

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Κατεύθυνση: Χημική, Περιβαλλοντική και Υπολογιστική Τεχνολογία-Προσομοίωση

***ΤΙΤΛΟΣ: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΟΥ
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕΤΟΛΑΧΛΩΡΗΣ
(Metolachlor) ΠΡΟΣ ΧΛΩΡΟΞΕΙΚΟ ΟΞΥ***



ΖΙΩΓΑ ΚΑΛΛΙΟΠΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΜΥΛΩΝΑ-ΚΟΣΜΑ ΑΓΝΗ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014

Πρώτα θα ήθελα να πω ένα μεγάλο και εγκάρδιο ευχαριστώ στον άντρα μου Δημήτρη, που με στήριξε ηθικά όλα αυτά τα χρόνια, δίνοντάς μου κουράγιο να προχωρώ και να υπερπηδώ κάθε εμπόδιο για να φτάσω στο στόχο μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τα πεθερικά μου οι οποίοι στήριζαν τις σπουδές μου με διάφορους τρόπους, φροντίζοντας για την καλύτερη δυνατή μόρφωσή μου. Τους φίλους μου για την μεγάλη κατανόηση που έδειξαν και τέλος τον γιο μου Θεμιστοκλή για την απέραντη υπομονή του τις ώρες που με στερήθηκε.

Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο *Ερευνητικό Εργαστήριο Υπολογιστικής Χημείας* του Τομέα Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, και έχει τίτλο:

«Υπολογιστική προσομοίωση του μηχανισμού αποικοδόμησης της Μετολαχλώρης (metolachlor) στο περιβάλλον προς χλωροξεϊκό οξύ»

Δύο μονοπάτια αποικοδόμησης προς χλωροξεϊκό οξύ, διερευνήθηκαν αναλυτικά με χρήση προγραμμάτων Υπολογιστικής Χημείας με τα οποία υπολογίστηκε η ενθαλπία της κάθε αντίδρασης.

Η διατριβή περιλαμβάνει δύο μέρη, εκ των οποίων το πρώτο είναι θεωρητικό και το δεύτερο υπολογιστικό. Το πρώτο μέρος, αποτελείται από δύο ενότητες εκ των οποίων η πρώτη περιέχει στοιχεία για τα φυτοφάρμακα γενικά, και ειδικότερα για τα ζιζανιοκτόνα, ενώ η δεύτερη δίνει στοιχεία για την Υπολογιστική Χημεία και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Το δεύτερο μέρος, επίσης, περιλαμβάνει δύο ενότητες. Στην πρώτη, αναφέρονται στοιχεία για τις διαδικασίες αποικοδόμησης των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, εισαγωγικά στοιχεία για την μετολαχλώρη (metolachlor), καθώς και οι αντιδράσεις αποικοδόμησης του εν λόγω ζιζανιοκτόνου που μελετήθηκαν. Στην δεύτερη ενότητα, περιλαμβάνονται στοιχεία θεωρητικής φύσης για τις εμπλεκόμενες στις αντιδράσεις ενώσεις, καθώς και τα δεδομένα που συλλέχθηκαν με χρήση των υπολογιστικών προγραμμάτων. Ακολουθεί, ενεργειακή μελέτη των υπό μελέτη αντιδράσεων, καθώς και ανάλυση των συμπερασμάτων.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτρια Τομέα Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Αγνή Μυλωνά-Κοσμά για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, την κατανόηση και την υπομονή που επέδειξε καθ' όλη την διάρκεια της προσπάθειάς μου.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής: τον Επίκουρο καθηγητή κ. Βασίλειο Σακκά, Επ. Καθηγητή Τομέα Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας, και τον κ. Γεώργιο Βαρβούνη, Καθηγητή Τομέα Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την πρόθυμη παρουσία τους ως μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής, καθώς και για τις καλοπροαίρετες επισημάνσεις τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω, τον κ. Γεώργιο Βαρβούνη, Καθηγητή Τομέα Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την εξαιρετικά πολύτιμη βοήθειά του στην ακριβή ονοματολογία κατά IUPAC των οργανικών ενώσεων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Τέλος, δεν θα πρέπει να παραλείψω να ευχαριστήσω θερμά και την υποψήφια διδάκτορα κ. Ζωή Σάλτα για την πλήρη ενημέρωση και καθοδήγηση στην χρήση των υπολογιστικών προγραμμάτων που χρησιμοποίησα.

Ιωάννινα, Νοέμβριος 2014

Καλλιόπη Ζιώγα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	i
Περιεχόμενα.....	iii

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
Α' ΜΕΡΟΣ: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ- ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΙΟΝΤΑ	1
Α.1.Τι είναι η περιβαλλοντική χημεία.....	1
Α.2.Φυτοφάρμακα	3
Α.3.Είδη φυτοφαρμάκων.....	6
Α.4.Χρησιμότητα φυτοφαρμάκων.....	6
Α.5.Επιδράσεις στο περιβάλλον.....	7
Α.6.Συνέπειες στην υγεία.....	8
Α.7.Οδηγίες για την χρήση τους.....	9
Α.8.Μέτρα φύλαξης.....	10
Α.9.Προστασία του καταναλωτή	10
Α.10.Βιολογική γεωργία.....	11
Α.11.Κατηγορίες και τρόποι εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων	12
Α.12.Κατάταξη ζιζανιοκτόνων ανάλογα με την χημική τους σύσταση.....	15
Α.13.Κατάταξη των δραστικών ουσιών τους σε ομάδες.....	16
Α.14.Παραγωγή και χρήση των ζιζανιοκτόνων.....	20
Α.15.Φωτοχημική και φωτοκαταλυτική αποδόμηση και εκτίμηση της τοξικότητας επιλεγμένων ζιζανιοκτόνων και παρασιτοκτόνων και προϊόντων διάσπασής τους	23

B' ΜΕΡΟΣ: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ	26
B.1.Τι είναι Υπολογιστική Χημεία.....	26
B.2.Ιστορία της Υπολογιστικής Χημείας.....	29
B.3.Ακρίβεια της Υπολογιστικής Χημείας.....	30
B.4.Μέθοδοι (γενικά).....	33
B.4.1.Μόρια και μοριακοί δεσμοί.....	35
B.4.2.Μοριακή μηχανική.....	41
B.4.3.Μοριακή δυναμική.....	43
B.4.4.Μοριακή μοντελοποίηση.....	44
B.4.5. Υπολογιστικές μέθοδοι ab initio.....	45
B.5.Μέθοδος Hartree–Fock (HF).....	47
B.6.Θεωρία διαταραχών Møller–Plesset (MP).....	48
B.7.Αλληλεπίδραση διαμόρφωσης (CI).....	50
B.8. DFT-Density Functional Theory (Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας)	52
B.9.Μέθοδος Coupled cluster (CC).....	58
B.10.Ημι-εμπειρικές μέθοδοι-PM3.....	63
B.11.Χημική δυναμική.....	64
B.12.Σύγκριση Μεθόδων.....	65
B.13.Σύνολο βάσης.....	66
B.14.Ενθαλπία μιας χημικής αντίδρασης.....	73
B.15.Εφαρμογές που χρησιμοποιούνται στην Υπολογιστική Χημεία.....	75
B.16.Πεδία εφαρμογών της Υπολογιστικής Χημείας.....	77
B.17.Ab initio προγράμματα.....	79
B.18.Τυπική δομή υπολογιστικού προγράμματος.....	79
B.19.Πληροφορίες για Gaussian 03.....	83
B.20.Αρχεία εισόδου (input file)- εξόδου (output file)	84

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	87
A' ΜΕΡΟΣ.....	87
A1.ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΟΛΑΧΛΩΡΗ.....	87
I.1.Μετολαχλώρη (Metolachlor).....	87
I.2.Βιομηχανική παραγωγή	88
I.3.Γεωργική χρήση.....	88
I.4.Περιβαλλοντική μοίρα της Μετολαχλώρης (Metolachlor).....	89
I.4.1.Φυσικές και χημικές ιδιότητες της Μετολαχλώρης (Metolachlor).....	89
I.5.Περιβαλλοντική συμπεριφορά της Μετολαχλώρης (Metolachlor).....	91
I.6.Ασφάλεια και οικολογικές επιδράσεις.....	96
I.7.Ισομέρεια.....	97
I.7.1Είδη Συντακτικής Ισομέρειας.....	98
I.7.2.Είδη Στερεοϊσομέρειας.....	98
I.8.Διαμόρφωση.....	100
I.8.1.Σταθερότητα των διαμορφομερών – Αλληλομετατροπή.....	101
I.8.2.Πληθυσμοί διαμορφομερών και δυναμικές ισορροπίες.....	102
I.9.Υδρόλυση και Φωτοδιάσπαση.....	103
I.10.Μηχανισμοί φωτοδιάσπασης.....	105
I.11.Μέχρι σήμερα πειραματικά δεδομένα για την αποικοδόμηση της μετολαχλώρης (metolachlor).....	106
B' ΜΕΡΟΣ.....	116
B1.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	116
Π.1.Αντιδράσεις αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) και υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων των εμπλεκόμενων ενώσεων.....	116
Π.1.1.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση Μετολαχλώρη (Metolachlor), C₁₅H₂₂ClNO₂.....	118
Π.1.2.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση νερό, H₂O.....	122

Π.1.3.Αιθέρες και Αμίνες.....	123
Π.1.3.1.Χρήσεις των αιθέρων.....	124
Π.1.3.2.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση αιθεραμίνη, C ₁₃ H ₂₁ NO.....	125
Π.1.4.Χλωροξεικό οξύ.....	128
Π.1.4.1. Παραγωγή.....	131
Π.1.4.2. Διεργασίες.....	131
Π.1.4.3. Η αντιδραστικότητα και οι χρήσεις του.....	131
Π.1.4.4.Χρήση.....	132
Π.1.4.5.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση χλωροξεικό οξύ,C ₂ H ₃ ClO ₂	133
Π.1.5.2-Μεθυλ-5-αιθυλ--ανιλίνη.....	135
Π.1..5.1.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση 2-μεθυλ-5-αιθυλ-ανιλίνη, C ₉ H ₁₃ N.....	138
Π.1.6.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση 2υδροξύ πρόπυλο αιθέρας, CH ₃ CH(OH)CH ₂ OCH ₃	140
Π.1.7. 2 chloro-N-phenylacetamide.....	142
Π.1.7.1. Αιθαναμίδιο.....	142
Π.1.7.2. Δομή.....	143
Π.1.7.3. Φυσική παρουσία.....	144
Π.1.7.4.Παραγωγή.....	144
Π.1.7.5. Χημικές ιδιότητες και παράγωγα.....	144
Π.1.7.6. Ασφάλεια.....	145
Π.1.7.7.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση 2chloro-N-phenylacetamide, C ₁₁ H ₁₄ ClNO	146
Π.2. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ.....	150
Π.3.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	153
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	156

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Α' ΜΕΡΟΣ: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ- ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΙΟΝΤΑ

Α.1.Τι είναι η περιβαλλοντική χημεία

Τις τελευταίες δεκαετίες, σε αρκετές χώρες αλλά και στην πατρίδα μας παρατηρείται μία ευαισθητοποίηση γύρω από το περιβάλλον, που γίνεται όλο και μεγαλύτερη.

Έννοιες όπως περιβάλλον, ρύπανση του περιβάλλοντος, προστασία του περιβάλλοντος, ρύποι, καλό όζον, κακό όζον, ηχορύπανση, υγειονομική ταφή απορριμμάτων, βιολογικός καθαρισμός αποβλήτων, τρύπα του όζοντος, φαινόμενο του θερμοκηπίου, κλιματική αλλαγή κ.λπ. υπεισέρχονται όλο και περισσότερο στο καθημερινό λεξιλόγιο των εφημερίδων, των περιοδικών, του ραδιοφώνου, της τηλεόρασης αλλά και των συζητήσεων μεταξύ των πολιτών.

Στη χώρα μας, γίνονται αρκετές προσπάθειες για την ενημέρωση των πολιτών γύρω από τα προβλήματα του περιβάλλοντος. Είναι ενθαρρυντικό, ότι για ορισμένους μαθητές λυκείου υπάρχει σαν μάθημα επιλογής, το μάθημα «Αρχές Περιβαλλοντικών Επιστημών». Βέβαια, θα ήταν προτιμότερο η ευαισθητοποίηση γύρω από το περιβάλλον να άρχιζε στη βασική εκπαίδευση, στο Δημοτικό σχολείο, και τούτο για δύο λόγους. Πρώτον, διότι θα άγγιζε όλη τη νεολαία και δεύτερον, διότι η ευαισθητοποίηση αυτή για το περιβάλλον θα πραγματοποιούνταν σε μία ηλικία, όπου τα παιδιά αποδέχονται ευκολότερα προτάσεις σωστής συμπεριφοράς.

Για να καλυτερεύσει η κατάσταση αυτή, είναι απαραίτητη η συνεχής ενημέρωση των πολιτών γύρω από τα προβλήματα του περιβάλλοντος και την αποφυγή εμφάνισής τους. Αλλά η ασχολία με τα προβλήματα του περιβάλλοντος και η επίλυση τους είναι ιδιαίτερα πολύ-επιστημονική και διεπιστημονική, αφού προϋποθέτει γνώσεις τόσο Φυσικής, Χημείας, Μετεωρολογίας, Βιολογίας, Ιατρικής, Επιδημιολογίας, Τοξικολογίας, Γεωλογίας κ.λπ. όσο και Νομικής, Πολιτικής, Κοινωνιολογίας, Ψυχολογίας, Οικονομικών κ.λπ.

Η περιβαλλοντική χημεία είναι η επιστημονική μελέτη των χημικών και βιομηχανικών φαινομένων που εμφανίζονται στις φυσικές θέσεις. Δεν πρέπει να συγχυστεί με την πράσινη χημεία, η οποία επιδιώκει να μειώσει την πιθανή ρύπανση στην πηγή της. Μπορεί να οριστεί ως η μελέτη πηγών, των αντιδρώντων, της μεταφοράς των αποτελεσμάτων και των μορίων των χημικών ειδών στον αέρα, το χρώμα και τα περιβάλλοντα νερού και η επίδραση της ανθρώπινης δραστηριότητας σε αυτά. Η περιβαλλοντική χημεία είναι μια διεπιστημονική επιστήμη που περιλαμβάνει την ατμοσφαιρική, υδρόβια και εδαφολογική χημεία. Η περιβαλλοντική χημεία πρέπει πρώτα να καταλάβει πως λειτουργεί το μη μολυσμένο περιβάλλον, ποιες χημικές ουσίες σε ποιες συγκεντρώσεις είναι παρών και με ποια αποτελέσματα. Χωρίς αυτό θα ήταν αδύνατο να μελετηθούν ακριβώς τα αποτελέσματα που έχει ο άνθρωπος στο περιβάλλον μέσω της απελευθέρωσης των χημικών ουσιών. Οι περιβαλλοντικοί φαρμακοποιοί επισύρουν την προσοχή σε μια σειρά των εννοιών από τη χημεία και τις διάφορες περιβαλλοντικές επιστήμες για να βοηθήσουν στη μελέτη αυτό που τους συμβαίνει σε ένα χημικό είδος στο περιβάλλον.

Οι σημαντικές γενικές έννοιες από χημεία περιλαμβάνουν την κατανόηση των χημικών αντιδράσεων και των εξισώσεων, των λύσεων, των μονάδων, της δειγματοληψίας και των αναλυτικών τεχνικών. Οι φαρμακοποιοί και οι χημικοί μηχανικοί που εφαρμόζουν την πράσινη χημεία εξετάζουν τον ολόκληρο κύκλο ζωής ενός προϊόντος ή επεξεργάζονται, από την προέλευση των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή στην τελευταία μοίρα των υλικών αφότου έχουν τελειώσει τη χρήσιμη ζωή τους. Με τη χρησιμοποίηση μιας τέτοιας προσέγγισης, οι επιστήμονες ήταν σε θέση να μειώσουν τις επιδράσεις των επιβλαβών χημικών ουσιών στο περιβάλλον.

A.2.Φυτοφάρμακα

Ο άνθρωπος από τη στιγμή που εμφανίστηκε στον κόσμο και μέχρι σήμερα είναι στενά δεμένος με τη γη, τη “μητέρα γη”, όπως την ονόμαζε παλιότερα. Στη γη ζει, από τη γη παίρνει τα αγαθά, απ' αυτή τρέφεται.

Τα πρώτα χρόνια της ύπαρξής του ο άνθρωπος έπαιρνε όλα τα αγαθά που χρειάζονταν, τρόφιμα ή άλλα, όπως τα έβρισκε χωρίς να μπορεί να επεμβαίνει σ' αυτά.

Με το πέρασμα όμως των χρόνων και με την ανακάλυψη των εργαλείων άρχισε να επεμβαίνει με διάφορους τρόπους σ' αυτή, με σκοπό βέβαια να καλυτερέψει τη ζωή του.

Έτσι άρχισε σιγά σιγά να την καλλιεργεί, στην αρχή με πρωτόγονα μέσα κι αργότερα με τη χρήση ζώων και πιο εξελιγμένων εργαλείων. Η γη πάντα τον ανταμείβε, δίνοντάς του αυτά που χρειάζονταν, ιδιαίτερα βέβαια την τροφή που του ήταν απαραίτητη, με πολύ κόπο βέβαια και μεγάλες δυσκολίες.

Η καλλιέργειά της μέχρι και πριν από λίγα χρόνια ήταν πολύ δύσκολη και απαιτούσε τη σκληρή δουλειά όλης της οικογένειας, ενώ σημαντικό ρόλο έπαιζαν και τα καιρικά φαινόμενα.

Το φυσικό περιβάλλον το θεωρούσε συνεργάτη και φίλο του και δε σκέφτηκε ποτέ να κάνει κακό σ' αυτό για να ωφεληθεί ο ίδιος. Μπορεί οι καλλιέργειες να του απέδιδαν σε μικρή ποσότητα τα απαραίτητα τρόφιμα, του ήταν όμως αρκετά για να μπορεί να ζει, ενώ κι αυτά ήταν υγιεινά και νόστιμα.

Τα τελευταία όμως χρόνια με την αύξηση του πληθυσμού και την ανάπτυξη της τεχνολογίας, ο άνθρωπος άρχισε να επεμβαίνει αλόγιστα στο φυσικό περιβάλλον με σκοπό να παράγει περισσότερα αγαθά και με λιγότερο κόπο, έτσι ώστε όχι μόνο να ζει πιο άνετα, αλλά να μπορεί να μεγαλώσει το κέρδος του, χωρίς να σκέφτεται τις συνέπειες και τις βλάβες που μπορεί να προκαλέσει στο περιβάλλον το οποίο κινείται, αλλά και την ίδια του την υγεία.

Έτσι σήμερα η καλλιέργεια της γης γίνεται με σύγχρονα μέσα, με τη βοήθεια της επιστήμης και με τη χρήση διαφόρων μέσων. Μερικά απ' αυτά είναι η

εντατικοποίηση των καλλιεργειών, η μονοκαλλιέργεια, η υπερβολική άντληση των υπόγειων νερών, η χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων κ.ά.

Οι συνέπειες της επέμβασης του ανθρώπου στη γη ήταν πολύ λιγότερες τα προηγούμενα χρόνια, σήμερα όμως τις ζούμε καθημερινά και όλο σε μεγαλύτερο βαθμό. Μεγάλο είναι το μερίδιο σ' αυτές τις συνέπειες της χρήσης των φυτοφαρμάκων στη σύγχρονη γεωργία. Η ατμόσφαιρα ρυπαίνεται, το νερό μολύνεται, το έδαφος καταστρέφεται, η χλωρίδα και η πανίδα εξαφανίζονται. Αλλά και η ίδια μας η υγεία κινδυνεύει. Τα τρόφιμα που παράγει τώρα η γη δεν είναι τόσο υγιεινά, αφού οι βλαβερές ουσίες που περιέχουν τα φυτοφάρμακα εισχωρούν σ' αυτά και σιγά σιγά βλάπτουν τον οργανισμό του ανθρώπου.

Ως τότε όμως θα συνεχίζεται αυτή η κατάσταση; Τι μπορούμε να κάνουμε όλοι μας για να αλλάξει προς το καλύτερο; Θα πρέπει όλοι μας πρώτα απ' όλα να αποκτήσουμε περιβαλλοντική συνείδηση.

Φυτοφάρμακα ονομάζεται μια σειρά από φάρμακα, χημικές ουσίες που φτιάχνονται για την αποτελεσματική καταπολέμηση των εχθρών των φυτών. Είναι δυνατά δηλητήρια, προϊόντα υψηλής τεχνολογίας, που δρουν και σκοτώνουν ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς που βλάπτουν τις καλλιέργειες.

Αναπτύχθηκαν τα τελευταία εξήντα περίπου χρόνια. Το 1942 ο Ελβετός Muller ανακαλύπτει το DDT, ενώ το 1946 τα εργαστήρια της εταιρίας φαρμάκων BAYER κατασκευάζουν το παραθείο. Τα πρώτα χρόνια της ανακάλυψής τους, η συμβολή τους στην προστασία της αγροτικής παραγωγής, γέννησε πολλές ελπίδες για τη λύση του προβλήματος τροφής που αντιμετώπιζε η ανθρωπότητα με την αύξηση του πληθυσμού.

Ταυτόχρονα η προσφορά τους ήταν μεγάλη και στην προστασία της δημόσιας υγείας με την καταπολέμηση ενοχλητικών εντόμων, που έφεραν διάφορες ασθένειες στον άνθρωπο και ανοίγονται νέοι ορίζοντες στη βελτίωση της ποιότητας της ανθρώπινης ζωής.

Έτσι τα φυτοφάρμακα αντιμετωπίζονται απ' όλους μόνο από τη θετική τους πλευρά και οι βιομηχανίες φαρμάκων συναγωνίζονται μεταξύ τους για την παραγωγή νέων φυτοφαρμάκων με μεγαλύτερη δράση.

Καμιά φωνή δεν ακούγεται για τυχόν επιπτώσεις και συνέπειες στην ανθρώπινη ζωή και το φυσικό περιβάλλον.

Μόνο τα τελευταία χρόνια διατυπώνονται οι πρώτες ανησυχίες για τη δράση τους αφού σε ορισμένους τόπους εξαφανίζονται ομάδες φυτών και ζώων, ενώ επιστήμονες ανακαλύπτουν και δημοσιεύουν αποτελέσματα ερευνών με τις οποίες διαπιστώνονται βλάβες στην υγεία του ανθρώπου. Έτσι μερικά από τα πρώτα φυτοφάρμακα αποσύρονται από την κυκλοφορία στις σύγχρονες χώρες, εξακολουθούν όμως να κυκλοφορούν σε άλλες.

Οι ανησυχίες όμως των επιστημόνων αλλά και πολλών άλλων πλέον μεγαλώνουν, διαπιστώνοντας καθημερινά τις αρνητικές τους επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον, χωρίς να παραβλέπουν βέβαια τη χρησιμότητά τους στη σύγχρονη γεωργία, η οποία χωρίς τη δράση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων δε θα είχε αυτή τη μεγάλη ανάπτυξη.

Σήμερα όλοι πλέον αναγνωρίζουν ότι τα φυτοφάρμακα κατέχουν σημαντικό μερίδιο στην αλλοίωση του φυσικού περιβάλλοντος και γίνεται προσπάθεια ώστε να παρθούν μέτρα για την καλύτερη αξιοποίησή τους, ελαχιστοποιώντας τις αρνητικές τους συνέπειες.

Μάλιστα υπάρχει μια στροφή των παραγωγών και των καταναλωτών στη βιολογική γεωργία, στην οποία δε χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα ή άλλες ουσίες. Είναι ίσως η λύση στο πρόβλημα και θα πρέπει όλοι μας να στραφούμε προς αυτήν την κατεύθυνση, με πρώτους τους αγρότες μας οι οποίοι όμως θα πρέπει να έχουν την συνεργασία και υποστήριξη του κράτους.

A.3.Είδη φυτοφαρμάκων

Τα φυτοφάρμακα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

Ζιζανιοκτόνα : Αυτά καταστρέφουν τα αγριόχορτα που αναπτύσσονται στις καλλιέργειες και «πνίγουν» τα καλλιεργημένα φυτά.

Εντομοκτόνα : Αυτά καταστρέφουν τα έντομα που κατατρώνε τα διάφορα μέρη των φυτών, χωρίς να βλάπτουν τα ίδια.

Παρασιτοκτόνα ή Μυκητοκτόνα : Αυτά καταστρέφουν τα ζωικά ή φυτικά παράσιτα που ζουν στα φυτά και τρέφονται εις βάρος τους.

A.4.Χρησιμότητα φυτοφαρμάκων

Η χρήση των φυτοφαρμάκων στη σύγχρονη γεωργία με τις σημερινές συνθήκες και με ορισμένες προϋποθέσεις είναι αναγκαία για την αγροτική παραγωγή.

Τα φυτοφάρμακα όταν χρησιμοποιούνται στη σωστή αναλογία και με την καθοδήγηση ειδικών γεωπόνων, συμβάλλουν στην αύξηση της αγροτικής παραγωγής και στη βελτίωση της ποιότητας των αγροτικών προϊόντων, αφού καταστρέφουν τους βλαβερούς οργανισμούς που εμποδίζουν την ανάπτυξη των φυτών ή τους μικροοργανισμούς που μολύνουν τα προϊόντα και καταστρέφουν πολλές φορές ολόκληρη την παραγωγή.

Η χρήση τους εξοικονομεί χρόνο, αφού χωρίς αυτά οι γεωργοί θα έπρεπε να δουλεύουν στις καλλιέργειές τους πολύ περισσότερο , και μάλιστα με αρκετά μικρότερη απόδοση.

Επίσης για να καταπολεμηθούν οι διάφορες ασθένειες χωρίς τα φυτοφάρμακα θα απαιτούνταν περισσότερη και πιο κοπιαστική δουλειά από όλα τα μέλη της οικογένειας κάθε αγρότη. Με τη χρήση τους οι αγροτικές ασχολίες γίνονται λιγότερο κουραστικές, ενώ δε χρειάζονται πολλά “χέρια”.

Ακόμα τα φυτοφάρμακα σε ορισμένες περιπτώσεις μπορούν να καθυστερήσουν ή να κάνουν πιο γρήγορη την αγροτική παραγωγή, ανάλογα με τις επιθυμίες του παραγωγού, έτσι ώστε να μπορεί να προλάβει τις καιρικές συνθήκες.

A.5.Επιδράσεις στο περιβάλλον

Πολύ μεγάλες είναι και οι συνέπειες που προκαλούνται στο φυσικό περιβάλλον το οποίο επηρεάζεται και αλλοιώνεται σε μεγάλο βαθμό, με αποτέλεσμα να καταστρέφεται η ισορροπία του.

Οι βλαβερές ουσίες που περιέχονται στα φυτοφάρμακα επηρεάζουν και καταστρέφουν τη χλωρίδα και την πανίδα της περιοχής όπου γίνεται χρήση τους. Ολόκληρες ομάδες ζώων και εντόμων (όχι μόνο των βλαβερών αλλά και ωφέλιμων) εξαφανίζονται διαταράσσοντας τη φυσική ισορροπία. Πολλά χόρτα, μικρά φυτά και δέντρα απορροφούν αυτές τις ουσίες οι οποίες με το χρόνο συσσωρεύονται και έτσι καταστρέφονται. Ένα μέρος των ουσιών αυτών καταλήγει στο υπέδαφος και τα υπόγεια νερά τα οποία ρυπαίνονται.

Υπολείμματα φυτοφαρμάκων και άδειες συσκευασίες αντί να καταστραφούν, πετιούνται ασυλλόγιστα σε μικρά ποτάμια και ρέματα με αποτέλεσμα να μολύνονται τα νερά τους, αλλά ταυτόχρονα μεταφέρονται και στη θάλασσα μολύνοντας έτσι και τα νερά των θαλασσών.

Ο ψεκασμός με φυτοφάρμακα (ιδιαίτερα όταν γίνεται από τον αέρα με ειδικά αεροπλάνα) μολύνει και την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα να έχει αρνητικές συνέπειες στη ζωή φυτών και ζώων.

Όπως καταλαβαίνουμε λοιπόν όλοι μας η μόλυνση και η καταστροφή του φυσικού περιβάλλοντος είναι πολύ μεγάλη, ακόμα και όταν γίνεται κανονική χρήση των φυτοφαρμάκων, πολύ περισσότερο δε όταν γίνεται αλόγιστη χρήση τους.

Γίνεται έτσι επιτακτική η ανάγκη να παρθούν πιο δραστικά μέτρα έτσι ώστε να περιοριστεί η χρήση τους και να γίνεται πιο σωστά, με έλεγχο και μέτρο γιατί τα φυτοφάρμακα μαζί με τους άλλους παράγοντες μόλυνσης (καυσαέρια, απόβλητα) συμβάλλουν στην κατάρρευση του περιβάλλοντος.

Και ακόμα καλύτερα, όπως θα δούμε σε άλλο κεφάλαιο, η πλέον σωστή λύση είναι η στροφή προς την βιολογική γεωργία η οποία μπορεί να είναι ο εναλλακτικός και καλύτερος για την υγεία και το περιβάλλον τρόπος καλλιέργειας.

A.6.Συνέπειες στην υγεία

Ας δούμε όμως τις επιδράσεις των φυτοφαρμάκων στην υγεία των ανθρώπων. Όπως έχουν καταδείξει οι επιστήμονες με τις έρευνές τους είναι σημαντικές, μακροχρόνιες οι περισσότερες, αλλά και σε μερικές περιπτώσεις άμεσες.

Οι άμεσες προέρχονται κυρίως από ατυχήματα δηλητηριάσεων με φυτοφάρμακα λόγω κακής χρήσης, φύλαξης ή άγνοιας και επιφέρουν το θάνατο ή προκαλούν ανεπανόρθωτες βλάβες στην υγεία όσων έχουν δηλητηριαστεί.

Επίσης έχουν συμβεί αρκετά ατυχήματα με διαρροή επικίνδυνων ουσιών που χρησιμοποιούνται σε εργοστάσια για την κατασκευή φυτοφαρμάκων με αποτέλεσμα το θάνατο πολλών ανθρώπων και την πρόκληση βλαβών στον οργανισμό πολύ περισσότερων.

Οι μακροχρόνιες όμως αρνητικές συνέπειες που προκαλούνται στην υγεία μας από τη χρήση τους είναι περισσότερες και οι πλέον ανησυχητικές, αφού αφορούν το σύνολο της ανθρωπότητας.

Τα υπολείμματα επικίνδυνων ουσιών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή φυτοφαρμάκων περνάνε, πριν προλάβουν να διασπαστούν, μέσα από την τροφική αλυσίδα στον ανθρώπινο οργανισμό με τη λήψη φυτικών τροφών ή με προϊόντα ζώων (γάλατα, κρέατα κ.ά.) τα οποία τρέφονται με φυτικές τροφές και έτσι φτάνουν σ' αυτά οι βλαβερές ουσίες.

Ακόμη και με τη λήψη νερού όμως μπορεί να προκληθούν βλάβες, αφού όπως θα δούμε και στις συνέπειες στο φυσικό περιβάλλον μολύνεται το νερό.

Οι κυριότερες επιπτώσεις που προκαλούνται στον ανθρώπινο οργανισμό είναι: προβλήματα στο νευρικό και αναπνευστικό σύστημα, βλάβες στο συκώτι και τα νεφρά, προβλήματα στην αναπαραγωγή, διάφορες αλλεργίες, επιδράσεις στο αίμα, πρόκληση καρκίνου διαφόρων μορφών κ.ά.

Αυτές βέβαια οι επιπτώσεις γίνονται πιο ορατές και πιο άμεσες όταν γίνεται αλόγιστη χρήση των φυτοφαρμάκων, όταν δεν υπάρχει έλεγχος όσον αφορά την ποιότητα, την ποσότητα και τη χρονική διάρκεια χρήσης τους.

A.7.Οδηγίες για την χρήση τους

Οι κίνδυνοι όπως είπαμε είναι μεγάλοι. Για να έχουμε καλά αποτελέσματα αλλά και να αποφύγουμε τις δηλητηριάσεις και τα ατυχήματα κατά τη διάρκεια της χρήσης τους πρέπει να παίρνονται μέτρα, μερικά από τα οποία είναι:

- Στις εργασίες ψεκασμού ο χρήστης να χρησιμοποιεί τα κατάλληλα ψεκαστικά μηχανήματα και εργαλεία για κάθε περίπτωση, και με τις δόσεις που αναγράφονται. Πρέπει να τονιστεί ότι μεγαλύτερη δόση όχι μόνο δε φέρνει καλύτερα αποτελέσματα, αλλά το αντίθετο μάλιστα, ενώ έχει και μεγαλύτερο κόστος.
- Ο ψεκασμός να γίνεται πάντα τις κατάλληλες ώρες της μέρας, με τη φορά του ανέμου και την κατάλληλη χρονική περίοδο. Αν χρειάζεται επανάληψη του ψεκασμού πρέπει να προσεχτεί το ενδιάμεσο χρονικό διάστημα που απαιτείται.
- Ο αριθμός των ψεκασμών να είναι ο απολύτως αναγκαίος και ο κατάλληλος για κάθε εχθρό και ασθένεια.
- Τα ψεκαστικά βυτία δεν πρέπει να γεμίζονται από τις βρύσες της ύδρευσης, αλλά από κατάλληλες και ειδικές δημοτικές ή ιδιωτικές εγκαταστάσεις.
- Ο χρήστης πρέπει να παίρνει τα κατάλληλα μέτρα (ειδική αδιάβροχη στολή, γάντια, μάσκα και μπότες). Δεν πρέπει να τρώει, να πίνει ή να καπνίζει τόσο όταν ασχολείται με την προετοιμασία όσο και κατά τη διάρκεια του ψεκασμού.
- Τα κουτιά όπως και τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων δεν πρέπει να πετιούνται σε τυχαία μέρη. Πρέπει να καταστρέφονται σε ειδικό μέρος, γιατί υπάρχει σοβαρός κίνδυνος δηλητηρίασης και μόλυνσης του περιβάλλοντος.
- Μετά τη χρήση, όσα είδη ρουχισμού χρησιμοποιήθηκαν θα πρέπει να μαζευτούν και να πάνε για καθάρισμα, ενώ ο χρήστης θα πρέπει να κάνει μπάνιο.

A.8.Μέτρα φύλαξης

Τα φυτοφάρμακα όπως διαπιστώσαμε χρησιμοποιούνται πάρα πολύ στην αγροτική παραγωγή. Η συνύπαρξή μας μαζί τους δεν μπορεί να σταματήσει αμέσως, γι' αυτό θα πρέπει να γνωρίζουμε ποια μέτρα προφύλαξης πρέπει να παίρνουμε για την αποφυγή ατυχημάτων, ιδιαίτερα από τα μικρά παιδιά.

- Τα φάρμακα που αγοράζονται και μεταφέρονται με το αυτοκίνητο του χρήστη πρέπει να τοποθετούνται στο χώρο αποσκευών και όχι των επιβατών, όπου θα παραμείνουν μόνο για το χρονικό διάστημα της μεταφοράς τους.
- Πρέπει να δίνουμε ιδιαίτερη προσοχή σε συσκευασίες ελαττωματικές (όχι καλά κλεισμένα κουτιά, συσκευασίες που στάζουν)
- Τα φυτοφάρμακα δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα ή με άλλα αντικείμενα καθημερινής χρήσης, όπως εφημερίδες, ρούχα, παιχνίδια κ.ά.
- Η αποθήκευσή τους πρέπει να γίνεται σε ιδιαίτερο απομονωμένο και καλά αεριζόμενο χώρο που κλειδώνει. Ο χώρος αυτός να είναι έξω από το σπίτι, χωρίς υγρασία και υψηλές θερμοκρασίες, ενώ δεν πρέπει να τοποθετούνται εκεί άλλα σκεύη ή είδη του σπιτιού, όπως ρούχα, απορυπαντικά κ.ά.
- Θα πρέπει να απαγορευτεί εντελώς στο χώρο αυτό η πρόσβαση στα παιδιά για παιχνίδι ή για οποιαδήποτε άλλη ασχολία τους.
- Μετά την αποθήκευσή τους ο χρήστης θα πρέπει να πλένει πολύ καλά τα χέρια του.

A.9.Προστασία του καταναλωτή

Υπάρχουν ορισμένες απλές ενέργειες που μπορούν να προστατεύσουν τον καταναλωτή από το κίνδυνο ύπαρξης υπολειμμάτων βλαβερών ουσιών στα τρόφιμα. Μερικές από αυτές είναι:

- Τα φρούτα και τα λαχανικά πρέπει να πλένονται καλά με αραιωμένο σαπούνι ή ξίδι
- Η αποφλοιώση δεν είναι απαραίτητη, όταν γίνεται όμως μειώνει τα υπολλείμματα που πιθανόν να υπάρχουν.
- Πριν το στύψιμο ορισμένων φρούτων καλό είναι να απομακρύνεται η φλούδα.
- Η αφαίρεση των εξωτερικών φύλλων από διάφορα λαχανικά όπως λάχανο, μαρούλι κ.ά. είναι χρήσιμη ενέργεια.
- Το ζεμάτισμα ή ο βρασμός πολλών λαχανικών μειώνει τα επίπεδα φυτοφαρμάκου σε αυτά.
- Η διατροφή μας με ποικιλία φρούτων ή λαχανικών μειώνει τον κίνδυνο αφού δε θα καταναλώνουμε ένα είδος στο οποίο μπορεί να υπάρχει συγκέντρωση ενός φυτοφαρμάκου.
- Δεν πρέπει με κανένα τρόπο να τρώμε φρούτα ή λαχανικά τα οποία θα συλλέξουμε από κάποιο χωράφι, χωρίς να ξέρουμε αν και πότε έχουν ραντιστεί με φυτοφάρμακα.
- Ιδιαίτερα τα παιδιά που μένουν σε χωριά και παίζουν κοντά σε περιοχές με δέντρα, θα πρέπει να αποφεύγουν να τρώνε φρούτα από τα δέντρα αυτά [78,79,80].

A.10.Βιολογική γεωργία

Η ανάγκη προστασίας του περιβάλλοντος αλλά και οι απαιτήσεις των καταναλωτών για ασφαλή και υγιεινά προϊόντα οδήγησαν στην προώθηση της βιολογικής γεωργίας. Σε μια βιολογική καλλιέργεια δεν χρησιμοποιούνται χημικές ή άλλες επικίνδυνες ουσίες και η προστασία των φυτών από τους εχθρούς τους γίνεται με βιολογικά μέσα.

Η βιολογική προστασία στηρίζεται κυρίως στη βοήθεια των ωφέλιμων εντόμων ή πουλιών τα οποία τρώνε τους βλαβερούς οργανισμούς. Ένα παράδειγμα αποτελούν οι πασχαλίτσες οι οποίες τρώνε τις μελίγκρες, όπως και οι χρυσόπιλοι που τρέφονται επίσης με μελίγκρες.

Επίσης βιοκαλλιεργητές έχουν δοκιμάσει με πολύ καλά αποτελέσματα διάφορα εκχυλίσματα άγριων βοτάνων. Είναι ακίνδυνα για την υγεία του ανθρώπου, δεν έχουν υπολείμματα στα προϊόντα και φτιάχνονται από τους ίδιους με μηδαμινά έξοδα.

Έτσι με τη βιολογική καλλιέργεια μπορούμε να διατηρήσουμε τη γονιμότητα του εδάφους, να αποφύγουμε τη μόλυνση και τη ρύπανση του περιβάλλοντος και να παράγουμε τρόφιμα υψηλής βιολογικής αξίας.

Οι ίδιοι οι παραγωγοί βλέπουν στη βιολογική γεωργία μια διέξοδο από τον ανταγωνισμό που θέλει να παράγουν όσο το δυνατό φθηνότερα γιατί δεν απαιτεί μεγάλα κεφάλαια ή τεχνογνωσία και γιατί τα προϊόντα βρίσκουν εύκολη διέξοδο στις αγορές, αφού τα τελευταία χρόνια αυξάνεται η ζήτησή τους.

Με τη βιολογική γεωργία βελτιώνεται η ποιότητα της καθημερινής ζωής των ανθρώπων και αναπτύσσεται θετική σχέση με το περιβάλλον.

Γενικά όμως μπορούμε να πούμε ότι η βιολογική γεωργία δεν προωθείται όπως θα έπρεπε από το κράτος ή άλλους φορείς και οι γεωργοί συνήθως μόνοι τους προσπαθούν να ενημερωθούν και να συνεργαστούν για ένα καλύτερο μέλλον για τις οικογένειές τους, την κοινωνία και το περιβάλλον [55].

A.11.Κατηγορίες και τρόποι εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων

Ανάλογα με το εύρος φάσματος των φυτικών ειδών στα οποία είναι τοξικά, τα ζιζανιοκτόνα διακρίνονται σε εκλεκτικά και καθολικά. Τα εκλεκτικά είναι φυτοτοξικά σε ορισμένα ζιζάνια χωρίς να έχουν σοβαρή αρνητική επίδραση στην καλλιέργεια. Τα καθολικά ζιζανιοκτόνα όμως είναι το ίδιο φυτοτοξικά σε όλα τα είδη φυτών και γι' αυτό πρέπει να εφαρμόζονται μόνο σε ακαλλιεργητες εκτάσεις ή στις καλλιέργειες με κατευθυνόμενο ψεκασμό.

Ανάλογα με τον τρόπο δράσης τους τα ζιζανιοκτόνα διακρίνονται σε επαφής και διασυστηματικά. Τα ζιζανιοκτόνα επαφής εφαρμόζονται στο φύλλωμα και νεκρώνουν μόνο τα φυτικά μέρη με τα οποία έρχονται σε επαφή. Γι' αυτό δίνουν καλύτερα αποτελέσματα όταν τα φυτά καλύπτονται πλήρως με το ψεκαστικό διάλυμα, όταν δηλαδή η εφαρμογή γίνεται με ψεκασμό μεγάλου όγκου.

Τα διασυστηματικά ζιζανιοκτόνα απορροφώνται από το φύλλωμα ή από τις ρίζες του φυτού και στη συνέχεια μετακινούνται αποπλαστικά ή συμπλαστικά και προς ιστούς του φυτού μακριά από το σημείο εισόδου σ' αυτό. Έτσι δρουν σ' όλο το σώμα του φυτού και γι' αυτό στην περίπτωση των διασυστηματικών δεν είναι απαραίτητη η πλήρης κάλυψη του ζιζανίου.

Ανάλογα με τα σημεία εφαρμογής τα ζιζανιοκτόνα μπορούν να διακριθούν σε ζιζανιοκτόνα εδάφους, που εφαρμόζονται στο έδαφος για την καταστροφή των φύτρων των ζιζανίων και, ανάλογα με τη δόση εφαρμογής, εμποδίζουν τη βλάστηση για μικρό ή μεγάλο χρονικό διάστημα, και φυλλώματος που εφαρμόζονται στο υπέργειο μέρος των ζιζανίων. Ένας άλλος παράγοντας διάκρισης των ζιζανιοκτόνων είναι ο χρόνος που αυτά εφαρμόζονται σε σχέση με το βλαστικό στάδιο του καλλιεργούμενου φυτού ή του ζιζανίου.

Έτσι διακρίνουμε:

Τα προφυτευτικά, που εφαρμόζονται μερικές ημέρες ή εβδομάδες πριν σπαρθούν ή φυτευθούν τα φυτά της καλλιέργειας, για την καταπολέμηση ετήσιων κυρίως ζιζανίων στο στάδιο του φύτρου.

Τα προφυτρωτικά, που εφαρμόζονται στις ετήσιες καλλιέργειες μετά τη σπορά αλλά πριν φυτρώσουν τα φυτά της καλλιέργειας, και στις δενδρώδεις καλλιέργειες πριν φυτρώσουν τα ζιζάνια.

Τα μεταφυτρωτικά, που εφαρμόζονται μετά το φύτευμα των φυτών της καλλιέργειας.

Ανάλογα με τον τρόπο επέμβασης οι εφαρμογές ζιζανιοκτόνων διακρίνονται σε:

Γενικές, όταν εφαρμόζονται στα καλλιεργούμενα φυτά και στα ζιζάνια, και αυτό είναι δυνατό μόνο για τα εκλεκτικά ζιζανιοκτόνα.

Κατευθυνόμενες, όταν εφαρμόζονται μόνο στα ζιζάνια, φροντίζοντας να μη διαβραχούν τα καλλιεργούμενα φυτά, κι αυτό είναι απαραίτητο για τα καθολικά ζιζανιοκτόνα και σε λωρίδες, ή σε κηλίδες όταν τα ζιζανιοκτόνα δεν βρίσκονται διάσπαρτα σ' όλη την επιφάνεια του αγρού.

Έτσι ενώ συνήθως η συνιστώμενη δοσολογία αναφέρεται σε ποσότητα ζιζανιοκτόνου ανά στρέμμα, στην περίπτωση εντοπισμένων εφαρμογών η σύσταση αναφέρεται σε ποσότητα ζιζανιοκτόνου ανά 100 λίτρα ψεκαστικού διαλύματος. Όταν η εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων γίνεται με ψεκασμό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μικρός όγκος (5-20 λίτρα/στρέμμα), κανονικός όγκος (20-70 λίτρα/ στρέμμα) ή μεγάλος όγκος (πάνω από 70 λίτρα/ στρέμμα).

Όταν στις οδηγίες δεν αναφέρεται ο όγκος του ψεκαστικού υγρού, τότε η εφαρμογή πρέπει να γίνει με κανονικό όγκο που συνήθως κυμαίνεται γύρω στα 50 λίτρα / στρέμμα.

Η σύσταση του εδάφους είναι συχνά καθοριστικό στοιχείο για την ποσότητα ζιζανιοκτόνου που συνιστάται, ειδικά στην περίπτωση ζιζανιοκτόνων εδάφους, επειδή πολλά από αυτά προσροφώνται στα κολλοειδή της αργίλου και της οργανικής ουσίας του εδάφους, με αποτέλεσμα ένα μέρος της δόσης που εφαρμόζεται να αδρανοποιείται. Έτσι σε εδάφη πλούσια σε άργιλο και οργανική ουσία συνιστάται μεγαλύτερη δόση ζιζανιοκτόνου.

Η υπολειμματική δράση σε κάθε περίπτωση καθορίζεται από την αρχική δόση εφαρμογής αλλά και από την ταχύτητα ελάττωσης της συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος.

Η ελάττωση αυτή μπορεί να γίνει:

- 1) με φυσική απομάκρυνση ολόκληρου του μορίου του ζιζανιοκτόνου που οφείλεται

σε εξάτμιση έκπλυση προς βαθύτερα στρώματα του εδάφους,

- 2) με απορρόφηση από τις ρίζες των φυτών ή προσρόφηση στα κολλοειδή της αργίλου και της οργανικής ουσίας.

A.12.Κατάταξη ζιζανιοκτόνων ανάλογα με τη χημική τους σύσταση

Ανόργανα ζιζανιοκτόνα

Οι πρώτες ανόργανες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν σαν ζιζανιοκτόνα ήταν ο ένυδρος θειικός χαλκός στο τέλος του περασμένου αιώνα, και αργότερα το αραιό διάλυμα θειικού οξέος (5%). Είναι εκλεκτικά μεταφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα επαφής.

Χρησιμοποιήθηκαν σε καλλιέργειες σιτηρών για καταπολέμηση σταυρανθών. Προκαλούν μετουσίωση των πρωτεϊνών και αποδιοργάνωση της χλωροφύλλης, του πυρήνα και των πλαστιδίων.

Οργανικά ζιζανιοκτόνα

Οι πρώτες οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην καταπολέμηση ζιζανίων ήταν κλάσματα πετρελαίου στη δεκαετία του 1920. Στη δεκαετία του '30 άρχισε η χρησιμοποίηση της δινιτροορθοκρεζόλης. Από τότε, και ιδιαίτερα μετά το 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, ο αριθμός των οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στα ζιζανιοκτονία άρχισε να αυξάνεται και εξακολουθεί να αυξάνεται συνεχώς.

Στην Ελλάδα κυκλοφορούν σήμερα 100 περίπου δραστικές ουσίες ζιζανιοκτόνων σε περισσότερα από 300 σκευάσματα. Τα οργανικά ζιζανιοκτόνα διακρίνονται ανάλογα με τη χημική τους δομή.

Τα κυριότερα ζιζανιοκτόνα είναι:

ALACHLOR,

ATRAZINE,

CYANAZINE,

DINITRAMINE,

DIURON,

METOLACHLOR,

OXADIAZONE,

NAPTALAM

OXADIAZONE,

PHENMEDIPHAM,

PROPACHLOR,

PROPANIL

TERBACIL

A.13.Κατάταξη των δραστικών ουσιών τους σε ομάδες

ΕΚΛΕΚΤΙΚΑ ΑΓΡΩΣΤΩΛΟΚΤΟΝΑ

Είναι εκλεκτικά μεταφυτρωτικά ζιζανιοκτόνια που δρουν αποκλειστικά σε αγρωστώδη είδη. Χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση ετήσιων και πολυετών αγρωστωδών ζιζανίων σε πλατύφυλλες καλλιέργειες. Η ζιζανιοκτόνος δράση τους οφείλεται στο ότι στα ευαίσθητα είδη παρεμποδίζουν τη δράση του ενζύμου ACCase και σταματούν τη σύνθεση απαραίτητων λιπαρών οξέων (συμμετέχουν στις κυτταρικές μεμβράνες κ.λ.π.). Σε άλλες χώρες έχει παρατηρηθεί ανάπτυξη ανθεκτικότητας σε ορισμένα ζιζάνια. Περιλαμβάνονται δυο χημικές ομάδες:

A) Αρυλοξυφαινοξυ-προπιονικά οξέα Clodinafop, diclofop, fenoxaprop, flamprop, fluazifop, halacyfop, quizalofop, τα σκευάσματα των δραστικών αυτών ουσιών περιέχουν τη δραστική ουσία σε μορφή εστέρα (π.χ. diclofop-methyl, fenoxaprop-ethyl), ο οποίος στα φυτά διασπάται και δίνει το οξύ (π.χ. diclofop) που είναι ο πραγματικός ενεργός παράγοντας. Τα οξέα είναι συνήθως μείγματα δυο ισομερών (R και S). Σε ορισμένα χρησιμοποιείται μόνο το R ισομερές το οποίο βρέθηκε ότι είναι πιο ενεργό. Τα τελευταία περιέχουν στο κοινό τους όνομα το σύμβολο P (π.χ. fluazifop-P-butyl).

