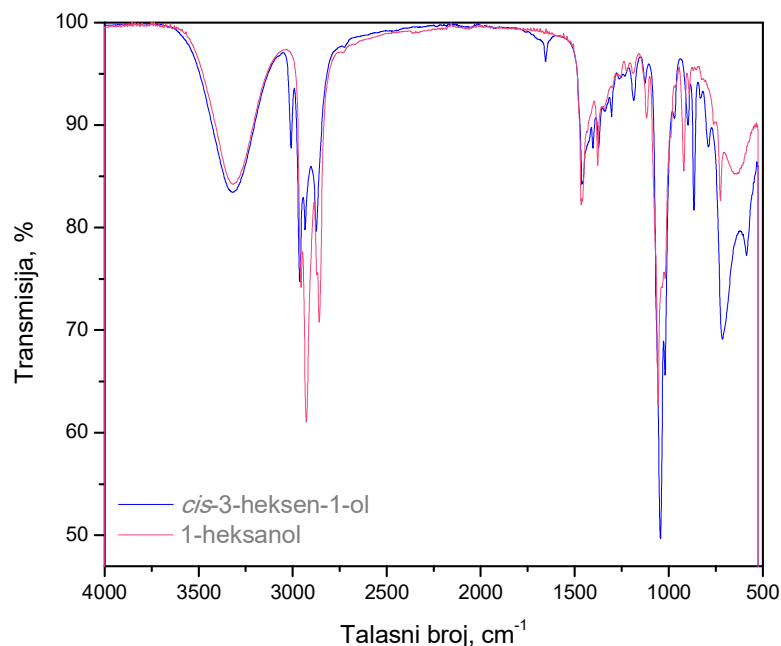
Vibracija istezanja $\nu(\text{OH})$ daje karakterističnu široku traku srednjeg intenziteta na 3319 cm^{-1} . Vibracija savijanja u ravni $\delta(\text{OH})$ javlja se na 1373 cm^{-1} , a vibracija savijanja izvan ravni $\gamma(\text{OH})$ javlja se na 715 cm^{-1} , obe srednjeg intenziteta. S obzirom da je *cis*-3-heksen-1-ol takođe primarni alkohol, $\nu(\text{C-O})$ vibracija istezanja pokazuje traku jakog intenziteta na 1044 cm^{-1} . U tabeli 4.4 su predstavljene sve vrednosti talasnih brojeva karakterističnih za alkohole, kao i odgovarajući talasni brojevi postojećih traka u snimljenom spektru *cis*-3-heksen-1-ola. (slika 4.19)

Iz tabele 4.4 vidi se da takođe postoje preklapanja apsorpcije vibracije savijanja metil grupe i savijanje O-H grupe na vibraciji 1373 cm^{-1} . Takođe, postoji preklapanje između apsorpcije ljuljanja C-H metil grupe, apsorpcije savijanja O-H grupe izvan ravni i apsorpcija savijanja dvostruke *cis* veze izvan ravni na 715 cm^{-1} .

Tabela 4.4 FT-IR frekvencije vibracija istezanja (ν) i savijanja (δ) karakteristične za alkohole i postojeće trake prepoznate u snimljenom spektru *cis*-3-heksen-1-ola

		Talasni broj / (cm^{-1})		Intenzitet	
		karak. trake	<i>cis</i> -3-heksen-1-ol		
C-H vibracije	C-H istezanja	metil grupe $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2962	2962	srednji
		metil grupe $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2872	2875	srednji
		metilenske grupe $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2926	3009	srednji
		metilenske grupe $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2853	2875	srednji
	C-H savijanja	metil grupe $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1375	1373	slab-srednji
		metilenske grupe $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1465	1467	srednji
metil grupe (CH_3) ljuljanje (samo u dugim lancima)		720-725	715	srednji	
C=C vibracije	C=C istezanja	ν (<i>cis</i> -RCH=CHR')	1620-1680	1655	slab
		ν (C-H) iz (C=C)C-H	3000- 3100	3009	srednji
	C=C savijanja	savijanje izvan ravni γ (C=C)	780-860	866	srednji
		δ (<i>cis</i> -RCH=CHR')	665-730	715	srednji
OH vibracije	O-H istezanja	međumolekulska veza H ν (OH)	3200-3550	3319	srednji /široka traka/
		O-H savijanja	savijanje u ravni δ (OH)	1330-1420	1373
	savijanje izvan ravni γ (OH)		650-766	715	srednji
	C-O istezanja	za primarne alkohole ν (C-O)	1050-1085	1044	jak

Snimljeni spektri čistih alkohola prikazani na slici 4.19 (a) 1-heksanola i (b) *cis*-3-heksen-1-ola su veoma slični, prate isti trend i vrednosti frekvencija vibracija, koje odgovaraju vibracijama C-H i O-H se ne razlikuju mnogo. Razlike postoje u određenim intenzitetima, kao što je traka za istezanje $\nu(\text{C-O})$ *cis*-3-heksen-1-ola jačeg intenziteta, dok su trake odgovorne za istezanje C-H vibracija (metil i metilenskih grupa) jačeg intenziteta kod 1-heksanola.



Slika 4.20 Upoređivanje FT-IR analize čistih alkohola, 1-heksanola i *cis*-3-heksen-1-ola

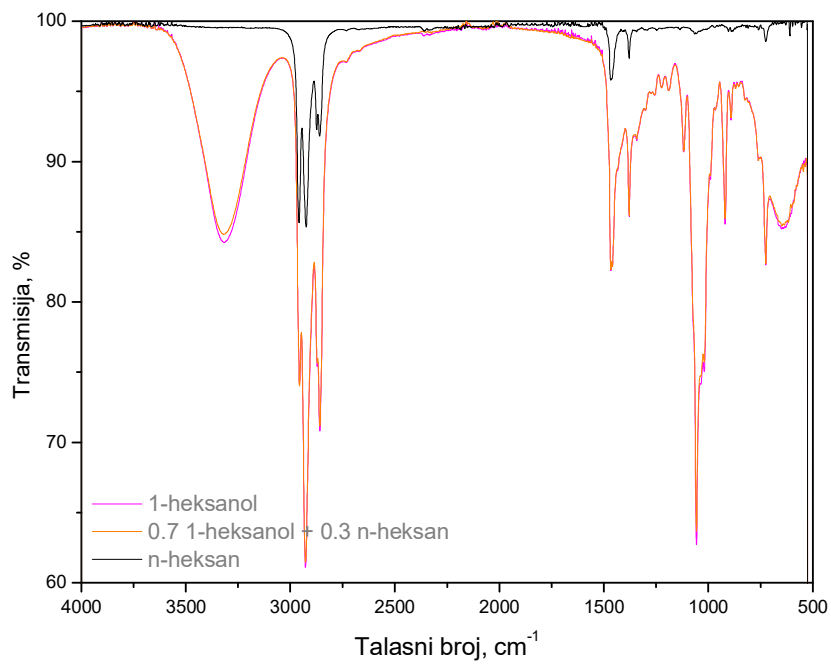
Razlika koja je uočljiva kod ova dva snimljena spektra je očigledno postojanje dvostruke veze kod *cis*-3-heksen-1-ola. Traka jakog intenziteta na 715 cm^{-1} može da potiče ili od savijanja O-H veze $\delta(\text{OH})$ ili od savijanja dvostruke *cis*-veze $\delta(\text{cis-RCH=CHR}')$. Takođe, primećuje se i pik na 1655 cm^{-1} , koji potiče od istežanja dvostruke veze $\nu(\text{cis-RCH=CHR}')$. Na slici 4.20 su predstavljena oba FT-IR spektra čistih alkohola, 1-heksanola i *cis*-3-heksen-1-ola.

4.2.2 FT-IR analiza binarnih sistema

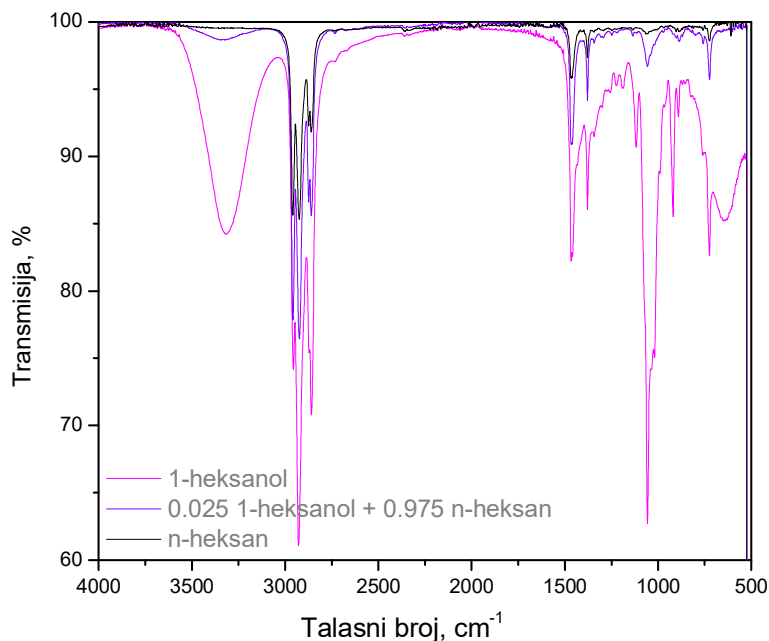
4.2.2.1 FT-IR analiza sistema 1-heksanol + n-heksan

FT-IR spektar binarne smeše 1-heksanol + n-heksan je prikazan na slici 4.21. Spektri su snimljeni za dve različite koncentracije. Grafički prikaz eksperimentalno određenih dopunskih molarnih zapremina, $V^E - x_1$, je dat na slici 4.5 u poglavlju 4.1.2 *Rezultati eksperimentalnih merenja smeša*. Smeša ovih supstanci ima minimum na grafiku $V^E - x_1$ na molskom udelu $x_1(1-$

heksanol) = 0,7, a maksimum na molskom udelu $x_1(1\text{-heksanol}) = 0,025$. Spektri FT-IRa su snimljeni za ove dve koncentracije, na minimumu i maksimumu grafika $V^E - x_1$.



(a)



(b)

Slika 4.21 FT-IR spektri 1-heksanola (rozo —) i n-heksana (crno —) i (a) smeše 1-heksanol+n-heksan molskog udela 1-heksanola od 0,7 (narandžasto —), (b) smeše 1-heksanol+n-heksan molskog udela 1-heksanola od 0,025 (ljubičasto —)

Slika 4.21 (a) predstavlja tri krive snimljenih spektra, dve za čiste komponente (1-heksanol (1) i n-heksan (2)) i krivu spektra njihove smeše na minimumu $V^E - x_I$ krive, na $x_I = 0,7$ (slika 4.5 iz poglavlja 4.1.2 *Rezultati eksperimentalnih merenja smeša*). Na slici 4.21 (a) može da se primeti da nema velike razlike između spektara čistog 1-heksanola i smeše. Sve trake koje odgovaraju istezanju vibracionih alkilnih grupa ostaju nepromenjene. Vibracije istezanja O-H takođe su ostale na istom talasnom broju, na 3318 cm^{-1} , za čistu supstancu i na 3319 cm^{-1} , u smeši. Vibracija istezanja $\nu(\text{C-OH})$ je takođe na istoj talasnom broju, 1057 cm^{-1} , kao i istezanje sp^3 metil grupe, $\nu(\text{CH}_3)$ na 2927 cm^{-1} za čist 1-heksanol i za smešu. FT-IR spektar smeše sa malom koncentracijom 1-heksanola (slika 4.21 (b)), je skoro identičan sa spektrom čistog n-heksana, što se može očekivati zbog vrlo male koncentracije alkohola.

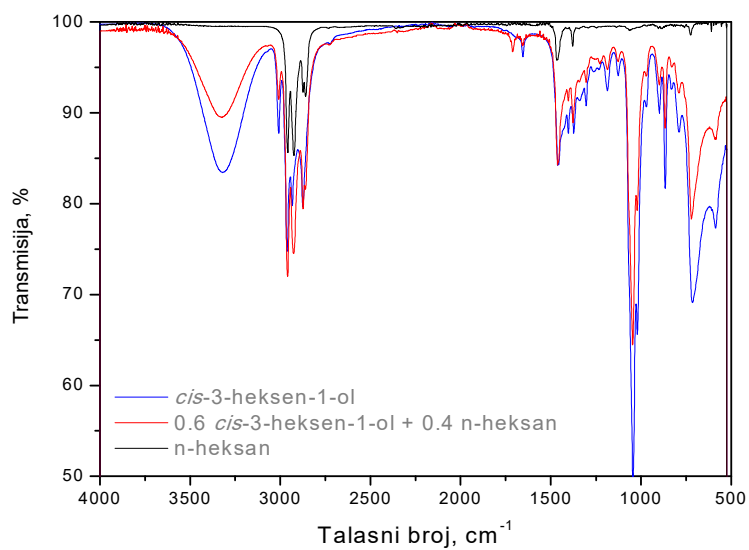
Traka jakog intenziteta na 3319 cm^{-1} kod čistog 1-heksanola, karakteristična za O-H vibraciju istezanja $\nu(\text{OH})$, zavisi od vodoničnih veza koje gradi -OH grupa. Pomeranje ove trake

u smešama može da ukaže na promene u vodoničnim vezama. Kao što je pomenuto, u smeši 1-heksanol + n-heksan ova traka nije promenila položaj, što znači da nije došlo do značajnih promena u jačini vodonične veze. Ovo nije iznenađujuće, s obzirom da je n-heksan nepolarna supstanca bez mogućnosti za građenje vodoničnih veza.

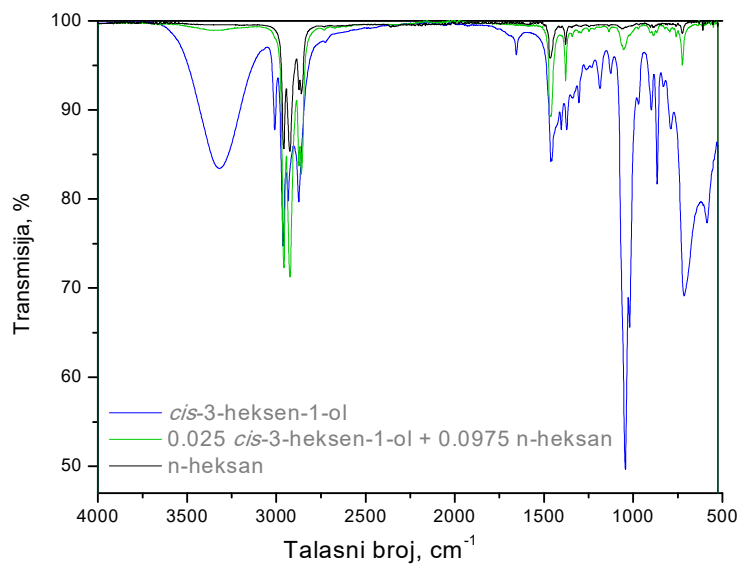
Analizom FT-IR spektara zaključuje se da ne dolazi do promena talasnih brojeva pikova za sva tri molska udela, što dovodi do zaključka da ne postoje nove jake međumolekulske interakcije, uključujući i građenje novih vodoničnih veza.

4.2.2.2. FT-IR analiza sistema *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan

FT-IR spektri binarnih smeša *cis*-3-heksen-1-ol (1) + n-heksana (2) su prikazani na slici 4.22. Eksperimentalno određene dopunske molarne zapremine, $V^E - x_1$, su prikazane na slici 4.11 u poglavlju 4.1.2 *Rezultati eksperimentalnih merenja smeša*. Smeša ovih supstanci ima minimum na grafiku $V^E - x_1$ na molskom udelu $x_1(\textit{cis-3-heksen-1-ol}) = 0,6$, a maksimum na molskom udelu $x_1(\textit{cis-3-heksen-1-ol}) = 0,025$. Spektri su snimljeni za različite koncentracije i na slikama 4.22 (a) i (b) su zajedno predstavljeni spektri čistih supstanci i smeša. Slika 4.22 (a) predstavlja spektar za smešu molskog udela $x_1(\textit{cis-3-heksen-1-ol}) = 0,6$, a na slici 4.22 (b) je predstavljen spektar za smešu molskog udela $x_1(\textit{cis-3-heksen-1-ol}) = 0,025$.



(a)



(b)

Slika 4.22 FT-IR spektri čistog *cis*-3-heksen-1-ola (plavo —) i čistog n-heksana (crno —) i (a) smeše *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan molskog udela *cis*-3-heksen-1-ola od 0,6 (crveno —), (b) smeše *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan molskog udela *cis*-3-heksen-1-ola od 0,025 (zeleno —)

Kao što je ranije pomenuto, jedna od značajnijih karakteristika u analizi FT-IRa je pomeranje -OH trake. Sa slike 4.22 (a), upoređivanje spektara čistog *cis*-3-heksen-1-ola i smeše sa n-heksanom ukazuje na to da je vibracija istezanja O-H na praktično istom položaju, 3319 cm^{-1} , za čistu supstancu, *cis*-3-heksen-1-ol, i na 3320 cm^{-1} u smeši. Međutim, primećuje se razlika u intenzitetu trake, traka u čistom *cis*-3-heksen-1-olu ima veći intenzitet i proporcionalno je šira. Niži intenzitet vibracije istezanja O-H može da ukaže na neku malu promenu interakcija -OH grupe. Vibracija istezanja $\nu(\text{C-OH})$ za čist alkohol je na 1045 cm^{-1} , dok je u smeši taj položaj skoro identičan, 1046 cm^{-1} . Vibracija simetričnog istezanja jednostruke sp^3 metil grupe $\nu_s(\text{CH}_3)$ je na 2874 cm^{-1} , dok je u smeši na 2934 cm^{-1} . Vibracija asimetričnog istezanja jednostruke sp^3 metil grupe $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ je na 2962 cm^{-1} , dok je u smeši na 2959 cm^{-1} . Vibracija istezanja jednostruke veze (gde je ugljenik vezan za ugljenik koji učestvuje u dvostrukoj vezi) $\nu(\text{C=C-H})$ (sp^2 istezanje) je na 3008 cm^{-1} za čistu supstancu, i na skoro istoj vrednosti za smešu, na 3009 cm^{-1} . Vibracija savijanja metil grupe $\delta_s(\text{CH}_3)$ za čistu supstancu je na 1456 cm^{-1} dok je za smešu na 1457 cm^{-1} , a vibracija savijanja metilenske grupe $\delta_s(\text{CH}_2)$ je na 1456 cm^{-1} za čistu supstancu i 1462 cm^{-1} za smešu.

Vibracija istezanja dvostruke veze $\nu(\text{cis-RCH=CHR'})$ je u čistom *cis*-3-heksen-1-olu na 1655 cm^{-1} dok u smeši postoje dva pika, na 1657 cm^{-1} i 1711 cm^{-1} . Savijanje $\delta(\text{cis-RCH=CHR'})$ grupe u *cis*-konformaciji ima pik na 715 cm^{-1} za *cis*-3-heksen-1-ol, dok je u smeši ova vrednost na 720 cm^{-1} . Postoji i srednji opseg koji se javlja u smeši na 1337 cm^{-1} što može ukazivati na savijanje O-H (u ravni).

S obzirom da su na ovom spektru primećene najveće razlike, vrednosti karakterističnih frekvencija su predstavljene u tabeli 4.5.

Tabela 4.5 FT-IR frekvencije vibracija istezanja (ν) i savijanja (δ) karakteristične za spektar *cis*-3-heksen-1-ola i smešu *cis*-3-heksen-1-ola i *n*-heksana na molskom udelu $x_1(\textit{cis}-3-heksen-1-ol) = 0,6$

		Talasni broj / (cm^{-1})		
		<i>cis</i> -3-heksen-1-ol	smeša	
C-H vibracije	C-H istezanje	metil grupe $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2962	2959
		metil grupe $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2875	2934
		metilenske grupe $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3009	3009
		metilenske grupe $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2875	2934
	C-H savijanja	metil grupe $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1373	1377
		metilenske grupe $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1456	1462
		metil grupe (CH_3) ljuljanje	715	720
C=C vibracije	C=C istezanje	$\nu(\textit{cis}\text{-RCH=CHR}')$	1655	1657
		$\nu(\text{C-H})$ iz (C=C)C-H istezanja	3009	3009
	C=C savijanja	$\delta(\textit{cis}\text{-RCH=CHR}')$	715	720
		$\gamma(\text{C=C})$ Izvan ravni	866	866
OH vibracije	O-H istezanje	$\nu(\text{OH})$ za intermolekularnu veza H	3319	3320
		$\delta(\text{OH})$ 1330-1420	1373	1377
	O-H savijanja	$\gamma(\text{OH})$ savijanje izvan ravni	715	720
		C-O istezanja	$\nu(\text{C-O})$ za primarni alkoholi	1044

Slično kao kod smeše sa 1-heksanolom, spektar smeše sa malom koncentracijom *cis*-3-heksen-1-ola, prikazan na slici 4.22 (b), je vrlo sličan spektru čistog *n*-heksana, dok se male razlike primećuju samo u intenzitetima traka.

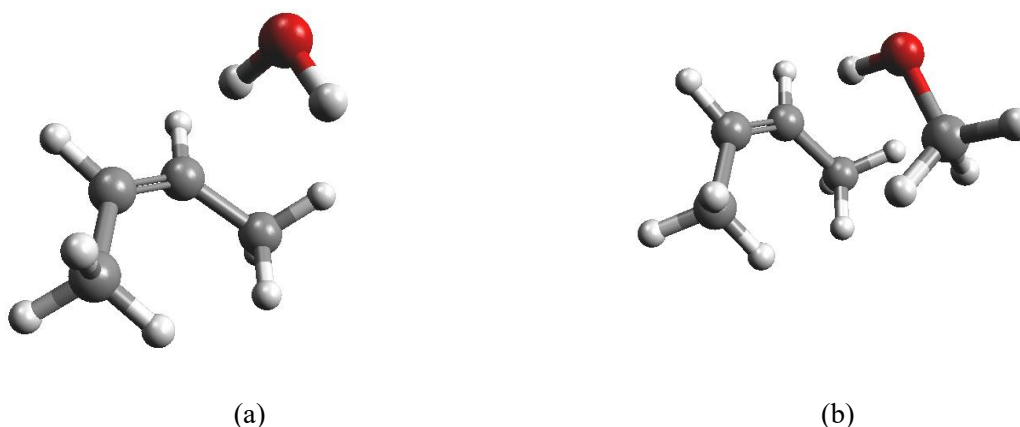
4.2.3 Modelovanje FT-IR rezultata i diskusija rezultata FT-IR analize i eksperimentalnih merenja

FT-IR rezultati su modelovani kvantno hemijskim metodama kako bi se objasnili detalji u FT-IR spektrima i eksperimentalno izmerene dopunske veličine u smešama.

FT-IR spektri smeše 1-heksanol + n-heksan ukazuju da je eksperimentalno određena negativna dopunska zapremina (slika 4.5 iz poglavlja 4.1.2 *Rezultati eksperimentalnih merenja smeša*), tj. smanjenje zapremine smeše, verovatnije posledica strukturnih interakcija i boljeg pakovanja molekula u „šupljine“ nego posledica interakcija, s obzirom da u spektru smeše nisu primećene promene koje bi ukazivale na značajne razlike u međumolekulskim interakcijama.

Smeše *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan takođe imaju eksperimentalno određenu negativnu dopunsku zapreminu koja je prikazana na slici 4.11 u poglavlju 4.1.2 *Rezultati eksperimentalnih merenja smeša*. Međutim, u FT-IR spektru smeše *cis*-3-heksen-1-ol+n-heksan mogu se primetiti značajne promene koje su u vezi sa dvosturkom C=C vezom,. Spektar čistog *cis*-3-heksen-1-ola pokazuje traku na 1655 cm^{-1} , dok se u spektru smeše, koja odgovara minimumu na krivoj $V^E - x_I$ (slika 4.11), tj. za koncentraciju od $x_I=0,6$, primećuju dva pika, na 1711 cm^{-1} i 1657 cm^{-1} . To može da ukaže na određenu promenu u interakcijama dvostruke veze alkohola. Ova promena u spektru se slaže sa eksperimentalno izmerenim termofizičkim veličinama (slike 4.11 - 4.13 poglavlje 4.1.2 *Rezultati eksperimentalnih merenja smeša*). Kao što je već pomenuto, kod eksperimentalne analize u poglavlju 4.1.2. *Rezultati eksperimentalnih merenja smeša*, primećena je značajna razlika u promenama viskoznosti između dve smeše, *cis*-3-heksen-1-ola, odnosno 1-heksanola sa n-heksanom (slika 4.16, poglavlje 4.1.3 *Analiza rezultata dobijenih eksperimentalnim merenjem*). Veće sile trenja su opažene u smeši kod *cis*-3-heksen-1-ola nego kod 1-heksanola, na osnovu čega se može zaključiti da je trenje u vezi sa međumolekulskim interakcijama dvostruke veze (poglavlje 5.1 *Modelovanje interakcija u sistemima sa 2-butenom i butanom*). To je u saglasnosti sa promenama u spektrima opaženim u okruženju dvostruke veze (slika 4.22). Moguće da je jedan od razloga većeg trenja i promene u spektru, interakcija između dvostruke veze alkohola i jednostruke veze alkana, koje su relativno jake, jače od interakcija između dve jednostruke veze, kao što je pokazano kvantno mehaničkim proračunima u poglavlju 5.1 *Modelovanje interakcija u sistemima sa 2-butenom i butanom*.

Pored interakcije dvostruke veze sa jednostrukom vezom, postoji mogućnost i interakcije dvostruke veze sa alkoholnom –OH grupom. Karakteristika alkohola je da –OH grupa formira klasične vodonične veze, međutim interakcije između -OH grupe i dvostruke veze, OH/ π interakcije, su takođe relativno jake. U ovoj disertaciji mi smo izračunali interakcije između -OH grupe i dvostruke veze u dimerima *cis*-2-buten/voda i *cis*-2-buten/metanol, koji su prikazani na slici 4.23. Proračuni su urađeni na BLYP-D3BJ/def2-SVP nivou teorije.



Slika 4.23. Model sistemi za računanje OH / π interakcije između (a) *cis*-2-butena (levo) i vode (desno) i (b) *cis*-2-butena (levo) i metanola (desno)

Rezultati pokazuju da je izračunata energija vodonične veze $-5,11 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $-5,62 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ za dimer metanola, odnosno dimer etanola [225], dok su izračunate energije interakcije -OH grupe i dvostruke veze u dimerima *cis*-2-buten / voda i *cis*-2-buten / metanol $-3,40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $-4,69 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (tabela 4.6). Dakle, OH / π interakcija između *cis*-2-butena i metanola relativno je jaka u poređenju sa klasičnim vodoničnim vezama, energija OH / π interakcije je samo 20% manja od energije vodoničnih veza koje se grade u dimeru etanola ($-5,62 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [226]).

Takođe smo izračunali vibracione frekvencije za *cis*-2-buten i heterodimere *cis*-2-buten / voda i *cis*-2-buten / metanol. Talasni broj frekvencije dvostruke veze se menja kada dvostruka veza gradi OH / π interakciju. Izračunata vrednost za *cis*-2-buten je 1682 cm^{-1} , dok su vrednosti za dvostruku vezu uključenu u OH / π interakciju niže, 1674 i 1672 cm^{-1} za *cis*-2-buten / vodu i *cis*-2-buten / metanol (tabela 4.6).

Tabela 4.6 Energije interakcije i vrednosti frekvencije C=C veze za *cis*-2-buten, *cis*-2-buten/voda i *cis*-2-buten/metanol

	Energija interakcije / (kcal·mol ⁻¹)	Frekvencija veze C=C / (cm ⁻¹)
<i>cis</i> -2-butene	-	1682
<i>cis</i> -2-butene/voda	-3,40	1674
<i>cis</i> -2-butene/metanol	-4,69	1672

Izračunate frekvencije mogu da se koriste za bolje razumevanje eksperimentalnih FT-IR spektara. Može se pretpostaviti da čisti *cis*-3-heksen-1-ol ima veću koncentraciju -OH grupa koje lakše omogućavaju građenje OH / π interakcije između -OH grupe i dvostruke veze, dok je u smeši kontakt između dvostrukih veza i -OH grupe manje verovatan. Nova traka koja se primećuje u spektru moleskog udela *cis*-3-heksen-1-ol od $x_I=0,6$, je na višem talasnom broju, 1711 cm⁻¹ (slika 4.22 (a)) što ukazuje na dvostruku vezu bez OH / π interakcija, u skladu sa izračunatom frekvencijom na višem talasnom broju kada je dvostruka veza bez interakcije (tabela 4.6).

Ovi rezultati pokazuju da kombinacija eksperimentalnih rezultata i kvantno mehaničkog modelovanja može značajano doprineti razumevanju eksperimentalnih rezultata na molekulskom nivou.

5. REZULTATI MODELOVANJA ZASIĆENIH I NEZASIĆENIH SISTEMA I NJIHOVIH INTERAKCIJA

Osim eksperimentalnih istraživanja, urađeno je modelovanje interakcija nezasićenih i zasićenih jedinjenja. Modelovanje je urađeno pomoću kvantno mehaničkih, *ab initio* i DFT metoda (više u poglavlje 3.4 *Modelovanje kvantno mehaničkim metodama*). Rezultati modelovanja interakcija omogućavaju detaljni uvid u međumolekulske interakcije i bolje razumevanje ponašanja, kao i predviđanje ponašanja smeša.

Kao najjednostavniji model sistemi za analizu nekovalentnih interakcija sa dvostrukom i jednostrukom vezom, izabrani su molekuli 2-butena i butana. Računate su energije interakcija u 2-butenskim dimerima, u butanskom dimeru, kao i interakcije između 2-butena i butana. Ispitivani model sistemi obuhvataju sve moguće paralelne orijentacije između dve jednostruke veze, ili između jednostruke i dvostruke veze, ili između dve dvostruke veze, u zavisnosti od tipa sistema. Paralelne interakcije dvostrukih veza nisu istraživane do sada, a značajne su jer se nalaze u različitim sistemima. Na primer, masne kiseline koje se nalaze na granici faza voda / vazduh raspoređene su u jednom sloju, a molekuli masnih kiselina su orijentisani paralelno [227].

Pored računanja energije interakcija, korišćenjem *ab initio* i DFT metoda, priroda interakcija je analizirana korišćenjem SAPT (*Symmetry-Adapted Perturbation Theory*) metode koja omogućava dekompoziciju energije interakcije.

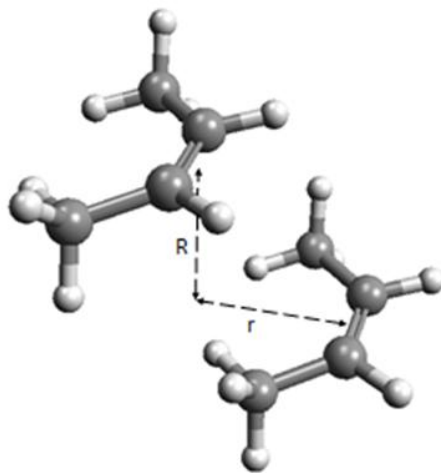
U ovom poglavlju prvo su opisani rezultati proračuna interakcija i analiza prirode interakcija u dimerima 2-butena, između 2-butena i butana, kao i interakcija u dimerima butana (poglavlje 5.1 *Modelovanje interakcija u sistemima sa 2-butenom i butanom*). A zatim su prikazani rezultati poređenja velikog broja *ab initio* i DFT metoda, kako bi se utvrdilo koje metode daju pouzdane rezultate za zasićene i nezasićene sisteme (poglavlje 5.2 *Poređenje tačnosti velikog broja ab initio i DFT metoda*).

5.1 MODELOVANJE INTERAKCIJA U SISTEMIMA SA 2-BUTENOM I BUTANOM

Proučavani su jednostavni sistemi zasićenih i nezasićenih molekula, a ispitivane su nekovalentne interakcije dvostrukih i jednostrukih veza. Sistemi koji su izabrani za proučavanje su butan (zasićen molekul) i 2-buten (nezasićen molekul). Nezasićeni molekul, 2-buten, ima dva izomera, *cis*-2-buten i *trans*-2-buten. Ukupno je proučavano deset model sistema, gde su dva molekula paralelno orijentisana. Postoji pet model sistema za dimere 2-butenskog sistema: dimer *cis*-2-butena i dimer *trans*-2-butena, gde oba dimera mogu da imaju paralelnu i anti-paralelnu orijentaciju i jedna geometrija za *cis*-2-buten / *trans*-2-buten sistem (slika 5.2). Tri model sistema su moguća za interakcije između molekula 2-butena i butana: jedna geometrija za *cis*-2-buten / butan i dve orijentacije, paralelne i anti-paralelne za *trans*-2-buten / butan sistem (slika 5.7). Između dva molekula butana postoje dva model sistema, sa paralelnom i anti-paralelnom orijentacijom (slika 5.11).

Za sve proučavane model sisteme izračunate su potencijalne površine energija interakcija, na M052X-D3/cc-pVDZ nivou, s obzirom da su naši preliminarni podaci pokazali da je ovaj nivo u dobroj saglasnosti sa CCSD(T) / CBS nivoom koji, kao što je već pomenuto, daje izuzetno pouzdane rezultate (3.4 *Modelovanje kvantno mehaničkim metodama*). Kao što je već obrazloženo ranije, dva molekula, dva monomera su orijentisani paralelno, tako da su ili dvostruke veze paralelne (kod 2-butenskih dimera), ili su paralelno orijentisane dvostruka i

jednostruka veza (kod 2-butena i butana), ili su paralelno orijentisane dve jednostruke veze (kod butanskih dimera). Geometrije monomera su bile nepromenjene dok su varirana dva geometrijska parametra: horizontalno paralelno pomeranje tj. „*offset*“, r i normalno rastojanje, R . Ova dva parametra se koriste za opisivanje geometrije sistema i prikazani su na slici 5.1, na primeru *cis*-2-butena. Rastojanje između centra dvostruke veze jednog molekula i njegove projekcije na ravan centra dvostruke veze drugog molekula definiše se kao paralelno pomeranje, ofset, r . Rastojanje između ravni dva molekula (visina) je definisano kao normalno rastojanje, R . Površine potencijalne energije su dobijene izračunavanjem energija interakcije, tokom menjanja vrednosti geometrijskih parametara, r i R . Geometrije monomera se nisu menjale tokom proračuna, menjane su samo vrednosti ofseta, r , u opsegu od -3,0 do 3,0 Å sa korakom od 0,2 (slika 5.1) i za svaku od vrednosti ofseta menjana je vrednost normalnog rastojanja, R , kako bi se pronašle najjače interakcije (najnegativnija izračunata energija interakcije) za svaku vrednost ofseta. Radi jednostavnijeg prikazivanja rezultata, površine potencijalnih energija su prikazane kao krive, prikazujući samo energiju za optimalna normalna rastojanja, R koje odgovaraju najjačoj interakciji za svaku vrednost ofseta, r .



Slika 5.1. Model sistem dimera *cis*-2-butena koji pokazuju normalno rastojanje, R i paralelno pomeranje (ofset), r

U tabeli 5.1 prikazane su energije i geometrijski parametri (paralelna pomeranja (ofseti) r i normalna rastojanja R) interakcija za svaki model sistem, koristeći geometrije na minimumu

krivih potencijalne energije (slike 5.3, 5.4, 5.5, 5.8, 5.9, 5.12). Sve geometrije proučavanih model sistema prikazane su na slikama 5.2, 5.7, 5.11, dok su odgovarajuće krive potencijalne energije prikazane na slikama 5.3, 5.4, 5.5, 5.8, 5.9, 5.12. Na graficima prikazanim u prilogu B (slike PB3) prikazana je zavisnost normalnog rastojanja R sa najjačim interakcijama za svaku vrednost ofseta r .

Tabela 5.1. Geometrijski parametri zadati u Å i energije interakcija u kcal·mol⁻¹ za sisteme dimeri 2-butena, 2-buten / butan i dimeri butana

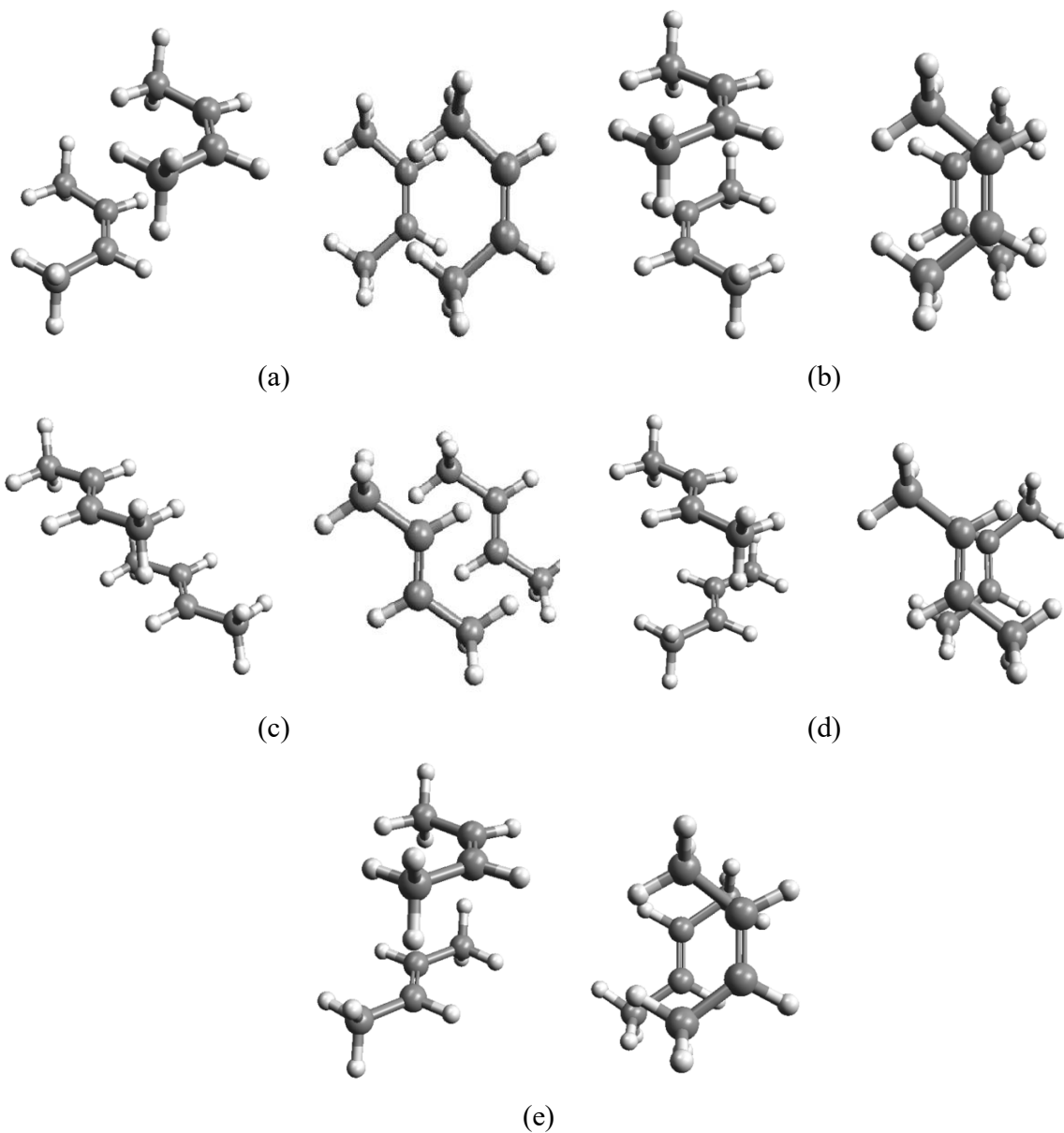
	r	R	$\frac{\Delta E (M052X/}{cc-pVDZ)}$	$\frac{\Delta E}{(CCSD(T)/CBS)}$
<u>dimeri 2-butena</u>				
<i>cis</i> -2-buten dimer sa paralelnom orijentacijom	2,4	3,3	-2,32	-2,32
<i>cis</i> -2-buten dimer sa anti-paralelnom orijentacijom	1,0	3,7	-2,29	-2,48
<i>trans</i> -2-buten dimer sa paralelnom orijentacijom	2,3	3,3	-2,26	-2,29
<i>trans</i> -2-buten dimer sa anti-paralelnom orijentacijom	0,8	3,6	-1,84	-1,95
<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2-buten	1,4	3,7	-1,98	-2,13
<u>2-buten / butan</u>				
<i>cis</i> -2-buten / butan	1,0	3,8	-2,82	-2,73
<i>trans</i> -2-buten / butan sa paralelnom orijentacijom	0,0	3,8	-2,86	-2,80
<i>trans</i> -2-buten / butan sa anti-paralelnom orijentacijom	0,0	3,8	-2,6	-2,49
<u>dimeri butana</u>				
butan dimer sa paralelnom orijentacijom	1,2	4,0	-2,53	-2,40
butan dimer sa anti- paralelnom orijentacijom	0,0	4,3	-2,70	-2,51

Za računanje energije interakcija na CCSD(T) / CBS nivou, koji, kao što je već pomenuto, daje izuzetno pouzdane vrednosti energija, korišćene su geometrije koje odgovaraju minimumima na krive potencijalne energije. Dakle, krive potencijalne energije su dobijene korišćenjem M052X-D3 / cc-pVDZ nivoa teorije, a dobijene geometrije na minimumu tih krivih su korišćene za izračunavanje vrlo tačnih energija interakcija pomoću CCSD(T) / CBS nivoa. Ove energije su takođe prikazane u tabeli 5.1.

Rezultati u tabeli 5.1 pokazuju da je najjača izračunata interakcija između *trans*-2-butena i butana u paralelnoj orijentaciji i ova energija izračunata na CCSD(T) / CBS nivou iznosi $-2,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Podaci iz tabele pokazuju da su sve interakcije nezasićenog 2-butena sa zasićenim butanom jače nego između dva nezasićena molekula u dimeru 2-butena. Naime, sve izračunate energije između 2-butena i butana su jače od $-2,49 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, dok su najjače interakcije između dva molekula u dimeru 2-butena, $-2,48 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Rezultati takođe ukazuju da su interakcije nezasićenog 2-butena sa zasićenim butanom jače od interakcija u zasićenim dimerima butana, sa izuzetkom dimera butana u anti-paralelnoj orijentaciji ($-2,51 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) koja je jača od interakcije u *trans*-2-buten / butan sistemu ($-2,49 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Takođe je interesantno da su interakcije između dva zasićena dimera butana jače od interakcija između dva nezasićena dimera 2-butena, sa izuzetkom dimera *cis*-2-butena u anti-paralelnoj orijentaciji ($-2,48 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

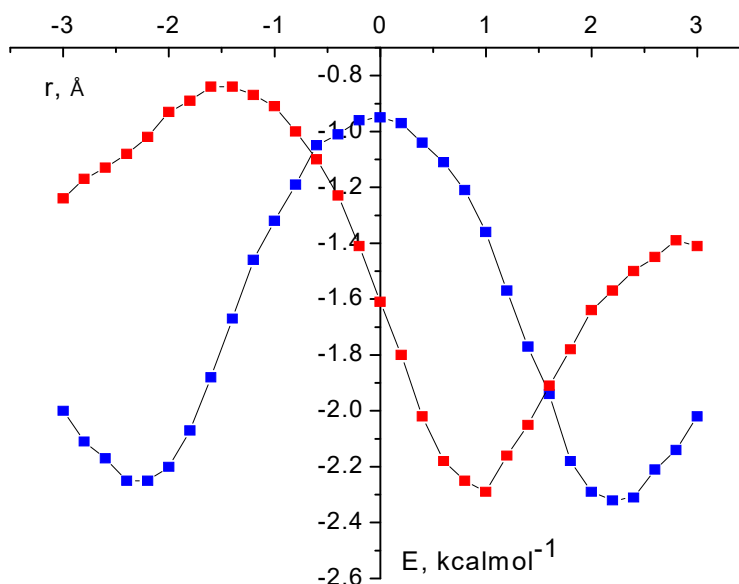
5.1.1 Interakcije za model sisteme u dimerima 2-butena

Interakcije između dva molekula 2-butena, u 2-butenskim dimerima (*cis*- i *trans*-2-butena), su proučavane u pet model sistema (slika 5.2) koji predstavljaju sve mogućnosti paralelnih interakcija *cis*- i *trans*-2-butena. Model sistemi dimera *cis*-2-butena i *trans*-2-butena mogu imati paralelne i anti-paralelne orijentacije (slika 5.2 (a), (b), (c) i (d)), dok model sistem za interakciju molekula *cis*-2-butena i *trans*-2-butena ima jednu orijentaciju (slika 5.2 (e)). Izračunate krive potencijalnih energija interakcija pokazuju da su interakcije privlačne za čitav opseg izračunatih ofseta, uključujući i ofset od $0,0 \text{ \AA}$ (geometrija poznata kao sendvič geometrija) za sve model sisteme (slike 5.3, 5.4 i 5.5).



Slika 5.2. Dva pogleda na model sisteme 2-butenskog dimera: (a) *cis*-2-butenski dimer sa paralelnom orijentacijom, (b) *cis*-2-butenski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom, (c) *trans*-2-butenski dimer sa paralelnom orijentacijom, (d) *trans*-2-butenski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom, (e) *cis*-2-buten / *trans*-2-buten

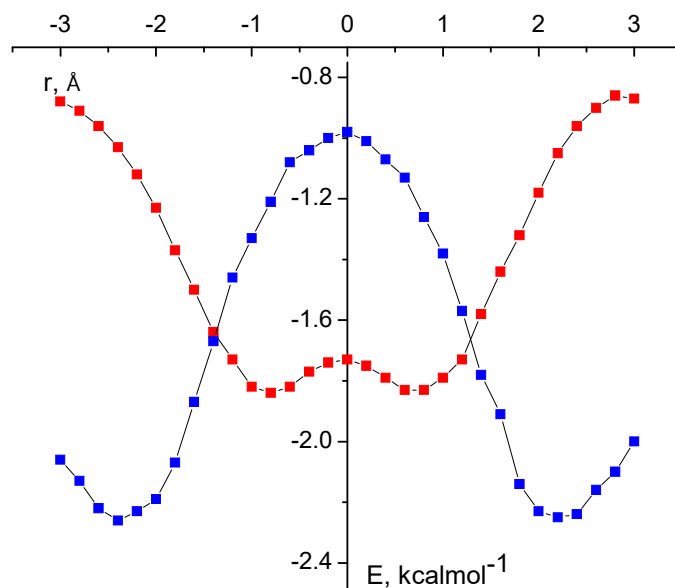
U svim proučavanim sistemima, minimumi na krive potencijalne energije su na paralelno pomerenim geometrijama, geometrije u kojima je horizontalno pomeranje r (slika 5.1) različito od nule. Činjenica da su najjače interakcije u paralelno pomerenim geometrijama, je u saglasnosti sa podacima za dimer etena gde je takođe najstabilnija upravo paralelno pomereni geometrija [33, 40]. Naime, optimizovana geometrija dimera etena ima paralelno pomereni orijentaciju i energiju od $-1,13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ izračunatu na CCSD(T) / CBS nivou [31].



Slika 5.3. Krive potencijalnih energija interakcija izračunate na M052X-D3/cc-pVDZ nivou teorije za *cis*-2-butenski dimer sa paralelnom (-■-) i anti-paralelnom orijentacijom (-■-) (slika 5.2(a) i 5.2(b))

Na slici 5.3 su predstavljene krive potencijalnih energija interakcija za dimer *cis*-2-butena sa paralelnom i anti-paralelnom orijentacijom. Kriva potencijalne energije za dimer *cis*-2-butena sa paralelnom orijentacijom (crvena kriva na slici 5.3) je simetrična za sve vrednosti ofseta, pozitivne i negativne, sa minimumom na $2,4 \text{ Å}$, dok je maksimalna vrednost na $0,0 \text{ Å}$, gde su sterne interakcije najjače. Kriva potencijalne energije za dimer *cis*-2-butena sa anti-paralelnom orijentacijom (plava kriva na slici 5.3) nije simetrična, minimum je na vrednosti $1,0 \text{ Å}$, dok je maksimum na $-1,4 \text{ Å}$. Kao što se može očekivati, normalna rastojanja, R na minimumima krivih

su manja za paralelnu orijentaciju, kao što je prikazano u tabeli 5.1, jer su za paralelne orijentacije minimumi na većim ofset vrednostima, r . Energija interakcije za dimere *cis*-2-butena je na CCSD (T) / CBS nivou nešto jača za anti-paralelnu, $-2,48 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, nego za paralelnu orijentaciju, $-2,32 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

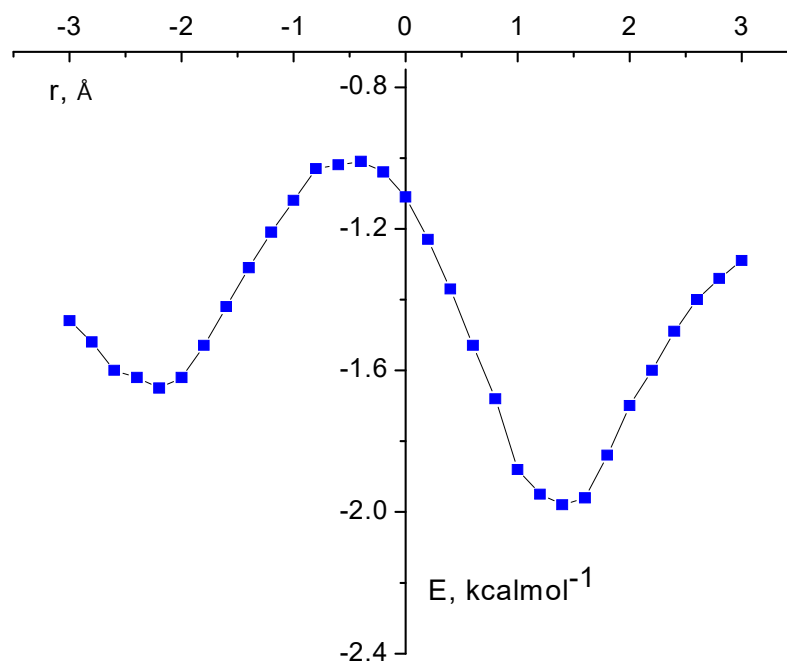


Slika 5.4. Krive potencijalnih energija interakcija izračunate na M052X-D3/cc-pVDZ nivou teorije za *trans*-2-butenski dimer sa paralelnom (-■-) i anti-paralelnom orijentacijom (-■-) (slika 5.2(c) i 5.2(d))

Krive potencijalnih energija interakcija između dva *trans*-2-buten molekula u *trans*-2-butenskom dimeru su simetrične i za paralelne i za anti-paralelne orijentacije (slika 5.4). Za paralelne orijentacije, kriva ima minimum na ofsetu $2,3 \text{ Å}$, dok je maksimum na ofsetu $0,0 \text{ Å}$. Za anti-paralelnu orijentaciju, minimum je na ofsetu $0,8 \text{ Å}$, a mali maksimum je na $0,0 \text{ Å}$, a najslabije izračunate interakcije su na velikim ofsetima od $-3,0 \text{ Å}$ i $3,0 \text{ Å}$. Energija interakcije izračunata na CCSD(T) / CBS nivou u *trans*-2-buten dimeru sa paralelnom orijentacijom je $-2,29 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, a za anti-paralelnu orijentaciju je $-1,95 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Interakcije između molekula *cis*-2-butena i *trans*-2-butena imaju krivu potencijalne energije koja nije simetrična (slika 5.5), maksimum na potencijalnoj krivi je na ofsetu $-0,4 \text{ Å}$, dok su minimumi na pozitivnom ($1,4 \text{ Å}$) i negativnom ofsetu ($-2,2 \text{ Å}$). Energija interakcije

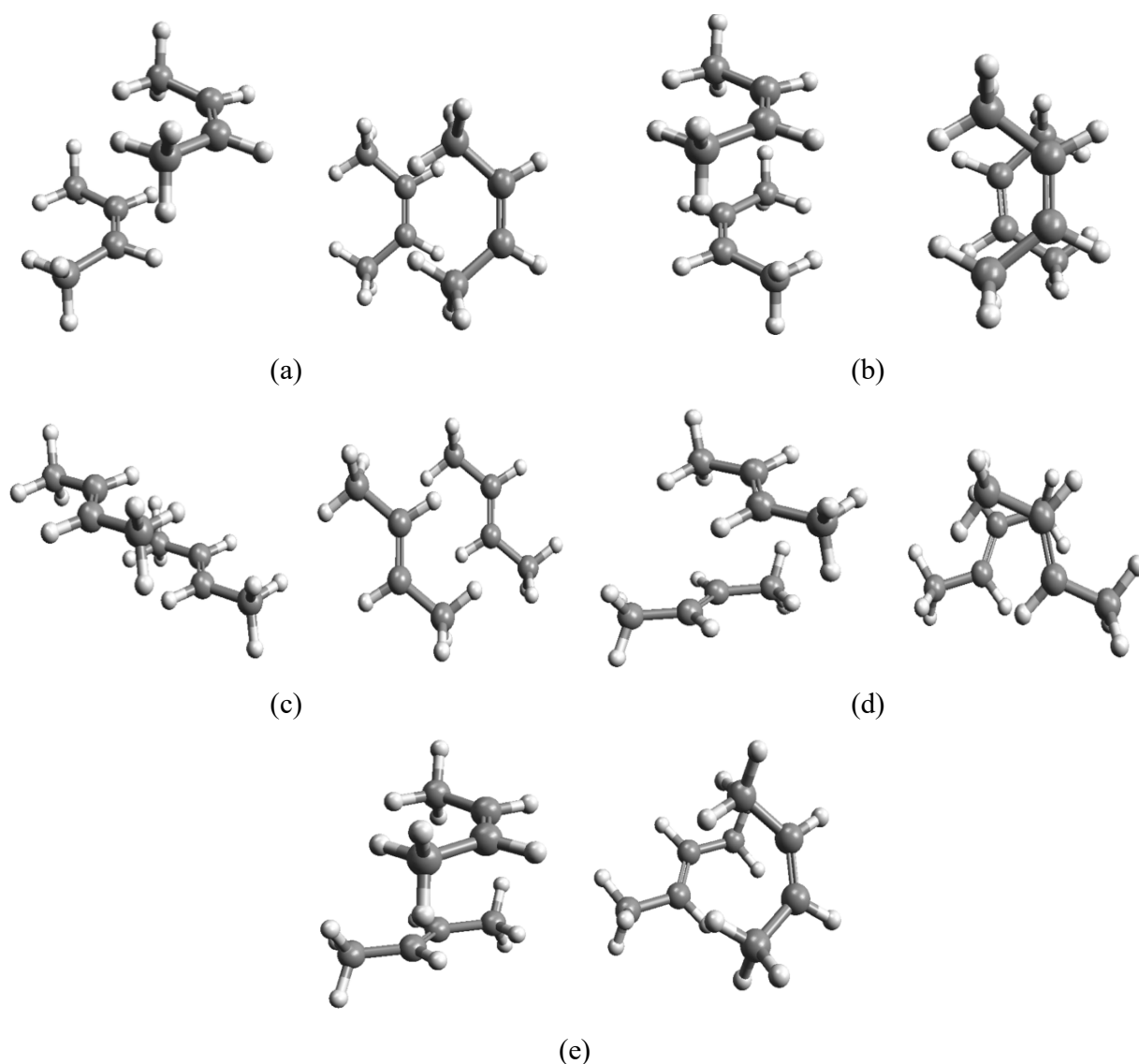
izračunata na CCSD (T) / CBS nivou za geometriju minimuma je $-2,13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ova energija je slabija u odnosu na većinu izračunatih interakcija za model sisteme 2-butenskih dimera (tabela 5.1).



Slika 5.5. Kriva potencijalne energije interakcija izračunata na M052X-D3/cc-pVDZ nivou teorije za *cis*-2-buten i *trans*-2-buten (-■-) (slika 5.2(e))

Geometrije minimuma krivih potencijalne energije su optimizovane na M052X-D3 / cc-pVDZ nivou teorije. Sve geometrije dobijene optimizacijom su prikazane na slici 5.6.

Optimizovane geometrije za paralelne dimere *cis*-2-butena i *trans*-2-butena, kao i anti-paralelni dimer *cis*-2-butena su veoma slične geometrijama koje poseduju na minimumu krivih potencijalne energije. Optimizovane geometrije za anti-paralelne dimere *trans*-2-butena i za sisteme *cis*-2-buten / *trans*-2-buten su nešto različite, kao što se može uočiti sa slike 5.6.



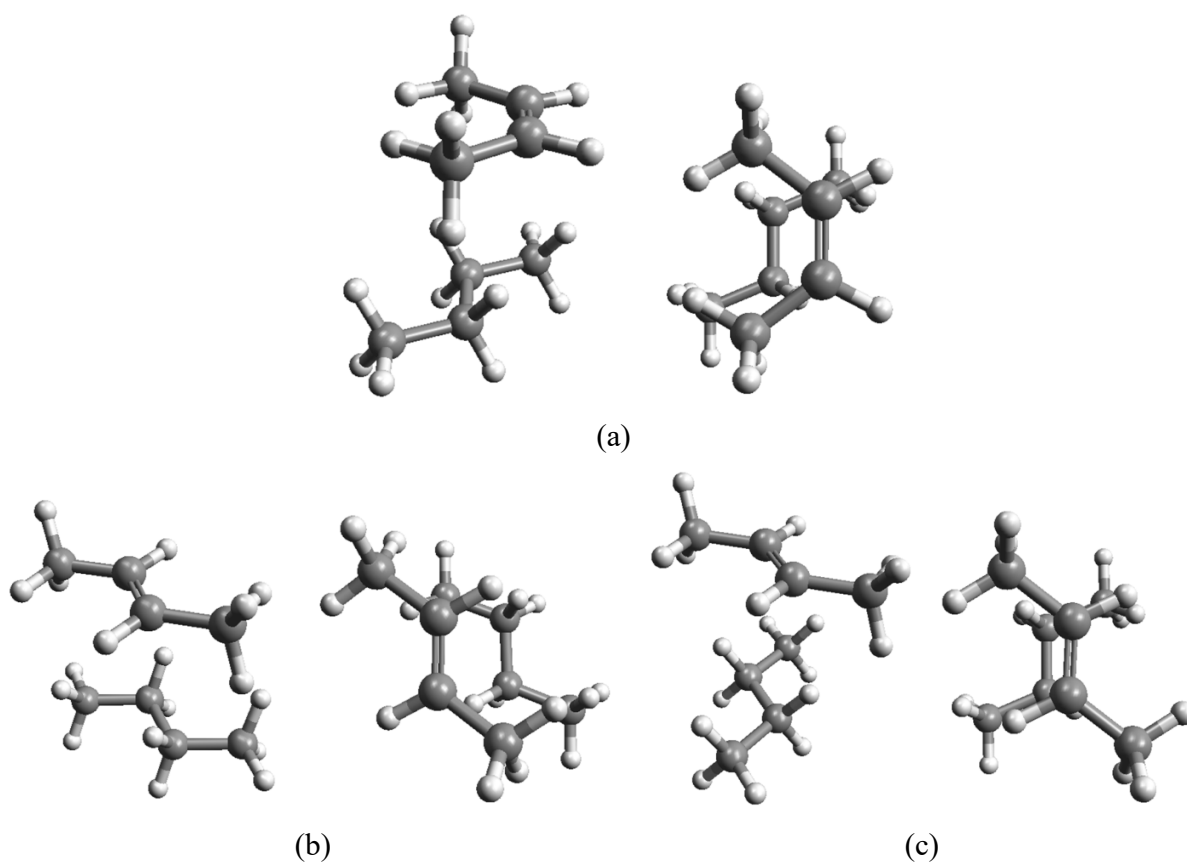
Slika 5.6. Dva pogleda na optimizovane geometrije model sistema 2-butenskog dimera: (a) *cis*-2-butenski dimer sa paralelnom orijentacijom, (b) *cis*-2-butenski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom, (c) *trans*-2-butenski dimer sa paralelnom orijentacijom, (d) *trans*-2-butenski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom, (e) *cis*-2-buten / *trans*-2-buten

Važno je pomenuti da su izračunate energije interakcija u 2-butenskom dimeru sa optimizovanim geometrijama kao i energije na minimumu krivih potencijalne energije (tabela 5.1) znatno jače od energije interakcija u dimeru etena, gde je vrednost energije $-1,13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

[39, 40]. Ove razlike u energijama su posledica dodatnih metil grupa prisutnih u 2-butenu, jer veći sistemi uvek imaju veće energije interakcija.

5.1.2 Interakcije za model sisteme između 2-butena i butana

Interakcije između molekula 2-butena i butana su proučavana na tri model sistema. Naime, *cis*-2-buten / butan ima jednu orijentaciju (slika 5.7 (a)), dok *trans*-2-buten / butan sistem ima i paralelnu i anti-paralelnu orijentaciju (slika 5.7 (b) i (c)).

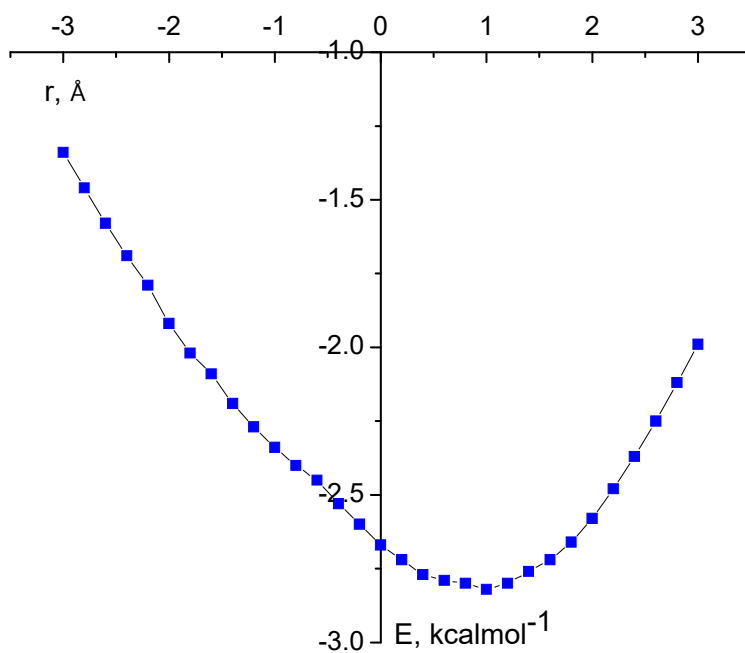


Slika 5.7. Dva pogleda na model sisteme 2-buten / butana: (a) *cis*-2-buten / butan, (b) *trans*-2-buten / butan sa paralelnom orijentacijom, (c) *trans*-2-buten / butan sa anti-paralelnom orijentacijom

Ova tri model sistema prikazana na slici 5.7 predstavljaju sve moguće geometrije sa paralelnom orijentacijom dvostruke veze 2-butena i jednostruke veze butana.

Kao što je već prikazano u tabeli 5.1, interakcije između zasićenih i nezasićenih molekula su jače (vrednosti su od $-2,49$ do $-2,80$ kcal·mol⁻¹) nego energije interakcija između dva nezasićena 2-butenska dimera (vrednosti od $-1,95$ do $-2,48$ kcal·mol⁻¹). Isto kao što je slučaj sa interakcijama u 2-butenskim dimerima, krive potencijalne energije interakcija za sve model sisteme 2-buten / butan su privlačne u celom opsegu izračunatih ofset vrednosti, koje su prikazane na slikama 5.8 i 5.9.

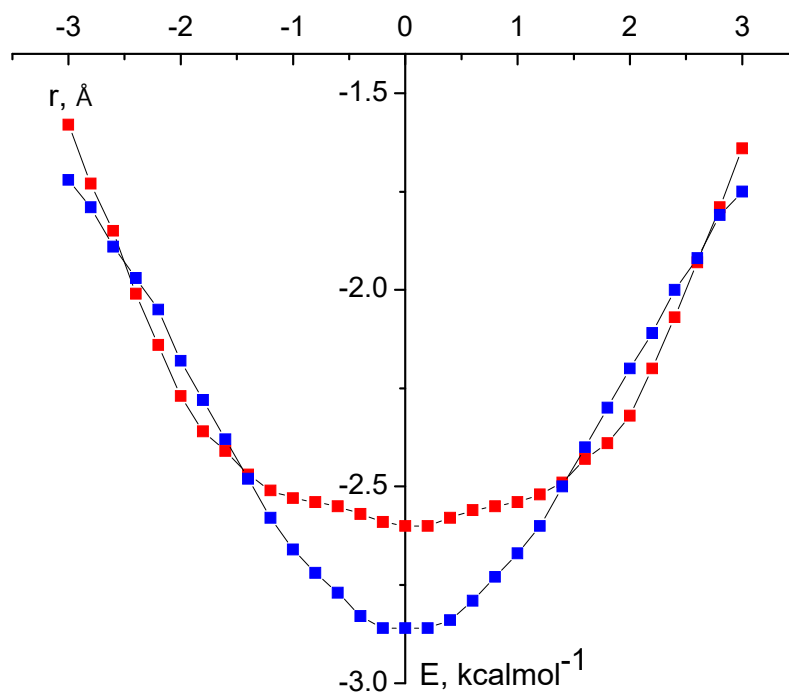
Kriva potencijalne energije interakcije za sistem *cis*-2-buten / butan nije simetrična. Kriva ima minimum pri ofsetu od $1,0$ Å, a CCSD(T) / CBS energija interakcije za ovu geometriju na minimumu je $-2,73$ kcal·mol⁻¹ (slika 5.6(a)).



Slika 5.8. Kriva potencijalne energije interakcija izračunata na M052X-D3/cc-pVDZ nivou teorije za *cis*-2-buten / butan (-■-) (slika 5.7 (a))

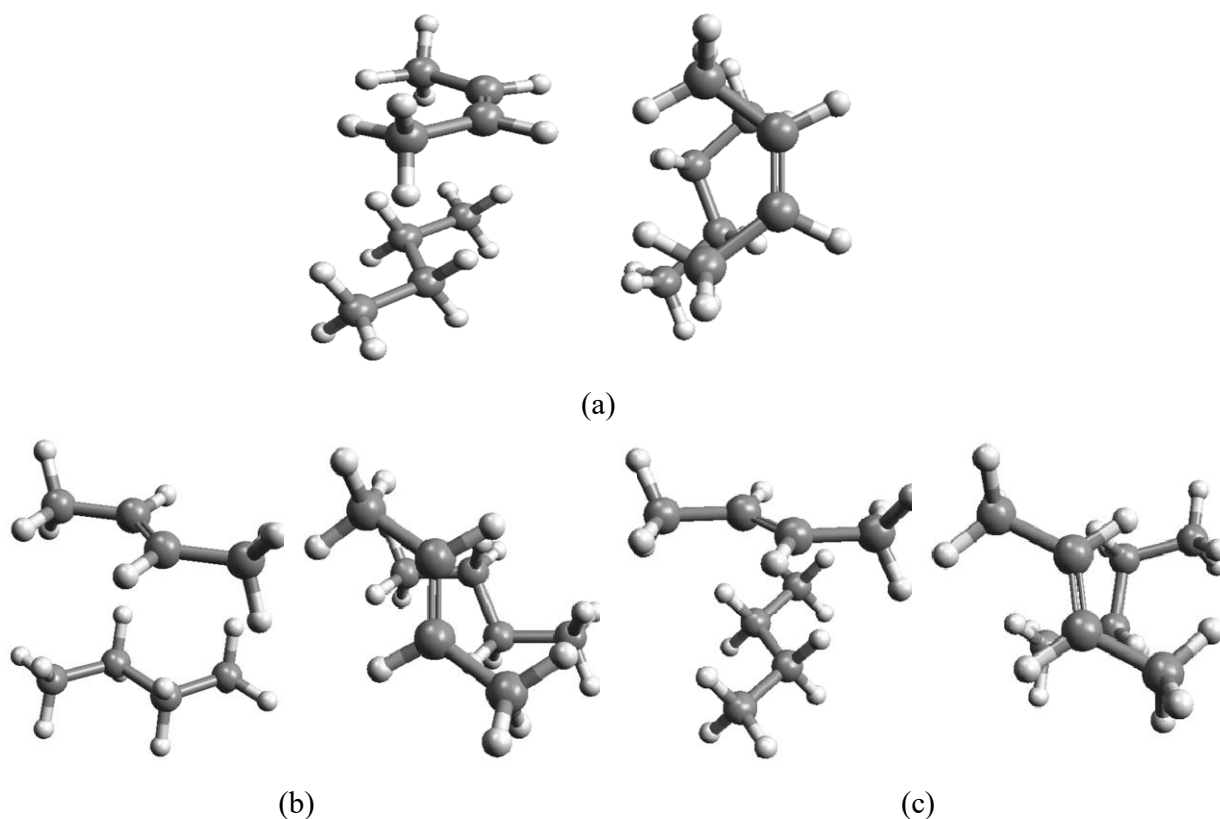
Kriva potencijalne energije paralelnog sistema *trans*-2-buten / butan je simetrična sa plitkim minimumom od $-0,2$ Å do $+0,2$ Å, a energija interakcije izračunata na minimumu na CCSD(T) / CBS nivou je $-2,80$ kcal·mol⁻¹, što je najjača interakcija među svim model sistema.

Anti-paralelni *trans*-2-buten / butan ima takođe plitak minimum, ali sa širim opsegom, od $-0,8 \text{ \AA}$ do $+0,8 \text{ \AA}$ sa energijom interakcije na CCSD(T) / CBS nivou od $-2,49 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Slika 5.9. Krive potencijalnih energija interakcija izračunate na M052X-D3/cc-pVDZ nivou teorije za *trans*-2-buten / butan sa paralelnom (-■-) i anti-paralelnom orijentacijom (-■-) (slika 5.7 (b) i 5.7 (c))

Geometrije minimuma potencijalnih krivih su optimizovane na M052X-D3 / cc-pVDZ nivou teorije. Geometrije dobijene optimizacijom su nešto drugačije od geometrija na minimumu potencijalnih krivih. U svim sistemima 2-buten / butan optimizovanih geometrija dvostruke i jednostruke veze nisu međusobno paralelne, što je bio slučaj sa polaznim geometrijama minimuma. Međutim, uglovi između ovih veza (jednostrukih i dvostrukih) su vrlo mali. Sve optimizovane geometrije su prikazane na slici 5.10.

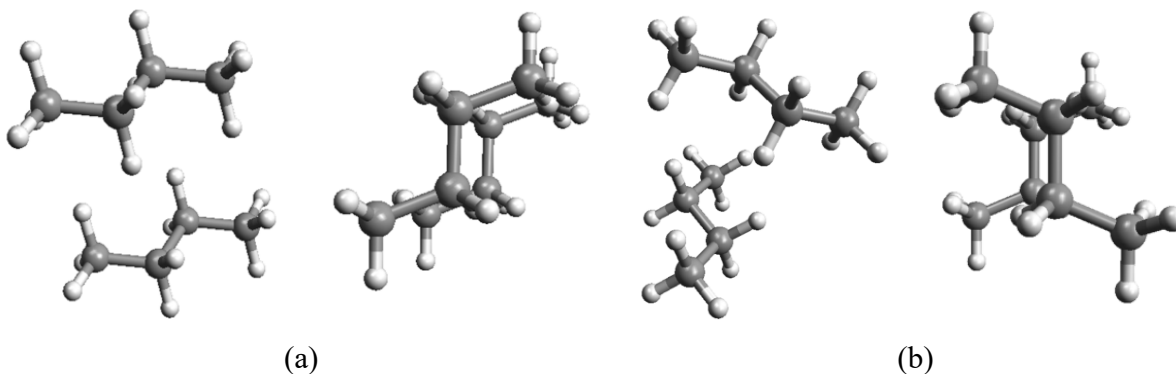


Slika 5.10. Dva pogleda na optimizovane geometrije model sistema 2-buten / butana: (a) *cis*-2-buten / butan, (b) *trans*-2-buten / butan sa paralelnom orijentacijom, (c) *trans*-2-buten / butan sa anti-paralelnom orijentacijom

5.1.3 Interakcije za model sisteme butanskih dimera

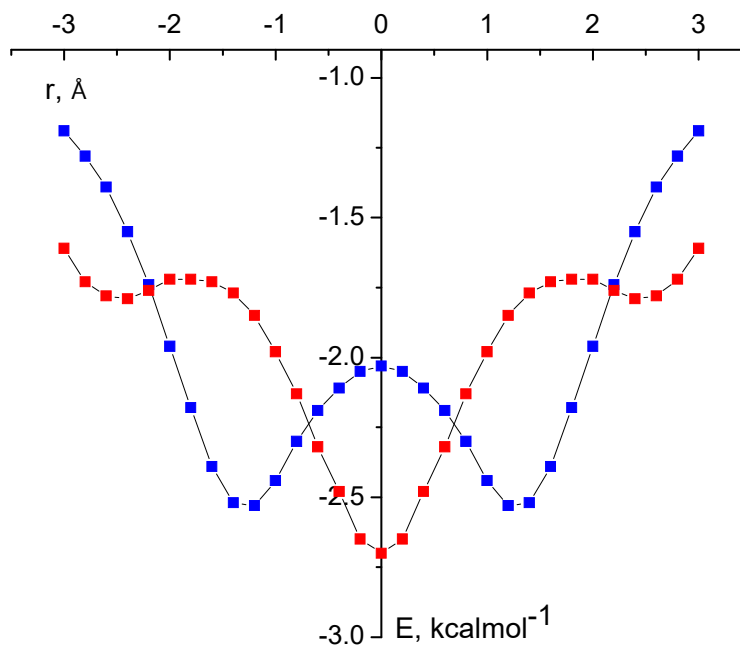
Interakcije između dva molekula butana, u butanskim dimerima, su proučavane na dva modela sistema, sa paralelnim (slika 5.11(a)) i anti-paralelnim orijentacijama molekula (slika 5.11(b)).

Izračunate energije na minimumu krivih potencijalne energije, prikazane su u tabeli 5.1, dok su krive potencijalnih energija za obe geometrije prikazane na slici 5.12. Energije interakcija su jače ($-2,40$ i $-2,51$ kcal·mol⁻¹) nego interakcije između dva nezasićena 2-butena (od $-2,32$ do $-1,95$ kcal·mol⁻¹) sa izuzetkom za *cis*-2-butenski dimer u anti-paralelnoj orijentaciji ($-2,48$ kcal·mol⁻¹).



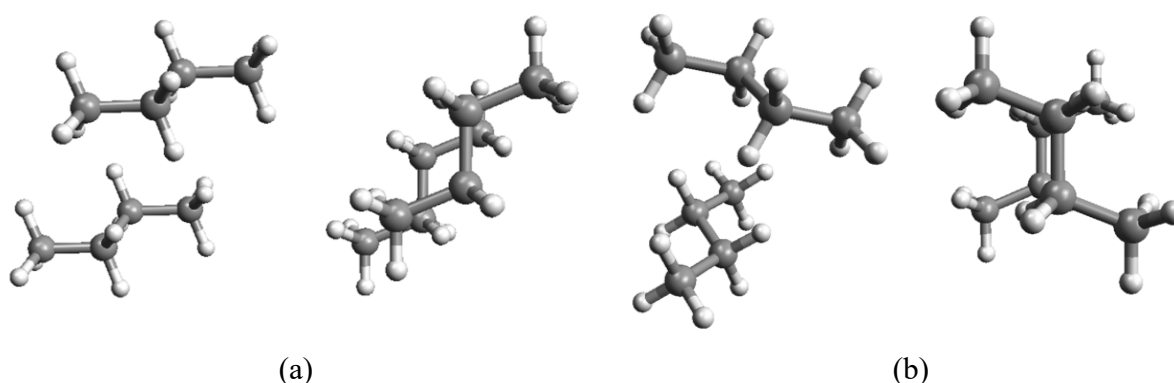
Slika 5.11. Dva pogleda na model sisteme dimera butana (a) butanski dimer sa paralelnom orijentacijom, (b) butanski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom

Rezultati takođe ukazuju da su interakcije u dimeru butana ($-2,40$ i $-2,51$ kcal·mol⁻¹) slabije nego interakcije 2-butena sa zasićenim butanom ($-2,73$ i $-2,80$ kcal·mol⁻¹) sa izuzetkom interakcije u *trans*-2-buten / butanu ($-2,49$ kcal·mol⁻¹)



Slika 5.12. Krive potencijalnih energija interakcija izračunate na M052X-D3/cc-pVDZ nivou teorije za paralelnu (-■-) i anti-paralelnu (-■-) orijentaciju dimera butana (slika 5.11 (a) i (b))

Krive potencijalnih energija interakcija su izračunate na M052X-D3 / cc-pVDZ nivou. Krive potencijalne energije sa slike 5.12 pokazuju da su interakcije privlačne za čitav opseg izračunatih ofseta, za oba model sistema, kao i u prethodnim sistemima. Takođe, za oba model sistema potencijalne krive su simetrične. U paralelnoj orijentaciji kriva potencijalne energije ima minimume na ofsetu od $-1,2 \text{ \AA}$ i $1,2 \text{ \AA}$, sa energijom izračunatom na CCSD (T) / CBS nivou od $-2,40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, dok je u anti-paralelnoj orijentaciji minimum na vrednosti ofseta $0,0 \text{ \AA}$, sa izračunatom energijom od $-2,51 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Slika 5.13. Dva pogleda na optimizovane geometrije model sistema za dimer butana (a) butanski dimer sa paralelnom orijentacijom, (b) butanski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom

Geometrije na minimumima krivih potencijalne energije optimizovane su na M052X / cc-pVDZ nivou. Zanimljivo je da obe optimizovane geometrije imaju istu energiju od $-2,74 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Optimizovane geometrije su nešto drugačije od geometrija na minimuma krivih potencijalne energije i prikazane su na slici 5.13.

5.1.4 Priroda interakcija u proučavanim model sistemima

U cilju razumevanja prirode interakcija molekula sa dvostrukim vezama, u ovoj disertaciji je urađena dekompozicija energija interakcija. Kao što je već pomenuto, izračunate energije interakcija u tabeli 5.1, pokazuju sa nekoliko izuzetaka, da su najjače interakcije između molekula 2-butena i butana, praćene interakcijama u dimerima butana, dok su najslabije interakcije u dimerima 2-butena. Dakle, rezultati pokazuju da su interakcije između nezasićenih i

zasićenih molekula najjače, slede ih interakcije između zasićenih molekula, dok su interakcije između dva nezasićena molekula najslabije.

Da bi se ovi rezultati bolje razumeli i da bi se razjasnila priroda interakcija, urađene su dve vrste analize interakcija, SAPT analiza i AIM (*Atoms In Molecules*) analiza. Analizirane su geometrije minimuma krivih potencijalne energije za sve model sisteme. Rezultati SAPT analize su predstavljeni u tabeli 5.2, dok su rezultati AIM analize predstavljeni u prilogu B na slikama PB4-PB6. SAPT analiza omogućava dekompoziciju energije interakcije na četiri doprinosa: elektrostatički, indukcioni i disperzioni doprinos, kao i na doprinos izmene [56-59].

Za sve ispitivane sisteme, ukupne SAPT energije (tabela 5.2) su u dobroj saglasnosti sa energijama izračunatim na CCSD(T) / CBS nivou (tabela 5.1). SAPT metoda potcenjuje energiju interakcije, jer su sve dobijene vrednosti SAPT energije manje (manje negativne vrednosti) od CCSD(T) / CBS energija, razlike u energijama su između 0,10 i 0,24 kcal·mol⁻¹. Odnosi energija interakcija su takođe u saglasnosti sa energijama izračunatim na CCSD(T) / CBS nivou. Naime, najjače su interakcije između 2-butena i butana, dok su najslabije interakcije u 2-butenskim dimerima (tabela 5.1).

Rezultati analize SAPT dekompozicije predstavljeni u tabeli 5.2 pokazuju da je disperzija najvažniji privlačni doprinos energija interakcije, u svim model sistemima. Za sve model sisteme, energija disperzionog doprinosa je jača od -4,0 kcal·mol⁻¹. Elektrostatička komponenta je druga po važnosti privlačna komponenta energije interakcije. U svim model sistemima je jača od -0,60 kcal·mol⁻¹, dok je u mnogim sistemima jača od -1,0 kcal·mol⁻¹. Privlačna energija indukcije je relativno mala, ima vrednosti između -0,23 i -0,39 kcal·mol⁻¹. Energija izmene je jedini odbojni doprinos energiji interakcije i relativno je velika, između 2,85 i 4,33 kcal·mol⁻¹.

Zanimljivo je da su u sistemu sa najjačom interakcijom (paralelna orijentacija *trans*-2-buten / butan, -2,80 kcal·mol⁻¹) obe, elektrostatička (-1,51 kcal·mol⁻¹) komponenta i komponenta disperzije (-5,03 kcal·mol⁻¹) najjače među svim ispitanim sistemima. S druge strane, najslabija interakcija anti-paralelnog *trans*-2-buten dimera (-1,95 kcal·mol⁻¹) ima najslabiji elektrostatički doprinos (-0,62 kcal·mol⁻¹), a i disperzija je među najmanjim disperzionim komponentama, iako nije najslabija (-4,37 kcal·mol⁻¹).

Ako se uporede dimeri 2-butena, jače interakcije su izračunate u dimerima *cis*-2-butena nego u dimerima *trans*-2-butena (tabela 5.1). Ove jače interakcije ne mogu da se pripišu samo

jednoj komponenti energije interakcije. Razlika u energijama interakcija je posledica razlika nekoliko energetskih komponenti, koje su prikazane u tabeli 5.2.