B) Παράγωγα κυκλοεξανεδιόνης (ή οξύμες) sethoxym, tralkoxydim

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΤΕΣ ΤΗΣ ALS

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν δυο σχετικά νέες χημικές ομάδες ζιζανιοκτόνων που δρουν με τον ίδιο τρόπο. Παρεμποδίζουν τη δράση του ενζύμου οξεικογαλακτική συνθετάση (ALS) και σταματούν τη σύνθεση τριών απαραίτητων αμινοξέων (λευκίνη, ισολευκίνη, βαλίνη) με αποτέλεσμα να σταματά η ανάπτυξη των ζιζανίων (χαρακτηριστικό σύμπτωμα όλων των ζιζανιοκτόνων της κατηγορίας αυτής). Λόγω του ειδικού αυτού τρόπου δράσης τους έχουν πολύ χαμηλή τοξικότητα στα θηλαστικά. Έχουν όμως παρατηρηθεί ορισμένα προβλήματα ανθεκτικότητας σ' άλλες χώρες. Είναι εκλεκτικά ζιζανιοκτόνα που απορροφούνται τόσο από τα φύλλα όσο και από τις ρίζες των ζιζανίων.

ΟΡΜΟΝΙΚΑ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τρεις χημικές ομάδες ζιζανιοκτόνων που δρουν κατά τον ίδιο τρόπο. Τα ζιζανιοκτόνα αυτά εφαρμόζονται μεταφυτρωτικά, στο φύλλωμα των ζιζανίων, αλλά απορροφούνται εξίσου καλά τόσο από το φύλλωμα όσο και από τις ρίζες. Μεταφέρονται μέσα στο φυτό (συμπλαστικά και αποπλαστικά) και συσσωρεύονται στους μεριστωματικούς ιστούς όπου ανατρέπουν τον κανονικό ρυθμό αύξησης των κυττάρων (επιδρούν στη σύνθεση νουκλεοξέων και πρωτεϊνών). Αποτέλεσμα είναι η ανώμαλη ανάπτυξη των φυτών με τα χαρακτηριστικά συμπτώματα επιναστίας, συστροφής και παραμόρφωσης νεαρών φύλλων και βλαστών. Στο έδαφος τα ζιζανιοκτόνα αυτά εκπλύνονται εύκολα αλλά η υπολειμματική δράση τους μπορεί να διαρκέσει μερικούς μήνες.

A) Φαινοξυ-αλκανοϊκά παράγωγα 2,4-D, MCPA, dichlorprop, mecoprop

B) Παράγωγα βενζοϊκού οξέος Dicamba

Γ) Παράγωγα πικολινικού οξέος Clorpyralid, triclopyr

ΔΙΝΙΤΡΟΑΝΙΔΙΝΕΣ

Χημική ομάδα στην οποία ανήκουν ζιζανιοκτόνα με παρόμοιες ιδιότητες. Δρουν κυρίως σε αγρωστώδη αλλά και σε πλατύφυλλα ζιζάνια. Απορροφούνται από τους νεαρούς βλαστούς (κολεόπτιλο, υποκοτύλιο) και από τα ριζίδια των σποροφύτων κατά τα πρώτα στάδια βλάστησης των σπόρων και συσσωρεύονται στις κορυφές τους, όπου σταματούν τη διαίρεση και την επιμήκυνση των κυττάρων (παρεμποδιστές μίτωσης). Είναι πτητικές ενώσεις που χάνονται γρήγορα λόγω εξάτμισης από το έδαφος, ενώ υφίσταται σε σημαντικό βαθμό και φωτοδιάσπαση.

ΤΡΙΑΖΙΝΕΣ

Ζιζανιοκτόνα με προφυτρωτική κυρίως δράση σε ετήσια πλατύφυλλα και αγρωστώδη ζιζάνια. Τα περισσότερα (εκτός από simazine) έχουν και μεταφυτρωτική δράση στα νεαρά στάδια των ζιζανίων. Η ζιζανιοκτόνος δράση τους οφείλεται στο γεγονός ότι εμποδίζουν τη φυσιολογική ροή των ηλεκτρονίων στο φωτοσύστημα II των χλωροπλαστών και σταματούν τη φωτοσύνθεση. Έχουν αναφερθεί πολλές περιπτώσεις ανάπτυξης ανθεκτικότητας σε άλλες χώρες. Διακρίνονται σε δυο υποομάδες:

α) Συμμετρικές τριαζίνες Atrazine, cyanazine, simazine, terbutylazine, desmetryn, prometryn, terbutryn

β) Ασύμμετρες τριαζίνες metamitron, metribuzin

ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΦΑΙΝΥΛΟΥΡΙΑΣ

Μια άλλη σημαντική χημική ομάδα ζιζανιοκτόνων που έχει τον ίδιο τρόπο δράσης και παρόμοιες ιδιότητες όπως και οι τριαζίνες.

ΚΑΡΒΑΜΙΔΙΚΑ

Στην κατηγορία αυτή υπάγονται παράγωγα του καρβαμιδικού οξέος τα οποία δρουν ως ζιζανιοκτόνα με διάφορους μηχανισμούς (παρεμποδιστές μίτωσης, φωτοσύνθεσης κ.α.). Διακρίνονται δυο υποομάδες:

- α) Φαινυλοκαρβαμιδικά, έχουν μεταφυτρωτική δράση.
- β) Θειοκαρβαμιδικά, έχουν προφυτρωτική δράση, κυρίως σε αγρωστώδη ζιζάνια. Είναι πτητικά και χρειάζονται ενσωμάτωση στο έδαφος.

ΑΜΙΔΙΑ

Στα αμίδια περιλαμβάνονται χημικά συγγενείς ενώσεις με εκλεκτική ζιζανιοκτόνα δράση που οφείλεται σε διάφορους μηχανισμούς.

- α) Χλωροακεταμίδια: Με προφυτρωτική κυρίως δράση (δρουν κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης των σποροφύτων). Μερικά αμίδια είναι: alachlor, metolachlor, pretilachlor, propachlor

- β) Άλλα αμίδια

- Εδάφους: napropamide, propyzamide, naptalam, tebutam
- Φυλλώματος: propanil

ΝΙΤΡΙΛΙΑ

- Εδάφους με ευρύ φάσμα: dichlobenil
- Φυλλώματος, πλατυφυλλοκτόνα: bromaxynil, ioxynil

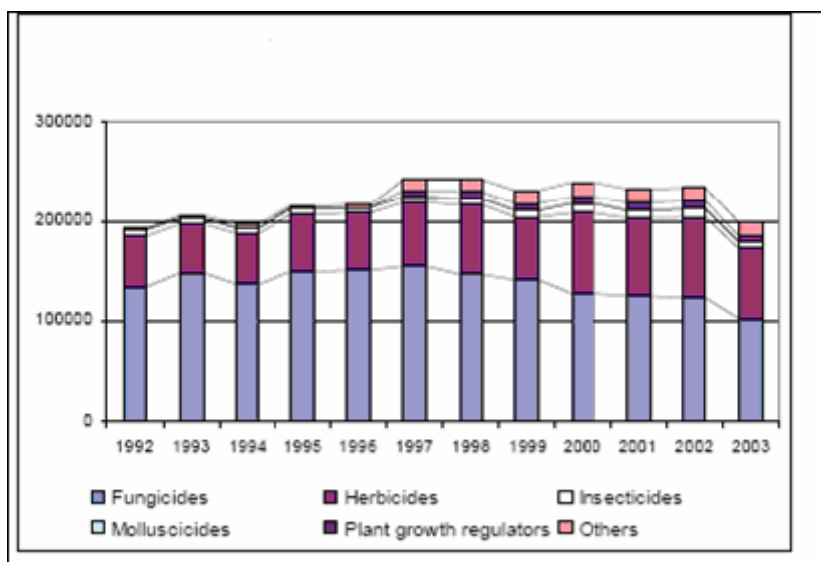
ΔΙΑΦΟΡΑ

- Εκλεκτικά προφυτρωτικά: fluorochloridone
- Εκλεκτικά προ- και μεταφυτρωτικά: ethofumesate, oxadiazon, oxyfluorfen
- Εκλεκτικά μεταφυτρωτικά: bentazone, pyridate, guinclorac [34].

A.14.Παραγωγή και χρήση των ζιζανιοκτόνων

Η φυτοπροστασία εξυπηρετεί ποικίλες ανάγκες και για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί και παράγονται ζιζανιοκτόνα που καλύπτουν ένα εξαιρετικά ευρύ φάσμα ενώσεων. Μια διαχρονική ματιά στον τομέα της χρήσης των ΦΠ στον ευρωπαϊκό χώρο, αποδεικνύει, ότι ο συνολικός όγκος των δραστικών ουσιών παρουσίαζε μια σταθερή αύξηση στην αρχή της δεκαετίας του '90, σταθεροποιήθηκε προς το τέλος της και παρουσίασε κάποια μείωση από εκεί και πέρα. Η μείωση αυτή οφείλεται κυρίως στα 15 παλαιότερα μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης και σχετίζεται, μεταξύ άλλων, με αλλαγές στο είδος των καλλιεργειών και στις νέες αυστηρότερες νομοθετικές ρυθμίσεις που υιοθετήθηκαν και αφορούσαν τη γεωργική πρακτική. Τα 10 νεότερα μέλη αύξησαν τη συνολική χρήση των ΦΠ από το 2000 και έπειτα.

Παρόλα αυτά, όπως προκύπτει και από τα στατιστικά στοιχεία των πινάκων και διαγραμμάτων που ακολουθούν, στα χρόνια που ακολούθησαν παρατηρείται μια σταθεροποίηση τόσο του όγκου όσο και του κόστους της χρήσης των ΦΠ, σε ευρωπαϊκό επίπεδο.



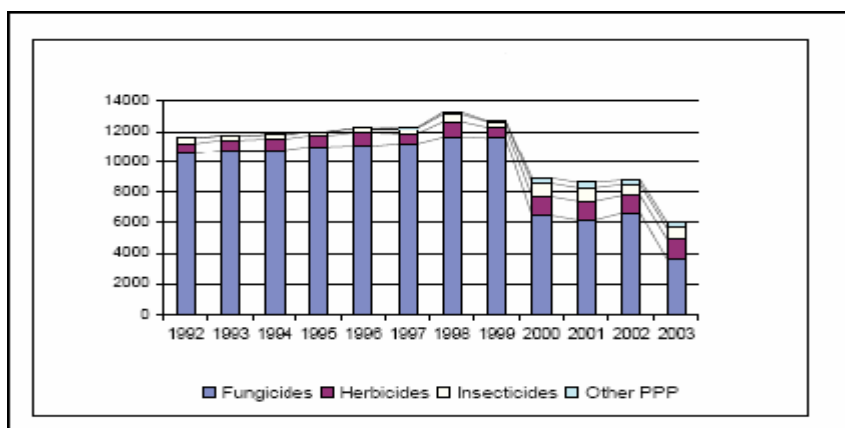
Χρήση και σύσταση των ΦΠ σε τόνους δραστικής ουσίας που καταναλώθηκαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 15 από το 1992 ως και το 2003.

	2003	2004	2005	2006	2007
Ζιζανιοκτόνα	2.553.328	2.853.967	3.076.466	2.919.200	3.149.904
Μυκητοκτόνα	2.011.882	2.302.806	2.448.641	2.399.787	2.553.447
Εντομοκτόνα	873.707	980.493	1.020.622	960.733	1.080.931
Άλλα	531.439	535.412	620.708	600.664	670.384
Σύνολο	5.970.356	6.672.678	7.166.437	6.880.384	7.454.666

Κατανάλωση σε ευρώ € ανά κατηγορία ΦΠ στην Ευρώπη των 25 για την πενταετία 2003-2007.

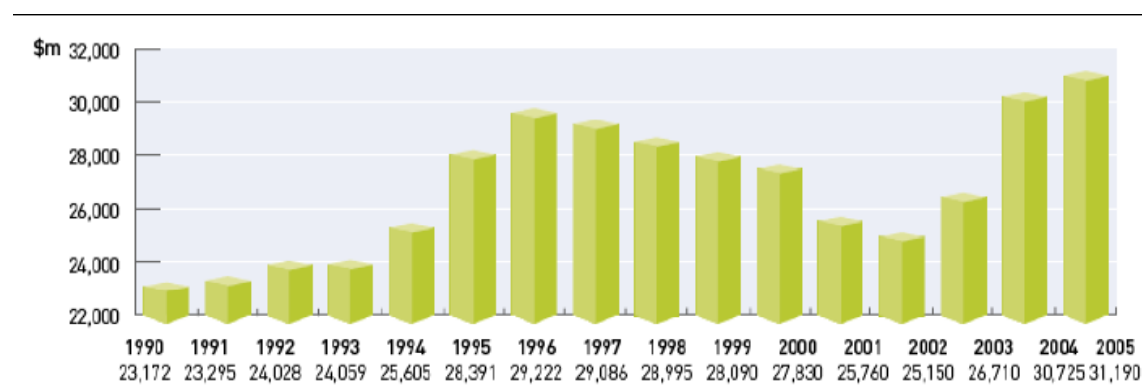
Αξίζει να σημειωθεί ότι πέντε χώρες ευθύνονται περίπου για το 75% του συνολικού όγκου των ΦΠ που καταναλώνεται στο πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Συγκεκριμένα, η Γαλλία ευθύνεται για το 28% της συνολικής κατανάλωσης, η Ισπανία και η Ιταλία για το 14% η καθεμία, η Γερμανία για το 11% και το Ηνωμένο Βασίλειο για το 7%.

Αναφορικά με τις κατηγορίες των ΦΠ, ανάλογα με τη χρήση τους, θα πρέπει να σημειωθεί η συρρικνωμένη ποσότητα των μυκητοκτόνων, τα οποία ευθύνονταν για το 61% του συνόλου των ΦΠ το 1999 και μόνο για το 51% το 2003. Παράλληλα, αυξήθηκε σημαντικά η χρήση των ζιζανιοκτόνων από 28% στο 35%, κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, ενώ σταθερά παραμένουν τα ποσοστά των εντομοκτόνων και των υπολοίπων κατηγοριών. Η Ελλάδα καταναλώνει το 2,7% του συνολικού όγκου των ΦΠ που χρησιμοποιούνται στην Ε.Ε. Τα ΦΠ της κατηγορίας των μυκητοκτόνων αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό των ουσιών που χρησιμοποιούνται, ενώ παρατηρείται από το 1999 και μέχρι το 2003 μια μείωση στο συνολικό όγκο των δραστικών ουσιών που καταναλώνονται. Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί, σχεδόν αποκλειστικά, στη δραστική μείωση της χρήσης των ανόργανων μυκητοκτόνων (ανόργανου θείου και ενώσεων του χαλκού) σε καλλιέργειες με αμπέλια, οι οποίες ευθύνονται και για το μεγαλύτερο ποσοστό κατανάλωσης ΦΠ στον ελλαδικό χώρο.



Χρήση και σύσταση των ΦΠ σε τόνους δραστικής ουσίας που καταναλώθηκαν στην Ελλάδα από το 1992 ως και το 2003.

Την ίδια χρονική περίοδο, σε παγκόσμια κλίμακα, παρατηρήθηκε μείωση της χρήσης των ΦΠ, αλλά όπως παρατηρείται στο παρακατω σχήμα, τα τελευταία χρόνια εμφανίζεται μια ανάκαμψη στην κατανάλωσή τους, τουλάχιστον με βάση το συνολικό κόστος που δαπανάται για αυτά.



Πωλήσεις ΦΠ για αγροτικούς σκοπούς σε εκατομμύρια \$ από το 1990 μέχρι και το 2005 σε παγκόσμιο επίπεδο.

A.15.Φωτοχημική και φωτοκαταλυτική αποδόμηση και εκτίμηση της τοξικότητας επιλεγμένων ζιζανιοκτόνων και παρασιτοκτόνων και προϊόντων διάσπασής τους

Το νερό, απαραίτητο στοιχείο για τη ζωή και ανεκτίμητη φυσική πηγή για την ανθρωπότητα, φαινομενικά είναι άφθονο και υπάρχει παντού. Στην πραγματικότητα όμως, το νερό είναι ένας περιορισμένος φυσικός πόρος. Το θαλασσινό νερό αντιπροσωπεύει το 97,5% της συνολικής ποσότητας του νερού της γης. Από το υπόλοιπο 2,5%, το 70% βρίσκεται παγωμένο στους πόλους της γης και το υπόλοιπο είναι με την μορφή υγρασίας στο έδαφος ή σε μη προσβάσιμους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. Επομένως, μόνο το 1% παραμένει διαθέσιμο για την ανθρώπινη χρήση και ακόμη και αυτό, είναι άνισα κατανομημένο.

Δεν είναι περίεργο λοιπόν, που περίπου 1000 εκατομμύρια άνθρωποι ακόμα δεν έχουν πρόσβαση σε κατάλληλους υδατικούς πόρους και περίπου 2400 εκατομμύρια δεν έχουν πρόσβαση σε βασικές εγκαταστάσεις υγιεινής, άμεσα συνδεδεμένες με το νερό. Ως συνέπεια, περίπου 2,2 εκατομμύρια άνθρωποι αναπτυσσόμενων χωρών, το μεγαλύτερο μέρος από αυτούς παιδιά, πεθαίνουν κάθε χρόνο από ασθένειες που συνδέονται με την έλλειψη ασφαλούς πόσιμου νερού και τις υποβαθμισμένες συνθήκες υγιεινής.

Επιπλέον, σε 30 χρόνια, λόγω αύξησης του πληθυσμού, άλλα 2100 εκατομμύρια ανθρώπων υπολογίζεται ότι θα αντιμετωπίσουν προβλήματα ανεπάρκειας νερού. Ήδη, το 54% του νερού της γης έχει εκτραπεί από τη φυσική του ροή με αποτέλεσμα το νερό που βρίσκεται σε δεξαμενές και ταμιευτήρες να είναι 3-6 φορές περισσότερο από το ελεύθερο νερό.

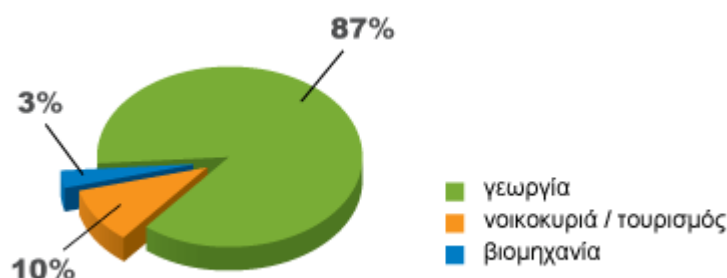
Στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η παροχή νερού και οι συνθήκες υγιεινής είναι ιδιαίτερα αναπτυγμένες σε σύγκριση με άλλες χώρες του πλανήτη. Παρόλα αυτά, το πρόβλημα της ρύπανσης των υδάτινων πόρων και άλλα προβλήματα περιβαλλοντικού χαρακτήρα δεν παύουν να υπάρχουν. Για παράδειγμα, σε πολλές περιοχές της Μεσογείου η έλλειψη νερού οδηγεί ήδη σε κλιμακούμενες συγκρούσεις ανάμεσα στις διάφορες χρήσεις των υδάτινων πόρων, ενώ το 35% των κατοίκων της Μεσογείου αντιμετωπίζουν ήδη πρόβλημα έλλειψης ή ανεπάρκειας νερού.

Τα φαινόμενα ξηρασίας, όσο και αν είναι αναμενόμενα στη λεκάνη της Μεσογείου, εντείνονται σε διάρκεια και συχνότητα και είναι χαρακτηριστικό ότι σε ευρωπαϊκό επίπεδο οι ετήσιες οικονομικές απώλειες, λόγω ξηρασίας, φτάνουν τα 5300 εκατομμύρια ευρώ. Το 2003, με μεγάλη ξηρασία στη δυτική Ευρώπη, οι οικονομικές απώλειες έφτασαν τα 7,5 εκατομμύρια ευρώ.

Η Ελλάδα είναι μια μάλλον πλούσια σε νερό μεσογειακή χώρα με υψηλή μέση ετήσια βροχόπτωση σε σχέση με άλλες μεσογειακές χώρες, αλλά με μεγάλες διαφορές που παρατηρούνται τοπικά, καθώς το κύριο χαρακτηριστικό των υδάτινων πόρων στην Ελλάδα είναι η άνιση κατανομή τους στο χώρο και το χρόνο. Το έντονο ανάγλυφο, οι πολλές και σχετικά μικρές λεκάνες απορροής, η άνιση κατανομή των βροχοπτώσεων σε συνδυασμό με τη συγκέντρωση του πληθυσμού και των κυριότερων δραστηριοτήτων (μεγάλες πόλεις, γεωργία, τουρισμός) στα ξηρότερα μέρη της χώρας, προκαλούν τελικά προβλήματα διαθεσιμότητας και κάνουν δύσκολη τη διαχείριση των υδάτινων πόρων. Ένα άλλο χαρακτηριστικό είναι ότι το 20% των επιφανειακών νερών της χώρας είναι εισαγόμενο, αφού τα μεγαλύτερα ποτάμια φτάνουν στην Ελλάδα από γειτονικές χώρες.

Όσον αφορά τις χρήσεις του νερού στη χώρα μας, η γεωργία καταναλώνει το 87%, τα νοικοκυριά (αστική χρήση) και ο τουρισμός το 10% και η βιομηχανία το 3%.

Οι υψηλές αρδευτικές ανάγκες, ο τουρισμός που αυξάνεται την ξηρή καλοκαιρινή περίοδο, και οι οικιακές ανάγκες ασκούν σημαντική πίεση στα αποθέματα γλυκού νερού.



Σχήμα 1: Κυριότερες χρήσεις νερού στην Ελλάδα

Η επιβάρυνση και υποβάθμιση των υδατικών πόρων μέσω των ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα. Σήμερα, υπάρχουν στον πλανήτη πάνω από 7 εκατομμύρια γνωστές χημικές ενώσεις. Πολλές από αυτές είναι ακαδημαϊκού ενδιαφέροντος ή φυσικής προέλευσης, χωρίς δυσμενείς επιδράσεις στο περιβάλλον. Η χημική βιομηχανία και η ανθρώπινη δραστηριότητα, ωστόσο, παράγει περίπου 80.000 διαφορετικές χημικές ενώσεις, ενώ ετησίως προστίθενται περίπου 1000 νέες χημικές ουσίες. Όλες αυτές καταλήγουν, αργά ή γρήγορα στο περιβάλλον και αναπόφευκτα αλληλεπιδρούν με τη ζώσα και μη ζώσα ύλη. Μεγάλο μέρος των βλαπτικών αυτών ουσιών που εισέρχεται στο περιβάλλον καταλήγει στους υδάτινους αποδέκτες. Το γεγονός αυτό, καθώς και η ανάγκη για ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του νερού καθιστά την ορθή διαχείριση καθώς και την αποτελεσματική επεξεργασία και εξυγίανση τόσο των φυσικών υδατικών πόρων όσο και των υγρών αποβλήτων ένα θέμα μεγάλης σημασίας.

Το νομοθετικό πλαίσιο που αφορά γενικά το νερό και τους υδατικούς πόρους, τόσο στην Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και σε άλλες ανεπτυγμένες χώρες, προσπαθεί να ενσωματώσει την ολοένα αυξανόμενη επιστημονική γνώση σχετικά με θέματα περιβαλλοντικής ρύπανσης και γίνεται διαρκώς αυστηρότερο, προκειμένου να διασφαλίσει την ποιότητα και την επάρκεια του νερού. Η κοινοτική Οδηγία 2000/60/ΕΚ, για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων, στοχεύει στην ολοκληρωμένη διαχείριση των επιφανειακών και των υπόγειων νερών, καθώς και στην προστασία, βελτίωση και αποκατάστασή τους, έτσι ώστε μέχρι το τέλος του 2015 όλα τα υδάτινα συστήματα να βρίσκονται σε καλή οικολογική κατάσταση.

Η κοινοτική πολιτική που χαράζεται βασίζεται στα διαθέσιμα επιστημονικά και τεχνικά δεδομένα και λαμβάνει υπόψη τις τοπικές ιδιαιτερότητες κάθε περιοχής και περιλαμβάνει διάφορες επιμέρους οδηγίες που αφορούν το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης (80/778/ΕΚ), τον ορισμό και χαρακτηρισμό επικίνδυνων ουσιών (76/464/ΕΚ), την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (96/61/ΕΚ) κ.ά. Δύο είναι κυρίως οι στρατηγικές επεξεργασίας νερού που βρίσκουν εφαρμογή: α) η χημική επεξεργασία του ρυπασμένου πόσιμου, επιφανειακού και υπόγειου νερού και β) η χημική επεξεργασία των αποβλήτων που περιέχουν βιοδιασπώμενες ή μη ουσίες.

Εμφανίζεται, λοιπόν επιτακτική η ανάγκη, εκτός από τη σόφρονα διαχείριση των υπαρχόντων αποθεμάτων νερού, να βρεθούν μέθοδοι που να είναι αποτελεσματικοί και ικανοί να αντιμετωπίσουν ολοκληρωμένα και να επιλύσουν οριστικά τα προβλήματα ρύπανσης του νερού από τους διάφορους ρύπους.

Οι συμβατικές μέθοδοι καταστροφής ρύπων συμπεριλαμβάνουν βιολογικές, θερμικές, φυσικοχημικές και χημικές διαδικασίες, κάθε μία από τις οποίες εμφανίζει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Οι κλασικές φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων την προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και άλλα υλικά, την κροκίδωση, την καθίζηση, την ιονανταλλαγή, την υπερδιήθηση και την αντίστροφη ώσμωση. Το βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι δεν είναι καταστροφικές, δηλαδή δεν οδηγούν στη διάσπαση των ρύπων, αλλά βοηθούν στο διαχωρισμό τους από την υδατική φάση και τη μεταφορά τους στη στερεή.

Οι βιολογικές μέθοδοι αντιρρύπανσης, βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή και σε πολλές περιπτώσεις είναι αποτελεσματικές, σε άλλες όμως δεν μπορούν να εφαρμοστούν και κρίνονται ακατάλληλες ή αντικοινομικές, εξαιτίας της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που είτε είναι τοξικά είτε δε βιοδιασπώνται.

Οι θερμικές διαδικασίες (π.χ. πυρόλυση, θερμική οξείδωση) μπορεί να εμφανίσουν σημαντικές εκπομπές ενώσεων οι οποίες να είναι πιο επικίνδυνες από τις αρχικές. Επίσης, αυτές οι μέθοδοι δεν έχουν πρακτική εφαρμογή για τη διάσπαση τοξικών ουσιών σε χαμηλές συγκεντρώσεις (επίπεδα ppm, ppb).

Η εφαρμογή χημικών μεθόδων οξείδωσης (χλωρίωση, οζονισμός) επιλύει πολλά από τα παραπάνω προβλήματα, όμως στην περίπτωση αυτή, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες χημικών αντιδραστηρίων. Επιπλέον, μπορεί να δημιουργήσουν δευτερογενή ρύπανση, όπως είναι η δημιουργία τοξικών οργανοχλωριωμένων ενώσεων στην περίπτωση της χλωρίωσης.

Γενικά, θα πρέπει να τονιστεί, ότι ο καθορισμός της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας για κάθε περίπτωση εξαρτάται από μια σειρά πολύπλοκων, παραμέτρων και ίσως ο πλέον ορθός και αποτελεσματικός τρόπος για την ολοκληρωμένη αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων θα μπορούσε να προκύψει από τον κατάλληλο σχεδιασμό και συνδυασμό διαφόρων μεθόδων.

B' ΜΕΡΟΣ: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

B.1.Τι είναι Υπολογιστική Χημεία

Για την πληρέστερη μελέτη περιβαλλοντικών προβλημάτων τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αναπτυχθεί και εξελιχθεί επιστημονικές εφαρμογές της Υπολογιστικής Χημείας που έχουν βοηθήσει σε πολύ μεγάλο βαθμό και στην Περιβαλλοντική Χημεία.

Περιβαλλοντική χημεία είναι η επιστημονική μελέτη των χημικών και βιοχημικών φαινομένων. Δεν πρέπει να ταυτίζεται αλλά συνδέεται με την πράσινη χημεία, η οποία επιδιώκει να μειώσει την ενδεχόμενη ρύπανση στην πηγή της. Μπορεί να οριστεί ως η μελέτη των πηγών, των αντιδράσεων, των μεταφορών, των αποτελεσμάτων, και της τύχης των χημικών ειδών στον αέρα, το έδαφος, το νερό και το περιβάλλον. Η περιβαλλοντική χημεία είναι μια διεπιστημονική επιστήμη που περιλαμβάνει την ατμοσφαιρική, την υδρόβια και την χημεία του εδάφους, καθώς και ως ένα μεγάλο βαθμό την αναλυτική χημεία, και σχετίζεται με το περιβάλλον και άλλους τομείς της επιστήμης.

Η Υπολογιστική Χημεία, είναι ένας κλάδος της χημείας που χρησιμοποιεί τις αρχές της επιστήμης των υπολογιστών για να βοηθήσει στην επίλυση των χημικών προβλημάτων. Χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα της θεωρητικής χημείας, ενσωματωμένα αποτελεσματικά σε προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών, για τον υπολογισμό των δομών και των ιδιοτήτων των μορίων και των στερεών. Η υπολογιστική χημεία χρησιμοποιείται ευρέως στο σχεδιασμό νέων φαρμάκων και υλικών.

Παραδείγματα πληροφοριών είναι: η δομή (δηλαδή οι αναμενόμενες θέσεις των συστατικών ατόμων), η απόλυτη και σχετική ενέργεια αλληλεπίδρασης, οι μεταφορές ηλεκτρικού φορτίου, τα δίπολα και οι περιπτώσεις υψηλότερων πολυπόλων, οι συχνότητες δόνησης, η αντιδραστικότητα ή άλλα φασματοσκοπικά μεγέθη, διασταυρώσεις και σύγκρουση με άλλα σωματίδια.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται καλύπτουν τόσο τις στατικές όσο και τις δυναμικές καταστάσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο χρόνος χρήσης του υπολογιστή και άλλων πόρων (όπως η μνήμη και ο χώρος στον δίσκο) αυξάνονται γρήγορα σε σχέση με το μέγεθος του συστήματος που μελετάται.

Το σύστημα αυτό μπορεί να είναι ένα μόνο μόριο, μια ομάδα μορίων, ή ένα στερεό. Οι μέθοδοι της υπολογιστικής χημείας κυμαίνονται από εξαιρετικά ακριβείς έως πολύ προσεγγιστικές. Οι εξαιρετικά ακριβείς μέθοδοι μπορούν συνήθως να χρησιμοποιηθούν μόνο για μικρά συστήματα.

Οι *ab initio* υπολογιστικές μέθοδοι βασίζονται εξ ολοκλήρου στην θεωρία από τις πρώτες αρχές. Άλλες (συνήθως λιγότερο ακριβείς) μέθοδοι ονομάζονται εμπειρικές ή ημι-εμπειρικές, επειδή έχουν να κάνουν με πειραματικά αποτελέσματα.

Οι *ab initio* και οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι κυμαίνονται από απλοποιημένες μορφές εξισώσεων πρώτου βαθμού που είναι πιο εύκολο ή πιο γρήγορο να λυθούν. Ως αρχή, οι *ab initio* υπολογιστικές μέθοδοι ενδεχομένως να συγκλίνουν με την ακριβή λύση των βασικών εξισώσεων καθώς ο αριθμός των προσεγγίσεων μειώνεται.

Στην πράξη, όμως, είναι αδύνατο να εξαλειφθούν όλες οι προσεγγίσεις, και εναπομένοντα σφάλματα παραμένουν αναπόφευκτα. Ο στόχος της υπολογιστικής χημείας είναι να ελαχιστοποιηθεί αυτή η εναπομένουσα πιθανότητα σφάλματος, διατηρώντας παράλληλα τους υπολογισμούς πραγματοποιήσιμους.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι λεπτομέρειες της ηλεκτρονικής δομής είναι λιγότερο σημαντικές από την μακρόχρονη συμπεριφορά της φάσης των μορίων στον χώρο. Αυτή, είναι η περίπτωση που έχει να κάνει με μελέτες διαμόρφωσης των πρωτεϊνών και της θερμοδυναμικής πρόσδεσης πρωτεϊνών. Επιστρατεύονται εδώ κλασικές προσεγγίσεις στην δυναμική ενέργεια επιφανειών, μιας και είναι υπολογιστικά λιγότερο εντατικές από τους ηλεκτρονικούς υπολογισμούς, ώστε να επιτρέψουν πλέον την πραγματοποίηση προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Επιπλέον, η πληροφορική της χημείας χρησιμοποιεί ακόμη πιο εμπειρικές (και υπολογιστικά φθηνότερες) μεθόδους, όπως η μηχανική μελέτη με βάση τις φυσικοχημικές ιδιότητες. Ένα τυπικό πρόβλημα στην πληροφορική της χημείας είναι να προβλέψει την συμβατότητα στην σύνδεση των μορίων φαρμάκων σε ένα δεδομένο στόχο.

B.2.Ιστορία της Υπολογιστικής Χημείας

Με βάση τις θεμελιώδεις ανακαλύψεις και θεωρίες στην ιστορία της κβαντομηχανικής, οι πρώτοι θεωρητικοί υπολογισμοί στη χημεία ήταν εκείνοι των Walter Heitler και Fritz London το 1927. Τα βιβλία που είχαν επιρροή στην πρόωπη ανάπτυξη της υπολογιστικής κβαντικής χημείας, περιλαμβάνουν την «Εισαγωγή στην Κβαντική Μηχανική με εφαρμογές στην χημεία» των Linus Pauling και E. Bright Wilson το 1935, την «Κβαντική Χημεία» των Eyring, Walter και Kimball το 1944, την «Βασική κυματομηχανική με εφαρμογές στην Κβαντική Χημεία» του Heitler το 1945, και αργότερα το βιβλίο «Δεσμός σθένους» του Coulson το 1952, καθένα από τα οποία υπηρέτησε ως κύρια αναφορά για τους χημικούς στις δεκαετίες που ακολούθησαν.

Με την ανάπτυξη της αποτελεσματικής τεχνολογίας των υπολογιστών στη δεκαετία του 1940, οι λύσεις των κυματικών εξισώσεων για πολύπλοκα ατομικά συστήματα άρχισαν να είναι ένας πραγματοποιήσιμος στόχος. Στις αρχές της δεκαετίας του 1950, έγιναν οι πρώτοι ημι-εμπειρικοί υπολογισμοί ατομικών τροχιακών.

Οι θεωρητικοί χημικοί έγιναν πολύ καλοί χρήστες των πρώτων ψηφιακών ηλεκτρονικών υπολογιστών. Μία πολύ λεπτομερής περιγραφή για την εν λόγω χρήση στο Ηνωμένο Βασίλειο δίνεται από τους Smith και Sutcliffe. Οι πρώτοι *ab initio* Hartree-Fock υπολογισμοί σε διατομικά μόρια διεξήχθησαν το 1956 στο MIT, χρησιμοποιώντας ως βάση τροχιακά Slater. Για τα διατομικά μόρια, μια συστηματική μελέτη χρησιμοποιώντας ένα ελάχιστο σύνολο βάση, καθώς και ο πρώτος υπολογισμός με ένα μεγαλύτερο σύνολο βάση δημοσιεύθηκαν από τους Ransil και Nesbet αντίστοιχα το 1960. Οι πρώτοι πολυατομικοί υπολογισμοί χρησιμοποιώντας Gaussian τροχιακά πραγματοποιήθηκαν στα τέλη του 1950. Οι πρώτοι υπολογισμοί αλληλεπίδρασης διαμόρφωσης πραγματοποιήθηκαν στο Cambridge στον υπολογιστή EDSAC στη δεκαετία του 1950, χρησιμοποιώντας Gaussian τροχιακά από τον Boys και τους συναδέλφους του.

Το 1964, πραγματοποιήθηκαν σε υπολογιστές στο Berkeley και στην Oxford, υπολογισμοί με την μέθοδο του Hückel (χρησιμοποιώντας μία μέθοδο γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών (LCAO) για τον προσδιορισμό των ενεργειών των ηλεκτρονίων μοριακών τροχιακών των ηλεκτρονίων π , σε συζευγμένα συστήματα υδρογονανθράκων) σε μόρια που κυμαίνονται σε πολυπλοκότητα από το βουταδιένιο

και το βενζόλιο μέχρι το οβαλένιο (πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας, $C_{32}H_{14}$). Αυτές οι εμπειρικές μέθοδοι αντικαταστάθηκαν στη δεκαετία του 1960 από ημι-εμπειρικές μεθόδους όπως η CNDO.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1970, άρχισαν να χρησιμοποιούνται για την επιτάχυνση των *ab initio* υπολογισμών των μοριακών τροχιακών, αποτελεσματικά *ab initio* προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών, όπως τα: ATMOL, Gaussian, IBMOL, και POLYAYTOM. Από τα τέσσερα αυτά προγράμματα, μόνο το Gaussian, που τώρα πια έχει επεκταθεί μαζικά, είναι ακόμη σε χρήση. Ταυτόχρονα, οι μέθοδοι της μοριακής μηχανικής, όπως η MM2, αναπτύχθηκαν, κυρίως από τον Norman Allinger.

Μία από τις πρώτες αναφορές του όρου «Υπολογιστική Χημεία» μπορεί να βρεθεί στη δεκαετία του 1970 στο βιβλίο «Υπολογιστές και ο ρόλος τους στις Φυσικές Επιστήμες» των Sidney Fernbach και Abraham Haskell Taub, όπου δηλώνουν: «φαίνεται, επομένως, ότι η υπολογιστική χημεία μπορεί τελικά να είναι όλο και περισσότερο μια πραγματικότητα». Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1970, πολλές διαφορετικές μέθοδοι άρχισαν να θεωρούνται μέρος μιας νέας αναδύομενης πειθαρχίας της υπολογιστικής χημείας. Η Εφημερίδα της Υπολογιστικής Χημείας εκδόθηκε για πρώτη φορά το 1980.

B.3.Ακρίβεια της Υπολογιστικής Χημείας

Οι λέξεις «ακριβής» και «τέλεια» δεν εμφανίζονται εδώ, καθώς πολύ λίγες πτυχές της χημείας μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια. Ωστόσο, σχεδόν κάθε πτυχή της χημείας μπορεί να περιγραφεί σε ένα υπολογιστικό σύστημα με ποιοτική ή ποσοτική προσέγγιση.

Τα μόρια αποτελούνται από πυρήνες και ηλεκτρόνια, οπότε εφαρμόζονται οι μέθοδοι της κβαντομηχανικής. Οι χημικοί της υπολογιστικής χημείας συχνά προσπαθούν να λύσουν την μη-σχετικιστική εξίσωση του Schrödinger, με προσθήκη σχετικιστικών διορθώσεων, παρά την πρόοδο που έχει σημειωθεί για την επίλυση της πλήρως σχετικιστικής εξίσωσης του Dirac. Κατ' αρχήν, είναι δυνατή η επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger είτε εξαρτώμενη από τον χρόνο ή στην χρόνο-ανεξάρτητη μορφή της, ανάλογα με το πρόβλημα που υπάρχει.

Στην πράξη, αυτό δεν είναι δυνατόν, εκτός όταν πρόκειται για πολύ μικρά συστήματα. Ως εκ τούτου, ένας μεγάλος αριθμός προσεγγιστικών μεθόδων, προσπαθεί να επιτύχει την καλύτερη αναλογία μεταξύ ακρίβειας και υπολογιστικού κόστους.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)$$

Χρονο-εξαρτημένη εξίσωση Schrödinger (μη-σχετικιστική)

$$E\Psi = \hat{H}\Psi$$

Χρονο-ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger (γενική)

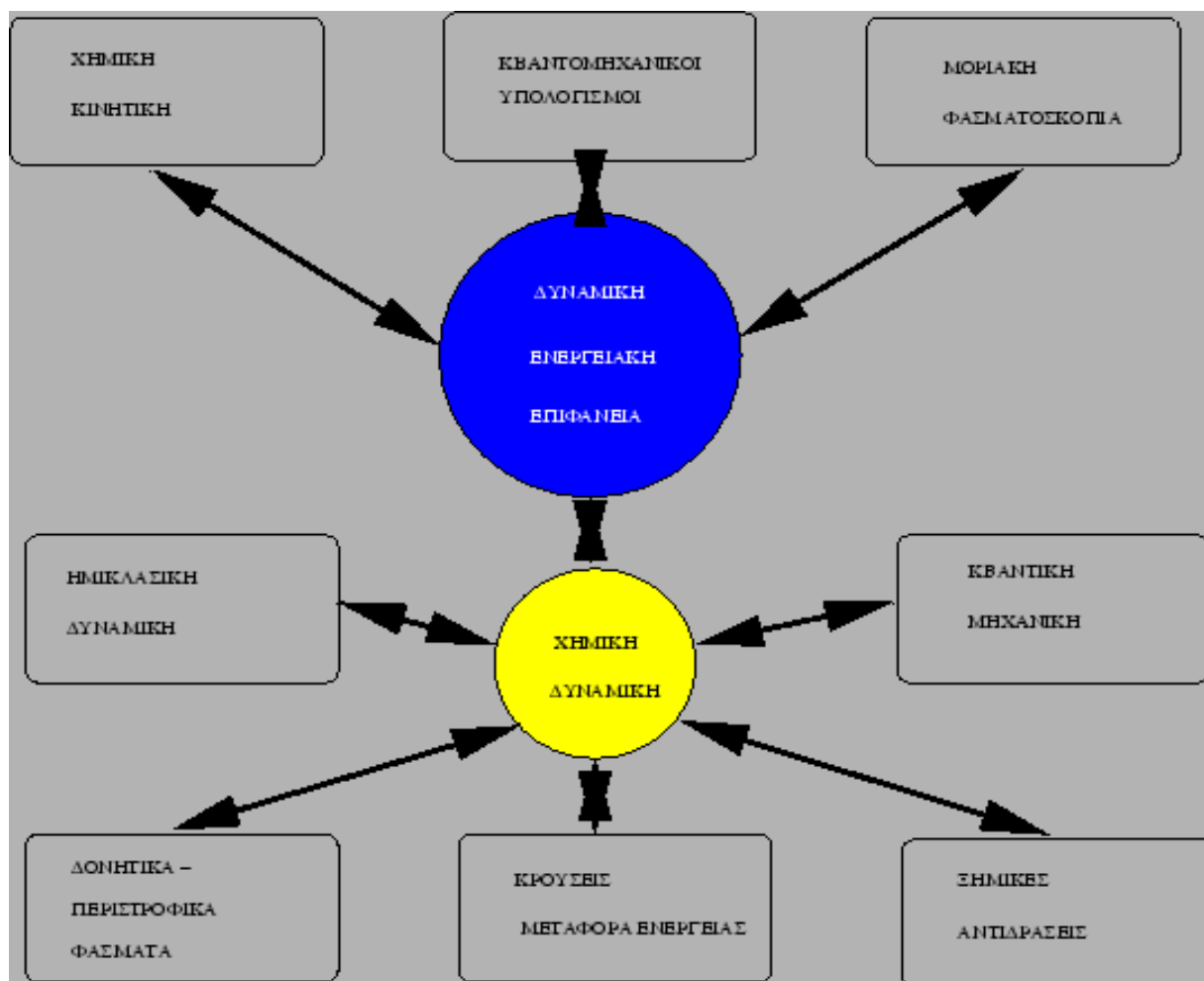
$$E\Psi(\mathbf{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r})$$

Χρονο-ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger (μη-σχετικιστική)

Η ακρίβεια μπορεί πάντα να βελτιωθεί με μεγαλύτερο υπολογιστικό κόστος. Σημαντικά σφάλματα μπορεί να παρουσιαστούν σε ab initio μοντέλα που περιλαμβάνουν πολλά ηλεκτρόνια, λόγω του υπολογιστικού κόστους των πλήρως σχετικιστικών εμπεριεχομένων μεθόδων. Αυτό περιπλέκει τη μελέτη των μορίων που αλληλεπιδρούν με μονάδες ατόμων υψηλής ατομικής μάζας, όπως μετάλλων σε μεταβατικές καταστάσεις, και τις καταλυτικές ιδιότητές τους. Ήδη υπάρχοντες αλγόριθμοι στην υπολογιστική χημεία μπορούν να υπολογίζουν συστηματικά τις ιδιότητες μορίων που περιέχουν περίπου έως και 40 ηλεκτρόνια, με επαρκή ακρίβεια. Τα λάθη για τις ενέργειες μπορεί να είναι μικρότερα από μερικά kJ / mol.

Για την γεωμετρία, τα μήκη των δεσμών μπορούν να προβλεφθούν μέσα σε λίγα picometres και οι γωνίες των δεσμών μέσα σε 0,5 βαθμούς. Η αντιμετώπιση των μεγάλων μορίων που περιέχουν μερικές δεκάδες ηλεκτρόνια, είναι υπολογιστικά βολική με προσεγγιστικές μεθόδους, όπως η λειτουργική θεωρία πυκνότητας (DFT).

Υπάρχει κάποια διαφορά εντός του πεδίου, κατά πόσον ή όχι οι τελευταίες μέθοδοι είναι ικανές να περιγράψουν πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις, όπως εκείνες στη βιοχημεία. Μεγάλα μόρια μπορούν να μελετηθούν με ημι-εμπειρικές προσεγγιστικές μεθόδους. Ακόμη μεγαλύτερα μόρια αντιμετωπίζονται με κλασικές μεθόδους μηχανικής που χρησιμοποιούν την λεγόμενη μοριακή μηχανική. Στις μεθόδους QM/MM, οι μικρές ομάδες των μεγάλων συγκροτημάτων που λήφθηκαν, αντιμετωπίζονται κβαντομηχανικά (QM), και το υπόλοιπο αντιμετωπίζεται προσεγγιστικά (MM) [46-51].



Β.4.Μέθοδοι (γενικά)

Ένας ενιαίος μοριακός τύπος μπορεί να αντιπροσωπεύει έναν αριθμό μοριακών ισομερών. Κάθε ισομερές είναι ένα τοπικό ελάχιστο στην επιφάνεια της ενέργειας (που ονομάζεται επιφανειακή δυναμική ενέργεια) που δημιουργήθηκε από την συνολική ενέργεια (δηλαδή, την ηλεκτρική ενέργεια, καθώς και την ενέργεια άπωσης μεταξύ των πυρήνων) σε συνάρτηση με τις συντεταγμένες όλων των πυρήνων. Ένα σταθερό σημείο είναι μία «γεωμετρία» τέτοια ώστε η παράγωγος της ενέργειας σε σχέση με όλες τις μετατοπίσεις των πυρήνων να είναι μηδέν.

Ένα τοπικό (ενεργειακό) ελάχιστο είναι ένα σταθερό σημείο όπου όλες αυτές οι μετακινήσεις να οδηγούν σε αύξηση της ενέργειας. Το τοπικό ελάχιστο που είναι χαμηλότερο καλείται ολικό ελάχιστο και αντιστοιχεί στο πιο σταθερό ισομερές.

Αν υπάρχει μία συγκεκριμένη αλλαγή συντεταγμένων που οδηγεί σε μείωση της συνολικής ενέργειας και στις δύο κατευθύνσεις, η στάσιμη κατάσταση είναι μία μεταβατική δομή, και η συντεταγμένη είναι η συντεταγμένη αντίδρασης. Αυτή η διαδικασία προσδιορισμού των στάσιμων καταστάσεων ονομάζεται βελτιστοποίηση γεωμετρίας.

Ο προσδιορισμός της μοριακής δομής με τη βελτιστοποίηση γεωμετρίας έγινε ρουτίνα, αφού έγιναν διαθέσιμες αποτελεσματικές μέθοδοι για τον υπολογισμό των πρώτων παραγώγων της ενέργειας σε σχέση με όλες τις ατομικές συντεταγμένες. Η αξιολόγηση των δεύτερων σχετικών παραγώγων επιτρέπει την πρόβλεψη των συχνοτήτων δόνησης αν εκτιμάται πως πραγματοποιείται αρμονική κίνηση. Το πιο σημαντικό στοιχείο, είναι ότι επιτρέπει τον χαρακτηρισμό των στάσιμων καταστάσεων. Οι συχνότητες σχετίζονται με τις τιμές του πίνακα Hessian, ο οποίος περιέχει δεύτερες παραγώγους. Αν οι τιμές είναι όλες θετικές, τότε οι συχνότητες είναι όλες πραγματικές και η στάσιμη κατάσταση είναι ένα τοπικό ελάχιστο. Αν κάποια τιμή είναι αρνητική (δηλαδή, μια φανταστική συχνότητα), τότε η στάσιμη κατάσταση είναι μια μεταβατική δομή. Εάν περισσότερες από μία τιμές είναι αρνητικές, τότε η στάσιμη κατάσταση είναι πιο περίπλοκη, και συνήθως είναι μικρού ενδιαφέροντος. Όταν ένα από αυτά βρίσκεται, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί αναζήτηση μακριά από αυτό, εάν ο πειραματιστής ψάχνει μόνο για τις μεταβατικές δομές και τα τοπικά ελάχιστα.

Η συνολική ενέργεια καθορίζεται από τις προσεγγιστικές λύσεις της χρονο-εξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger, συνήθως χωρίς να περιλαμβάνονται σχετικιστικοί όροι, και κάνοντας χρήση της προσέγγισης των Born-Oppenheimer

$$(\Psi_{\text{total}} = \psi_{\text{electronic}} \times \psi_{\text{nuclear}})$$

η οποία επιτρέπει τον διαχωρισμό των ηλεκτρονικών και των πυρηνικών κινήσεων, απλοποιώντας έτσι την εξίσωση του Schrödinger. Αυτό οδηγεί στην αξιολόγηση της συνολικής ενέργειας ως το άθροισμα της ηλεκτρονικής ενέργειας σε σταθερές θέσεις των πυρήνων και της ενέργειας άπωσης των πυρήνων.

Αξιοσημείωτη εξαίρεση αποτελούν ορισμένες προσεγγίσεις που καλούνται «άμεση κβαντική χημεία», η οποία αντιμετωπίζει τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες σε μια κοινή βάση. Οι λειτουργικές μέθοδοι πυκνότητας και οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι είναι παραλλαγές του κεντρικού θέματος. Για πολύ μεγάλα συστήματα, οι σχετικές συνολικές ενέργειες μπορούν να συγκριθούν με τη χρήση μοριακής μηχανικής. Οι τρόποι προσδιορισμού της συνολικής ενέργειας για την πρόβλεψη μοριακών δομών, είναι:

B.4.1.Μόρια και μοριακοί δεσμοί

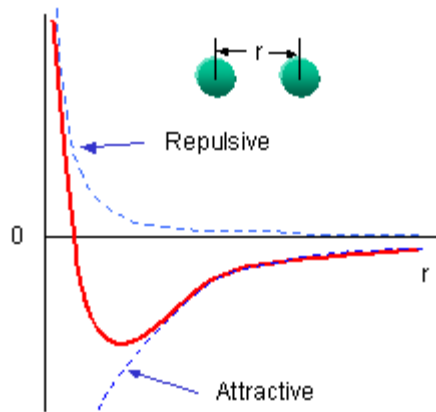
Μόριο ονομάζουμε ένα σύνολο ατόμων που είναι ενωμένα με χημικούς δεσμούς. Τα μόρια υπάρχουν στη φύση γιατί είναι ενεργειακά συμφερότερους καταστάσεις από ό,τι τα μεμονωμένα άτομά τους.