Tabela 5.2 SAPT analiza dekompozicije energije interakcije ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Elektrostatička komponenta, komponenta izmene, indukciona i disperziona komponenta, su izračunate za geometrije na minimumu krivih potencijalne energije (slike 5.3, 5.4, 5.5, 5.8, 5.9, 5.12)

	Elektrostat.	Izmena	Indukcija	Disperzija	Ukupna energija
<u>dimeri 2-butena</u>					
<i>cis</i> -2-buten dimer sa paralelnom orijentacijom	-1,11	3,53	-0,29	-4,28	-2,16
<i>cis</i> -2-buten dimer sa anti-paralelnom orijentacijom	-0,77	3,74	-0,38	-4,86	-2,27
<i>trans</i> -2-buten dimer sa paralelnom orijentacijom	-1,14	3,82	-0,31	-4,48	-2,11
<i>trans</i> -2-buten dimer sa anti-paralelnom orijentacijom	-0,62	3,62	-0,34	-4,37	-1,71
<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2-buten	-0,77	3,76	-0,38	-4,57	-1,96
<u>2-buten / butan</u>					
<i>cis</i> -2-buten / butan	-1,37	4,04	-0,38	-4,84	-2,55
<i>trans</i> -2-buten / butan sa paralelnom orijentacijom	-1,51	4,33	-0,39	-5,03	-2,6
<i>trans</i> -2-buten / butan sa anti-paralelnom orijentacijom	-1,24	3,67	-0,36	-4,42	-2,35
<u>dimeri butana</u>					
butan dimer sa paralelnom orijentacijom	-0,87	2,97	-0,25	-4,14	-2,3
butan dimer sa anti-paralelnom orijentacijom	-0,88	2,85	-0,23	-4,15	-2,42

Analiziranje rezultata za sisteme dimera 2-butena, 2-butena / butana i dimera butana (tabela 5.2) i poređenje doprinosa pojedinih komponenti ukupnoj energiji interakcija, može pomoći pri razumevanju prirode interakcija molekula sa dvostrukim vezama. Prethodno je već pomenuto da 2-buten / butanski sistemi imaju najjaču energiju interakcije. Vrednosti pojedinih

energetskih komponenti iz tabele 5.2 pokazuju da 2-buten / butanski sistemi imaju najjače privlačne komponente, najjaču elektrostatičku komponentu (od $-1,24$ do $-1,51$ kcal·mol⁻¹), a i doprinosi disperzione komponente su među najjačim (od $-4,42$ do $-5,03$ kcal·mol⁻¹).

Kao što je navedeno, interakcije u sistema dimera butana su slabije nego u 2-buten / butanskim sistemima i jače nego u sistemima dimera 2-butena (sa nekoliko izuzetaka). Interakcije u sistemima dimera butana imaju relativno slabe elektrostatičke ($-0,87$ i $-0,88$ kcal·mol⁻¹) i najslabije disperzione komponente ($-4,14$ i $-4,15$ kcal·mol⁻¹). Uprkos tome, ukupna energija u sistemima dimera butana je jača nego u većini sistema dimera 2-butena, pošto je odbojna komponenta izmene takođe najslabija ($2,97$ i $2,85$ kcal·mol⁻¹).

U sistemima dimera 2-butena disperziona (između $-4,28$ i $-4,86$ kcal·mol⁻¹) i elektrostatička komponenta (između $-0,62$ i $-1,14$ kcal·mol⁻¹), su jače nego u dimerima butanskih sistema i slabije od 2-buten / butanskih sistema. Međutim, ukupne energije u dimerima 2-butenskih sistema su najslabije, jer u ovim sistemima odbojna izmena je veća (između $3,53$ i $3,82$ kcal·mol⁻¹) nego u butan / butanskim sistemima.

Kao što je istaknuto, vrednosti u tabeli 5.2 ukazuju na prirodu interakcija molekula sa dvostrukom vezom i na osnovu opisane analize u ovom poglavlju mogu se izvući sledeći zaključci. Interakcije u 2-buten / butanskim sistemima su najjače zbog najvećih elektrostatičkih i disperzionih komponenti. S druge strane, elektrostatičke i disperzione komponente su najslabije u sistemima dimera butana, međutim, u ovim sistemima odbojnost je takođe prilično slaba. Dakle, prisustvo dvostrukih veza povećava elektrostatičku i disperzionu komponentu interakcije, međutim, dvostruke veze istovremeno dovode i do relativno velike energije odbijanja. Zbog toga su interakcije između zasićenih i nezasićenih molekula (molekuli sa dvostrukom vezom) najjače i u ovim interakcijama su jake elektrostatičke i disperzione komponente, dok istovremeno odbijanje nije naročito veliko.

5.2 POREĐENJE TAČNOSTI VELIKOG BROJA *ab initio* I DFT METODA

Rezultati SAPT analize pokazuju da se interakcije u tri tipa sistema, 2-buten / 2-butenskim (nezasićeni / nezasićeni sistem), 2-buten / butanskim (nezasićeni / zasićeni sistem) i butan / butanskim (zasićeni / zasićeni sistem) sistemima (tabela 5.2) razlikuju po svojoj prirodi. Interakcije u koje je uključena dvostruka veza imaju veliki doprinos elektrostatičke i disperzione komponente, što ukazuje da bi različite kvantno hemijske metode mogle dati najtačnije rezultate za svaki od model sistema pojedinačno. Iako podaci u tabeli 5.1 pokazuju dobru saglasnost između M052X-D3/cc-pVDZ i CCSD(T)/CBS nivoa, urađena je detaljna referentna studija, sa ciljem dobijanja tačnih rezultata za tri tipa interakcija, odnosno za svih deset proučavanih model sistema (slike 5.2, 5.7 i 5.11).

Tokom detaljne referentne studije ispitano je 18 kvantno hemijskih metoda i 10 baznih skupova, za svaku od metoda, tako da je ukupno ispitano 180 nivoa teorije. Radi procene tačnosti svakog nivoa teorije, upoređene su vrednosti izračunatih energija za svaki sistem sa energijama na CCSD(T) / CBS nivou, jer se on smatra zlatnim standardom. Za izračunavanje su korišćene geometrije na minimumima krivih potencijalne energije (slika 2.7 iz poglavlja 2.6.4 *Površina potencijalne energije*) [33]. Na osnovu poređenja rezultata, izračunati su kvadratni koreni iz srednjih odstupanja (*RMSD*), srednje greške (*ME*), srednje apsolutne greške (*MAE*), procentualne greške (*PD*) i standardne devijacije (*SD*) izračunatih energija.

Rezultati za svaki tip interakcija, nezasićeni / nezasićeni sistemi (2-buten dimer) (slika 5.2), nezasićeni / zasićen sistemi (2-buten / butan) (slika 5.7) i zasićeni / zasićeni sistemi (butan dimer) (slika 5.11), su diskutovani u sledećim poglavljima.

5.2.1 Referentni rezultati za model sisteme 2-butenskog dimera

Postoji pet geometrija za nezasićene / nezasićene sisteme, predstavljenih model sistemom 2-butenskog dimera na slici 5.2. Za ove sisteme spisak deset najboljih nivoa teorije dat je tabeli 5.3. Slika 5.14 prikazuje *PD* i *ME* vrednosti za sve nivoe teorije. Vrednosti svih *RMSD*, *ME*, *MAE*, *PD* i *SD* za svih 180 nivoa teorije dati su u tabeli PA9 u prilogu A. Najbolji nivo teorije za

dimere 2-butena je B3LYP-D3BJ / aug-cc-pVDZ sa *RMSD* greškom od 0,020 kcal·mol⁻¹ i *PD* manjom od 1% (0,66%) i *SD* od 0,020 kcal·mol⁻¹. Podaci u tabeli 5.3 pokazuju da postoji i nekoliko drugih nivoa koji imaju slične vrednosti grešaka i standardnih odstupanja, kao što su B3LYP-D3BJ / cc-pVTZ i B2PLYP-D3 / def2-QZVP nivoi sa istom *RMSD* greškom od 0,023 kcal·mol⁻¹. Svih deset nivoa prikazanih u tabeli 5.3 imaju vrednosti *RMSD* ispod 0,050 kcal·mol⁻¹, *PD* manji od 1,1%, a *SD* manji od 0,04 kcal·mol⁻¹.

Kao što je pomenuto, za pet modela sistema za dimere 2-butena, korišćeno je 180 nivoa. Od 180 izračunatih teorijskih nivoa, 48 (27%) nivoa imaju-izračunate *RMSD* greške ispod 0,100 kcal·mol⁻¹ (prilog A tabela PA13). Skoro sve energije izračunate B3LYP-D3BJ, B3LYP-D3 i PBE0-D3 metodama imaju *RMSD* grešku ispod 0,100 kcal·mol⁻¹, nezavisno od korišćenog baznog skupa.

Tabela 5.3 Vrednosti *RMSD* / (kcal·mol⁻¹), *ME* / (kcal·mol⁻¹), *MAE* / (kcal·mol⁻¹), *PD* / (u %) i *SD* / (kcal·mol⁻¹) najboljih nivoa teorije za model sisteme dimera 2-butena [51]

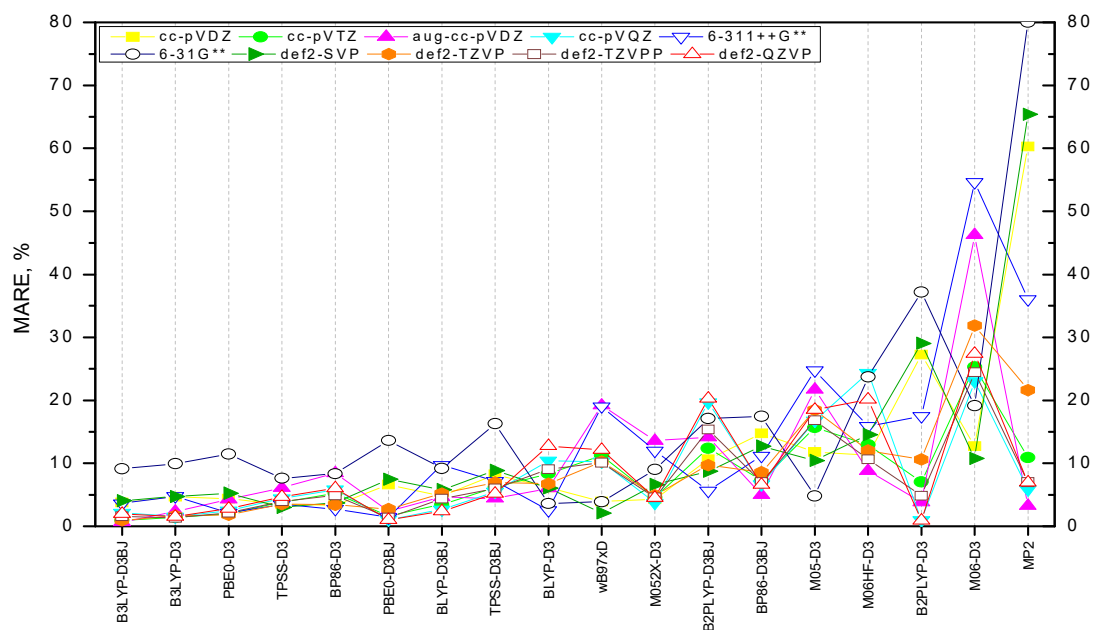
	<i>Metoda</i>	<i>Bazni skup</i>	<i>RMSD</i>	<i>ME</i>	<i>MAE</i>	<i>PD</i>	<i>SD</i>
1	B3LYP-D3BJ	aug-cc-pVDZ	0,020	0,007	0,016	0,66	0,020
2	B3LYP-D3BJ	cc-pVTZ	0,023	-0,011	0,021	0,96	0,023
3	B2PLYP-D3	def2-QZVP	0,023	0,001	0,020	0,91	0,026
4	B3LYP-D3BJ	def2-TZVP	0,026	0,011	0,021	0,94	0,026
5	B2PLYP-D3	cc-pVQZ	0,027	0,015	0,022	0,98	0,024
6	PBE0-D3BJ	def2-QZVP	0,032	0,007	0,024	1,02	0,035
7	B3LYP-D3	def2-TZVPP	0,037	-0,015	0,031	1,35	0,038
8	B3LYP-D3	cc-pVTZ	0,039	0,005	0,032	1,39	0,043
9	B3LYP-D3BJ	def2-TZVPP	0,039	-0,031	0,034	1,60	0,027
10	PBE0-D3BJ	cc-pVQZ	0,040	0,021	0,026	1,07	0,037

Uzimajući u obzir svaki od pet model sistema 2-butena dimera odvojeno, postoji 900 izračunatih energija, tj. 180 nivoa za svaki od pet model sistema. Od ovih 900 izračunatih energija, ukupno 331 energija (36 %) imaju greške ispod 0,100 kcal·mol⁻¹. Za svaku metodu pojedinačno izračunato je 50 energija; za pet model sistema izračunate su energije sa deset različitih baznih skupova. Metoda koja ima najveći broj vrednosti grešaka ispod 0,100 kcal·mol⁻¹ je B3LYP-D3BJ sa 40 energija od 50 (80%), zatim B3LYP-D3 sa 38 energija (76%), PBE0-D3 sa 37 (74%), TPSS-D3 sa 35 (70%) i PBE0-D3BJ sa 32 (64%). Postoje četiri metode, M05,

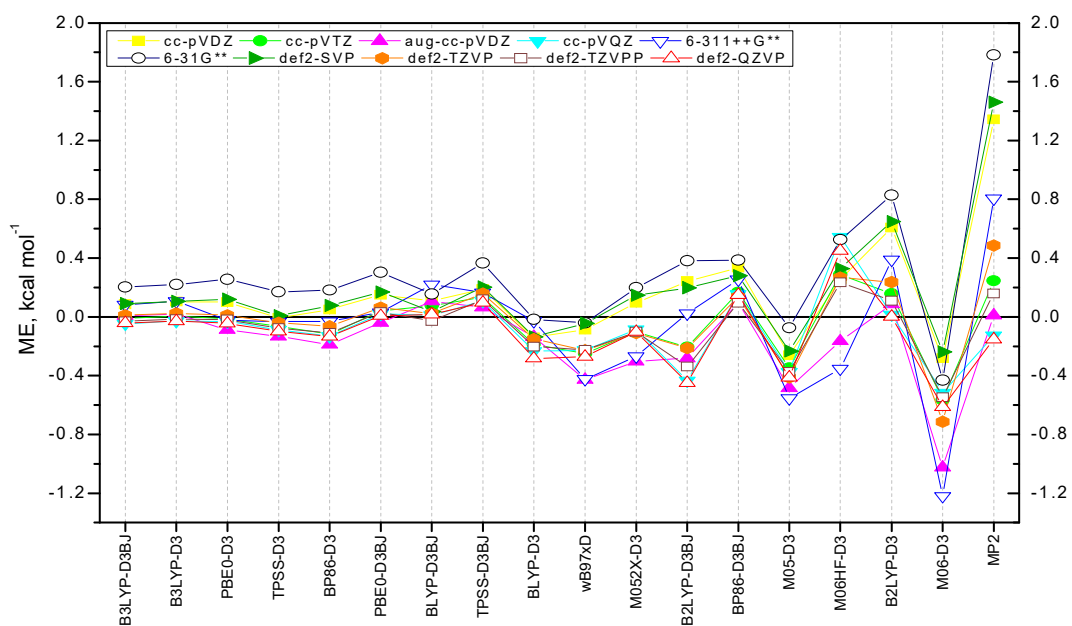
M06, M06HF, B2PLYP-D3BJ, sa manje od 10% izračunatih energija koje imaju greške manje od 0,100 kcal·mol⁻¹. Samo jedna metoda, M06 nema ni jednu grešku ispod 0,100 kcal·mol⁻¹. Tabela PA13 u prilogu A predstavlja sve nivoe koji imaju vrednosti greške ispod 0,100 kcal·mol⁻¹.

Na slici 5.14 metode su poređane od onih koje su pokazale dobro slaganje ka onim koje su imale slabije slaganje sa CCSD(T) / CBS nivoom. Slika 5.14 (a) predstavlja srednju apsolutnu relativnu ili procentualnu grešku (*PD*) u %. Na slici 5.14 (b) su srednje greške (*ME*), koje pokazuju da li su izračunate energije potcenjene ili precenjene u odnosu na CCSD(T) / CBS vrednosti. Vrednosti u tabeli 5.3 i podaci na slici 5.14 pokazuju da metoda B3LYP, sa disperzionom korekcijom D3 i D3BJ, daje rezultate u vrlo dobroj saglasnosti sa CCSD(T) / CBS vrednostima, sa gotovo svim korišćenim baznim skupovima.

Podaci prikazani na slici 5.14 pokazuju da promena baznog skupa ima najveći uticaj na MP2 metodu, dok za većinu DFT metoda bazni skupovi nemaju značajan uticaj na izračunate energije, sa izuzetkom od par metoda: M06-D3, M06HF-D3, B2PLYP-D3 i B2PLYP-D3BJ). Povećanje veličine baznog skupa poboljšava rezultate MP2 metode, što je često slučaj, ali nije i pravilo sa baznim skupovima. MP2 metoda sa najvećim baznim skupom (aug-cc-pVDZ, cc-pVQZ i def2-QZVP) daje najbolje rezultate. Iako je za DFT metode B2PLYP i M06 uticaj baznog skupa manje očigledan nego kod MP2 metoda, ipak je značajan. Metoda B2PLYP-D3 daje najbolje rezultate sa najvećim baznim skupovima (def2-QZVP, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ, def2-TZVPP), dok B2PLYP-D3BJ precenjuje energiju interakcije u dimerima 2-butena sa velikim baznim skupom (slika 5.14 (b)) i daje najbolje rezultate sa 6-311++G** baznim skupom. Metoda M06-D3 precenjuje energije, a daje najbolje rezultate sa malim baznim skupom, kao što su cc-pVDZ i def2-SVP. Za M06HF-D3 metodu neki bazni skupovi precenjuju, dok većina baznih skupova potcenjuje energije. Bazni skupovi nemaju značajan uticaj na druge DFT metode, naročito je mali uticaj i energije su vrlo slične za sve bazne skupove kada su u pitanju sledeće metode: TPSS-D3, BP86-D3, BLYP-D3BJ, B3LYP-D3/D3BJ i PBE0-D3/D3BJ. Sve ove metode, sa gotovo svim baznim skupovima su u vrlo dobroj saglasnosti sa CCSD(T) / CBS energijama. Rezultati ukazuju da bazni skup 6-31G** daje nizak stepen saglasnosti sa velikim brojem metoda (slika 5.14(a)) i izračunate energije sa ovim baznim skupom su najviše potcenjene (slika 5.14(b)), što ga čini najnepovoljnijim baznim skupom.



(a)



(b)

Slika 5.14. (a) Srednje apsolutne relativne greške (*PD*), (%) (b) srednje greške (*ME*), (kcal·mol⁻¹) izračunate za dimere 2-butena korišćenjem 18 metoda u kombinaciji baznih skupovima (■) cc-pVDZ, (●) cc-pVTZ, (▲) aug-cc-pVDZ, (▼) cc-pVQZ, (▽) 6-311++G**, (○) 6-31G**, (▶) def2-SVP, (●) def2-TZVP, (□) def2-TZVPP, (△) def2-QZVP [51]

Rezultati iz tabele 5.3 pokazuju da je šest od deset najboljih nivoa teorije sa korekcijom D3BJ. Podaci na slici 5.14 pokazuju da su za većinu metoda dobijene slične vrednosti tačnosti sa D3 i D3BJ korekcijama, nezavisno od baznog skupa, sa par izuzetaka. Metoda BP86 je bolja sa D3 korekcijom, dok BLYP i B2PLYP metode daju bolje slaganje sa D3BJ korekcijom.

5.2.2 Referentni rezultati za model sisteme 2-buten / butana

Za nezasićene / zasićene sisteme postoje tri geometrije koje predstavljaju paralelne interakcije između 2-butena i butana: jedna za *cis*-2-buten / butan i dve za *trans*-2-buten / butan, paralelna i anti-paralelna orijentacija (slika 5.7).

Tabela 5.4 Vrednosti *RMSD* / (kcal·mol⁻¹), *ME* / (kcal·mol⁻¹), *MAE* / (kcal·mol⁻¹), *PD* / (u %) i *SD* / (kcal·mol⁻¹) najboljih nivoa teorije za model sisteme 2-buten / butan [51]

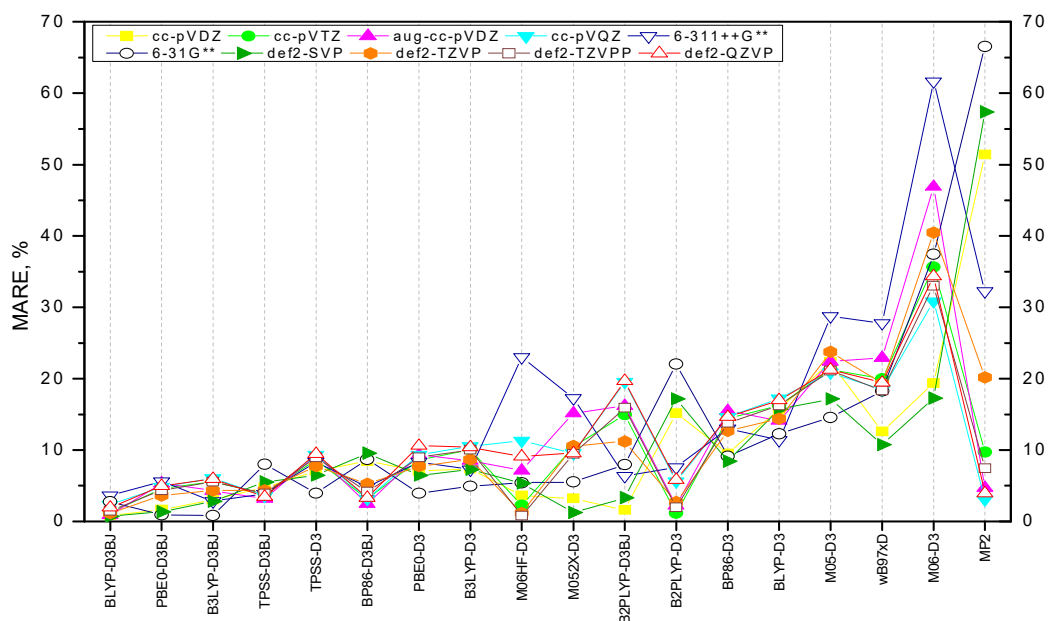
	<i>Metoda</i>	<i>Bazni skup</i>	<i>RMSD</i>	<i>ME</i>	<i>MAE</i>	<i>PD</i>	<i>SD</i>
1	BLYP-D3BJ	def2-SVP	0,023	-0,018	0,019	0,74	0,017
2	B3LYP-D3BJ	6-31G**	0,025	-0,015	0,023	0,85	0,024
3	BLYP-D3BJ	aug-cc-pVDZ	0,027	0,025	0,025	0,92	0,013
4	BLYP-D3BJ	cc-pVDZ	0,027	-0,022	0,023	0,86	0,020
5	PBE0-D3BJ	6-31G**	0,032	0,0083	0,026	0,95	0,037
6	M06HF-D3	def2-TZVPP	0,036	0,022	0,022	0,79	0,036
7	M06HF-D3	def2-TZVP	0,038	-0,0017	0,031	1,20	0,046
8	BLYP-D3BJ	def2-TZVP	0,038	0,018	0,031	1,2	0,041
9	PBE0-D3BJ	def2-SVP	0,039	-0,008	0,036	1,4	0,046
10	BLYP-D3BJ	cc-pVTZ	0,040	-0,032	0,033	1,26	0,031

Spisak najboljih deset nivoa teorije za 2-buten / butanske sisteme dat je u tabeli 5.4, a slika 5.15 predstavlja podatke za sve izračunate nivoe teorije. Na slici 5.15 metode su poređane od metoda sa najboljim slaganjem ka metodama sa slabijim slaganjem. Najbolje slaganje je pokazao BLYP-D3BJ / def2-SVP nivo (sa *RMSD* greškom od 0,023 kcal·mol⁻¹, *PD* 0,74% i *SD* od 0,017 kcal·mol⁻¹), a vrlo slične vrednosti daju još tri nivoa, B3LYP-D3BJ / 6-31G**, BLYP-D3BJ / aug-cc-pVDZ i BLYP-D3BJ / cc-pVDZ (tabela 5.4). Svih deset najboljih nivoa u tabeli 5.4 imaju vrednosti *RMSD* ispod 0,050 kcal·mol⁻¹, *PD* manje od 2,3% i *SD* niže od 0,04

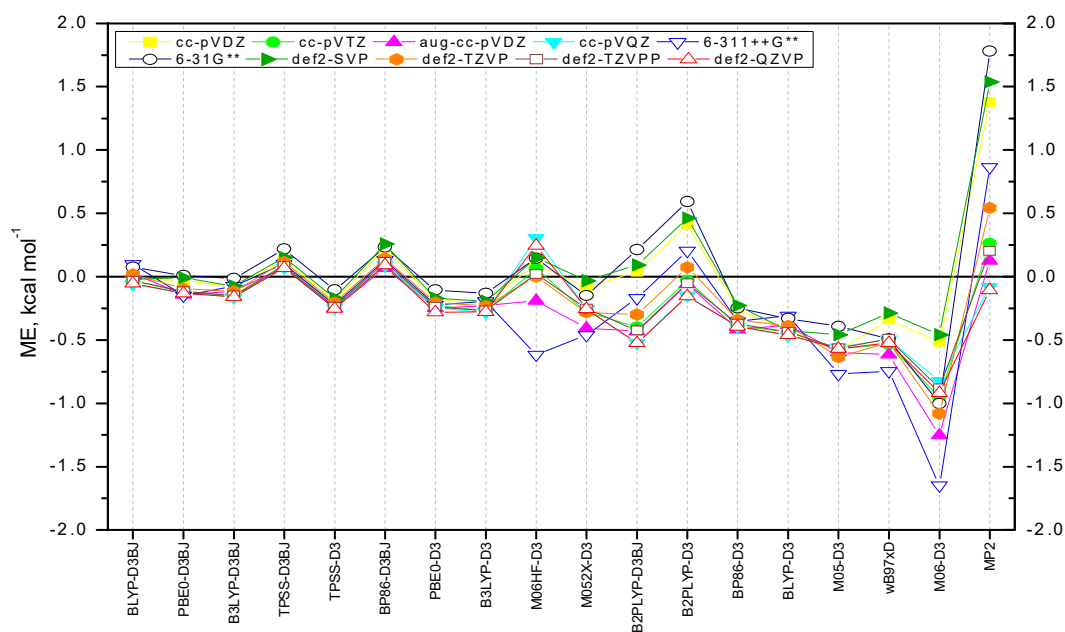
kcal·mol⁻¹. Ukupno 28 nivoa od 180 (16%) imaju *RMSD* vrednosti ispod 0,100 kcal·mol⁻¹; što je manji broj nego kog 2-butenskih dimera, koji imaju 48 nivoa (27%). Vrednosti *RMSD*, *ME*, *MAE*, *PD* i *SD* za svih 180 nivoa date su u tabeli PA10, u prilogu A. U tabeli PA13 (prilog A) je lista nivoa koji imaju vrednosti *RMSD* ispod 0,100 kcal·mol⁻¹. Metoda koja se pokazala kao najbolja, BLYP-D3BJ ima *RMSD* vrednosti manje od 0,100 kcal·mol⁻¹ za sve bazne skupove osim za 6-311++G**.

Za svaku od tri geometrije 2-buten / butana odvojeno (slika 5.7), postoji 540 energija (180 nivoa primenjenih na tri model sistema). Od 540 izračunatih energija, 115 imaju greške ispod 0,100 kcal·mol⁻¹ (21%). Za svaku metodu izračunato je po 30 energija, 10 različitih baznih skupova za svaki od tri modela sistema. Rezultati pokazuju da je najbolja metoda BLYP-D3BJ jer 90% izračunatih energija (27 od 30) imaju *RMSD* greške ispod 0,100 kcal·mol⁻¹. Sledeća metoda koja pokazuje dobre rezultate je PBE0-D3BJ sa 15 energija (50%), a potom slede B3LYP-D3BJ i TPSS-D3BJ metode sa 13 energija (43%), M06HF i B2PLYP-D3BJ metode sa 11 energija i BP86-D3BJ sa 9 energija (30 %). Postoji osam metoda, BLYP-D3, BP86-D3, M05, M06, TPSS-D3, PBE0-D3, B3LYP-D3 i ωB97xD koje imaju manje od 10% energija sa greškama ispod 0,100 kcal·mol⁻¹.

Kao što je već pomenuto, za model sisteme (2) 2-buten / butan, BLYP metoda, sa disperzionom korekcijom D3BJ, daje vrednosti u vrlo dobroj saglasnosti sa CCSD(T) / CBS vrednostima, sa skoro svim ispitivanim baznim skupovima. Sa druge strane, BLYP metoda sa D3 korekcijom precenjuje izračunate energije sa svim baznim skupovima (slika 5.15(b)). Nekoliko metoda sa disperzionom korekcijom D3BJ daje vrlo dobru saglasnost sa CCSD(T) / CBS vrednostima (slika 5.15(b)), dok među deset najboljih nivoa teorije, osam koriste D3BJ korekcije (tabela 5.4). Podaci na slici 5.15 pokazuju da su vrednosti za sve metode, gde je D3BJ korekcija dostupna, u boljoj saglasnosti sa D3BJ nego sa D3 korekcijom, izuzev B2PLYP metode gde je tačnost vrlo slična.



(a)



(b)

Slika 5.15. (a) Srednja apsolutna relativna greška (PD), % (b); srednja greška (ME), $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ izračunate za model sistem 2-buten/butan, korišćenjem 18 metoda u kombinaciji baznih skupovima (-■-) cc-pVDZ, (-●-) cc-pVTZ, (-▲-) aug-cc-pVDZ, (-▼-) cc-pVDZ, (-▽-) 6-311++G**, (-○-) 6-31G**, (-►-) def2-SVP, (-◆-) def2-TZVP, (-□-) def2-TZVPP, (-△-) def2-QZVP [51]

Slično rezultatima za 2-butenske dimere (slika 5.14), bazni skupovi imaju najveći uticaj na MP2 metodu, dok za većinu DFT metoda bazni skupovi nemaju značajnog uticaja na izračunate energije, sa izuzetkom kod M06, B2PLYP i M06HF metoda (slika 5.15). Takođe, povećanje veličine baznog skupa poboljšava rezultate MP2 metode i najveći bazni skupovi (cc-pVQZ, def2-QZVP, aug-cc-pVDZ) daju najbolje rezultate. Slično kao kod sistema 2-butenskog dimera i kod sistema 2-buten / butan metoda B2PLYP-D3 daje najbolje rezultate sa relativno velikim baznim skupovima (cc-pVTZ, def2-TZVPP i def2-TZVP) (slika 5.15), dok ista metoda B2PLYP sa D3BJ korekcijom precenjuje energiju interakcije sa velikim baznim skupom i daje najbolje rezultate sa malim baznim skupovima cc-pVDZ i def2-SVP. Metoda M06-D3 značajno precenjuje vrednosti energija, a najbolje rezultate daje sa malim baznim skupovima. Za M06HF-D3 metodu neki od baznih skupova precenjuju, dok većina daje sasvim dobre rezultate; dobijene vrednosti sa def2-TZVPP i def2-TZVP su u odličnom slaganju sa CCSD(T) / CBS vrednostima (tabela 5.4).

Sa slike 5.15 (b) vidi se da nekoliko metoda pomalo precenjuju energiju interakcija, PBE0 i B3LYP (sa obe korekcije D3 i D3BJ, iako su rezultati sa korekcijom D3BJ bolji), TPSS-D3 i BP86-D3. Metode M052X-D3, ω B97xD-D2, BLYP-D3 i M05-D3 značajno precenjuju, dok metode TPSS i BP86, sa D3BJ korekcijama, blago potcenjuju energije. Metoda BLYP-D3BJ, sa gotovo svim baznim skupovima, daje vrednosti u vrlo dobrom slaganju sa CCSD(T) / CBS podacima. Dodatno, kao što je već pomenuto, ova metoda je peta od deset najboljih metoda, prikazanih u tabeli 5.4. Može se primetiti da za skoro sve metode, slično kao za sisteme 2-buten dimera, izračunate interakcije sa malim baznim skupovima 6-31G**, 6-311++G ** i def2-SVP su najslabije (slika 5.15(b)). Za razliku od sistema (2-buten dimera, greške su najmanje za male bazne skupove, s obzirom da veliki broj metoda precenjuju energiju interakcije.

5.2.3 Referentni rezultati za model sisteme dimera butana

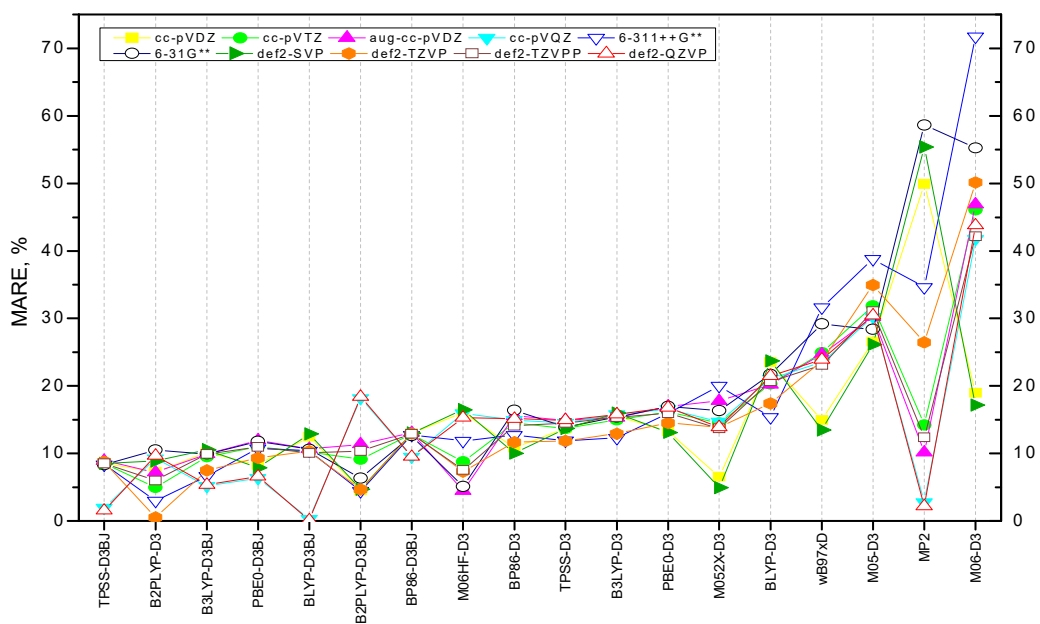
Interakcije između zasićenih molekula u dimerima butana su predstavljene sa dve orijentacije, paralelnom i anti-paralelnom (slika 5.11). Slika 5.16 (a) predstavlja srednju apsolutnu relativnu ili procentualnu grešku (*PD*) u % za svaku metodu sa svakim baznim skupom, dok su na slici 5.16 (b) srednje greške (*ME*), koje pokazuju izračunate energije u odnosu na CCSD(T) / CBS vrednosti. Metode na slikama 5.16 (a) i (b) su poređane od metoda sa

najboljim slaganjem ka metodama sa slabijim slaganjem. Vrednosti *RMSD*, *ME*, *MAE*, *PD* i *SD* za ukupno 360 nivoa date su u tabeli PA11 u prilogu A. U tabeli PA13 u prilogu A prikazani su rezultati za dva modela dimera butana, paralelni i anti-paralelni, čije su izračunate *RMSD* greške ispod 0,100 kcal·mol⁻¹. Rezultati za ove model sisteme sa slike 5.16 i tabele 5.5, kao i podaci u prilogu A, tabeli PA13 pokazuju da je mali broj metoda, odnosno teorijskih nivoa u dobroj saglasnosti sa CCSD(T) / CBS vrednostima. Najvažniji zaključak o energijama interakcija u sistemu butan dimera je da većina metoda, nezavisno od baznih skupova, značajno precenjuju interakcije (slika 5.16(b)).

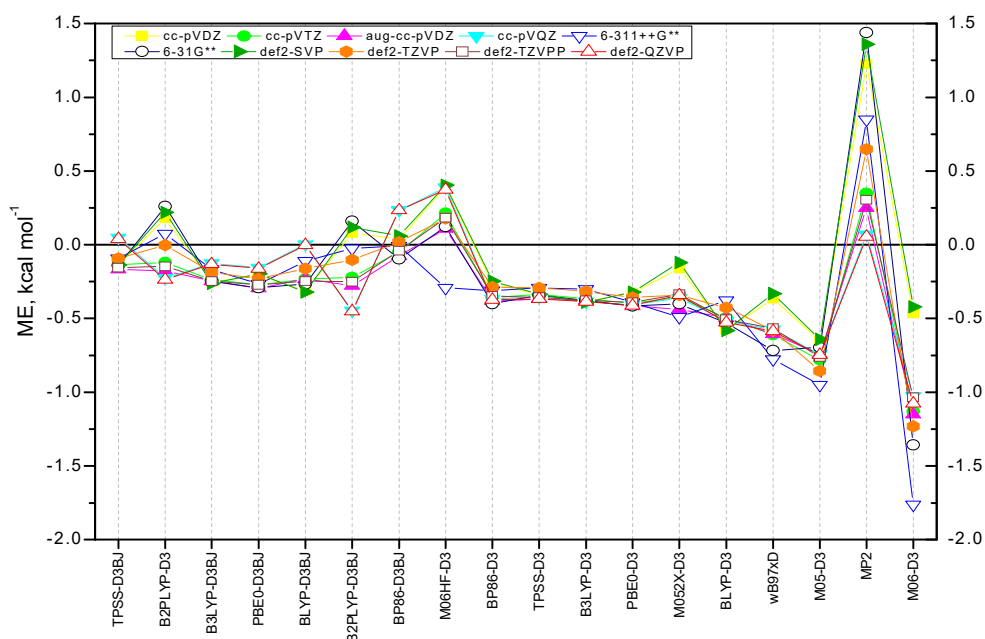
Tabela 5.5 Vrednosti *RMSD* / (kcal·mol⁻¹), *ME* / (kcal·mol⁻¹), *MAE* / (kcal·mol⁻¹), *PD* / (u %) i *SD* / (kcal·mol⁻¹) najboljih nivoa teorije za model sisteme dimera butana [51]

	<i>Metoda</i>	<i>Bazni skup</i>	<i>RMSD</i>	<i>ME</i>	<i>MAE</i>	<i>PD</i>	<i>SD</i>
1	BLYP-D3BJ	def2-QZVP	0,0041	-0,0016	0,0025	0,10	0,0035
2	BLYP-D3BJ	cc-pVQZ	0,0087	0,0034	0,0075	0,31	0,011
3	B2PLYP-D3	def2-TZVP	0,016	-0,0016	0,013	0,51	0,018
4	TPSS-D3BJ	def2-QZVP	0,051	0,038	0,038	1,6	0,011
5	TPSS-D3BJ	cc-pVQZ	0,063	0,048	0,048	2,0	0,011
6	MP2	def2-QZVP	0,072	0,053	0,053	2,2	0,018
7	MP2	cc-pVQZ	0,087	0,068	0,068	2,8	0,011
8	B2PLYP-D3	6-311++G**	0,087	0,073	0,073	3,0	0,011
9	B2PLYP-D3BJ	cc-pVDZ	0,14	0,078	0,11	4,5	0,16
10	M052X-D3	def2-SVP	0,14	-0,12	0,12	4,9	0,039

Najbolji nivo za sistem dimer butana je BLYP-D3BJ / def2-QZVP sa *RMSD* greškom od 0,0041 kcal·mol⁻¹, *PD* od 0,1% i *SD* od 0,035 kcal·mol⁻¹. Postoji osam nivoa od 180 (4%) koji imaju *RMSD* vrednost ispod 0,100 kcal·mol⁻¹; što je mnogo manje nego u slučajevima 2-butenskih dimera 48 (27%) i 2-buten / butana, 28 (16%). Najbolje slaganje pokazuju metode BLYP-D3BJ, TPSS-D3BJ i MP2 sa velikim baznim skupovima def2-QZVP i cc-pVQZ. Samo tri nivoa imaju *PD* ispod 1%, dok deseti nivo teorije za dimere butana, ima *PD* već oko 5% (tabela 5.5) (kod dimeri 2-butena je 1,07%, a kod 2-buten / butan je 1,26%). To ukazuje da izračunate vrednosti za dimere butana imaju najveće greške među tri ispitana sistema dimeri 2-butena, 2-buten / butanski sistem i dimeri butana



(a)



(b)

Slika 5.16. (a) Srednja apsolutna relativna greška (*PD*), % (b) Srednja greška (*ME*), kcal · mol⁻¹ izračunate za sistem dimera butana, korišćenjem 18 metoda u kombinaciji baznih skupovima (■) cc-pVDZ, (●) cc-pVTZ, (▲) aug-cc-pVDZ, (▼) cc-pVDZ, (▽) 6-311++G**, (○) 6-31G**, (▶) def2-SVP, (◆) def2-TZVP, (□) def2-TZVPP, (△) def2-QZVP [51]

U prilogu A, tabela PA11, prikazane su *RMSD*, *ME*, *MAE*, *PD* i *SD* vrednosti za dimere butana. Izračunate vrednosti pokazuju da sve DFT metode, daju bolje rezultate sa D3BJ korekcijom, nego sa D3 korekcijom, izuzev B2PLYP metode, gde su rezultati nešto bolji sa D3 korekcijom (slika 5.16).