Οι ιδιότητες του κάθε μορίου εξαρτώνται από τα άτομα που το αποτελούν και από το είδος των δεσμών μεταξύ τους. Οι δεσμοί αυτοί, όπως θα γίνει φανερό στη συνέχεια, οφείλονται στα εξωτερικά ηλεκτρόνια, τα οποία ονομάζονται και ηλεκτρόνια σθένους (υπεύθυνα για το "σθενος" των ατόμων στο να σχηματίζουν δεσμούς).

Οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα του μορίου οφείλονται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων αυτών. Οι δυνάμεις αυτές είναι συνδυασμός απωστικών και ελκτικών δυνάμεων (λόγω άπωσης των ομώνυμων φορτίων και έλξης των ετερόνυμων φορτίων των ατόμων). Το δυναμικό σε ένα διατομικό μόριο, ως συνάρτηση της απόστασης των πυρήνων, μπορεί να προσεγγιστεί από την έκφραση:

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

(άθροισμα ενός ελκτικού και ενός απωστικού όρου), και έχει τη μορφή που δείχνεται παρακάτω. Στην σχέση αυτή, r είναι η απόσταση μεταξύ των πυρήνων, n και m είναι μικροί ακέραιοι και A και B σταθερές.



Τυπική μορφή μοριακού δυναμικού.

Το δυναμικό U είναι αρνητικό (ελκτικό) ή θετικό (απωστικό) ανάλογα με την απόσταση ανάμεσα στα άτομα. Η θέση ισορροπίας του μορίου (απόσταση ισορροπίας των ατόμων του) είναι στο ελάχιστο του δυναμικού (τότε η συνολική δύναμη (=παράγωγος του δυναμικού) είναι μηδέν). Παρατηρήστε την ομοιότητα του μοριακού δυναμικού κοντά στο ελάχιστό του με το δυναμικό αρμονικού ταλαντωτή.

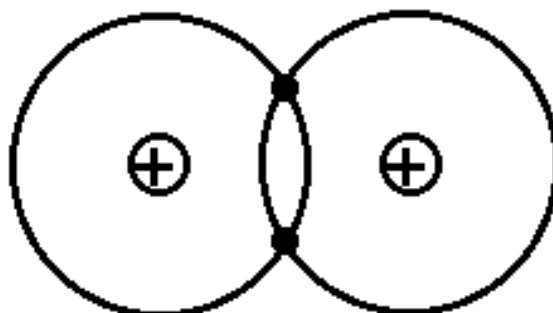
Η λεπτομερής περιγραφή των δεσμών (μηχανισμών σύνδεσης) των ατόμων για το σχηματισμό μορίου είναι πολύπλοκο πρόβλημα που εμπεριέχει αλληλεπιδράσεις πολλών σωματιδίων. Μπορούμε παρ' όλα αυτά να περιγράψουμε τους δεσμούς χρησιμοποιώντας μερικά απλοποιημένα μοντέλα, που αναπαράγουν αρκετά ικανοποιητικά τα βασικά χαρακτηριστικά των διαφόρων ειδών δεσμού. Οι μοριακοί δεσμοί μπορούν να καταταγούν σε μια από τις παρακάτω κατηγορίες:

1. **Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός**
2. **Ομοιοπολικός δεσμός**
3. **Δεσμός Υδρογόνου**
4. **Δεσμός Van der Waals**

Στον **ιοντικό δεσμό** ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο ενός ατόμου, το οποίο είναι χαλαρά δέσμιο (βλέπει τον πυρήνα ισχυρά θωρακισμένο από το νέφος των εσωτερικότερων ηλεκτρονίων), προσχωρεί σε ένα άλλο άτομο (το οποίο το δέχεται ευχαρίστως γιατί έτσι συμπληρώνει τις στοιβάδες του και γίνεται σταθερότερο). Τα δύο αυτά άτομα γίνονται έτσι ιόντα και κρατιούνται ενωμένα λόγω της ηλεκτροστατικής τους έλξης.

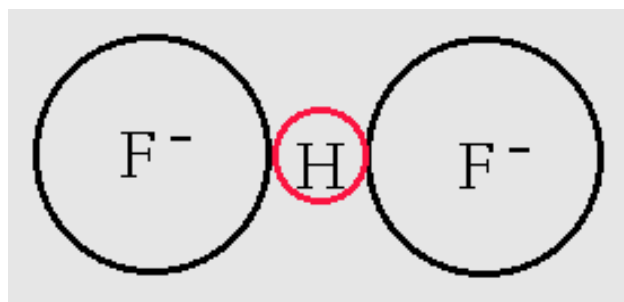
Παράδειγμα ιοντικού δεσμού έχουμε στο NaCl, για το σχηματισμό του οποίου το τελευταίο ηλεκτρόνιο του Na ($Z=11$) (σε ποια στοιβάδα βρίσκεται;) συλλαμβάνεται από το Cl ($Z=17$), συμπληρώνοντας την τελευταία ημικατειλημμένη στάθμη του. Η απόσταση ισορροπίας (απόσταση πυρήνων) του μορίου του NaCl είναι 0,24 nm και η ενέργεια διάσπασής του (ίση με την ενέργεια που κερδίζεται κατά το σχηματισμό του μορίου) είναι 4,2 eV.

Στον **ομοιοπολικό δεσμό** δεν έχουμε προσχώρηση των ηλεκτρονίων σθένους από το ένα άτομο στο άλλο, αλλά έχουμε μάλλον μοίρασμα των ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων (κοινοκτημοσύνη). Τα ηλεκτρόνια, π.χ. σε ένα διατομικό μόριο, έλκονται ταυτόχρονα από τους πυρήνες και των δύο ατόμων και αυτή η έλξη είναι που κρατάει τα άτομα ενωμένα. Το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια αξιοποιούν την έλξη και των δύο πυρήνων ταυτόχρονα κάνει το μόριο να είναι ενεργειακά σε συμφερότερη κατάσταση (περισσότερη έλξη > περισσότερη αρνητική (χαμηλότερη) ενέργεια). Παράδειγμα ομοιοπολικού δεσμού είναι ο δεσμός μεταξύ όμοιων ατόμων, π.χ. στο μόριο H_2 .



Ομοιοπολικός δεσμός στο μόριο του H_2 .

Ο **δεσμός Υδρογόνου** είναι εξαιρετικά ασθενής αλλά με πολύ μεγάλη βιολογική σημασία, επειδή είναι ο δεσμός που συνδέει τμήματα πολύ βασικών βιολογικών μορίων (π.χ. στο DNA τις στροφές της έλικας). Στο δεσμό Υδρογόνου δύο αρνητικά ιόντα κρατιούνται ενωμένα μέσω της έλξης και των δύο με το πρωτόνιο του ατόμου του H. Π.χ. στο ιόν του HF_2^- .



Ο δεσμός Υδρογόνου στο ιόν του HF_2^- .

Η ενέργεια σύνδεσης του ιόντος είναι 0.1 eV.

Οι **δεσμοί Van der Waals** είναι ασθενέστεροι από όλους τους παραπάνω δεσμούς. Είναι κυρίως δεσμοί μεταξύ μορίων (ή ατόμων που δεν συνδέονται με ιοντικούς ή ομοιοπολικούς δεσμούς) για το σχηματισμό της στερεάς, υγρής ή αέριας ύλης. Οφείλονται στις αδύναμες ηλεκτροστατικές έλξεις ανάμεσα στα ουδέτερα αυτά μόρια. Οι δυνάμεις Van der Waals είναι τριών ειδών:

- **Δύναμη διπόλου-διπόλου:** Αλληλεπίδραση μορίων με μόνιμη διπολική ροπή (λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής φορτίου στο κάθε μόριο). Το μόριο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από το άλλο μόριο. Η εξάρτηση της δύναμης αυτής από την απόσταση μεταξύ των μορίων είναι της μορφής :

F ανάλογη του $1/r^7$.

- **Δύναμη διπόλου-διπόλου εξ επαγωγής:** Το ηλεκτρικό πεδίο του ενός μορίου-διπόλου πολώνει το δεύτερο μόριο > αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου εξ επαγωγής. Η εξάρτηση της δύναμης αυτής από την απόσταση μεταξύ των μορίων είναι της μορφής:

F ανάλογη του $1/r^7$.

- **Δύναμη διασποράς:** Δύναμη μεταξύ μη πολικών μορίων. Λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής φορτίου στο κάθε μόριο τα φορτία του ενός, όταν τα μόρια έλθουν κοντά, "βλέπουν" τα φορτία του άλλου.

Οι δεσμοί Van der Waals είναι αυτοί που καθορίζουν αν μια ουσία θα είναι υγρή ή αέρια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μια ουσία που αποτελείται από μη πολικά μόρια περιμένουμε να είναι αέρια (π.χ. H_2) ενώ μια ουσία που αποτελείται από πολικά μόρια θα είναι υγρή (π.χ. H_2O).

Κβαντομηχανική περιγραφή του χημικού δεσμού

Σε κάθε μεμονωμένο άτομο τα ηλεκτρόνια σθένους έλκονται από το "ενεργό" πυρηνικό φορτίο του ατόμου, παραμένοντας δέσμια στο άτομο. Άρα τα ηλεκτρόνια μπορούν να προσεγγιστούν με σωματίδια παγιδευμένα σε ένα πηγάδι δυναμικού (το οποίο για ποιοτική περιγραφή μπορεί να θεωρηθεί τετραγωνικό). Θα χρησιμοποιήσουμε την προσέγγιση αυτή για να μελετήσουμε κβαντομηχανικά το σχηματισμό του μορίου του H_2 .

Κατά το σχηματισμό του H_2 δύο πηγάδια δυναμικού έρχονται κοντά το ένα στο άλλο. Στην περίπτωση αυτή δίδεται η δυνατότητα στα ηλεκτρόνια του ενός ατόμου να μεταπηδήσουν και στο άλλο άτομο. Η επιπλέον ηλεκτροστατική έλξη που δέχονται τα ηλεκτρόνια του κάθε ατόμου από το δεύτερο άτομο έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση του δυναμικού του συστήματος και άρα και των ενεργειακών του καταστάσεων, σε σχέση με τις καταστάσεις των δύο μεμονωμένων ατόμων.

Οι δύο νέες καταστάσεις (μοριακές στάθμες) που προκύπτουν από τις στάθμες E_1 έχουν ενέργεια $E_1 - \delta E$ και $E_1 + \delta E$, όπου το δE (θετικό) είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η δυνατότητα μεταπήδησης του ηλεκτρονίου από το ένα άτομο στο άλλο (ή, πιο μαθηματικά, όσο μεγαλύτερη είναι η επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων των δύο ατομικών σταθμών, για τη δεδομένη απόσταση των ατόμων).

Σε ένα μόριο από κάθε ατομική στάθμη προκύπτουν τόσες μοριακές στάθμες όσος είναι και ο αριθμός των ατόμων που αποτελούν το μόριο. Η κατάληψη των σταθμών γίνεται με βάση την αρχή του Pauli. Όταν η προκύπτουσα κατάσταση δεν συμφέρει ενεργειακά τα άτομα, δεν σχηματίζουν μόριο.

Στο μόριο του H_2 έχουμε τη συνένωση δύο όμοιων ατόμων. Στην περίπτωση αυτή έχουμε ίση πιθανότητα να βρούμε το κάθε ηλεκτρόνιο σθένους κοντά στο ένα ή το άλλο άτομο και άρα το μόριό μας είναι **μη πολικό**, δηλαδή το κέντρο "βάρους" τόσο του αρνητικού όσο και του θετικού φορτίου είναι στο κέντρο του μορίου.

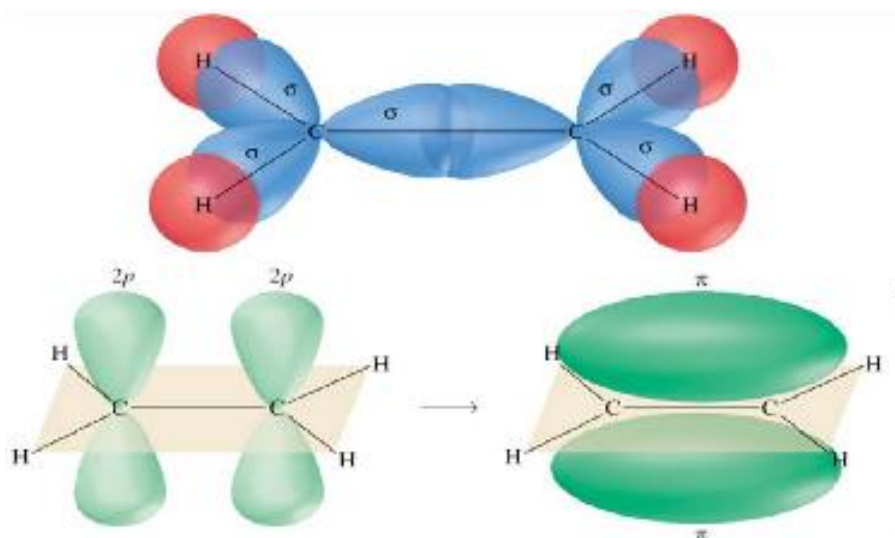
Ο δεσμός στην περίπτωση αυτή είναι **ομοιοπολικός**, γιατί τα ηλεκτρόνια σθένους τα "μοιράζονται εξίσου" και τα δύο άτομα.

Στις περιπτώσεις όπου το μόριο αποτελείται από ανόμοια άτομα έχουμε συνένωση δύο πηγαδιών δυναμικού διαφορετικού βάθους. Στην περίπτωση αυτή, τα ηλεκτρόνια θα έχουν την τάση να περνούν τον περισσότερο χρόνο της ζωής τους κοντά στο βαθύτερο πηγάδι (στο ισχυρότερο ελκτικό κέντρο).

Ως αποτέλεσμα θα έχουμε ένα **πολικό μόριο** (ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου στον όγκο του μορίου, αφού τα ηλεκτρόνια σθένους θα βρίσκονται κατά το πλείστον στη γειτονιά του βαθύτερου πηγαδιού, αφήνοντας το πιο ρηχό πηγάδι με περίσσεια θετικά φορτία). Ο δεσμός στην περίπτωση αυτή είναι κυρίως **ετεροπολικός**.

Η ενέργεια της χαμηλότερης από τις δύο μοριακές στάθμες είναι λίγο μικρότερη από E_2 και της υψηλότερης λίγο μεγαλύτερη από E_1 .

Όσον αφορά τώρα τη μορφή των μοριακών κυματοσυναρτήσεων στο χώρο: Αν οι ατομικές καταστάσεις που "ενώνονται" για να σχηματίσουν τον χημικό δεσμό (ατομικά τροχιακά σθένους) είναι καταστάσεις τύπου s, ή καταστάσεις τύπου p που ενώνονται, η προκύπτουσα κατάσταση έχει συμμετρία περιστροφής γύρω από τον άξονα του μορίου. Ένας τέτοιος δεσμός λέγεται τύπου σ και είναι εξαιρετικά ισχυρός. Αν τα ατομικά τροχιακά σθένους ενώνονται "πλευρικά", ο δεσμός είναι ασθενέστερος και λέγεται τύπου π.



Δεσμός τύπου σ (πάνω) και τύπου π (κάτω).

Μια άλλη έννοια που συμπληρώνει και επεκτείνει την παραπάνω κβαντομηχανική περιγραφή του δεσμού και που εξηγεί τη δομή, τη γεωμετρία και τις ενέργειες των οργανικών (κυρίως) μορίων είναι η έννοια του **υβριδισμού**. Υβριδισμός είναι η "τροποποίηση" (ανάμιξη) των ατομικών τροχιακών των ατόμων που συμμετέχουν στον χημικό δεσμό προκειμένου να αξιοποιήσουν καλύτερα την ένωσή τους με το άλλο άτομο (ή τα άλλα άτομα). Τα τροποποιημένα αυτά ατομικά τροχιακά (υβριδικά τροχιακά) αλληλεπιδρούν ισχυρότερα (αλληλοεπικαλύπτονται περισσότερο) κατά το σχηματισμό μορίου, με αποτέλεσμα η προκύπτουσα κατάσταση (μόριο) να έχει χαμηλότερη ενέργεια. Ο υβριδισμός εμφανίζεται κυρίως στον άνθρακα ($Z=6$) και ερμηνεύει τη μεγάλη ποικιλία των δεσμών του. Τα υβριδικά τροχιακά προκύπτουν από "ανάμιξη" (γραμμικό συνδυασμό των κυματοσυναρτήσεων) των τροχιακών τύπου s και τύπου p.

B.4.2.Μοριακή μηχανική

Η μοριακή μηχανική, είναι μία πτυχή της μοριακής μοντελοποίησης, μιας και αναφέρεται στην χρήση της κλασικής μηχανικής/Νευτώνιας μηχανικής για την περιγραφή της φυσικής βάσης πίσω από τα μοντέλα. Τα μοριακά μοντέλα, γενικά, περιγράφουν τα άτομα ως σημειακά φορτία με μία συσχετισμένη μάζα. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μορίων περιγράφονται με χημικούς δεσμούς και δυνάμεις van der Waals. Το δυναμικό Lennard-Jones χρησιμοποιείται συνήθως για την περιγραφή των δυνάμεων van der Waals.

Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις υπολογίζονται με βάση τον Νόμο του Coulomb. Για τα άτομα χρησιμοποιούνται καρτεσιανές ή εσωτερικές συντεταγμένες, και επίσης μπορούν να υπολογιστούν και ταχύτητες σε δυναμικές προσομοιώσεις. Οι ταχύτητες των ατόμων σχετίζονται με την θερμοκρασία του συστήματος, που είναι μία μακροσκοπική ποσότητα.

Η αθροιστική μαθηματική έκφραση, είναι γνωστή ως δυναμική συνάρτηση, και έχει σχέση με την εσωτερική ενέργεια του συστήματος (U), που είναι μία θερμοδυναμική ποσότητα ισοδύναμη με το άθροισμα των δυναμικών και κινητικών ενεργειών. Οι μέθοδοι που ελαχιστοποιούν την δυναμική ενέργεια, είναι γνωστές ως τεχνικές ελαχιστοποίησης της ενέργειας, ενώ οι μέθοδοι που μοντελοποιούν την συμπεριφορά του συστήματος με την πάροδο του χρόνου, ονομάζονται μοριακή δυναμική.

$$E = E_{\text{bonds}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{non-bonded}}$$

$$E_{\text{non-bonded}} = E_{\text{electrostatic}} + E_{\text{van der Waals}}$$

Αυτή η συνάρτηση, που αναφέρεται ως δυναμική συνάρτηση, υπολογίζει την μοριακή δυναμική ενέργεια, ως άθροισμα των ενεργειακών όρων που περιγράφουν την απόκλιση των μηκών των δεσμών, των γωνιών των δεσμών και της ροπής στρέψης των γωνιών, χωρίς σταθερές ισορροπίας, συν όρους για μη-συνδεδεμένα ζευγάρια ατόμων, περιγράφοντας van der Waals και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Το σύνολο των παραμέτρων που αποτελούνται από μήκη δεσμών ισορροπίας, γωνίες δεσμών, τιμές μερικών φορτίων, σταθερές δυνάμεων και παραμέτρους van der Waals, είναι αθροιστικά γνωστές ως πεδίο δύναμης. Διαφορετικές υλοποιήσεις μοριακής μηχανικής, χρησιμοποιούν διαφορετικές μαθηματικές εκφράσεις και διαφορετικές παραμέτρους για την δυναμική συνάρτηση. Τα γνωστά πεδία δυνάμεων, που χρησιμοποιούνται σήμερα, έχουν αναπτυχθεί, με χρήση κβαντικών υπολογισμών υψηλού επιπέδου και/ή ταίριασμα με τα πειραματικά δεδομένα. Η τεχνική που είναι γνωστή ως ελαχιστοποίηση ενέργειας, χρησιμοποιείται για να βρεθούν οι θέσεις μηδενικής κλίσης, ή αλλιώς, ένα τοπικό ελάχιστο ενέργειας.

Οι χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις είναι πιο σταθερές και μελετώνται συνηθέστερα, λόγω του ρόλου τους στις χημικές και βιολογικές διαδικασίες. Από την άλλη, μία προσομοίωση μοριακής δυναμικής, υπολογίζει την συμπεριφορά ενός συστήματος ως συνάρτηση του χρόνου. Περιλαμβάνει, επίλυση των Νόμων κίνησης του Νεύτωνα, και κυρίως του δεύτερου νόμου, $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$. Η ενσωμάτωση των Νόμων κίνησης του Νεύτωνα, με χρήση διαφορετικών αλγορίθμων ενσωμάτωσης, οδηγεί σε διαφορετικές ατομικές τροχιές στον χώρο και τον χρόνο.

Η δύναμη πάνω σε ένα άτομο, ορίζεται ως η αρνητική κλίση της συνάρτησης της δυναμικής ενέργειας. Η τεχνική ελαχιστοποίησης ενέργειας είναι χρήσιμη για την απόκτηση μίας στατικής εικόνας για την σύγκριση μεταξύ καταστάσεων παρόμοιων συστημάτων, ενώ η μοριακή δυναμική παρέχει πληροφορίες για τις δυναμικές διαδικασίες με τον ουσιαστικό συνυπολογισμό των επιδράσεων της θερμοκρασίας.

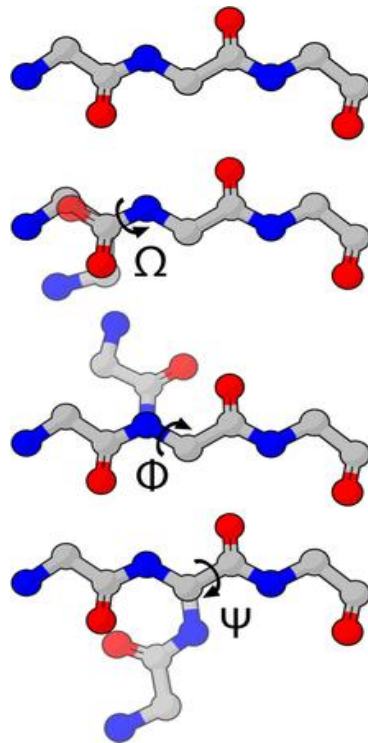
Σε πολλές περιπτώσεις, τα μεγάλα μοριακά συστήματα μπορούν να διαμορφωθούν με επιτυχία, αποφεύγοντας παράλληλα εντελώς τους υπολογισμούς κβαντικής μηχανικής. Οι προσομοιώσεις μοριακής μηχανικής, για παράδειγμα, χρησιμοποιούν μία ενιαία κλασική έκφραση για την ενέργεια ενός συστήματος, όπως για παράδειγμα, στον αρμονικό ταλαντωτή. Όλες οι σταθερές που εμφανίζονται στις εξισώσεις πρέπει να είναι γνωστές εκ των προτέρων από πειραματικά δεδομένα ή από *ab initio* υπολογισμούς. Η βάση δεδομένων των ενώσεων που χρησιμοποιούνται για την παραμετροποίηση, δηλαδή, το προκύπτον σύνολο των παραμέτρων και των λειτουργιών, που ονομάζεται πεδίο δυνάμεων, είναι ζωτικής σημασίας για την επιτυχία των υπολογισμών μοριακής μηχανικής. Ένα παραμετροποιημένο πεδίο δύναμης με μια συγκεκριμένη κατηγορία των μορίων, πρωτεϊνών για παράδειγμα, αναμένεται να έχει κάποια σημασία, μόνον όταν περιγράφουν άλλα μόρια της ίδιας κατηγορίας. Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να εφαρμοστούν σε πρωτεΐνες και άλλα μεγάλα βιολογικά μόρια, και επιτρέπουν τις μελέτες της προσέγγισης και αλληλεπίδρασης (docking) των μορίων πιθανών φαρμάκων.

B.4.3.Μοριακή δυναμική

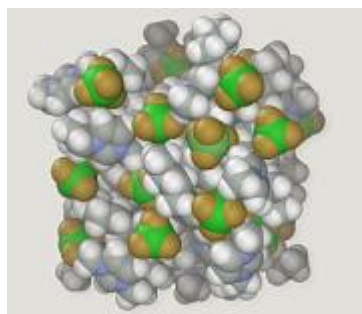
Η μοριακή δυναμική (MD) χρησιμοποιεί είτε την κβαντική μηχανική και τους νόμους του Νεύτωνα για την κίνηση, ή ένα μικτό μοντέλο για να εξετάσει την χρονο-εξαρτημένη συμπεριφορά των συστημάτων, συμπεριλαμβανομένων των δονήσεων ή

την κίνηση Brown και αντιδράσεις. Η μοριακή δυναμική σε συνδυασμό με την λειτουργική θεωρία πυκνότητας οδηγεί σε υβριδικά μοντέλα.

B.4.4.Μοριακή μοντελοποίηση



Οι διέδρες γωνίες της κύριας αλυσίδας περιλαμβάνονται στο μοριακό μοντέλο της πρωτεΐνης.



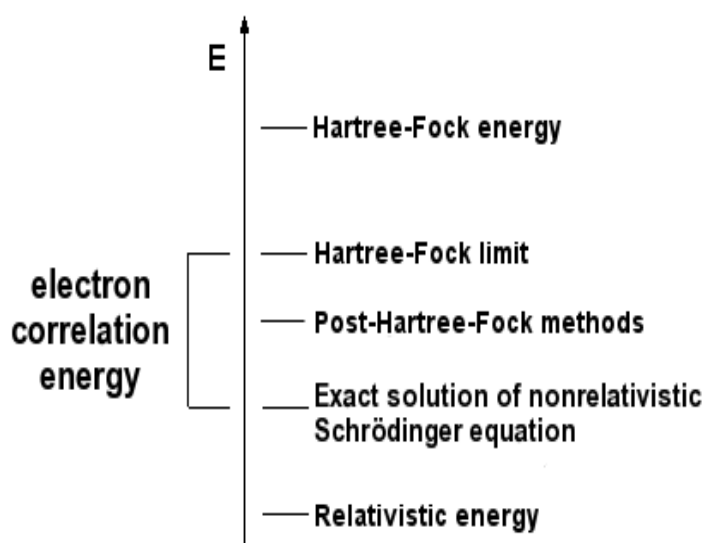
Μοντελοποίηση ιονισμένου υγρού

Η μοριακή μοντελοποίηση συνδυάζει όλες τις θεωρητικές μεθόδους και τις υπολογιστικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία ενός μοντέλου ή να αντιγραφεί η συμπεριφορά των μορίων. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στα πεδία της υπολογιστικής χημείας, της υπολογιστικής βιολογίας και της επιστήμης των υλικών, για την μελέτη μοριακών συστημάτων που κυμαίνονται από μικρά χημικά συστήματα μέχρι μεγάλα βιολογικά μόρια και υλικά εξαρτήματα. Οι πιο απλοί υπολογισμοί μπορούν να γίνουν με το χέρι, αλλά είναι αναπόφευκτη η χρήση Η/Υ για να πραγματοποιηθεί η μοριακή μοντελοποίηση για κάθε λογικού μεγέθους σύστημα. Το κοινό χαρακτηριστικό των τεχνικών μοριακής μοντελοποίησης, είναι η περιγραφή των μοριακών συστημάτων σε ατομικό επίπεδο (το χαμηλότερο επίπεδο πληροφοριών είναι τα απομονωμένα άτομα ή μικρές ομάδες ατόμων). Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την κβαντική χημεία (που επίσης καλείται υπολογισμός ηλεκτρονικής δομής) όπου τα ηλεκτρόνια αντιμετωπίζονται ρητά. Το πλεονέκτημα της μοριακής μοντελοποίησης, είναι ότι μειώνει την πολυπλοκότητα του συστήματος, επιτρέποντας πολλά περισσότερα σωματίδια (άτομα) να ληφθούν υπόψη κατά την διάρκεια των προσομοιώσεων.

B.4.5.Υπολογιστικές μέθοδοι *ab initio*

Τα προγράμματα που χρησιμοποιούνται στην υπολογιστική χημεία βασίζονται σε πολλές διαφορετικές κβαντικές-χημικές μεθόδους που λύνουν την μοριακή εξίσωση του Schrödinger που συνδέεται με τη μοριακή Χαμιλτονιανή. Μέθοδοι που δεν περιλαμβάνουν εμπειρικές ή ημι-εμπειρικές παραμέτρους στις εξισώσεις τους - που προέρχονται απευθείας από θεωρητικές αρχές, χωρίς τη συμπερίληψη των πειραματικών δεδομένων - καλούνται *ab initio* υπολογιστικές μέθοδοι. Αυτό δεν σημαίνει ότι η λύση είναι απόλυτα ακριβής. Όλα αυτά είναι προσεγγιστικοί υπολογισμοί κβαντικής μηχανικής. Αυτό σημαίνει ότι μία συγκεκριμένη προσέγγιση είναι αυστηρά ορισμένη στις πρώτες αρχές (κβαντική θεωρία), και στη συνέχεια λύνεται μέσα σε ένα περιθώριο λάθους που ποιοτικά είναι γνωστό εκ των προτέρων.

Αν πρέπει να χρησιμοποιηθούν αριθμητικές επαναληπτικές μέθοδοι, ο στόχος είναι να επαναληφθεί μέχρι την επίτευξη πλήρους μηχανικής ακρίβειας (εντός των μαθηματικών και / ή φυσικών προσεγγίσεων που έγιναν).



Διάγραμμα που παρουσιάζει *ab initio* μεθόδους ηλεκτρονικής δομής στα πλαίσια της ενέργειας

Ο πιο απλός τύπος *ab initio* υπολογισμού ηλεκτρονικής δομής είναι με το σύστημα Hartree-Fock (HF), μια επέκταση της θεωρίας μοριακών τροχιακών, στην οποία η σχετική άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου δεν θα ληφθεί ιδιαίτερα υπόψη. Μόνον η μέση επίπτωσή του περιλαμβάνεται στον υπολογισμό. Καθώς το μέγεθος του συνόλου βάσης αυξάνεται, η ενέργεια και η κυματοσυνάρτηση τείνουν προς ένα όριο που ονομάζεται όριο Hartree-Fock. Πολλοί τύποι υπολογισμών (γνωστοί και ως μετα-Hartree-Fock μέθοδοι) ξεκινούν με ένα Hartree-Fock υπολογισμό και στη συνέχεια προσθέτουν και τις απώσεις μεταξύ ηλεκτρονίων, που αναφέρονται επίσης ως ηλεκτρονική συσχέτιση. Καθώς οι μέθοδοι αυτοί ωθούνται στο όριο, προσεγγίζουν την ακριβή λύση της μη σχετικιστικής εξίσωσης του Schrödinger. Για να επιτευχθεί ακριβής συμφωνία με το πείραμα, είναι αναγκαίο να συμπεριληφθούν και όροι σχετικιστικοί καθώς και για την τροχιά περιστροφής, που είναι πραγματικά σημαντικοί μόνο για τα βαρέα άτομα.

Σε όλες αυτές τις προσεγγίσεις, εκτός από την επιλογή της μεθόδου, είναι απαραίτητο να επιλεγεί ένα σύνολο-βάση.

Αυτό είναι ένα σύνολο λειτουργιών, συνήθως με επίκεντρο τα διαφορετικά άτομα στο μόριο, που χρησιμοποιούνται για την επέκταση των μοριακών τροχιακών με λύση της μορφής LCAO (linear combination of atomic orbitals). Οι ab initio υπολογιστικές μέθοδοι απαιτούν να οριστεί ένα επίπεδο θεωρίας (η μέθοδος) και ένα σύνολο-βάση.

Η Hartree-Fock κυματοσυνάρτηση είναι μία ενιαία διαμόρφωση ή καθοριστικός παράγοντας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ιδιαίτερα για τις διαδικασίες διάσπασης δεσμών, είναι εντελώς ανεπαρκής, και πρέπει να γίνουν αρκετές ρυθμίσεις. Εδώ, οι συντελεστές των συνθέσεων και των λειτουργιών βάσης έχουν βελτιστοποιηθεί μαζί.

Η συνολική μοριακή ενέργεια μπορεί να αξιολογηθεί σε συνάρτηση με τη μοριακή γεωμετρία (δηλαδή η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας). Αυτή η επιφάνεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για δυναμικά αντίδρασης. Οι σταθερές καταστάσεις της επιφάνειας οδηγούν σε προβλέψεις των διαφόρων ισομερών και των μεταβατικών δομών για τη μετατροπή μεταξύ ισομερών, αλλά αυτά μπορούν να προσδιοριστούν χωρίς πλήρη γνώση της συνολικής επιφάνειας.

Ένα ιδιαίτερα σημαντικό θέμα, που ονομάζεται υπολογιστική θερμοχημεία, είναι ο υπολογισμός θερμοχημικών ποσοτήτων όπως η ενθαλπία σχηματισμού με χημική ακρίβεια.

Χημική ακρίβεια, είναι η ακρίβεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθούν ρεαλιστικές χημικές προβλέψεις και γενικά θεωρείται να είναι 1 kcal / mol ή 4 kJ / mol. Για να επιτευχθεί αυτή η ακρίβεια με οικονομικό τρόπο, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί μια σειρά από μετα-Hartree-Fock μεθόδους και να συνδυαστούν τα αποτελέσματα. Αυτές οι μέθοδοι ονομάζονται σύνθετες μέθοδοι κβαντικής χημείας.

B.5.Μέθοδος Hartree–Fock (HF)

Στην υπολογιστική φυσική και χημεία, η μέθοδος Hartree-Fock (HF) είναι μια μέθοδος προσέγγισης για τον προσδιορισμό της κυματοσυνάρτησης και της ενέργειας στην θεμελιώδη κατάσταση ενός κβαντικού συστήματος πολλών σωματιδίων.

Η Hartree-Fock μέθοδος υποθέτει ότι η ακριβής, κυματοσυνάρτηση N-σωμάτων του συστήματος μπορεί να προσεγγιστεί από έναν μόνο παράγοντα Slater (στην

περίπτωση που τα σωματίδια είναι φερμιόνια) ή από μια μοναδική σταθερά (στην περίπτωση των μποζονίων) N σπιν-τροχιακών.

Με την επίκληση της μεθόδου μεταβολών, μπορεί κανείς να αντλήσει ένα σύνολο από N -συνδυασμένων εξισώσεων για τα N σπιν-τροχιακά. Η λύση των εξισώσεων αυτών δίνει τη Hartree-Fock κυματοσυνάρτηση και την ενέργεια του συστήματος, τα οποία είναι προσεγγίσεις των ακριβών λύσεων.

Η Hartree-Fock μέθοδος βρίσκει τυπική εφαρμογή στην επίλυση της ηλεκτρονικής εξίσωση του Schrödinger των ατόμων, των μορίων και στερεών, αλλά έχει βρει επίσης ευρεία χρήση και στην πυρηνική φυσική.

Η Hartree-Fock μέθοδος καλείται επίσης, ειδικά στην παλαιότερη βιβλιογραφία, **self-consistent field method (SCF)**. Οι λύσεις μη γραμμικών εξισώσεων που προκύπτουν, συμπεριφέρονται όπως αν κάθε σωματίδιο είχε υποβληθεί στο μέσο πεδίο που δημιουργείται από όλα τα άλλα σωματίδια. Οι εξισώσεις έχουν σχεδόν καθολικά επιλυθεί μέσω ενός επαναληπτικού, αλγορίθμου τύπου σταθερού σημείου. Η λύση αυτού του συστήματος δεν είναι η μόνη δυνατή και δεν αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου Hartree-Fock. Για τα μόρια, η μέθοδος Hartree-Fock είναι το κεντρικό σημείο εκκίνησης για τις περισσότερες *ab initio* μεθόδους της κβαντικής χημείας.

Η συζήτηση εδώ είναι μόνο για την Restricted Hartree-Fock μέθοδο, όπου το άτομο ή μόριο είναι ένα σύστημα κλειστού κελύφους με όλα τα τροχιακά (ατομικό ή μοριακό) να είναι διπλά κατειλημμένα. Τα συστήματα ανοιχτού κελύφους, όπου μερικά από τα ηλεκτρόνια δεν είναι ζευγαρωμένα, μπορεί να αντιμετωπιστούν με μία από τις παρακάτω Hartree-Fock μεθόδους:

B.6.Θεωρία διαταραχών Møller-Plesset (MP)

Η θεωρία διαταραχών Møller-Plesset (MP) είναι μία από τις πολλές *ab initio* μετά-Hartree-Fock μεθόδους κβαντικής χημείας στον τομέα της υπολογιστικής χημείας.

Βελτιώνει τις Hartree-Fock μεθόδους με την προσθήκη των επιπτώσεων της συσχέτισης των ηλεκτρονίων με την θεωρία διαταραχών Rayleigh-Schrödinger (RS-PT), συνήθως στην δεύτερη (MP2), τρίτη (MP3) ή τέταρτη (MP4) σειρά.

Η κεντρική ιδέα της δημοσιεύθηκε το 1934 από τους Christian Møller και Milton S. Plesset.

Οι υπολογισμοί δεύτερης (MP2), τρίτης (MP3), και τέταρτης (MP4) τάξης Møller–Plesset, είναι τα στάνταρ επίπεδα που χρησιμοποιούνται στο υπολογισμό μικρών συστημάτων, και έχουν υιοθετηθεί σε πολλούς κώδικες της υπολογιστικής χημείας. Οι MP υπολογισμοί ανώτερων επιπέδων, βασικά μόνον οι MP5, είναι δυνατοί σε μερικούς κώδικες. Ωστόσο, χρησιμοποιούνται σπάνια, εξαιτίας του κόστους τους.

Συστηματικές μελέτες της θεωρίας διαταραχών MP, έχουν δείξει, ότι δεν είναι απαραίτητα μία συγκλίνουσα θεωρία στις υψηλές τάξεις. Η σύγκλιση μπορεί να είναι αργή, αστραπιαία, ταλαντωτική, κανονική, πολύ ακανόνιστη ή απλά να μην υπάρχει, αναλόγως με το ακριβές χημικό σύστημα ή το σύνολο βάσης. Η μήτρα πυκνότητας για την κυματοσυνάρτηση πρώτης τάξης και υψηλότερες MP2, είναι γνωστή ως τύπου πυκνότητας ανταπόκρισης, που διαφέρει από την πιο συνήθη τύπου πυκνότητας αναμενόμενης τιμής. Οι ιδιοτιμές της μήτρας πυκνότητας ανταπόκρισης (που είναι οι αριθμοί κατάληψης των MP2 φυσικών τροχιακών), μπορούν για αυτό τον λόγο να είναι μεγαλύτερες του 2 ή αρνητικές. Μη-φυσικοί αριθμοί, είναι δείγμα αποκλίνουσας επέκτασης διαταραχής.

Επιπρόσθετα, οι ποικίλες μοριακές ιδιότητες που υπολογίζονται σε επίπεδο MP3 και MP4, δεν είναι καλύτερες από εκείνες που υπολογίζονται με την MP2, ακόμα και για μικρά μόρια.

Για μόρια ανοιχτού κελύφους, η θεωρία MP_n μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε συναρτήσεις που αναφέρονται στην μη-περιορισμένη Hartree–Fock (μιας και οι ROHF καταστάσεις δεν είναι γενικά ιδιοανύσματα του τελεστή Fock). Ωστόσο, οι ενέργειες που προκύπτουν συχνά υποφέρουν από εκτεταμένη μόλυνση σπιν, που οδηγεί σε μεγάλα σφάλματα. Μία πιθανή καλύτερη εναλλακτική, είναι με την χρήση μεθόδων που μοιάζουν με της MP2 και βασίζονται στην ROHF.

Δυστυχώς όμως αυτές οι παρόμοιες μέθοδοι είναι πολλές λόγω αυθαιρεσίας στην κυματοσυνάρτηση ROHF (για παράδειγμα, HCPT, ROMP, RMP (που συχνά καλούνται ROHF-MBPT2), OPT1 και OPT2, ZAPT, OPT, κ.α.). Μερικές από τις παρόμοιες με την MP2 θεωρίες που βασίζονται στην ROHF, υποφέρουν από μόλυνση

σπιν στην διαταραγμένη τους πυκνότητα και τις ενέργειες πέρα από την δεύτερη τάξη.

Αυτές οι μέθοδοι, Hartree–Fock, μη-περιορισμένη Hartree–Fock και περιορισμένη Hartree–Fock, χρησιμοποιούν μία καθοριστική κυματοσυνάρτηση. Οι μέθοδοι πολύ-διαμορφωτικού αυτό-συνεπούς πεδίου (MCSCF), χρησιμοποιούν διάφορα καθοριστικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μη-διαταραγμένο τελεστή, ωστόσο όχι μοναδικά, και έτσι έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι, όπως η πλήρης θεωρία διαταραχής ενεργού διαστήματος (CASPT2) και η MCQDPT. Δυστυχώς, οι μέθοδοι που βασίζονται στην MCSCF, περιέχουν και αποκλίσεις διαταραχής.

B.7.Αλληλεπίδραση διαμόρφωσης (CI)

Η αλληλεπίδραση διαμόρφωσης (CI) είναι μία μετα-Hartree-Fock γραμμική με αποκλίσεις μέθοδος για την επίλυση μη-σχετικιστικών εξισώσεων Schrödinger σε συνδυασμό με την προσέγγιση των Born–Oppenheimer για ένα κβανοχημικό πολυηλεκτρονικό σύστημα. Μαθηματικά, η διαμόρφωση απλά περιγράφει τον γραμμικό συνδυασμό των οριζουσών Slater που χρησιμοποιούνται για την κυματοσυνάρτηση. Για λόγους καθορισμού της κατάληψης των τροχιακών (για παράδειγμα, $(1s)^2(2s)^2(2p)^1...$), η αλληλεπίδραση σημαίνει ανάμιξη διαφόρων ηλεκτρονικών διαμορφώσεων (καταστάσεις).

Εξαιτίας του μεγάλου χρόνου χρήσης H/Y και των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων που απαιτούνται για υπολογισμούς CI, η μέθοδος περιορίζεται στο να χρησιμοποιείται μόνον για σχετικά μικρά συστήματα.

Σε αντίθεση με την μέθοδο Hartree-Fock, για να ληφθεί υπόψη και η συσχέτιση των ηλεκτρονίων, η CI χρησιμοποιεί μία αποκλίνουσα κυματοσυνάρτηση, η οποία είναι γραμμικός συνδυασμός συναρτήσεων διαμόρφωσης καταστάσεων (CSFs), που δημιουργούνται από τα τροχιακά σπιν (SO),

$$\Psi = \sum_{I=0} c_I \Phi_I^{SO} = c_0 \Phi_0^{SO} + c_1 \Phi_1^{SO} + \dots$$

όπου, Ψ συνήθως είναι η βασική κατάσταση των ηλεκτρονίων του συστήματος. Εάν η επέκταση περιλαμβάνει όλα τα πιθανά CSFs της απαραίτητης συμμετρίας, τότε είναι μία διαδικασία πλήρους διαμόρφωσης αλληλεπίδρασης, η οποία λύνει ακριβώς την ηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger στα όρια που καθορίζονται από το σύνολο βάσης ενός σωματιδίου. Ο πρώτος όρος στην παραπάνω επέκταση είναι συνήθως ο παράγοντας Hartree-Fock. Τα υπόλοιπα CSFs, μπορούν να χαρακτηριστούν από τον αριθμό των τροχιακών σπιν που ανταλλάσσονται με πραγματικά τροχιακά από τον παράγοντα Hartree-Fock. Εάν έστω και ένα τροχιακό σπιν διαφέρει, το περιγράφουμε ως παράγοντα απλής διεγέρσης. Εάν διαφέρουν δύο, ως παράγοντα διπλής διεγέρσης κ.ο.κ.. Αυτό χρησιμοποιείται για τον περιορισμό του αριθμού των καθοριστικών παραγόντων στην επέκταση που ονομάζεται CI-χώρος.

Το κόστιμο του CI-χώρου, είναι σημαντικό για την εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου. Για παράδειγμα, η μέθοδος CID περιορίζεται μόνον σε διπλές διεγέρσεις. Η μέθοδος CISD, περιορίζεται σε απλές και διπλές διεγέρσεις. Οι απλές διεγέρσεις δεν συνδυάζονται από μόνες τους με τον παράγοντα Hartree-Fock. Οι μέθοδοι CID και CISD, υπάρχουν σε πολλά βασικά προγράμματα. Η διόρθωση Davidson, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η διόρθωση στην CISD ενέργεια για να ληφθεί υπόψη σε υψηλότερες διεγέρσεις. Ένα σημαντικό πρόβλημα του κοψίματος στις μεθόδους CI, είναι το μη-συνεπές μέγεθός τους, το οποίο σημαίνει ότι η ενέργεια των δύο τελικώς διαχωρισμένων σωματιδίων δεν είναι το διπλάσιο της ενέργειας του ενός σωματιδίου.

Η διαδικασία CI, οδηγεί σε μία εξίσωση ιδιοτιμών γενικής μήτρας:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{e}\mathbf{S}\mathbf{c},$$

όπου, $\mathbf{c}$ είναι το άνωσμα συνελεστής, $\mathbf{e}$ είναι η μήτρα ιδιοτιμών, και τα στοιχεία των χαμιλτονιανών και των υπερθετικών μητρών, είναι αντίστοιχα:

$$\mathbf{H}_{ij} = \langle \Phi_i^{SO} | \mathbf{H}^{el} | \Phi_j^{SO} \rangle,$$

$$\mathbf{S}_{ij} = \langle \Phi_i^{SO} | \Phi_j^{SO} \rangle.$$

Οι παράγοντες Slater, δημιουργούνται από σύνολα ορθογώνιων σπιν τροχιακών, έτσι ώστε

$$\langle \Phi_i^{SO} | \Phi_j^{SO} \rangle = \delta_{ij},$$

Καθιστώντας το $\mathbf{S}$ μήτρα ταυτότητας και απλοποιώντας την παραπάνω μητρική εξίσωση.

Η λύση της διαδικασίας CI, είναι μερικές ιδιοτιμές $\mathbf{E}^j$ και τα αντίστοιχα ιδιοανύσματα $\mathbf{c}_I^j$.

Οι ιδιοτιμές είναι οι ενέργειες της θεμελιώδους και κάποιων διεγερμένων καταστάσεων. Μέσω αυτού, μπορούν να υπολογιστούν οι διαφορές ενεργειών (ενέργειες διέγερσης) με μεθόδους CI. Οι ενέργειες διέγερσης των περικομμένων CI μεθόδων, είναι γενικά πολύ υψηλές, διότι οι διεγερμένες καταστάσεις δεν είναι τόσο πολύ συσχετισμένες όπως είναι η θεμελιώδης. Για ισοδύναμη συσχέτιση θεμελιώδους και διεγερμένων καταστάσεων (καλύτερες ενέργειες διέγερσης), μπορεί κάποιος να χρησιμοποιήσει περισσότερους από έναν παράγοντες από τους οποίους θα περιλαμβάνονται όλοι οι απλά, διπλά,... διεγερμένοι παράγοντες (multireference configuration interaction). Η MRCI, επίσης, δίνει καλύτερη συσχέτιση της θεμελιώδους κατάστασης, κάτι το οποίο είναι πολύ σημαντικό εάν έχει περισσότερους από έναν καθοριστικούς παράγοντες. Αυτό μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητό, διότι μερικοί υψηλότερα διεγερμένοι παράγοντες, λαμβάνονται επίσης στον CI-χώρο.

B.8.DFT-Density Functional Theory (Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας)

Η DFT βασίζεται σε μεθόδους που προκύπτουν από έρευνες κβαντομηχανικής του 1920, κυρίως από το μοντέλο των Thomas-Fermi-Dirac, και από την θεμελιώδη δουλειά του Slater στη καβαντική χημεία το 1950. Η προσέγγιση DFT βασίζεται στην στρατηγική της προσομοίωσης της ηλεκτρονιακής συσχέτισης μέσω γενικών συναρτήσεων της ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Τέτοιου είδους μέθοδοι, έχουν την σύγχρονη βάση τους στο θεώρημα των Hohenberg-Kohn, που εκδόθηκε το 1964, και παρουσίασε την ύπαρξη μίας μοναδικής συνάρτησης που καθορίζει επακριβώς την ενέργεια και την πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης. Ωστόσο, το θεώρημα αυτό, δεν παρέχει τον τύπο αυτής της συνάρτησης.

Ακολουθώντας την εργασία των Kohn και Sham, οι προσεγγιστικές συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται από τις μεθόδους DFT, χωρίζουν την ηλεκτρονιακή ενέργεια σε αρκετούς παράγοντες:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

όπου, E^T είναι ο όρος της κινητικής ενέργειας (που προκύπτει από την κίνηση των ηλεκτρονίων), ο όρος E^V περιλαμβάνει όρους που περιγράφουν την δυναμική ενέργεια έλξης πυρήνα-ηλεκτρονίων και την απώση μεταξύ ζευγών πυρήνων, ο όρος E^J περιγράφει την απώση μεταξύ των ηλεκτρονίων (επίσης περιγράφεται ως Coulomb αυτο-αλληλεπίδραση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας), και ο όρος E^{XC} είναι ο όρος ανταλλαγής-συσχέτισης και περιλαμβάνει το εναπομείνον κομμάτι της αλληλεπίδρασης μεταξύ ηλεκτρονίων.

Όλοι οι όροι, εκτός από την απώση μεταξύ των πυρήνων, είναι συναρτήσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ρ . Ο όρος E^J , δίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Το άθροισμα $E^T + E^V + E^J$ συμφωνεί με την κλασσική ενέργεια του φορτίου που μεταφέρεται στην ρ . Ο όρος E^{XC} έχει να κάνει με τους εναπομείναντες όρους στην ενέργεια:

- Την ανταλλασσόμενη ενέργεια που προκύπτει από την αντισυμμετρικότητα της κβαντομηχανικής κυματοσυνάρτησης.
- Δυναμική συσχέτιση στις ανεξάρτητες κινήσεις των ηλεκτρονίων.

Οι Hohenberg και Kohn, παρουσίασαν, ότι ο όρος E^{XC} καθορίζεται πλήρως (είναι συνάρτηση) την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Πρακτικά, ο παράγοντας E^{XC} , συνήθως προσεγγίζεται ως ένα ολοκλήρωμα που περιλαμβάνει μόνο τις πυκνότητες των σπιν και πιθανόν τις κλίσεις τους:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_{\alpha}(\vec{r}), \rho_{\beta}(\vec{r}), \nabla\rho_{\alpha}(\vec{r}), \nabla\rho_{\beta}(\vec{r})) d^3\vec{r}$$

Χρησιμοποιούμε το ρ_{α} , για να αναφερθούμε στην α πυκνότητα σπιν, ρ_{β} για την β πυκνότητα σπιν, και ρ για να αναφερθούμε στην συνολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα ($\rho_{\alpha} + \rho_{\beta}$).