Ako se odvojeno analiziraju svaki od dva dimera butana (slika 5.11) postoji ukupno 360 izračunatih energija (180 nivoa primenjeno na dva model sistema). Od 360 energija, 41 imaju *RMSD* vrednosti manje od 0,100 kcal·mol⁻¹, oko 11%, znatno manje nego u slučaju dimera 2-butena (27%) (tabela PA9 i PA13 u prilogu A) i sistem 2-buten/butan (21%) (tabela PA10 i PA13 u prilogu A). Za svaku metodu izračunato je 20 energija za deset različitih baznih skupova za svaku od dve geometrije. Najbolja je BLYP-D3BJ metoda, koja daje dobre vrednosti izračunatih energija sa gotovo svim baznim skupovima. Ova metoda ima *RMSD* greške manje od 0,100 kcal·mol⁻¹ za 11 od 20 energija (55%). Druga najbolja metoda, koja takođe daje dobra slaganja je TPSS-D3BJ metoda sa 10 energija (50%), a nju sledi B2PLYP-D3BJ metoda sa 5 energija (25%) koje imaju grešku manju od 0,100 kcal·mol⁻¹. Postoji 13 od 18 metoda (72%) koje imaju manje od 10% vrednosti *RMSD* greške ispod 0,100 kcal·mol⁻¹ i 9 metoda (ukupno 50% od svih metoda) koje nemaju ni jednu *RMSD* vrednost manju od 0,100 kcal·mol⁻¹. Da se podsetimo, za sistem dimeri butena postoje četiri metode, a za sistem 2-buten / butan osam metoda koje imaju manje od 10% energija sa greškama ispod 0,100 kcal·mol⁻¹.

Bazni skupovi imaju najveći uticaj na MP2 i M06 metode, a relativno mali uticaj na B2PLYP, ω B97xD, M06HF i M052X metode. Povećanje veličine baznog skupa poboljšava rezultate MP2 metode (slika 5.16), kao i kod drugih proučavanih sistema (slika 5.14 i 5.15). Metoda B2PLYP sa velikim baznim skupom precenjuje energiju interakcije, dok sa baznim skupovima srednje veličine daje najbolje rezultate (tabela 5.5). Metoda M06-D3 značajno precenjuje energije korišćenjem gotovo svih baznih skupova. Najveća greška se pojavljuje sa baznim skupom 6-311++G**, dok su greške najmanje sa najmanjim baznim skupovima. Metod M06HF-D3 precenjuje energiju sa 6-311++G** baznim skupom, a potcenjuje ih sa drugim baznim skupovima, dajući najmanju grešku sa aug-cc-pVDZ i 6-31G** baznim skupovima (slika 5.16). Druge DFT metode ne zavise mnogo od baznih skupova i većina metoda precenjuje energiju interakcije, samo BP86-D3BJ značajno potcenjuje energiju za paralelno orijentisan

dimer butana (prilog A tabela PA11) a B2PLYP-D3, MO6HF-D3 i MP2 metode blago potcenjuju energiju za isti dimer (prilog A tabela PA11).

5.2.4. Sveobuhvatni referentni rezultati za sve sisteme zajedno

Deset najboljih nivoa uzimajući u obzir sve proučavane sisteme zajedno, 2-butenske dimere, 2-buten / butanske sisteme i butanske dimere (slika 5.2, 5.7 i 5.11) prikazani su u tabeli 5.6. Podaci pokazuju da nekoliko nivoa teorije ima vrednosti *RMSD* ispod ili blizu 0,100 kcal·mol⁻¹. Najbolje rezultate daje BLYP-D3BJ / def2-QZVP nivo, sa *RMSD* greškom od 0,056 kcal·mol⁻¹, *PD* od 1,8% i *SD* od 0,058 kcal·mol⁻¹. Četiri najbolja nivoa su BLYP-D3BJ i PBE0-D3BJ metode sa dva velika bazna skupa, def2-QZVP i cc-pVQZ. Podaci u tabeli 5.6 pokazuju da među deset najboljih nivoa teorije postoji samo nekoliko velikih baznih skupova. Na osnovu toga se može zaključiti da, uprkos činjenici da većina DFT metoda ne pokazuje veliku zavisnost od baznih skupova i uprkos tome što su neke izračunate energije sa malim baznim skupovima u dobroj saglasnosti sa vrednostima CCSD(T) / CBS, veliki bazni skupovi daju najbolje rezultate kada se svi sistemi razmatraju zajedno. Međutim, treba naglasiti da su često energije izračunate manjim baznim skupovima vrlo slične energijama izračunatim sa velikim baznim skupovima.

Tabela 5.6 Vrednosti *RMSD* / (kcal·mol⁻¹), *ME* / (kcal·mol⁻¹), *MAE* / (kcal·mol⁻¹), *PD* / (u %) i *SD* / (kcal·mol⁻¹) za najbolje nivoe teorija za sve model sisteme zajedno, dimeri butena, 2-buten/butan i dimeri butana (Slika 5.1, 5.6, 5.10))

	<i>Metode</i>	<i>Bazni skup</i>	<i>RMSD</i>	<i>ME</i>	<i>MAE</i>	<i>PD</i>	<i>SD</i>
1	BLYP-D3BJ	def2-QZVP	0,056	-0,007	0,042	1,8	0,058
2	BLYP-D3BJ	cc-pVQZ	0,06	-0,012	0,049	2,1	0,061
3	PBE0-D3BJ	cc-pVQZ	0,105	-0,059	0,083	3,3	0,091
4	PBE0-D3BJ	def2-QZVP	0,106	-0,068	0,084	3,3	0,085
5	B2PLYP-D3	aug-cc-pVDZ	0,107	-0,01	0,095	4	0,11
6	TPSS-D3BJ	def2-QZVP	0,109	0,077	0,096	4	0,081
7	B2PLYP-D3	def2-TZVPP	0,109	0,01	0,099	4,2	0,11
8	B3LYP-D3BJ	def2-QZVP	0,111	-0,095	0,095	3,8	0,059
9	B3LYP-D3BJ	cc-pVQZ	0,112	-0,097	0,097	3,9	0,058
10	MP2	cc-pVQZ	0,115	-0,074	0,102	4,4	0,092

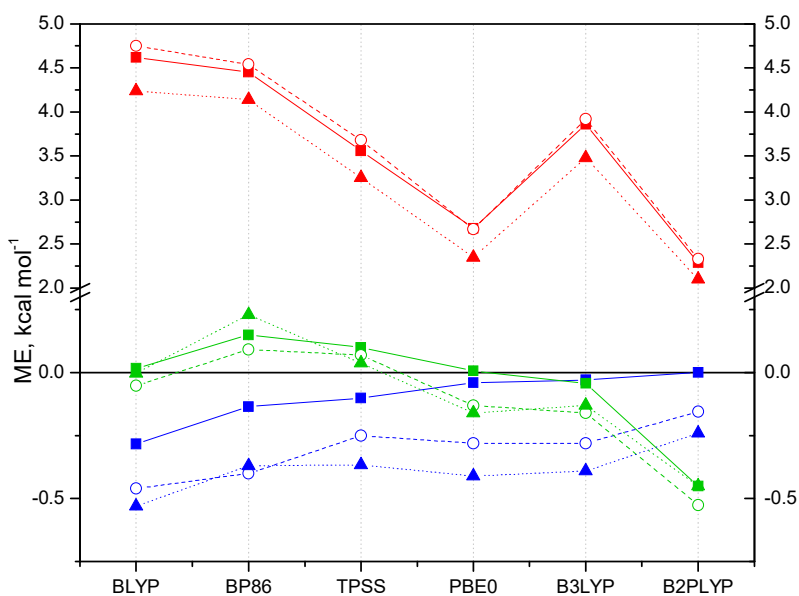
Za svih deset model sistema (geometrija) izračunali smo ukupno 1800 energija (proračuni su urađeni sa 18 metoda i 10 baznih skupova za svaku od 18 metoda, a proučavano je deset model sistema (slika 5.2, 5.7 i 5.11 i tabela PA12 u prilog A). Od izračunatih 1800 energija, 487 energija (27%) imaju *RMSD* greške ispod 0,100 kcal·mol⁻¹. Za svaku metodu korišćeno je deset baznih skupova i računate su energije za deset modela sistema, što znači da je za svaku metodu izračunato po 100 energija. Najbolje metode, koje imaju vrednosti greške manje od 0,100 kcal·mol⁻¹, su BLYP-D3BJ sa 61 energijom (61%), i B2PLYP-D3 metoda sa 55 energija (55%), (tabela PA12 u prilogu A).

Kada se razmatraju *RMSD* vrednosti energije interakcije odvojeno za svaki sistem posebno nezasićene / nezasićene sisteme (dimeri 2-butena), nezasićene / zasićene sisteme (2-buten / butan) i zasićene / zasićene sisteme (dimeri butana), dobijaju se manje greške (tabela 5.3, 5.4, 5.5) nego kada se svi model sistemi analiziraju zajedno, što se i može očekivati. Iz tabele 5.6 može se primetiti da najbolji teorijski nivoi za sve sisteme zajedno, BLYP-D3BJ / def2-QZVP i BLYP-D3BJ / cc-pVQZ nisu među najboljim nivoima za sisteme dimera 2-butena i (2) 2-buten / butanske, ali se nalaze među najboljim nivoima za dimere butana. Ovo može da se objasni kao posledica velikih grešaka gotovo svih nivoa za dimere butana, tako da su najbolje metode za ovaj sistem najbolje metode uopšte.

Podaci u tabelama 5.3, 5.4, 5.5, kao i podaci na slikama 5.14, 5.15, 5.16, pokazuju da ispitivane metode imaju bolju reproduktivnost izračunatih energija interakcija nezasićenih sistema, nego zasićenih sistema. Takođe, izračunate energije interakcija su precenjene u zasićenim molekulima. Podaci dobijeni SAPT analizom pokazuju da je najvažnija privlačna komponenta disperzija i da je disperzija najslabija u zasićenim sistemima dimera butana. Takva priroda interakcija, gde disperzija nije jaka, može da ukaže da su izračunate disperzione korekcije za dimere butana precenjene, što prouzrokuje veće greške. Dobijeni podaci u ovoj disertaciji pokazuju da su greške izračunatih energija veće u sistemima 2-buten / butan nego u dimerima 2-butena. To znači da korekcija precenjuje disperziju i u 2-buten / butanskim sistemima. S druge strane, s obzirom da su greške najmanje u dimerima 2-butena, pretpostavljamo da je disperziona korekcija najbolje prilagođena nezasićenim molekulima.

Da bi se detaljnije ispitao uticaj disperzionih D3 i D3BJ korekcija, upoređeni su rezultati dobijeni sa nekoliko DFT metoda, korišćenih u ovoj referentnoj studiji. Poređeni su rezultati (a) disperziono nekorigovanih, (b) D3 disperziono korigovanih i (c) D3BJ disperziono korigovanih

energija interakcije za tri proučavana model sistema korišćenjem jednog baznog skupa, def2-QZVP. Rezultati su prikazani na slici 5.17.



Slika 5.17. Poređenje nekorigovane energije interakcija i energije interakcija korigovane D3 i D3BJ disperzionim korekcijama za model sisteme dimeri 2-butena, 2-buten/butanski sistemi i dimeri butana. (-■-) nekorigovano 2-butanski dimer, (-■-) korigovano D3 2-butanski dimer, (-■-) korigovano D3BJ 2-butanski dimer, (-○-) nekorigovano 2-butanski dimer, (-○-) korigovano D3 2-butanski dimer, (-○-) korigovano D3BJ 2-butanski dimer, (-▲-) nekorigovano 2-butanski dimer, (-▲-) korigovano D3 2-butanski dimer, (-▲-) korigovano D3BJ 2-butanski dimer. Za sve proračune korišćen je def2-QZVP bazni skup

Energije interakcija izračunate bez korekcija značajno potcenjuju vrednosti energija i izračunate energije su odbojne. Energija izračunate sa D3 korekcijama su relativno slične CBSD(T) / CBS vrednostima. Međutim, većina izračunatih energija sa D3 korekcijom je precenjena i energije su previše privlačne. Energije su najmanje precenjene za 2-butenske dimere, dok su energije za sisteme koji poseduju zasićeni butan, buten/butanske i dimere butanskih sistema, precenjene nešto više (slika 5.17). Energije izračunate sa D3BJ korekcijama su u boljoj saglasnosti sa tačnim CBSD(T) / CBS energijama, sa nekoliko izuzetaka, kao što je metoda B2PLYP koja sa D3 korekcijom daje bolje rezultate za sva tri sistema. Slično kao kod

energija sa D3 korekcijama, i energije sa D3BJ korekcijama su najbolje za sisteme sa dvostrukim vezama tj nezasićene sisteme, za dimere 2-butena. Ovi rezultati ukazuju da su obe korekcije (D3 i D3BJ) dobre za računanje interakcija nezasićenih molekula, dok su najbolji rezultati za sisteme koji u sebi sadrže zasićene molekule (alkane) dobijeni D3BJ korekcijom (slika 5.17). Podaci za sve metode su predstavljeni u tabeli PA14 u prilogu A.

5.2.5. Referentne krive potencijalnih energija

U ovom poglavlju su prikazane krive potencijalnih energija interakcija, koje su izračunate prethodno korišćenjem M052X-D3 / cc-pVDZ nivoa teorije (slike 5.3, 5.4, 5.5, 5.8, 5.9, 5.12). Pokazano je u prethodnim poglavljima da su energije izračunate ovom izabranom metodom u dobroj saglasnosti sa vrednostima tačnih CCSD(T) / CBS energija (tabela 5.1). Detaljna referentna studija, korišćenjem 1800 teorijskih nivoa, opisana u ovim poglavljima, daje vrlo precizne podatke o tačnosti pojedinih metoda i teorijskih nivoa. Kao što smo napomenuli, ova referentna studija je pokazala da je korišćenje M052X-D3 / cc-pVDZ nivoa bilo opravdano. Od proučavanih 1800 teorijskih nivoa, M052X-D3 / cc-pVDZ nivo je na 14. mestu sa *RMSD* greškom od 0,120 kcal·mol⁻¹ (u prilogu A tabela PA12).

S obzirom da je referentna studija pokazala da postoje drugi nivoi koji daju nešto tačnije rezultate od M052X-D3 / cc-pVDZ nivoa, ponovo su izračunate površine potencijalne energije koristeći nivoe koji su u najboljoj saglasnosti sa CCSD(T) / CBS za svaku grupu sistema posebno: dimeri 2-butena, 2-buten / butanski sistemi i dimeri butana. Za dimere 2-butena korišćen je B3LYP-D3BJ / aug-cc-pVDZ nivo (tabela 5.3), za 2-buten / butan korišćen je BLYP-D3BJ / def2-SVP nivo (tabela 5.4), dok je za dimere butana korišćen BLYP-D3BJ / def2-QZVP nivo (tabela 5.5).

Tabela 5.7 Geometrijski podaci minimuma krivih potencijalnih energija

	<u>r / (Å)</u>		<u>R / (Å)</u>	
	<u>M052X-D3/ cc-pVDZ</u>	<u>M052X-D3/ cc-pVDZ</u>	<u>M052X-D3/ cc-pVDZ</u>	<u>M052X-D3/ cc-pVDZ</u>
<u>dimeri 2-butena</u>		<u>B3LYP-D3BJ/ aug-cc-pVDZ</u>		<u>B3LYP-D3BJ/ aug-cc-pVDZ</u>
<i>cis</i> -2-buten dimer sa paralelom orijentacijom	2,4	2,2	3,3	3,3
<i>cis</i> -2-buten dimer sa anti-paralelom orijentacijom	1,0	0,9	3,7	3,6
<i>trans</i> -2-buten dimer sa paralelom orijentacijom	2,3	2,2	3,3	3,3
<i>trans</i> -2-buten dimer sa anti-paralelom orijentacijom	0,8	0,8	3,6	3,6
<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2-buten	1,3	1,4	3,7	3,7
<u>2-buten / butan</u>		<u>BLYP-D3BJ/ def2-SVP</u>		<u>BLYP-D3BJ/ def2-SVP</u>
<i>cis</i> -2-buten / butan	1,0	0,8	3,8	3,8
<i>trans</i> -2-buten / butan sa paralelom orijentacijom	0,2	0,0	3,8	3,8
<i>trans</i> -2-buten / butan sa anti-paralelom orijentacijom	0,2	0,0	3,8	3,8
<u>dimeri butana</u>		<u>BLYP-D3BJ/ def2-QZVP</u>		<u>BLYP-D3BJ/ def2-QZVP</u>
butan dimer sa paralelom orijentacijom	1,2	1,2	4,0	3,9
butan dimer sa anti-paralelom orijentacijom	0,0	0,0	4,0	3,9

Krive potencijalne energije su izračunate, na isti način kao i prethodne, kao što je opisano na početku ovog poglavlja. Optimalna normalna rastojanja u funkciji ofset vrednosti su date u prilogu B na slici PB7. U tabeli 5.7 su prikazani geometrijski podaci o minimumima krivih potencijalnih energija, izračunatih na M052X-D3/cc-pVDZ nivou i na nivou koji je najbolji za svaki sistem posebno. Geometrije na minimumu krivih potencijalnih energija su optimizovane, a

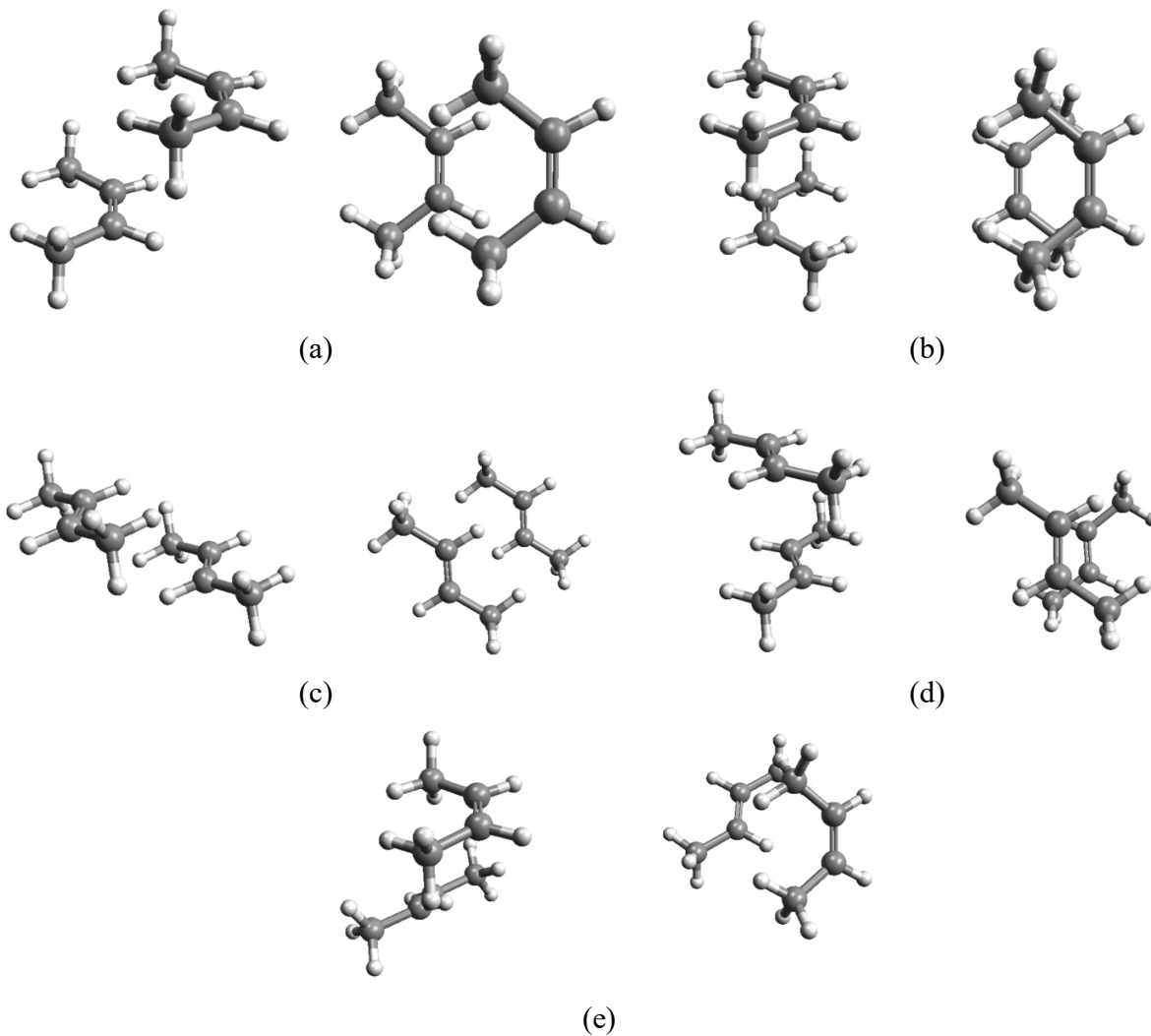
optimizovane geometrije su predstavljene na slikama 5.18, 5.19, 5.20. Energije interakcija na minimumima potencijalnih krivih izračunatih na M052X-D3/cc-pVDZ nivou upoređeni sa vrednostima izračunatim najboljim metodama za svaki model sistem pojedinačno i ove vrednosti su prikazane u tabeli 5.8.

Podaci u tabeli 5.7 ukazuju da su geometrije na minimumu krivih potencijalnih energija veoma slične za oba računata nivoa. Izračunate energije u tabeli 5.8 su za geometrije na minimumima krivih izračunatih na M052X-D3 / cc-pVDZ nivou, i na B3LYP-D3BJ / aug-cc-pVDZ, BLYP-D3BJ / def2-SVP i BLYP-D3BJ / def2-QZVP nivoima. Ove energije pokazuju neke razlike, ali imaju iste trendove, koji se mogu primetiti iz krivih potencijalnih energija na slici 5.21. Naime, izračunate energije sa najboljim metodama, za dimer 2-butena su nešto negativnije (interakcije su jače), dok su energije za 2-butena / butan sistem i dimer butana manje negativne (interakcije su slabije) (tabela 5.8). Najveće razlike u izračunatim nivoima su zabeležene kod dimera 2-butena i dimera butana. Naime, za anti-paralelnu orijentaciju *cis*-2-butenskog dimera i za *cis*-2-buten / *trans*-2-butenski sistem nove energije su jače za 0,200 kcal·mol⁻¹, odnosno 0,160 kcal·mol⁻¹. Za anti-paralelnu orijentaciju dimera butana energija je manje negativna, za 0,150 kcal·mol⁻¹, dok je za paralelnu orijentaciju energija manje negativna, za 0,100 kcal·mol⁻¹. S obzirom da precizniji podaci pokazuju jače interakcije u dimerima 2-butena i manje slabije interakcije u dimerima butana, razlike u energijama između ovih sistema su smanjene.

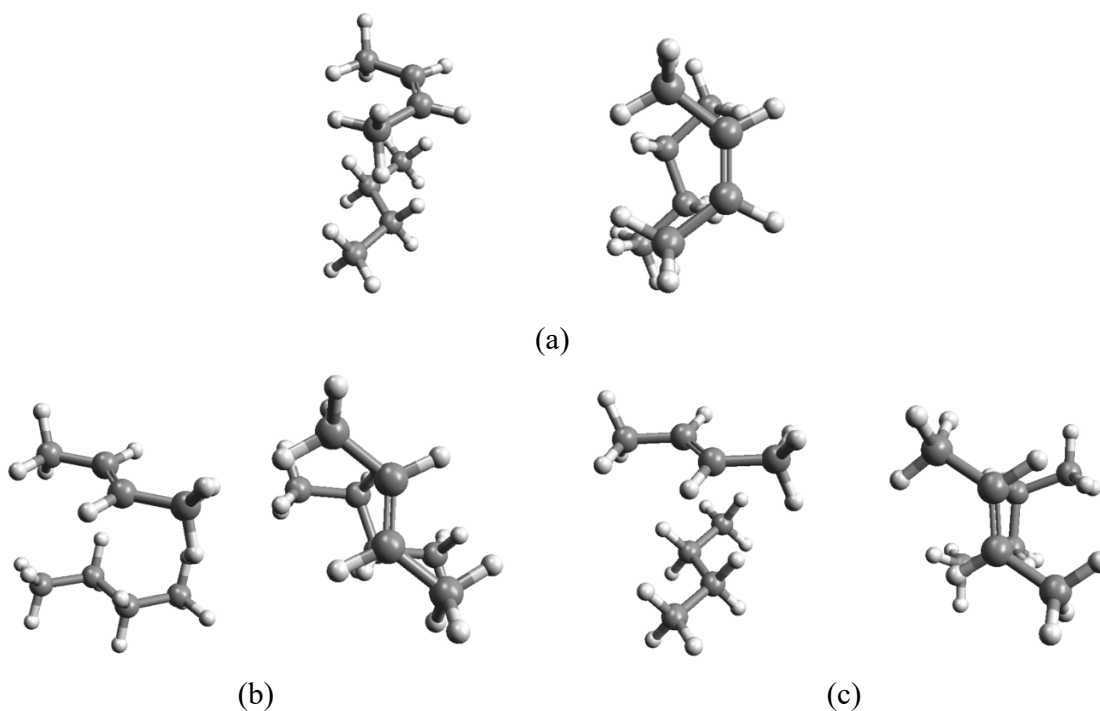
Za optimizovane geometrije, razlike između prethodnih i novih energija interakcija su još veće, za nekoliko sistema razlike su veće od 0,200 kcal·mol⁻¹. Najveća razlika je kod sistema *trans*-2-buten / butan paralelne orijentacije, gde je nova energija manje negativna za 0,320 kcal·mol⁻¹ (tabela 5.8).

Tabela 5.8. Energije interakcija na minimumima krivih potencijalnih energija

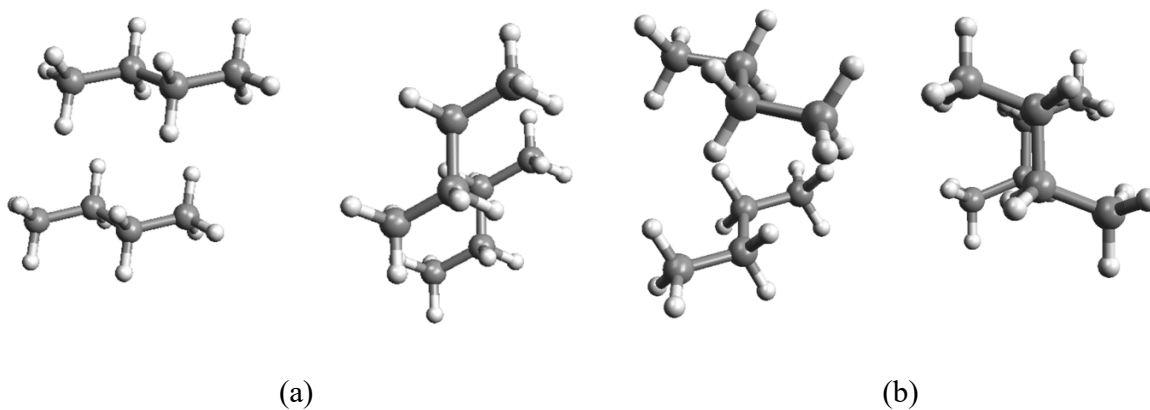
	$\Delta E_{\text{min}} /$ (kcal·mol ⁻¹)	$\Delta E_{\text{opt}} /$ (kcal·mol ⁻¹)	ΔE (CCSD(T) / CBS) / (kcal·mol ⁻¹)			
	<u>M052X-D3/</u> <u>cc-pVDZ</u>	<u>M052X-D3/</u> <u>cc-pVDZ</u>	<u>M052X-D3/</u> <u>cc-pVDZ</u>	<u>M052X-D3/</u> <u>cc-pVDZ</u>	<u>M052X-D3/</u> <u>cc-pVDZ</u>	<u>M052X-D3/</u> <u>cc-pVDZ</u>
<u>dimeri 2-butena</u>			<u>B3LYP-</u> <u>D3BJ/ aug-</u> <u>cc-pVDZ</u>	<u>B3LYP-</u> <u>D3BJ/ aug-</u> <u>cc-pVDZ</u>		<u>B3LYP-</u> <u>D3BJ/ aug-</u> <u>cc-pVDZ</u>
<i>cis</i> -2-buten dimer sa paralelom orijentacijom	-2,32	-2,37	-2,41	-2,44	-2,32	-2,36
<i>cis</i> -2-buten dimer sa anti-paralelom orijentacijom	-2,29	-2,49	-2,30	-2,49	-2,48	-2,53
<i>trans</i> -2-buten dimer sa paralelom orijentacijom	-2,26	-2,27	-2,68	-2,65	-2,29	-2,29
<i>trans</i> -2-buten dimer sa anti-paralelom orijentacijom	-1,84	-1,95	-2,52	-2,54	-1,95	-1,95
<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2-buten	-1,98	-2,14	-2,78	-2,93	-2,13	-2,15
<u>2-buten / butan</u>			<u>BLYP-</u> <u>D3BJ/ def2-</u> <u>SVP</u>	<u>BLYP-</u> <u>D3BJ/ def2-</u> <u>SVP</u>		<u>BLYP-</u> <u>D3BJ/ def2-</u> <u>SVP</u>
<i>cis</i> -2-buten / butan	-2,82	-2,77	-3,19	-2,9	-2,73	-2,74
<i>trans</i> -2-buten / butan sa paralelom orijentacijom	-2,86	-2,82	-3,26	-2,94	-2,8	-2,82
<i>trans</i> -2-buten / butan sa anti-paralelom orijentacijom	-2,60	-2,52	-2,78	-2,53	-2,49	-2,50
<u>dimeri butana</u>			<u>BLYP-</u> <u>D3BJ/ def2-</u> <u>QZVP</u>	<u>BLYP-</u> <u>D3BJ/ def2-</u> <u>QZVP</u>		<u>BLYP-</u> <u>D3BJ/ def2-</u> <u>QZVP</u>
butan dimer sa paralelom orijentacijom	-2,53	-2,43	-2,74	-2,59	-2,4	-2,44
butan dimer sa anti-paralelom orijentacijom	-2,70	-2,55	-2,74	-2,54	-2,51	-2,58



Slika 5.18. Dva pogleda na optimizovane geometrije model sistema 2-butenskog dimera:
(a) *cis*-2-butenski dimer sa paralelnom orijentacijom, (b) *cis*-2-butenski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom, (c) *trans*-2-butenski dimer sa paralelnom orijentacijom, (d) *trans*-2-butenski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom, (e) *cis*-2-buten / *trans*-2-buten izračunate na nivou B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVDZ



Slika 5.19. Dva pogleda na optimizovane geometrije model sistema 2-buten / butan:
 (a) *cis*-2-buten / butan, (b) *trans*-2-buten / butan sa paralelnom orijentacijom, (c) *trans*-2-buten / butan sa anti-paralelnom orijentacijom izračunate na BLYP-D3BJ/def2-SVP

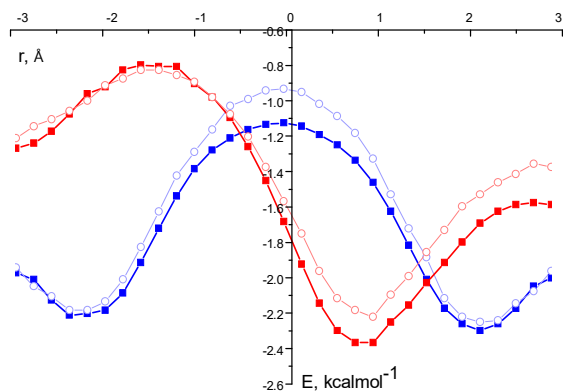


Slika 5.20. Dva pogleda na optimizovane geometrije model sistema dimera butana
 (a) butanski dimer sa paralelnom orijentacijom, (b) butanski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom izračunate na BLYP-D3BJ/def2-QZVP

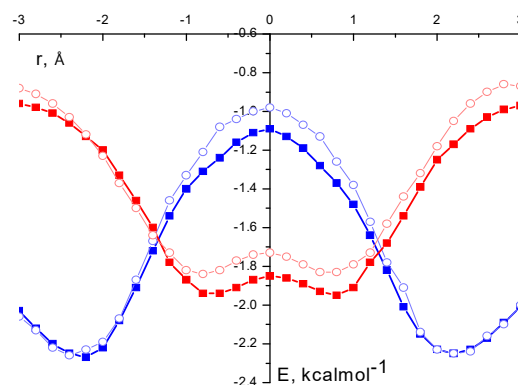
Podaci u tabeli 5.8 takođe sadrže vrednosti CCSD(T) / CBS energija izračunate za geometrije minimuma krivih potencijalnih energija na dva teorijska nivoa, na M052X-D3 / cc-pVDZ nivou i na nivou koji je najbolji za svaki sistem posebno. Podaci pokazuju da su energije izračunate na CCSD(T) / CBS nivou, koristeći različite geometrije minimuma, veoma slične, jer su razlike manje od $0,100 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nove energije su za nekoliko modela sistema nešto negativnije (interakcije su jače), što je logično, jer tačnije metode daju malo bolje geometrije. Najveća razlika je primećena za anti-paralelnu orijentaciju dimera butana, gde je energija izračunata za tačniju geometriju $0,070 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ negativnija i time je ta interakcija jača (tabela 5.8).

Nove potencijalne krive imaju slične oblike kao krive izračunate na M052X-D3 / cc-pVDZ nivou, kao što se može primetiti sa dijagrama na slici 5.21. Nove krive za sisteme dimera 2-butena pokazuju jače interakcije za skoro sve ofset vrednosti (slika 5.21 (a), (b), (c)), dok krive potencijalnih energija interakcija zasićenog butana kod 2-buten / butanskog sistema i dimera butana pokazuju slabije interakcije (slika 5.21 (d), (e), (f)). Ovakvi rezultati su očekivani, jer M052X-D3 / cc-pVDZ nivo precenjuje interakcije u sistemima 2-buten / butan i dimerima butana (slika 5.15 i 5.16).

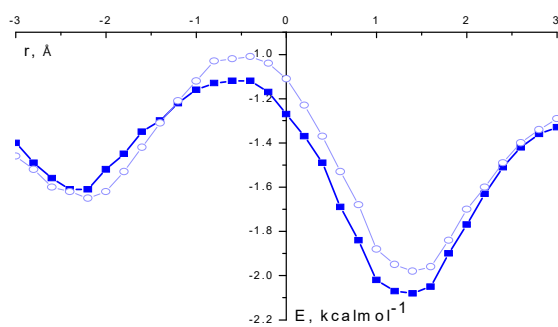
Na osnovu detaljne referentne studije, opisane u ovom poglavlju, nađeni su najbolji nivoi teorije za svaki sistem, što je omogućilo da se izračunaju veoma tačne geometrije interakcija. Korišćenjem CCSD(T) / CBS nivoa za ove izračunate geometrije dobijene su izrazito tačne vrednosti energija. Rezultati pokazuju da su interakcije u 2-buten / butanskim sistemima najjače. Kada se razmatraju pojedinačne interakcije, interakcije u paralelnom *trans*-2-buten / butanskom model sistemu su najjače, dok dimeri *trans*-2-butena (obe orijentacije) imaju najslabiju interakciju, što se može zaključiti iz podataka u tabeli 5.8.



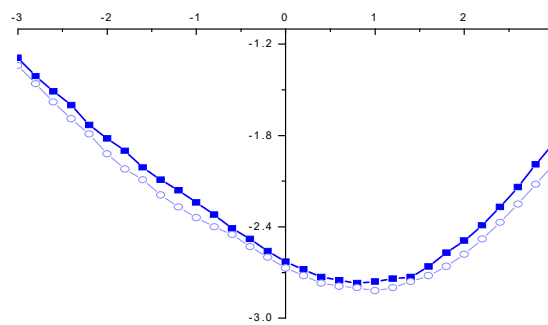
(a) dimeri *cis*-2-butena



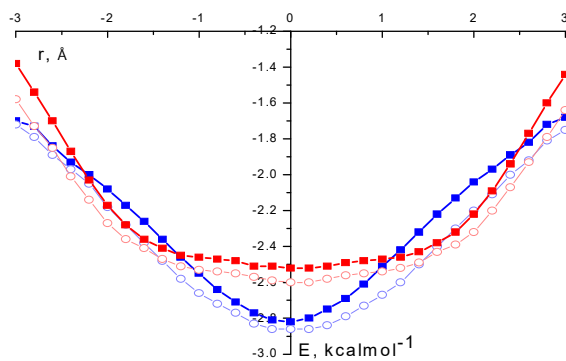
(b) dimeri *trans*-2-butena



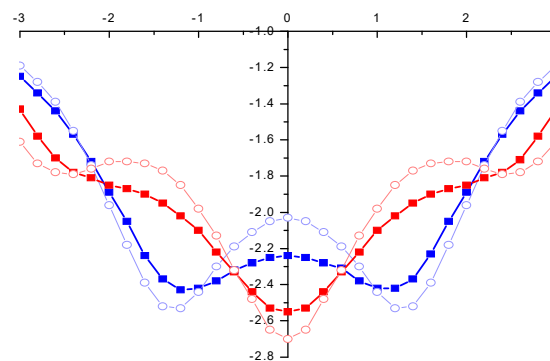
(c) *cis*-2-buten / *trans*-2-buten



(d) *cis*-2-buten / butan



(e) *trans*-2-buten / butan



(f) dimeri butana

Slika 5.21. Krive potencijalnih energija interakcija izračunatih na M052X-D3/cc-pVDZ nivou teorije (-○-) za paralelnu i za (-○-) anti-paralelnu orijentaciju (a) na B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVDZ nivou za (-■-) paralelnu i anti-paralelnu orijentacijom (-■-) dimera *cis*-2-butena, (b) na B3LYP-D3/aug-cc-pVDZ nivou za (-■-) paralelnu i (-■-) anti-paralelnu orijentaciju dimera *trans*-2-butena, (c) na B3LYP-D3/aug-cc-pVDZ nivou za *cis*-2-buten / *trans*-2-buten (-■-) (d) na BLYP-D3BJ/def2-SVP nivou za *cis*-

2-buten / butan (-■-), (e) na BLYP-D3BJ/def2-SVP nivou za (-■-) paralelnu i (-■-) anti-paralelnu orijentaciju *trans*-2-buten / butan, (f) na BLYP-D3BJ/def2-QZVP nivou za (-■-) paralelnu i (-■-) anti-paralelnu orijentaciju dimera butana

Pored toga, važno je napomenuti, da je tokom ove studije zaključeno da postoji veliki broj metoda i baznih skupova koji daju relativno tačne rezultate (tabela PA13 u prilogu A predstavlja metode i bazne skupove čija *RMSD* greška ima vrednosti manje od 0,100 kcal·mol⁻¹). Kao što je već pomenuto, među metodama koje daju rezultate u dobroj saglasnosti sa tačnim metodama je i M052X-D3/cc-pVDZ nivo, na kome su prvo izračunate krive potencijalnih energija. S obzirom da su najmanje tačni rezultati, većinom proučavanih metoda, dobijeni za sistem dimera butana, potrebno je pažljivo odabrati teorijski nivo kada se modeluju interakcije alkana, a verovatno i ostalih zasićenih molekula i sistema.

6. ZAKLJUČAK

Tema istraživanja ove doktorske disertacije je proučavanje ponašanja smeša nezasićenih i zasićenih organskih jedinjenja, razlike u njihovim svojstvima, kao i proučavanje međumolekulskih interakcija značajnih za ponašanje čistih tečnosti i njihovih smeša. Proučavanje ponašanja nezasićenih jedinjenja je značajno jer se nalaze u velikom broju molekularnih sistema kao što su petrohemijski proizvodi, polimeri i biološki sistemi, uključujući masne kiseline. Poznavanje termodinamičkih svojstava i ponašanja jedinjenja i njihovih smeša je bitno za projektovanje industrijskih procesa kao i za optimizaciju postrojenja [2-4].

Sistemi ispitivani u ovoj disertaciji, n-heksan, 1-heksanol i *cis*-3-heksen-1-ol, kao i njihove smeše, koriste se u industrijskim procesima, najviše u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji. S obzirom da ovi sistemi nisu ranije ispitivani, podaci dobijeni u ovoj disertaciji proširuju bazu podataka termodinamičkih svojstava supstanci i smeša.

Za proučavanje izabranih sistema, eksperimentalno su određena volumetrijska i strukturna svojstva, a zatim su modelovanjem kvantno hemijskim metodama analizirane međumolekulske interakcije. Detaljnim ispitivanjem dobijeni su rezultati koji opisuju ponašanje nezasićenih i zasićenih jedinjenja i objašnjavaju razliku u svojstvima nezasićenih i zasićenih

jedinjenja i njihovih smeša. Rezultati i zaključci eksperimentalnih merenja i modelovanja će biti prikazani u vidu koraka u toku istraživanja.

1. Eksperimentalno su izmerene gustine, viskoznosti, indeksi refrakcije i brzine prostiranja zvuka čistih komponenti n-heksana, 1-heksanola i *cis*-3-heksen-1-ola. Merene su u temperaturnom opsegu od 288,15 K do 318,15 K, pri atmosferskom pritisku. Dobijeni rezultati merenja su upoređeni sa literaturnim podacima i utvrđeno je dobro slaganje sa podacima iz literature. Komponenta *cis*-3-heksen-1-ol nije ranije sistematski ispitivana, za ovu supstancu bila je poznata samo vrednost gustine na 298,15 K.

2. Eksperimentalno su izmerene gustine, viskoznosti, indeksi refrakcije i brzine prostiranja zvuka binarnih smeša: 1-heksanol + n-heksan i *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan. Takođe, sva merenja su urađena u temperaturnom opsegu od 288,15 K do 318,15 K, pri atmosferskom pritisku. Dobijeni podaci za sistem 1-heksanol + n-heksan su upoređeni sa literaturnim podacima i dobijeno je dobro slaganje. S obzirom da je sistem *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan prvi put ispitivan u ovoj disertaciji, u literaturi nije bilo podataka, pa nije bilo moguće upoređivanje.

3. Na osnovu izmerenih vrednosti određene su dopunske veličine pri mešanju izmerenih veličina, dopunska molarna zapremina, V^E , promena viskoznosti, $\Delta\eta$, promena indeksa refrakcije, Δn_D i promena brzine zvuka, Δu .

4. Dobijene dopunske veličine pri mešanju su kolerisane Redlich-Kisterovim (RK) polinomom za binarne smeše. Veličina dopunske molarne zapremine obrađena je sa četiri RK parametara, dok su promena viskoznosti, indeksa refrakcije i brzine zvuka obrađene sa tri RK parametara.

5. Sva svojstva pokazuju slična ponašanja dve izučavane smeše, 1-heksanol + n-heksan i *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan, jer se dva alkohola razlikuju samo u dvostrukoj vezi, međutim primećene su i neke razlike, koje potiču od prisustva dvostruke veze, a cilj ove disertacije je upravo proučavanje uticaja dvostruke veze na ponašanje smeša.

- Dopunske molarne zapremine V^E prate oblik „S“ krive za oba sistema. Pozitivan deo krive, koji se javlja za male molske udele alkohola, je posledica nemogućnosti da molekuli alkohola ngrade vodonične veze, zbog male koncentracije. Ostali deo krive je negativan, što ukazuje na povoljnije međumolekulske interakcije između alkohola i alkana, nego što je to između molekula u čistim komponentama i povoljnije pakovanje, s obzirom na

povoljne veličine i oblike molekula. Sa porastom temperature, promena dopunske zapremine se povećava, vrednosti postaju više negativne.

- Krive promene viskoznosti, $\Delta\eta$, za oba sistema su negativne za sve molske udele i asimetrične sa minimumom na istim molskim udelima. Asimetričnost krivih se objašnjava različitim tipovima interakcija između molekula dve komponente, jer je primećena velika razlika u viskoznosti čistih komponenti. Najznačajnija razlika između dva proučavana sistema je opažena u vrednostima promene viskoznosti. Promena viskoznosti je značajno veća za smešu zasićenih jedinjenja, 1-heksanol + n-heksana, dok manja promena viskoznosti u smeši *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksana ukazuje na veće trenje, što se može objasniti interakcijama dvostruke veze ili možda i specifičnoj konformaciji ovog alkohola prouzrokovano prisustvom dvostruke veze. Sa porastom temperature, promene viskoznosti postaju manje negativne.

- Promene indeksa refrakcije za oba sistema su suviše male za analizu.

- Promene brzine prostiranja zvuka za oba sistema su takođe negativne u čitavom opsegu molskih udela i blago asimetrične sa minimumom na istim molskim udelima. Za ovu veličinu, povećanje temperature imalo je malog uticaja.

6. Promene svih ispitivanih eksperimentalnih veličina nisu naročito velike, što ukazuje na relativno slabe interakcije oba alkohola sa n-heksanom. Supstanca n-heksan je prilično inertna u građenju međumolekulskih interakcija. Uprkos relativno malim promenama, primećuju se jasni trendovi, koji su u skladu sa jačinom interakcija i sposobnostima pakovanja u pojedinim sistemima.

6. Snimljeni su FT-IR spektri čistih jedinjenja i njihovih smeša na dve koncentracije, na minimumu i maksimumu grafika V_e-x_1 gde su karakteristična odstupanja od idealnog mešanja.

- FT-IR spektri smeše 1-heksanol + n-heksan ukazuju da je eksperimentalno određena negativna dopunska zapremina, tj. smanjenje zapremine smeše, verovatno posledica strukturnih interakcija i boljeg pakovanja molekula u „šupljine“ nego posledica interakcija, s obzirom da u spektru smeše nisu primećene promene koje bi ukazivale na značajne razlike u međumolekulskim interakcijama.

- FT-IR spektri smeše *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan ukazuju na promene koje su u vezi sa dvostrukom vezom, C=C. Spektar čistog *cis*-3-heksen-1-ola pokazuje jedan pik, dok se u spektru smeše primećuju dva pika. To može da ukaže na određenu promenu u

interakcijama dvostruke veze alkohola, što se slaže sa eksperimentalno izmerenim veličinama.

7. Urađeno je modelovanje FT-IR rezultata kvantno hemijskim metodama, kako bi se objasnili detalji u spektrima, kao i eksperimentalno dobijene dopunske veličine. Izračunate su interakcije -OH grupe i dvostruke veza. Korišćena su dva jednostavna model sistema, *cis*-2-buten sa vodom i *cis*-2-buten sa metanolom, da bi se odredile promene u dvostrukim vezama. Izračunate su geometrije, energije interakcija i frekvencije vibracija za *cis*-2-buten i za sisteme *cis*-2-buten / vodu i *cis*-2-buten / metanol.

- Karakteristika alkohola je da -OH grupa formira vodonične veze, međutim i interakcija -OH grupe i dvostruke veze (OH / π) u sistemu *cis*-2-butena i metanola relativno je jaka u poređenju sa klasičnim vodoničnim vezama, jer je energija OH / π interakcije samo 20% slabija od energija klasičnih vodoničnih veza koje se grade u dimeru alkohola (-5,62 kcal·mol⁻¹)

- Izračunate frekvencije za *cis*-2-buten i za sisteme *cis*-2-buten / vodu i *cis*-2-buten / metanol omogućavaju razumevanje FT-IR spektra. S obzirom da čist *cis*-3-heksen-1-ol ima veću koncentraciju -OH grupa omogućena je lakša interakcija između -OH grupe i dvostruke veze, dok je u smeši kontakt između dvostrukih veza i -OH grupe manje verovatan. Nova traka koja se primećuje u spektru smeše je na višem talasnom broju, što ukazuje na dvostruku vezu bez OH / π interakcija, u skladu sa izračunatim frekvencijama.

8. Urađeno je kvantno hemijsko modelovanje interakcija u paralelno orijentisanim sistemima sa nezasićenim i zasićenim molekulima radi upoređivanja međumolekulskih interakcija dvostrukih i jednostrukih veza. Ispitivane su interakcije u tri relativno mala sistema, 2-buten / 2-butenskim (nezasićeni / nezasićeni sistem), 2-buten / butanskim (nezasićeni / zasićeni sistem) i butan / butanskim (zasićeni / zasićeni sistem). U ovim sistemima su ispitivane sve moguće paralelne orijentacije, čineći ukupno deset model sistema. Interakcije u dimerima 2-butena su predstavljene sa pet model sistema: *cis*-2-buten sa paralelnom i anti-paralelnom orijentacijom, *trans*-2-buten sa paralelnom i anti-paralelnom orijentacijom i *cis*-2-buten sa *trans*-2-butenom. Interakcije 2-buten sa butanom su predstavljene sa tri model sistema: *cis*-2-buten sa butanom, *trans*-2-buten sa paralelnom orijentacijom sa butanom i *trans*-2-buten sa anti-paralelnom orijentacijom sa butanom. Interakcije u dimeru butana su predstavljene sa dva model sistema: dimer butana sa paralelnom orijentacijom i sa anti-paralelnom orijentacijom.

Potencijalne površine energija interakcija su izračunate na M052X-D3/cc-pVDZ nivou za svih deset proučavanih model sistema i na osnovu toga su pronađeni minimumi na krivim potencijalnih energija. Izračunate geometrije minimuma su paralelno pomerene geometrije, slično dimeru etena i dimeru benzena. Energije interakcija na minimumima krivih potencijalnih energija su zatim izračunate izuzetno tačnom CCSD(T) / CBS metodom koja je zlatni standard u kvantnoj hemiji, pa su zbog toga rezultati izuzetno pouzdani.

- Najjača izračunata interakcija je između *trans*-2-butena i butana u anti-paralelnoj orijentaciji, sa energijom od $-2,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ računatom na CCSD(T) / CBS nivou, što je jednako jako kao interakcija između dva molekula benzena ($-2,73 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), što ukazuje na da su interakcije molekula sa dvostrukim vezama moguće podjednako važne kao interakcije aromatičnih molekula. Najslabija izračunata interakcija je između dva *trans*-2-butena u anti-paralelnoj orijentaciji, $-1,95 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Rezultati izračunatih energija pokazuju da su interakcije između 2-butena i butana najjače, ukazujući na važnost interakcija između zasićenih i nezasićenih jedinjenja. Interakcije u dimerima 2-butena su najslabije, sa nekoliko izuzetaka. Interakcije u dimeru butana su jače od interakcija u 2-butenskim dimerima i slabije su nego interakcije između 2-butena i butana, sa nekoliko izuzetaka.

9. Svi model sistemi su dodatno analizirani SAPT metodom dekompozicije energije interakcije, koja daje podatke o prirodi interakcija jer razdvaja energiju interakcije na komponente: elektrostatičku, indukcionu, disperzionu i energiju izmene.

- SAPT analiza pokazuje da je za interakcije u svakom od tri ispitana sistema, disperzija najveći doprinos ukupnoj privlačnoj energiji. Upoređivanje disperzije pokazuje da je ona najveća je u 2-buten / butan sistemima, praćena sistemima 2-buten / 2-butena, a najslabija je u sistemima butan / butan.

- Elektrostatički doprinos je privlačan u svim sistemima, najjači je u sistemima 2-buten / butan, dok je u sistemima dimera butana najslabiji. Istovremeno, odbijanje je takođe najsnažnije u 2-buten / butanskim sistemima i najslabije u sistemima dimera butana.

- Analiza SAPT dekompozicije energije interakcije je pokazala da prisustvo dvostrukih veza povećava privlačne elektrostatičke i disperzione komponente, međutim, istovremeno je odbijanje takođe prilično veliko.

10. Interakcije u koje je uključena dvostruka veza imaju veliki doprinos elektrostaticke i disperzione komponente, što ukazuje da se tri tipa ispitivanih sistema razlikuju po svojoj prirodi. Zbog toga bi različiti nivoi teorije za kvantno hemijske proračune mogli biti najbolji za svaki od tri model sistema posmatrano pojedinačno. U cilju dobijanja izuzetno pouzdanih rezultata o geometrijama i energijama interakcija, urađena je referentna studija gde je veliki broj *ab initio* i DTF metoda upoređen sa tačnom CCSD(T) / CBS metodom, za svaki od tri sistema, 2-butenskih dimera, 2-butena i butana i butanskih dimera.

- Korišćeno je 18 metoda sa 10 baznih skupova za svaku od metoda, što čini 180 nivoa teorije koji su upoređeni sa vrlo tačnim CCSD(T) / CBS nivoom. Izračunati su *RMSD*, *ME*, *MAE*, *PD* i *SD* za svaki od nivoa teorije.

- Najbolji nivo teorije za: 2-butenske dimere je B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVDZ sa *RMSD* od 0,020 kcal mol⁻¹, 2-buten i butan sistem je BLYP-D3BJ/def2-SVP sa *RMSD* od 0,023 kcal mol⁻¹, butanske dimere je BLYP-D3/def2-QZVP sa *RMSD* od 0,004 kcal mol⁻¹. Najbolji nivoji teorije za sve sisteme posmatrane zajedno su BLYP-D3BJ/def2-QZVP i BLYP-D3BJ/cc-pVQZ sa *RMSD* od 0,056 kcal mol⁻¹, odnosno 0,060 kcal mol⁻¹

- Većina metoda sa svim baznim skupovima pravi najmanje greške pri računanju sistema za dimere 2-butena, dok najveće greške pravi pri računanju sistema za zasićenim sistemima (butanski dimeri). Takođe, većina metoda precenjuju energije interakcija u sistemima sa butanom.

- Rezultati pokazuju da postoji veliki broj nivoa teorije koji imaju *RMSD* vrednost ispod 0,100 kcal mol⁻¹. Prethodno korišćen M052X-D3/cc-pVDZ nivo je opravdano korišćen, jer se nalazi među vrlo tačnim nivoima teorije.

- Izračunate krive potencijalnih energija sa najboljim nivoom teorije za svaki sistem su vrlo slične sa prethodno izračunatim na M052X-D3/cc-pVDZ nivou, s tim što su za pojedine model sisteme geometrije minimuma malo različite. S obzirom da su ove geometrije tačnije, izračunata energija na CCSD(T) / CBS nivou pokazuje da su interakcije u nekim model sistemima malo jače, za 0,15 do 0,20 kcal mol⁻¹.

- Neke metode potcenjuju interakcije u nezasićenim sistemima (2-butenskim dimerima), dok precenjuju u zasićenim sistemima (butanskim dimerima). Prilikom biranja nivoa teorije za računanje energije interakcija za zasićene sisteme treba biti pažljiv, jer većina teorijskih nivoa za alkane daje najmanje tačne rezultate.

- Za rezultate u ovoj doktorskoj disertaciji je značajno napomenuti da su ovi izuzetno tačni rezultati kvantno hemijskih proračuna u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima.

11. Kvantno mehaničko modelovanje omogućava proučavanje geometrija i energija pojedinačnih interakcija na molekulskom nivou. Ovi rezultati mogu da se primene u objašnjavanju rezultata eksperimentalnih merenja.

- Eksperimentalno dobijena manja promena viskoznosti, odnosno veće trenje u smeši *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksan nego u smeši 1-heksanol + n-heksan, ukazuje na jače interakcije između zasićenog i nezasićenog jedinjenja, mada može da ukaže i na specifičnu konformaciju nezasićenog alkohola. Naši rezultati kvantno mehaničkih proračuna su u skladu sa ovim eksperimentalnim rezultatima jer pokazuju da su interakcije između jednostruke i dvostruke veze jače od interakcije između dve jednostruke veze.

- Kvantno mehaničko modelovanje može da se primeni u detaljnijoj analizi FT-IR spektara. Pomoću kvantno mehaničkog izračunavanja energija interakcija i frekvencije vibracija, moguće je objasniti i promene u položaju traka FT-IR spektara, kao što je pomenuto u tački 7 za smeše *cis*-3-heksen-1-ol + n-heksana.

12. S obzirom da istraživanje u ovoj disertaciji obuhvata smeše nezasićenih, kao i odgovarajuća zasićena organska jedinjenja, rezultati mogu da objasne uticaj dvostrukih veza na ponašanje smeša. Navedeni podaci su neophodni za projektovanje i optimizaciju parametara za procese industrijskih postrojenja.

7. LITERATURA

- [1] F. Nabi, M.A. Malik, C.G. Jesudason, S.A. Al-Thabaiti, *Korean J. Chem. Eng.* **31** (2014) 1505-1517.
- [2] R. Smith, *Chemical process design and integration*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2005.
- [3] J. Klemeš, F. Friedler, I. Bulatov, P. Verbanov, *Sustainability in the process industry: Integration and optimization*, McGraw-Hill, New York, 2011.
- [4] M.M Zarić, M. Stijepović, P. Linke, J. Stajic-Trošić, B. Bugarski, M.Lj. Kijevčanin, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **23** (2017) 73-82.
- [5] R.J. de Souza et al, A. Mente A. Maroleanu, A.I. Cozma, V. Ha, T. Kishibe, E. Uleryk, P. Budyłowski, H. Schuenemann, J. Beyene, S. Anand, *BMJ* 2015 351:h3978
- [6] R.R. Mensink, P.L. Zock, M.B. Katan, G. Hornstra, *J. Lipid Res.* **33** (1992) 1493–1501.
- [7] D. Kromhout, A. Menotti, B. Bloemberg, C. Aravanis, H. Blackburn, R. Buzina, A. Dontas, F. Fidanza, S. Giampaoli, A. Jansen, *Prev. Med.* **24** (1995) 308–315.
- [8] S. Simonetti, M. Martirena, S. Ulacco, G. Brizuela, *Appl. Surf. Sci.* **264** (2013) 305– 311.
- [9] Trans Fat, U. S. Food&Drug Administration, <https://www.fda.gov/food/ucm292278.htm>

-
- [10] Final Determination Regarding Partially Hydrogenated Oils, Food and Drug Administration, <https://www.federalregister.gov/documents/2015/06/17/2015-14883/final-determination-regarding-partially-hydrogenated-oils>
- [11] M.B. Katan, P.L. Zock, R.P. Mensink, *Annu. Rev. Nutr.* **15** (1995) 473–493.
- [12] J.M. Berg, J.L. Tymoczko, G.J. Gatto, Jr., L. Stryer, *Biochemistry*, W.H. Freeman & Company, a Macmillan Education Imprint, New York, 2015.
- [13] W. Gao, D. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 4984-4991.
- [14] B. Wang, D. Cui, K. Lv, *Macromolecules* **41** (2008) 1983-1988.
- [15] D. Gong, W. Liu, W. Pan, T. Chen, X. Jia, K.W. Huang, X. Zhang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **406** (2015) 78-84.
- [16] G.C. Blytas, *Separation of unsaturates by complexing with nonaqueous solutions of cuprous salts*, In “*Separation and Purification Technology*” (N.N. Li, J.M. Calo, Eds.), Marcel Dekker, New York, 1992, 19–57.
- [17] S. Moncho, E.N. Brothers, M.B. Hall, *J. Mol. Model.* **21** (2015) 107.
- [18] K. Wang, E. I. Stiefel, *Science* **291** (2001) 106-109.
- [19] Y. Fan, M.B. Hal, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 12076-12077.
- [20] U. Krings, R.G. Berger, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **49** (1998) 1-8.
- [21] A. Skoczek, D. Piesik, A. Wenda-Piesik, B. Buszewski, J. Bocianowski, M. Wawrzyniak, *J. Appl. Entom.* **141** (2017) 630-643.
- [22] L.M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 4808-4842.
- [23] H.J. Schneider, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 1010-1019.
- [24] N.W. Ulrich, N.A. Seifert, R. E. Dorris, A.R. Peebles, B.H. Pate, S.A. Peeble, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 8886-8894.
- [25] M. Gao, X. Yang, J. Cheng, Q. Li, W. Li, R. Loffredo, *ChemPhysChem* **14** (2013) 3341-3347.
- [26] J. Hooper, V.R. Cooper, T. Thonhauser, N.A. Romero, F. Zerilli, D.C. Langreth, *ChemPhysChem* **9** (2008) 891-895.
- [27] M.O. Sinnokrot, C.D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 10656-10668.
- [28] R. Podaszwa, R. Bukowski, K. Szalewicz, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 10345-10354.
- [29] J. Rezač, K. E. Riley, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **7** (2011) 2427-2438.
- [30] S. Boehm, O. Exner, *J. Mol. Struct.:THEOCHEM* **682** (2004) 171–177.

-
- [31] Y. Cao, M.W. Wong, *J. Mol. Model.* **20** (2014) 2185.
- [32] Y.N. Kalugina, V.N. Cherepanov, M.A. Buldakov, N. Zvereva-Loëte, V. Boudon, *J. Comput. Chem.* **33** (2011) 319-330.
- [33] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Tanabe, *Chem. Phys. Lett.* **287** (1998) 202–208.
- [34] A. Gloß, M.P. Braendle, W. Klopper, H.P. Luethi, *Mol. Phys.* **110** (2012) 2523–2534.
- [35] K.S. Kim, S. Karthikeyan, N.J. Singh, *J. Chem. Theory Comput* **7** (2011) 3471–3477
- [36] I.L. Alberts, T.W. Rowlands, N.C. Handy, *J. Phys. Chem.* **88** (1988) 3811– 3816.
- [37] S. Tsuzuki, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 10805-10808.
- [38] R.A. King, *Mol. Phys.* **107** (2009) 789–795.
- [39] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *Chem. Phys. Lett.* **252** (1996) 206–210.
- [40] J. Pittner, P. Hobza, *Chem. Phys. Lett.* **390** (2004) 496–499.
- [41] D.M. Bajić, J. Jovanović, E.M. Živković, Z.P. Višak, S.P. Šerbanović, M.Lj. Kijevčanin, *Fluid Phase Equilib* **338** (2013) 282-293.
- [42] J.M. Vuksanović, I.R. Radović, S.P. Šerbanović, M.Lj. Kijevčanin, *J. Chem. Eng. Data* **60** (2015) 1910-1925.
- [43] J.M. Vuksanović, I.R. Radović, S.P. Šerbanović, M.Lj. Kijevčanin, *Fluid Phase Equilib* **345** (2013) 28-44.
- [44] H. Surburg, J. Panten, *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties, and Uses*, Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- [45] Y. Yamada, K. Ohtani, A. Imajo, H. Izu, H. Nakamura, K. Shiraishi, *Toxicology Reports* **2** (2015) 729-736.
- [46] V.D. Spasojević, B.D. Djordjević, S.P. Šerbanović, I.R. Radović, M.Lj. Kijevčanin, *J. Chem. Eng. Data* **59** (2014) 1817-1829.
- [47] D. Bajić, E. Živković, S. Šerbanović, M. Kijevčanin, *J. Chem. Eng. Data* **59** (2014) 3677-3690.
- [48] D.M. Bajić, G.R. Ivaniš, Z.P. Visak, E.M. Živković, S.P. Šerbanović, M.Lj. Kijevčanin, *J. Chem. Thermodyn.* **57** (2013) 510–529.
- [49] N. Živković, S. Šerbanović, M. Kijevčanin, E.M. Živković, *Int. J. Thermophys.* **34** (2013) 1002-1020.
- [50] E.M. Živković, D.M. Bajić, I.R. Radović, S P. Šerbanović, M.Lj. Kijevčanin, *Fluid Phase Equilib.* **373** (2014) 1–19.

-
- [51] M.M Zarić, B. Bugarski, M.Lj. Kijevčanin, *Comput. Theor. Chem.* **1117** (2017) 150-161.
- [52] M.M. Zarić, B. Bugarski, M.Lj. Kijevčanin, *ChemPhysChem* **17** (2016) 317-324.
- [53] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 479–483.
- [54] I.D. Mackie, G.A. DiLabio, *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 134318.
- [55] I. Cukrowski, F. Sagan, M.P. Mitoraj, *J. Comp. Chem.* **37** (2016) 2783-2798 .
- [56] B. Jeziorski, R.Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **7** (1994) 1887-1930.
- [57] J. Hoja, A.F. Sax, K. Szalewicz, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 2292 – 2300.
- [58] E.G. Hohenstein, C.D. Sherill, *Comput. Mol. Sci.* **2** (2012) 304-326.
- [59] T.M. Parker, L.A. Burns, R.M. Parrish, A.G. Ryno, C.D. Sherill, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 094106-1.
- [60] G. P. Dubey, M. Sharma, *J. Mol. Liq.* **142** (2008) 124-129.
- [61] C. Coquelet, A. Valtz, D. Richon, J. C. de la Funete, *Fluid Phase Equilib.* **259** (2007) 33-38.
- [62] J. George, N. V. Sastry, S. R. Patel, M. K. Valand, *J. Chem. Eng. Data* **47** (2002) 262-269.
- [63] E. Zorebski, A. Waligora, *J. Chem. Eng. Data* **53** (2008) 591-595.
- [64] A. K. Nain, *J. Chem. Thermodyn.* **59** (2013) 49-64.
- [65] M. Hasan, U.B. Kadam, A.P. Hiray, A.B. Sawant *J. Chem. Eng. Data* **51** (2006) 671-675.
- [66] I. Mozo, I.G. de la Fuente, J.A. Gonzalez, J.C. Cobos, *J. Chem. Eng. Data* **53** (2008) 857-862.
- [67] W.L. Weng, *J. Chem. Eng. Data* **45** (2000) 606-609.
- [68] M.I. Aralaguppi, C.V. Jadar, T.M. Aminabhavi, *J. Chem. Eng. Data* **44** (1999) 216-221.
- [69] R.A. Orwell, P.J. Flory, *J. Am. Chem. Cos.* **89** (1967) 6814-6822.
- [70] J. Shaik, M. G. Sankar, D. Ramachandran, C. Rambabu, *J. Solution Chem.* **43** (2014) 2067–2100.
- [71] M. Janardhanaiah, S. Gangadhar, V. Govinda, K. Sreenivasulu, P. Venkateswarlu, *J. Mol. Liq.* **211** (2015) 169-177.
- [72] L. Venkatramana, K. Sivakumar, R.L. Gardas, K.D. Reddya, *Thermochim. Acta*, **581** (2014) 123-132.
- [73] B.E. de Cominges, M.M. Pineiro, L. Mosteiro, T.P. Iglesias, J.L. Legido, M.I. Paz Andrade, *J. Chem. Eng. Data* **46** (2001) 1206-1210.

-
- [74] C. Franjo, E. Jimenez, T.P. Iglesias, J.L. Legido, M.I. Paz Andrade. *J. Chem. Eng. Data* **40** (1995) 68-70.
- [75] B.E. de Cominges, M.M. Pineiro, T.P. Iglesias, J.L. Legido, M.I. Paz Andrade, *J. Chem. Thermodyn.* **30** (1998) 1147-1158.
- [76] M.A. Chowdhury, M.A. Majid, M.A. Saleh. *J. Chem. Thermodyn.* **33** (2001) 347.
- [77] A.H. Roux, G. Roux-Desgranges, J.-P.E. Grolier, *Fluid Phase Equilib.* **89** (1993) 57-88.
- [78] E. Jimenez, H. Casas, L. Segade, C. Franjo. *J. Chem. Eng. Data* **45** (2000) 862-866.
- [79] T.P. Iglesias, J.L. Legido, L. Romani, M.I. Paz Andrade, *J. Phys. Chem. Liq.* **25** (1993) 135-143.
- [80] C. Berro, M. Rogalski, M. Peneloux, *Fluid Phase Equilib.* **8** (1982) 55-73.
- [81] R. Bravo, M. Pintos, M.C. Baluja, M.I. Paz Andrade, G. Roux-Desgranges, J.P.E. Grolier, *J. Chem. Thermodynamics* **16** (1984) 73-79.
- [82] P. Perez, F. Royo, M. Gracia, C.G. Losa, *J. Chem. Thermodyn* **17** (1985) 711-717.
- [83] EPA Chemicals under the TSCA, Record Name: Hexane, <http://www.epa.gov/chemical-data-reporting>
- [81 84] World Health Organization/International Programme on Chemical Safety; Poisons Information Monograph 368 (1990) pp.1-31.
- [85] B.W. Jackson, R.W. Judges, J.L. Powell, *Environ. Sci. Technol.* **9** (1975) 656-660.; Z.Y. Ha, Z. Ring, S.J. Liu, *Energy Fuels* **19** (2005) 1660-1672.
- [86] K. Griesbaum et al, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed. (1999-2012). NY, NY, John Wiley & Sons
- [87] W-D. Chiang, S-W. Chang, C-J. Shieh, *Process. Biochem.* **38** (2003) 1193- 1199.
- [88] PubChem Compound, USA: National Center for Biotechnology Information, *1-hexanol – Compound Summary* 26. 3. 2005. Identification and Related Records.
- [89] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry „*Alcohols, Aliphatic*” Weinheim: Wiley-VCH. 2005.
- [90] N. Indraswati, F. Wicaksana, H. Hindarso, *J. Chem. Eng. Data* **46** (2001) 134–137.
- [91] A. A. Vasiliev, G.V. Cherkaev, M.A. Nikitina, *Chem. Comput. Simul. Butlerov Commun.* **4** (2003) 33–43.
- [92] M. Khan, A. Mahmood, H.Z. Alkathlan, *Arab. J. Chem.* **9** (2016) 764-774.

-
- [93] J.F. McRae, J.D. Mainland, S.R. Jaeger, K.A. Adipietro, H. Matsunami, R.D. Newcomb, *Chemical Senses* **37** (2012) 585-593.
- [94] S.R. Jaeger, J.F. McRae, Y. Salzman, L. Williams, R.D. Newcomb, *Food Qual. Prefer* **21** (2010) 121-131.
- [95] A. Kessler, I. T. Baldwin, *Science* **291** (2001) 2141-2144
- [96] B. Han, Z. Chen, *J. Chem. Ecol.* **28** (2002) 2209-2219.
- [97] Z.S. Abdullah, T.M. Butt, *Chemoecology* **25** (2015) 47–51.
- [98] P. Melgarejo, A.C. Sanchez, L. Vazquez-Araújo, F. Hernandez, J.J. Martinez, P. Legua, A.A. Carbonell-Barrachina, *J. Food. Sci.* **76** (2011) S114-20.
- [99] P. Schroth, H. Luth, H.E. Hummel, S. Schutz, M.J. Schoning, *Electrochim. Acta.* **47** (2001) 293–297.
- [100] M.D’Alessandro, T.C.J. Turlings, *Analyst* **131** (2006) 24–32.
- [101] A.A. Elzaawely, T.D. Xuan, S. Tawata, *Food Chem.* **103** (2007) 486–494.
- [102] L. Jirovetz, D Smith, G. Buchbauer, *J. Agric. Food Chem.* **50** (2002) 4643-4646.
- [103] C.H. Huang, F.M. Yan, J. A. Byers, R.-J. Wang, C.-Ren Xu, *Insect Science* **16** (2009), 311–320.
- [104] Gabriella Caporale, Sonia Policastro, Erminio Monteleone, *Food Qual. Prefer.* **15** (2004) 219–227.
- [105] S. Selli, H. Kelebek, M. T. Ayseli, H. Tokbas, *Food Chem.* **165** (2014) 540–546.
- [106] P. Cascone, L. Iodice, M.E. Maffei, S. Bossi, G. Arimura, E. Guerrieri, *J. Plant. Physiol.* **173** (2015) 28-32.
- [107] C. Moreno-Marrodan, P. Barbaro, M. Catalano, A. Taurino, *Dalton Trans* **41** (2012) 12666-12669.
- [108] K.W. Whitten, R.E. Davis, L. Peck, G.G. Stanley, *Chemistry*, Tenth Ed, Brooks/Cole, Cengage Learning, 2014.
- [109] Hemijsko tehnološki priručnik, *Hemijsko inženjerstvo*, Rad, Beograd, 1987.
- [110] M.Lj. Kijevčanin, B.D. Djordjević, I.R. Radović, E.M. Živković, A.Z. Tasić, S.P. Šerbanović, *Molecular interactions in: Aurelia Meghea (Ed.)*, InTech, Rijeka, 2012.
- [111] P. Arkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, Eighth Ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2006.
- [112] O. Redlich, A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 345–348.

-
- [113] P.R. Bevington, D.K. Robinson, *Data reduction and error analysis for the physical sciences*, McGraw-Hill, Singapore, 1994.
- [114] G.L Patrick, *Organic Chemistry*, Second Ed, Garland Science/BIOS Scientific Publishers, NY, NY, 2004.
- [115] R. V. Hoffman, *Organic Chemistry an intermediate text*, Second Ed, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004.
- [116] A.C. Willbraham, D.D. Staley, C.J. Simpson, M.S. Matta, Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1987.
- [117] J. B. Foresman, E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Ed., Gaussian, Inc. Pittsburg, 2013.
- [118] P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *J. Mol. Model.* **21** (2015) 52.
- [119] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **94** (1994) 1887-1930.
- [120] T.M. Parker, L.A. Burns, R.M. Parrish, A.G. Ryno, C.D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 094106.
- [121] I.R. Radović, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2008.
- [122] Instruction Manual DSA 5000 M Density and Sound Velocity Meter, Anton Paar GmbH, Graz, 2015.
- [123] V. Spasojevic, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2008.
- [124] Instruction Manual SVM 3000/G2 Stabinger Viscometer, Anton Paar GmbH, Graz, 2006.
- [125] Instruction Manual RXA 156/170 Refractometer, Anton Paar GmbH, Graz, 2006.
- [126] G. Ivaniš, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2016.
- [127] B.N. Taylor, C.E. Kuyatt, *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 1994.
- [128] R.D. Chirico, M. Frenkel, J.W. Magee, V. Diky, C.D. Muzny, A.F. Kazakov, K. Kroenlein, I. Abdulagatov, G.R. Hardin, W.E. Acree Jr., J.F. Brenneke, P.L. Brown, P.T. Cummings, T.W. de Loos, D.G. Friend, A.R.H. Goodwin, L.D. Hansen, W.M. Haynes, N. Koga, A. Mandelis, K.N. Marsh, P.M. Mathias, C. McCabe, J.P. O'Connell, A. Pádua, V. Rives, C.

Schick, J.P.M. Trusler, S. Vyazovkin, R.D. Weir, J. Wu, *J. Chem. Eng. Data* **58** (2013) 2699–2716

[129] G. van Looka, V.R. Meyer, *Analyst* **127** (2002) 825–829.

[130] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09 (Revision D.01), Gaussian, Inc. (2013) Wallingford, CT

[131] J.M. Turney, A.C. Simmonett, R.M. Parrish, E.G. Hohenstein, F.A. Evangelista, J.T. Fermann, B.J. Mintz, L.A. Burns, J.J. Wilke, M.L. Abrams, N.J. Russ, M.L. Leininger, C.L. Janssen, E.T. Seidl, W.D. Allen, H.F. Schaefer, R.A. King, E.F. Valeev, C.D. Sherrill, T.D. Crawford, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2** (2012) 556-565.

[132] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618–622.

[133] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650-654.

[134] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104.

[135] S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comp. Chem.* **32** (2011) 1456-65.

[136] W. Hujo, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 13942–13950.

[137] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 200-206; C. Lee, W. Yang, G. Parr, *Phys. Rev. B.* **37** (1988) 785.

[138] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098-3100; J.P. Perdew, *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* **33** (1986) 8822–8824; J.P. Perdew, *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* **34** (1986) 7406.

[139] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 161103.

[140] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory. Comput.* **2** (2006) 364-382.

[141] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **120** (2008) 215-241.

-
- [142] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 5121-5129; Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 13126-13130.
- [143] J.M. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 146401.
- [144] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865-3868.; J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997)1396.
- [145] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648-5652; B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1989) 200-206.; C. Lee, W. Yang, G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.; P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 11623-11627.
- [146] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory. Comput.* **7** (2011) 291–309.
- [147] J.D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 6615–6620.
- [148] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007-1023.
- [149] R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 6796-806.
- [150] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1358-71.
- [151] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 3297-305.
- [152] G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 2193-2218.; G.A. Petersson, M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 6081-6090.
- [153] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19** (2010) 553-566.
- [154] V. Dohnal, K. Rehak, *J. Chem. Eng. Data*, **57** (2012) 1822-1828.
- [155] J.A. Riddick, W.B. Bunger, Techniques of Chemistry, Vol. II. Organic solvents, physical properties and methods of purification. Weissberger, A.: editor: third ed. Wiley-Interscience: New York. 1970.
- [156] J.N. Nayak, M.I. Aralaguppi, T.M. Aminabhavi, *J. Chem. Eng. Data*, **46** (2001) 891-896.
- [157] T. M. Aminabhavi, V.B. Patil, K. Banerjee, *J. Chem. Eng. Data* **44** (1999) 1291-1297.
- [158] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, *Organic Solvents, Techniques of Chemistry*; Wiley- Interscience: New York, 1986.
- [159] E. Mascato, L. Mosteiro, M.M. Pineiro, J. Garcia, T.P. Iglesias, J.L. Legido, *J. Chem. Thermodyn.* **33** (2001) 1081–1096.
- [157 160] P. Sauermann, K. Holzapfel, J. Oprzynski, F. Kohler, W. Poot, T.W. De Loos, *Fluid Phase Equilib.* **112** (1995) 249-72.

-
- [161] P.M. Diaz, G.J. Tardajos, *Chem. Thermodyn.* **10** (1978) 19.
- [162] M. Ramos-Estrada, G.A. Iglesias-Silva, K.R. Hall, *J. Chem. Thermodyn.* **38** (2006) 337-347.
- [163] S.A. Beg, N.M. Tukur, D.K. Al-Harbi, E.Z.J. Hamad, *J. Chem. Eng. Data* **40** (1995) 74-78.
- [164] E. Alonso, H. Guerrero, D. Montano, C. Lafuente, H. Artigas, *Thermochim. Acta* **525** (2011) 71-77.
- [165] A. Blanco, A. Gayol, D. Gomez, J.M. Navaza, *Phys. Chem. Liq.* **51** (2013) 233-246.
- [166] J. Ortega, D. Sabater, I. de la Nuez, J.J. Quintana, *J. Chem. Eng. Data* **52** (2007) 215-225.
- [167] A. Heintz, B. Schmittecker, D. Wanger, R.N. Lichtenthaler, *J. Chem. Eng. Data* **31** (1986) 487-492.
- [168] A. Rodriguez, J. Canosa, J. Tojo, *J. Chem. Thermodyn.* **35** (2003) 1321-1333.
- [169] J. Ortega, J.S. Matos, *Mater. Chem. Phys.* **15** (1986) 415-425.
- [170] N.V. Sastry, M.M. Raj, *J. Chem. Eng. Data* **41** (1996) 612-18.
- [171] B. Orge, A. Rodriguez, J.M. Canosa, G. Marino, M. Iglesias, J. Tojo, *J. Chem. Eng. Data* **44** (1999) 1041-1047.
- [172] A. Rodriguez, J. Canosa, J. Tojo, *Chem. Eng. Data* **44** (1999) 666-671.
- [173] M.F. Bolotnikov, Yu.A. Neruchev, Yu.F. Melikhov, V.N. Verveyko, M.V. Verveyko, *J. Chem. Eng. Data* **50** (2005) 1095-1098.
- [174] J.L. Daridon, B. Lagourette, J.P.E. Grolier, *Int. J. Thermophys.* **19** (1998) 145-160.
- [175] M. Basu, T. Samanta, D.J. Das, *Chem. Thermodyn* **57** (2013) 335-343.
- [176] E. Mascato, A. Mariano, M.M. Pineiro, J.L. Legido, A.M.I. Paz, *J. Chem. Thermodyn* **39** (2007) 1247-1256.
- [177] M.F. Bolotnikov, Y.A. Neruchev, *J. Chem. Eng. Data* **48** (2003) 739-741.
- [178] R.P. Singh, C.P. Sinha, *J. Chem. Eng. Data* **29** (1984) 132.
- [179] B. Garcia, R. Alcalde, S. Aparicio, J.M. Leal, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 4399-4408.
- [180] A. Kumagai, D. Tomida, C. Yokoyama, *Int. J. Thermophys* **27** (2006) 376-393.
- [181] T.M. Aminabhavi, M.I. Aralaguppi, B. Gopalakrishna, R.S. Khinnavar, *J. Chem. Eng. Data* **39** (1994) 522-528.
- [182] T.M. Aminabhavi, B. Gopalakrishna, *J. Chem. Eng. Data* **40** (1995) 632-641.