Ο όρος E^{XC} , συνήθως χωρίζεται σε επιμέρους τμήματα, και αναφέρεται σε όρους ανταλλαγής και συσχέτισης, αλλά στην πραγματικότητα αναφέρεται στις αλληλεπιδράσεις ίδιου-σπιν και μικτού-σπιν, αντίστοιχα:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$$

Και οι τρεις όροι, είναι και πάλι συναρτήσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, και οι συναρτήσεις που καθορίζουν τους όρους στο δεξί μέρος της παραπάνω εξίσωσης, καλούνται αντίστοιχα συναρτήσεις ανταλλαγής και συσχέτισης. Και οι δύο όροι αυτοί μπορεί να είναι δύο ειδών: τοπικές συναρτήσεις που εξαρτώνται μόνον από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ , ενώ διορθωμένες με τις κλίσεις συναρτήσεις εξαρτώνται και από την ρ και από την κλίση της $\nabla\rho$.[†]

Πιο συγκεκριμένα, η συνάρτηση τοπικής ανταλλαγής, πάντα καθορίζεται προσομοιωτικά, ως εξής:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3\vec{r}$$

όπου, η ρ είναι συνάρτηση του $\vec{r}$. Αυτός ο τύπος αναπτύχθηκε για να αναπαράγει την ενέργεια ανταλλαγής ενός νέφους ηλεκτρονίων. Από μόνος του, ωστόσο, έχει αδυναμία στην περιγραφή μοριακών συστημάτων.

Ο Becke, διατύπωσε την ακόλουθη συνάρτηση ανταλλαγής διορθωμένης κλίσης, η οποία βασίζεται στην συνάρτηση ανταλλαγής LDA το 1988, η οποία χρησιμοποιείται πλέον ευρέως:

$$E_{\text{Becke88}}^X = E_{\text{LDA}}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\mathbf{r}$$

όπου, $x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$

γ , είναι μία παράμετρος που επιλέχθηκε να ταιριάζει με τις γνωστές ενέργειες ανταλλαγής των εσωτερικών αερίων ατόμων, και ο Becke καθορίζει την τιμή της ως 0.0042 Hartrees. Όπως φαίνεται από την τελευταία εξίσωση, η συνάρτηση του Becke καθορίζεται ως διόρθωση της συνάρτησης τοπικής ανταλλαγής LDA, και πετυχαίνει να θεραπεύσει τις ελλείψεις της συνάρτησης LDA.

Παρόμοια, υπάρχουν συναρτήσεις συσχέτισης τοπικής και διορθωμένης κλίσης. Για παράδειγμα, ακολουθεί η εξίσωση των Perdew και Wang του τοπικού μέρους της συνάρτησης συσχέτισης του 1991:

$$E^C = \int \rho \epsilon_C(r_s(\rho(\mathbf{r})), \zeta) d^3\mathbf{r}$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3}$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$$

$$\epsilon_C(r_s, \zeta) = \epsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\epsilon_C(\rho, 1) - \epsilon_C(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4$$

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)}$$

όπου, r_s , είναι η παράμετρος πυκνότητας, ζ είναι η σχετική πόλωση των σπιν, η τιμή $\zeta=0$ αντιστοιχεί σε ίσες πυκνότητες α και β , το $\zeta=1$ αντιστοιχεί σε όλη την α πυκνότητα, και το $\zeta=-1$ σε όλη την β πυκνότητα. Σημειώνουμε, ότι $f(0)=0$ και $f(\pm 1)=1$.

Η γενική έκφραση ϵ_c , περιλαμβάνει τόσο το r_s , όσο και το ζ . Ο τελευταίος όρος δηλώνει την αλληλοπόλωση για ανάμικτες περιπτώσεις σπιν.

Η ακόλουθη συνάρτηση G , χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των τιμών των $\epsilon_c(r_s, 0)$, $\epsilon_c(r_s, 1)$ και $-aC(r_s)$:

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, P) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{P+1})} \right)$$

Στην εξίσωση αυτή, όλες οι μεταβλητές της G εκτός από το r_s , είναι παράμετροι που επιλέχθηκαν από τους Perdew και Wang, ώστε να αναπαράγουν υπολογισμούς για νέφος ηλεκτρονίων. Οι παράμετροι διαφέρουν για την συνάρτηση G όταν χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των $\epsilon_c(r_s, 0)$, $\epsilon_c(r_s, 1)$ και $-aC(r_s)$.

Με ανάλογο τρόπο με την συνάρτηση ανταλλαγής που εξετάσαμε νωρίτερα, μία τοπική συνάρτηση συσχέτισης μπορεί επίσης να βελτιωθεί με την προσθήκη διόρθωσης κλίσης.

Οι βασικές DFT μέθοδοι καθορίζονται από το «ταίριασμα» μίας συνάρτησης ανταλλαγής με μία συνάρτηση συσχέτισης. Για παράδειγμα η συνάρτηση B3LYP συνδυάζει τη διορθωμένη κλίση συνάρτηση ανταλλαγής του Becke, με την διορθωμένη κλίση συνάρτηση συσχέτισης των Lee, Yang και Parr.

Υβριδικές συναρτήσεις

Στην πράξη, οι αυτο-συνεπείς DFT υπολογισμοί των Kohn-Sham, πραγματοποιούνται με έναν τρόπο που είναι ανάλογος με έναν υπολογισμό SCF. Αυτή η ομοιότητα με την μεθοδολογία Hartree-Fock, αναφέρθηκε από τους Kohn-Sham.

Επίσης, η θεωρία Hartree-Fock περιλαμβάνει έναν όρο ανταλλαγής ως μέρος της εξίσωσής της. Πρόσφατα, ο Becke διατύπωσε συναρτήσεις που περιλαμβάνουν έναν συνδυασμό ανταλλαγής Hartree-Fock και DFT και συσχέτισης DFT, που καθόριζαν τον όρο E^{XC} , ως:

$$E_{\text{hybrid}}^{XC} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^X + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{XC}$$

όπου, τα c_{HF} και c_{DFT} , είναι σταθερές. Για παράδειγμα, μία συνάρτηση 3 παραμέτρων τύπου Becke, μπορεί να καθοριστεί μέσω της ακόλουθης έκφρασης:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C)$$

Εδώ, ο παράμετρος c_0 επιτρέπει την χρήση οποιασδήποτε προσθήκης Hartree-Fock και LDA. Επιπλέον, η διόρθωση του Becke στην κλίση στην ανταλλαγή LDA επίσης περιλαμβάνεται, καθοριζόμενη από την παράμετρο c_X . Παρόμοια, χρησιμοποιείται η συνάρτηση τοπικής συσχέτισης VWN3, και μπορεί να διορθωθεί από την διόρθωση συσχέτισης LYP μέσω της παραμέτρου c_C . Στην συνάρτηση B3LYP, οι τιμές των παραμέτρων είναι αυτές που προσδιορίζονται από τον Becke, τις οποίες καθόρισε συνδυάζοντας τις ενέργειες ατομισμού, τα δυναμικά ιονισμού, τις συγγένειες των πρωτονίων και τις ατομικές ενέργειες πρώτης τάξης στο σύνολο G1 του μορίου, και είναι: $c_0=0.20$, $c_X=0.72$ και $c_C=0.81$. Σημειώνουμε εδώ, ότι ο Becke χρησιμοποίησε την συνάρτηση συσχέτισης των Perdew-Wang του 1991 στην αρχική του μελέτη, αντί των VWN3 και LYP. Το γεγονός, ότι οι ίδιοι συντελεστές λειτουργούν καλά με διαφορετικές συναρτήσεις, δηλώνει την υποκείμενη φυσική δικαίωση της χρήσης τέτοιου συνδυασμού ανταλλαγής Hartree-Fock και LDA, όπως υπέδειξε πρώτος ο Becke.

Διαφορετικές συναρτήσεις μπορούν να κατασκευαστούν με τον ίδιο τρόπο, αλλάζοντας τις συμμετέχουσες συναρτήσεις και προσαρμόζοντας τις τιμές των τριών παραμέτρων.

B3LYP

Η B3LYP συνάρτηση ανταλλαγής-συσχέτισης (Becke, 3 παραμέτρων, Lee-Yang-Parr), είναι η:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c (E_c^{GGA} - E_c^{LDA}),$$

όπου, $a_0=0.20$, $a_x=0.72$, και $a_c=0.81$. Τα E_x^{GGA} και E_c^{GGA} , είναι γενικευμένες προσεγγίσεις: η συνάρτηση Becke 88 ανταλλαγής και η συνάρτηση συσχέτισης των

Lee, Yang και Parr για την B3LYP, και $E_{\text{c}}^{\text{LDA}}$, είναι η προσέγγιση VWN τοπικής πυκνότητας στην συνάρτηση συσχέτισης.

Σε αντίθεση με τις υπάρχουσες αντιλήψεις, η B3LYP δεν ταίριαζε με τα πειραματικά δεδομένα. Οι τρεις παράμετροι που καθορίζουν την B3LYP, έχουν ληφθεί χωρίς μορφοποίηση από αρχική συνάρτηση B3PW91 του Becke, σε ένα σύνολο ενεργειών ατομοποίησης, δυναμικά ιονισμού, σχέσεις πρωτονίων, και ολικές ατομικές ενέργειες.

B.9.Μέθοδος Coupled cluster (CC)

Η μέθοδος Coupled cluster (CC), είναι μία αριθμητική τεχνική που χρησιμοποιείται για την περιγραφή πολύπλοκων συστημάτων. Η πιο συνήθης χρήση της, είναι ως μία από τις πολλές post- Hartree-Fock ab initio μεθόδους της κβαντικής χημείας στο πεδίο της υπολογιστικής χημείας.

Ουσιαστικά παίρνει την βασική Hartree-Fock μέθοδο μοριακών τροχιακών και κατασκευάζει μία πολυ-ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση, χρησιμοποιώντας τον εκθετικό παράγοντα cluster για την ηλεκτρονιακή συσχέτιση. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για ακριβείς υπολογισμούς για μικρού έως μεσαίου μεγέθους μόρια.

Η μέθοδος αυτή, αρχικά δημιουργήθηκε από τους Fritz Coester και Hermann Kümmel το 1950, για την μελέτη φαινομένων πυρηνικής φυσικής, αλλά άρχισε να χρησιμοποιείται πιο συχνά, όταν το 1966 ο Jiří Čížek (και αργότερα μαζί και ο Josef Paldus), επαναδιατύπωσαν την μέθοδο για την ηλεκτρονιακή συσχέτιση σε άτομα και μόρια. Τώρα πια, πρόκειται για μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους της κβαντικής χημείας, που περιλαμβάνουν ηλεκτρονιακή συσχέτιση. Η θεωρία CC, είναι απλά μια παραλλαγή διαταραχής της θεωρίας πολλών ηλεκτρονίων (Many Electron Theory, MET), του Oktay Sinanoğlu, που είναι η ακριβής λύση του προβλήματος πολλών ηλεκτρονίων. Για αυτό και ονομάστηκε και Coupled Pair MET (CPMET). Ο Jiří Čížek χρησιμοποιεί την συνάρτηση συσχέτισης της MET, καθώς και την θεωρία διαταραχών τύπου Goldstone, για να βρει την ενεργειακή έκφραση.

Ο Čížek αρχικά, ανέπτυξε την γραμμική (Linear)-CPMET και μετά την γενίκευσε στην συνολική CPMET στο ίδιο έγγραφο το 1966. Επίσης την ίδια χρονιά, παρουσίασε μία εφαρμογή της στο μόριο του βενζολίου, μαζί με τον Oktay Sinanoğlu. Επειδή η MET είναι σχετικά δύσκολο να πραγματοποιηθεί υπολογιστικά, η CC είναι απλούστερη και για αυτό τον λόγο, στην σύγχρονη υπολογιστική χημεία, η CC είναι η καλύτερη παραλλαγή της MET και δίνει πολύ ακριβή αποτελέσματα σε σύγκριση με τα πειράματα.

Προσέγγιση κυματοσυνάρτησης

Η θεωρία Coupled-cluster, παρέχει την ακριβή λύση της χρονο-ανεξάρτητης εξίσωσης του Schrödinger

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

όπου, H είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος, $|\Psi\rangle$ η ακριβής κυματοσυνάρτηση, και E η ακριβής ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης. Η θεωρία Coupled-cluster, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να δοθούν λύσεις για διεγερμένες καταστάσεις, χρησιμοποιώντας διάφορες προσεγγίσεις.

Η κυματοσυνάρτηση της θεωρίας Coupled-cluster, γράφεται ως εκθετική προσέγγιση

$$|\Psi\rangle = e^T|\Phi_0\rangle,$$

όπου $|\Phi_0\rangle$, η κυματοσυνάρτηση αναφοράς, η οποία είναι συνήθως ένας καθοριστικός παράγοντας Slater που δημιουργείται από τα μοριακά τροχιακά Hartree-Fock, ενώ και άλλες κυματοσυναρτήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν. T είναι ο παράγοντας cluster, ο οποίος όταν ενεργεί πάνω στην $|\Phi_0\rangle$, παράγει έναν γραμμικό συνδυασμό των διεγερμένων καθοριστικών παραγόντων από την κυματοσυνάρτηση αναφοράς.

Η επιλογή της εκθετικής προσέγγισης είναι πρόσφορη, διότι εξασφαλίζει το μέγεθος της εκτενότητας της λύσης. Ο βαθμός συνοχής της θεωρίας CC, ωστόσο, εξαρτάται από τον βαθμό συνοχής της κυματοσυνάρτησης αναφοράς.

Παράγοντας cluster

Ο παράγοντας cluster γράφεται στην μορφή

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots,$$

όπου T_1 είναι ο παράγοντας για όλες τις απλές διεγέρσεις, T_2 είναι ο παράγοντας για όλες τις απλές διεγέρσεις κ.ο.κ.. Στον φορμαλισμό του δεύτερου κβαντισμού, αυτοί οι παράγοντες διεγερσης, εκφράζονται ως:

$$T_1 = \sum_i \sum_a t_a^i \hat{a}^a \hat{a}_i,$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} t_{ab}^{ij} \hat{a}^a \hat{a}^b \hat{a}_j \hat{a}_i,$$

και γενικά ο παράγοντας με δείκτη n:

$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n} \sum_{a_1, a_2, \dots, a_n} t_{a_1, a_2, \dots, a_n}^{i_1, i_2, \dots, i_n} \hat{a}^{a_1} \hat{a}^{a_2} \dots \hat{a}^{a_n} \hat{a}_{i_n} \dots \hat{a}_{i_2} \hat{a}_{i_1}.$$

Στην παραπάνω έκφραση, τα $(\hat{a}_a^\dagger =) \hat{a}^a$ και $\hat{a}_i$ δηλώνουν αντίστοιχα τους παράγοντες δημιουργίας και καταστροφής, και τα i, j τα κατειλημμένα, ενώ τα a, b τα μη-κατειλημμένα τροχιακά. Οι παράγοντες δημιουργίας και καταστροφής στους όρους coupled cluster, είναι γραμμένοι σε κανονικοποιημένη μορφή. Οι όροι T_1 και T_2 μετατρέπουν την κυματοσυνάρτηση αναφοράς $|\Phi_0\rangle$ σε γραμμικό συνδυασμό των απλά και διπλά διεγερμένων καθοριστικών παραγόντων Slater, αντίστοιχα, αν εφαρμόζονται χωρίς τον εκθετικό όρο. Εφαρμόζοντας τον εκθετικό παράγοντα cluster στην κυματοσυνάρτηση, μπορούν να παραχθούν περισσότερο από διπλά διεγερμένους παράγοντες, εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων των T_1 και T_2 που εμφανίζονται στις προκύπτουσες εκφράσεις. Η λύση ως προς τους διάφορους συντελεστές t_a^i και t_{ab}^{ij} είναι απαραίτητη για την εύρεση της προσεγγιστικής λύσης $|\Psi\rangle$.

Ο εκθετικός παράγοντας e^T μπορεί να αναλυθεί σε σειρά Taylor, και αν λάβουμε υπ' όψιν μόνον τους παράγοντες cluster T_1 και T_2 του T , μπορούμε να γράψουμε:

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2!}T^2 + \dots = 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots$$

Εξισώσεις Coupled-cluster

Η εξίσωση του Schrödinger μπορεί να γραφεί, χρησιμοποιώντας την κυματοσυνάρτηση coupled-cluster, ως:

$$H|\Psi_0\rangle = He^T|\Phi_0\rangle = Ee^T|\Phi_0\rangle$$

όπου, υπάρχει ένα σύνολο από q συντελεστές ως προς τους οποίους μπορεί να λυθεί. Για να αποκτηθούν οι q εξισώσεις, πρώτα, πολλαπλασιάζουμε την παραπάνω εξίσωση του Schrödinger στα αριστερά με e^{-T} , χρησιμοποιώντας την ιδιότητα $e^{-T}e^T = 1$ και υποθέτοντας ότι έχουμε να κάνουμε με ορθογώνια τροχιακά (αν και αυτό δεν είναι απαραίτητο να ισχύει).

$$\begin{aligned}\langle\Phi_0|e^{-T}He^T|\Phi_0\rangle &= E\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = E \\ \langle\Phi^*|e^{-T}He^T|\Phi_0\rangle &= E\langle\Phi^*|\Phi_0\rangle = 0,\end{aligned}$$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν την βασική CCSD μέθοδο:

$$\begin{aligned}\langle\Phi_0|e^{-(T_1+T_2)}He^{(T_1+T_2)}|\Phi_0\rangle &= E, \\ \langle\Phi_i^a|e^{-(T_1+T_2)}He^{(T_1+T_2)}|\Phi_0\rangle &= 0, \\ \langle\Phi_{ij}^{ab}|e^{-(T_1+T_2)}He^{(T_1+T_2)}|\Phi_0\rangle &= 0,\end{aligned}$$

στην οποία η μετασχηματισμένη Χαμιλτονιανή, $\bar{H}$, μπορεί να γραφεί με χρήση του τύπου του Hadamard στην άλγεβρα Lie, που επίσης αποκαλείται και λήμμα του Hadamard:

$$\bar{H} = e^{-T}He^T = H + [H, T] + (1/2)[[H, T], T] + \dots = (He^T)_C.$$

Ο δείκτης C υποδεικνύει το σχετιζόμενο κομμάτι της έκφρασης του συμβαλλόμενου παράγοντα.

Ο προκύπτων μετασχηματισμένος Χαμιλτονιανός τελεστής, δεν είναι ερμιτιανός, οδηγώντας σε διαφορετικά αριστερόστροφα- και δεξιόστροφα-διανύσματα (κυματοσυναρτήσεις) για την ίδια κατάσταση ενδιαφέροντος. Οι προκύπτουσες συναρτήσεις, είναι ένα σύνολο από μη-γραμμικές εξισώσεις οι οποίες λύνονται με έναν επαναληπτικό τρόπο. Υπάρχουν διάφορα προγράμματα κβαντικής χημείας, τα οποία λύνουν τις εξισώσεις coupled-cluster με χρήση της μεθόδου Jacobi.

Τύποι μεθόδων coupled-cluster

Η κατηγοριοποίηση των παραδοσιακών μεθόδων coupled-cluster βασίζεται στον μεγαλύτερο αριθμό διεγέρσεων που επιτρέπονται στον καθορισμό του T . Οι συντομογραφίες για τις μεθόδους coupled-cluster, συνήθως ξεκινούν με τα γράμματα "CC" (για coupled cluster), ακολουθούμενα από:

- S – για απλές διεγέρσεις
- D – για διπλές διεγέρσεις (*doubles*)
- T – για τριπλές διεγέρσεις (*triples*)
- Q – για τετραπλές διεγέρσεις (*quadruples*)

Για αυτό τον λόγο, ο παράγοντας T στην CCSDT έχει την μορφή:

$$T = T_1 + T_2 + T_3.$$

Οι όροι σε παρενθέσεις, δείχνουν ότι έχουν υπολογισθεί βάσει της θεωρίας διαταραχών. Για παράδειγμα, η μέθοδος CCSD(T), σημαίνει:

- Coupled cluster με πλήρη μελέτη απλών και διπλών διεγέρσεων.
- Μία εκτίμηση για την σχετιζόμενη συνεισφορά των τριπλών διεγέρσεων, υπολογίζεται μη-σχετικιστικά χρησιμοποιώντας την θεωρία διαταραχών για πολυ-ηλεκτρονιακά συστήματα.

Γενική περιγραφή της θεωρίας

Η πολυπλοκότητα των εξισώσεων και οι σχετικοί υπολογιστικοί κώδικες, όπως επίσης και το κόστος των υπολογισμών, αυξάνονται ραγδαία καθώς μεγαλώνει το επίπεδο διέγερσης. Για πολλές εφαρμογές CCSD, ενώ είναι σχετικά λιγότερο δαπανηρές, δεν παρέχουν επαρκή ακρίβεια, εκτός αν πρόκειται για πολύ μικρά συστήματα (περίπου 2-4 ηλεκτρόνια), και συχνά απαιτείται προσεγγιστική μελέτη τριπλών διεγέρσεων. Η πιο γνωστή μέθοδος coupled cluster, η οποία παρέχει μία εκτίμηση τριπλών διεγέρσεων, είναι η CCSD(T), η οποία δίνει μία καλή περιγραφή των μορίων κλειστού κελύφους, κοντα στην γεωμετρία ισορροπίας, αλλά καταρρέει σε πιο πολύπλοκες καταστάσεις, όπως σπάσιμο δεσμών.

Μια άλλη γνωστή μέθοδος που ξεπερνά τα εμπόδια που αντιμετωπίζει η CCSD(T) προσέγγιση, είναι η CR-CC(2,3), όπου η συνεισφορά των τριπλετών στην ενέργεια, υπολογίζεται από την διαφορά μεταξύ της ακριβούς λύσης και της ενέργειας CCSD, και δεν βασίζεται στην θεωρία διαταραχών. Πιο πολύπλοκες coupled-cluster μέθοδοι, όπως η CCSDT και η CCSDTQ, χρησιμοποιούνται μόνον για πολύ ακριβείς υπολογισμούς σε μικρά μόρια. Η συμπερίληψη όλων των n επιπέδων διέγερσης για το σύστημα n -ηλεκτρονίων, δίνει την ακριβή λύση της εξίσωσης του Schrödinger στο συγκεκριμένο σύνολο βάσης, με την προσέγγιση των Born–Oppenheimer.

Μία πιθανή βελτίωση στην στάνταρ προσέγγιση coupled-cluster, είναι να προστεθούν όροι γραμμικά στις διηλεκτρονικές αποστάσεις μέσω μεθόδων, όπως η CCSD-R12. Απαιτεί όμως ένα σχετικά μεγάλο σύνολο βάσης για να δώσει μία καλή προσέγγιση.

B.10. Ημι-εμπειρικές μέθοδοι-PM3

Οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι κβαντικής χημείας βασίζονται στον φορμαλισμό Hartree-Fock, αλλά κάνουν πολλές προσεγγίσεις και χρησιμοποιούν μερικές παραμέτρους από εμπειρικά δεδομένα.

Είναι πολύ σημαντικές μέθοδοι για την υπολογιστική χημεία για την αντιμετώπιση των μεγάλων μορίων, όπου η πλήρης Hartree-Fock μέθοδος χωρίς τις προσεγγίσεις είναι πάρα πολύ ακριβή. Η χρήση εμπειρικών παραμέτρων φαίνεται να επιτρέπει κάποια ενσωμάτωση των σχετικών αποτελεσμάτων με τις μεθόδους.

Οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι ακολουθούν τις συχνά αποκαλούμενες εμπειρικές μεθόδους, όπου το μέρος με τα δύο ηλεκτρόνια της Χαμιλτονιανής δεν περιλαμβάνεται ρητώς. Για τα π -ηλεκτρονικά συστήματα, αυτή ήταν η μέθοδος Hückel (LCAO MO) που προτάθηκε από τον Erich Hückel, και για όλα τα συστήματα ηλεκτρονίων σθένους, προτάθηκε από τον Roald Hoffmann η εκτεταμένη μέθοδος Hückel (είναι μία ημι-εμπειρική μέθοδος της κβαντικής χημείας που περιλαμβάνει εκτός από τα π - και τα σ -τροχιακά).

PM3 είναι μία ημι- εμπειρική μέθοδο για τον κβαντικό υπολογισμό της μοριακής ηλεκτρονικής δομής στην υπολογιστική χημεία.

Η PM3 μέθοδος χρησιμοποιεί τον ίδιο φορμαλισμό και εξισώσεις ως AM1 μέθοδο.

Οι μόνες διαφορές είναι:

1) PM3 χρησιμοποιεί δύο συναρτήσεις Gaussian για τη λειτουργία απώθησης πυρήνα, αντί του μεταβλητού αριθμού που χρησιμοποιείται από AM1 (η οποία χρησιμοποιεί μεταξύ ενός και τεσσάρων Gaussian ανά στοιχείο).

2) οι αριθμητικές τιμές των παραμέτρων είναι διαφορετικές . Οι άλλες διαφορές έγκειται στην φιλοσοφία και την μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε κατά την παραμετροποίηση ,ενώ AM1 παίρνει μερικές από τις τιμές των παραμέτρων από φασματοσκοπικές μετρήσεις. Η PM3 τους αντιμετωπίζει ως βελτιστοποιημένες τιμές. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από JJP Stewart και δημοσιεύτηκε για πρώτη φορά το 1989. Υλοποιείται στο πλαίσιο του προγράμματος MOPAC (εκ των οποίων οι παλαιότερες εκδόσεις είναι κοινό κτήμα) , μαζί με τις σχετικές RM1 , AM1 , MNDO και MINDO μεθόδους , και σε πολλά άλλα προγράμματα, όπως το Gaussian , CP2K , GAMESS (ΗΠΑ) , GAMESS (UK) , PC GAMESS , Chem3D , Ampac , ArgusLab, BOSS και της Σπάρτης.

B.11.Χημική δυναμική

Μόλις διαχωριστούν οι ηλεκτρονιακές και πυρηνικές μεταβλητές (στα πλαίσια της θεώρησης των Born-Oppenheimer), στην χρονο-εξαρτημένη προσέγγιση, το κυματοπακέτο που αντιστοιχεί στους πυρηνικούς βαθμούς ελευθερίας διαδίδεται μέσω του παράγοντα χρονικής εξέλιξης που συνδέεται με την, εξαρτώμενη από τον χρόνο, εξίσωση του Schrödinger (για την πλήρη μοριακή Χαμιλτονιανή). Με αυτή την προσέγγιση της εξαρτώμενης ενέργειας, η χρονο-ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger επιλύεται με τον φορμαλισμό της θεωρίας σκέδασης. Το δυναμικό που αντιπροσωπεύει την διατομική αλληλεπίδραση, δίνεται από τις επιφάνειες δυναμικής ενέργειας. Σε γενικές γραμμές, οι επιφάνειες δυναμικής ενέργειας συνδυάζονται με τους όρους βαΐμπρονικής ζεύξης (περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση ηλεκτρονιακών και πυρηνικών δονητικών κινήσεων). Οι πιο δημοφιλείς μέθοδοι για τη διάδοση ενός κυματοπακέτου, που συνδέονται με τη μοριακή γεωμετρία, είναι:

-η τεχνική split operator

-το (πραγματικό) πολυώνυμο Chebyshev (είναι μία σειρά από ορθογώνια πολυώνυμα που σχετίζονται με τον τύπο του de Moivre),

-η πολυ-εξαρτώμενη από τον χρόνο διαμόρφωση με την μέθοδο Hartree (MCTDH) (αλγόριθμος για την επίλυση της χρονο-εξαρτημένης εξίσωσης του Schrödinger για πολυδιάστατα δυναμικά συστήματα),

-η ημι-κλασική μέθοδος [56-63].

B.12. Σύγκριση Μεθόδων

Στον ακόλουθο πίνακα, γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των μεθόδων που χρησιμοποιούνται στην υπολογιστική χημεία.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΘΟΔΟΥ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
Μοριακή Μηχανική			
● Χρησιμοποιεί αρχές της κλασικής μηχανικής. ● Βασίζεται σε πεδία δυνάμεων με καθορισμένες πειραματικά παραμέτρους.	● Μικρές υπολογιστικές απαιτήσεις. ● Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ανάλυση μεγαλομοριακών συστημάτων.	● Το κάθε ενεργειακό πεδίο έχει ισχύ για μία περιορισμένη ομάδα παρεμφερών μορίων. ● Δεν υπολογίζει ηλεκτρονικές ιδιότητες. ● Απαραίτητη η ύπαρξη πειραματικών δεδομένων (ή δεδομένων από ab initio υπολογισμούς) για τον καθορισμό των παραμέτρων.	● Μεγάλα συστήματα (της τάξης των χιλίων ατόμων). ● Συστήματα και διαδικασίες που δεν περιλαμβάνουν διάσπαση ή δημιουργία δεσμών.
Ημι-εμπειρική Μέθοδος			
● Χρησιμοποιεί τις αρχές της κβαντομηχανικής. ● Χρησιμοποιεί παραμέτρους που έχουν εξαχθεί πειραματικά. ● Βασίζεται σε μία σειρά προσεγγίσεων	● Λιγότερες υπολογιστικές απαιτήσεις σε σχέση με την ab initio, αλλά, μεγαλύτερες σε σχέση με τη μοριακή μηχανική ● Δυνατότητα υπολογισμού μεταβατικών και διεγερμένων καταστάσεων.	● Απαιτεί πειραματικά δεδομένα (ή δεδομένα από ab initio) για τον καθορισμό των παραμέτρων. ● Λιγότερο ακριβής σε σχέση με την ab initio.	● Ενδιάμεσου μεγέθους συστήματα (της τάξης των εκατό ατόμων). ● Συστήματα που περιλαμβάνουν μετακινήσεις ηλεκτρονίων (electronic transitions).
Ab initio Μέθοδος			
● Χρησιμοποιεί αρχές κβαντομηχανικής. ● Μαθηματικώς ακριβείς υπολογισμοί. ● Δεν απαιτεί εμπειρικές παραμέτρους.	● Δεν εξαρτάται από πειραματικά δεδομένα. ● Δυνατότητα υπολογισμού μεταβατικών και διεγερμένων καταστάσεων. ● Δυνατότητα υπολογισμού ηλεκτρονικών ιδιοτήτων	● Μεγάλες υπολογιστικές απαιτήσεις.	● Μικρά συστήματα (μερικές δεκάδες ατόμων). ● Συστήματα που περιλαμβάνουν μετακινήσεις ηλεκτρονίων (electronic transitions). ● Μόρια ή συστήματα για τα οποία δεν διατίθενται πειραματικά δεδομένα.

B.13.Σύνολο βάσης

Σύνολα βάσης στην χημεία, είναι ένα σύνολο από λειτουργίες που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία των μοριακών τροχιακών, που επεκτάθηκε ως γραμμικός συνδυασμός αυτών των λειτουργιών με βάρη ή συντελεστές που θα καθοριστούν. Συνήθως αυτές οι λειτουργίες είναι ατομικά τροχιακά, με την έννοια ότι επικεντρώνονται στα άτομα. Διαφορετικά, οι λειτουργίες επικεντρώνονται σε δεσμούς ή μονήρη ζεύγη. Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί ζεύγη λειτουργιών με επίκεντρο τους δύο λοβούς ενός τροχιακού p. Επιπλέον, σύνολα βάσης που χρησιμοποιούνται συχνά αποτελούνται από επίπεδα κύματα σε ένα μήκος κύματος αποκοπής, ειδικά σε υπολογισμούς που αφορούν συστήματα με περιοδικές οριακές συνθήκες.

Γενικά

Στην σύγχρονη υπολογιστική χημεία, οι κβαντικοί χημικοί υπολογισμοί πραγματοποιούνται γενικά με ένα πεπερασμένο σύνολο βάσης [64].

Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι κυματοσυναρτήσεις που λαμβάνονται υπόψη, παρουσιάζονται όλες ως ανύσματα, των οποίων οι συνιστώσες ανταποκρίνονται με τις αντίστοιχες σε ένα γραμμικό συνδυασμό λειτουργιών βάσης στο σύνολο βάσης που χρησιμοποιείται. Οι τελεστές σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζονται ως μήτρες σε αυτή την πεπερασμένη βάση. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ, ότι αυτές οι συναρτήσεις βάσης συνήθως δεν είναι τα ακριβή ατομικά τροχιακά, ακόμη και για τα άτομα που ανταποκρίνονται με τρόπο αντίστοιχο με το υδρογόνο, λόγω προσεγγίσεων και απλοποιήσεων στον αναλυτικό τους τύπο.

Εάν η πεπερασμένη βάση επεκταθεί μέσω ενός άπειρου συνόλου συναρτήσεων, οι υπολογισμοί που χρησιμοποιούν τέτοια σύνολα βάσης πλησιάζουν το όριο συνόλου βάσης.

Όταν πραγματοποιούνται μοριακοί υπολογισμοί, είναι σύνηθες να χρησιμοποιείται μία βάση που αποτελείται από έναν πεπερασμένο αριθμό ατομικών τροχιακών, επικεντρωμένη σε κάθε ατομικό πυρήνα μέσα στο μόριο.

Τελικά, αυτά τα ατομικά τροχιακά, ήταν γενικά τροχιακά Slater, τα οποία ανταποκρίνονταν με ένα σύνολο λειτουργιών που εξασθενούσε εκθετικά με την απόσταση από τον πυρήνα.

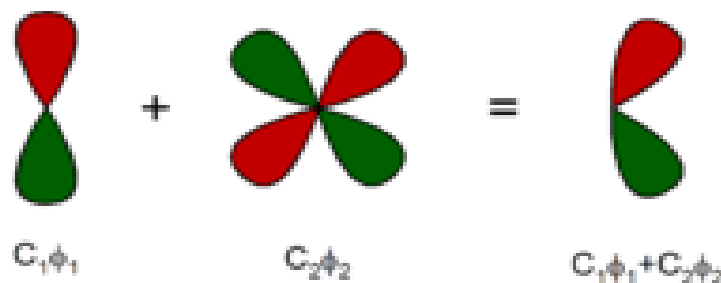
Αργότερα, παρατηρήθηκε από τον Frank Boys, ότι αυτά τα Slater-τύπου τροχιακά μπορούσαν από την άλλη να προσεγγιστούν ως γραμμικοί συνδυασμοί Γκαουσιανών τροχιακών [65].

Σήμερα, υπάρχουν εκατοντάδες σύνολα βάσης που αποτελούνται από τροχιακά τύπου Gaussian (GTOs). Τα μικρότερα από αυτά, ονομάζονται ελάχιστα σύνολα βάσης, και γενικά αποτελούνται από τον ελάχιστο αριθμό συναρτήσεων βάσης που απαιτούνται για την εκπροσώπηση όλων των ηλεκτρονίων σε κάθε άτομο. Το μεγαλύτερο από αυτά μπορεί στην κυριολεξία να περιέχει από δεκάδες μέχρι εκατοντάδες συναρτήσεων βάσης σε κάθε άτομο.

Ένα ελάχιστο σύνολο βάσης, είναι αυτό στο οποίο, σε κάθε άτομο στο μόριο, μία απλή συνάρτηση βάσης χρησιμοποιείται για κάθε τροχιακό σε έναν Hartree-Fock υπολογισμό στο ελεύθερο άτομο.

Εντούτοις, για άτομα όπως το λίθιο, οι συναρτήσεις βάσης τύπου p, προστίθενται στα τροχιακά 1s και 2s του ελευθέρου ατόμου.

Για παράδειγμα, κάθε άτομο στην δεύτερη ομάδα του περιοδικού πίνακα (Li - Ne), θα έπρεπε να έχει ένα σύνολο βάσης πέντε συναρτήσεων (δύο s συναρτήσεις και τρεις p).



Μία d-πολωμένη συνάρτηση που προστίθεται σε ένα p τροχιακό

Η πιο κοινή προσθήκη σε ελάχιστα σύνολα βάσης, είναι πιθανότατα η προσθήκη συναρτήσεων πόλωσης, που σημειώνονται (στα ονόματα συνόλων βάσης που αναπτύχθηκαν από τον Pople) με έναν αστερίσκο *.

Δύο αστερίσκοι, **, υποδηλώνουν ότι οι συναρτήσεις πόλωσης, επίσης, προστίθενται σε ελαφριά άτομα (υδρογόνο και ήλιο). Αυτές είναι βοηθητικές συναρτήσεις με ένα επιπρόσθετο σημείο σύγκλισης. Για παράδειγμα, η μόνη συνάρτηση βάσης που εντοπίζεται σε ένα άτομο υδρογόνου σε ένα ελάχιστο σύνολο βάσης, θα έπρεπε να είναι μία συνάρτηση που προσεγγίζει το ατομικό τροχιακό 1s. Αυτό προσθέτει λίγη επιπρόσθετη ελαστικότητα μέσα στο σύνολο βάσης επιτρέποντας αποτελεσματικά στα μοριακά τροχιακά που συνδέονται με τα άτομα υδρογόνου, να είναι πιο μη-συμμετρικά όσο αφορά τον πυρήνα του υδρογόνου. Αυτό είναι ένα σημαντικό αποτέλεσμα, όταν ασχολούμαστε με ακριβείς παρουσιάσεις της σύνδεσης μεταξύ των ατόμων, διότι η ίδια η παρουσία των συνδεδεμένων ατόμων κάνει το ενεργητικό περιβάλλον των ηλεκτρονίων σφαιρικά ασύμμετρο. Παρόμοια, οι συναρτήσεις d-τύπου μπορούν να προστεθούν σε ένα σύνολο βάσης με τροχιακά p σθένους, κ.ο.κ..

Μία άλλη, πιο ακριβής παρατήρηση, υποδεικνύει ακριβώς πόσες συναρτήσεις έχουν προστεθεί στο σύνολο βάσης, όπως (p, d).

Μία άλλη συνήθης προσθήκη σε σύνολο βάσης, είναι η προσθήκη συναρτήσεων διάχυσης, που σημειώνονται στα σύνολα τύπου Pople με το σύμβολο +, και στα σύνολα τύπου Dunning με το "aug" (αυξημένο). Δύο σύμβολα +, υποδηλώνουν ότι επιπλέον προστίθενται συναρτήσεις διάχυσης σε ελαφριά άτομα (υδρογόνο και ήλιο). Αυτές είναι ρηχές Γκαουσιανές συναρτήσεις βάσης, οι οποίες για μεγαλύτερη ακρίβεια παρουσιάζουν το ποσοστό ακολουθίας των ατομικών τροχιακών, τα οποία βρίσκονται σε απόσταση από τον ατομικό πυρήνα [66].

Αυτές οι επιπρόσθετες συναρτήσεις βάσης, μπορούν να είναι σημαντικές όταν πρόκειται για ανιόντα και άλλα μεγάλα, «μαλακά» μοριακά συστήματα.

Συνήθως, στους σύγχρονους Hartree-Fock υπολογισμούς, οι κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου προσεγγίζονται από ένα γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών. Αυτά τα ατομικά τροχιακά ονομάζονται τροχιακά τύπου Slater. Επιπλέον, είναι πολύ κοινό για τα «ατομικά τροχιακά» που χρησιμοποιούνται στην πραγματικότητα, να

αποτελούνται από ένα γραμμικό συνδυασμό ενός ή περισσότερων τροχιακών τύπου Gaussian , παρά τύπου Slater, για λόγους εξοικονόμησης στον χρόνο υπολογισμού.

Διάφορα σύνολα βάσης χρησιμοποιούνται στην πράξη, τα περισσότερα από τα οποία αποτελούνται από Gaussian λειτουργίες. Σε ορισμένες εφαρμογές, μία μέθοδος ορθογωνιοποίησης όπως η διαδικασία Gram-Schmidt, γίνεται για να παραγάγει ένα σύνολο ορθογώνιων λειτουργιών βάσης. Αυτό μπορεί κατ 'αρχήν να βοηθήσει στην εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου, όταν ο υπολογιστής επιλύει τις εξισώσεις των Roothaan-Hall, με την αποτελεσματική μετατροπή της μήτρας επικάλυψης σε μήτρα ταυτοποίησης. Ωστόσο, στα περισσότερα σύγχρονα προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών για τους μοριακούς υπολογισμούς Hartree-Fock, δεν χρησιμοποιείται αυτή η μέθοδος, λόγω του υψηλού κόστους της αριθμητικής ορθογωνιοποίησης και την έλευση πιο αποδοτικών, συχνά αραιών, αλγόριθμων για την επίλυση του γενικευμένου προβλήματος ιδιοτιμών, των οποίων ένα παράδειγμα είναι οι εξισώσεις Roothaan-Hall [67].

Ελάχιστα σύνολα βάσης

Το πιο κοινό ελάχιστο σύνολο βάσης, είναι το STO-nG , όπου n είναι ένας ακέραιος. Η τιμή n παριστά τον αριθμό των Gaussian πρωταρχικών λειτουργιών που περιλαμβάνει μια ενιαία βάση λειτουργίας. Σε αυτά τα σύνολα βάσης, ο ίδιος αριθμός πρωταρχικών Gaussian περιλαμβάνει πυρήνα και τροχιακά σθένους. Τα ελάχιστα σύνολα βάσης συνήθως δίνουν σχετικά αποτελέσματα τα οποία είναι ανεπαρκή για τη δημοσίευση έρευνας υψηλής ποιότητας, αλλά είναι πολύ φθηνότερα από ό, τι τα μεγαλύτερα συμπληρωματικά τους. Συνήθως χρησιμοποιούμενα ελάχιστα σύνολα βάσης αυτού του τύπου, είναι:

STO-3G

STO-4G

STO-6G

STO-3G * - πολωμένη έκδοση της STO-3G

Υπάρχουν πολλά άλλα ελάχιστα σύνολα βάσης που έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως τα σύνολα βάσης MidiX [68].

Σύνολα βάσης διαχωρισμού-σθένους

Κατά την διάρκεια της δημιουργίας των περισσότερων μοριακών δεσμών, τα ηλεκτρόνια σθένους είναι που λαμβάνουν κυρίως μέρος στη σύνδεση. Σε αναγνώριση αυτού του γεγονότος, είναι σύνηθες να αντιπροσωπεύονται τα τροχιακά σθένους από περισσότερες από μία συναρτήσεις βάσης (καθεμιά από τις οποίες μπορούν με τη σειρά τους να αποτελούνται από ένα σταθερό γραμμικό συνδυασμό πρωταρχικών λειτουργιών Gaussian). Τα σύνολα βάσης στα οποία υπάρχουν πολλαπλές λειτουργίες βάσης που αντιστοιχούν σε κάθε ατομικό τροχιακό σθένους, ονομάζονται διπλού, τριπλού, τετραπλού-ζήτα. σθένους σύνολα βάσης. Τα ελάχιστα σύνολα βάσης καθορίζονται και δεν είναι σε θέση να προσαρμοστούν σε διαφορετικά μοριακά περιβάλλοντα.

Σύνολα βάσης Pople

Ο συμβολισμός για τα σύνολα βάσης *διαχωρισμού- σθένους* που προκύπτει από την ομάδα του John Pople, είναι συνήθως $X\text{-}YZg$. Στην περίπτωση αυτή, το X αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρωταρχικών Gaussian που απαρτίζουν κάθε πυρηνική λειτουργία βάσης ατομικού τροχιακού. Τα Y και Z δείχνουν ότι τα τροχιακά σθένους αποτελούνται το καθένα από δύο λειτουργίες βάσης, το πρώτο αποτελείται από ένα γραμμικό συνδυασμό Y πρωταρχικών λειτουργιών Gaussian, η άλλη αποτελείται από ένα γραμμικό συνδυασμό των Z πρωταρχικών λειτουργιών Gaussian [69].

Στην περίπτωση αυτή, η παρουσία των δύο αριθμών μετά τις παύλες ,σημαίνει ότι αυτό το σύνολο βάσης διαχωρισμού-σθένους διπλού ζήτα. Επίσης, χρησιμοποιούνται σύνολα βάσης διαχωρισμού-σθένους τριπλού- και τετραπλού- ζήτα, και συμβολίζονται ως $X\text{-}YZWg$, $X\text{-}YZWVg$, κλπ. Εδώ είναι μια λίστα των συνηθέστερων συνόλων βάσης διάσπασης-σθένους αυτού του τύπου:

3-21G

3-21G* - Polarized

3-21+G - Diffuse functions

3-21+G* - With polarization *and* diffuse functions

4-21G

4-31G

6-21G

6-31G

6-31G*

6-31+G*

6-31G(3df, 3pd)

6-311G

6-311G*

6-311+G*

Το σύνολο βάσης 6-31G* (που καθορίζεται από τα άτομα H μέσω του Zn), είναι ένα σύνολο βάσης σθένους διπλού-ζήτα πολωμένο, το οποίο προσθέτει στο σύνολο βάσης 6-31G έξι *d*-τύπου καρτεσιανές-Γκαουσιανές πολωμένες λειτουργίες σε κάθε ένα από τα άτομα Li μέσω Ca και δέκα *f*-τύπου καρτεσιανές-Γκαουσιανές πολωμένες λειτουργίες σε κάθε ένα από τα άτομα Sc μέσω Zn [70].

Σύνολα βάσης συσχέτισης-συνέπειας

Μερικά από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα σύνολα βάσης είναι αυτά που αναπτύχθηκαν από τον Dunning και τους συνεργάτες του, αφού έχουν σχεδιαστεί για να συγκλίνουν συστηματικά στο όριο πλήρους συνόλου βάσης (CBS) χρησιμοποιώντας εμπειρικές τεχνικές παρέκτασης.

Για τα άτομα της πρώτης και δεύτερης σειράς, τα σύνολα βάσης είναι cc-pVNZ όπου N = D, T, Q, 5,6, ... (D = διπλά, T = τριπλά, κλπ.). Το «cc-p», σημαίνει «πολωμένο συσχέτισης-συνέπειας» και το «V», δηλώνει ότι είναι σθένους-μόνο σύνολα βάσης.

Πιο πρόσφατα «πολωμένα συσχέτισης-συνέπειας» σύνολα βάσης χρησιμοποιούνται ευρέως και είναι ό,τι καλύτερο για συσχετισμένους ή μετά Hartree-Fock υπολογισμούς. Παραδείγματα αυτών είναι:

cc-pVDZ - Double-zeta

cc-pVTZ - Triple-zeta

cc-pVQZ - Quadruple-zeta

cc-pV5Z - Quintuple-zeta, etc.

aug-cc-pVDZ, etc. – Αυξημένες εκδόσεις των ήδη υπάρχοντων συνόλων βάσης με επιπρόσθετες λειτουργίες διάχυσης.

Για μεγαλύτερα άτομα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ψευδοδυναμικά σύνολα βάσης, cc-pVNZ-PP, ή σχετικιστικά κατασκευασμένα σύνολα βάσης Douglas-Kroll, cc-pVNZ-DK.

Αυτά τα σύνολα βάσης μπορούν να αυξηθούν με βασικές λειτουργίες για υπολογισμούς γεωμετρικής και πυρηνικής ιδιότητας, και με λειτουργίες διάχυσης για ηλεκτρονικούς υπολογισμούς διεγερμένων καταστάσεων. Υπάρχει μία συνταγή για την κατασκευή πρόσθετων επαυξημένων λειτουργιών. Λόγω της αυστηρής κατασκευής αυτών των συνόλων βάσης, η παρεκβολή μπορεί να γίνει για σχεδόν οποιαδήποτε ενεργειακή ιδιότητα, αν και πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα κατά την προέκταση των διαφορών της ενέργειας μιας και οι επιμέρους συνιστώσες της ενέργειας μπορεί να συγκλίνουν σε διαφορετικά ποσοστά [71].

	H-He	Li-Ne	Na-Ar
cc-pVDZ	[2s1p] → 5 func.	[3s2p1d] → 14 func.	[4s3p2d] → 23 func.
cc-pVTZ	[3s2p1d] → 14 func.	[4s3p2d1f] → 30 func.	[5s4p3d1f] → 39 func.
cc-pVQZ	[4s3p2d1f] → 30 func.	[5s4p3d2f1g] → 55 func.	[6s5p4d2f1g] → 64 func.

Για να καταλάβουμε πώς να πάρουμε τον αριθμό των λειτουργιών, θα πάρουμε το σύνολο βάσης cc-pVDZ για το H: Υπάρχουν δύο s ($L = 0$) τροχιακά και ένα τροχιακό p ($L = 1$) που έχει 3 συνιστώσες κατά μήκος του άξονα z ($m_L = -1, 0, 1$) που αντιστοιχεί στα p_x, p_y και p_z . Έτσι, συνολικά είναι πέντε χωρικά τροχιακά. Σημειώνουμε ότι κάθε τροχιακό μπορεί να κρατήσει δύο ηλεκτρόνια αντίθετων σπιν.

Άλλα σύνολα βάσης διάσπασης-σθένους

Άλλα σύνολα βάσης διάσπασης-σθένους έχουν συχνά μάλλον κοινές ονομασίες, όπως:

SV(P)

SVP

DZV

TZV

TZVPP - Valence triple-zeta plus polarization

QZVPP - Valence quadruple-zeta plus polarization [72-73].

B.14. Ενθαλπία μιας χημικής αντίδρασης

Ενθαλπία αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή ενθαλπίας ΔH μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων, για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

$$\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$$

Ο όρος **θερμότητα χημικής αντίδρασης**, αναφέρεται στην θερμότητα που παρατηρείται (ή εκδηλώνεται) κατά το στάδιο μιας χημικής αντίδρασης, που συμβαίνει υπό δεδομένη θερμοκρασία και χωρίς να μεταβάλλονται ο όγκος και η πίεση, εντός του συστήματος, αλλά και να μη συντελείται εξ αυτής της θερμότητας εξωτερικό έργο.

Η Θερμότητα χημικής αντίδρασης, λεγόμενη και "βασική ενθαλπία χημικής αντίδρασης" γενικά, αποτελεί αντικείμενο έρευνας και μελέτης της Θερμοχημείας,

ενώ ο προσδιορισμός της είναι αντικείμενο της Θερμιδομετρίας που επιχειρείται με ειδικά όργανα, τα λεγόμενα θερμιδόμετρα.

Δύο είναι οι βασικές συνθήκες υπό τις οποίες γίνονται οι σχετικές μετρήσεις: α) Υπό σταθερό όγκο και β) Υπό σταθερή πίεση.

- Η θερμότητα χημικής αντίδρασης υπό σταθερό όγκο είναι ίση με τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.
- Η θερμότητα χημικής αντίδρασης υπό σταθερή πίεση είναι ίση προς τη μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος.

Ο προσδιορισμός των παραπάνω θερμοτήτων γίνεται σχετικά εύκολα από τη θερμιδομετρία. Όταν όμως αναπτύσσονται ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, ή όταν συμβαίνουν παράλληλα δευτερεύουσες αντιδράσεις, προκειμένου να αποφευχθεί σύγχυση στον προσδιορισμό, ακολουθούνται ιδιαίτεροι υπολογισμοί που βασίζονται στις μεταβολές της ελεύθερης ενέργειας ή της ενθαλπίας.

Η μεταβολή της ενθαλπίας σε μια χημική αντίδραση, προφανώς εξαρτάται από τις συνθήκες που βρίσκονται τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα. Για συγκριτικούς λοιπόν λόγους θα πρέπει οι μεταβολές ενθαλπίας να ανάγονται στις ίδιες συνθήκες. Με διεθνή σύμβαση έχει καθοριστεί οι μεταβολές αυτές να αναφέρονται σε αντιδρώντα και σε προϊόντα που βρίσκονται στην πρότυπη τους κατάσταση.

Οι χημικές αντιδράσεις ανάλογα με τις μεταβολές της θερμότητας που παρατηρείται σ' αυτές κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες:

- **Εξώθερμες**, όταν εκλύεται (αποδίδεται) (+Q) ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο περιβάλλον. Έτσι ελαττώνεται η ενθαλπία των αντιδρώντων ($\Delta H < 0$). Δηλαδή σ' αυτές τις αντιδράσεις τα προϊόντα βρίσκονται σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο από τα αντιδρώντα [52].
- **Ενδόθερμες**, όταν απορροφούν ενέργεια (-Q) υπό μορφή θερμότητας από το περιβάλλον. Έτσι αυξάνεται η ενθαλπία των αντιδρώντων ($\Delta H > 0$). Δηλαδή σ' αυτές τις αντιδράσεις τα προϊόντα βρίσκονται σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο από τα αντιδρώντα [53].
- **Θερμοουδέτερες** στις οποίες δεν παρατηρούνται ενεργειακές μεταβολές ή αυτές είναι πάρα πολύ μικρές [54].

Στη πραγματικότητα όλες οι χημικές αντιδράσεις, ακόμη και οι εξώθερμες και οι θερμοουδέτερες απαιτούν την απορρόφηση κάποιας ενέργειας από εξωτερική πηγή προκειμένου αυτές να ξεκινήσουν και ν'αρχίσει η λύση των δεσμών των αντιδρώντων που ασφαλώς και δεν μπορεί να γίνει από μόνη της. Η απαιτούμενη αυτή ενέργεια ονομάζεται "*ενέργεια ενεργοποίησης*" και παρέχεται συνήθως ως θερμότητα από κάποια άλλη αντίδραση που έχει ήδη ξεκινήσει. Για παράδειγμα από ένα αναμμένο σπίρτο του οποίου η ενέργεια δημιουργήθηκε από χημική αντίδραση των ουσιών της κεφαλής του, παίρνει φωτιά ένα τεμάχιο χάρτου.

Η ενέργεια ενεργοποίησης του σπίρτου έγινε μετά από τριβή του σε κατάλληλη επιφάνεια [45].

B.15.Εφαρμογές που χρησιμοποιούνται στην Υπολογιστική Χημεία

Ο Οργανισμός Υπολογιστικής Χημείας έχει δημιουργηθεί για να τρέξει το Μοριακό Προσομοιωτή Πλέγματος (GEMS). Αρκετές εφαρμογές έχουν υιοθετηθεί στο πλέγμα και έχουν εκτελεστεί στην παραγωγή.

Επίσης αρκετές προσπάθειες είναι σε εξέλιξη για την υιοθέτηση επιπροσθέτων εφαρμογών στην υποδομή του EGEE και για την προώθηση μιας πιο ευρείας συνεργασίας μεταξύ των ερευνητικών ομάδων στον τομέα της υπολογιστικής χημείας.

Η εφαρμογή GEMS χρησιμοποιείται για να εισάγει ένα περιβάλλον προσομοίωσης ώστε να μελετήσει τις δυναμικές αντίδρασης πολύπλοκων χημικών συστημάτων.

Η εφαρμογή ABCtraj καταμετρά τις παρατηρήσεις από τις αντιδράσεις ατόμων-διατόμων στην φάση εξαέρωσης. Οι καταστάσεις αναπαράγονται χρησιμοποιώντας τεχνικές Monte Carlo. Το πρόγραμμα είναι συνδεδεμένο με ένα περιβάλλον μοριακής εικονικής πραγματικότητας, το οποίο δείχνει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σε εικονικές οθόνες.

Η εφαρμογή Venus υπολογίζει τις διατομές και τους συντελεστές ποσοστών βασικών χημικών ενώσεων προσομοιώνοντας τις συγκρούσεις μεταξύ ατόμων και μορίων, των οποίων παίρνει δείγμα από την αρχική τους κατάσταση χρησιμοποιώντας

τεχνικές Monte Carlo. Σε κάθε ένωση οι εξισώσεις Χάμιλντον που διέπουν την κίνηση των ατόμων λύνονται από τα αντιδραστήρια στα προϊόντα.

Η εφαρμογή DL-Poly πραγματοποιεί την προσομοίωση των δυναμικών πολύπλοκων συστημάτων των μορίων. Αποτελεί μία de-facto τυποποίηση στην υπολογιστική χημεία και στις ομάδες υπολογιστικής βιολογίας.

Η εφαρμογή RWAVEP καταμετρά χημικές αντιδραστικές πιθανότητες κβάντο χρησιμοποιώντας την προσέγγιση πακέτων κύματος. Διαφορετικές καταστάσεις αναπαράγονται για τις διάφορες ομάδες αρχικής κατάστασης.

Το GAMESS είναι ένα πρόγραμμα για ab initio μικρομοριακή κβαντική χημεία που έχει τη δυνατότητα να καταμετρά λειτουργίες κύματος SCF. Συσχετισμοί διόρθωσης σε αυτές τις λειτουργίες κύματος SCF συμπεριλαμβάνουν: Διαμόρφωση Αλληλεπίδρασης, Θεωρία Διαταραχής δεύτερης σειράς, προσεγγίσεις Ζευγαριών-Συστάδας και επίσης κατά προσέγγιση υπολογισμούς της Θεωρίας Λειτουργίας Πυκνότητας.

Η Gaussian είναι μια ομάδα προγραμμάτων ηλεκτρονικής δομής που χρησιμοποιείται ευρέως από επιστήμονες για έρευνα σε εγκαθιδρυμένους και υπό εξέλιξη τομείς σχετικούς με χημεία. Έχοντας σαν βάση βασικούς νόμους της κβαντικής μηχανικής, το Gaussian χρησιμοποιείται για να προβλέψει ιδιότητες μοριακών συστημάτων που υποβάλλονται σε διάφορες συνθήκες. Άλλες επιμέρους εφαρμογές της υπολογιστικής χημείας, είναι:

- η COLOMBUS, που είναι μια συλλογή από προγράμματα για υψηλού επιπέδου ab initio υπολογισμούς μοριακής ηλεκτρονικής δομής. Τα προγράμματα είναι πρωταρχικά σχεδιασμένα για να εκτελούν εκτενείς υπολογισμούς πολλαπλής αναφοράς σε ηλεκτρονικό έδαφος και συναρπαστικές καταστάσεις ατόμων και μορίων.

- το Dalton, που αντιπροσωπεύει ένα ισχυρό πρόγραμμα κβαντικής χημείας για τον υπολογισμό μοριακών ιδιοτήτων με λειτουργίες κύματος SCF, MP2 ή MCSCF. Οι δυνάμεις του προγράμματος βρίσκονται κυρίως στους τομείς της μαγνητικής και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων (που εξαρτώνται από τις συχνότητες) και για μελέτες σε επιφάνειες πιθανής μοριακής ενέργειας τόσο για στατικές όσο και δυναμικές διερευνήσεις.

- το CPMD – κώδικας Μοριακών Δυναμικών Car-Parrinello, που είναι ένα παράλληλο πεδίο κύματος/ψευδοπιθανής εφαρμογής της Θεωρίας Λειτουργικής Πυκνότητας, ειδικά σχεδιασμένο για μοριακές δυναμικές ab initio.

- το ACES II – Προχωρημένες Έννοιες στην Ηλεκτρονική Δομή, που είναι μια σειρά προγραμμάτων για διεξαγωγή υψηλού επιπέδου ab initio υπολογισμών κβαντικής χημείας. Η σημαντικότερη του δύναμη, είναι ο ακριβής υπολογισμός ενεργειών ατόμων και μορίων καθώς επίσης και ιδιότητες που χρησιμοποιούν τεχνικές «πολλών σωμάτων» όπως η Θεωρία Διαταραχής (MBPT) και πιο συγκεκριμένα τεχνικές Ζευγαριών-Συστάδας για χειρισμό συσχετισμών ηλεκτρονίων.

- το Turbomole, που είναι ένα πακέτο προγραμμάτων για ab initio υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής. Ιδιαίτερες ιδιότητες του Turbomole είναι: ημιευθείς αλγόριθμοι με προσαρμοσμένη κύρια μνήμη και προϋποθέσεις χωρητικότητας σκληρού δίσκου, πλήρης χρήση όλων των βασικών ομάδων, αξιόπιστη εσωτερική αξιολόγηση και σταθερά πλέγματα, και πλέγματα ακριβείας για αριθμητική ενσωμάτωση. Το Turbomole είναι εμπορικό πακέτο.

- ο NAMD, που είναι ένας παράλληλος κώδικας μοριακών δυναμικών, επικεντρωμένων στα αντικείμενα, που σχεδιάστηκε για προσομοιώσεις υψηλής απόδοσης μεγάλων βιομοριακών συστημάτων.

Επιπρόσθετα ο Εικονικός Οργανισμός της Υπολογιστικής Χημείας πειραματίζεται με το σύστημα CHARON για να έχει επαφή με το πλέγμα με επαφή σταθερού χρήστη, για την εκπλήρωση συγκεκριμένων προϋποθέσεων στον τομέα της Υπολογιστικής Χημείας.

B.16.Πεδία εφαρμογών της Υπολογιστικής Χημείας

Ο όρος θεωρητική χημεία μπορεί να οριστεί ως μια μαθηματική περιγραφή της χημείας, ενώ η υπολογιστική χημεία χρησιμοποιείται συνήθως όταν μια μαθηματική μέθοδος η οποία είναι επαρκώς ανεπτυγμένη ώστε να μπορεί να αυτοματοποιηθεί για την εφαρμογή σε έναν υπολογιστή. Στην θεωρητική χημεία, χημικοί, φυσικοί και μαθηματικοί αναπτύσσουν αλγόριθμους και προγράμματα ηλεκτρονικών

υπολογιστών για να προβλέψουν τις ατομικές και μοριακές ιδιότητες, καθώς και πορείες αντίδρασης για τις χημικές αντιδράσεις.

Αντίθετα οι χημικοί της υπολογιστικής χημείας, μπορούν απλώς να εφαρμόσουν τα ήδη υπάρχοντα προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών και μεθοδολογιών για συγκεκριμένα ζητήματα της χημείας.

Υπάρχουν δύο διαφορετικές πτυχές στην υπολογιστική χημεία:

- οι υπολογιστικές μελέτες μπορούν να πραγματοποιηθούν για να βρεθεί ένα σημείο εκκίνησης για μία εργαστηριακή σύνθεση, ή να βοηθήσουν στην κατανόηση πειραματικών δεδομένων, όπως η θέση και η πηγή φασματοσκοπικών κορυφών.
- οι υπολογιστικές μελέτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλεφθεί η δυνατότητα των μέχρι στιγμής εντελώς άγνωστων μορίων ή να διερευνηθούν οι μηχανισμοί αντίδρασης που δεν μπορούν να μελετηθούν εύκολα με πειραματικά μέσα.

Έτσι, η υπολογιστική χημεία μπορεί να βοηθήσει τον πειραματικό χημικό ή μπορεί να τον αμφισβητήσει ώστε να τον ωθήσει να βρεί εντελώς νέα χημικά αντικείμενα.

Μέσω της υπολογιστικής χημείας μπορούν να ξεχωρίσουν πολλές σημαντικές περιοχές:

- Η πρόβλεψη της μοριακής δομής των μορίων με τη χρήση της προσομοίωσης των δυνάμεων, ή πιο ακριβείς χημικές μεθόδους της κβαντικής μηχανικής, για να βρεθούν σταθερά σημεία στην ενεργειακή επιφάνεια δεδομένου ότι η θέση των πυρήνων ποικίλει.
- Αποθήκευση και αναζήτηση δεδομένων σχετικά με χημικές ουσίες (βάσεις χημικών δεδομένων).
- Προσδιορισμός των συσχετίσεων μεταξύ χημικής δομής και των ιδιοτήτων (QSPR και QSAR).
- Υπολογιστικές προσεγγίσεις για να βοηθηθεί η αποτελεσματική σύνθεση των ενώσεων.
- Υπολογιστικές προσεγγίσεις για το σχεδιασμό μορίων που αλληλεπιδρούν με συγκεκριμένους τρόπους με άλλα μόρια (π.χ. στον σχεδιασμό των φαρμάκων και στην κατάλυση) [74-77].

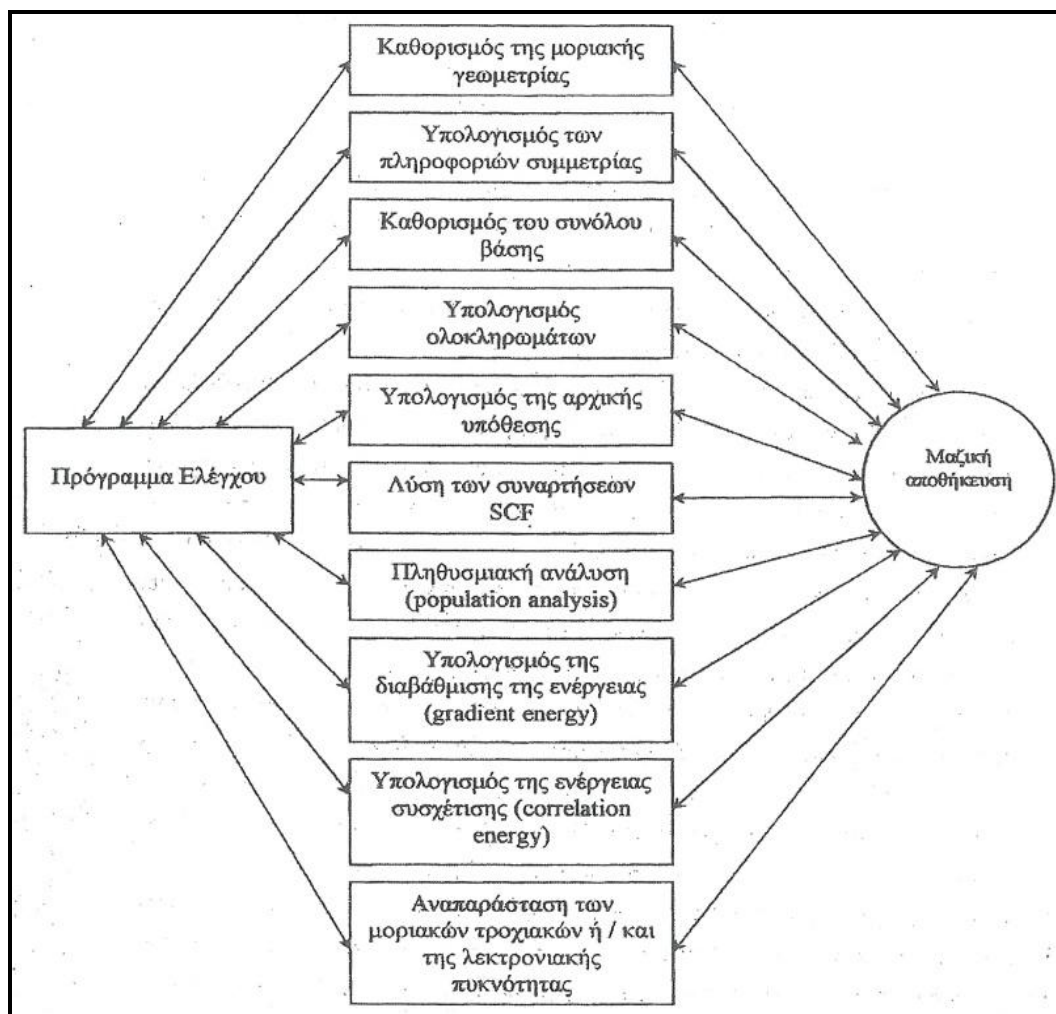
B.17. *Ab initio* προγράμματα

Το πρόγραμμα Gaussian υπάρχει σε διάφορες εκδόσεις οι οποίες υποδηλώνονται από την χρονολογία έκδοσης και είναι ένα πολύπλευρο πακέτο προγραμμάτων που χρησιμοποιείται ευρέως. Αυτό περιέχει *ab initio* μεθόδους όπως οι *Hartree-Fock*, *CI*, *DFT*, *MP*, *CC* καθώς και πολλές ημιεμπειρικές μεθόδους. Το Gaussian '98 συμπεριλαμβάνει και τη μέθοδο μοριακής μηχανικής. Το Gaussian μπορεί να βελτιστοποιεί γεωμετρίες, να υπολογίζει δονητικές συχνότητες, θερμοδυναμικές ιδιότητες και σταθερές προστασίας (*shield constants*) *NMR*, να αναζητά μεταβατικές καταστάσεις, να υπολογίζει το μονοπάτι ελάχιστης ενέργειας *MEP* και να συμπεριλαμβάνει φαινόμενα διαλυτών (*solvent effects*). Το Gaussian κυκλοφορεί σε εκδόσεις για υπερ-υπολογιστές, σταθμούς εργασίας (*workstations*) και προσωπικούς υπολογιστές. Το πρόγραμμά αυτό είναι πολύ δημοφιλές για την πραγματοποίηση μοριακών υπολογισμών.

B.18. Τυπική δομή υπολογιστικού προγράμματος

Η εφαρμογή της κβαντικής μηχανικής για τον υπολογισμό των μοριακών ιδιοτήτων απαιτεί έναν λεπτομερή αλγόριθμο ή πρόγραμμα που θα μετατρέψει τους μαθηματικούς τύπους σε μια σειρά κατάλληλων εντολών, οι οποίες θα εκτελεστούν από τον υπολογιστή. Αυτοί οι αλγόριθμοι θα πρέπει να είναι όσο πιο αποδοτικοί γίνεται όσον αφορά το χρόνο εκτέλεσης μιας δεδομένης διεργασίας αλλά και με όσο το δυνατόν λιγότερα δεδομένα εισόδου.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η γενική λογική ενός τυπικού υπολογιστικού προγράμματος που είναι ικανό να πραγματοποιεί υπολογισμούς μοριακών τροχιακών. Το κάθε ένα από τα μεμονωμένα στοιχεία του προγράμματος βοηθά στο να πραγματοποιηθεί μια συγκεκριμένη διεργασία, όπως για παράδειγμα ο υπολογισμός ενός ολοκληρώματος. Αυτά είναι αλληλοσυνδεδεμένα διαμέσου ενός κύριου προγράμματος (**master program**) το οποίο ονομάζεται **control program** και ανταλλάσσουν δεδομένα μόνο μέσω άμεσης επικοινωνίας στις διάφορες μονάδες μαζικής αποθήκευσης.



Συνολική λογική δομή ενός τυπικού προγράμματος εκτέλεσης *ab initio* υπολογισμών μοριακών τροχιακών. Οι υπομονάδες του προγράμματος δηλώνονται με τετράγωνα και η μαζική αποθήκευση των στοιχείων από κύκλους.

Η διάρθρωση του προγράμματος σε μικρότερες υπομονάδες διευκολύνει τον χρήστη στην εφαρμογή ολόκληρου του προγράμματος, καθώς οι τυχόν αλλαγές περιορίζονται σε τοπικό επίπεδο, σε μια συγκεκριμένη δηλαδή υπομονάδα, χωρίς να επηρεάζονται τα υπόλοιπα τμήματα.

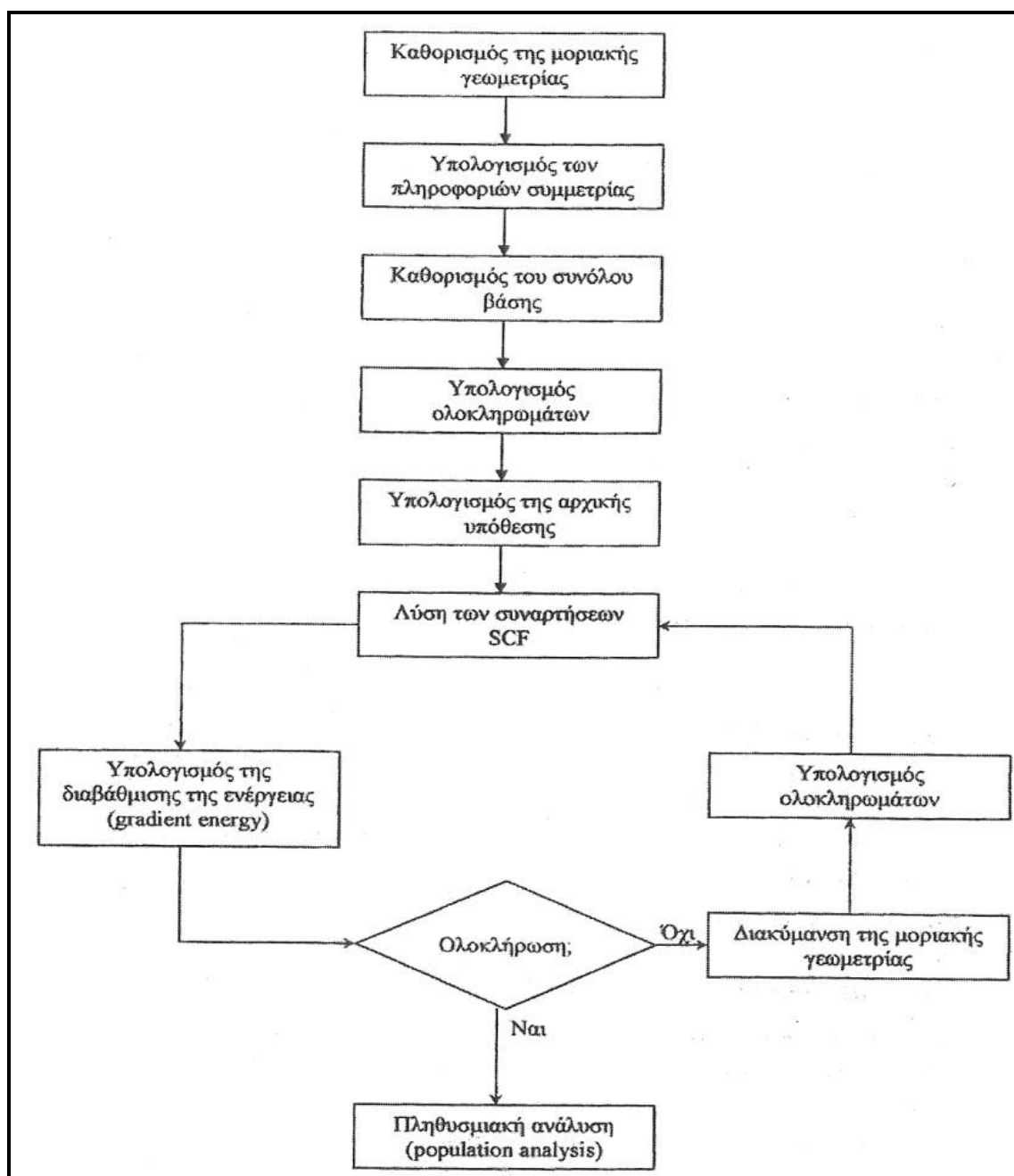
Ένας απλός ***ab initio*** υπολογισμός μοριακών τροχιακών σε ένα μόριο με δεδομένη γεωμετρία μπορεί να προχωρήσει παραλείποντας κάποια από τα βήματα που αναφέρονται στο Σχήμα.

Όπως για παράδειγμα στον υπολογισμό των μοριακών τροχιακών για μια σταθερή γεωμετρία, παραλείπεται το στάδιο του υπολογισμού της διαβάθμισης ενέργειας.

Μία διαφορετική διασύνδεση των στοιχείων του βασικού προγράμματος κάνουν δυνατό τον υπολογισμό της μοριακής γεωμετρίας στη θέση ισορροπίας. Ο σχεδιασμός του συνολικού προγράμματος σε υπομονάδες καθώς και η ικανότητα πρόσβασης των ανεξάρτητων στοιχείων με οποιαδήποτε σειρά καθιστά ικανή τη δημιουργία επαναληπτικών δομών (**loop structures**), οι οποίες είναι απαραίτητες σε διεργασίες βελτιστοποίησης της γεωμετρίας. Ο υπολογισμός ξεκινά ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως και με τον υπολογισμό των μοριακών τροχιακών μιας σταθερής γεωμετρίας. Έπειτα από τον καθορισμό της αρχικής γεωμετρίας και του συνόλου βάσης, εκτιμώνται τα απαιτούμενα ολοκληρώματα και παρέχεται μια εικασία για την κυματοσυνάρτηση. Η εκτέλεση του προγράμματος προβαίνει τότε σε μια προγραμματισμένη επανάληψη (**loop**). Πρώτα λύνονται οι συναρτήσεις SCF της ολικής ενέργειας και κυματοσυνάρτησης. Χρησιμοποιώντας αυτή της κυματοσυνάρτησης, υπολογίζεται η διαβάθμιση της ενέργειας (η πρώτη παράγωγος της ενέργειας ως προς τις μετατοπίσεις σε πυρηνικές συντεταγμένες). Εάν η διαβάθμιση είναι χαμηλότερα από ένα προσυμφωνημένο όριο, τότε η καθορισμένη αρχική γεωμετρία αναπαριστά ένα στάσιμο σημείο στην επιφάνεια της δυναμικής ενέργειας (**potential energy surface**). Τότε η διαδικασία της βελτιστοποίησης τερματίζεται και ο έλεγχος μεταφέρεται εκτός της επαναληπτικής διαδικασίας για τελική εκτύπωση και πληθυσμιακή ανάλυση (**population analysis**). Αν όμως η διαβάθμιση της ενέργειας είναι μεγαλύτερη από το επιτρεπόμενο όριο ανοχής, αλλάζει η αρχική γεωμετρία και ακολουθεί ένας νέος υπολογισμός ολοκληρωμάτων και διαβάθμισης της ενέργειας. Να σημειωθεί πως το σύνολο βάσης έχει ήδη καθοριστεί και μπορεί απλά να ανακληθεί από τη «μαζική αποθήκευση» εξαλείφοντας έτσι την ανάγκη για περαιτέρω εισαγωγή δεδομένων.

Επιπλέον, δεν είναι απαραίτητη η εκτέλεση εμπειρικών υπολογισμών για τα μοριακά τροχιακά με σκοπό τον εμπλουτισμό της αρχικής εικασίας. Η κυματοσυνάρτηση που απορρέει από τον προηγούμενο υπολογισμό Hartree-Fock, παρέχει εύκολα ένα άριστο σημείο εκκίνησης.

Το πλήθος των περασμάτων που απαιτούνται από την επαναληπτική διαδικασία βελτιστοποίησης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως ο αριθμός των ανεξάρτητων γεωμετρικών μεταβλητών, τη αυστηρότητα της απαίτησης σύγκλισης (**convergence requirement**) καθώς και την επιλογή της αρχικής δομής.



Η αλληλουχία εκτέλεσης των υπομονάδων ενός προγράμματος που έχει ως αποτέλεσμα τη βελτιστοποίηση της μοριακής γεωμετρίας για ένα συγκεκριμένο σύνολο βάσης.

B.19.Πληροφορίες για Gaussian 03

Το Gaussian 03 (εν συντομία G03) είναι ένα ισχυρό υπολογιστικό εργαλείο. Είναι το τελευταίο από την σειρά Gaussian προγραμμάτων ηλεκτρονιακής δομής. Συνήθως λειτουργεί σε ένα σύμπλεγμα σταθμών εργασίας ή σε έναν υπερ-υπολογιστή, λόγω του υπολογιστικού κόστους που σχετίζεται με το επίπεδο ακρίβειας που παρέχει. Το G03 πραγματοποιεί διάφορους τύπους υπολογισμών, που περιλαμβάνουν υπολογισμό ενέργειας απλού σημείου, βελτιστοποίηση γεωμετρίας, εντοπισμό μεταβατικής κατάστασης, υπολογισμό δονητικής συχνότητας, θερμοχημική ανάλυση, υπολογισμό διεγερμένων καταστάσεων, συμπεριλαμβανομένης της επίδρασης διαλύτη, και υπολογισμούς ηλεκτροστατικού δυναμικού που προκύπτει από φορτία και δυνατότητες πόλωσης. Υποστηρίζεται μία τεράστια ποικιλία από *ab initio* και ημειμπειρικές μεθόδους.

Το G03 απαιτεί την είσοδο ενός αρχείου κειμένου, που δίνει τον τύπο της εργασίας που πρόκειται να πραγματοποιηθεί, καθώς και του μορίου. Όταν η διεργασία έχει πραγματοποιηθεί, το Gaussian επιστρέφει ένα αρχείο κειμένου, με την έξοδο σε μορφοποίηση αλφαριθμητική. Αυτά τα αρχεία, μπορεί να είναι μεγάλα και πολύπλοκα.

Καθώς η δυνατότητα χρήσης ενός υπερ-υπολογιστή μπορεί να φανεί πολύ εντυπωσιακή, η πολυπλοκότητα των Γκαουσιανών αρχείων εισόδου και εξόδου, μπορεί να φανούν αποθαρρυντικά. Ένας γραφικός «κατασκευαστής» μορίων μοιάζει σε αυτό το σημείο αρκετά ενθαρρυντικό στοιχείο. Υπάρχουν όμως, σημαντικά πλεονεκτήματα στην χρήση του G03 που υπερνικούν τα προβλήματα στη επιφάνεια που σχετίζονται με το κείμενο. Αυτά, περιλαμβάνουν την ικανότητα να ακολουθήσει τα μονοπάτια της αντίδρασης και να ανιχνεύσει τις δυναμικές ενέργειες με μία και μόνον εργασία, καθώς και την υψηλότερου επιπέδου, καλύτερη δυνατή επιλογή, στην θεωρία που χρησιμοποιείται, και προσφέρει μεγαλύτερη ελευθερία στην κατασκευή του μορίου.

Το Gaussian 03 είναι ικανό να προβλέψει ιδιότητες μορίων και αντιδράσεων, σε αέρια φάση και διαλύματα, περιλαμβάνοντας:

- Μοριακές ενέργειες και δομές
- Ενέργειες και δομές δονητικών καταστάσεων
- Δονητικές συχνότητες
- IR και φάσματα Raman, περιλαμβανομένου του προ-ενισχυμένου Raman
- Θερμοχημικές ιδιότητες
- Ενέργειες δεσμών και αντιδράσεων
- Μονοπάτια αντιδράσεων
- Μοριακά τροχιακά
- Ατομικά φορτία
- Αποκλίσεις πολύ-πόλων
- NMR θωράκιση και μαγνητικές ευαισθησίες
- Σταθερές σύνδεσης spin-spin
- Δονητικές κυκλικές διχρωικές εντάσεις
- Ηλεκτρονιακές κυκλικές διχρωικές εντάσεις
- Οπτικές περιστροφές
- Σύνδεση δόνησης-περιστροφής
- Μη-αρμονική δονητική ανάλυση και σύνδεση δόνησης-περιστροφής
- Ηλεκτρονιακή συγγένεια και δυναμικά ιονισμού
- Δυνατότητες πόλωσης και υπερ-πόλωσης, που εξαρτώνται από την συχνότητα
- Ηλεκτροστατικά δυναμικά και πυκνότητες ηλεκτρονίων.

B.20.Αρχεία εισόδου (input file)-εξόδου (output file)

Για την πραγματοποίηση *ab initio* υπολογισμών πρέπει να εισάγουμε κάποια δεδομένα. Αυτά χρησιμοποιούνται για να καθορίσουμε την υπολογιστική μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί, το σύνολο βάσης, τον τύπο του υπολογισμού (π.χ. υπολογισμούς ενός σημείου, βελτιστοποιημένη γεωμετρία, υπολογισμός συχνοτήτων κ.τ.λ.), καθώς και τη μοριακή γεωμετρία που θα χρησιμοποιηθεί αρχικά για να γίνει εκκίνηση του υπολογισμού.

Η μοριακή γεωμετρία στο αρχείο εισόδου εκφράζεται συνήθως με τη μορφή μιας Z – μήτρας (Z – matrix). Σύμφωνα με αυτή τη μορφή, κάθε γραμμή καθορίζει τη θέση ενός ατόμου σε σχέση με άλλα άτομα που έχουν καθοριστεί προηγούμενα.

Για την κατανόηση της δομής της Z – μήτρας παραθέτουμε τον παρακάτω πίνακα, ο οποίος είναι ένα παράδειγμα ενός αρχείου εισόδου για το *Gaussian*.

Παρατηρούμε ότι το πρώτο άτομο δε χρειάζεται κανένα προσδιορισμό. Το δεύτερο προσδιορίζεται με βάση το πρώτο, δηλώνοντας ποια είναι η απόσταση μεταξύ τους.

Για το τρίτο άτομο εκτός από την απόσταση από κάποια από τα προηγούμενα άτομα, πρέπει να δηλώσουμε και τη γωνία που σχηματίζει. Τέλος, το τέταρτο άτομο, εκτός από τα παραπάνω στοιχεία πρέπει να συμπεριλάβει και τη διεδρη γωνία που σχηματίζει με τα παραπάνω άτομα. Τα υπόλοιπα άτομα προσδιορίζονται όπως ακριβώς και το τέταρτο.

```
% nproc=1
% mem=25000000
% chk=clcoclTSh2-cis
% NoSave
# P MP2=(DIRECT,FULL)/6-31G(d,p)
# scf=(maxcycle=1024,nosave) geom=(angle,dihedral)
# fopt=(ts,tight,maxcycle=100) freq=numer
# pop=full test

H2CClOCl--minimum / mp2(full/6-31G(d,p)-- reactants specification --

0 1
C11
O2 1 C11O2
C3 2 C3O2 1 C3C11
C14 3 C14C3 2 C14O2 1 C14C11
H5 3 H5C3 2 H5O2 1 H5C11
H6 3 H6C3 2 H6O2 1 H6C11

C11O2=1.72090
C3O2=1.40390
C14C3=1.78051
H5C3=1.09048
H6C3=1.08946
C3C11=111.089
C14O2=113.603
H5O2=112.031
H6O2=103.409
C14C11=73.354
H5C11=-48.993
H6C11=-169.638
```

Πριν τον καθορισμό της Z – μήτρας, πρέπει να δηλώσουμε το φορτίο του μορίου και την πολλαπλότητά του. Αυτό επιτυγχάνεται με τους δύο αριθμούς ακριβώς επάνω από την Z – μήτρα αντίστοιχα.

Άλλα στοιχεία ενός αρχείου εισόδου είναι οι εντολές που αφορούν το ποιες διεργασίες θα πραγματοποιηθούν καθώς και τα στοιχεία για το επίπεδο θεωρίας, το σύνολο βάσης κ.α. Ακολουθεί μια γραμμή σχολίου για να παρατεθεί έπειτα η Z – μήτρα. Η τελευταία μπορεί να περιέχει είτε άμεσα τις τιμές των αποστάσεων και γωνιών είτε να έχει μια μορφή όπως φαίνεται παραπάνω, όπου οι ακριβείς τιμές δίνονται αμέσως μετά τη Z – μήτρα.

Θα αναφερθούμε μόνο σε κάποια στοιχεία του αρχείου εξόδου ενός υπολογισμού του *Gaussian*, ενώ περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται από την επίσημη ιστοσελίδα του προγράμματος.

Η προεπιλεγμένη διαδικασία για το *Gaussian* είναι να μην εκτυπώνεται η κυματοσυνάρτηση στο αρχείο εξόδου. Η εντολή κλειδί (*keyword*) *Pop=Reg* θα αναπαράγει τους συντελεστές των επεκτάσεων των μοριακών τροχιακών σε όρους συνόλου βάσης για τα πέντε υψηλότερα κατειλημμένα και τα πέντε χαμηλότερα μη κατειλημμένα τροχιακά. Η εντολή *Pop=Full* αναπαράγει όλα τα μοριακά τροχιακά.

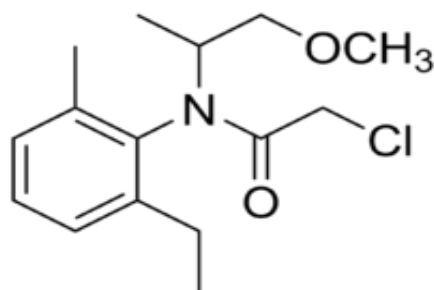
Σε ένα υπολογισμό συχνότητας το *Gaussian* παραθέτει τις αρμονικές συχνότητες σε σειρά αυξανόμενης τιμής και σε μονάδες cm^{-1} . Οποιαδήποτε μιγαδική συχνότητα προηγείται από τις υπόλοιπες και δηλώνεται με αρνητικό πρόσημο. Με την εντολή *geom=(angle,dihedral)* βρίσκεται και αναπαράγεται η βελτιστοποιημένη δομή του μορίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Α' ΜΕΡΟΣ

Α1.ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΟΛΑΧΛΩΡΗ

Ι.1.Μετολαχλώρη (Metolachlor)



Ονομασία κατά IUPAC

(*RS*)-2-Chloro-*N*-(2-ethyl-6-methyl-phenyl)-*N*-(1-methoxypropan-2-yl) acetamide

Ιδιότητες

Μοριακός τύπος:	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂
Μοριακό Βάρος:	283.79 g mol ⁻¹
Πυκνότητα:	1.1 g/mL
Σημείο βρασμού:	100 °C σε 0.001 mmHg
Διαλυτότητα σε νερό:	530 ppm σε 20 °C

Η μετολαχλώρη (metolachlor) είναι μία οργανική ένωση που χρησιμοποιείται ευρέως σαν **ζιζανιοκτόνο**. Είναι παράγωγο της ανιλίνης και είναι μέλος των χλωροακετανιλικών ζιζανιοκτόνων. Είναι πολύ αποτελεσματικό στην καταπολέμηση των αγρωστωδών ζιζανίων, αλλά οι εφαρμογές του είναι επίσης αμφιλεγόμενες.

I.2.Βιομηχανική παραγωγή

Η μετολαχλώρη (metolachlor) παράγεται από την 2-αιθυλ-6-μεθυλ-ανιλίνη (ΜΕΑ), μέσω συμπύκνωσης με μεθοξυ-ακετόνη. Η προκύπτουσα ιμίνη υδρογονώνεται για να δώσει κυρίως την S-στερεοϊσομερική αμίνη. Αυτή η δευτερεύουσα αμίνη ακετυλιώνεται με χλωρο-ακετυλοχλωρίδιο. Εξαιτίας των στερεοχημικών επιδράσεων της 2,6-διπλά υποκατεστημένης ανιλίνης, η περιστροφή γύρω από τον δεσμό μεταξύ του C του φαινυλίου και του N περιορίζεται. Για αυτό, τόσο τα (S)- όσο και τα (R)-εναντιομερή, υπάρχουν ως ατροπισομερή. Και τα δύο ατροπισομερή της (S)-metolachlor παρουσιάζουν την βιολογική δραστηριότητα.

I.3.Γεωργική χρήση

Η μετολαχλώρη (metolachlor) είναι ένα αναδύόμενο ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο συγκεκριμένων ειδών αγρωστωδών ζιζανίων και ετήσια ζιζάνια (όπως: *Cyperus Esculentus*, *Echinochloa crusgalli*, *Digitaria* spp., *Panicum dichotomiflorum*, *Setaria* spp.). Η μετολαχλώρη (metolachlor) χρησιμοποιείται κυρίως σε καλαμπόκι, σόγια, φυστίκια, σόργον, πατάτες, βαμβάκι, κάρδαμο, και σε ξυλώδη καλλωπιστικά φυτά. Η εκτιμώμενη χρήση της μετολαχλώρης (metolachlor) στις Η.Π.Α., είναι 60-65,000,000 pounds ενεργού συστατικού κάθε χρόνο (Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος, EPA, 1997). Πάνω από 125,000 pounds ενεργού συστατικού εφαρμόστηκαν το 2000 στην Καλιφόρνια (California Department of Pesticide Regulation, 2003). Πωλείται ή έχει πουληθεί με τα εμπορικά ονόματα Bicep, Codal, Cotoran multi, Dual, Dual 8E, Metelilachlor, Milocep, Ontrack 8E, Pennant, Pennant 5G, Primagram, και Primextra. Μπορεί επίσης, να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλα φυτοφάρμακα, όπως atrazine, cyanazine, και fluometuron.

Είναι ένα πολύ δημοφιλές ζιζανιοκτόνο στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Αλλά με την πάροδο του χρόνου χρησιμοποιείται όλο και πιο αραιά. Όπως διαμορφώθηκε αρχικά, η μετολαχλώρη (metolachlor) εφαρμόστηκε σαν ρακεμικό μίγμα, δηλαδή ένα μίγμα με αναλογία 1:1 των στερεοϊσομερών (S)- και (R)-. Το (R)-εναντιομερές είναι ανενεργό, και οι σύγχρονες μέθοδοι παραγωγής μπορούν να επιτρέψουν μόνον την παραγωγή της (S)- metolachlor, και για αυτό τον λόγο τα ποσοστά εφαρμογής είναι αρκετά χαμηλότερα από ότι ήταν στην αρχή.

I.4.Περιβαλλοντική μοίρα της Μετολαχλώρας (Metolachlor)

I.4.1.Φυσικές και χημικές ιδιότητες της Μετολαχλώρας (Metolachlor)

Η μετολαχλώρα (metolachlor) είναι μέλος της χημικής οικογένειας των χλωροακετανιλικών ζιζανιοκτόνων. Άλλα μέλη είναι: acetochlor, alachlor, butachlor, butenachlor, delachlor, diethatyl, deimethachlor, metazachlor, pretilachlor, propachlor, propisochlor, prynachlor, terbuchlor, thenylchlor, και tylachlor. Η μετολαχλώρα (metolachlor) είναι ένα άχρωμο και άοσμο υγρό σε θερμοκρασία δωματίου. Στους παρακάτω πίνακες, παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της μετολαχλώρας (metolachlor), στοιχεία οικοτοξικολογίας καθώς και κριτήρια ποιότητας νερού από μελέτες που έχουν διεξαχθεί.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Molecular formula (μοριακός τύπος)	$C_{15}H_{22}ClNO_2$
Molecular weight (μοριακό βάρος)	283.46 g/mol
Water solubility (υδατοδιαλυτότητα)	530 mg/L (20 °C)
Vapor pressure (πίεση ατμών)	1.3×10^{-5} mmHg (20 °C)
Henry's Law Constant 25°C (η σταθερά του νόμου Henry)	2.44×10^{-8} atm m ³ /mol ^e
Hydrolysis half-life (χρόνος ημιζωής της υδρόλυσης)	>200 days ^f (30 °C, pH 1-9)
Octanol-water coefficient (K _{ow} at 25 °C) (συντελεστής οκτανόλης-νερού)	794 ^d
Average soil adsorption coefficient (K _{oc}) (συντελεστής προσρόφησης στο έδαφος)	200 ^d

Average field dissipation half-life (days)	114 ^f
(χρόνος ημιζωής διασποράς στο ύπαιθρο)	
Aerobic soil degradation half-life (days)	26 ^f
(αερόβια υποβάθμιση με χρόνο ημιζωής στο έδαφος)	
Anaerobic soil degradation half-life (days)	37 ^f
(αναερόβια υποβάθμιση με χρόνο ημιζωής στο έδαφος)	
Soil Photolysis half-life (days) (sandy loam)	8-37 ^f
(φωτολυτικός χρόνος ημιζωής στο έδαφος)	
Aqueous Photolysis	>30 ^f
(φωτόλυση στα ύδατα)	

Πίνακας 2. Πίνακας οικοτοξολογίας

Rainbow trout (96 hours) (ιριδίζουσα πέστροφα)	LC ₅₀ 2.0 mg/kg
Carp (96 hours) (κυπρίνος)	LC ₅₀ 4.9 mg/kg
Channel catfish (96 hours) (γατόψαρο)	LC ₅₀ 4.9 mg/L ^d
Earthworms in soil (γαιοσκώληκες στο έδαφος)	LD ₅₀ 140 ppm ^d
Bobwhite quail (oral) (ορτύκια)	LD ₅₀ 4640 mg/kg ^d
Mallard (oral) (αγριόπαπια)	LD ₅₀ >2510 mg/kg ^d

Πίνακας 3. Water Quality Criteria (Κριτήρια ποιότητας των υδάτων)

Drinking water health advisory	0.525 mg/L
(πόσιμο νερό υγείας)	
HAL (health advisory lifetime)	70 ppb ^g
(χρόνος ζωής υγείας)	

^aExttoxnet, 2000a.

^bExttoxnet, 2000b.

^cWorld Health Organization, 1996 (παγκόσμια οργάνωση υγείας).

^dWeed Science Society of America, 1994.

^eCiba-Geigy Corporation, 1996.

^f Kollman and Segawa, 2000.

^gEnvironmental Protection Agency, 1997 (οργανισμός προστασίας του περιβάλλοντος).

1.5.Περιβαλλοντική συμπεριφορά της Μετολαχλώρης (Metolachlor)

Ο βαθμός της δραστηριότητας του ζιζανιοκτόνου στο περιβάλλον εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η δοσολογία, η κινητικότητα, η βροχόπτωση, η τοπογραφία και το κλίμα. Τα φυτοφάρμακα στο έδαφος, υπόκεινται σε προσρόφηση καθώς σε πολλούς βιολογικούς και χημικούς μηχανισμούς αποικοδόμησης.

Τα φυτοφάρμακα μπορούν να μεταφερθούν σε διάφορα τμήματα του περιβάλλοντος με προσρόφηση, άνεμο και επαναληπτικές διαβρώσεις και αποπλύσεις. Μεταφορά από επαναληπτικές διαβρώσεις και αποπλύσεις μπορούν να προκαλέσουν μόλυνση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων. Η διαλυτότητα στο νερό χρησιμοποιείται επίσης ως ένα μέτρο της σχετικής πιθανότητας των φυτοφαρμάκων να ανιχνεύεται σε υπόγεια ύδατα. Τα ακετανιλίδια ζιζανιοκτόνα metolachlor, φαίνεται να είναι τα πιο επίμονα λόγω της σχετικά υψηλής διαλυτότητας σε νερό (530 mg/L στους 20° C) .

Με τα κατάλοιπα φυτοφαρμάκων και ανάλογα με την κινητικότητα και την τύχη του εδάφους επηρεάζεται η προσρόφηση και οι διεργασίες διάβρωσης. Η σημασία των διαδικασιών αυτών καθορίζεται εν μέρει από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων, όπως στον οργανικό-άνθρακα, στις μεταλλικές επιφάνειες, στην προσρόφηση, στην υδατοδιαλυτότητα και στον χρόνο ημιζωής του εδάφους.

Η κατανομή των φυτοφαρμάκων στο έδαφος επηρεάζεται από την θερμοκρασία, την υγρασία, η μικροβιακή δραστηριότητα, τον τύπο του εδάφους, την νιτροποίηση, την συγκέντρωση οξυγόνου, το φως του ήλιου, και το ποσό της απόπλυσης. Οι βροχοπτώσεις και η ένταση της άρδευσης σε σχέση με την ένταση της υψηλής βροχόπτωσης θα επηρεάσουν την κίνηση των ζιζανιοκτόνων στο χώμα.

Η μετολαχλώρη (metolachlor) έχει χρόνο ημιζωής 114 ημέρες και ο χρόνος ημιζωής της υδρόλυσης είναι πάνω από 200 ημέρες (20⁰) για ένα ευρύ φάσμα υγρών pH. Η προσρόφιση των φυτοφαρμάκων αυξάνεται με την αυξανόμενη οργανική ύλη του εδάφους και την περιεκτικότητα σε άργιλο, και επιβραδύνει την κίνηση στο χώμα.

Ο χρόνος ημιζωής της μετολαχλώρης (metolachlor) εντός του εδάφους ποικίλει ανάλογα με το είδος του εδάφους και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, και υπολογίζεται να είναι μεταξύ 15-132 ημέρες. Ένα από τα μείζονα θέματα της μετολαχλώρης (metolachlor) στο χώμα είναι η επίδραση από αερόβιους και αναερόβιους μικροοργανισμούς.

Εργαστηριακά έχει μελετηθεί ότι ο χρόνος ημιζωής της μετολαχλώρης (metolachlor) είναι 67 ημέρες στους αερόβιους μικροβιακούς μικροοργανισμούς. Η φωτοαποικοδόμηση της μετολαχλώρης (metolachlor) στο χώμα π.χ το ηλιακό φως μπορεί να είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας αποδόμησης. Αυτή η ταχύτητα φωτοαποικοδόμησης μπορεί να είναι ένας σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στη διάχυση στον τομέα, ιδιαίτερα κάτω από παρατεταμένη έλλειψη βροχόπτωσης όταν η μετολαχλώρη (metolachlor) παραμένει στην επιφάνεια του εδάφους. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 50% της εφαρμοζόμενης μετολαχλώρης (metolachlor) υποβιβάζεται σε οκτώ ημέρες. Ωστόσο, εάν είναι ενσωματωμένη στο επάνω μέρος σε απόσταση δύο ίντσες από το χώμα, η υποβάθμιση από φωτόλυση είναι ελάχιστη, περίπου 6% πάνω από ένα μήνα. Η εκτεταμένη απόπλυση μπορεί να συμβεί σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, και είναι μεγαλύτερη αν η υφή του εδάφους είναι πρόχειρη [20].

Η καθίζηση και η άρδευση μπορεί επίσης να μετακινήσει την μετολαχλώρη (metolachlor) πολύ γρήγορα σε υπόγεια ύδατα. Υψηλά οργανικά εδάφη περιέχουν λιγότερη ποσότητα μετολαχλώρης (metolachlor).

Η ταχύτητα φωτοαποικοδόμησης στο νερό που υφίσταται η μετολαχλώρη (metolachlor) μπορεί να φτάσει στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα μέσα από τη διήθηση. Τα επιφανειακά ύδατα απορροφώνται από τα ορυκτά και οργανικά συστατικά του εδάφους, τα οποία μπορεί να επηρεάσει η φωτόλυση στο νερό με διάφορους τρόπους.