-
- [183] T.M. Aminabhavi, V.B. Patil, M.I. Aralaguppi, H.T.S. Phayde, *J. Chem. Eng. Data* **41** (1996) 521-525.
- [184] T.M. Aminabhavi, V.B. Patil, *J. Chem. Eng. Data* **4** (1997) 641-646.
- [185] A. Blanco, A. Gayol, D. Gomez-Diaz, J.M. Navaza, *Phys. Chem. Liq.* **51** (2013) 381-403.
- [186] J. Ortega, F. Espiau, R. Dieppa, *Fluid Phase Equilib.* **215** (2004) 175-186.
- [187] A. Gayol, *Phys. Chem. Liq.* **50** (2012) 546-556.
- [188] J. Canosa, A. Rodriguez, J. Tojo, *Fluid Phase Equilib.* **156** (1999) 57-71.
- [189] T.S. Khasanshin, A.P. Shchemelev, *High Temp. (Engl. Transl.)* **39** (2001) 64-71.
- [190] J.W.M. Boelhouwer, *Physica (Amsterdam)* **34** (1967) 484.
- [191] M. F. Bolotnikov, Y. A. Neruchev, *J. Chem. Eng. Data* **48** (2003) 411-415.
- [192] F. Hovorka, H.P. Lankelma, S.C. Stanford, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 820-827.
- [193] M.J. Davila, R. Alcalde, S. Aparicio, *J. Chem. Thermodyn.* **43** (2011) 1017-1022.
- [194] M.J. Davila, R. Alcalde, M. Atilhan, S. Aparicio, *J. Chem. Thermodyn.* **47** (2012) 241-259.
- [195] M. Diaz Pena, G. Tardajos, *J. Chem. Thermodyn.* **11** (1979) 441.
- [196] M. Chorazewski, M. Dzida, E. Zorebski, M. Zorebski, *J. Chem. Thermodyn.* **58** (2013) 389-397.
- [197] J.L. Valencia, D. Gonzalez-Salgado, J. Troncoso, J. Peleteiro, E. Carballo, L. Romani, *J. Chem. Eng. Data* **54** (2009) 904-915.
- [198] U. Domanska, M. Krolikowska, *J. Colloid Interface Sci.* **348** (2010) 661-667.
- [199] U. Domanska, M. Zawadzki, A. Lewandowska, *J. Chem. Thermodyn.* **48** (2012) 101-111.
- [200] M. Sakurai, T. Nakagawa, *J. Chem. Thermodyn.* **16** (1984) 171-174.
- [201] J. Ortega, *J. Chem. Eng. Data* **27** (1982) 312-317.
- [202] M.S. Al-Tuwaim, K.H.A.E. Alkhaldi, A.S. Al-Jimaz, A.M. Al-Kandari, *J. Chem. Thermodyn.* **48** (2012) 39-47.
- [203] T.M. Aminabhavi, M.I. Aralaguppi, S.B. Harogoppad, R.H. Balundgi, *J. Chem. Eng. Data*, **38** (1993) 31-39.
- [204] T. M. Aminabhavi, S. K. Raikar, *J. Chem. Eng. Data*, **38** (1993) 310-319.
- [205] A. Pineiro, P. Brocos, A. Amigo, M. Pintos, R. Bravo, *J. Solution Chem.* **31** (2002) 369-380.
- [206] G.P. Dubey, P. Kaur, *J. Chem. Eng. Data* **60** (2015) 2232-2239.
-

-
- [207] A.S. Al-Jimaz, J.A. Al-Kandary, A.-H.M Abdul-Latif, *J. Chem. Eng. Data* **52** (2007) 206-214.
- [208] T.M. Aminabhavi, K. Banerjee, *J. Chem. Eng. Data*, **43** (1998) 509-513.
- [209] X. Wang, X. Wang, B. Song, *J. Chem. Eng. Data*, **60** (2015) 1664-1673.
- [210] R.P. Singh, C. P. Sinha, J. C. Das, P. Ghosh, *J. Chem. Eng. Data*, **34** (1989) 335.
- [211] A.S. Al-Jimaz, J.A. Al-Kandary, A.-H.M. Abdul-Latif, *Fluid Phase Equilib.* **218** (2004) 247-60.
- [212] W.L. Weng, *J. Chem. Eng. Data*, **44** (1999) 63-66.
- [213] A.G. Oskoei, N. Safaei, J. Ghasemi, *J. Chem. Eng. Data*, **53** (2008) 343-349.
- [214] R.P. Singh, C. P. Sinha, *J. Chem. Eng. Data*, **30** (1985) 470-474.
- [215] P.S. Nikam, T.R. Mahale, M. Hasan, *J. Chem. Eng. Data* **43** (1998) 436-440.
- [216] M.N.M. Al-Hayan, *J. Chem. Thermodyn.* **38** (2006) 427-433.
- [217] E. Zorebski, E. Dec, *J. Mol. Liq.* **168** (2012) 61-68.
- [218] L. Venkatramana, K. Sreenivasulu, K. Sivakumar, K.D. Reddy, *J. Therm. Anal. Calorim.* **115** (2014) 1829-1834.
- [219] S.C. Bhatia, R. Bhatia, G.P. Dubey, *Int. J. Thermophys.* **31** (2010) 2119-2146.
- [220] J. Nath, *J. Chem. Thermodyn.* **34** (2002) 1857-1872.
- [221] A.J. Treszczanowicz, G.C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.* **12** (1980) 173-179.
- [222] C. Franjo, M.T. Lorenzana, J.L. Legido, M.I. Paz Andrade, E. Jimenez Cuesta, *J. Chem. Thermodyn.* **26** (1994) 1025-1030.
- [223] Y.P. Handa, C.J. Halpin, G.C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.* **13** (1981) 875-886.
- [224] Y. Marcus, *Introduction to Liquid State Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1977.
- [225] S. Karlapudi, R.L. Gardas, P. Venkateswarlu, K. Sivakumar, *J. Chem. Thermodyn.* **67** (2013) 203-209.
- [226] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 114304.
- [227] Y.B. Vysotsky, E.A. Belyaeva, E.S. Fomina, D. Vollhardt, V.B. Fainerman, R. Miller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 3187-3199.

PRILOG A – TABELE

Tabela PA1. Specifikacija DSA 5000 M

Opseg merenja	gustine	0 do 3 g·cm ⁻³
	brzine zvuka	1000 – 2000 m·s ⁻¹
	radne temperature	0 do 70 °C
	radnih pritisaka	0 do 3 bar
Ponovljivost merenja	gustine	do 1·10 ⁻⁶ g·cm ⁻³
	brzine zvuka	0,1 m·s ⁻¹
	temperatura	0,001 °C
Materijal cevi	borosilikatno staklo	
Potrebna količina uzorka	približno 3 ml	
Vreme merenja po uzorku	1 do 4 min	
Dimenzije	495 x 330 x 230 mm	
Težina	22,5 kg	
Napajanje	AC 100 do 240, 50 do 60 Hz	
Snaga	190 VA	
Interfejsi	RS 232 C kompjuterski interfejs, S-BUS interfejsi, eksterni analogni ulaz	

Tabela PA2. Specifikacija SVM 3000 viskozimetra

Opseg merenja	dinamičke viskoznosti	0,2 ÷ 20000 mPa·s
	kinematske viskoznosti	0,2 ÷ 20000 mm ² s ⁻¹
	gustine	0,65 ÷ 3,0 g·cm ⁻³
	radne temperature	15÷105 °C
Reproduktivnost merenja u okviru radnog opsega	viskoznosti	± 0,35%
	gustine	± 0,0005 g·cm ⁻³
	temperature	± 0,02°C
Ponovljivost merenja	viskoznosti	± 0,1%
	gustine	± 0,0001 g·cm ⁻³
	temperatura	± 0,005°C
Materijal cevi	Hastelloy C-276	
Potrebna količina uzorka	oko 2,5 ml	
Dimenzije	440 x 315 x 220 mm	
Težina	oko 16 kg	
Napajanje	AC 85 ÷ 264 V, 48 ÷ 62 Hz	
Snaga	55 W	
Interfejsi	RS 232 C kompjuterski interfejs	

Tabela PA3. Specifikacija RXA 156 refraktometra

Opseg merenja	indeksa refrakcije	1,32-1,56 nD
	radne temperature	+10 ÷ 70 °C
Ponovljivost merenja	indeksa refrakcije	$2 \cdot 10^{-5}$ nD
	temperatura	0,03 °C
	Izvor svetlosti	LED lampa, 589,3 ± 0,1 nm (Na-D)
	Materijal cevi	Hastelloy C-276
	Potrebna količina uzorka	približno 0,3 – 1 ml
	Vreme merenja po uzorku	približno 30 s
	Dimenzije	250 x 160 x 180 mm
	Težina	približno 6 kg
	Napajanje	AC 230 V
	Interfejsi	RS 232 C kompjuterski interfejs

Tabela PA4. Eksperimentalno izmerene vrednosti gustina, ρ , dinamičke viskoznosti, η , indeksi refrakcije, n_D , i brzina prostiranja zvuka, u , čistih supstanci ispitivanih u ovoj disertaciji na T = (288,15 – 318,15) K i p = 0,1 MPa

ALKANI				
T/(K)	$10^3 \rho / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$	n_D	$u / (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
<u>n-heksan</u>				
288,15 K	0,664311	0,337869	1,378018	1122,63
293,15 K	0,659822	0,321955	1,375291	1099,97
298,15 K	0,655294	0,30713	1,372536	1077,32
303,15 K	0,650729	0,29407	1,369742	1054,83
308,15 K	0,646123	0,28105	1,366932	1032,49
313,15 K	0,641476	0,269569	1,364079	1010,23
318,15 K	0,636778	0,258764	1,36111	988,17
ALKOHOLI				
T/(K)	$10^3 \rho / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$	n_D	$u / (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
<u>1-heksanol</u>				
288,15 K	0,822777	6,3094	1,419888	1337,93
293,15 K	0,819222	5,2732	1,417942	1320,84
298,15 K	0,815646	4,5247	1,416025	1303,87
303,15 K	0,812046	3,8856	1,414085	1287,01
308,15 K	0,80842	3,3518	1,412099	1270,27
313,15 K	0,804762	2,8965	1,410093	1253,63
318,15 K	0,801071	2,5709	1,40786	1237,19
<u>cis-3-heksen-1-ol</u>				
288,15 K	0,854425	3,8772	1,441493	1359,51
293,15 K	0,850674	3,3364	1,439399	1342,25
298,15 K	0,846903	2,9213	1,437308	1325,16
303,15 K	0,84311	2,5662	1,435281	1308,25
308,15 K	0,839293	2,2659	1,433331	1291,48
313,15 K	0,835447	2,0125	1,431523	1274,86
318,15 K	0,831567	1,8068	1,430102	1258,47

Tabela PA5. Gustine, ρ , i dopunske molarne zapremine, V^E , dinamička viskoznosti, η , i promene viskoznosti, $\Delta\eta$, brzina zvuka, u , i promena brzine zvuka, Δu , za binarnu smešu 1-heksanol (1) + n-heksan (2), na T = (288,15 – 318,15) K i p = 0,1 MPa

x_1	$10^{-3}\rho/$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$10^6V^E/$ ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\eta/$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	$\Delta\eta/$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	$u/$ (ms^{-1})	$\Delta u/$ (ms^{-1})	n_D -	Δn_D -
T=288,15 K								
0,0000	0,66431		0,337870		1122,63		1,37802	
0,0277	0,66849	0,00610	0,355992	-0,1473	1123,74	-4,8538	1,37896	-0,00022
0,0500	0,67183	0,01584	0,362610	-0,2738	1126,36	-7,0350	1,37989	-0,00022
0,1000	0,67968	-0,02450	0,400342	-0,5347	1133,12	-11,0400	1,38225	0,00004
0,1976	0,69505	-0,09401	0,489238	-1,0286	1147,9	-17,2733	1,38631	-0,00009
0,2999	0,71125	-0,15449	0,62237	-1,5064	1165,93	-21,2685	1,39048	-0,00010
0,3999	0,72717	-0,19925	0,8400	-1,8859	1186,42	-22,3085	1,39502	0,00026
0,5000	0,74317	-0,23102	1,1803	-2,1439	1208,51	-21,7700	1,39917	0,00021
0,6002	0,75922	-0,24289	1,6607	-2,2607	1232,63	-19,2231	1,40370	0,00056
0,7000	0,77523	-0,23642	2,2843	-2,2342	1257,98	-15,3600	1,40806	0,00074
0,8000	0,79116	-0,19000	3,1579	-1,9566	1284,21	-10,6600	1,41186	0,00035
0,9096	0,80862	-0,1152	4,6098	-1,1598	1313,06	-5,4069	1,41619	0,00048
1,0000	0,82278		6,3094		1337,93		1,41989	
T=293,15 K								
0,0000	0,65982		0,32195		1099,97		1,37529	
0,0277	0,66400	0,00939	0,33966	-0,1194	1101,11	-4,9781	1,37623	-0,00024
0,0500	0,66734	0,02172	0,34529	-0,2242	1103,73	-7,2835	1,37720	-0,00022
0,1000	0,67523	-0,02177	0,37930	-0,4378	1110,69	-11,3670	1,37963	0,00007
0,1976	0,69068	-0,09541	0,46073	-0,8396	1125,95	-17,6639	1,38372	-0,00010
0,2999	0,70698	-0,16018	0,58551	-1,2213	1144,47	-21,7389	1,38798	-0,00011
0,3999	0,72298	-0,20797	0,77012	-1,5318	1165,48	-22,8159	1,39267	0,00032
0,5000	0,73908	-0,24133	1,0679	-1,7302	1188,12	-22,2850	1,39683	0,00021
0,6002	0,75524	-0,25486	1,4806	-1,8126	1212,85	-19,6862	1,40151	0,00062
0,7000	0,77136	-0,24871	1,9706	-1,8177	1238,85	-15,7290	1,40587	0,00073
0,8000	0,78741	-0,20076	2,7101	-1,5724	1265,77	-10,8960	1,40977	0,00036
0,9096	0,80496	-0,11837	3,9268	-0,8988	1295,34	-5,5334	1,41422	0,00054
1,0000	0,81922		5,2732		1320,84		1,41794	
T=298,15 K								
0,0000	0,65529		0,30713		1077,32		1,37254	
0,0277	0,65946	0,01313	0,32475	-0,0992	1078,6	-4,9954	1,37348	-0,00027
0,0500	0,66281	0,02800	0,32897	-0,1890	1081,19	-7,4575	1,37449	-0,00022
0,1000	0,67073	-0,01807	0,35966	-0,3692	1088,37	-11,6050	1,37699	0,00011
0,1976	0,68627	-0,09659	0,43302	-0,7075	1104,07	-18,0163	1,38115	-0,00009
0,2999	0,70266	-0,16613	0,55055	-1,0214	1123,16	-22,1023	1,38554	-0,00004

x_1	$10^{-3}\rho/$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$10^6V^E/$ ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\eta/$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	$\Delta\eta/$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	$u/$ (ms^{-1})	$\Delta u/$ (ms^{-1})	n_D -	Δn_D -
0,3999	0,71877	-0,21805	0,70837	-1,2854	1144,68	-23,2373	1,39032	0,00040
0,5000	0,73497	-0,25237	0,9696	-1,4467	1167,85	-22,7450	1,39448	0,00019
0,6002	0,75123	-0,26708	1,3283	-1,5098	1193,21	-20,0853	1,39937	0,00074
0,7000	0,76747	-0,26137	1,7651	-1,4948	1219,85	-16,0550	1,40364	0,00067
0,8000	0,78362	-0,21172	2,3813	-1,2995	1247,43	-11,1300	1,40770	0,00038
0,9096	0,80127	-0,12142	3,3985	-0,7449	1277,77	-5,6199	1,41219	0,00051
1,0000	0,81565		4,5247		1303,87		1,41603	
T=303,15 K								
0,0000	0,65079		0,29407		1054,83		1,36974	
0,0277	0,65480	0,01740	0,31161	-0,0819	1056,35	-4,9114	1,37070	-0,00027
0,0500	0,65824	0,03446	0,31526	-0,1584	1058,97	-7,4690	1,37173	-0,00023
0,1000	0,66620	-0,01267	0,34302	-0,3102	1066,28	-11,7680	1,37445	0,00027
0,1976	0,68182	-0,09658	0,41067	-0,5931	1082,42	-18,2888	1,37866	0,00005
0,2999	0,69831	-0,17168	0,51726	-0,8539	1102	-22,4608	1,38310	0,00006
0,3999	0,71452	-0,22751	0,65241	-1,0779	1124,07	-23,6088	1,38795	0,00048
0,5000	0,73082	-0,26334	0,88497	-1,2052	1147,74	-23,1800	1,39290	0,00099
0,6002	0,74719	-0,27970	1,1937	-1,2556	1173,7	-20,4844	1,39713	0,00078
0,7000	0,76354	-0,27449	1,5688	-1,2397	1200,99	-16,3660	1,40140	0,00063
0,8000	0,77981	-0,22276	2,091	-1,0759	1229,22	-11,3540	1,40553	0,00032
0,9096	0,79756	-0,12448	2,9448	-0,6161	1260,31	-5,7109	1,41008	0,00042
1,0000	0,81205		3,8856		1287,01		1,41409	
T=308,15 K								
0,0000	0,64612		0,28105		1032,49		1,36693	
0,0277	0,65028	0,02299	0,29785	-0,0683	1034,23	-4,8465	1,36789	-0,00029
0,0500	0,65361	0,04479	0,30064	-0,1339	1036,85	-7,5290	1,36892	-0,00027
0,1000	0,66161	-0,00607	0,32565	-0,2625	1044,33	-11,9380	1,37178	0,00033
0,1976	0,67732	-0,09546	0,38775	-0,5001	1060,95	-18,5253	1,37616	0,00019
0,2999	0,69392	-0,17635	0,48555	-0,7164	1081,03	-22,7702	1,38069	0,00021
0,3999	0,71023	-0,23695	0,60186	-0,9072	1103,63	-23,9482	1,38564	0,00065
0,5000	0,72663	-0,27554	0,81022	-1,0065	1127,77	-23,6100	1,38998	0,00047
0,6002	0,74311	-0,29276	1,08	-1,0438	1154,33	-20,8756	1,39481	0,00078
0,7000	0,75958	-0,28754	1,4063	-1,0246	1182,24	-16,6960	1,39917	0,00063
0,8000	0,77596	-0,23398	1,8469	-0,8904	1211,13	-11,5840	1,40330	0,00024
0,9096	0,79381	-0,12735	2,5662	-0,5080	1242,96	-5,8147	1,40792	0,00032
1,0000	0,80842		3,3518		1270,27		1,41210	
T=313,15 K								
0,0000	0,64148		0,26957		1010,23		1,36408	
0,0277	0,64562	0,02899	0,28575	-0,0566	1012,26	-4,7122	1,36508	-0,00027
0,0500	0,64895	0,05496	0,28835	-0,1126	1014,85	-7,5500	1,36628	-0,00010
0,1000	0,65698	0,00228	0,31093	-0,2213	1022,46	-12,1100	1,36913	0,00045

x_1	$10^{-3}\rho/$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$10^6V^E/$ ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\eta/$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	$\Delta\eta/$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	$u/$ (ms^{-1})	$\Delta u/$ (ms^{-1})	n_D -	Δn_D -
0,1976	0,67277	-0,09280	0,36939	-0,4193	1039,6	-18,7258	1,37364	0,00035
0,2999	0,68947	-0,18062	0,45032	-0,6071	1060,15	-23,0757	1,37806	0,00018
0,3999	0,70590	-0,24697	0,5550	-0,7651	1083,24	-24,3257	1,38347	0,00099
0,5000	0,72241	-0,28806	0,74617	-0,8371	1107,97	-23,9600	1,38787	0,00078
0,6002	0,73900	-0,30650	0,9846	-0,8614	1135,09	-21,2287	1,39236	0,00067
0,7000	0,75558	-0,30088	1,2718	-0,8369	1163,61	-17,0000	1,39696	0,00068
0,8000	0,77208	-0,24581	1,6443	-0,7266	1193,13	-11,8200	1,40099	0,00011
0,9096	0,79004	-0,13113	2,2515	-0,4075	1225,72	-5,9066	1,40572	0,00022
1,0000	0,80476		2,8965		1253,63		1,41009	
T=318,15 K								
0,0000	0,63678		0,25876		988,17		1,36111	
0,0277	0,64091	0,03530	0,27459	-0,0482	990,48	-4,5879	1,36215	-0,00025
0,0500	0,64423	0,06568	0,27663	-0,0977	993,12	-7,5010	1,36325	-0,00020
0,1000	0,65230	0,01115	0,29701	-0,1930	1000,87	-12,2020	1,36601	0,00022
0,1976	0,66818	-0,09050	0,35106	-0,3646	1018,35	-19,0264	1,37056	0,00009
0,2999	0,68498	-0,18486	0,42657	-0,5256	1039,51	-23,3411	1,37509	-0,00004
0,3999	0,70153	-0,25801	0,51776	-0,6656	1063,13	-24,6231	1,38050	0,00070
0,5000	0,71814	-0,30153	0,68587	-0,7292	1088,42	-24,2600	1,38560	0,00111
0,6002	0,73484	-0,32051	0,89845	-0,7478	1116,11	-21,5218	1,38954	0,00037
0,7000	0,75154	-0,31458	1,1555	-0,7220	1145,13	-17,3540	1,39459	0,00077
0,8000	0,76816	-0,25718	1,4798	-0,6284	1175,35	-12,0360	1,39869	0,00019
0,9096	0,78622	-0,13399	1,9868	-0,3751	1208,7	-5,9786	1,40351	0,00031
1,0000	0,80107		2,5709		1237,19		1,40786	

Tabela PA6. Gustine, ρ , i dopunske molarne zapremine, V^E , dinamička viskoznosti, η , i promene viskoznosti, $\Delta\eta$, brzina zvuka, u , i promena brzine zvuka, Δu , za binarnu smešu cis-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2), na T = (288,15 – 318,15) K i p = 0,1 MPa

x_1	$10^{-3}\rho/$ (kg·m ⁻³)	$10^6V^E/$ (m ³ ·mol ⁻¹)	$\eta/$ (mPa·s)	$\Delta\eta/$ (mPa·s)	$u/$ (ms ⁻¹)	$\Delta u/$ (ms ⁻¹)	n_D -	Δn_D -
T=288,15 K								
0,0000	0,66431		0,33787		1122,63		1,37802	0,00000
0,0250	0,66850	0,02252	0,34349	-0,08286	1123,71	-4,8420	1,37933	-0,00027
0,0501	0,67267	0,05602	0,36189	-0,15330	1126,23	-8,2677	1,38109	-0,00011
0,1000	0,68163	0,00470	0,39165	-0,30015	1132,7	-13,6180	1,38378	-0,00058
0,2001	0,69952	-0,02864	0,46866	-0,57743	1148,18	-21,8497	1,39016	-0,00056
0,2999	0,71795	-0,10192	0,59629	-0,80302	1166,01	-27,6603	1,39687	-0,00018
0,4003	0,73675	-0,15370	0,71324	-1,04142	1187,05	-30,4031	1,40278	-0,00065
0,4994	0,75557	-0,18361	0,92733	-1,17808	1210,47	-30,4579	1,40959	-0,00013
0,5998	0,77503	-0,21319	1,21570	-1,24506	1236,9	-27,8106	1,41659	0,00050
0,6998	0,79453	-0,19858	1,61910	-1,19559	1265,01	-23,3886	1,42277	0,00033
0,7995	0,81430	-0,17261	2,15320	-1,01436	1295,15	-16,8656	1,42981	0,00104
0,8996	0,83425	-0,10307	2,89670	-0,62515	1326,76	-8,9673	1,43614	0,00102
1,0000	0,85443		3,87720		1359,51		1,44149	0,00000
T=293,15 K								
0,0000	0,65982		0,32196		1099,97		1,37529	0,00000
0,0250	0,66404	0,01902	0,32770	-0,06961	1101,16	-4,8670	1,37665	-0,00024
0,0501	0,66827	0,04112	0,33966	-0,13332	1103,75	-8,3582	1,37827	-0,00023
0,1000	0,67715	0,00852	0,36550	-0,25790	1110,35	-13,8480	1,38107	-0,00063
0,2001	0,69510	-0,02960	0,44028	-0,48487	1126,23	-22,2202	1,38759	-0,00053
0,2999	0,71359	-0,10609	0,55816	-0,66783	1144,56	-28,0698	1,39385	-0,00067
0,4003	0,73246	-0,16062	0,66489	-0,86375	1166,09	-30,8647	1,40030	-0,00065
0,4994	0,75137	-0,19402	0,85274	-0,97463	1190,07	-30,8946	1,40722	-0,00009
0,5998	0,77092	-0,22593	1,10333	-1,02669	1217,11	-28,1795	1,41437	0,00063
0,6998	0,79050	-0,20983	1,45129	-0,98017	1245,83	-23,6875	1,42047	0,00032
0,7995	0,81037	-0,18241	1,87750	-0,85450	1276,58	-17,0929	1,42765	0,00111
0,8996	0,83041	-0,10956	2,50950	-0,52425	1308,86	-9,0651	1,43396	0,00100
1,0000	0,85067		3,33640		1342,25			
T=298,15 K								
0,0000	0,65529		0,30713		1077,32		1,37254	0,00000
0,0250	0,65949	0,02361	0,31283	-0,05965	1078,75	-4,7660	1,37391	-0,00025
0,0501	0,66372	0,05033	0,32635	-0,11175	1081,31	-8,4268	1,37541	-0,00037
0,1000	0,67263	0,01468	0,35041	-0,21814	1088,13	-13,9740	1,37839	-0,00063
0,2001	0,69064	-0,02997	0,41392	-0,41631	1104,45	-22,4628	1,38501	-0,00049
0,2999	0,70920	-0,11121	0,52267	-0,56845	1123,28	-28,3672	1,39136	-0,00061

0,4003	0,72815	-0,17046	0,61958	-0,73400	1145,31	-31,2203	1.39789	-0.00057
0,4994	0,74713	-0,20497	0,78506	-0,82759	1169,83	-31,2613	1.40485	-0.00004
0,5998	0,76678	-0,23911	1,00530	-0,86981	1197,46	-28,5144	1.41214	0.00075
0,6998	0,78645	-0,22249	1,30550	-0,83103	1226,80	-23,9584	1.41817	0.00031
0,7995	0,80641	-0,19300	1,70090	-0,69626	1258,20	-17,2681	1.42549	0.00117
0,8996	0,82656	-0,11686	2,23370	-0,42514	1291,12	-9,1569	1.43176	0.00096
1,0000	0,84690		2,92130		1325,16		1.43731	0.00000

T=303,15 K

0,0000	0,65073		0,29407		1054,83		1.36974	0.00000
0,0250	0,65492	0,02792	0,30024	-0,05063	1056,52	-4,6455	1.37122	-0.00016
0,0501	0,65913	0,05789	0,31209	-0,09581	1059,17	-8,3563	1.37258	-0.00044
0,1000	0,66805	0,02242	0,33429	-0,18700	1066,02	-14,1520	1.37560	-0.00069
0,2001	0,68614	-0,02835	0,39204	-0,35668	1082,81	-22,7293	1.38254	-0.00032
0,2999	0,70477	-0,11515	0,48811	-0,48737	1102,17	-28,6607	1.38879	-0.00061
0,4003	0,72381	-0,17969	0,57881	-0,62479	1124,70	-31,5740	1.39547	-0.00051
0,4994	0,74286	-0,21630	0,72442	-0,70435	1149,77	-31,6180	1.40241	-0.00006
0,5998	0,76260	-0,25243	0,91793	-0,73896	1177,98	-28,8513	1.40973	0.00068
0,6998	0,78237	-0,23483	1,18040	-0,70371	1207,97	-24,2033	1.41588	0.00027
0,7995	0,80242	-0,20364	1,52150	-0,58914	1239,97	-17,4693	1.42328	0.00114
0,8996	0,82267	-0,12404	1,98140	-0,35668	1273,54	-9,2666	1.42959	0.00088
1,0000	0,84311		2,56620		1308,25		1.43528	0.00000

T=308,15 K

0,0000	0,64612		0,28105		1032,49		1.36693	0.00000
0,0250	0,65029	0,03460	0,28689	-0,04378	1034,44	-4,5248	1.36837	-0.00023
0,0501	0,65447	0,07264	0,29661	-0,08388	1036,96	-8,5054	1.36980	-0.00046
0,1000	0,66343	0,03122	0,31637	-0,16316	1044,15	-14,2390	1.37285	-0.00073
0,2001	0,68159	-0,02557	0,36898	-0,30924	1061,37	-22,9439	1.38000	-0.00022
0,2999	0,70029	-0,11816	0,45575	-0,42056	1081,18	-28,9811	1.38613	-0.00071
0,4003	0,71942	-0,18922	0,53766	-0,53793	1104,28	-31,8837	1.39299	-0.00052
0,4994	0,73856	-0,22789	0,66859	-0,60369	1129,90	-31,9296	1.39991	-0.00018
0,5998	0,75839	-0,26594	0,84045	-0,63111	1158,67	-29,1622	1.40721	0.00045
0,6998	0,77825	-0,24778	1,07030	-0,59975	1189,28	-24,4512	1.41358	0.00018
0,7995	0,79841	-0,21490	1,36610	-0,50184	1221,90	-17,6525	1.42097	0.00095
0,8996	0,81876	-0,13145	1,76310	-0,30352	1256,11	-9,3674	1.42741	0.00075
1,0000	0,83929		2,26590		1291,48		1.43333	0.00000

T=313,15 K

0,0000	0,64148		0,26957		1010,23		1.36408	0.00000
0,0250	0,64562	0,04011	0,27559	-0,03755	1012,47	-4,3758	1.36551	-0.00026
0,0501	0,64980	0,08245	0,28437	-0,07252	1014,91	-8,5780	1.36688	-0.00058
0,1000	0,65877	0,04147	0,30243	-0,14143	1022,44	-14,2530	1.37019	-0.00063
0,2001	0,67699	-0,02156	0,34983	-0,26850	1040,09	-23,0925	1.37722	-0.00035
0,2999	0,69577	-0,12045	0,41972	-0,37255	1060,39	-29,2025	1.38323	-0.00107
0,4003	0,71499	-0,19792	0,49705	-0,47021	1084,00	-32,1614	1.39020	-0.00087

0,4994	0,73422	-0,23981	0,61733	-0,52266	1110,20	-32,1862	1.39727	-0.00049
0,5998	0,75414	-0,27877	0,77332	-0,54166	1139,51	-29,4451	1.40458	0.00004
0,6998	0,77410	-0,26125	0,97799	-0,51128	1170,75	-24,6681	1.41125	-0.00002
0,7995	0,79436	-0,22631	1,23790	-0,42514	1204,00	-17,8017	1.41859	0.00059
0,8996	0,81482	-0,13915	1,58030	-0,25721	1238,82	-9,4712	1.42526	0.00051
1,0000	0,83545		2,01250		1274,86		1.43152	0.00000

T=318,15 K

0,0000	0,63678		0,25876		988,17		1.36111	0.00000
0,0250	0,64091	0,04526	0,26481	-0,03265	990,67	-4,2575	1.36240	-0.00044
0,0501	0,64508	0,09011	0,27269	-0,06363	993,48	-8,2320	1.36387	-0.00070
0,1000	0,65405	0,05265	0,28924	-0,12432	1000,84	-14,3600	1.36701	-0.00100
0,2001	0,67234	-0,01752	0,33178	-0,23675	1018,97	-23,2870	1.37379	-0.00113
0,2999	0,69120	-0,12465	0,39672	-0,32630	1040,06	-29,1730	1.38029	-0.00151
0,4003	0,71052	-0,20851	0,46699	-0,41145	1064,00	-32,3711	1.38717	-0.00156
0,4994	0,72983	-0,25229	0,57154	-0,46031	1090,72	-32,4378	1.39442	-0.00115
0,5998	0,74986	-0,29489	0,71306	-0,47422	1120,56	-29,7359	1.40177	-0.00072
0,6998	0,76991	-0,27528	0,88901	-0,45307	1152,46	-24,8659	1.40862	-0.00077
0,7995	0,79027	-0,23827	1,12630	-0,37012	1186,33	-17,9449	1.41596	-0.00031
0,8996	0,81085	-0,14863	1,42900	-0,22238	1221,90	-9,4319	1.42308	-0.00010
1,0000	0,83157		1,80680		1258,47		1.43010	0.00000

Tabela PA7. Vrednosti izračunatih parametara, A_p , koristeći jednačinu Redlich-Kisterovog polinoma i vrednosti procenutalne greške odstupanja, PD_{max} , i standardne devijacije korelisanja, σ , za sve korelisane vrednosti veličina V_e , $\Delta\eta$ i Δu za binarni sistem 1-heksanol (1) + n-heksan (2) u temperaturnom opsegu od 288,15 K do 318,15 K

	$T / (K)$	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$PD_{max} / (\%)$	σ
1-heksanol (1) + n-heksan (2)								
V_e	288,15	-0,91738	-0,34823	-0,17631	-0,61678	0,568453	2,32	0,0064
	293,15	-0,95757	-0,38318	-0,24285	-0,64481	0,775678	2,28	0,0067
	298,15	-1,00132	-0,41337	-0,29719	-0,6902	0,981995	2,22	0,0070
	303,15	-1,04477	-0,44981	-0,34949	-0,73886	1,199478	2,11	0,0071
	308,15	-1,09036	-0,48508	-0,39389	-0,81444	1,44555	2,20	0,0079
	313,15	-1,13908	-0,52314	-0,40895	-0,90869	1,658621	2,17	0,0085
	318,15	-1,19026	-0,55977	-0,42265	-0,99947	1,892733	2,17	0,0091
η	288,15	-8,5929	-4,7712	-2,1074	-	-	0,89	0,0258
	293,15	-6,9641	-3,6461	-1,4615	-	-	0,74	0,0190
	298,15	-5,7860	-2,9427	-1,2462	-	-	0,79	0,0155
	303,15	-4,8201	-2,3991	-1,0161	-	-	0,84	0,0137
	308,15	-4,0259	-1,9316	-0,81036	-	-	0,92	0,0126
	313,15	-3,3570	-1,4964	-0,52576	-	-	1,09	0,0125
	318,15	-2,9165	-1,3168	-0,49044	-	-	1,34	0,0131
u	288,15	-85,5972	35,4455	-13,5391	-	-	1,67	0,5440
	293,15	-87,1359	36,6636	-15,3454	-	-	1,73	0,5760
	298,15	-89,0812	37,5795	-14,9061	-	-	1,76	0,5760
	303,15	-90,6863	37,4411	-13,7629	-	-	1,68	0,5471
	308,15	-92,2695	37,3826	-13,6126	-	-	1,67	0,5333
	313,15	-93,6816	37,4063	-13,3249	-	-	1,58	0,4983
	318,15	-95,6310	36,7568	-10,6950	-	-	1,38	0,4464

Tabela PA8. Vrednosti izračunatih parametara, A_p , koristeći jednačinu Redlich-Kisterovog polinoma i vrednosti procenutalne greške odstupanja, PD_{max} , i standardne devijacije korelisanja, σ , za sve korelisane vrednosti veličina Ve , $\Delta\eta$ i Δu za binarni sistem cis-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2) u temperaturnom opsegu od 288,15 K do 318,15 K

	$T / (K)$	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$PD_{max} / (\%)$	σ
cis-3-heksen-1-ol (1) + n-heksan (2)								
Ve	288,15	-0,74676	-0,51168	-0,03975	-0,5859	0,8815	3,70	0,0172
	293,15	-0,79386	-0,57813	0,11309	-0,5140	0,5922	2,64	0,0076
	298,15	-0,83880	-0,59788	0,08223	-0,6350	0,7622	2,63	0,0083
	303,15	-0,88497	-0,62779	0,10023	-0,7470	0,8632	2,57	0,0086
	308,15	-0,93015	-0,65279	0,07196	-0,9081	1,0879	2,88	0,0103
	313,15	-0,97637	-0,69127	0,09740	-1,0435	1,2063	2,82	0,0106
	318,15	-1,03135	-0,72737	0,15801	-1,1945	1,2652	2,74	0,0106
η	288,15	-4,71420	-2,24388	-0,649829	-	-	0,44	0,0083
	293,15	-3,886135	-1,83922	-0,704384	-	-	0,71	0,0099
	298,15	-3,319656	-1,44284	-0,403686	-	-	0,44	0,0072
	303,15	-2,827349	-1,19617	-0,323933	-	-	0,44	0,0058
	308,15	-2,420948	-0,98788	-0,284823	-	-	0,44	0,0050
	313,15	-2,089763	-0,79895	-0,188838	-	-	0,32	0,0026
	318,15	-1,84173	-0,69180	-0,14544	-	-	0,40	0,0029
u	288,15	-121,68644	25,85132	0,015376	-	-	1,24	0,6216
	293,15	-123,42957	26,597467	0,050370	-	-	1,21	0,6132
	298,15	-124,56428	26,779850	0,075825	-	-	1,15	0,5912
	303,15	-126,13980	28,712352	0,142971	-	-	1,04	0,5026
	308,15	-127,55945	27,969178	0,749911	-	-	0,99	0,5134
	313,15	-128,54819	28,515468	0,136148	-	-	0,90	0,4667
	318,15	-129,57164	27,912502	1,938935	-	-	0,81	0,4163

Tabela PA9. Izračunate vrednosti kvadratnog korena iz srednjeg kvadratnog odstupanja ($RMSD / (\text{kcal mol}^{-1})$), srednje greške ($ME / (\text{kcal mol}^{-1})$), srednje apsolutne greške ($MAE / (\text{kcal mol}^{-1})$), srednje apsolutne relativne greške (procentualne greške $PD / (\%)$) i standardne devijacije ($SD / (\text{kcal mol}^{-1})$) za interkacije u 2-butenskom dimeru (za 5 model sistema): paralelnu i anti-paralelnu orijentaciju dimera *cis*-2-butena, paralelnu i anti-paralelnu orijentaciju dimera *trans*-2-butena, za *cis*-2-buten / *trans*-2-buten [51]

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVQZ	6-311++G**	6-31 G**	def2-SVP	def2-TZVP	def2-TZVPP	def2-QZVP
MP2	<i>RMSD</i>	1.35	0.25	0.08	0.14	0.81	1.78	1.46	0.49	0.18	0.17
	<i>ME</i>	1.34	0.25	0.01	-0.13	0.81	1.78	1.46	0.49	0.16	-0.15
	<i>MAE</i>	1.34	0.25	0.071	0.13	0.81	1.78	1.46	0.49	0.16	0.15
	<i>PD</i>	60.27	10.88	3.27	5.83	36.05	79.99	65.43	21.62	7.01	6.97
	<i>SD</i>	0.095	0.077	0.086	0.071	0.11	0.10	0.12	0.10	0.088	0.092
BLYP-D3	<i>RMSD</i>	0.16	0.19	0.16	0.24	0.07	0.09	0.15	0.16	0.21	0.30
	<i>ME</i>	-0.14	-0.19	-0.14	-0.23	-0.03	-0.02	-0.14	-0.15	-0.20	-0.28
	<i>MAE</i>	0.14	0.19	0.14	0.23	0.06	0.08	0.14	0.15	0.20	0.28
	<i>PD</i>	6.15	8.35	6.04	10.41	2.54	3.63	6.09	6.75	9.07	12.77
	<i>SD</i>	0.089	0.053	0.085	0.044	0.075	0.096	0.078	0.062	0.045	0.11
BLYP-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.12	0.09	0.11	0.07	0.22	0.22	0.15	0.14	0.14	-2.52
	<i>ME</i>	0.11	0.08	0.11	0.01	0.22	0.16	0.04	0.02	-0.03	-2.57
	<i>MAE</i>	0.11	0.08	0.11	0.06	0.22	0.21	0.13	0.12	0.10	-2.48
	<i>PD</i>	4.81	3.45	4.64	2.65	9.74	9.20	5.82	5.19	4.39	-2.08
	<i>SD</i>	0.042	0.041	0.041	0.074	0.055	0.167	0.167	0.159	0.150	0.071
BP86-D3	<i>RMSD</i>	0.090	0.13	0.20	0.14	0.074	0.22	0.11	0.094	0.12	0.15
	<i>ME</i>	0.049	-0.12	-0.19	-0.13	-0.031	0.18	0.08	-0.065	-0.11	-0.13
	<i>MAE</i>	0.076	0.12	0.19	0.13	0.062	0.18	0.08	0.076	0.11	0.13
	<i>PD</i>	3.37	5.23	8.45	5.86	2.73	8.35	3.72	3.42	4.89	6.04
	<i>SD</i>	0.085	0.067	0.088	0.062	0.075	0.14	0.083	0.077	0.057	0.060
BP86-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.34	0.19	0.12	0.17	0.26	0.43	0.33	0.21	0.18	0.17
	<i>ME</i>	0.33	0.17	0.10	0.15	0.25	0.39	0.28	0.14	0.10	0.15
	<i>MAE</i>	0.33	0.17	0.11	0.15	0.25	0.39	0.29	0.20	0.16	0.15

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31 G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
	<i>PD</i>	14.74	7.29	5.00	6.66	11.20	17.44	12.72	8.60	7.05	6.58
	<i>SD</i>	0.093	0.093	0.080	0.093	0.082	0.21	0.19	0.18	0.17	0.095
M05-D3	<i>RMSD</i>	0.27	0.35	0.48	0.38	0.56	0.12	0.24	0.42	0.38	0.41
	<i>ME</i>	-0.26	-0.35	-0.48	-0.37	-0.55	-0.07	-0.23	-0.41	-0.37	-0.41
	<i>MAE</i>	0.26	0.35	0.48	0.37	0.55	0.11	0.23	0.41	0.37	0.41
	<i>PD</i>	11.79	15.64	21.72	16.79	24.77	4.80	10.47	18.50	16.79	18.52
	<i>SD</i>	0.052	0.049	0.045	0.048	0.065	0.11	0.053	0.053	0.048	0.043
M052X-D3	<i>RMSD</i>	0.12	0.12	0.31	0.11	0.28	0.24	0.16	0.13	0.12	0.12
	<i>ME</i>	0.10	-0.10	-0.30	-0.08	-0.27	0.20	0.15	-0.11	-0.10	-0.10
	<i>MAE</i>	0.10	0.10	0.30	0.08	0.27	0.20	0.15	0.11	0.10	0.10
	<i>PD</i>	4.30	4.57	13.60	3.74	12.00	9.00	6.63	4.93	4.57	4.55
	<i>SD</i>	0.078	0.067	0.066	0.073	0.072	0.151	0.068	0.084	0.067	0.066
M06-D3	<i>RMSD</i>	0.29	0.57	1.03	0.52	1.23	0.44	0.25	0.72	0.55	0.62
	<i>ME</i>	-0.28	-0.56	-1.02	-0.52	-1.22	-0.43	-0.24	-0.71	-0.55	-0.61
	<i>MAE</i>	0.28	0.56	1.02	0.52	1.22	0.43	0.24	0.71	0.55	0.61
	<i>PD</i>	12.71	25.28	46.24	23.02	54.65	19.17	10.77	31.88	24.46	27.39
	<i>SD</i>	0.074	0.075	0.124	0.091	0.143	0.114	0.082	0.099	0.078	0.097
M06HF-D3	<i>RMSD</i>	0.27	0.31	0.22	0.57	0.37	0.55	0.34	0.32	0.26	0.47
	<i>ME</i>	0.26	0.29	-0.16	0.54	-0.35	0.53	0.33	0.27	0.24	0.45
	<i>MAE</i>	0.26	0.29	0.19	0.54	0.35	0.53	0.33	0.27	0.24	0.45
	<i>PD</i>	11.29	12.97	8.80	24.36	15.89	23.71	14.54	12.05	10.63	20.16
	<i>SD</i>	0.11	0.12	0.16	0.19	0.12	0.19	0.11	0.19	0.13	0.17
TPSS-D3	<i>RMSD</i>	0.09	0.09	0.16	0.11	0.08	0.20	0.08	0.09	0.10	0.12
	<i>ME</i>	-0.01	-0.06	-0.13	-0.09	-0.03	0.17	0.01	-0.04	-0.08	-0.10
	<i>MAE</i>	0.08	0.08	0.13	0.09	0.08	0.17	0.07	0.08	0.08	0.10
	<i>PD</i>	3.46	3.82	6.11	4.40	3.45	7.62	3.03	3.53	3.97	4.69
	<i>SD</i>	0.097	0.077	0.096	0.074	0.084	0.12	0.090	0.089	0.068	0.074
SS-D3	<i>RMSD</i>	0.21	0.16	0.10	0.13	0.19	0.38	0.22	0.18	0.15	0.13
	<i>ME</i>	0.19	0.13	0.07	0.11	0.17	0.37	0.20	0.16	0.12	0.10

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31 G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
	<i>MAE</i>	0.19	0.14	0.10	0.13	0.17	0.37	0.20	0.16	0.14	0.12
	<i>PD</i>	8.23	6.21	4.42	5.47	7.17	16.31	8.84	6.97	5.98	5.22
	<i>SD</i>	0.097	0.095	0.090	0.091	0.093	0.091	0.10	0.099	0.098	0.091
PBE0-D3	<i>RMSD</i>	0.12	0.05	0.11	0.06	0.06	0.28	0.13	0.06	0.05	0.07
	<i>ME</i>	0.10	-0.01	-0.09	-0.03	-0.02	0.26	0.12	0.01	-0.02	-0.04
	<i>MAE</i>	0.10	0.05	0.09	0.06	0.05	0.26	0.12	0.04	0.05	0.06
	<i>PD</i>	4.37	2.04	4.31	2.51	2.13	11.48	5.24	1.84	2.13	2.82
	<i>SD</i>	0.074	0.058	0.069	0.058	0.056	0.12	0.067	0.069	0.056	0.054
PBE0-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.16	0.056	0.057	0.040	0.047	0.32	0.18	0.077	0.050	0.95
	<i>ME</i>	0.15	0.039	-0.039	0.021	0.031	0.30	0.17	0.063	0.031	0.43
	<i>MAE</i>	0.15	0.039	0.053	0.026	0.034	0.30	0.17	0.063	0.033	0.45
	<i>PD</i>	6.61	1.67	2.40	1.07	1.44	13.61	7.48	2.74	1.40	21.00
	<i>SD</i>	0.055	0.045	0.047	0.037	0.039	0.104	0.053	0.049	0.044	0.95
B3LYP-D3	<i>RMSD</i>	0.12	0.039	0.057	0.043	0.12	0.24	0.12	0.047	0.037	0.043
	<i>ME</i>	0.10	0.005	0.021	-0.029	0.11	0.22	0.11	0.023	-0.015	-0.029
	<i>MAE</i>	0.10	0.032	0.052	0.035	0.11	0.22	0.11	0.038	0.031	0.035
	<i>PD</i>	4.67	1.39	2.33	1.54	4.76	9.92	4.74	1.68	1.35	1.54
	<i>SD</i>	0.071	0.043	0.059	0.035	0.055	0.095	0.058	0.045	0.038	0.035
B3LYP-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.091	0.023	0.020	0.052	0.087	0.209	0.096	0.026	0.039	0.091
	<i>ME</i>	0.085	-0.011	0.007	-0.047	0.081	0.203	0.091	0.011	-0.031	0.085
	<i>MAE</i>	0.085	0.021	0.016	0.047	0.081	0.203	0.091	0.021	0.034	0.085
	<i>PD</i>	3.79	0.96	0.66	2.158	3.62	9.13	4.04	0.94	1.60	3.79
	<i>SD</i>	0.035	0.023	0.020	0.026	0.033	0.054	0.035	0.026	0.027	0.035
B2PLYP-D3	<i>RMSD</i>	0.61	0.16	0.086	0.027	0.39	0.83	0.65	0.24	0.11	0.61
	<i>ME</i>	0.61	0.16	0.085	0.015	0.39	0.83	0.65	0.24	0.11	0.61
	<i>MAE</i>	0.61	0.16	0.085	0.022	0.39	0.83	0.65	0.24	0.11	0.61
	<i>PD</i>	27.27	7.02	3.81	0.98	17.47	37.20	29.05	10.60	4.86	27.27
	<i>SD</i>	0.050	0.028	0.016	0.024	0.031	0.069	0.048	0.031	0.031	0.050
Y P	<i>RMSD</i>	0.30	0.28	0.33	0.44	0.18	0.38	0.20	0.22	0.34	0.45

	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31 G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
<i>ME</i>	0.24	-0.21	-0.28	-0.43	0.02	0.38	0.20	-0.21	-0.34	-0.45
<i>MAE</i>	0.24	0.27	0.31	0.43	0.13	0.38	0.20	0.21	0.34	0.45
<i>PD</i>	10.60	12.39	14.15	19.65	5.64	17.09	8.75	9.70	15.34	20.27
<i>SD</i>	0.19	0.21	0.20	0.048	0.20	0.047	0.055	0.050	0.052	0.047
ω B97xD-D2	<i>RMSD</i>	0.09	0.25	0.43	0.23	0.43	0.11	0.052	0.23	0.23
	<i>ME</i>	-0.09	-0.25	-0.43	-0.23	-0.42	-0.04	-0.045	-0.23	-0.22
	<i>MAE</i>	0.09	0.25	0.43	0.23	0.42	0.09	0.045	0.23	0.22
	<i>PD</i>	3.94	11.26	19.20	10.26	19.03	3.90	2.10	10.27	10.09
	<i>SD</i>	0.024	0.044	0.050	0.055	0.043	0.112	0.029	0.046	0.040

Tabela PA10. Izračunate vrednosti kvadratnog korena iz srednjeg kvadratnog odstupanja (*RMSD*, kcal mol⁻¹), srednje greške (*ME*, kcal mol⁻¹), srednje apsolutne greške (*MAE*, kcal mol⁻¹), srednje apsolutne relativne greške (procentualne greške, *PD*, %) i standardne devijacije (*SD*, kcal mol⁻¹) za interkacije između 2-butena i butana (za tri model sistema): *cis*-2-buten / butan i *trans*-2-buten / butan sa paralelnom i anti-paralelnom orijentaciju [51]

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVQZ	6-311++G**	6-31G**	def2-SVP	def2-TZVP	def2-TZVPP	def2-QZVP
MP2	<i>RMSD</i>	1.38	0.27	0.14	0.085	0.87	1.79	1.54	0.55	0.21	0.11
	<i>ME</i>	1.38	0.26	0.13	-0.082	0.86	1.78	1.54	0.54	0.20	-0.11
	<i>MAE</i>	1.38	0.26	0.13	0.082	0.86	1.78	1.54	0.54	0.20	0.11
	<i>PD</i>	51.43	9.72	4.72	3.10	32.24	66.51	57.39	20.18	7.47	3.97
	<i>SD</i>	0.14	0.054	0.059	0.026	0.11	0.17	0.17	0.079	0.054	0.022
BLYP -D3	<i>RMSD</i>	0.44	0.45	0.40	0.47	0.32	0.34	0.44	0.40	0.45	0.47
	<i>ME</i>	-0.43	-0.44	-0.38	-0.47	-0.31	-0.33	-0.43	-0.39	-0.44	-0.46
	<i>MAE</i>	0.43	0.44	0.38	0.47	0.31	0.33	0.43	0.39	0.44	0.46
	<i>PD</i>	15.72	16.26	14.11	17.26	11.40	12.26	15.74	14.40	16.27	17.01
	<i>SD</i>	0.13	0.11	0.13	0.11	0.10	0.11	0.13	0.10	0.10	0.11
BLYP -D3BJ	<i>RMSD</i>	0.027	0.040	0.027	0.065	0.103	0.082	0.023	0.038	0.046	0.056
	<i>ME</i>	-0.022	-0.032	0.025	-0.062	0.098	0.075	-0.018	0.018	-0.032	-0.052
	<i>MAE</i>	0.023	0.033	0.025	0.062	0.098	0.075	0.019	0.031	0.039	0.052
	<i>PD</i>	0.86	1.26	0.92	2.35	3.63	2.77	0.74	1.15	1.52	1.98
	<i>SD</i>	0.020	0.031	0.013	0.026	0.036	0.040	0.017	0.041	0.041	0.026
BP86-D3	<i>RMSD</i>	0.27	0.39	0.43	0.40	0.36	0.26	0.24	0.35	0.38	0.40
	<i>ME</i>	-0.26	-0.39	-0.42	-0.40	-0.35	-0.25	-0.23	-0.34	-0.37	-0.40
	<i>MAE</i>	0.26	0.39	0.42	0.40	0.35	0.25	0.23	0.34	0.37	0.40
	<i>PD</i>	9.55	14.43	15.51	14.67	13.04	9.16	8.43	12.69	13.81	14.67
	<i>SD</i>	0.088	0.081	0.12	0.090	0.095	0.096	0.081	0.076	0.076	0.090
BP86-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.24	0.11	0.08	0.11	0.14	0.24	0.27	0.16	0.13	0.11
	<i>ME</i>	0.23	0.088	0.068	0.088	0.13	0.23	0.26	0.14	0.11	0.092
	<i>MAE</i>	0.23	0.088	0.068	0.088	0.13	0.23	0.26	0.14	0.11	0.092

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
	<i>PD</i>	8.45	3.19	2.49	3.20	4.83	8.71	9.57	5.31	4.18	3.33
	<i>SD</i>	0.071	0.076	0.042	0.072	0.066	0.071	0.076	0.081	0.081	0.066
M05-D3	<i>RMSD</i>	0.61	0.57	0.60	0.56	0.77	0.40	0.46	0.64	0.57	0.57
	<i>ME</i>	-0.59	-0.57	-0.60	-0.56	-0.77	-0.39	-0.46	-0.64	-0.57	-0.57
	<i>MAE</i>	0.59	0.57	0.60	0.56	0.77	0.39	0.46	0.64	0.57	0.57
	<i>PD</i>	22.32	21.28	22.40	20.87	28.74	14.59	17.18	23.77	21.14	21.26
	<i>SD</i>	0.17	0.016	0.016	0.040	0.035	0.063	0.0092	0.022	0.025	0.030
	M052X-D3	<i>RMSD</i>	0.088	0.28	0.41	0.26	0.46	0.15	0.043	0.28	0.25
<i>ME</i>		-0.085	-0.28	-0.41	-0.26	-0.46	-0.15	-0.032	-0.28	-0.25	-0.26
<i>MAE</i>		0.085	0.28	0.41	0.26	0.46	0.15	0.033	0.28	0.25	0.26
<i>PD</i>		3.22	10.45	15.19	9.57	17.27	5.53	1.28	10.58	9.46	9.56
<i>SD</i>		0.025	0.011	0.0070	0.0057	0.020	0.035	0.036	0.016	0.016	0.0070
M06-D3	<i>RMSD</i>	0.52	0.95	1.25	0.83	1.65	1.01	0.46	1.08	0.88	0.92
	<i>ME</i>	-0.52	-0.95	-1.25	-0.83	-1.65	-1.00	-0.46	-1.08	-0.88	-0.92
	<i>MAE</i>	0.52	0.95	1.25	0.83	1.65	1.00	0.46	1.08	0.88	0.92
	<i>PD</i>	19.37	35.65	46.91	30.86	61.65	37.44	17.28	40.48	33.03	34.37
	<i>SD</i>	0.066	0.048	0.041	0.054	0.086	0.11	0.087	0.054	0.039	0.054
M06HF-D3	<i>RMSD</i>	0.13	0.07	0.20	0.31	0.62	0.15	0.18	0.04	0.04	0.25
	<i>ME</i>	0.09	0.06	-0.19	0.30	-0.62	0.14	0.15	0.00	0.02	0.24
	<i>MAE</i>	0.10	0.06	0.19	0.30	0.62	0.14	0.15	0.03	0.02	0.24
	<i>PD</i>	3.66	2.27	7.15	11.33	23.02	5.45	5.37	1.20	0.79	9.13
	<i>SD</i>	0.10	0.03	0.06	0.07	0.04	0.02	0.12	0.05	0.04	0.05
TPSS-D3	<i>RMSD</i>	0.19	0.23	0.25	0.25	0.22	0.11	0.17	0.21	0.24	0.25
	<i>ME</i>	-0.19	-0.23	-0.25	-0.25	-0.22	-0.11	-0.17	-0.21	-0.24	-0.25
	<i>MAE</i>	0.19	0.23	0.25	0.25	0.22	0.11	0.17	0.21	0.24	0.25
	<i>PD</i>	7.08	8.61	9.33	9.36	8.35	3.97	6.47	7.76	8.98	9.48
	<i>SD</i>	0.03	0.04	0.01	0.04	0.03	0.03	0.03	0.05	0.04	0.03
TPSS- D3BJ	<i>RMSD</i>	0.16	0.13	0.10	0.11	0.13	0.23	0.17	0.15	0.12	0.11
	<i>ME</i>	0.13	0.09	0.07	0.07	0.10	0.22	0.15	0.11	0.08	0.07
	<i>MAE</i>	0.13	0.11	0.09	0.10	0.11	0.22	0.15	0.12	0.11	0.09

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
	<i>PD</i>	4.78	3.91	3.20	3.58	3.90	8.03	5.53	4.38	3.94	3.46
	<i>SD</i>	0.10	0.11	0.09	0.11	0.11	0.10	0.10	0.12	0.12	0.10
PBE0-D3	<i>RMSD</i>	0.19	0.23	0.25	0.25	0.22	0.11	0.17	0.21	0.24	0.28
	<i>ME</i>	-0.19	-0.23	-0.25	-0.25	-0.22	-0.11	-0.17	-0.21	-0.24	-0.28
	<i>MAE</i>	0.19	0.23	0.25	0.25	0.22	0.11	0.17	0.21	0.24	0.28
	<i>PD</i>	7.08	8.61	9.33	9.36	8.35	3.97	6.47	7.76	8.98	10.61
	<i>SD</i>	0.026	0.036	0.011	0.036	0.031	0.032	0.029	0.051	0.036	0.036
	PBE0-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.047	0.13	0.14	0.13	0.15	0.032	0.039	0.11	0.12
<i>ME</i>		-0.028	-0.12	-0.14	-0.13	-0.15	0.008	-0.008	-0.10	-0.12	-0.13
<i>MAE</i>		0.043	0.12	0.14	0.13	0.15	0.026	0.036	0.10	0.12	0.13
<i>PD</i>		1.64	4.62	5.35	4.87	5.61	0.95	1.36	3.64	4.38	4.99
<i>SD</i>		0.046	0.041	0.026	0.040	0.030	0.037	0.046	0.055	0.045	0.036
B3LYP-D3	<i>RMSD</i>	0.20	0.27	0.23	0.28	0.20	0.13	0.20	0.23	0.27	0.28
	<i>ME</i>	-0.20	-0.27	-0.23	-0.28	-0.20	-0.13	-0.20	-0.23	-0.27	-0.28
	<i>MAE</i>	0.20	0.27	0.23	0.28	0.20	0.13	0.20	0.23	0.27	0.28
	<i>PD</i>	7.41	10.05	8.53	10.54	7.30	4.93	7.29	8.68	10.05	10.42
	<i>SD</i>	0.019	0.009	0.020	0.011	0.005	0.022	0.014	0.005	0.009	0.010
B3LYP-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.083	0.15	0.12	0.16	0.076	0.025	0.076	0.12	0.15	0.16
	<i>ME</i>	-0.082	-0.15	-0.12	-0.16	-0.075	-0.015	-0.075	-0.12	-0.15	-0.16
	<i>MAE</i>	0.082	0.15	0.12	0.16	0.075	0.023	0.075	0.12	0.15	0.16
	<i>PD</i>	3.06	5.58	4.30	6.07	2.84	0.85	2.82	4.34	5.58	5.95
	<i>SD</i>	0.014	0.017	0.005	0.011	0.016	0.024	0.015	0.023	0.017	0.011
B2PLYP-D3	<i>RMSD</i>	0.41	0.041	0.065	0.15	0.21	0.56	0.47	0.085	0.062	0.16
	<i>ME</i>	0.41	-0.028	-0.058	-0.15	0.21	0.59	0.46	0.075	-0.052	-0.16
	<i>MAE</i>	0.41	0.029	0.058	0.15	0.21	0.59	0.46	0.075	0.052	0.16
	<i>PD</i>	15.19	1.15	2.24	5.60	7.59	22.05	17.17	2.73	2.01	15.19
	<i>SD</i>	0.072	0.037	0.036	0.027	0.058	0.080	0.083	0.048	0.042	0.072
D3 BJ	<i>RMSD</i>	0.056	0.40	0.43	0.52	0.17	0.22	0.10	0.30	0.43	0.53
	<i>ME</i>	0.038	-0.40	-0.43	-0.52	-0.17	0.21	0.09	-0.30	-0.43	-0.53

	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP	
<i>MAE</i>	0.045	0.40	0.43	0.52	0.17	0.21	0.09	0.30	0.43	0.53	
<i>PD</i>	1.62	14.95	16.19	19.55	6.37	7.97	3.34	11.23	15.95	19.69	
<i>SD</i>	0.051	0.017	0.007	0.005	0.040	0.061	0.060	0.030	0.016	0.0057	
ω B97xD-D2	<i>RMSD</i>	0.34	0.54	0.62	0.50	0.75	0.50	0.29	0.52	0.49	0.52
	<i>ME</i>	-0.34	-0.54	-0.62	-0.50	-0.75	-0.49	-0.29	-0.52	-0.49	-0.52
	<i>MAE</i>	1.07	1.21	1.27	1.18	1.36	1.20	1.03	1.19	1.18	1.20
	<i>PD</i>	12.63	19.98	22.93	18.46	27.79	18.28	10.77	19.36	18.36	19.45
	<i>SD</i>	0.035	0.048	0.080	0.060	0.087	0.097	0.029	0.043	0.046	0.066

Tabela PA11. Izračunate vrednosti kvadratnog korena iz srednjeg kvadratnog odstupanja (*RMSD*, kcal mol⁻¹), srednje greške (*ME*, kcal mol⁻¹), srednje apsolutne greške (*MAE*, kcal mol⁻¹), srednje apsolutne relativne greške (procentualne greške, *PD*, %) i standarne devijacije (*SD*, kcal mol⁻¹) za interakcije između butanskih molekula (za dva model sistema): butanski dimer sa paralelnom i anti-paralelnom orijentaciju [51]

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
MP2	<i>RMSD</i>	1.50	0.43	0.31	0.09	1.05	1.76	1.67	0.80	0.37	0.072
	<i>ME</i>	1.22	0.35	0.25	0.07	0.85	1.44	1.36	0.65	0.30	0.053
	<i>MAE</i>	1.22	0.35	0.25	0.07	0.85	1.44	1.36	0.65	0.30	0.053
	<i>PD</i>	49.91	14.22	10.14	2.80	34.62	58.67	55.41	26.45	12.38	2.19
	<i>SD</i>	0.018	0.011	0.011	0.011	0.025	0.011	0.011	0.011	0.004	0.018
BLYP-D3	<i>RMSD</i>	0.71	0.61	0.61	0.64	0.46	0.66	0.72	0.53	0.62	0.65
	<i>ME</i>	-0.58	-0.50	-0.50	-0.52	-0.38	-0.53	-0.58	-0.43	-0.51	-0.53
	<i>MAE</i>	0.58	0.50	0.50	0.52	0.38	0.53	0.58	0.43	0.51	0.53
	<i>PD</i>	23.53	20.26	20.25	21.07	15.37	21.70	23.73	17.40	20.67	21.48
	<i>SD</i>	0.025	0.011	0.0035	0.011	0.011	0.032	0.018	0.011	0.011	0.011
BLYP-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.40	0.35	0.35	0.0087	0.30	0.36	0.41	0.31	0.35	0.0041
	<i>ME</i>	-0.31	-0.23	-0.23	0.0034	-0.11	-0.27	-0.32	-0.16	-0.25	-0.0016
	<i>MAE</i>	0.31	0.26	0.27	0.0075	0.26	0.27	0.32	0.26	0.25	0.0025
	<i>PD</i>	12.47	10.28	10.69	0.30	10.39	10.64	12.88	10.35	10.06	0.10
	<i>SD</i>	0.35	0.36	0.38	0.011	0.36	0.34	0.35	0.36	0.36	0.0035
BP86-D3	<i>RMSD</i>	0.32	0.43	0.46	0.44	0.38	0.49	0.30	0.35	0.42	0.45
	<i>ME</i>	-0.27	-0.36	-0.38	-0.37	-0.31	-0.40	-0.25	-0.29	-0.35	-0.37
	<i>MAE</i>	0.27	0.36	0.38	0.37	0.31	0.40	0.25	0.29	0.35	0.37
	<i>PD</i>	10.86	14.53	15.55	14.94	12.70	16.37	10.04	11.68	14.12	15.14
	<i>SD</i>	0.018	0.018	0.025	0.018	0.011	0.011	0.018	0.018	0.018	0.025
BP86-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.41	0.37	0.37	0.30	0.38	0.36	0.42	0.40	0.37	0.30
	<i>ME</i>	0.038	-0.052	-0.077	0.23	-0.0066	-0.10	0.059	0.018	-0.042	0.23
	<i>MAE</i>	0.32	0.32	0.32	0.23	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32	0.23
	<i>PD</i>	12.98	12.90	13.08	9.54	12.74	12.65	13.00	12.97	12.91	9.54
	<i>SD</i>	0.45	0.45	0.46	0.03	0.44	0.44	0.45	0.45	0.45	0.032

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
M05-D3	RMSD	0.80	0.95	0.91	0.91	1.17	0.85	0.78	1.05	0.93	0.91
	ME	-0.65	-0.78	-0.74	-0.74	-0.95	-0.70	-0.64	-0.86	-0.76	-0.75
	MAE	0.65	0.78	0.74	0.74	0.95	0.70	0.64	0.86	0.76	0.75
	PD	26.57	31.87	30.25	30.24	38.81	28.40	26.16	34.93	31.05	30.45
	SD	0.011	0.011	0.0035	0.011	0.0035	0.018	0.011	0.0035	0.011	0.0035
M052X-D3	RMSD	0.19	0.43	0.53	0.43	0.59	0.48	0.14	0.41	0.40	0.41
	ME	-0.16	-0.36	-0.44	-0.36	-0.49	-0.40	-0.12	-0.34	-0.34	-0.34
	MAE	0.16	0.36	0.44	0.36	0.49	0.40	0.12	0.34	0.34	0.34
	PD	6.56	14.51	17.78	14.71	20.02	16.34	4.93	13.90	13.70	13.89
	SD	0.039	0.046	0.032	0.053	0.039	0.053	0.039	0.039	0.046	0.053
M06-D3	RMSD	0.56	1.35	1.39	1.22	2.12	1.63	0.50	1.48	1.24	1.28
	ME	-0.47	-1.13	-1.15	-1.03	-1.76	-1.36	-0.42	-1.23	-1.04	-1.08
	MAE	0.47	1.13	1.15	1.03	1.76	1.36	0.42	1.23	1.04	1.08
	PD	18.99	46.06	46.91	41.76	71.76	55.25	17.16	50.15	42.19	43.81
	SD	0.060	0.12	0.081	0.16	0.12	0.12	0.053	0.11	0.13	0.14
M06HF-D3	RMSD	0.51	0.31	0.17	0.52	0.34	0.20	0.52	0.27	0.27	0.51
	ME	0.39	0.21	0.11	0.39	-0.29	0.12	0.40	0.18	0.18	0.37
	MAE	0.39	0.21	0.11	0.39	0.29	0.12	0.40	0.18	0.18	0.37
	PD	16.09	8.78	4.48	15.92	11.85	5.10	16.50	7.35	7.55	15.32
	SD	0.074	0.12	0.08	0.12	0.067	0.10	0.074	0.11	0.10	0.13
TPSS-D3	RMSD	0.41	0.41	0.44	0.43	0.35	0.42	0.41	0.35	0.43	0.44
	ME	-0.34	-0.34	-0.37	-0.36	-0.29	-0.34	-0.34	-0.29	-0.36	-0.37
	MAE	0.34	0.34	0.37	0.36	0.29	0.34	0.34	0.29	0.36	0.37
	PD	13.71	13.71	14.93	14.53	11.88	13.92	13.71	11.87	14.53	14.94
	SD	0.018	0.018	0.032	0.018	0.011	0.011	0.018	0.025	0.018	0.018
TPSS-D3BJ	RMSD	0.26	0.26	0.28	0.06	0.24	0.26	0.26	0.25	0.27	0.05
	ME	-0.14	-0.14	-0.17	0.05	-0.09	-0.14	-0.14	-0.09	-0.16	0.04
	MAE	0.21	0.21	0.22	0.05	0.21	0.21	0.21	0.22	0.21	0.04
	PD	8.54	8.54	8.91	1.98	8.37	8.33	8.54	8.78	8.52	1.57
	SD	0.30	0.30	0.31	0.011	0.29	0.29	0.30	0.31	0.30	0.011

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
PBE0-D3	<i>RMSD</i>	0.40	0.48	0.51	0.50	0.48	0.51	0.39	0.44	0.48	0.50
	<i>ME</i>	-0.33	-0.40	-0.42	-0.41	-0.39	-0.42	-0.32	-0.36	-0.39	-0.41
	<i>MAE</i>	0.33	0.40	0.42	0.41	0.39	0.42	0.32	0.36	0.39	0.41
	<i>PD</i>	13.32	16.17	16.98	16.58	15.97	16.99	13.12	14.54	15.96	16.78
	<i>SD</i>	0.0035	0.0035	0.018	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.011	0.011
PBE0-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.25	0.32	0.34	0.19	0.31	0.34	0.24	0.27	0.32	0.20
	<i>ME</i>	-0.21	-0.27	-0.30	-0.16	-0.27	-0.29	-0.20	-0.23	-0.27	-0.16
	<i>MAE</i>	0.21	0.27	0.30	0.16	0.27	0.29	0.20	0.23	0.27	0.16
	<i>PD</i>	8.31	10.95	11.97	6.38	10.75	11.77	7.90	9.32	10.95	6.58
	<i>SD</i>	0.17	0.18	0.19	0.0035	0.17	0.18	0.17	0.18	0.18	0.011
B3LYP-D3	<i>RMSD</i>	0.47	0.45	0.46	0.48	0.37	0.47	0.48	0.39	0.46	0.48
	<i>ME</i>	-0.38	-0.37	-0.38	-0.39	-0.30	-0.38	-0.39	-0.32	-0.38	-0.39
	<i>MAE</i>	0.38	0.37	0.38	0.39	0.30	0.38	0.39	0.32	0.38	0.39
	<i>PD</i>	15.57	14.96	15.36	15.77	12.31	15.37	15.98	12.92	15.37	15.77
	<i>SD</i>	0.018	0.011	0.004	0.011	0.018	0.025	0.018	0.011	0.011	0.011
B3LYP-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.29	0.28	0.29	0.16	0.21	0.29	0.30	0.23	0.29	0.16
	<i>ME</i>	-0.25	-0.24	-0.25	-0.13	-0.17	-0.25	-0.26	-0.19	-0.25	-0.13
	<i>MAE</i>	0.25	0.24	0.25	0.13	0.17	0.25	0.26	0.19	0.25	0.13
	<i>PD</i>	10.15	9.53	9.93	5.17	6.68	9.95	10.56	7.49	9.94	5.37
	<i>SD</i>	0.17	0.17	0.19	0.011	0.17	0.16	0.17	0.17	0.17	0.0035
B2PLYP-D3	<i>RMSD</i>	0.21	0.15	0.22	0.28	0.087	0.31	0.26	0.016	0.18	0.29
	<i>ME</i>	0.18	-0.12	-0.18	-0.23	0.073	0.26	0.22	-0.0016	-0.15	-0.24
	<i>MAE</i>	0.18	0.12	0.18	0.23	0.073	0.26	0.22	0.013	0.15	0.24
	<i>PD</i>	7.26	4.97	7.21	9.25	2.99	10.53	8.90	0.51	5.99	9.66
	<i>SD</i>	0.018	0.018	0.011	0.011	0.011	0.018	0.018	0.018	0.011	0.011
B2PLYP-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.14	0.34	0.40	0.55	0.15	0.20	0.16	0.21	0.38	0.55
	<i>ME</i>	0.08	-0.22	-0.28	-0.45	-0.03	0.16	0.12	-0.10	-0.25	-0.45
	<i>MAE</i>	0.11	0.22	0.28	0.45	0.11	0.16	0.12	0.11	0.25	0.45
	<i>PD</i>	4.51	9.14	11.38	18.21	4.41	6.35	4.72	4.69	10.37	18.41
	<i>SD</i>	0.16	0.16	0.15	0.0035	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.011

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
ω B97xD-D2	<i>RMSD</i>	0.44	0.74	0.73	0.70	0.95	0.87	0.40	0.71	0.69	0.71
	<i>ME</i>	-0.37	-0.61	-0.61	-0.58	-0.78	-0.72	-0.33	-0.58	-0.57	-0.59
	<i>MAE</i>	0.37	0.61	0.61	0.58	0.78	0.72	0.33	0.58	0.57	0.59
	<i>PD</i>	14.93	24.93	24.72	23.49	31.66	29.20	13.51	23.70	23.09	23.90
	<i>SD</i>	0.032	0.025	0.032	0.032	0.018	0.032	0.025	0.025	0.032	0.032

Tabela PA12. Izračunate vrednosti kvadratnog korena iz srednjeg kvadratnog odstupanja (*RMSD*, kcal mol⁻¹), srednje greške (*ME*, kcal mol⁻¹), srednje apsolutne greške (*MAE*, kcal mol⁻¹), srednje apsolutne relativne greške (procentualne greške, *PD*, %) i standardne devijacije (*SD*, kcal mol⁻¹) za interkacije u svih deset model sistema 2-butenskog dimera (5 model sistema), između 2-butena i butanskih molekula (3 model sistema) i između butanskih molekula (2 model sistema) [51]

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
MP2	<i>RMSD</i>	1.33	0.28	0.14	0.11	0.84	1.72	1.47	0.54	0.22	0.14
	<i>ME</i>	1.33	0.27	0.094	-0.074	0.83	1.71	1.46	0.53	0.20	-0.10
	<i>MAE</i>	1.33	0.27	0.12	0.10	0.83	1.71	1.46	0.53	0.20	0.12
	<i>PD</i>	55.55	11.20	5.08	4.40	34.62	71.69	61.01	22.15	8.22	5.11
	<i>SD</i>	0.11	0.071	0.12	0.092	0.092	0.18	0.13	0.10	0.086	0.10
BLYP-D3	<i>RMSD</i>	0.37	0.36	0.33	0.39	0.25	0.31	0.37	0.31	0.36	0.41
	<i>ME</i>	-0.31	-0.32	-0.28	-0.36	-0.18	-0.21	-0.31	-0.28	-0.33	-0.38
	<i>MAE</i>	0.31	0.32	0.28	0.36	0.20	0.25	0.31	0.28	0.33	0.38
	<i>PD</i>	12.50	13.10	11.31	14.60	7.76	9.83	12.51	11.18	13.55	15.78
	<i>SD</i>	0.21	0.16	0.18	0.15	0.18	0.24	0.21	0.15	0.15	0.14
BLYP-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.20	0.17	0.18	0.06	0.21	0.23	0.21	0.17	0.19	0.056
	<i>ME</i>	0.73	0.72	0.74	0.73	0.81	0.80	0.73	0.74	0.70	-0.007
	<i>MAE</i>	0.90	0.90	0.90	0.85	0.91	0.94	0.90	0.88	0.90	0.042

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
	<i>PD</i>	37.86	37.97	37.53	35.80	38.08	39.13	37.90	37.03	37.65	1.80
	<i>SD</i>	1.18	1.18	1.17	1.15	1.12	1.14	1.18	1.16	1.19	0.058
BP86-D3	<i>RMSD</i>	0.20	0.28	0.32	0.29	0.25	0.28	0.19	0.24	0.27	0.29
	<i>ME</i>	-0.11	-0.25	-0.30	-0.26	-0.18	-0.063	-0.079	-0.19	-0.24	-0.26
	<i>MAE</i>	0.17	0.25	0.30	0.26	0.20	0.25	0.16	0.20	0.24	0.26
	<i>PD</i>	6.72	9.85	11.99	10.32	7.82	10.19	6.40	7.85	9.41	10.45
	<i>SD</i>	0.18	0.15	0.14	0.15	0.17	0.28	0.18	0.15	0.14	0.15
BP86-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.31	0.20	0.18	0.17	0.25	0.36	0.31	0.23	0.21	0.17
	<i>ME</i>	0.24	0.10	0.053	0.15	0.16	0.24	0.23	0.12	0.07	0.15
	<i>MAE</i>	0.30	0.17	0.14	0.15	0.23	0.33	0.28	0.20	0.18	0.15
	<i>PD</i>	12.50	7.18	5.86	6.20	9.60	13.86	11.83	8.49	7.36	6.20
	<i>SD</i>	0.20	0.19	0.18	0.089	0.19	0.28	0.22	0.20	0.20	0.088
M05-D3	<i>RMSD</i>	0.48	0.53	0.58	0.52	0.72	0.39	0.42	0.60	0.53	0.54
	<i>ME</i>	-0.44	-0.50	-0.57	-0.50	-0.70	-0.29	-0.38	-0.57	-0.51	-0.53
	<i>MAE</i>	0.44	0.50	0.57	0.50	0.70	0.31	0.38	0.57	0.51	0.53
	<i>PD</i>	17.91	20.58	23.63	20.70	28.77	12.45	15.62	23.36	20.95	21.73
	<i>SD</i>	0.21	0.18	0.11	0.16	0.17	0.27	0.17	0.19	0.16	0.14
M052X-D3	<i>RMSD</i>	0.12	0.24	0.37	0.23	0.39	0.26	0.13	0.24	0.22	0.22
	<i>ME</i>	-0.01	-0.21	-0.36	-0.19	-0.37	-0.03	0.04	-0.21	-0.19	-0.20
	<i>MAE</i>	0.11	0.21	0.36	0.19	0.37	0.22	0.11	0.21	0.19	0.20
	<i>PD</i>	4.43	8.32	14.91	7.68	15.19	9.43	4.68	8.42	7.86	7.92
	<i>SD</i>	0.13	0.12	0.077	0.13	0.12	0.27	0.13	0.12	0.11	0.11
M06-D3	<i>RMSD</i>	0.41	0.83	1.13	0.74	1.48	0.88	0.36	0.96	0.78	0.82
	<i>ME</i>	-0.39	-0.79	-1.12	-0.71	-1.46	-0.79	-0.34	-0.93	-0.75	-0.80
	<i>MAE</i>	0.39	0.79	1.12	0.71	1.46	0.79	0.34	0.93	0.75	0.80
	<i>PD</i>	15.96	32.55	46.58	29.12	60.17	31.87	14.00	38.12	30.58	32.77
	<i>SD</i>	0.13	0.26	0.14	0.23	0.28	0.41	0.13	0.25	0.23	0.22
M06H F-D3	<i>RMSD</i>	0.27	0.24	0.20	0.47	0.45	0.40	0.32	0.24	0.21	0.40
	<i>ME</i>	0.23	0.20	-0.12	0.44	-0.42	0.33	0.29	0.17	0.16	0.37
	<i>MAE</i>	0.24	0.20	0.17	0.44	0.42	0.33	0.29	0.18	0.16	0.37

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP	
B3LYP	P-	PD	9.96	8.92	7.44	18.77	17.22	14.51	12.18	7.86	7.06	15.88
		SD	0.14	0.14	0.16	0.17	0.16	0.24	0.14	0.18	0.14	0.15
	D3BJ	RMSD	0.19	0.21	0.24	0.22	0.19	0.22	0.19	0.18	0.22	0.23
		ME	-0.13	-0.17	-0.21	-0.19	-0.14	-0.01	-0.12	-0.14	-0.18	-0.20
		MAE	0.16	0.18	0.21	0.19	0.16	0.19	0.15	0.16	0.19	0.20
		PD	6.60	7.23	8.84	7.92	6.61	7.78	6.20	6.47	7.59	8.18
		SD	0.15	0.13	0.12	0.13	0.13	0.23	0.16	0.13	0.13	0.12
	D3BJ	RMSD	0.20	0.17	0.15	0.12	0.18	0.32	0.22	0.19	0.17	0.11
		ME	0.11	0.068	0.022	0.085	0.095	0.22	0.12	0.10	0.053	0.077
		MAE	0.18	0.15	0.12	0.10	0.16	0.29	0.19	0.16	0.14	0.10
		PD	7.26	5.99	4.95	4.20	6.43	12.23	7.79	6.55	5.88	3.96
		SD	0.18	0.17	0.16	0.083	0.16	0.24	0.19	0.17	0.17	0.081
	D3BJ	RMSD	0.20	0.22	0.24	0.23	0.22	0.28	0.20	0.20	0.22	0.25
		ME	-0.072	-0.15	-0.20	-0.17	-0.16	0.01	-0.06	-0.13	-0.16	-0.19
		MAE	0.17	0.17	0.21	0.18	0.17	0.24	0.18	0.15	0.17	0.20
		PD	6.98	6.83	8.35	7.38	6.77	10.33	7.19	6.16	6.95	7.95
		SD	0.19	0.17	0.14	0.16	0.16	0.29	0.20	0.16	0.16	0.16
	D3BJ	RMSD	0.16	0.16	0.17	0.10	0.16	0.27	0.16	0.14	0.15	0.11
		ME	0.025	-0.071	-0.12	-0.06	-0.08	0.10	0.04	-0.04	-0.07	-0.07
		MAE	0.13	0.11	0.13	0.08	0.11	0.22	0.13	0.11	0.11	0.084
		PD	5.46	4.41	5.20	3.28	4.55	9.44	5.73	4.33	4.20	3.33
		SD	0.16	0.15	0.13	0.091	0.14	0.26	0.17	0.14	0.14	0.085
	D3BJ	RMSD	0.22	0.22	0.21	0.23	0.19	0.25	0.22	0.19	0.23	0.23
		ME	-0.084	-0.15	-0.13	-0.18	-0.066	-0.005	-0.084	-0.12	-0.16	-0.18
MAE		0.19	0.17	0.17	0.18	0.17	0.22	0.19	0.15	0.17	0.18	
PD		7.67	6.70	6.80	7.09	7.03	9.51	7.75	6.03	6.76	7.05	
SD		0.21	0.17	0.18	0.16	0.19	0.26	0.22	0.16	0.16	0.16	
D3BJ	RMSD	0.15	0.15	0.14	0.11	0.12	0.19	0.15	0.12	0.15	0.11	
	ME	-0.03	-0.10	-0.08	-0.10	-0.02	0.05	-0.03	-0.07	-0.11	-0.10	
	MAE	0.12	0.10	0.09	0.10	0.10	0.16	0.12	0.08	0.11	0.10	

		cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc- pVDZ	cc-pVQZ	6-311 ++G**	6-31G**	def2-SVP	def2- TZVP	def2- TZVPP	def2- QZVP
	<i>PD</i>	4.85	4.06	3.61	3.94	4.00	6.81	4.98	3.27	4.46	3.85
	<i>SD</i>	0.15	0.11	0.12	0.058	0.12	0.20	0.16	0.11	0.11	0.059
B2PLYP-D3	<i>RMSD</i>	0.49	0.13	0.11	0.13	0.30	0.68	0.53	0.18	0.11	0.14
	<i>ME</i>	1.09	0.79	0.75	0.70	0.95	1.23	1.12	0.85	0.76	-0.09
	<i>MAE</i>	1.09	0.86	0.86	0.87	0.96	1.23	1.12	0.88	0.86	0.10
	<i>PD</i>	45.66	36.09	36.19	36.70	40.05	51.37	46.81	36.64	36.11	4.14
	<i>SD</i>	0.92	1.12	1.15	1.18	1.01	0.85	0.91	1.07	1.14	0.11
B2PLYP-D3BJ	<i>RMSD</i>	0.22	0.32	0.36	0.47	0.17	0.31	0.17	0.23	0.36	0.47
	<i>ME</i>	0.15	-0.27	-0.33	-0.46	-0.044	0.29	0.15	-0.22	-0.35	-0.47
	<i>MAE</i>	0.16	0.30	0.34	0.46	0.14	0.29	0.15	0.22	0.35	0.47
	<i>PD</i>	6.69	12.51	14.21	19.34	5.61	12.20	6.32	9.16	14.53	19.72
	<i>SD</i>	0.17	0.18	0.16	0.052	0.17	0.12	0.087	0.096	0.090	0.048
ωB97xD-D2	<i>RMSD</i>	0.26	0.44	0.53	0.41	0.62	0.43	0.22	0.42	0.40	0.43
	<i>ME</i>	-0.22	-0.41	-0.52	-0.38	-0.59	-0.31	-0.18	-0.39	-0.37	-0.41
	<i>MAE</i>	0.22	0.41	0.52	0.38	0.59	0.34	0.18	0.39	0.37	0.41
	<i>PD</i>	8.75	16.61	21.42	15.37	24.18	13.27	6.98	15.68	15.17	16.69
	<i>SD</i>	0.14	0.17	0.11	0.17	0.18	0.31	0.14	0.17	0.16	0.15