Αυτά τα υλικά μπορούν να επιταχύνουν τις φωτοδιασπαστικές αντιδράσεις ή και την αποτελεσματική διάχυση του φωτός. Η μετολαχλώρη (metolachlor) έχει ένα πολύ υψηλό δυναμικό να μολύνει τα υπόγεια ύδατα. Η μετολαχλώρη (metolachlor) ανιχνεύθηκε στα επιφανειακά ύδατα στην Καλιφόρνια. Το 1988 μια μελέτη των επιφανειακών και υπογείων υδάτων στις Ηνωμένες Πολιτείες διαπίστωσε ίχνη μετολαχλώρης (metolachlor) σε 2091 από 4161 επιφανειακά δείγματα νερού, και σε 13 από 596 δείγματα των υπογείων υδάτων [18].

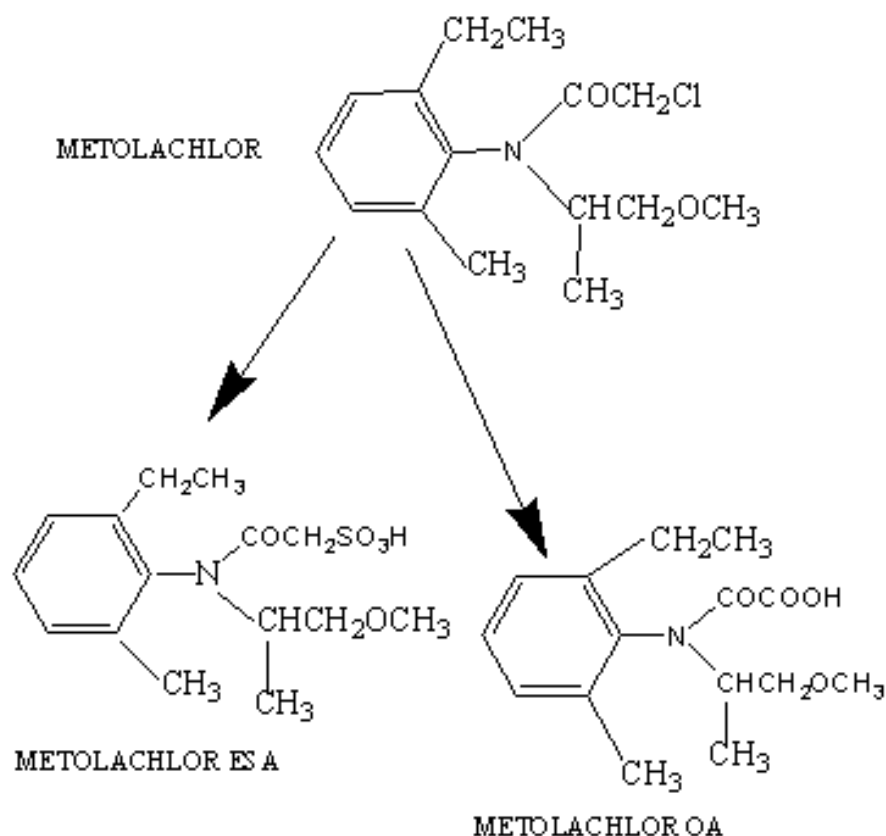
Στις ΗΠΑ έγινε μια μελέτη για το νερό και ανέλυσε πάνω από έξι εκατομμύρια ιδιωτικές και εγχώρια κοιλότητες που συνήθως χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα και ανιχνεύθηκε μετολαχλώρη (metolachlor) σε 1% των πηγαδιών (περίπου 60.000 ατόμων) σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0.1-1.0 ppb.

Μια άλλη μελέτη που έγινε το 1997 για τα επιφανειακά ύδατα έδειξε ότι η μετολαχλώρη (metolachlor) ανιχνεύθηκε σε 1644 δείγματα (από 312 θέσεις σε 14 μέλη) σε μέγιστη συγκέντρωση 138 ppb. Σε μια άλλη μελέτη που έγινε στην Αϊόβα για τα επιφανειακά ύδατα έδειξε ότι η μετολαχλώρη (metolachlor) και η ατραζίνη ανιχνεύτηκαν σε δείγματα ζιζανιοκτόνων. Τα ποσά δεν υπερβαίνουν τα U.S. EPA στα κριτήρια ποιότητας του πόσιμου νερού και γενικά αυτά τα επίπεδα δεν έχουν ξεπεραστεί από άλλες μελέτες για ρηχά νερά υδροφόρου ορίζοντα στις μεσοδυτικές πολιτείες [19].

Τα προϊόντα αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) είναι : το χρώμα και τα φυτοφάρμακα τα οποία υφίστανται διεργασίες αποδόμησης που οδηγούν σε ένα περίπλοκο σχήμα προϊόντων αποικοδόμησης. Τα προϊόντα αποικοδόμησης μπορούν να οδηγήσουν σε συχνές ανίχνευσης και αυξημένη συγκέντρωση σε υπόγεια ύδατα. Το γραφείο της U.S. EPA για το πόσιμο νερό έχει καθορισμένες προδιαγραφές ποιότητας πόσιμου νερού και κατευθυντήριες γραμμές για πολλά φυτοφάρμακα, αλλά οι οδηγίες για προϊόντα αποικοδόμησης των φυτοφαρμάκων είναι σχετικά σπάνιες.

Τα δύο πιο κοινά προϊόντα αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) είναι: το σουφλονικό οξύ (ESA) και το οξαλινικό οξύ (OA). Και τα δύο αυτά προϊόντα αποικοδόμησης έχουν εντοπιστεί στην Καλιφόρνια στα επιφανειακά (CDPR, 2002a) και στα υπόγεια ύδατα (CDPR, 2002b).

Μια μελέτη για αυτά τα προϊόντα αποικοδόμησης έδειξε ότι χρειάστηκε να απομακρυνθούν από αγροτικές εκτάσεις και επισημάνε ότι τα προϊόντα αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) ESA και η OA μπορούν να εξακολουθούν να υπάρχουν στα γεωργικά εδάφη για 3 ή περισσότερα χρόνια και μετά από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου.



Το χλωροακετανιλίδιο (chloroacetanilide) και τα ζιζανιοκτόνα τριαζίνης τα οποία αποτελούν προϊόντα αποικοδόμησης είναι σημαντικά συστατικά του φυτοφαρμάκου. Το 1996-1998 έγινε μια μελέτη της USGS Water-Quality Εθνικό πρόγραμμα αξιολόγησης (Kalkhoff και Thurman, 1999) σε 355 δείγματα νερού σε 12 τοποθεσίες στην Ανατολική Αιόβα και βρήκαν μετολαχλώρη (metolachlor) ESA στο 99,7 % των δειγμάτων και μετολαχλώρη (metolachlor) OA στο 94,3 % των δειγμάτων (με βάση ένα κοινό όριο αναφοράς των 0,20 $\mu\text{g/L}$). Αυτή η μελέτη επίσης δοκιμάστηκε για τα ζιζανιοκτόνα ακετολαχλώρη (acetochlor), αλαχλώρη (alachlor), στα ζιζανιοκτόνα τριαζίνης, στα ζιζανιοκτόνα ατραζίνης, cyanazine και στα προϊόντα αποικοδόμησης.

Προϊόντα αποικοδόμησης με σύνθεση 93% της συνολικής συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων ανιχνεύεται στην μετολαχλώρη (metolachlor).

Μια άλλη μελέτη που έγινε για τα υπόγεια ύδατα τα οποία περιέχουν χλωροακετανιλίδια (chloroacetanilide) ζιζανιοκτόνα έδειξε ότι το σουφλονιλό οξύ και το οξανιλικό οξύ ήταν παρόντες σε ποσοστό περίπου 75% των δειγμάτων [81].

Η μετολαχλώρη (metolachlor) σύμφωνα με τον νόμο του Henry έχει μια σχετικά χαμηλή τιμή και χαμηλή πίεση ατμών· κατά συνέπεια δεν αναμένεται να έχει μεγάλες συγκεντρώσεις στον αέρα. Έχει υψηλή διαλυτότητα στο νερό και έχει γίνει ευρέως διαδεδομένη στις ΗΠΑ στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα.

Η αποικοδόμηση της μετολαχλώρης (metolachlor) στο έδαφος πραγματοποιείται κυρίως μέσω μικροβιακής αποσύνθεσης και φωτοδιάσπασης. Στην μικροβιακή αποικοδόμηση επηρεάζονται τα εξής: το βάθος εδάφους, ο οργανικός άνθρακας, οι συγκεντρώσεις διαλελυμένου οξυγόνου, η θερμοκρασία και το μέγεθος των μικροβιακών πληθυσμών. Εργαστηριακά έχει μελετηθεί ότι στους αερόβιους μικροβιακούς πληθυσμούς τα αμμώδη εδάφη έχουν χρόνο ημιζωής 67 ημέρες και για αναερόβιους μικροβιακούς πληθυσμούς έχουν χρόνο ημιζωής 81 ημέρες. Η φωτοαποικοδόμηση αποτελεί σημαντικό κομμάτι της αποδόμησης μόνο όταν η μετολαχλώρη (metolachlor) είναι παρούσα στην επιφάνεια του εδάφους. Το πενήντα τοις εκατό της επιφανειακής μετολαχλώρης (metolachlor) μπορεί να υποβαθμιστεί σε 8 ημέρες στις ηλιόλουστες μέρες του εδάφους, ενώ μόνο το 6% υποβιβάζεται πάνω από ένα μήνα σε εδάφη όπου η μετολαχλώρη (metolachlor) ενσωματώνεται στην επιφανειακή στρώση [82].

Η μετολαχλώρη (metolachlor) δεν πρέπει να θεωρείται τοξική για θηλαστικά, πουλιά και έντομα (συμπεριλαμβανομένων των μελισσών) ενώ θεωρείται τοξική στα ψάρια τόσο σε κρύο και ζεστό νερό, λίγο από το φυτοφάρμακο είναι συσσωρευμένο και απεκκρίνεται ταχέως όταν τα ψάρια τοποθετούνται σε καθαρό νερό. Δεδομένου ότι τα κατάλοιπα που βρίσκονται στα ψάρια είναι χαμηλά δεν θεωρείται ότι αποτελούν απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Επίσης είναι τοξική για ορισμένα υδρόβια φυτά, όπως τα "πράσινα φύκια". Οι αγριόπαπιες, οι πάπιες και τα ορτύκια μπορούν να ανεχθούν έκθεση μεγαλύτερη από 10.000 mg / kg για πέντε ημέρες, και διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι η μετολαχλώρη (metolachlor) δεν προκαλεί σημαντικές

δυσμενείς επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς του εδάφους και των ασπόνδυλων πληθυσμών από την υπερβολική χρήση της.

Η μετολαχλώρη (metolachlor) παρουσιάζει υψηλό δυναμικό μόλυνσης των υπόγειων υδάτων, δεδομένου ότι έχει υπολειμματική δράση στο έδαφος. Η μετολαχλώρη (metolachlor) έχει ανιχνευθεί κάτω από μια ποικιλία συνθηκών στα επιφανειακά ύδατα στην California.

Μια άλλη μελέτη που έγινε στις Ηνωμένες Πολιτείες για το νερό ανέλυσαν πάνω από έξι εκατομμύρια ιδιωτικά και οικιακά ύδατα που χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα και η μετολαχλώρη (metolachlor) ανιχνεύθηκε στο 1% των φρεατίων (περίπου 60.000) σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,1-1,0 ppb [83].

Η μετολαχλώρη (metolachlor) μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς. Ζιζανιοκτόνα ακετανιλιδίου παρουσίασαν υψηλή τοξικότητα στα φυτά πάνω από μια μεταβλητή περιοχή συγκεντρώσεων.

Επίσης, η μετολαχλώρη (metolachlor) ενεργεί ως ένας αναστολέας ανάπτυξης στα ζιζάνια και στόχος του είναι να εμποδίζει την σύνθεση της χλωροφύλλης, της πρωτεΐνης, των λιπαρών οξέων και των λιπιδίων.

1.6. Ασφάλεια και οικολογικές επιδράσεις

Όπως είδαμε και νωρίτερα η μετολαχλώρη (metolachlor) έχει ανιχνευθεί σε εδαφικά και επιφανειακά νερά, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0.08 έως 4.5 parts per billion (ppb) στις Η.Π.Α. Κατατάσσεται ως φυτοφάρμακο κατηγορίας-C από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (United States Environmental Protection Agency (US EPA), κάτι το οποίο δείχνει πως υπάρχουν περιορισμένα στοιχεία για καρκινογένεση.

Τα στοιχεία βιοσυσώρευσης της μετολαχλώρη (metolachlor) σε φαγώσιμα είδη, καθώς και η αντίστροφη επίδραση στην ανάπτυξη, προκαλούν αμφιβολίες για της επιδράσεις της μετολαχλώρης (metolachlor) στην υγεία του ανθρώπου. Δεν υπάρχει καθορισμένη συγκέντρωση (μέγιστο επίπεδο μόλυνσης, MCL) για την μετολαχλώρη (metolachlor) η οποία να είναι επιτρεπτή στο πόσιμο νερό, αν και η US EPA προτείνει ένα ασφαλές επίπεδο (HAL) στα 0.525 mg/L.

Η μετολαχλώρη (metolachlor) προκαλεί κυτταροτοξικές και γενετοξικές επιδράσεις στα ανθρώπινα λεμφοκύτταρα. Επίσης, γενετοξικές επιδράσεις έχουν παρατηρηθεί σε γυρίνους που εκτέθηκαν σε μετολαχλώρη (metolachlor). Επιπλέον, τα στοιχεία αποκαλύπτουν ότι η μετολαχλώρη (metolachlor) επηρεάζει και την ανάπτυξη των κυττάρων [38].

I.7.Ισομέρεια

Γενικά ο όρος ισομέρεια σημαίνει κατανομή σε ίσα μέρη. Το αντίθετο είναι η *ανισομέρεια*. Ειδικότερα στη Χημεία, ισομέρεια ή ισομερισμός λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο δύο ή περισσότερες χημικές ενώσεις (αν και αποτελούνται από τα ίδια χημικά στοιχεία) έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο αλλά παρουσιάζουν διαφορές στις φυσικές ή χημικές ιδιότητές τους.

Ο πρώτος που εισήγαγε τον όρο αυτό ήταν ο Σουηδός χημικός Μπερτσέλιους το 1830.

Η ισομέρεια οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο διάταξης των ατόμων του μορίου στο *επίπεδο* (οπότε μιλούμε για συντακτική ισομέρεια) ή το *χώρο* (οπότε μιλούμε για στερεοϊσομέρεια). Το φαινόμενο της ισομέρειας εμφανίζεται πολύ συχνά στις οργανικές ενώσεις, υπάρχουν όμως και περιπτώσεις ισομέρειας σε ανόργανες ενώσεις.

Συντακτική ισομέρεια είναι το φαινόμενο κατά το οποίο δύο ή περισσότερες ενώσεις έχουν ίδιο μοριακό τύπο αλλά διαφορετικούς συντακτικούς τύπους. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται *συντακτικώς ισομερείς*.

Στερεοϊσομέρεια είναι το φαινόμενο κατά το οποίο δύο ή περισσότερες ενώσεις έχουν ίδιο μοριακό τύπο και ίδιο συντακτικό αλλά διαφορετικούς στερεοχημικούς τύπους. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται *στερεοϊσομερείς*.

1.7.1 Είδη Συντακτικής Ισομέρειας

Τα είδη της συντακτικής ισομέρειας είναι τα εξής:

-Ισομέρεια αλυσίδας: οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο με τον οποίο συνδέονται τα άτομα του άνθρακα μεταξύ τους, έχουν δηλαδή διαφορετικές ανθρακικές αλυσίδες.

-Ισομέρεια θέσης: οφείλεται στη διαφορετική θέση της χαρακτηριστικής ομάδας ή του πολλαπλού δεσμού στα μόρια των ισομερών ενώσεων.

-Ισομέρεια ομόλογης σειράς: οφείλεται στο γεγονός ότι τα συντακτικά ισομερή ανήκουν σε διαφορετικές ομόλογες σειρές, οι οποίες έχουν κοινό μοριακό τύπο. Στην περίπτωση αυτή διαφέρει το είδος της χαρακτηριστικής ομάδας ή του πολλαπλού δεσμού.

1.7.2.Είδη Στερεοϊσομέρειας

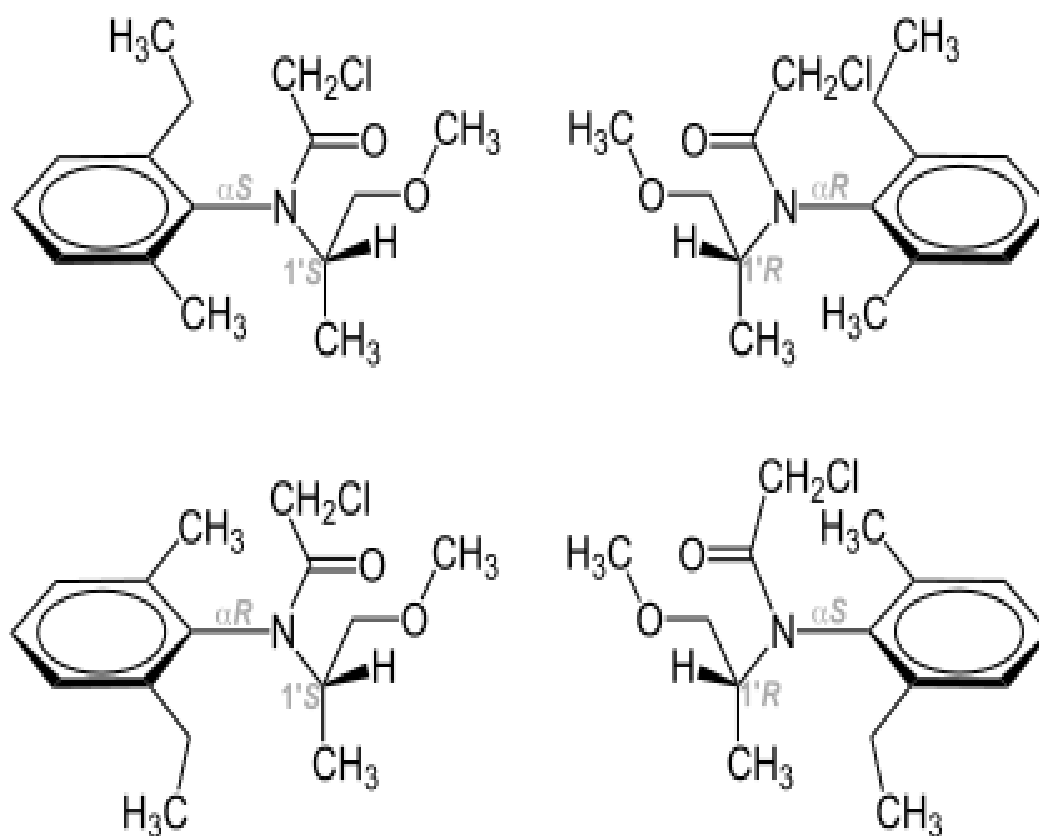
Τα είδη της στερεοϊσομέρειας είναι τα εξής:

-**Γεωμετρική Ισομέρεια:** εμφανίζουν οι ακόρεστες ενώσεις που περιέχουν στο μόριο τους διπλό δεσμό μεταξύ ανθράκων. Αιτία της γεωμετρικής ισομέρειας είναι το γεγονός ότι η ύπαρξη του πολλαπλού δεσμού εμποδίζει την ελεύθερη περιστροφή γύρω από τον άξονα του διπλού δεσμού.

Έτσι οι υποκαταστάτες που είναι ενωμένοι με τα άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού μπορούν να έχουν διαφορετική διάταξη ως προς στον άξονα του διπλού δεσμού, και δεν εμφανίζουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ύπαρξη γεωμετρικής ισομέρειας είναι το κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού να είναι ενωμένο με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες. 1) Αναφερόμαστε σε *cis* και *trans* απεικονίσεις μιας ένωσης (διαστερεοϊσομερή). 2) Αναφερόμαστε σε (R) και (S) ανάλογα με την κατεύθυνση (δεξί ή αριστερό χέρι) των τριών ομάδων.

-**Οπτική Ισομέρεια:** εμφανίζεται σε ενώσεις που έχουν στο μόριο τους ένα τουλάχιστον ασύμμετρο άτομο άνθρακα, (ασύμμετρο άτομο άνθρακα είναι το άτομο του άνθρακα που είναι ενωμένο με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες). Οι ενώσεις που παρουσιάζουν οπτική ισομέρεια ονομάζονται και *οπτικοί αντίποδες* ή *εναντιομερή* και *εναντιοστερεοϊσομερή*, και η μόνη διαφορά που έχουν

στις ιδιότητές τους είναι το γεγονός πως ο ένας οπτικός αντίποδας στρέφει το επίπεδο διάδοσης του πολωμένου φωτός προς μια γωνιά αριστερά, ενώ ο άλλος στρέφει το επίπεδο διάδοσης του πολωμένου φωτός προς την ίδια γωνιά δεξιά (όλες οι άλλες φυσικές ιδιότητές τους είναι ίδιες). Επίσης οι οπτικοί αντίποδες έχουν σχέση *αντικειμένων - ειδώλου* ως προς επίπεδο κάτοπτρο και δεν ταυτίζονται. Αναφερόμαστε σε (+) για τα ενεργά μόρια που στρέφουν το πολωμένο φως προς τα δεξιά και σε (-) για τα ενεργά μόρια που στρέφουν το πολωμένο φως προς τα αριστερά.



Τα τέσσερα στεροϊσομερή της metolachlor

I.8. Διαμόρφωση

Διαμόρφωση (conformation) είναι όρος της στερεοχημείας που υποδηλώνει τον κλάδο της χημείας, ειδικότερα της οργανικής, που ασχολείται με τις διάφορες μορφές που αποκτά ένα μόριο κατά την περιστροφή του γύρω από έναν απλό χημικό δεσμό (σ-δεσμό) μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Οι διαφορετικές διευθετήσεις-διατάξεις των ατόμων που μπορούν να μετατραπούν από τη μια μορφή στην άλλη με περιστροφή γύρω από απλούς δεσμούς ονομάζονται διαμορφώσεις.

Παλαιότερα, γινόταν δεκτό ότι μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα ενωμένων με απλό δεσμό, υπάρχει δυνατότητα απολύτως ελεύθερης περιστροφής, προκειμένου να υπάρξει συμφωνία μεταξύ των διατάξεων που βρίσκόντουσαν πειραματικά και αυτών που υπολογίζονταν θεωρητικά. Από πολλά δεδομένα όμως διαπιστώθηκε ότι αυτή η δυνατότητα περιστροφής δε γινόταν ανεμπόδιστα άλλα έπρεπε να υπερπηδηθεί ένα ορισμένο μικρό ενεργειακό φράγμα, συνήθως της τάξης των 20 KJ/mol, ενώ η απαιτούμενη ενέργεια για την περιστροφή του μορίου ονομάστηκε ενέργεια περιστροφής. Επειδή όμως η κινητική ενέργεια των μορίων λόγω θερμικής κίνησης είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια περιστροφής, αυτές οι διατάξεις δεν είναι κατά κανόνα απομονώσιμες στη συνηθισμένη θερμοκρασία. Εφόσον οι διαμορφώσεις δε μπορούν να απομονωθούν, δεν πρόκειται περί ισομερών. Άλλωστε, τα διαμορφομερή διαφέρουν από τα ισομερή που έχουν διαφορετική σειρά υποκαταστάτων κατά το ότι τα τελευταία αλληλομετατρέπονται μόνο με διάσπαση και σχηματισμό δεσμών. Η ενέργεια που χρειάζεται για τέτοιες μετατροπές είναι της τάξης των 200 έως 250 KJ/mol και είναι αρκετά μεγάλη για να επιτρέψει την απομόνωση των ισομερών. Η ενέργεια αυτή είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια που απαιτείται για την αλληλομετατροπή των διαμορφομερών. Οι διαφορετικές διαμορφώσεις που αντιστοιχούν στα ενεργειακά ελάχιστα ονομάζονται διαμορφομερή ή στροφομερή.

Ο όρος "στροφομερή" χρησιμοποιείται ακριβώς για να υποδηλώσει διαμορφομερή που προκύπτουν με περιστροφή γύρω από έναν μόνο απλό δεσμό. Ο όρος "διαμορφομερή" χρησιμοποιείται πολλές φορές και για να υποδηλώσει το σύνολο των επιμέρους διατάξεων.

Πρέπει να τονιστεί ότι τα στερεοϊσομερή είναι συστήματα με ορισμένη διάταξη των υποκαταστάτων στο χώρο, η οποία καλείται *απεικόνιση* (configuration). Αντίθετα, τα διαμορφομερή αντιστοιχούν σε μια ορισμένη στερεοχημική διάταξη και σ' αυτά δεν αλλάζει η σχετική θέση των υποκαταστάτων.

Ο όρος "διαμόρφωση" καθιερώθηκε, και ο αντίστοιχος κλάδος αναπτύχθηκε κυρίως με τις πρωτοποριακές εργασίες των θεωρητικών χημικών Κένεθ Πίτζερ (Kenneth Sanborn Pitzer), Βλαντιμίρ Πρέλογκ (Vladimir Prelog) και Ντέρεκ Μπάρτον (Derek Barton) από τη δεκαετία του 1930 και μετά, αν και αναφορές σε διαμορφομερή είχαν γίνει ήδη από τα τέλη του 19ου αιώνα.

Για την αναπαράσταση των διαμορφομερών χρησιμοποιούνται διάφορα είδη μοριακών μοντέλων τα οποία χειρίζεται ο ενδιαφερόμενος ως φυσικά αντικείμενα. Ο χειρισμός "ιδεατών" μοντέλων με την χρήση κατάλληλου λογισμικού οπτικοποίησης είναι επίσης πολύ χρήσιμος για την κατανόηση των διαμορφωτικών κινήσεων των μορίων.

1.8.1. Σταθερότητα των διαμορφομερών – Αλληλομετατροπή

Ως διαμορφομερή εννοούνται εκείνες οι διαμορφώσεις οι οποίες αντιστοιχούν σε ενεργειακά ελάχιστα. Η κινητική σταθερότητα ενός διαμορφομερούς εξαρτάται (σε μια δεδομένη θερμοκρασία) από το ύψος των δύο φραγμάτων του δυναμικού που το περιβάλλουν και κάνουν δυνατή την ύπαρξή του. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα φράγματα αυτά (torsional barriers) έχουν ύψος που κυμαίνεται από 45-50 kJ/mol. Η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης $E^{\#}$ που απαιτείται για την υπερπήδησή τους είναι προσιτή στη συνήθη θερμοκρασία μέσω της θερμικής κίνησης των μορίων, και συνεπώς τα διαμορφομερή αλληλομετατρέπονται ταχύτατα σε θερμοκρασία δωματίου και βρίσκονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Τα δύο ανάκλιντρα του κυκλοεξανίου που χωρίζονται από φράγμα δυναμικού ύψους περίπου 46 kJ/mol αλληλομετατρέπονται 10^6 φορές κάθε δευτερόλεπτο. Σε χαμηλή θερμοκρασία η ταχύτητα αλληλομετατροπής των διαμορφομερών μειώνεται και σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία η ισορροπία "παγώνει" και το κάθε διαμορφομερές διατηρεί την δομή του, για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα.

Αν η ενέργεια περιστροφής είναι μεγαλύτερη από 84 KJ/mol, τότε η περιστροφή θεωρείται παρεμποδισμένη και τα διαμορφομερή είναι απομονώσιμα στη συνήθη θερμοκρασία (20°C). Παράδειγμα αποτελούν τα διυποκατεστημένα διαρύλια όπου τα φράγματα δυναμικού που χωρίζουν τα δυο διαμορφομερή είναι υψηλά και έτσι σε κατάλληλες περιπτώσεις καθιστούν εφικτή την απομόνωση των δυο διαμορφομερών ως ανεξάρτητες ουσίες στην συνήθη θερμοκρασία και χωρίς να υπάρχει ανάγκη για ψύξη.

Η ιδιαιτερότητα αυτή των διαρυλίων είναι γνωστή ως ατροπισομέρεια δηλαδή ισομέρεια λόγω αδυναμίας στρέψης. Ωστε, κατά την ατροπισομέρεια παρεμποδίζεται η περιστροφή σ' έναν απλό δεσμό μιας χημικής οργανικής ένωσης, που έχει ως αποτέλεσμα να απομονωθούν οπτικά διαμορφομερή ισομερή, όπως π.χ. τα ορθοϋποκατεστημένα διφαινύλια. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται, όταν η ενέργεια περιστροφής πάρει ορισμένες τιμές.

Τα δύο ατροπισομερή είναι συνήθως ένα ζεύγος εναντιομερών αλλά μπορεί να είναι και διαστερεομερή. Πρέπει ακόμα να επισημανθεί ότι η σταθερότητα των ατροπισομερών είναι σχετική, καθώς έχουν την τάση (σε διάφορους βαθμούς) να υφίστανται ρακεμίωση δηλαδή σταδιακή επάνοδο στο αρχικό μείγμα της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η ταχύτητα ρακεμίωσης και σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία είναι αδύνατο να απομονωθούν ως διακριτές ουσίες.

1.8.2. Πληθυσμοί διαμορφομερών και δυναμικές ισορροπίες

Οι πληθυσμοί των διάφορων διαμορφομερών που απαρτίζουν το μείγμα της θερμοδυναμικής ισορροπίας ακολουθούν την κατανομή Boltzmann

Όπου:

- είναι το πλήθος των διαμορφομερών.
- είναι το πλήθος όλων των διαμορφομερών.
- είναι η ενεργειακή διαφορά του διαμορφομερούς από το σταθερότερο διαμορφομερές.
- είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων = 8,31 J/(mol·K)

- είναι η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin.
- είναι η συνάρτηση κατανομής.

I.9.Υδρόλυση και Φωτοδιάσπαση

Γενικά με τον όρο **υδρόλυση**, (hydrolysis) χαρακτηρίζεται τόσο στη Χημεία όσο και στη Βιοχημεία η διαδικασία κατά την οποία διασπώνται οι χημικοί δεσμοί μιας χημικής ένωσης υπό την επίδραση (προσθήκη) του νερού.

Η υδρόλυση είναι αναμφισβήτητα η πιο σημαντική διαδικασία αποικοδόμησης των οργανικών μορίων στο περιβάλλον και λαμβάνει χώρα είτε στα επιφανειακά νερά, είτε στο έδαφος. Όλες σχεδόν οι κατηγορίες παρασιτοκτόνων υφίστανται υδρολυτική διάσπαση με χρόνο ημι-ζωής που κυμαίνεται από μερικά λεπτά μέχρι πολλούς μήνες. Η υδρόλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διαφόρων ενεργών στο μόριο του παρασιτοκτόνου, με τα ανιόντα υδροξειδίου και τα μόρια του νερού να λειτουργούν ως πυρηνόφιλα αντιδραστήρια.

Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται είναι το pH, η θερμοκρασία, η παρουσία καταλυτικών επιφανειών στο έδαφος, η περιεχόμενη οργανική ύλη και τα μεταλλικά ιόντα.

Η φωτοδιάσπαση είναι ένα είδος διάσπασης που παθαίνει ένα μόριο εάν απορροφήσει φωτόνια, και συγκεκριμένα ακτινοβολίες μήκους κύματος που βρίσκονται στο φως του ήλιου, όπως: υπέρυθρη ακτινοβολία, ορατό φως και υπεριώδης ακτινοβολία. Ωστόσο, και άλλες μορφές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μπορούν να προκαλέσουν φωτοδιάσπαση. Η φωτοδιάσπαση περιλαμβάνει σπάσιμο των μορίων σε μικρότερα μέρη από τα φωτόνια. Επίσης περιλαμβάνει την μεταβολή του σχήματος του μορίου για να το αλλάξει αντιστρεπτά. Μία συνήθης αντίδραση φωτοδιάσπασης είναι η οξείδωση. Αυτός ο τύπος φωτοδιάσπασης χρησιμοποιείται για κάποιες λειτουργίες των πόσιμων υδάτων.

Η φωτοδιάσπαση των παρασιτοκτόνων στα φυσικά νερά και στα εδάφη μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο μηχανισμούς: την άμεση και την έμμεση φωτόλυση.

Η άμεση φωτόλυση βασίζεται στην απ' ευθείας απορρόφηση του φωτός από το παρασιτοκτόνο, ακολουθούμενη από χημικές αντιδράσεις διάσπασης, ανάλογα με τη δομή του μορίου.

Η έμμεση φωτόλυση αφορά την απορρόφηση του ηλιακού φωτός από συστατικά του νερού ή του εδάφους, που ονομάζονται φωτοευαισθητοποιητές.

Τα συστατικά αυτά είτε μεταφέρουν την ενέργεια στο διάλυμα, οπότε αυτή είναι διαθέσιμη για τη διάσπαση του φυτοφαρμάκου, είτε παράγουν κάποια δραστικά ενδιάμεσα, όπως ρίζες ή ιόντα, που διασπούν το παρασιτοκτόνο, μέσω διαφόρων χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν ισομερείωση, οξειδωση, απόσπαση υδρογόνου κ.α. Ο ρυθμός της φωτόλυσης εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας και το φάσμα απορρόφησης των παρασιτοκτόνων και των φωτοευαισθητοποιητών που μπορεί να συμμετέχουν στη διεργασία. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και η δυνατότητα διείσδυσης του φωτός στο μέσο (νερό ή έδαφος). Έτσι, η φωτοδιάσπαση στο έδαφος μπορεί να λάβει χώρα μόνο στην επιφάνειά του, ενώ στα επιφανειακά νερά η ένταση της ακτινοβολίας εξαρτάται από τη θολότητα, το βάθος τους, την περιεχόμενη οργανική ύλη (η οποία άλλοτε επιταχύνει και άλλοτε επιβραδύνει τη φωτόλυση), την αλατότητα και τα αιωρούμενα σωματίδια.

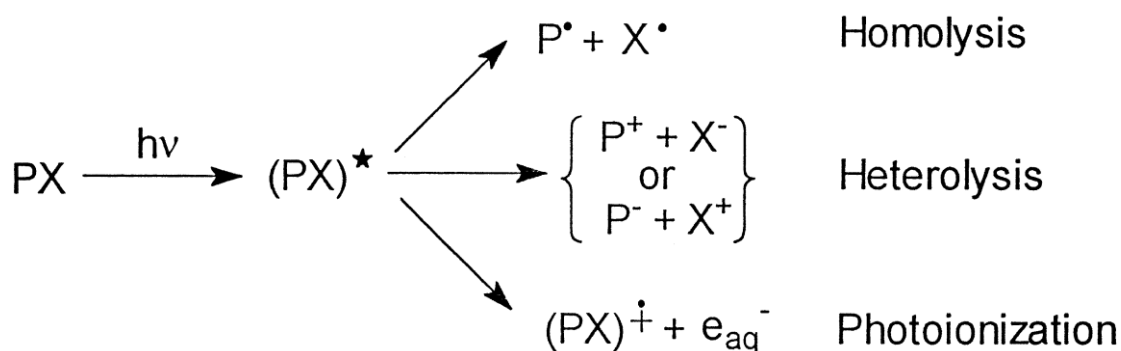
Επίσης, το φως του ήλιου μπορεί να είναι μια άλλη σημαντική οδός αποδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) στο έδαφος. Η φωτοαποικοδόμηση μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στον τομέα της διάχυσης, ιδιαίτερα κάτω από παρατεταμένη έλλειψη βροχοπτώσεων. Εκτιμάται ότι περίπου το 50% της μετολαχλώρης (metolachlor) αποικοδομείται στο έδαφος σε οκτώ ημέρες. Έκπλυση μπορεί να συμβεί σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (αν η υφή του εδάφους είναι χονδροειδής). Βροχόπτωση ή άρδευση μπορεί επίσης να μετακινήσει την μετολαχλώρη (metolachlor) πολύ γρήγορα στο νερό του εδάφους. Υψηλά οργανικά εδάφη έχουν λιγότερο μετολαχλώρη (metolachlor) όταν η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη προσεγγίζει το 2,0%.

Υδροξυλίωση, αφαλογόνωση και απομεθυλίωση είναι οι κύριες μέθοδοι που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης της μετολαχλώρης (metolachlor) και το κύριο προϊόν που σχηματίζει αποικοδόμηση είναι 4 - (2-αιθυλ-6-μεθυλφαινυλ) -5 - μεθυλ-3-μορφολίνη [30].

1.10.Μηχανισμοί φωτοδιάσπασης

Η φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων αξιολογήθηκε με ιδιαίτερη αναφορά σε μελέτες που περιγράφουν τους μηχανισμούς των διεργασιών που εμπλέκονται στη φύση των ενεργών ενδιάμεσων και των τελικών προϊόντων. Συζητείται επίσης η δυνητική χρήση φωτοχημικών σε προηγμένες μεθόδους οξείδωσης για την επεξεργασία νερού. Μέθοδοι παραγωγής, που θεωρείται ότι περιλαμβάνουν την άμεση φωτόλυση που οδηγεί σε ομόλυση ή ετερόλυση του φυτοφαρμάκου είναι: η φωτοδιάσπαση από οξυγόνο και μια ποικιλία από σύμπλοκα μετάλλων και η ετερογενή φωτόλυση για την υποβάθμιση από την αντίδραση με ενδιάμεσα που δημιουργούνται από ραδιοφωτολυτικά μέσα.

Ο Tanaka[35] μελέτησε το σχηματισμό των διφενυλίων μετά τη φωτόλυση του προπανυλίου (3, 4-dichloropropionanilide) από το φως του ήλιου. Έγινε σύζευξη δύο μορίων ζιζανιοκτόνων οδηγώντας σε πληροφορίες ενός χλωριωμένου διφαινυλίου με πολύ χαμηλή απόδοση.



Πιθανά χημικά γεγονότα που λαμβάνουν χώρα στην άμεση φωτόλυση (Possible chemical events taking place upon direct photolysis)

Πιθανόν η φωτοκινητικότητα ενός τέτοιου διφαινυλίου θα οδηγούσε σε ταχεία αποικοδόμηση και θα συσσωρεύονταν μόνο σε πολύ μικρό βαθμό. Τα κύρια φωτοπροϊόντα που βρέθηκαν κατά την ακτινοβολία της αλαχλώρης (alachlor) (2-chloro-2,6-diethyl-N-methoxymethylacetanilide) με μία λάμπα πίεσης υδραργύρου ήταν υδροξυαλαχλώρη και μια λακτάμη συν άλλα τρία προϊόντα: νοχλωραλαχλώρη (norchloralachlor), 2,6 διεθυλακετανιλίδιο (2,6-diethylacetanilide) και 2 υδροξυ-2,6-διεθυλ-N-μεθυλλακετανιλίδιο 2-hydroxy-2,6-diethyl-N-methylacetanilide [39].

Ο Lin [27] εξέτασε την προσομοίωση της επίδρασης του ηλιακού φωτός και την τοξικότητα της μετολαχλώρης (metolachlor). Κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η τοξικότητα του ζιζανιοκτόνου πιθανόν να είναι μειωμένη μέσα στη αποικοδόμηση. Η παρατηρούμενη μείωση της τοξικότητας ήταν υψηλότερη στο νερό του κόλπου από ότι σε τρεχούμενο νερό.

Πρόσφατα οι Mabury και Wilson [42] διερεύνησαν τη φωτοαποικοδόμηση της αλαχλώρης (alachlor), της μπουταχλώρης (butachlor) (N-(butoxymethyl)-2-chloro-2,6-diethyl-acetanilide), της μετολαχλώρης (metolachlor) και το μοντέλο της ένωσης 2-chloro-N-methylacetanilide σε ένα ηλιακό προσομοιωτή, με σκοπό τον καθορισμό της έκτασης και την παραγωγή του μονοχλωροοξικού οξέος. Η φωτοαποικοδόμηση ακολούθησε κινητική ψευδο πρώτης τάξης, η οποία ήταν ανεξάρτητη από το pH του μέσου. Σε συνθετικό νερό μειώθηκε ο χρόνος της φωτόλυσης.

I.11.Μέχρι σήμερα πειραματικά δεδομένα για την αποικοδόμηση της μετολαχλώρης (metolachlor)

Μία σύντομη ιστορική αναδρομή για τις προσπάθειες μιας μαζικής παραγωγής της μετολαχλώρης (metolachlor), φαίνεται παρακάτω:

1970: Ανακάλυψη της βιολογικής δραστηριότητας της μετολαχλώρης (metolachlor)

1973: Απόφαση για ανάπτυξη παραγωγικής διαδικασίας

1974: Παραγωγή των πρώτων 100 kg ρακεμικής μετολαχλώρης (metolachlor)

1975/6: Πρωτότυπη εγκατάσταση (αντιδραστήρας 4000 L) σε λειτουργία και εισαγωγή στην αγορά

1978: Πλήρης εγκατάσταση με χωρητικότητα παραγωγής >10,000 ton/χρόνο σε λειτουργία

1981: Σύνθεση και βιολογικά τεστ των στερεοϊσομερών/προσδιορισμός διαδρομών για χειόμορφη σύνθεση

1983: Πρώτες μη επιτυχείς προσπάθειες για σύνθεση της (S)-metolachlor μέσω εναντιο-επιλεκτικής κατάλυσης

1985: Rhodium/cycphos καταλύτης δίνει 69% ee για την υδρογόνωση ιμίνης (UBC Vancouver)

1987: Ανακάλυψη νέων καταλυτών φωσφίνης ιριδίου που είναι πιο ενεργοί και επιλεκτικοί

1992: Νέοι σύδεσμοι φερροκενυλίου δοκιμάζονται οι πρώτοι καταλύτες χωρίς προβλήματα απενεργοποίησης

1993: Ανακάλυψη του φαινομένου οξέος και εδραίωση της εργαστηριακής διαδικασίας με Ir-Xyliphos

1993: Οι ευρεσιτεχνίες για την *rac*-metolachlor λήγουν

1995: Πρωτότυπα αποτελέσματα, παράγονται οι 300 πρώτοι τόνοι

1996: Πλήρης εγκατάσταση για παραγωγή >10,000 t/y της (S)-metolachlor αρχίζει να λειτουργεί

Η μόλυνση του εδάφους και των επιφανειακών υδάτων από τα ζιζανιοκτόνα, που χρησιμοποιούνται στη γεωργία ως κύριο όπλο κατά των παρασίτων, των ασθενειών και των ζιζανίων, δημιουργεί αυξανόμενη περιβαλλοντική ανησυχία [2]. Αρκετές από αυτές τις αγροχημικές ενώσεις θεωρούνται απειλή τόσο για το περιβάλλον όσο και για την ανθρώπινη υγεία.

Μολυσμένα εδάφη και αγροτικές περιοχές από ζιζανιοκτόνα μπορεί να απαιτήσουν την αποκατάσταση για τον περιορισμό της μόλυνσης των υδάτινων πόρων. Μερικά ζιζανιοκτόνα ακετανιλίδης metolachlor [2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide], alachlor [2-chloro-N-(2,6-diethylphenyl)-N-(methoxymethyl)acetamide] and acetochlor [2-chloro-N-(ethoxymethyl)-N-(2-ethyl-6-methylphenyl) acetamide], χρησιμοποιούνται ευρέως για τον έλεγχο ετήσιων αγρωστωδών ζιζανίων. Η ευρεία χρήση τους έχει οδηγήσει σε συχνές ανιχνεύσεις, σε πηγές νερού κοντά σε γεωργικές περιοχές [2]. Ο έλεγχος στον τομέα της γεωργίας είναι απαραίτητος, η εμμονή τους στο έδαφος και η εμφάνιση των πιθανών προϊόντων διάσπασης είναι ανεπιθύμητες παρενέργειες που μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά οικολογικά και ανθρώπινα προβλήματα. Τα ζιζανιοκτόνα θεωρούνται EDCs (χημικές ουσίες ενδοκρινικής διαταραχής), δεδομένου ότι απειλούν την περιβαλλοντική ισορροπία, καθώς και την ανθρώπινη υγεία.

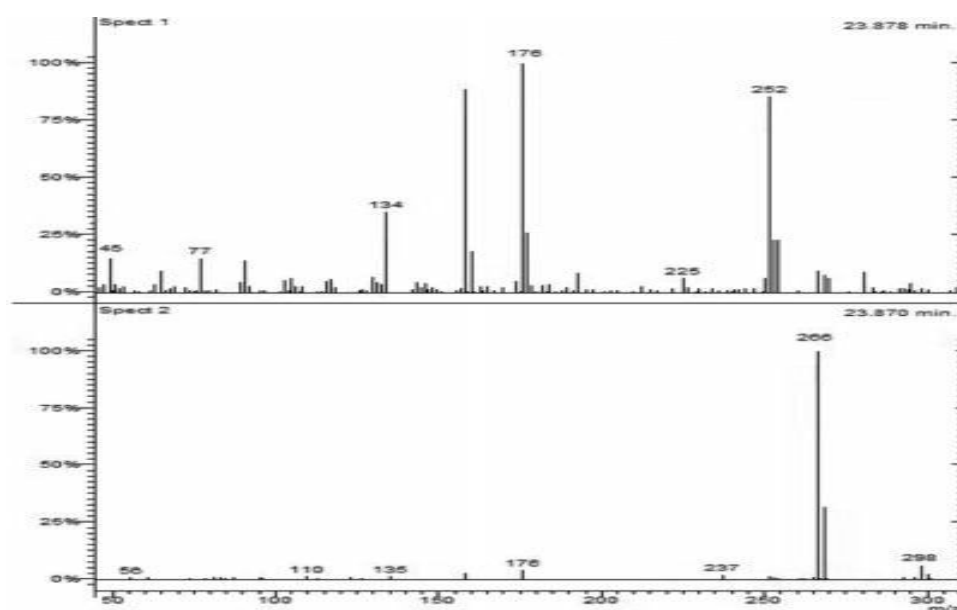
Η παρουσία των EDCs (χημικές ουσίες ενδοκρινικής διαταραχής) και ίχνη της μετολαχλώρας (metolachlor) έχουν αναφερθεί σε ορισμένες θεραπείες πόσιμων υδάτων. Υπάρχουν διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας νερού για την απομάκρυνση των EDCs (χημικές ουσίες ενδοκρινικής διαταραχής), με διαφορετική

αποτελεσματικότητα σε θεραπείες που έχουν αναφερθεί. Οζοποίηση είναι μία από τις σημαντικότερες μεθόδους που έχει περιγραφεί για αποκατάσταση της alachlor [2].

Η τοξικότητα των οζοποιημένων διαλυμάτων της alachlor ήταν ελαφρώς μειωμένη σε σύγκριση με εκείνη των μη επεξεργασμένων. Έχουν περιγραφεί πολλά προϊόντα αποδόμησης της ουσίας alachlor που λαμβάνεται από άλλη διαδικασία απομάκρυνσης από υδατικά συστήματα, όπως είναι η φωτόλυση, η φωτοκατάλυση, η υποβάθμιση photo-Fenton και η υποβάθμιση υπερήχων. Λίγες μελέτες έχουν αναφέρει προσεγγίσεις για την απομάκρυνση της μετολαχλώρας (metolachlor) και της alachlor [2].

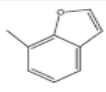
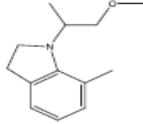
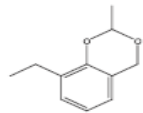
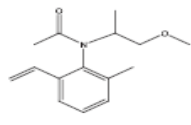
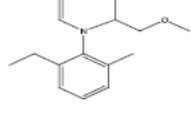
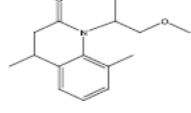
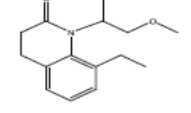
Για αυτά τα δύο ζιζανιοκτόνα η φωτοαποικοδόμηση έχει βρεθεί να είναι η κύρια διαδικασία αποικοδόμησης. Ωστόσο, λίγα προϊόντα διάσπασης έχουν περιγραφεί για τις ενώσεις αυτές.

Η μετολαχλώρα (metolachlor) είναι η μόνη ένωση μεταξύ των μορίων που διαθέτει ένα άτομο υδρογόνου γ προς το άτομο οξυγόνου της ομάδας καρβονυλίου που μπορεί να επιτρέψει αυτό το είδος της ανακατάταξης. Με τον ίδιο τρόπο, ο σχηματισμός του m/z 162 στο φάσμα μάζας acetochlor υπονοεί έναν ειδικό μηχανισμό αυτού του μορίου, το οποίο περιλαμβάνει συντονισμένη εξάλειψη του αιθενίου όπως αποικονίζεται στο παρακάτω σχήμα



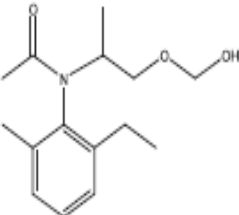
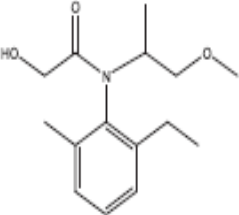
ΕΙ (επάνω) και θετική CI (κάτω) φάσματα μάζας του κύριου προϊόντος οζοποίησης της μετολαχλώρας (metolachlor) ανιχνεύθηκε σε GC / MS. (EI (top) and positive CI (bottom) mass spectra of the main ozonation product of metolachlor detected in GC/MS).

Σε αναλύσεις φασματομετρίας μάζας με αέριο χρωματογράφο, χρησιμοποιώντας ηλεκτρονιακό και χημικό ιονισμό σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας πολλαπλών επιπέδων, ανιχνεύθηκαν 15 παράγωγα της μετολαχλώρας (metolachlor) ως προϊόντα της φωτοδιάσπασής της. Τα παράγωγα αυτά, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα [42,43,44].