Tabela PA13. Spisak nivoa teorije (metode sa baznim skupom) čije vrednosti kvadratnog korena iz srednjeg kvadratnog odstupanja (RMSD / (kcal mol⁻¹) su manje od 0,100 kcal mol⁻¹, za interkacije svih model sistema 2-butenskog dimera (5 model sistema: paralelnu i anti-paralelnu orijentaciju dimera *cis*-2-butena, paralelnu i anti-paralelnu orijentaciju dimera *trans*-2-butena, za *cis*-2-buten / *trans*-2-buten, tabela PA9), između 2-butena i butana (3 model sistema: *cis*-2-buten / butan i *trans*-2-buten / butan sa paralelnom i anti-paralelnom orijentaciju, tabela PA10), između butanskih molekula (2 model sistema: butanski dimer sa paralelnom i anti-paralelnom orijentaciju, tabela PA11) [51]

	2-butene dimers					2-butene / butane			butane dimer	
	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti-par. orijen.	<i>trans</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2-buten dimer anti-par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2-buten	<i>cis</i> -2-buten / butan	<i>trans</i> -2-buten / butan par. orijen.	<i>trans</i> -2-buten / butan anti-par. orijen.	butan dimer par. orijen.	butan dimer anti-par. orijen.
MP2/ aug-cc-pVDZ	X	X	X		X	X		X		
MP2/ cc-pVQZ	X		X			X	X		X	X
MP2/ def2-QZVP				X	X	X	X		X	X
BLYP-D3/ cc-pVDZ		X		X	X					
BLYP-D3/ aug-cc-pVDZ		X		X	X					
BLYP-D3/ 6-311++G**		X	X	X	X					
BLYP-D3/ 6-31G**		X	X	X	X					
BLYP-D3/ def2-SVP		X		X	X					

	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti- par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer anti- par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2- buten	<i>cis</i> -2-buten / butan	<i>trans</i> -2- buten / butan par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten / butan anti- par. orijen.	butan dimer par. orijen.	butan dimer anti- par. orijen.
BLYP-D3/ def2-TZVP				X	X					
BLYP-D3BJ/ cc-pVDZ				X	X	X	X	X	X	
BLYP-D3BJ/ cc-pVTZ	X	X		X	X	X	X	X	X	
BLYP-D3BJ/ aug-cc-pVDZ				X		X	X	X	X	
BLYP-D3BJ/ cc-pVQZ	X	X		X	X	X	X	X	X	X
BLYP-D3BJ/ 6-311++G**								X		
BLYP-D3BJ/ 6-31G**						X		X	X	
BLYP-D3BJ/ def2-SVP				X	X	X	X	X	X	
BLYP-D3BJ/ def2-TZVP		X		X	X	X	X	X	X	
BLYP-D3BJ/ def2-TZVPP		X		X	X	X	X	X	X	
BLYP-D3BJ/ def2-QZVP	X	X		X	X	X	X	X	X	X
BP86-D3/ cc-pVDZ	X		X	X						

	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti- par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer anti- par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2- buten	<i>cis</i> -2-buten / butan	<i>trans</i> -2- buten / butan par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten / butan anti- par. orijen.	butan dimer par. orijen.	butan dimer anti- par. orijen.
BP86-D3/ cc-pVTZ		X			X					
BP86-D3/ aug-cc-pVDZ					X					
BP86-D3/ cc-pVQZ		X			X					
BP86-D3/ 6-311++G**		X		X	X					
BP86-D3/ 6-31G**	X		X							
BP86-D3/ def2-SVP	X		X	X						
BP86-D3/ def2-TZVP		X		X	X					
BP86-D3/ def2-TZVPP		X			X					
BP86-D3/ def2-QZVP		X			X					
BP86-D3BJ/ cc-pVTZ				X		X		X		
BP86-D3BJ/ aug-cc-pVDZ				X		X		X		
BP86-D3BJ/ cc-pVQZ				X				X		

	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti- par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer anti- par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2- buten	<i>cis</i> -2-buten / butan	<i>trans</i> -2- buten / butan par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten / butan anti- par. orijen.	butan dimer par. orijen.	butan dimer anti- par. orijen.
BP86-D3BJ/ 6-31++1G**								X		
BP86-D3BJ/ 6-31G**	X									
BP86-D3BJ/ def2-SVP	X									
BP86-D3BJ/ def2-TZVP				X				X		
BP86-D3BJ/ def2-TZVPP				X				X		
BP86-D3BJ/ def2-QZVP				X				X		
M05-D3/ 6-31G**		X								
M052X-D3/ cc-pVDZ	X		X			X	X			
M052X-D3/ cc-pVTZ		X		X	X					
M052X-D3/ cc-pVQZ		X		X	X					
M052X-D3/ 6-31G**	X		X							
M052X-D3/ def2-SVP	X		X			X	X	X	X	

	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti- par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer anti- par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2- buten	<i>cis</i> -2-buten / butan	<i>trans</i> -2- buten / butan par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten / butan anti- par. orijen.	butan dimer par. orijen.	butan dimer anti- par. orijen.
M052X-D3/ def2-TZVP		X		X	X					
M052X-D3/ def2-TZVPP		X		X	X					
M052X-D3/ def2-QZVP		X		X	X					
M06HF-D3/ cc-pVDZ				X				X		
M06HF-D3/ cc-pVTZ						X	X	X		
M06HF-D3/ aug-cc-pVDZ					X					X
M06HF-D3/ 6-31G**										X
M06HF-D3/ def2-SVP								X		
M06HF-D3/ def2-TZVP	X					X	X	X		
M06HF-D3/ def2-TZVPP						X	X	X		
TPSS-D3/ cc-pVDZ	X		X	X	X					
TPSS-D3/ cc-pVTZ		X	X	X	X					

	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti- par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer anti- par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2- buten	<i>cis</i> -2-buten / butan	<i>trans</i> -2- buten / butan par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten / butan anti- par. orijen.	butan dimer par. orijen.	butan dimer anti- par. orijen.
TPSS-D3/ aug-cc-pVDZ		X		X	X					
TPSS-D3/ cc-pVQZ		X		X	X					
TPSS-D3/ 6-312++G**		X	X	X	X					
TPSS-D3/ 6-31G**	X		X				X			
TPSS-D3/ def2-SVP	X		X	X	X					
TPSS-D3/ def2-TZVP		X	X	X	X					
TPSS-D3/ def2-TZVPP		X	X	X	X					
TPSS-D3/ def2-QZVP		X		X	X					
TPSS-D3BJ/ cc-pVDZ				X				X	X	
TPSS-D3BJ/ cc-pVTZ				X				X	X	
TPSS-D3BJ/ aug-cc-pVDZ	X			X		X		X	X	
TPSS-D3BJ/ cc-pVQZ				X		X		X	X	X

	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti- par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer anti- par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2- buten	<i>cis</i> -2-buten / butan	<i>trans</i> -2- buten / butan par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten / butan anti- par. orijen.	butan dimer par. orijen.	butan dimer anti- par. orijen.
TPSS-D3BJ/ 6-311++G**				X				X	X	
TPSS-D3BJ/ def2-SVP				X				X	X	
TPSS-D3BJ/ def2-TZVP				X				X		
TPSS-D3BJ/ def2-TZVPP				X		X		X	X	
TPSS-D3BJ/ def2-QZVP				X	X	X		X	X	X
PBE0-D3/ cc-pVDZ	X	□	X	X	X					
PBE0-D3/ cc-pVTZ	X	X	X	X	X					
PBE0-D3/ aug-cc-pVDZ		X		X	X					
PBE0-D3/ cc-pVQZ	X	X	X	X	X					
PBE0-D3/ 6-311++G**	X	X	X	X	X					
PBE0-D3/ def2-SVP	X									
PBE0-D3/ def2-TZVP	X		X	X	X					

	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti- par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer anti- par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2- buten	<i>cis</i> -2-buten / butan	<i>trans</i> -2- buten / butan par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten / butan anti- par. orijen.	butan dimer par. orijen.	butan dimer anti- par. orijen.
PBE0-D3/ def2-TZVPP	X	X	X	X	X					
PBE0-D3/ def2-QZVP	X	X	X	X	X					
PBE0-D3BJ/ cc-pVDZ						X	X	X	X	
PBE0-D3BJ/ cc-pVTZ	X		X	X	X		X			
PBE0-D3BJ/ aug-cc-pVDZ	X	X	X	X	X					
PBE0-D3BJ/ cc-pVQZ	X	X	X	X	X		X			
PBE0-D3BJ/ 6-311++G**	X	X	X	X	X					
PBE0-D3BJ/ 6-31G**						X	X	X		
PBE0-D3BJ/ def2-SVP						X	X	X	X	
PBE0-D3BJ/ def2-TZVP	X		X	X	X	X	X			
PBE0-D3BJ/ def2-TZVPP	X		X	X	X		X			
PBE0-D3BJ/ def2-QZVP	X	X	X	X	X		X			

	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti- par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer anti- par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2- buten	<i>cis</i> -2-buten / butan	<i>trans</i> -2- buten / butan par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten / butan anti- par. orijen.	butan dimer par. orijen.	butan dimer anti- par. orijen.
B3LYP-D3/ cc-pVDZ	X		X		X					
B3LYP-D3/ cc-pVTZ	X	X	X	X	X					
B3LYP-D3/ aug-cc-pVDZ	X	X	X	X	X					
B3LYP-D3/ cc-pVQZ	X	X	X	X	X					
B3LYP-D3/ 6-311++G**	X		X							
B3LYP-D3/ def2-SVP	X		X		X					
B3LYP-D3/ def2-TZVP	X	X	X	X	X					
B3LYP-D3/ def2-TZVPP	X	X	X	X	X					
B3LYP-D3/ def2-QZVP	X	X	X	X	X					
B3LYP- D3BJ/ cc-pVDZ	X		X	X	X	X	X	X		
B3LYP- D3BJ/ cc-pVTZ	X	X	X	X	X					
B3LYP- D3BJ/ aug-cc-pVDZ	X	X	X	X	X					

	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti- par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer anti- par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2- buten	<i>cis</i> -2-buten / butan	<i>trans</i> -2- buten / butan par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten / butan anti- par. orijen.	butan dimer par. orijen.	butan dimer anti- par. orijen.
B3LYP- D3BJ/ cc-pVQZ	X	X	X	X	X					
B3LYP- D3BJ/ 6-311++G***	X			X	X	X	X	X		
B3LYP- D3BJ/ 6-31G*						X	X	X	X	
B3LYP- D3BJ/ def2-SVP	X			X	X	X	X	X		
B3LYP- D3BJ/ def2-TZVP	X	X	X	X	X		X		X	
B3LYP-D3BJ /def2-TZVPP	X	X	X	X	X					
B3LYP- D3BJ/ def2-QZVP	X	X	X	X	X					
B2PLYP-D3/ cc-pVTZ						X	X	X		
B2PLYP-D3 /aug-cc-pVDZ	X	X		X	X	X	X	X		
B2PLYP-D3/ cc-pVQZ	X	X	X	X	X					
B2PLYP-D3/ 6-311++G**									X	X

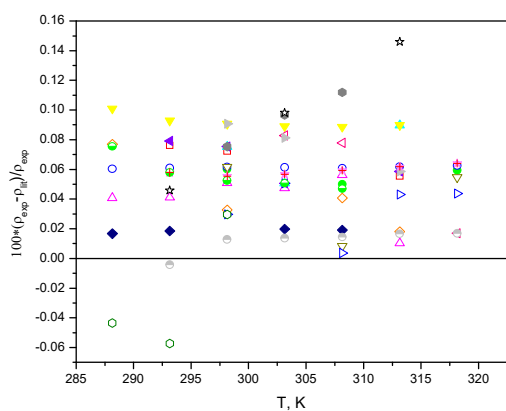
	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti- par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer anti- par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2- buten	<i>cis</i> -2-buten / butan	<i>trans</i> -2- buten / butan par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten / butan anti- par. orijen.	butan dimer par. orijen.	butan dimer anti- par. orijen.
B2PLYP-D3/ def2-TZVP						X		X	X	X
B2PLYP-D3/ def2-TZVPP				X	X	X	X	X		
B2PLYP-D3/ def2-QZVP	X	X	X	X	X					
B2PLYP- D3BJ/ cc-pVTZ						X	X	X	X	
B2PLYP- D3BJ/ aug-cc-pVDZ	X									
B2PLYP- D3BJ/ 6-311++G**		X	X		X					X
B2PLYP- D3BJ/ 6-31G*									X	
B2PLYP- D3BJ/ def2-SVP						X		X	X	
B2PLYP- D3BJ/ def2-TZVP										X
ω B97xD-D2/ cc-pVDZ		X		X	X					
ω B97xD-D2/ 6-31G*		X		X	X					

	<i>cis</i> -2-buten dimer par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten dimer anti- par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten dimer anti- par. orijen.	<i>cis</i> -2-buten / <i>trans</i> -2- buten	<i>cis</i> -2-buten / <i>butan</i>	<i>trans</i> -2- buten / <i>butan</i> par. orijen.	<i>trans</i> -2- buten / <i>butan</i> anti- par. orijen.	<i>butan</i> dimer par. orijen.	<i>butan</i> dimer anti- par. orijen.
ωB97xD-D2/ def2-SVP	X	X	X	X	X					

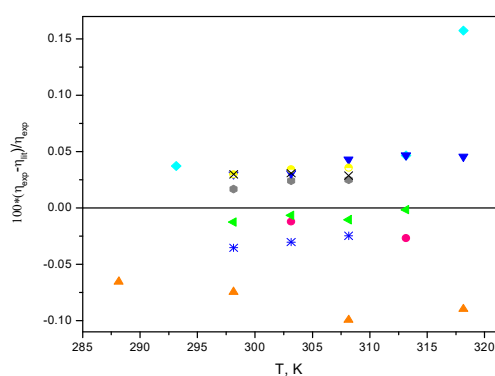
Tabela PA14. Srednja greška, ME, kcal mol⁻¹, za nekorigovane vrednosti i vrednosti sa D3 i D3BJ disperzionim korekcijama, kcal mol⁻¹. U ovoj tabeli su prezentovane vrednosti izračunate def2-QZVP baznim skupom [51]

Metode	nekorigovano ME / (kcal mol ⁻¹)	D3 korekcija ME / (kcal mol ⁻¹)	D3BJ korekcija ME / (kcal mol ⁻¹)
2-butenski dimeri			
BLYP	4.62	-0.28	0.017
BP86	4.45	-0.16	0.15
TPSS	3.56	-0.10	0.10
PBE0	2.68	-0.040	0.0073
B3LYP	3.86	-0.029	-0.043
B2PLYP	2.29	0.0013	-0.45
2-buten / butan			
BLYP	4.75	-0.46	-0.052
BP86	4.54	-0.40	0.092
TPSS	3.68	-0.25	0.070
PBE0	2.67	-0.28	-0.13
B3LYP	3.92	-0.28	-0.16
B2PLYP	2.33	-0.16	-0.53
butanski dimeri			
BLYP	4.24	-0.53	-0.0016
BP86	4.14	-0.37	0.23
TPSS	3.25	-0.37	0.038
PBE0	2.35	-0.41	-0.16
B3LYP	3.48	-0.39	-0.13
B2PLYP	2.10	-0.24	-0.45

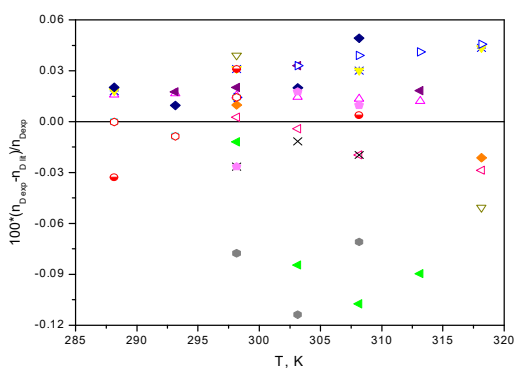
PRILOG B – SLIKE



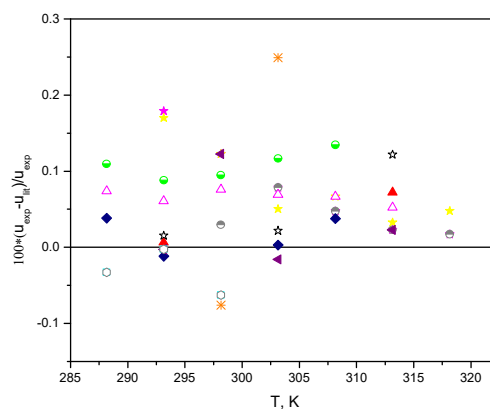
(a)



(b)



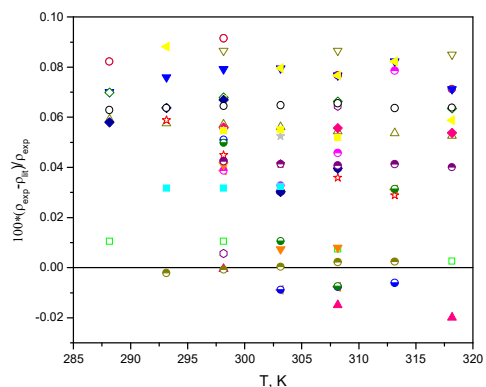
(c)



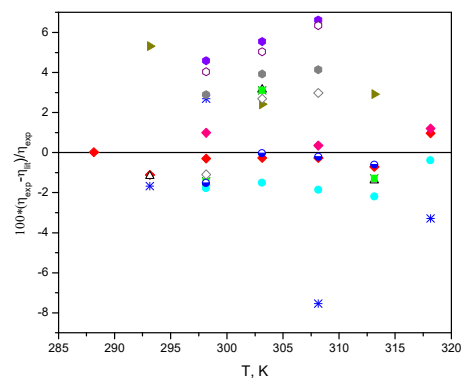
(d)

Slika PB1. Standardne devijacije ekpserimentalnih vrednosti u poređenju sa literaturnim vrednostima za n-heksan (a) gustine (\square) Lit. [157], (\bullet) Lit. [158], (\circ) Lit. [159], (\blacktriangle) Lit. [160], (\triangle) Lit. [161], (\blacktriangledown) Lit. [162], (∇) Lit. [163], (\blacklozenge) Lit. [70], (\lozenge) Lit. [164], (\blacktriangleleft) Lit. [165], (\triangleleft) Lit. [166], (\blacktriangleright) Lit. [167], (\triangleright) Lit. [168], (\bullet) Lit. [65], (\vee) Lit. [169] (\star) Lit. [170], (\star) Lit. [171], (\ominus) Lit. [172] (\ominus) Lit. [173], (\oplus) Lit. [174], (b) viskoznosti (\bullet) Lit. [175], (\blacktriangle) Lit. [176], (\bullet) Lit. [65], (\blacklozenge) Lit. [177], (\blacktriangledown) Lit. [178], (\blacktriangleleft) Lit. [179], (\ominus) Lit. [180], (\times) Lit. [181], (\ast) Lit. [153], (c) indekse refrakcije, (\triangle) Lit. [161], (\ast) Lit. [182], (\blacktriangledown) Lit. [162], (∇) Lit. [163], (\blacklozenge) Lit. [70], (\blacktriangleleft) Lit. [165], (\blacklozenge) Lit. [183], (\triangleleft) Lit. [166], (\bullet) Lit. [184], (\blacktriangleleft) Lit. [179], (\triangleright) Lit. [168], (\times) Lit. [181], (\bullet) Lit. [65], (\square) Lit. [185], (\vee) Lit [169], (\circ) Lit. [153], i (d) brzine prostiranja zvuka (\ast) Lit. [186], (\blacktriangle) Lit. [187], (\star) Lit. [170], (\star) Lit. [171], (\star) Lit. [188], (\ominus) Lit. [172] (\ominus) Lit. [173], (\triangle)

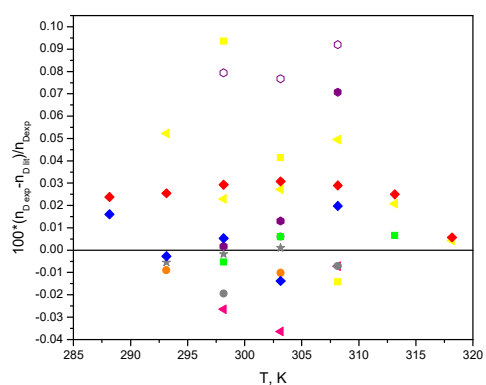
Lit. [161], (◆) Lit. [70], (◀) Lit. [165], (◻) Lit. [185], (v) Lit. [169]



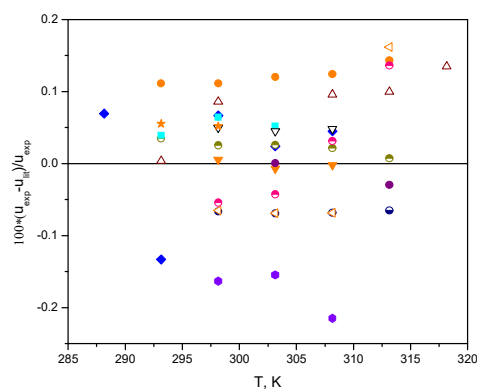
(a)



(b)

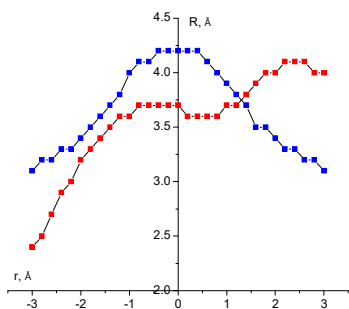


(c)

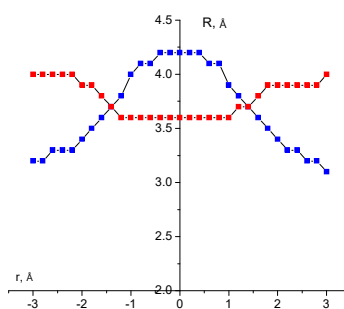


(d)

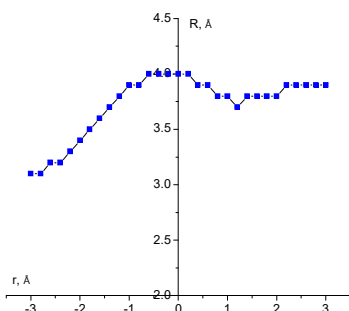
Slika PB2. Standardne devijacije eksperimentalnih vrednosti u poređenju sa literaturnim vrednostima za 1-heksanol (\square) Lit. [189], (\bullet) Lit. [190], (\circ) Lit. [191], (\blacktriangle) Lit. [192], (\triangle) Lit. [193], (\blacktriangledown) Lit. [194], (\triangledown) Lit. [195], (\blacklozenge) Lit. [196], (\diamond) Lit. [197], (\blacktriangleleft) Lit. [198], (\triangleleft) Lit. [199], (\blacklozenge) Lit. [200], (\blacktriangledown) Lit. [201], (\star) Lit. [202], (\star) Lit. [60], (\blacklozenge) Lit. [70], (\ominus) Lit. [203], (\ominus) Lit. [204], (\ominus) Lit. [68], (\ominus) Lit. [67], (\blacklozenge) Lit. [205], (\blacktriangledown) Lit. [57], (\blacklozenge) Lit. [63], (\circ) Lit. [44], (\ominus) Lit. [206], (b) viskozности (\blacklozenge) Lit. [44], (\times) Lit. [207], (\star) Lit. [208], (\bullet) Lit. [209], (\blacklozenge) Lit. [87], (\triangle) Lit. [210], (\blacklozenge) Lit. [196], (\blacklozenge) Lit. [211], (\blacklozenge) Lit. [200], (\blacktriangledown) Lit. [201], (\bullet) Lit. [65], (\ominus) Lit. [204], (\diamond) Lit. [212], (c) indekse refrakcije (\blacktriangleleft) Lit. [198], (\blacklozenge) Lit. [200], (\blacktriangledown) Lit. [201], (\blacktriangleleft) Lit. [154], (\bullet) Lit. [65], (\star) Lit. [202], (\bullet) Lit. [213], (\blacklozenge) Lit. [211], (\blacklozenge) Lit. [70], (\blacklozenge) Lit. [205], (\blacklozenge) Lit. [44], (d) brzine prostiranja zvuka (\triangle) Lit. [193], (\blacklozenge) Lit. [70], (\bullet) Lit. [214], (\ominus) Lit. [203], (\ominus) Lit. [204], (\blacktriangleleft) Lit. [199], (\ominus) Lit. [68], (\blacktriangledown) Lit. [57], (\blacklozenge) Lit. [63], (\triangledown) Lit. [36], (\bullet) Lit. [215], (\star) Lit. [216], (\blacklozenge) Lit. [200]



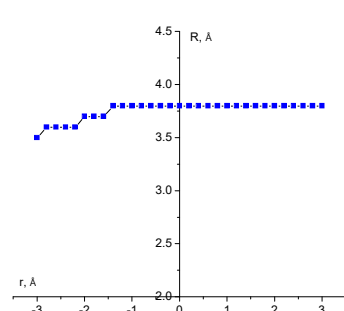
(a)



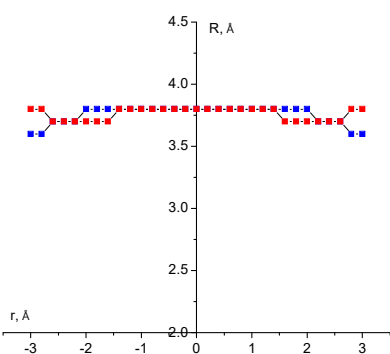
(b)



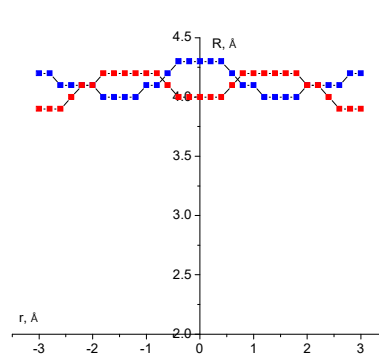
(c)



(d)

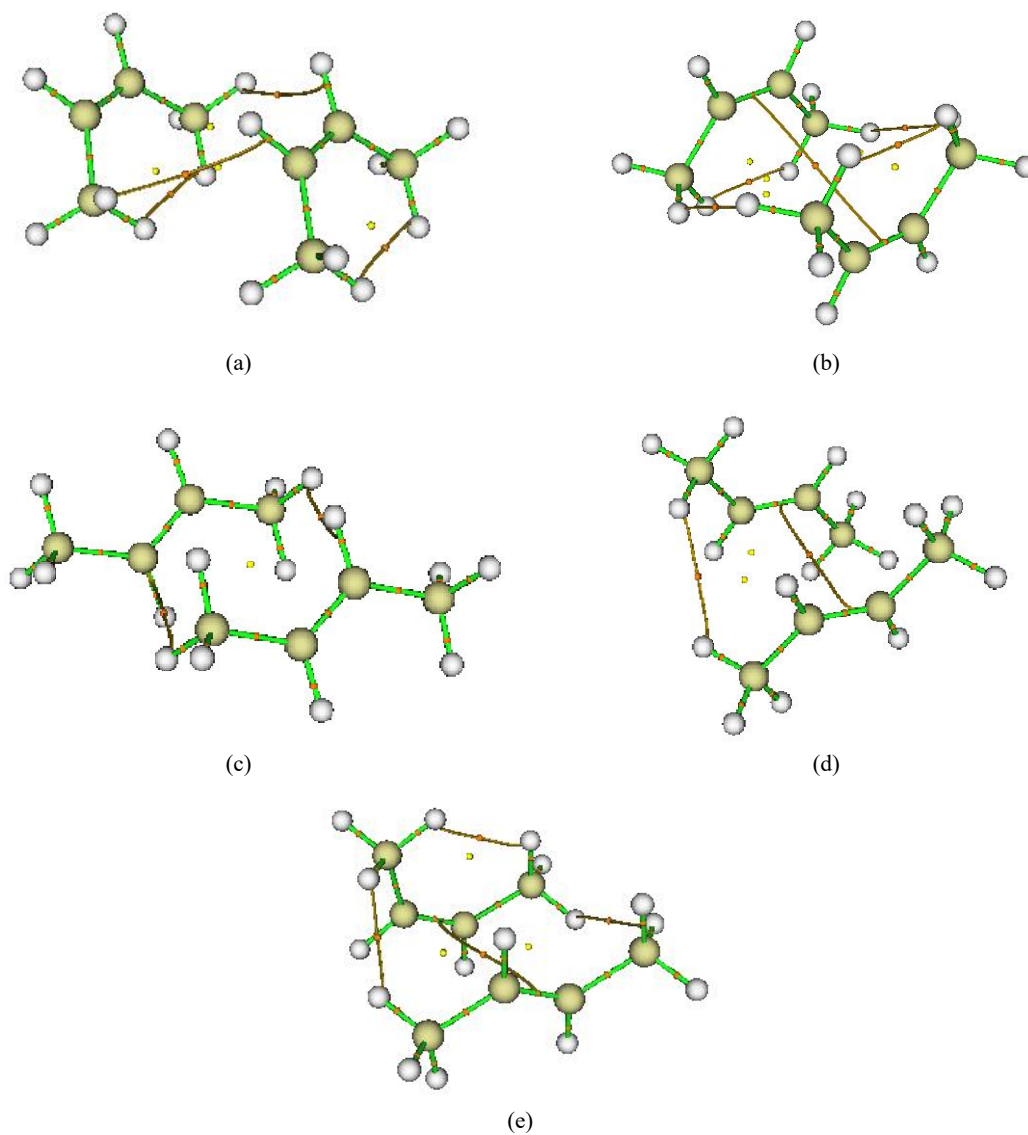


(e)

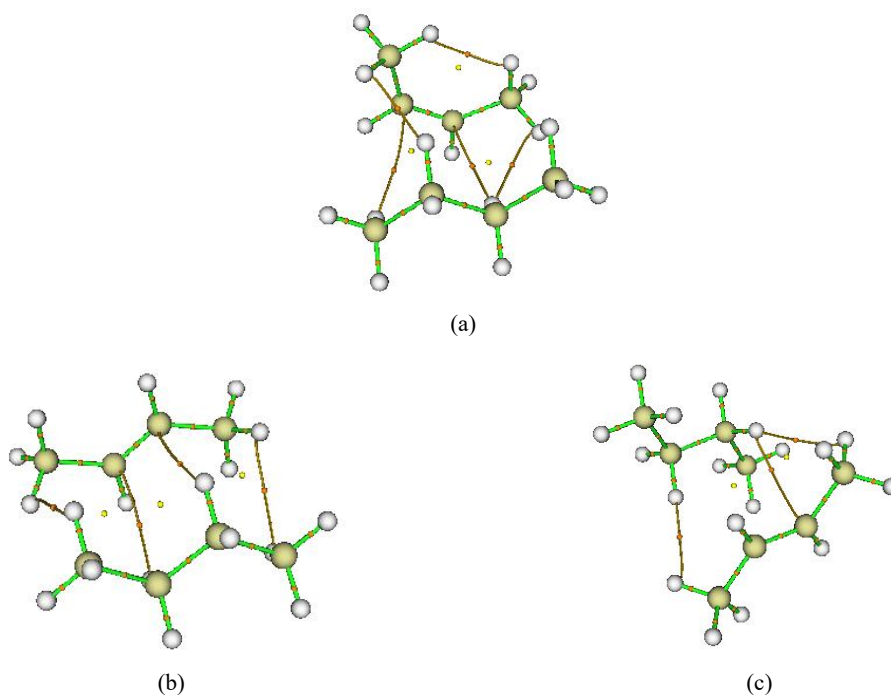


(f)

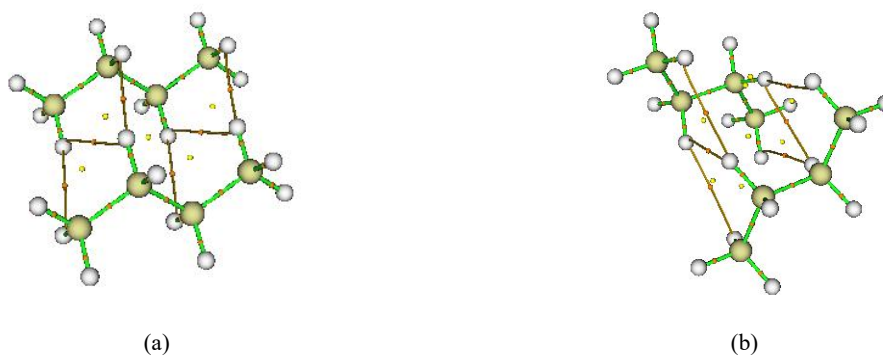
Slika PB3. Krive normalnog rastojanja R za najjače intrakcije u zavisnosti od ofseta, r , izračunatih na M052X-D3/cc-pVDZ nivou teorije za (a) paralelnu (-■-) i anti-paralelnu (-■-) orijentaciju dimera *cis*-2-butena, (b) paralelnu (-■-) i anti-paralelnu (-■-) orijentaciju dimera *trans*-2-butena, (c) (-■-) za *cis*-2-buten / *trans*-2-buten (-■-) (d) (-■-) *cis*-2-buten / butan, (e) paralelnu (-■-) i anti-paralelnu (-■-) orijentaciju *trans*-2-buten / butan, (f) paralelnu (-■-) i anti-paralelnu (-■-) orijentaciju dimera butane [52]



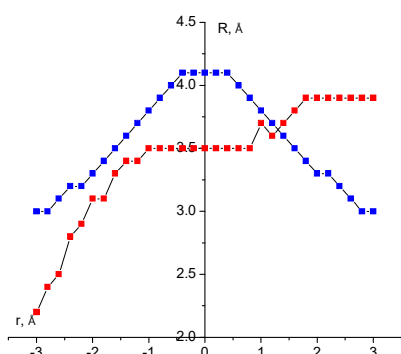
Slika PB4. Geometrija AIM analize pokazujući (3,-1) kritične tačke veza (narandžaste tačke (●)) na sredini veza, koje su predstavljene zelenom linijom (→) i (3,+1) kritične tačke prstenova (žuta tačka (●)) i put konekcije predstavljen narandžastom vezom za model sisteme 2-buten / butana (a) *cis*-2-butenski dimer sa paralelnom orijentacijom, (b) *cis*-2-butenski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom, (c) *trans*-2-butenski dimer sa paralelnom orijentacijom, (d) *trans*-2-butenski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom, (e) *cis*-2-buten / *trans*-2-buten [52]



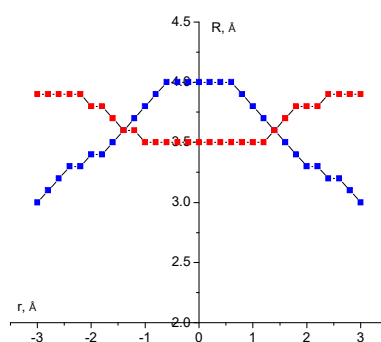
Slika PB5. Geometrija AIM analize pokazujući (3,-1) kritične tačke veza (naranđaste tačke (●)) na sredini veza, koje su predstavljene zelenom linijom (→) i (3,+1) kritične tačke prstena (žuta tačka (●)) i put konekcije predstavljen naranđastom vezom za model sisteme 2-buten / butana: (a) *cis*-2-buten / butan, (b) *trans*-2-buten / butan sa paralelnom orijentacijom, (c) *trans*-2-buten / butan sa anti-paralelnom orijentacijom [52]



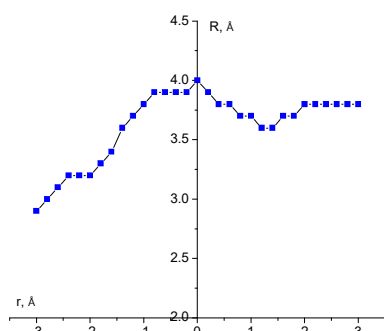
Slika PB6. Geometrija AIM analize pokazujući (3,-1) kritične tačke veza (naranđaste tačke (●)) na sredini veza, koje su predstavljene zelenom linijom (→) i (3,+1) kritične tačke prstena (žuta tačka (●)) i put konekcije predstavljen naranđastom vezom za model sisteme za dimer butana (a) butanski dimer sa paralelnom orijentacijom, (b) butanski dimer sa anti-paralelnom orijentacijom [52]



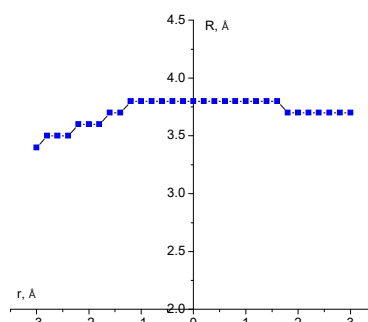
(a)



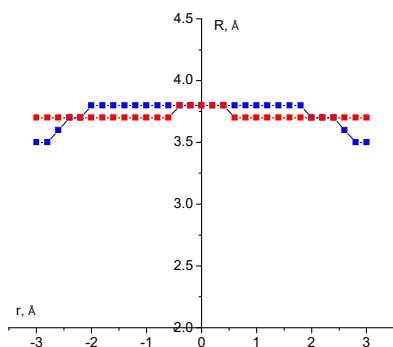
(b)



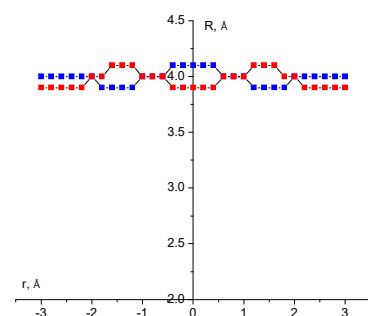
(c)



(d)



(e)



(f)

Slika PB7. Krive normalnog rastojanja R za najjače intrakcije u zavisnosti od ofseta, r , izračunatih na M052X-D3/cc-pVDZ nivou teorije za (a) paralelnu (-■-) i anti-paralelnu (-■-) orijentaciju dimera *cis*-2-butena, (b) paralelnu (-■-) i anti-paralelnu (-■-) orijentaciju dimera *trans*-2-butena, (c) (-■-) za *cis*-2-buten / *trans*-2-buten (-■-) (d) (-■-) *cis*-2-buten / butan, (e) paralelnu (-■-) i anti-paralelnu (-■-) orijentaciju *trans*-2-buten / butan, (f) paralelnu (-■-) i anti-paralelnu (-■-) orijentaciju dimera butane [52]

Biografija autora

Milana (Milan) Zarić, dipl. inž. tehnologije, rođena je 16. aprila 1985. godine u Vršcu, gde je završila gimnaziju. Diplomirala je na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, odsek Hemijsko inženjerstvo, 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,19. Diplomski rad odbranila je septembra 2010. godine. Školske 2010/2011. upisala je doktorske studije na matičnom fakultetu, na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo. Položila je sve predviđene ispite na doktorskim studijama, kao i završni ispit, sa prosečnom ocenom 9,75.

Od 2011. do 2015. bila je zaposlena u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta, a od 2015. zaposlena je u NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu, Centar za elektrohemiju. U zvanju istraživača saradnika je od 2015. godine.

Angažovana je na projektu Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, III 46010, "Razvoj novih inkapsulacionih i enzimskih tehnologija za proizvodnju biokatalizatora i biološki aktivnih komponenata hrane u cilju povećanja njene konkurentnosti, kvaliteta i bezbednosti", kojim rukovodi prof. dr Zorica Knežević-Jugović. Trenutno se bavi proučavanjem volumetrijskih i strukturnih svojstva smeša nezasićenih organskih jedinjenja i njihovim modelovanjem kvantno-hemijskim metodama.

Kao student doktorskih studija u okviru „FP7 Regpot Nanotech FTM“ projekta radila je na Poljoprivrednom fakultetu u Atini više nedelja tokom 2011. i 2012., dok je tokom 2017. i 2018. u okviru bilateralnog DAAD projekta boravila na RWTH Univerzitetu u Ahenu.

Milana M. Zarić je koautor većeg broja naučnih radova objavljenih u časopisima međunarodnog značaja i prezentovanih na konferencijama.

Tečno govori engleski i nemački jezik.

Izjava o autorstvu

Potpisana Milana M. Zarić

Broj indeksa 4016/2010

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

**Eksperimentalno određivanje volumetrijskih i strukturnih svojstava i modelovanje
smeša nezasićenih organiskih jedinjenja**

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 16.04. 2018.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Milana M. Zarić

Broj indeksa 4016/2010

Studijski program: Hemijsko inženjerstvo

Naslov rada: Eksperimentalno određivanje volumetrijskih i strukturnih svojstava i modelovanje smeša nezasićenih organiskih jedinjenja

Mentor prof. dr Mirjana Kijevčanin

Potpisana Milana M. Zarić

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 16.04. 2018.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Ekperimentalno određivanje volumetrijskih i strukturnih svojstava i modelovanje smeša nezasićenih organiskih jedinjenja

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo
2. Autorstvo – nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, 16.04. 2018.

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. Autorstvo - nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. Autorstvo - bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.