Table 1. Molecular weight, retention time, relative abundance, chemical structure and main MS ⁿ transitions recorded in GC-MS with CI ionization mode for photolysis products of metolachlor						
	Molecular weight	Retention time (min)	Relative abundance ^a	Shift for metolachlor-d ₆	Main transitions in CI-MS ⁿ (m/z)	Chemical structure proposed
<u>1</u>	132	12.15	2.8	0	133 → 105 (-28) 105 → 103 (-2)	
<u>2</u>	205	14.47	3.4	6	206 → 174 (-32) 174 → 146 (-28) 174 → 132 (-42)	
<u>3</u>	176	19.06	1.8	0	177 → 159 (-18) 159 → 131 (-28)	
<u>4</u>	247	23.48	2.8	6	248 → 216 (-32) 248 → 176 (-72)	
<u>5</u>	233	23.59	6.1	6	234 → 202 (-32) 234 → 206 (-28) 206 → 176 (-30) 176 → 148 (-28) 148 → 146 (-2)	
<u>6</u>	247	24.21	0.9	6	248 → 216 (-32) 248 → 176 (-72) 216 → 174 (-42) 216 → 188 (-28)	
<u>7</u>	247	24.30	1.3	6	248 → 216 (-32) 248 → 176 (-72) 216 → 174 (-42) 216 → 188 (-28)	

(Continues)

Table 1. (Continued)						
	Molecular weight	Retention time (min)	Relative abundance ^a	Shift for metolachlor-d ₅	Main transitions in CI-MS ^b (m/z)	Chemical structure proposed
<u>8</u>	247	24.40	0.1	6	248 → 216 (-32) 248 → 176 (-72) 216 → 174 (-42) 216 → 188 (-28) 188 → 160 (-28)	
<u>9</u>	265	25.00	30.1	6	266 → 250 (-16) 266 → 248 (-18) 266 → 234 (-32) 248 → 216 (-32)	
<u>10</u>	265	25.24	22.6	6	266 → 248 (-18) 266 → 234 (-32) 248 → 216 (-32) 248 → 206 (-42) 216 → 174 (-42)	
<u>11</u>	265	25.48	6.1	6	266 → 248 (-18) 266 → 234 (-32) 248 → 216 (-32) 248 → 206 (-42)	
<u>12</u>	265	25.59	16.2	6	266 → 248 (-18) 266 → 238 (-28) 266 → 234 (-32) 248 → 216 (-32) 248 → 206 (-42)	
<u>13</u>	265	25.88	1.2	6	266 → 248 (-18) 248 → 216 (-32) 248 → 206 (-42) 206 → 176 (-30) 206 → 149 (-57)	

Table 1. (Continued)						
	Molecular weight	Retention time (min)	Relative abundance ^a	Shift for metolachlor-d ₆	Main transitions in Q-MS ⁿ (m/z)	Chemical structure proposed
<u>14</u>	265	27.70	3.3	6	266 → 218 (-48) 266 → 206 (-60)	
<u>15</u>	265	31.15	1.1	6	266 → 234 (-32) 266 → 208 (-58) 206 → 149 (-57)	
^a % of the total of all the product abundances						

Οι οδοί διάσπασης και δομές ιόντων, έχουν προταθεί για να ερμηνεύσουν τα φάσματα μάζας EI της μετολαχλώρης (metolachlor), της acetochlor και της alachlor.

Ένας μεγάλος αριθμός των οδών διασπάσεως προσδιορίσθηκε βάσει των πειραμάτων MS / MS. Φασματομετρία GC HR-time-of-flight μάζας μπορεί να λύσει τα προβλήματα. Το φάσμα μάζας της μετολαχλώρης (metolachlor) είναι πολύ απλούστερο από εκείνο της acetochlor και της alachlor.

Πλήρως κυριαρχείται από ιόντα που προκύπτουν από την εξάλειψη της λειτουργίας μέσω ενός αιθέρα διασπάσεως. Η ερμηνεία της acetochlor και της alachlor σε φάσματα μάζας EI είναι πιο περίπλοκη, απαιτεί μηχανισμούς που συνεπάγονται σε ιονισμό στο άτομο του αζώτου, αλλά και στον αρωματικό δακτύλιο. Η μηχανική προσέγγιση επέτρεψε τον άμεσο χαρακτηρισμό των προϊόντων οξοποίησης της μετολαχλώρης (metolachlor) και της alachlor.

Έχει εξεταστεί η επίδραση των σημαντικών συστατικών του φυσικού νερού, όπως της διαλυμένης οργανικής ύλης και των νιτρικών ιόντων. Η παρουσία του DOM αναστέλλει την αντίδραση φωτόλυσης με χρόνο ημιζωής που κυμαίνεται από 87-693 ώρες ενώ ο ρυθμός αποικοδόμησης επιταχύνεται έως 11 φορές με την παρουσία του NO₃⁻.

Η μετολαχλώρη (metolachlor) ακτινοβολήθηκε σε διαφορετικούς τύπους υδάτων, καθώς και με την παρουσία του DOM και με νιτρικά ιόντα. Δεδομένα έδειξαν ότι η συμπεριφορά του προσομοιωτή δείχνει παρόμοια τάση υποβάθμισης στην φυσική ηλιακή ακτινοβολία στην περιοχή των Ιωαννίνων [5,6].

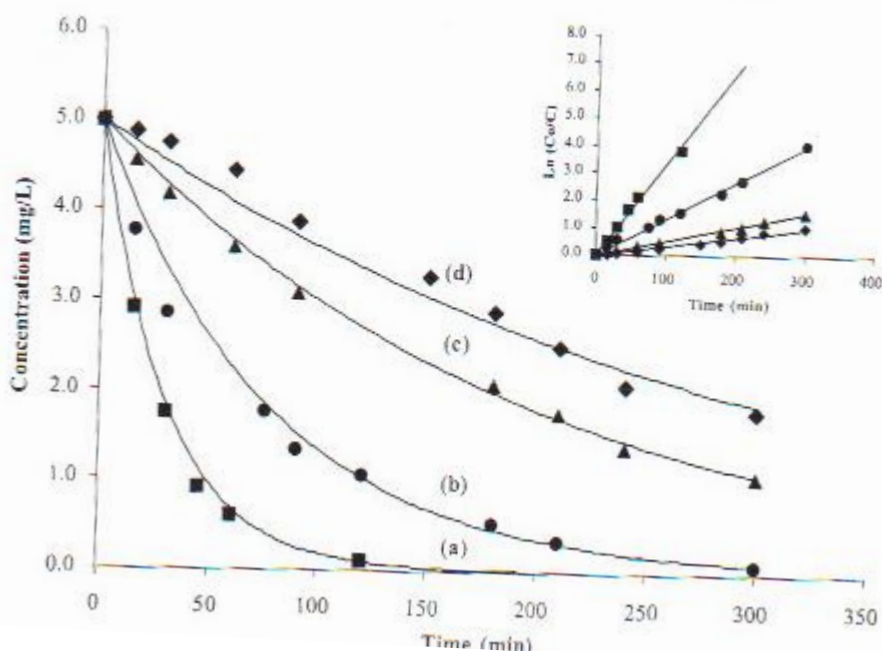
Επιπλέον, τα αιωρούμενα σωματίδια, όπως τα σωματίδια των ιζημάτων και των μικροοργανισμών αναστέλλονται σε μια στήλη του νερού που μπορεί να διασκορπίσει το προσπίπτον φως σε αυτό, μειώνοντας σημαντικά τη διείσδυση του φωτός κάτω από την επιφάνεια [7].

Αρκετοί συγγραφείς έδειξαν ότι η νιτρική / νιτρώδη φωτόλυση είναι μια πιθανή πηγή ·OH στα φυσικά νερά, μπορεί να κινήσει την ταχεία αντίδραση που οδηγεί στην αποδόμηση οργανικών ρυπαντών [8].

Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε κυρίως για να αποτρέψει τη φωτοχημική συμπεριφορά της μετολαχλώρης (metolachlor) υπό την ηλιακή και προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία. Για το σκοπό αυτό, ο ρύπος ακτινοβολήθηκε σε μια ποικιλία επιφανειακών υδάτων διαφορετικής σύνθεσης. Σε γενικές γραμμές η φωτοαποικοδόμηση ήταν συνολικά μια αργή διαδικασία με διαλυμένη οργανική ύλη που παρουσιάζει ισχυρή ανασταλτική επίδραση ενώ η νιτρική φωτόλυση είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου που αύξησε την αποτελεσματικότητα της υποβάθμισης. Σε μία άλλη μελέτη, αξιολογήθηκε η τοξικότητα και η φωτόλυση της μετολαχλώρης με χρήση του θαλάσσιου βακτηρίου *Vibrio fischeri* (metolachlor) και παρήγαγε περισσότερο τοξικές ενώσεις [4].

Επίσης, η φωτοκαταλυτική υποβάθμιση της μετολαχλώρης (metolachlor) έχει μελετηθεί χρησιμοποιώντας TiO_2 ως φωτοκαταλύτη.

Η συγκέντρωση της μετολαχλώρης (metolachlor) σε υδατικά διαλύματα με την παρουσία του διοξειδίου του τιτανίου δεν είναι μειωμένη στο σκοτάδι. Η φωτοκαταλυτική εξαφάνιση της μετολαχλώρης (metolachlor) και η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των εξετασθέντων φωτοκαταλυτών απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σύμφωνα με τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζονται, οι φωτοκαταλυτικές καμπύλες ακολουθούν κινητική αντίδραση πρώτης τάξης. Ο ρυθμός της αντίδρασης R είναι ανάλογη προς την επιφάνεια κάλυψης θ .

$$R = -dC/dt = kr\theta = krKC/(1+KC)$$

όπου το Kr είναι η σταθερά ρυθμού αντίδρασης, K η προσρόφηση και C η συγκέντρωση αντιδραστήριου.

Όλες οι αντιδράσεις ακολούθησαν μια κινητική πρώτης τάξεως αντίδραση. Ακίνητοποιημένα συστήματα διαθέτουν την ίδια πορώδη επιφάνεια, μόνο ένα μέρος του φωτοκαταλύτη είναι διαθέσιμο για την καταλυτική διαδικασία. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις του φωτός δεν είναι αμελητέες, όπως η εμφανής συσκευασία νανοσωματιδίων ενός λεπτού φιλμ. Αυτά τα φαινόμενα είναι υπεύθυνα για την χαμηλή φωτοκαταλυτική απόδοση, όμως τα πλεονεκτήματα των νανοσωματιδίων, λόγω της φωτοκαταλυτικής εφαρμογής εξακολουθούν να διατηρούν τη μέθοδο.

Αυτή η μέθοδος είναι πολύ δημοφιλής για τον περιβαλλοντικό σχεδιασμό και την κατασκευή του αντιδραστήρα.

Το Degussa P25 είναι ένα καλό υλικό το οποίο διαθέτει εμβαδόν επιφάνειας $0,5 \text{ cm}^2 \times 106 \text{ g}$. Λαμβάνοντας υπόψη ότι $4,5 \text{ mg}$ χρησιμοποιήθηκαν για 50 ml ρύπων πολτού, της φωτοκαταλυτικής περιοχής, κατά τη διάρκεια ενός πειράματος. Από την άλλη πλευρά, οι μεμβράνες έχουν εκτεθειμένη επιφάνειά (πραγματική προέκταση επιφάνειας) ως 500 cm^2 για κάθε cm^2 της γεωμετρικής επιφάνειας της μεμβράνης [1]. Είναι προφανές ότι η Ksurf περιλαμβάνει την εκτεθειμένη επιφάνεια στον υπολογισμό, έτσι ώστε η συνολική αξία της ταινίας να γίνεται ακόμα μεγαλύτερη από την ταινία πολτού. Η αύξηση αυτή αποδίδεται εν μέρει στην ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας του φιλμ. Οι ασημένιες τροποποιημένες ταινίες εξακολουθούν να εμφανίζουν χαμηλότερη απόδοση, όμως η επιφάνειά τους καλύπτεται εν μέρει με νανοσωματίδια αργύρου.

Η φωτοκαταλυτική απόδοση ακολουθεί την εξής σειρά: πολτός TiO_2 > ασημένια τροποποιημένη TiO_2 ταινία [1]. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των σωματιδίων TiO_2 για την αποσύνθεση της μετολαχλώρης (metolachlor), έχει ως αποτέλεσμα την προσθήκη ιόντων αργύρου λεπτών υμένων. Το ασήμι έχει υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση όταν ακτινοβολείται με υπεριώδες φως σε σχέση με την ηλιακή ακτινοβολία.

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της μετολαχλώρης (metolachlor) έδωσε μια σειρά από παροδικά οργανικά ενδιάμεσα. Δεκαέξι προϊόντα μετασχηματισμού έχουν εντοπιστεί χρησιμοποιώντας ανιχνευτή GC-MS-El, ενώ αρκετές άλλες κορυφές με χρωματογράφημα (TIC) από εκχυλίσματα SPE παραμένουν άγνωστοι ή είχαν ίχνη ρύπων σε πρώτη ύλη.

Η φωτοκαταλυτική υποβάθμιση της μετολαχλώρης (metolachlor) με καθαρό TiO_2 καθώς και τροποποιημένο ασήμι διερευνήθηκε. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η σκόνη του TiO_2 ήταν πιο αποτελεσματική. Διάφορα προϊόντα μετασχηματισμού απομονώθηκαν με τη βοήθεια της SPE και ταυτοποιήθηκαν με τεχνικές GC-MS.

Ο μεγάλος αριθμός των ενώσεων που ανιχνεύονται κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) δείχνει την πολυπλοκότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και υποδηλώνει την ύπαρξη διαφόρων οδών αποικοδόμησης που προκύπτουν με πολλαπλά βήματα, και με αποτέλεσμα πολλαπλών σταδίων. Η εκτίμηση της τοξικότητας των επεξεργασμένων λυμάτων γίνεται απαραίτητη. Ως εκ τούτου, υποπροϊόν αξιολόγησης σε συνδυασμό με την εκτίμηση της τοξικότητας είναι το κλειδί για τη βελτιστοποίηση κάθε θεραπείας [1].

B' ΜΕΡΟΣ

B1.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΕΝΩΣΕΩΝ

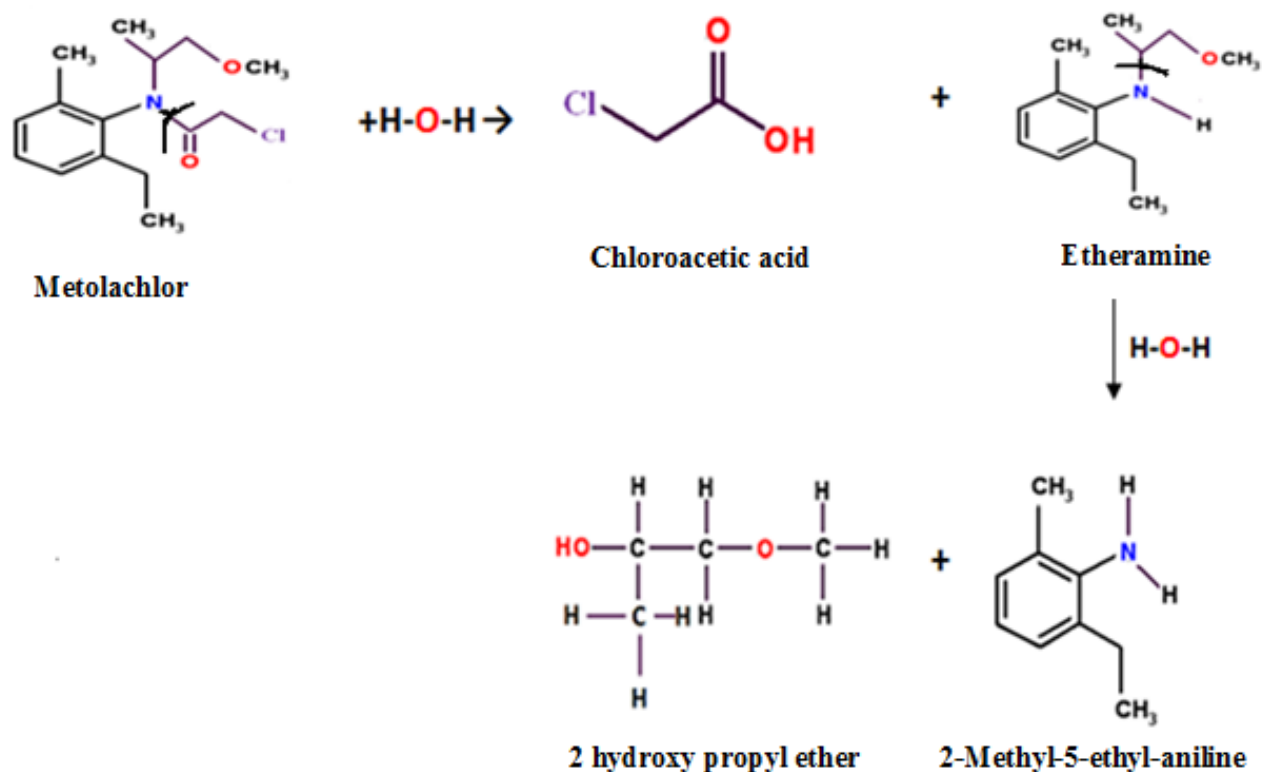
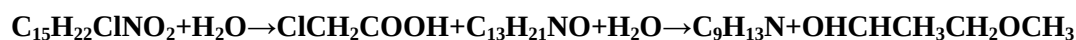
Π.1.Αντιδράσεις αποικοδόμησης της μετολαχλώρας (metolachlor) και υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων των εμπλεκόμενων ενώσεων

Αντιδράσεις αποικοδόμησης της μετολαχλώρας (metolachlor) προς ClCH_2COOH

Όπως είδαμε στις προηγούμενες σελίδες, οι εργαστηριακές μελέτες έδειξαν ένα πλήθος παραγόμενων προϊόντων κατά την υδρολυτική αποικοδόμηση. Σε γενικές γραμμές δύο είναι οι κύριοι μηχανισμοί : 1) Αποβολή χλωρίου υπό μορφή HCl και 2) Αποβολή χλωρίου υπό μορφή ClCH_2COOH .

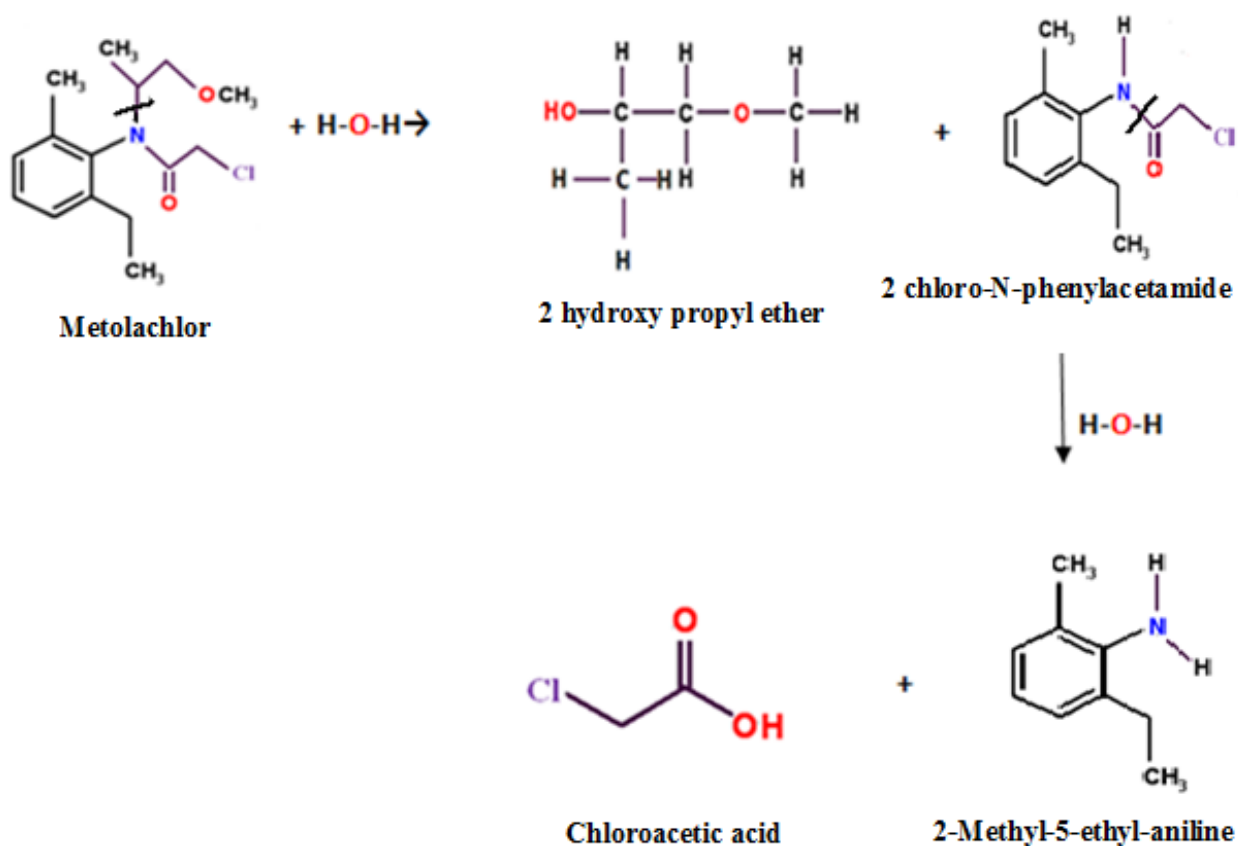
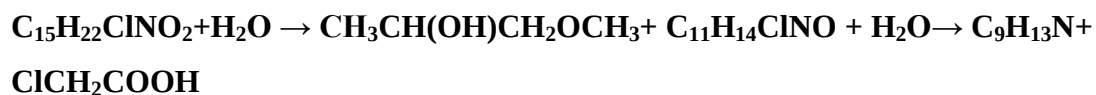
Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι παρακάτω αντιδράσεις αποικοδόμησης της μετολαχλώρας (metolachlor) στο περιβάλλον που δίνουν ως κύριο προϊόν αποικοδόμησης το χλωροξεϊκό οξύ.

1) Μονοπάτι αντίδρασης αποικοδόμησης της Μετολαχλώρας (metolachlor)



Βλέπουμε ότι στο 1^ο μονοπάτι αποικοδόμησης που μελετήσαμε τα προϊόντα είναι: Το χλωροξικό οξύ, μία αμωνιακή ένωση που περιέχει αιθερική ομάδα (αιθεραμίνη) και ένας υδρόξυ αιθέρας.

2) Μονοπάτι αντίδρασης αποικοδόμησης της Μετολαχλώρας (metolachlor)



Στο 2^ο μονοπάτι αποικοδόμησης παρατηρούμε ότι το Cl απομακρύνεται κατά το 2^ο στάδιο υδρόλυσης.

Στην παρούσα διατριβή εξετάζουμε υπολογιστικά τα ανωτέρα κανάλια φωτολυτικής υδρόλυσης.

II.1.1.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση Μετολαχλώρη (Metolachlor), C₁₅H₂₂ClNO₂

Με βάση το πρόγραμμα HyperChem έχουμε πάρει μία πρώτη άποψη για τις θεμελιώδεις καταστάσεις των μορίων. Ως αρχικές τιμές των μορίων (αποστάσεις, γωνίες και διέδρες) έχουμε τις τιμές του HyperChem και εισάγοντας αυτές στο πρόγραμμα Gaussian 2003 έχουμε εξάγει αποτελέσματα για την βελτιστοποίηση των μορίων.

Παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας με τα αποτελέσματα των μορίων με την μέθοδο B3LYP όλων των γεωμετρικών παραμέτρων (distances, angles and dihedrals). Μελετήσαμε την Metolachlor με την μέθοδο B3LYP/6-31G(d,p), ακολουθεί η αναπαράσταση του μορίου που λήφθηκε από το υπολογιστικό πακέτο γραφικών Molden (Σχήμα 1). Στην συνέχεια, και με χρήση της Coupled Cluster μεθόδου CCSD(T), σε συνδυασμό με το σύνολο βάσης που χρησιμοποιήθηκε και αρχικά, η οποία προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια, έγινε υπολογισμός των ενεργειών για κάθε περίπτωση ξεχωριστά (πάλι με εισαγωγή των αντίστοιχων δεδομένων για κάθε ένωση στο G03).

Με πρόσθεση στην ενέργεια αυτή της διόρθωσης Zero Point Energy Correction, υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας σε Hartrees και kcal/mol.

Στον Πίνακα 1 δίνονται τα μήκη δεσμών , οι γωνίες , και οι διέδρες που σχηματίζουν τα άτομα , αποτελέσματα που λήφθηκαν μέσω του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 2003.

Πίνακας 1:Επιλεγμένα γεωμετρικά δεδομένα της ένωσης C₁₅H₂₂ClNO₂

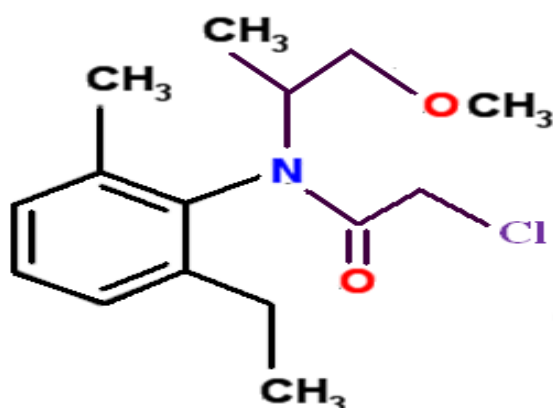
Metolachlor (Παράλληλη διαμόρφωση)

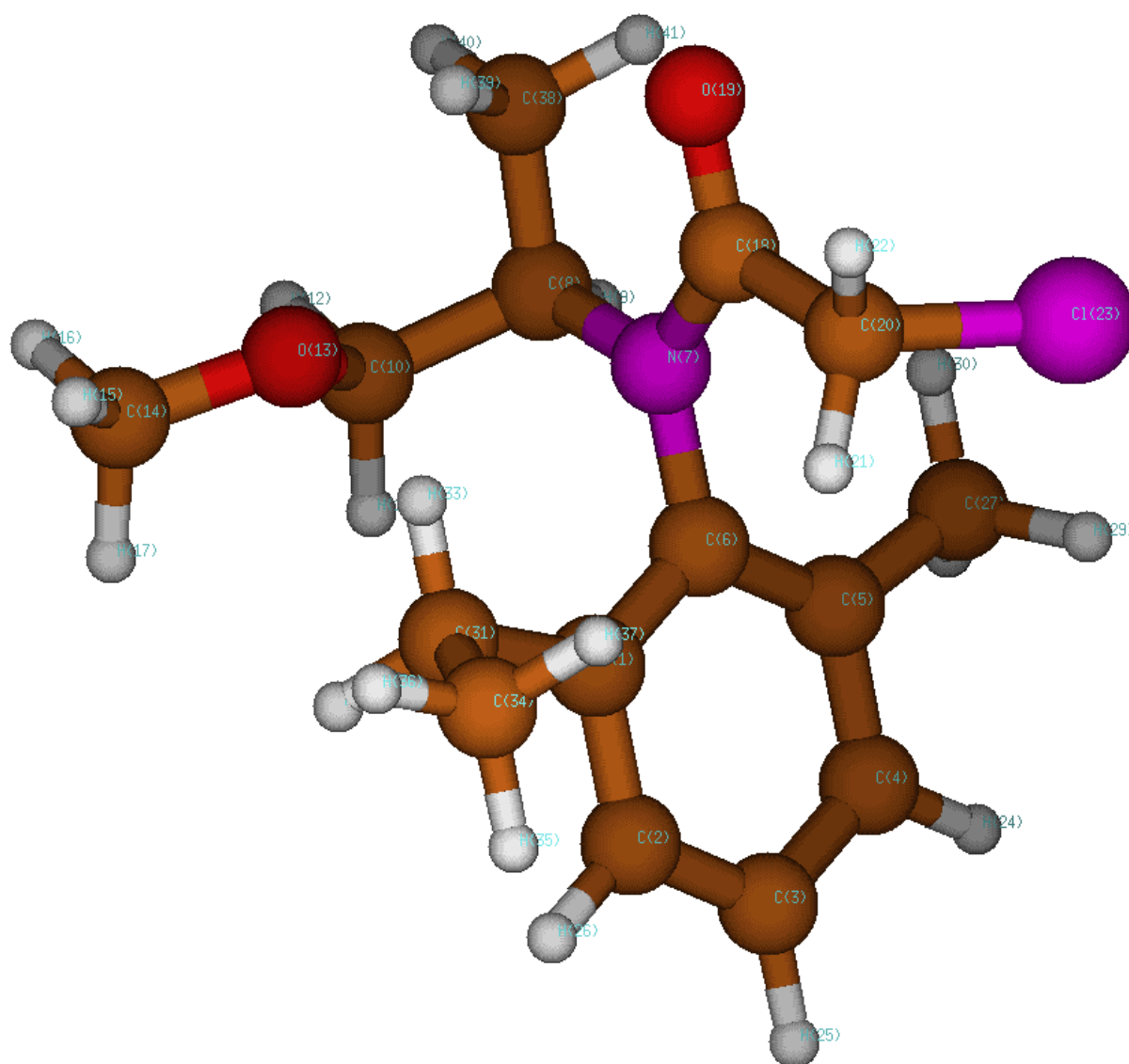
C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂					
Αποστάσεις δεσμών Å					
R(c2c1)	1.395	R(h16c14)	1.101	R(h30c27)	1.098
R(c3c2)	1.396	R(h17c14)	1.101	R(c31c1)	1.498
R(c4c3)	1.396	R(c18n7)	1.378	R(h32c31)	1.109
R(c5c4)	1.395	R(o19c18)	1.223	R(h33c31)	1.115
R(c6c5)	1.399	R(c20c18)	1.529	R(c34c31)	1.514
R(n7c6)	1.437	R(h21c20)	1.088	R(h35c34)	1.098
R(c8n7)	1.469	R(h22c20)	1.088	R(h36c34)	1.104
R(h9c8)	1.090	R(d23c20)	1.818	R(h37c34)	1.097
R(c10c8)	1.098	R(h24c4)	1.086	R(c38c8)	1.524
R(h11c10)	1.103	R(h25c3)	1.086	R(h39c38)	1.102
R(h12c10)	1.102	R(h26c2)	1.086	R(h40c38)	1.098
R(o13c10)	1.414	R(c27c5)	1.488	R(h41c38)	1.105
R(c14o13)	1.414	R(h28c27)	1.099		
R(h15c14)	1.092	R(h29c27)	1.105		

C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂					
Γωνίες δεσμών (deg)					
A(c3c2c1)	120.1	A(h17c14o13)	111.9	A(c31c1c6)	123.5
A(c4c3c2)	119.9	A(c18n7c6)	123.8	A(h32c31c1)	109.3
A(c5c4c3)	120.2	A(o19c18n7)	123.3	A(h33c31c1)	107.9
A(c6c5c4)	119.9	A(c20c18n7)	117.1	A(c34c31c1)	114.1
A(n7c6c5)	120.2	A(h21c20c18)	107.4	A(h35c34c31)	111.0
A(c8n7c6)	118.1	A(h22c20c18)	114.1	A(h36c34c31)	111.4
A(h9c8n7)	105.9	A(d23c20c18)	110.7	A(h37c34c31)	112.1
A(c10c8n7)	109.6	A(h24c4c3)	120.8	A(c38c8n7)	112.7
A(h11c10c8)	114.1	A(h25c3c2)	120.1	A(h39c38c8)	113.1
A(h12c10c8)	107.8	A(h26c2c1)	120.0	A(h40c38c8)	110.3
A(o13c10c8)	111.1	A(c27c5c4)	118.7	A(h41c38c8)	111.1
A(c14o13c10)	109.3	A(h28c27c5)	111.1		
A(h15c14o13)	112.7	A(h29c27c5)	111.1		
A(h16c14o13)	111.7	A(h30c27c5)	112.0		

C₁₅H₂₂ClNO₂					
Διέδρες γωνίες (deg)					
D(c4c3c2c1)	-0.003	D(c18n7c6c5)	-91.17	D(h32c31c1c2)	165.70
D(c5c4c3c2)	0.17	D(o19c18n7c6)	-179.82	D(h33c31c1c2)	51.68
D(c6c5c4c3)	0.11	D(c20c18n7c6)	0.70	D(c34c31c1c2)	-71.48
D(n7c6c5c4)	-178.66	D(h21c20c18n7)	-154.11	D(h35c34c31c1)	-156.70
D(c8n7c6c5)	89.01	D(h22c20c18n7)	-30.52	D(h36c34c31c1)	84.44
D(h9c8n7c6)	-179.75	D(c123c20c18n7)	89.93	D(h37c34c31c1)	-36.34
D(c10c8n7c6)	58.99	D(h24c4c3c2)	179.18	D(c38c8n7c6)	133.50
D(h11c10c8n7)	178.26	D(h25c3c2c1)	179.78	D(h39c38c8n7)	74.17
D(h12c10c8n7)	-64.57	D(h26c2c1c6)	179.96	D(h40c38c8n7)	-166.15
D(o13c10c8n7)	57.56	D(c27c5c4c3)	-178.23	D(h41c38c8n7)	-46.66
D(c14o13c10c8)	174.93	D(h28c27c5c4)	-109.24		
D(h15c14o13c10)	60.28	D(h29c27c5c4)	130.89		
D(h16c14o13c10)	-61.16	D(h30c27c5c4)	10.86		
D(h17c14o13c10)	60.28	D(c31c1c6c5)	-171.10		

C₁₅H₂₂ClNO₂ με B3LYP/6-31G(d,p) (κάθετο διαμορφωμένες)	
Διέδρες γωνίες	
D(c8n7c6c5)	89.01
D(c18n7c6c5)	-91.17





B3LYP 6-31G(d,p)

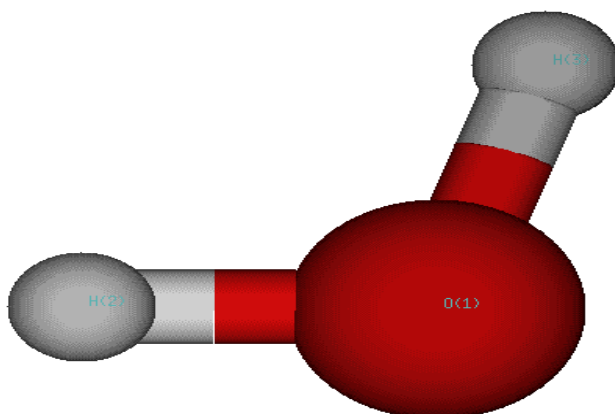
Σχήμα 1: Μόριο $C_{15}H_{22}ClNO_2$

Π.1.2.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση νερό, H₂O

Ακολουθεί η μελέτη του νερού με την μέθοδο B3LYP/6-31 G(d,p), ακολουθεί η αναπαράσταση του μορίου που λήφθηκε από το υπολογιστικό πακέτο γραφικών Molden.(Σχήμα 2). Στον Πίνακα 2 δίνονται τα μήκη δεσμών , οι γωνίες , και οι διέδρες που σχηματίζουν τα άτομα , αποτελέσματα που λήφθησαν μέσω του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 2003.

Πίνακας 2:Γεωμετρικά δεδομένα της ένωσης H₂O

H₂O			
Αποστάσεις $\text{\AA}$		Γωνίες δεσμών (deg)	
R(h2o1)	0.965	A(h3o1h2)	103.7
R(h3o1)	0.965		



B3LYP 6-31G(d,p)

Σχήμα 2: Μόριο H₂O

II.1.3.Αιθέρες και Αμίνες

Οι **αμίνες** είναι οι αζωτούχες οργανικές ενώσεις με μία τουλάχιστον **αμινομάδα**, δηλαδή $-NH_2$ ή $-NH-$ ή $>N-$, ως κύρια χαρακτηριστική ομάδα. Η αμινομάδα μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από την αντικατάσταση ενός τουλάχιστον ατόμου υδρογόνου αμμωνίας από ένα τουλάχιστον υδροκαρβύλιο (ή υποκατεστημένο παράγωγο αυτών με χαρακτηριστικές ομάδες «κατώτερες» από την σμινομάδα). Ανάλογα με τον αριθμό των υδρογόνων της αμμωνίας που έχουν αντικατασταθεί από υδροκαρβύλια οι αμίνες διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς. Αντίθετα όμως από άλλες οργανικές ενώσεις όπως π.χ. αλκοόλες, ο τελευταίος χαρακτηρισμός αναφέρεται στη συνδεσμολογία του ατόμου του αζώτου, και όχι του άνθρακα.

Τα αμινοξέα περιέχουν μία τουλάχιστον αμινομάδα και έχουν ορισμένες ιδιότητες των αμινών, αλλά δεν ανήκουν (επίσημα) σ' αυτές, αλλά στα καρβοξυλικά οξέα, γιατί η καρβοξυλομάδα που περιέχουν θεωρείται «ανώτερη» χαρακτηριστική ομάδα από την αμινομάδα. Υπάρχουν ακόμη ανόργανα παράγωγα τις αμμωνίας, ή ανόργανες αμίνες, που επίσης ονομάζονται «αμίνες», όπως π.χ. η χλωραμίνη NH_2Cl . Οι ιμίνες διαφέρουν από τις αμίνες στο ότι σ' αυτές (τις ιμίνες) το άζωτο ενώνεται με ένα άτομο άνθρακα με διπλό δεσμό. Τα αμίδια πάλι, διαφέρουν στο ότι η αμινομάδα τους ενώνεται άμεσα με καρβονύλιο, γεγονός που μεταβάλλει τις ιδιότητες αρκετά ώστε να αποτελούν διαφορετική κατηγορία ενώσεων. Δυο ομάδες $-NH_2$ δεν μπορούν να είναι ενωμένες με το ίδιο άτομο άνθρακα (τουλάχιστον όχι σε σταθερή ένωση), αλλά δυο ομάδες R_2N- ή και $RHN-$ (όπου τα R παριστάνουν εδώ υδροκαρβύλια, όχι απαραίτητα ίδια), δίνουν τις σχετικά σταθερές «gem-διαμίνες». Οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αμίνες με α - διπλό δεσμό ισομερειώνονται στις ταυτομερείς τους ιμίνες, αλλά οι τριτοταγείς αμίνες με α - διπλό δεσμό, οι «εναμίνες», είναι σταθερές [45].

Π.1.3.1.Χρήσεις των αιθέρων

Οι αιθέρες χρησιμοποιούνται κυρίως ως διαλύτες λιπών, ελαίων, ρητινών κλπ. Επίσης, λόγω της χημικής αδράνειας τους χρησιμοποιούνται ως διαλύτες οργανικών ενώσεων οι οποίες είτε διαλύονται στο νερό είτε αντιδρούν μ' αυτό δίνοντας ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Χρησιμοποιούνται επίσης για την επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών γιατί με την ταχεία εξάτμισή τους παράγεται ψύχος. Ο διαιθυλαιθέρας χρησιμοποιείται στην ιατρική ως αναισθητικό. Το οξιράνιο χρησιμοποιείται ως αποστειρωτικό. Πολυμερείς αιθέρες, (π.χ. η πολυ-αιθυλενογλυκόλη), χρησιμοποιούνται στην παραγωγή καλλυντικών και φαρμάκων. Άλλοι αιθέρες όπως η ανισόλη χρησιμοποιείται στα αιθέρια έλαια. Ο μεθυλο-tert-βουτυλ-αιθέρας χρησιμοποιείται ως πρόσθετο βενζίνης. Ο διμεθυλαιθέρας ως προωθητικό αέριο σε σπρέι. Η ανηθόλη χρησιμοποιείται ως προσθετικό γεύσης στις τσίχλες και στα αλκοολούχα ποτά με γεύση γλυκάνισου, επίσης στη ζαχαροπλαστική ως γλυκόριζα, στο μέλι, στο καρύδι και στις διάφορες γεύσεις καρυκευμάτων. Χρησιμοποιείται επιπλέον για να γλυκάνει τα αρώματα των σαπουνιών και των απορρυπαντικών, στα οικιακά προϊόντα και στα βιομηχανικά αποσμητικά. Συνδυάζεται καλά με αρώματα λουλουδιών και ξύλου. Η ευγενόλη προσθέτεται σε καλλυντικά, φαρμακευτικά σκευάσματα και οδοντόκρεμες για να δώσει γεύση. Μια παρενέργεια της ευγενόλης είναι ότι λειτουργεί ως παυσίπονο. Έτσι, τα γαρύφαλλα χρησιμοποιούνταν για μεγάλο χρονικό διάστημα ως παυσίπονα για τον πονόδοντο. Ορισμένες ενδιαφέρουσες αντιδράσεις :

- Αντιδρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια οπότε ανοίγει ο τριμελής του δακτύλιος και σχηματίζονται παράγωγα της αιθανόλης. Αντιδρά με NH_3 σχηματίζοντας αιθανολαμίνες
- Αντιδρά με γλυκόλη (1,2-αιθανοδιόλη, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) παρουσία αραιών ανόργανων οξέων δίνοντας τελικά διοξάνιο που χρησιμοποιείται ως διαλύτης.

Π.1.3.2.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση αιθεραμίνη, C₁₃H₂₁NO

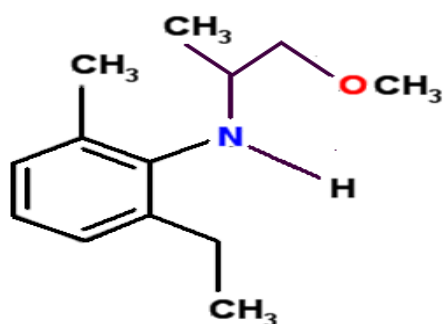
Επίσης έχουμε την μελέτη της αιθεραμίνης με την μέθοδο B3LYP/6-31 G(d,p), ακολουθεί η αναπαράσταση του μορίου που λήφθηκε από το υπολογιστικό πακέτο γραφικών Molden.(Σχήμα 3). Στον Πίνακα 3 δίνονται τα μήκη δεσμών , οι γωνίες , και οι διέδρες που σχηματίζουν τα άτομα , αποτελέσματα που λήφθησαν μέσω του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 2003.

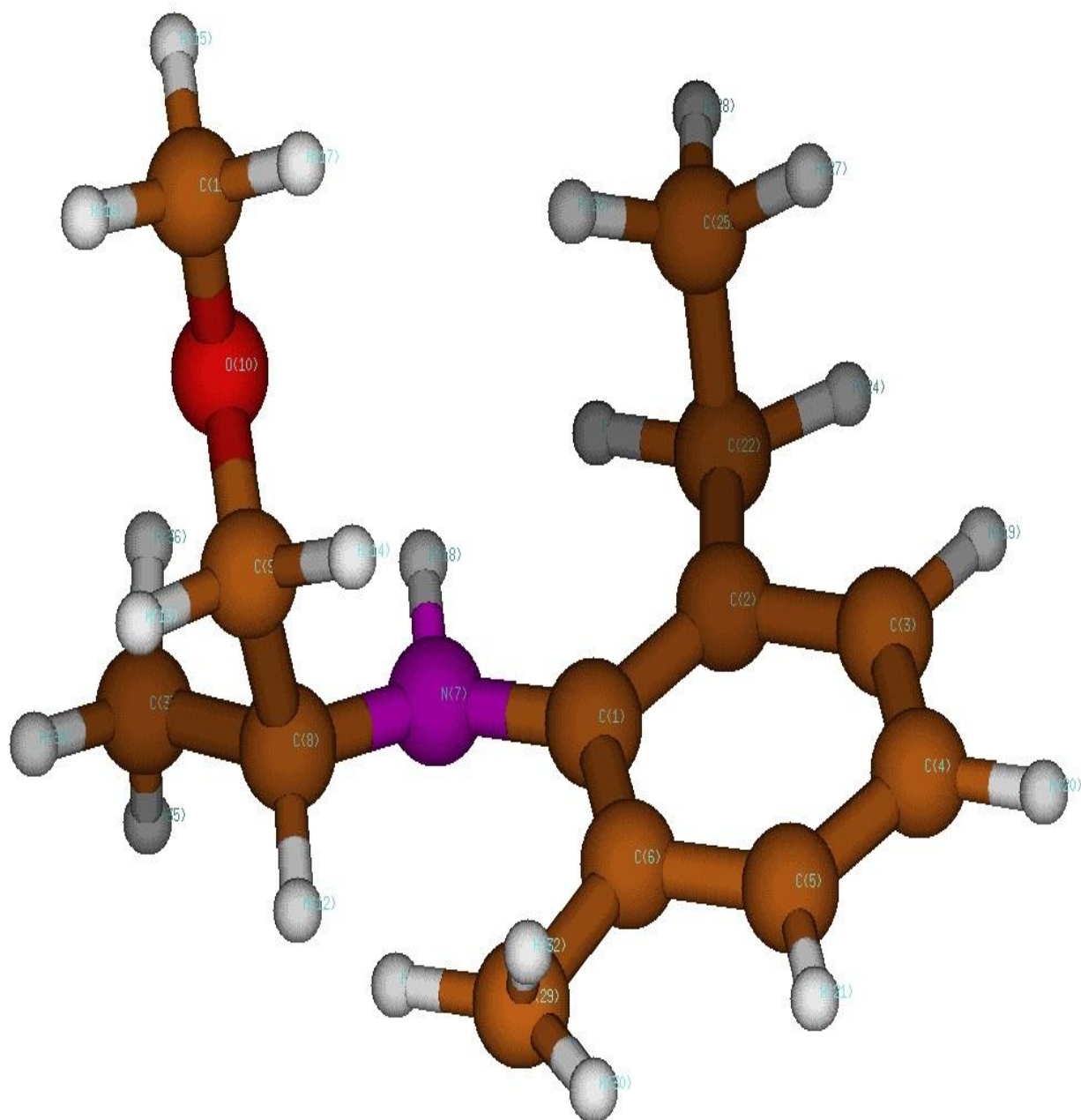
Πίνακας 3:Επιλεγμένα γεωμετρικά δεδομένατης ένωσης C₁₃H₂₁NO

C₁₃H₂₁NO					
Αποστάσεις δεσμών <i>d</i>					
R(c2c1)	1.390	R(h14c9)	1.102	R(h26c25)	1.098
R(c3c2)	1.398	R(h15c11)	1.093	R(h27c25)	1.104
R(c4c3)	1.394	R(h16c11)	1.101	R(h28c25)	1.097
R(c5c4)	1.395	R(h17c11)	1.101	R(c29c6)	1.489
R(c6c5)	1.407	R(h18n7)	1.012	R(h30c29)	1.099
R(n7c1)	1.397	R(h19c3)	1.087	R(h31c29)	1.105
R(c8n7)	1.454	R(h20c4)	1.085	R(h32c29)	1.098
R(c9c8)	1.528	R(h21c5)	1.087	R(c33c8)	1.524
R(o10c9)	1.418	R(c22c2)	1.498	R(h34c33)	1.105
R(c11o10)	1.412	R(h23c22)	1.115	R(h35c33)	1.098
R(h12c8)	1.095	R(h24c22)	1.109	R(h36c33)	1.102
R(h13c9)	1.104	R(c25c22)	1.514		

C₁₃H₂₁NO					
Γ'ωνίες δεσμών (deg)					
A(c3c2c1)	120.7	A(h16c11o10)	111.8	A(c29c6c5)	118.7
A(c4c3c2)	118.7	A(h17c11o10)	111.8	A(h30c29c6)	111.1
A(c5c4c3)	121.2	A(h18n7c1)	112.6	A(h31c29c6)	111.1
A(c6c5c4)	120.5	A(h19c3c2)	119.2	A(h32c29c6)	112.0
A(n7c1c6)	123.0	A(h20c4c3)	120.7	A(c33c8n7)	112.7
A(c8n7c1)	122.4	A(h21c5c4)	120.0	A(h34c33c8)	111.0
A(c9c8n7)	114.1	A(c22c2c1)	123.5	A(h35c33c8)	110.3
A(o10c9c8)	107.3	A(h23c22c2)	107.9	A(h36c33c8)	113.1
A(c11o10c9)	113.1	A(h24c22c2)	109.3		
A(h12c8n7)	107.6	A(c25c22c2)	114.1		
A(h13c9c8)	110.2	A(h26c25c22)	111.0		
A(h14c9c8)	110.3	A(h27c25c22)	111.4		
A(h15c11o10)	107.3	A(h28c25c22)	112.1		

C₁₃H₂₁NO					
Διέδρες γωνίες (deg)					
D(c4c3c2c1)	0.03	D(h16c11o10c9)	60.28	D(h28c25c22c2)	-36.34
D(c5c4c3c2)	-0.07	D(h17c11o10c9)	179.61	D(c29c6c5c4)	-178.63
D(c6c5c4c3)	0.29	D(h18n7c1c6)	161.89	D(h30c29c6c5)	-109.24
D(n7c1c6c5)	176.73	D(h19c3c2c1)	179.98	D(h31c29c6c5)	130.89
D(c8n7c1c6)	24.86	D(h20c4c3c2)	-179.86	D(h32c29c6c5)	10.86
D(c9c8n7c1)	72.76	D(h21c5c4c3)	-179.87	D(c33c8n7c1)	133.50
D(o10c9c8n7)	62.25	D(c22c2c1c6)	-171.40	D(h34c33c8n7)	-46.66
D(c11o10c9c8)	-175.57	D(h23c22c2c1)	51.68	D(h35c33c8n7)	-166.15
D(h12c8n7c1)	-166.91	D(h24c22c2c1)	165.70	D(h36c33c8n7)	74.17
D(h13c9c8n7)	-177.10	D(c25c22c2c1)	-71.49		
D(h14c9c8n7)	-58.23	D(h26c25c22c2)	-156.70		
D(h15c11o10c9)	-61.20	D(h27c25c22c2)	84.44		

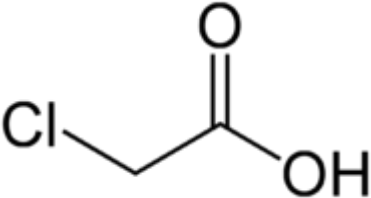
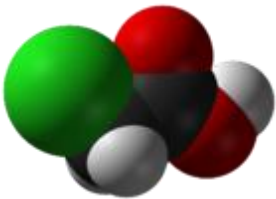




B3LYP 6-31G(d,p)

Σχήμα 3: Μόριο $\text{H}_{13}\text{C}_{21}\text{NO}$

Π.1.4.Χλωροξεϊκό οξύ

Χλωροξεϊκό οξύ (Chloroacetic acid)	
	
	
<u>IUPAC name</u>	
Χλωροξεϊκό οξύ (Chloroacetic acid)	
<u>Systematic name</u>	
Chloroethanoic οξύ	
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Μοριακός τύπος	C ₂ H ₃ ClO ₂
Μοριακή μάζα	94.50 g mol ⁻¹
Εμφάνιση	άχρωμοι ή λευκοί κρύσταλλοι
Πυκνότητα	1.58 g·cm ⁻³ , solid
Σημείο τήξεως	63 °C, 336 K, 145 °F
Σημείο βρασμού	189.3 °C, 462 K, 373 °F
Διαλυτότητα μέσα στο νερό	85.8 g/100mL (25 °C)

Διαλυτότητα	διαλυτό σε μεθανόλη, ακετόνη, διαιθυλαιθέρα, βενζόλιο, χλωροφόρμιο, αιθανόλη
<u>log P</u>	0.22
Πίεση ατμου	0.22 hPa
Οξύτητα (pKa)	2.86
Δείκτη διάθλασης (NΔ)	1.4351 (55 °C)
Δομή	
Κρυσταλλική δομή	μονοκλινές
Θερμοχημεία	
Ενθαλπίας	-490.1 kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα, C	144.02 J/K mol
Κίνδυνοι	
<u>MSDS</u>	<u>External MSDS</u>
<u>R-φράσεις</u>	<u>R25 R34 R50</u>
<u>S-φράσεις</u>	<u>S23 S37 S45 S61</u>
<u>Mainhazards</u>	παράγοντα αλκυλίωσης
<u>NFPA 704</u>	

	1 3 0
Σημείο ανάφλεξης	126 °C
Αυτοανάφλεξης θερμοκρασία	< 500 °C
<u>LD₅₀</u>	165 mg/kg (mouse, oral)
Σχετικές ενώσεις	
Σχετικές ενώσεις	2-χλωροπροπιονικό οξύ χλωροξεικόν νατρίου

Χλωροξεικό οξύ είναι η οργανοχλωριωμένη ένωση με μοριακό τύπο $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Στην οργανική χημεία τα χλωροξεικά οξέα είναι τρία:

- χλωροοξεικό οξύ (chloroethanoic οξύ), CH_2ClCOOH
- Dichloroacetic οξύ (dichloroethanoic οξύ), CHCl_2COOH
- Τριχλωροξεικό οξύ (trichloroethanoic οξύ), CCl_3COOH

Καθώς ο αριθμός των ατόμων του χλωρίου αυξάνει την ηλεκτραρνητικότητα του, εκείνο το άκρο του μορίου αυξάνεται και το μόριο υιοθετεί ιοντικό χαρακτήρα.

Οξύ	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο βρασμού (°C)	Πυκνότητα (g/cm³)	pK_a
οξεικό οξύ	16.5	118.1	1.05	4.76
χλωροξεικό οξύ	61-63	189	1.58	2.87
διχλωροξεικό οξύ	9.5	194	1.57	1.25
τριχλωροξεικό οξύ	57	196	1.63	0.77

Π.1.4.1. Παραγωγή

Η παραγωγή του χλωροξεϊκού οξέος ήταν 706.000 τόνους / έτος το 2010, εκ των οποίων πάνω από τα μισά παράγονται στην Κίνα. Άλλες χώρες με σημαντική παραγωγική ικανότητα είναι η Γερμανία (105.000), η Ολλανδία (100.000), η Ινδία (> 65.000) και οι Ηνωμένες Πολιτείες (55.000).

Η παραγωγή του χλωροξεϊκού οξέος γίνεται με υδρόλυση τριχλωροαιθυλενίου παρουσία θεικού οξέος:

$$\text{CCl}_2=\text{CHCl}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CH}_2\text{ClCOOH}+2\text{HCl}$$

•την άμεση αντίδραση του χλωρίου με οξεϊκό οξύ χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο καταλύτη.

Π.1.4.2. Διεργασίες

Χλωροξεϊκό οξύ παρασκευάζεται βιομηχανικά μέσω δύο οδών. Η κυρίαρχη μέθοδος περιλαμβάνει χλωρίωση του οξεϊκού οξέος:

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}+\text{Cl}_2\rightarrow\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}+\text{HO}.$$

Ο οξεϊκός ανυδρίτης χρησιμεύει ως καταλύτης για την αντίδραση αυτή. Η άλλη κύρια βιομηχανική διαδρομή για το χλωροξεϊκό οξύ είναι η υδρόλυση του τριχλωροαιθυλενίου με χρήση θεικού οξέος ως καταλύτη:

$$\text{CCl}_2\text{CHCl}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}+2\text{HCl}.$$

Η μέθοδος υδρόλυσης παράγει ένα εξαιρετικά καθαρό προϊόν, το οποίο μπορεί να είναι σημαντικό.

Π.1.4.3. Η αντιδραστικότητα και οι χρήσεις του

Στη βιομηχανία το χλωροξεϊκό οξύ χρησιμοποιείται στην παραγωγή μιας ευρείας ποικιλίας χρήσιμων ενώσεων. Π.χ., τα ναρκωτικά, βαφές, παρασιτοκτόνα και σε καλλυντικά.

Σε μεγαλύτερη κλίμακα το χλωροξικό οξύ χρησιμοποιείται για την παρασκευή του αντιδραστηρίου πάχυνσης καρβοξυμεθυλο κυτταρίνη και καρβοξυμεθυλο άμυλο.

Κατά την έκθεση ενός ατόμου σε χλωροξικό οξύ, θα πρέπει να αρχίσει η απολύμανση με έκπλυση την προσβεβλημένη περιοχή με νερό προκειμένου να εξουδετερωθεί το οξύ και να αποτρέψει την περαιτέρω απορρόφηση από το δέρμα.

II.1.4.4.Χρήση

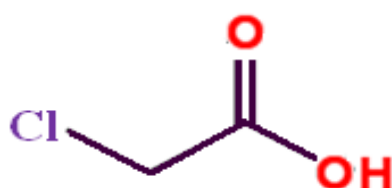
- χλωροξικό οξύ είναι χημικό ενδιάμεσο για την παραγωγή διαφόρων φαρμακευτικών προϊόντων και εντομοκτόνων.
- τριχλωροξικό οξύ χρησιμοποιείται για διάφορες αναλυτικές δοκιμές στη βιοχημεία.
- το άλας νατρίου του τριχλωροξικού οξέος χρησιμοποιείται ως ζιζανιοκτόνο.

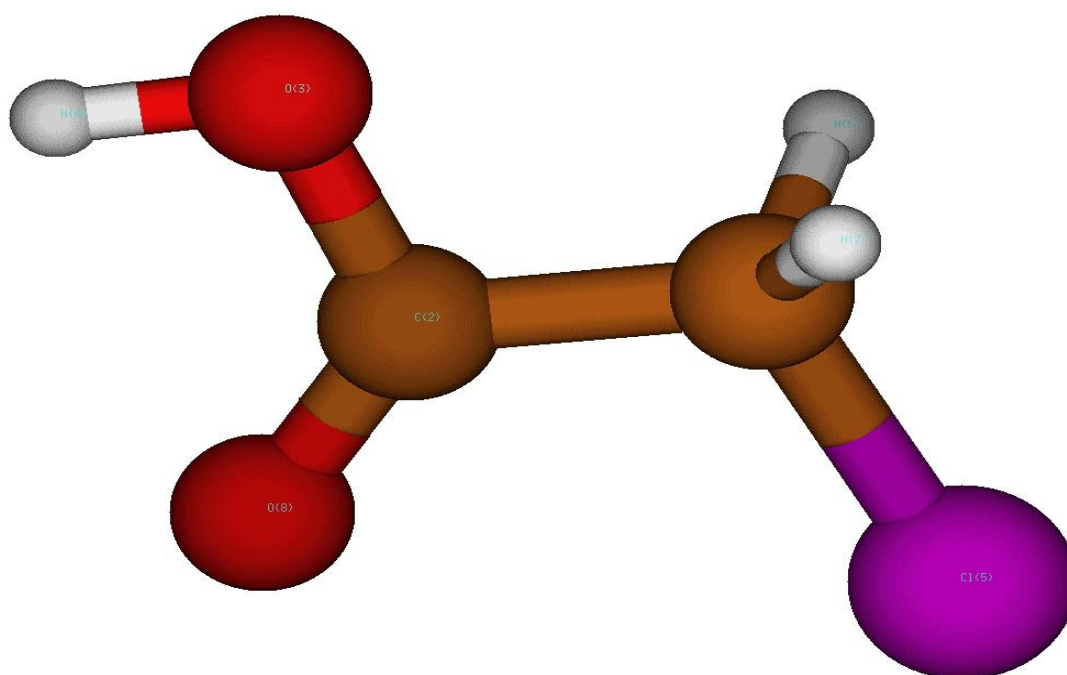
Π.1.4.5.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση χλωροξεϊκό οξύ, ClCH₂COOH

Στην συνέχεια έχουμε την μελέτη του χλωροξεϊκού οξέος με την μέθοδο B3LYP/6-31 G(d,p), ακολουθεί η αναπαράσταση του μορίου που λήφθηκε από το υπολογιστικό πακέτο γραφικών Molden (Σχήμα 4). Στον Πίνακα 4 δίνονται τα μήκη δεσμών , οι γωνίες, και οι διέδρες που σχηματίζουν τα άτομα , αποτελέσματα που λήφθησαν μέσω του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 2003.

Πίνακας 4:Γεωμετρικά δεδομένα της ένωσης ClCH₂COOH

ClCH ₂ COOH					
Αποστάσεις δεσμών <i>Å</i>		Γωνίες δεσμών (deg)		Διέδρες γωνίες (deg)	
R(c2 c1)	1.502	A(o3 c2 c1)	114.2	D(o4 c2 c1 cl5)	-0.000191
R(o3 c2)	1.356	A(o4 c2 c1)	129.4	D(cl5 c1 c2 o3)	179.99
R(o4 c2)	1.215	A(cl5 c1 c2)	110.4	D(h6 c1 c2 o3)	-59.10
R(cl5 c1)	1.716	A(h6 c1 c2)	110.3	D(h7 c1 c2 o3)	59.10
R(h6 c1)	1.106	A(h7 c1 c2)	110.4	D(h8 o3 c2 c1)	179.98
R(h7 c1)	1.107	A(h8 o3 c2)	109.9		
R(h8 o3)	0.952				

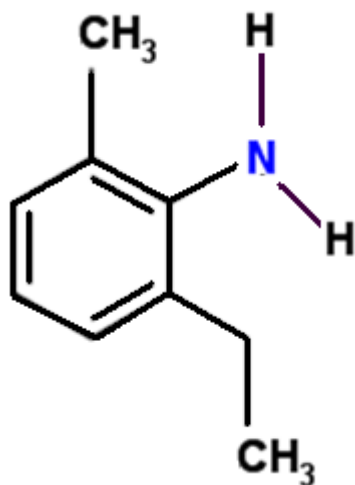




B3LYP 6-31G(d,p)

Σχήμα 4: Μόριο ClCH₂COOH

Π.1.5.2-Μεθυλ-5-αιθυλ—ανιλίνη



Όνομα IUPAC:	Φαινυλαμίνη
Άλλες ονομασίες:	Αμινοβενζόλιο, Ανιλίνη, Βενζεναμίνη
Χημικός τύπος:	C ₆ H ₇ N
Μοριακή μάζα:	93,13 mol
Σύντομος συντακτικός τύπος:	C ₆ H ₅ NH ₂

Η ανιλίνη ή φαινυλαμίνη ή αμινοβενζόλιο ή βενζεναμίνη είναι μια οργανική ένωση που συνήθως παριστάνεται με τους τύπους C₆H₅NH₂ ή PhNH₂. Μοριακά αποτελείται από μια φαινυλομάδα που είναι ενωμένη με μια αμινομάδα. Είναι η απλούστερη αρωματική αμίνη. Είναι μια ένωση που χρησιμεύει ως ενδιάμεση ύλη για τη σύνθεση πολλών βιομηχανικών χημικών, με κυριότερη την παραγωγή πολυουρεθάνης. Όπως οι περισσότερες πτητικές αμίνες, έχει μια κάπως δυσάρεστη οσμή σάπιου ψαριού. Αναφλέγεται γρήγορα, αλλά καίγεται με πολύ καπνό, που είναι χαρακτηριστικό για τις αρωματικές ενώσεις. Στις «συνηθισμένες συνθήκες», δηλαδή θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm, είναι ένα άχρωμο υγρό, αλλά οξειδώνεται από το οξυγόνο του αέρα, δίνοντας μια καστανέρυθρη απόχρωση

σε παλιά της δείγματα. Το παράγωγο που άρχισε να της δίνει μεγάλη εμπορική αξία είναι ένα κομμάτι ινδικού βερνικιού το οποίο παράγεται από την ανιλίνη.

Η μεγάλη εμπορική αξία της ανιλίνης βρίσκεται στη δυνατότητά της να παράγει, άμεσα ή έμμεσα, διάφορα χρώματα. Από την ανακάλυψή της το 1858 έχει δημιουργηθεί μια τεράστια ποικιλία από αυτά, όπως π.χ. η φουσίνη, η σαφρανίνη και η ινδουλίνη. Επιπλέον χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή πολλών φαρμάκων, όπως η παρακεταμόλη.

Όταν πολυμεριστεί η ανιλίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή νανοκαλωδίων για χρήση ως ημιαγωγική ηλεκτροδική γέφυρα και πολύ πρόσφατα για χρήση σε μικροσυσκευές.

Οι **αμίνες** είναι οι αζωτούχες οργανικές ενώσεις με μία τουλάχιστον **αμινομάδα**, δηλαδή $-NH_2$ ή $-NH-$ ή $>N-$, ως κύρια χαρακτηριστική ομάδα. Η αμινομάδα μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από την αντικατάσταση ενός τουλάχιστον ατόμου υδρογόνου αμμωνίας από ένα τουλάχιστον υδροκαρβύλιο (ή υποκατεστημένο παράγωγο αυτών με χαρακτηριστικές ομάδες «κατώτερες» από την σμινομάδα). Ανάλογα με τον αριθμό των υδρογόνων της αμμωνίας που έχουν αντικατασταθεί από υδροκαρβύλια οι αμίνες διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς. Αντίθετα όμως από άλλες οργανικές ενώσεις (όπως π.χ. αλκοόλες, ο τελευταίος χαρακτηρισμός (πρωτοταγής κ.τ.λ.), αναφέρεται στη συνδεσμολογία του ατόμου του αζώτου, και όχι του άνθρακα. Τα αμινοξέα που περιέχουν μία τουλάχιστον αμινομάδα και έχουν ορισμένες ιδιότητες των αμινών, δεν ανήκουν (επίσημα) σ' αυτές, αλλά στα καρβοξυλικά οξέα, γιατί η καρβοξυλομάδα που περιέχουν θεωρείται «ανώτερη» χαρακτηριστική ομάδα από την αμινομάδα. Υπάρχουν ακόμη ανόργανα παράγωγα τις αμμωνίας, ή ανόργανες αμίνες, που επίσης ονομάζονται «αμίνες», όπως π.χ. η χλωραμίνη NH_2Cl , αλλά δεν περιλαμβάνονται στις οργανικές αμίνες, στις οποίες αναφέρεται αυτό το λήμμα. Οι ιμίνες διαφέρουν από τις αμίνες στο ότι σ' αυτές (τις ιμίνες) το άζωτο ενώνεται με ένα άτομο άνθρακα με διπλό δεσμό. Τα αμίδια πάλι, διαφέρουν στο ότι η αμινομάδα τους ενώνεται άμεσα με καρβονύλιο, γεγονός που μεταβάλλει τις ιδιότητες αρκετά ώστε να αποτελούν διαφορετική κατηγορία ενώσεων.

Δυο ομάδες -NH_2 δεν μπορούν να είναι ενωμένες με το ίδιο άτομο άνθρακα (τουλάχιστον όχι σε σταθερή ένωση), αλλά δυο ομάδες $\text{R}_2\text{N-}$ ή και RHN- (όπου τα R παριστάνουν εδώ υδροκαρβύλια, όχι απαραίτητα ίδια), δίνουν τις σχετικά σταθερές «gem-διαμίνες». Οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αμίνες με α- διπλό δεσμό ισομερειώνονται στις ταυτομερείς τους ιμίνες, αλλά οι τριτοταγείς αμίνες με α- διπλό δεσμό, οι «εναμίνες», είναι σταθερές.

Το 1841 ο Καρλ Τζούλιους Φρίτσε (*Carl Julius Fritzsche*) έδειξε ότι επιδρώντας με υδροξείδιο του καλίου (KOH) σε ινδικό παράγεται ένα ελαιώδες υγρό, που το ονόμασε «ανιλίνη», από το όνομα ενός από τα φυτά που παράγουν ινδικό, το «*Indigofera anil*». Το 1842, ο Νικολάι Ζίνιν ανακάλυψε ότι ανάγοντας το νιτροβενζόλιο παράγεται μια αρωματική βάση (δηλαδή η ανιλίνη), που την ονόμασε «βενζιντάμ».

Το 1843, ο Άουγκουστ Βίλχελμ βον Χόφμαν (*August Wilhelm von Hofmann*) ερεύνησε όλες τις παραπάνω ουσίες και απέδειξε ότι είναι ταυτόσημες, δηλαδή μία και μόνη ένωση. Οι ονομασίες της που επικράτησαν είναι η «ανιλίνη» και η «φαινυλαμίνη».

Π.1..5.1.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση 2-μεθυλ-5-αιθυλ-ανιλίνη, C₉H₁₃N

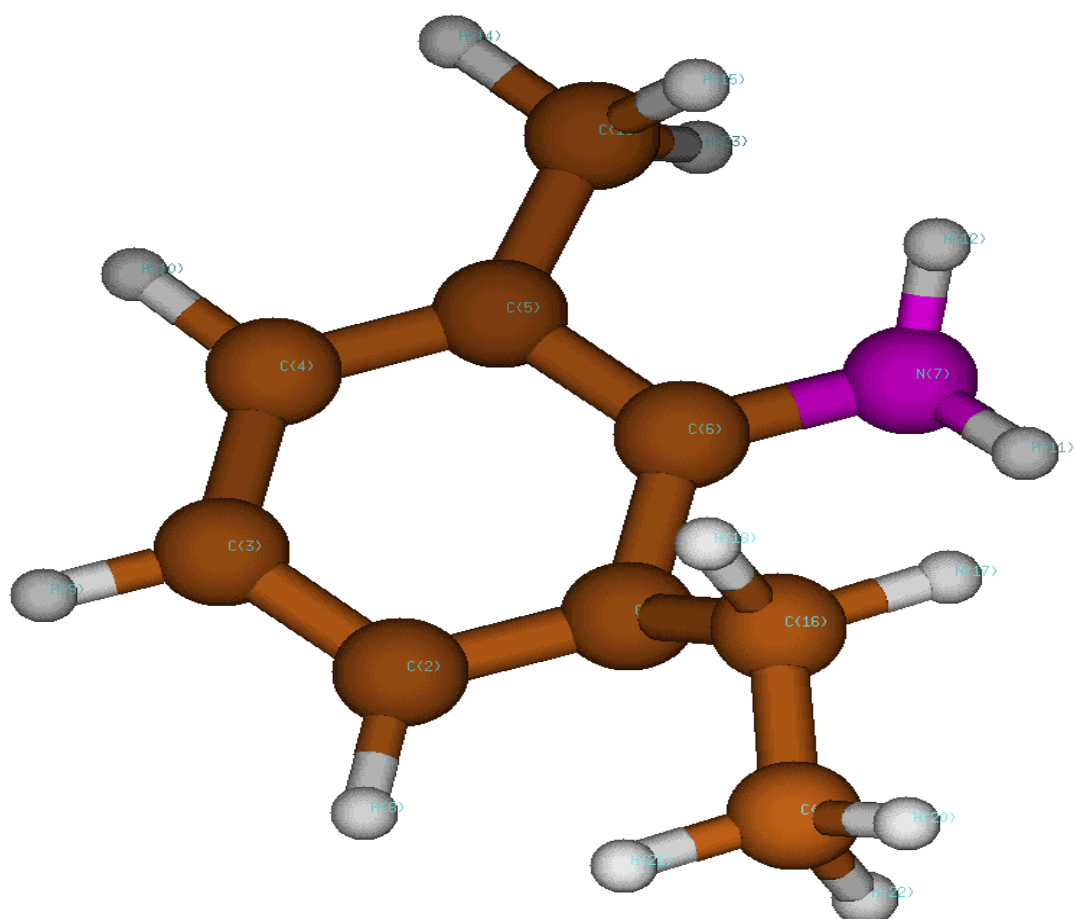
Ακολουθεί η μελέτη της ανιλίνης με την μέθοδο B3LYP/6-31 G(d,p), και η αναπαράσταση του μορίου που λήφθηκε από το υπολογιστικό πακέτο γραφικών Molden.(Σχήμα 5). Στον Πίνακα 5 δίνονται τα μήκη δεσμών , οι γωνίες , και οι διέδρες που σχηματίζουν τα άτομα , αποτελέσματα που λήφθησαν μέσω του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 2003.

Πίνακας 5:Επιλεγμένα γεωμετρικά δεδομένα της ένωσης C₉H₁₃N

C ₉ H ₁₃ N			
Αποστάσεις δεσμών Å			
R(c2c1)	1.405	R(h13c11)	1.098
R(c3c2)	1.393	R(h14c11)	1.498
R(c4c3)	1.396	R(h15n7)	1.011
R(c5c4)	1.396	R(h16n7)	1.011
R(c6c5)	1.393	R(c17c1)	1.498
R(n7c6)	1.398	R(h18c17)	1.109
R(h8n7)	1.087	R(h19c17)	1.115
R(h9c3)	1.086	R(c20c17)	1.514
R(h10c2)	1.085	R(h21c20)	1.098
R(c11c5)	1.488	R(h22c20)	1.104
R(h12c11)	1.105	R(h23c20)	1.097

C ₉ H ₁₃ N			
Γωνίες δεσμών (deg)			
A(c3c2c1)	120.5	A(h14c11c5)	112.0
A(c4c3c2)	120.8	A(h15n7c6)	114.8
A(c5c4c3)	118.9	A(h16n7c6)	156.4
A(c6c5c4)	120.8	A(c17c1c2)	123.5
A(n7c6c5)	120.9	A(h18c17c1)	109.3
A(h8c4c3)	120.0	A(h19c17c1)	107.9
A(h9c3c2)	120.6	A(c20c17c1)	114.1
A(h10c2c1)	120.1	A(h21c20c17)	111.0
A(c11c5c4)	118.7	A(h22c20c17)	111.4
A(h12c11c5)	111.1	A(h23c20c17)	112.1
A(h13c11c5)	111.1		

C₉H₁₃N			
Διεδρες γωνίες (deg)			
D(c4c3c2c1)	-0.03	D(h14c11c5c4)	10.9
D(c5c4c3c2)	0.05	D(h15n7c6c5)	-157.1
D(c6c5c4c3)	-0.05	D(h16n7c6c5)	-68.9
D(n7c6c5c4)	-177.2	D(c17c1c2c3)	165.7
D(h8c4c3c2)	179.9	D(h18c17c1c2)	51.7
D(h9c3c2c1)	179.9	D(h19c17c1c2)	-71.5
D(h10c2c1c6)	179.9	D(c20c17c1c2)	-71.5
D(c11c5c4c3)	-179.7	D(h21c20c17c1)	-156.7
D(h12c11c5c4)	-109.2	D(h22c20c17c1)	84.4
D(h13c11c5c4)	130.9	D(h23c20c17c1)	-36.3



B3LYP 6-31G(d,p)

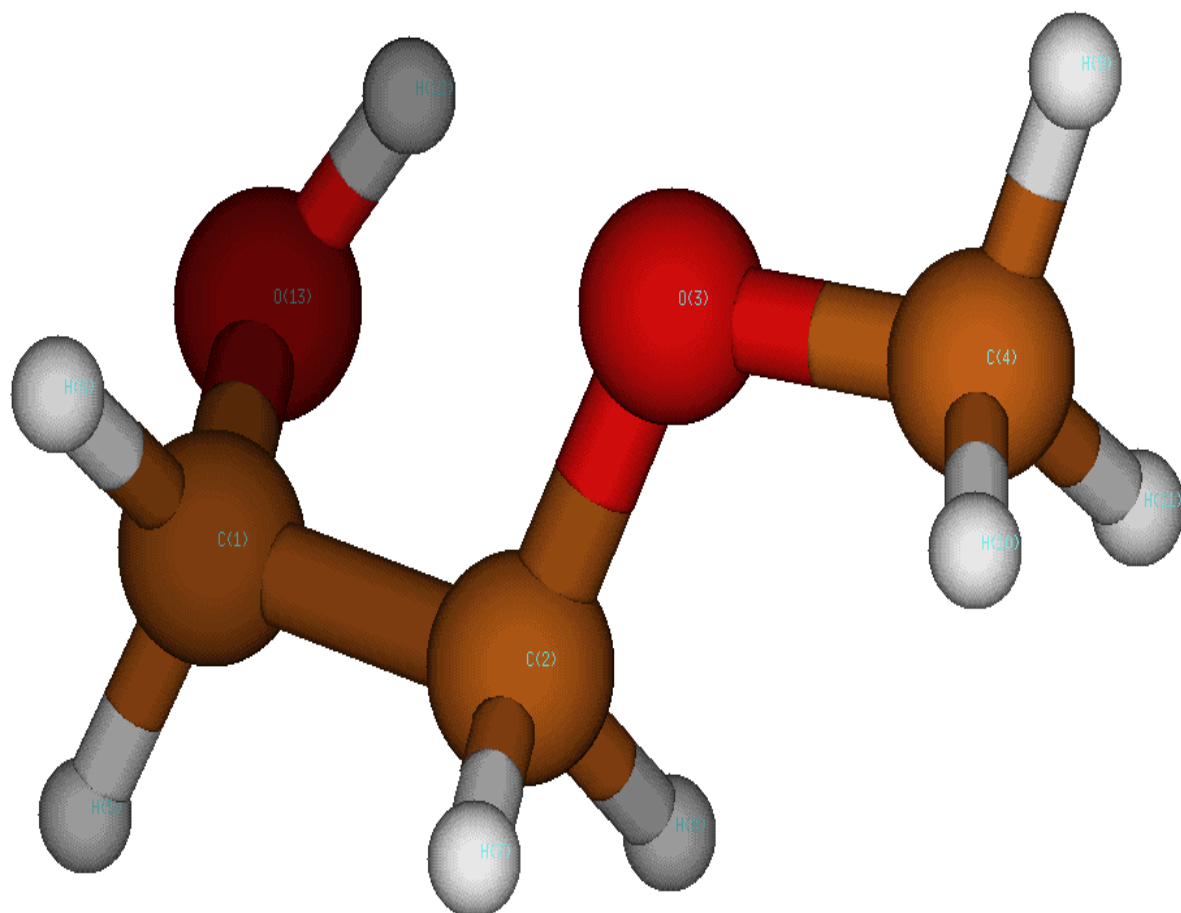
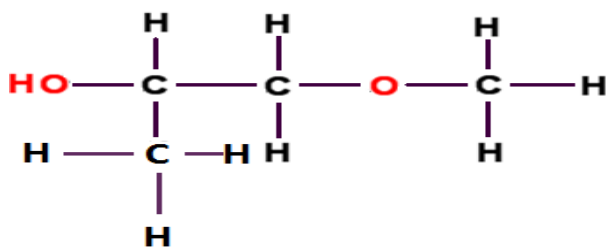
Σχήμα 5: Μόριο C₉H₁₃

Π.1.6.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση 2 υδροξύ πρόπυλο αιθέρας, CH₃CH(OH)CH₂OCH₃

Παρακάτω έχουμε την μελέτη του μέθυλο 2 υδροξύ πρόπυλο αιθέρας με την μέθοδο B3LYP/6-31 G(d,p), ακολουθεί η αναπαράσταση του μορίου που λήφθηκε από το υπολογιστικό πακέτο γραφικών Molden (Σχήμα 6). Στον Πίνακα 6 δίνονται τα μήκη δεσμών , οι γωνίες, και οι διέδρες που σχηματίζουν τα άτομα , αποτελέσματα που λήφθηκαν μέσω του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 2003.

Πίνακας 6:Επιλεγμένα γεωμετρικά δεδομένα της ένωσης CH₃CH(OH)CH₂OCH₃

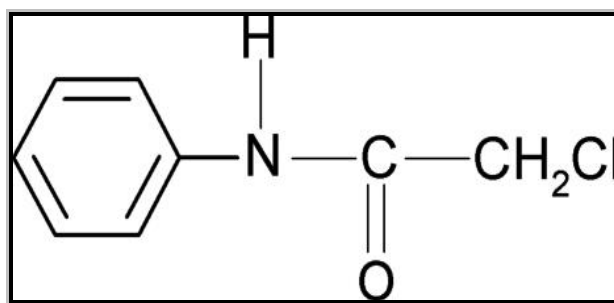
CH ₃ CH(OH)CH ₂ OCH ₃					
Αποστάσεις δεσμών (Å)		Γωνίες δεσμών (deg)		Διέδρες γωνίες (deg)	
R(c2c1)	1.520	A(o3c2c1)	106.6	D(c4o3c2c1)	-173.76
R(o3c2)	1.421	A(c4o3c2)	113.4	D(h5c4o3c2)	179.34
R(c4o3)	1.413	A(h5c4o3)	107.4	D(h6c4o3c2)	59.93
R(h5c4)	1.095	A(h6c4c3)	111.6	D(i7c4o3c2)	-61.49
R(c5c4)	1.102	A(h7c4o3)	111.7	D(i8c2c1o10)	-60.57
R(h7c4)	1.103	A(h8c2c1)	110.9	D(h9c2c1o10)	59.04
R(h8c2)	1.102	A(h9c2c1)	109.9	D(o10c1c2o3)	134.50
R(h9c2)	1.092	A(o10c1c2)	45.5	D(h11o10c1c2)	37.93
R(o10c1)	0.698	A(h11o10c1)	91.4	D(h12c1c2o3)	-63.54
R(h11o10)	1.101	A(h12c1c2)	108.9	D(c13c1c2o3)	178.52
R(h12c1)	1.096	A(c13c1c2)	109.8	D(h14c13c1c2)	59.87
R(c13c1)	1.097	A(h14c13c1)	110.7	D(h15c13c1c2)	62.47
R(h14c13)	1.111	A(h15c13c1)	109.9	D(h16c13c1c2)	63.87
R(h15c13)	1.023	A(h16c13c1)	110.5		
R(h16c13)	1.105				



B3LYP 6-31G(d,p)

Σχήμα 6: Μόριο $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_3$

II.1.7. 2 chloro-N-phenylacetamide



II.1.7.1. Αιθαναμίδιο

Το **αιθαναμίδιο** ή **ακεταμίδιο** με σύντομο συντακτικό τύπο CH_3CONH_2 , είναι ένα αμίδιο και πιο συγκεκριμένα, ένα παράγωγο του αιθανικού οξέος, από το οποίο (τυπικά) προκύπτει με αντικατάσταση του υδροξυλίου του καρβοξυλίου από αμινομάδα. Βρήσκει κάποιες εφαρμογές ως πλαστικοποιητής και ως βιομηχανικός διαλύτης. Με βάση τον χημικό τύπο, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$, έχει τις ακόλουθες 19 ισομερές θέσης (όχι όλα σταθερά):

1. 1-αμινοαιθενόλη με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{CH}_2=\text{C}(\text{NH}_2)\text{OH}$.
2. 2-αμινοαιθενόλη με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{H}_2\text{NCH}=\text{CH}(\text{OH})$, σε δύο (2) γεωμετρικά ισομερή.
3. Αιθενυδροξυλαμίνη με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{CH}_2=\text{CHNH}_2\text{OH}$.
4. 1-ιμιναιθανόλη με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{OH}$.
5. 2-ιμιναιθανόλη με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{HN}=\text{CHCH}_2\text{OH}$.
6. Αιθανυδροξυλιμίνη με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH}$.
7. Μεθυλιμινομεθανόλη με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{CH}_3\text{N}=\text{CHOH}$.
8. Μεθυλενιμινομεθανόλη με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{CH}_2=\text{NCH}_2\text{OH}$.
9. 1-μεθοξυμεθανιμίνη με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{NH}$.
10. N-μεθοξυμεθανιμίνη με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{CH}_2=\text{NOCH}_3$.
11. Νιτρωδαιθάνιο με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}$.
12. Αμιναιθανάλη με σύντομο συντακτικό τύπο $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHO}$.
13. N-μεθυλομεθαναμίδιο με σύντομο συντακτικό τύπο HCONHCH_3 .
14. 2,N-εποξυαιθαναμίνη ή 1,2-οξάζετιδίνη.
15. 1,1'-εποξυμεθανομεθυλαμίνη ή 1,3-οξάζετιδίνη.
16. 1,N-εποξυαιθαναμίνη ή 3-μεθυλο-1,2-οξάζιριδίνη.

17. 1,N-εποξυμεθανομεθυλαμίνη ή **N-μεθυλο-1,2-οξαζιριδίνη**.

18. 1,2-εποξυαιθαναμίνη ή **αμινοξιράνιο**.

19. 1,2-επαζαιθανόλη ή **υδροξυαζιριδίνη**.

Π.1.7.2. Δομή

Δεσμοί				
Δεσμός	τύπος δεσμού	ηλεκτρονική δομή	Μήκος δεσμού	Ιονισμός
N-H	σ	$2sp^3-1s$	101,7 pm	17% N ⁻ H ⁺
C _{#2} -H	σ	$2sp^3-1s$	109 pm	3% C ⁻ H ⁺
C _{#1} -H	σ	$2sp^2-1s$	107 pm	3% C ⁻ H ⁺
C=O	σ	$2sp^2-2sp^2$	134 pm	19% C ⁺ O ⁻
	π	2p-2p		
C-N	σ	$2sp^2-2sp^3$	149 pm	6% C ⁺ N ⁻
C _{#1} -C _{#2}	σ	$2sp^2-2sp^3$	151 pm	

Στατιστικό ηλεκτρικό φορτίο

N	-0,40
O	-0,38
C _{#2}	-0,09
H (H-C)	+0,03
H (H-N)	+0,17
C _{#1}	+0,44

II.1.7.3. Φυσική παρουσία

Αιθαναμίδιο έχει ανιχνευθεί κοντά στο κέντρο του Γαλαξία μας. Αυτή η εύρεση είναι σημαντική γιατί το αιθαναμίδιο έχει έναν αμιδικό δεσμό, παρόμοιο με τον πεπτιδικό δεσμό μεταξύ των αμινοξέων που σχηματίζουν πρωτεΐνες. Αυτό οδηγεί στη θεωρία ότι οργανικά μόρια που μπορούν να οδηγήσουν στη ζωή μπορούν να σχηματιστούν στο διάστημα. Επιπλέον το αιθαναμίδιο έχει ανιχνευθεί, αν και όχι συχνά, σε καιγόμενα ανθρακωρυχεία, ως ένα ομώνυμο ορυκτό.

II.1.7.4. Παραγωγή

Με ακευλίωση αμμωνίας

Με επίδραση αιθανοϋλοαλογονιδίου (CH_3COX) σε αμμωνία παράγεται αιθαναμίδιο

Με θέρμανση αιθανικού αμμωνίου

Με θέρμανση αιθανικού αμμωνίου παράγεται αιθαναμίδιο

Με μερική υδρόλυση αιθανονιτρίλιου

Με μερική υδρόλυση αιθανονιτρίλιου παράγεται αιθαναμίδιο

Με αμμωνιόλυση αιθανικού αλκυλεστέρα

Με επίδραση αμμωνίας σε κάποιο αιθανικό αλκυλεστέρα (HCOOR) παράγεται αιθαναμίδιο

II.1.7.5. Χημικές ιδιότητες και παράγωγα

Υδρόλυση

Σε όξινο pH παράγεται CH_3COOH και NH_4^+ . Σε αλκαλικό παράγεται CH_3COO^- και NH_3 . Σε κάποια ενδιάμεση περιοχή παράγεται $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (δηλαδή έχουμε ιονισμό και των δύο).

Αφυδάτωση

Με επίδραση αφυδατικών μέσων, όπως πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5) ή πενταχλωριούχο φωσφόρο (PCl_5) ή θειονυλοχλωρίδιο ($SOCl_2$), παράγεται αιθανονιτρίλιο (CH_3CN)

Αμφολυτική συμπεριφορά

Με επίδραση ισχυρών οξέων ή ισχυρών βάσεων σχηματίζει αντίστοιχα άλατα.

Απαζώτωση

Με επίδραση νιτρώδους οξέος (HNO_2) παράγεται αιθανικό οξύ και άζωτο.

Αναγωγή

Με επίδραση υδρογόνου ή λιθιοαργιλιοϋδρίδιου σε αιθαναμίδιο παράγεται αιθαναμίνη.

Αποικοδόμηση Hofmann

Με επίδραση υποβρωμιούχου καλίου ($BrOK$) το αιθαναμίδιο αποικοδομείται σε μεθαναμίνη και ανθρακικό κάλιο.

- Το υποβρωμιούχο κάλιο παράγεται συνήθως επιτόπου («in situ»), με την επίδραση υδροξειδίου του καλίου (KOH) σε στοιχειακό βρώμιο.

Π.1.7.6. Ασφάλεια

Στις ΗΠΑ το California Environmental Protection Agency πρόσθεσε το αιθαναμίδιο στη λίστα των ενώσεων ότι είναι καρκινογεννές ή που αναπαράγει τοξικότητα, για τους σκοπούς του Proposition 65.

Π.1.7.7.Υπολογισμοί μοριακών παραμέτρων για την ένωση 2chloro-N-phenylacetamide, C₁₁H₁₄ClNO

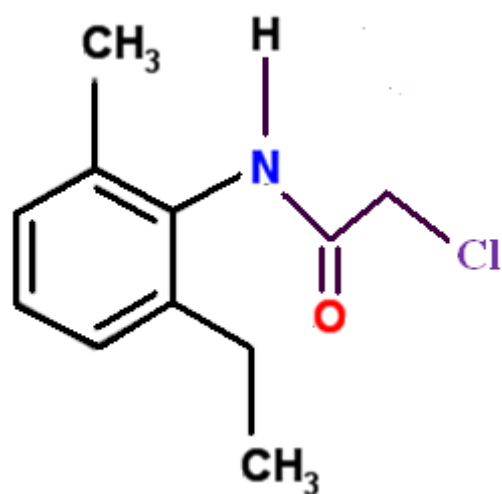
Και στο τέλος έχουμε την μελέτη του 2 chloro-N-phenylacetamide με την μέθοδο B3LYP/6-31 G(d,p), ακολουθεί η αναπαράσταση του μορίου που λήφθηκε από το υπολογιστικό πακέτο γραφικών Molden (Σχήμα 7). Στον Πίνακα 7 δίνονται τα μήκη δεσμών , οι γωνίες , και οι διέδρες που σχηματίζουν τα άτομα , αποτελέσματα που λήφθησαν μέσω του υπολογιστικού πακέτου Gaussian 2003.

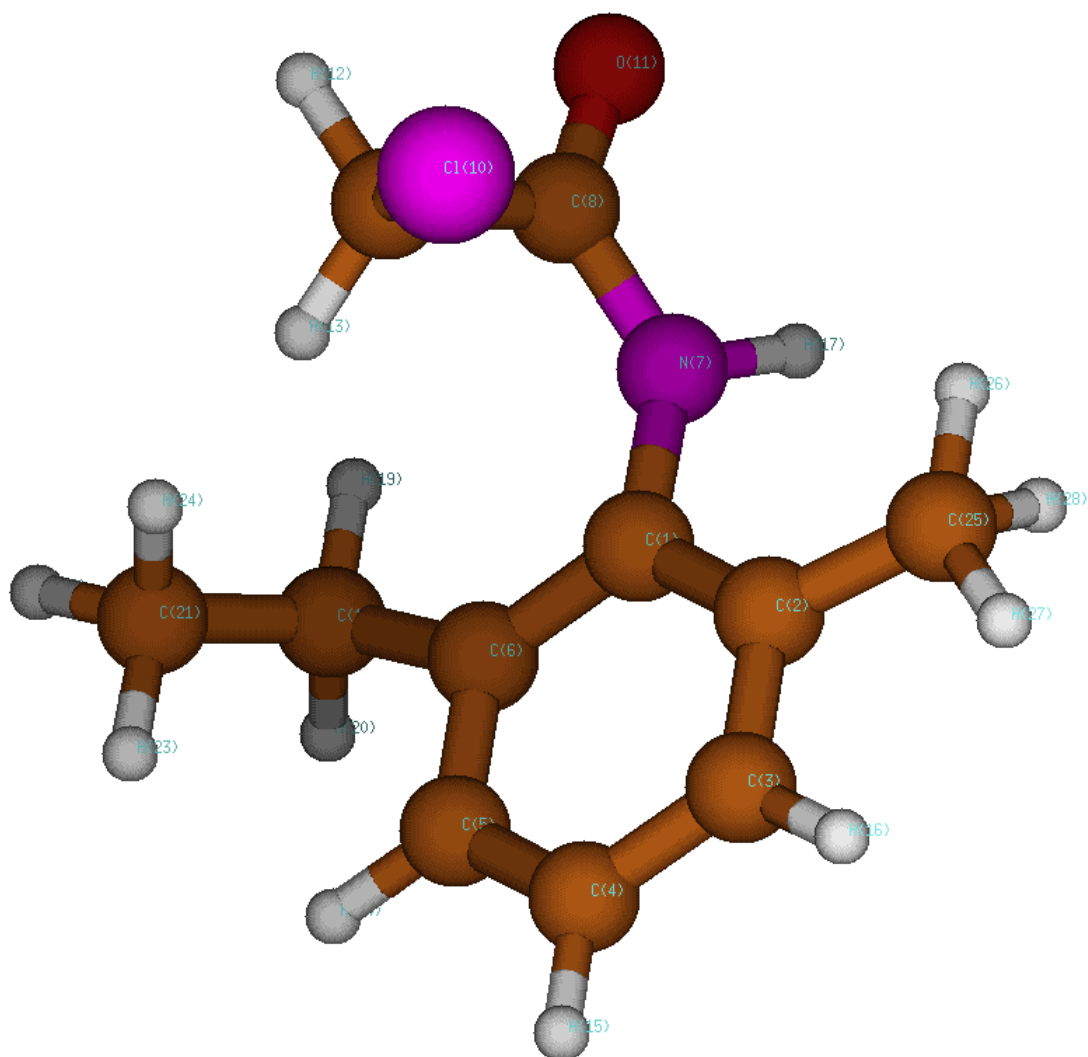
Πίνακας 7:Επιλεγμένα γεωμετρικά δεδομένα της ένωσης C₁₁H₁₄ClNO

C ₁₁ H ₁₄ ClNO			
Αποστάσεις δεσμών Å			
R(c2c1)	1.394	R(h16c2)	1.086
R(c3c2)	1.396	R(c17c5)	1.086
R(c4c3)	1.395	R(h18c17)	1.498
R(c5c4)	1.395	R(h19c17)	1.098
R(c6c5)	1.400	R(h20c17)	1.105
R(n7c6)	1.426	R(c21c1)	1.086
R(c8n7)	1.374	R(h22c21)	1.109
R(o9c8)	1.221	R(h23c21)	1.115
R(c10c8)	1.528	R(c24c21)	1.514
R(h11c10)	1.087	R(h25c24)	1.098
R(h12c10)	1.089	R(h26c24)	1.103
R(cl13c10)	1.815	R(h27c24)	1.097
R(h14c4)	1.086	R(h28n7)	1.013
R(h15c3)	1.086		

C₁₁H₁₄CINO			
Γωνίες		δεσμών (deg)	
A(c3c2c1)	120.3	A(h16c2c1)	119.6
A(c4c3c2)	119.7	A(c17c5c4)	120.5
A(c5c4c3)	120.2	A(h18c17c5)	112.0
A(c6c5c4)	120.0	A(h19c17c5)	111.1
A(n7c6c5)	120.8	A(h20c17c5)	111.1
A(c8n7c6)	129.7	A(c21c1c6)	119.3
A(o9c8n7)	121.5	A(h22c21c1)	109.3
A(c10c8n7)	117.9	A(h23c21c1)	107.9
A(h11c10c8)	107.4	A(c24c21c1)	114.1
A(h12c10c8)	113.7	A(h25c24c21)	111.0
A(c11c10c8)	110.9	A(h26c24c21)	111.4
A(h14c4c3)	120.2	A(h27c24c21)	112.1
A(h15c3c2)	120.1	A(h28n7c6)	117.8

C₁₁H₁₄ClNO			
Διέδρες γωνίες (deg)			
D(c4c3c2c1)	0.92	D(c17c5c4c3)	177.00
D(c5c4c3c2)	0.33	D(h18c17c5c4)	10.86
D(c6c5c4c3)	-1.65	D(h19c17c5c4)	130.89
D(n7c6c5c4)	179.06	D(h20c17c5c4)	-102.24
D(c8n7c6c5)	63.01	D(c21c1c6c5)	-179.69
D(o9c8n7c6)	-176.85	D(h22c21c1c6)	51.68
D(c10c8n7c6)	4.50	D(h23c21c1c6)	-71.49
D(h11c10c8n7)	-167.74	D(c24c21c1c6)	-71.49
D(h12c10c8n7)	-44.68	D(h25c24c21c1)	-156.70
D(c113c10c8n7)	75.42	D(h26c24c21c1)	84.44
D(h14c4c3c2)	179.04	D(h27c24c21c1)	-36.34
D(h15c3c2c1)	-179.40	D(h28n7c6c5)	-121.43
D(h16c2c1c6)	180.00		



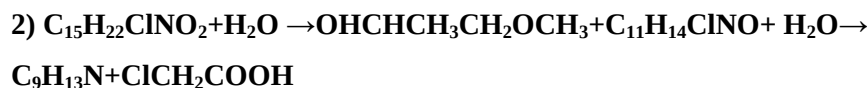
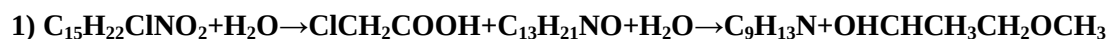


B3LYP 6-31G(d,p)

Σχήμα 7: Μόριο $C_{11}H_{14}ClNO$

II.2 Ενεργειακή μελέτη των αντιδράσεων αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) προς χλωροξεϊκό οξύ

Πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης



Στις προηγούμενες ενότητες, είδαμε την μελέτη των γεωμετρικών και φασματοσκοπικών δεδομένων των ενώσεων που περιλαμβάνονται στον μηχανισμό αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) προς χλωροξεϊκό οξύ.

Η γεωμετρική μελέτη έγινε όπως είδαμε με την μέθοδο B3LYP 6-31 G(d,p). Στην παρούσα ενότητα πραγματοποιήσαμε την ενεργειακή μελέτη του μηχανισμού αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) με μία πιο προχωρημένη κβαντομηχανική τεχνική, την μέθοδο Coupled Cluster.

Η ενεργειακή μελέτη είναι πολύ πιο ευαίσθητη από την γεωμετρική μελέτη και απαιτεί πιο προχωρημένες μεθόδους, αλλά είναι και πολύ πιο δαπανηρή σε υπολογιστικό χρόνο.

Για αυτό τον λόγο, συνήθως εφαρμόζουμε μία προχωρημένη μέθοδο πάνω σε γεωμετρίες τις οποίες ήδη έχουμε προσδιορίσει με μία απλούστερη μέθοδο, και αυτό κάνουμε και στην προκείμενη περίπτωση. Η διαδικασία αυτή για την ενεργειακή μελέτη, ονομάζεται διαδικασία μοναδικού σημείου (single-point).

Από τα δεδομένα που παρήχθησαν για τις δομές των ενώσεων που μετέχουν στις υπό μελέτη αντιδράσεις αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor), υπολογίσαμε τις ενέργειες (με χρήση της CCSD(T)) σε Hartrees/particle που φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί. Στην συνέχεια υπολογίσαμε την διαφορά ενθαλπίας που υπάρχει μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων της κάθε αντίδρασης.

Ηλεκτρονιακές Ενέργειες Eel και Ενθαλπίες H

(Hartrees/particle)

ΕΙΔΟΣ	B3LYP Eel(H)	THERMAL CORRECTION TO ENTHALPY (H)	B3LYP+THERMAL CORRECTION TO ENTHALPY H (H)	CCSD(T) Eel(H)	CCSD(T)+THERMAL CORRECTION TO ENTHALPY H (H)
Μετολαχλώρη	-1092.76821	0.252669	-1092.515541	-1090.69242	-1090.439751
Νερό	-76.39836	0.025148	-76.373212	-76.23156	-76.206412
Χλωροξεϊκό οξύ	-688.622114	0.055602	-688.566512	-687.518736	-687.463134
Αιθεραμίνη	-480.55322	0.219294	-480.333926	-479.40499	-479.185696
Ανιλίνη	-287.49967	0.123964	-287.375706	-286.79393	-286.669966
Μεθοξυλ-υδροξυλ- αιθέρας	-269.45165	0.121282	-269.330368	-268.83788	-268.716598
2 chloro-N- phenylacetamide	-899.71357	0.157654	-899.555916	-898.07595	-897.918296

Όπου:

Eel B3LYP δηλώνει την ηλεκτρονιακή ενέργεια που προκύπτει από την εξίσωση ηλεκτρονιακής πυκνότητας (ενότητα B.8) και υπολογίσθηκε κατά την μέθοδο B3LYP/6-31 G(d,p).

Eel CCSD(T) δηλώνει την ηλεκτρονιακή ενέργεια που υπολογίσθηκε με την ενεργειακή single-point CCSD(T)/6-31 G(d,p).

Thermal correction to Enthalpy δηλώνει την διόρθωση στην ηλεκτρονιακή ενέργεια, λόγω εσωτερικής και θερμικής ενέργειας.

H είναι η ενθαλπία σχηματισμού της ένωσης. Προκύπτει όταν προσθέσουμε όλες τις ενεργειακές διορθώσεις στην τιμή της ηλεκτρονιακής ενέργειας Eel.

Οι θερμικές διορθώσεις, γενικά έχουν να κάνουν με την zero point energy, την οποία υπολογίζουμε χωρίς να λάβουμε υπόψη τις φανταστικές συχνότητες και αναφέρεται στην μηδενική δονητική κατάσταση σε θερμοκρασία 0 K, την διόρθωση στην ενθαλπία, στην εντροπία και στην ενέργεια Gibbs, λόγω της εσωτερικής ενέργειας. Οι διορθώσεις έχουν να κάνουν με τις αντίστοιχες ποσότητες στην βασική τους κατάσταση.

Ακολουθεί ο πίνακας των ΔH για κάθε μονοπάτι αντίδρασης ξεχωριστά.

	ΔHr (kcal/mol)	ΔHr (kcal/mol)
	B3LYP+THERMAL CORRECTION TO ENTHALPY	CCSD(T)+THERMAL CORRECTION TO ENTHALPY
1 ^a) C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂ +H ₂ O→ ClCH ₂ COOH + C ₁₃ H ₂₁ NO	-0.011685 H -7.3 kcal/mol	-0.002667 H -1.7 kcal/mol
C ₁₃ H ₂₁ NO + H ₂ O → C ₉ H ₁₃ N + CH ₃ CH(OH)CH ₂ OCH ₃	0.001064 H 0.7 kcal/mol	0.005544 H 3.5 kcal/mol
1 ^b) C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂ +H ₂ O → C ₁₁ H ₁₄ ClNO + CH ₃ CH(OH)CH ₂ OCH ₃	0.002469H 1.5 kcal/mol	0.011269H 7.1 kcal/mol
C ₁₁ H ₁₄ ClNO+ H ₂ O→ C ₉ H ₁₃ N+ ClCH ₂ COOH	-0.01309 H -8.2 kcal/mol	-0.008392 H -5.3 kcal/mol
<u>ΣΥΝΟΛΙΚΑ</u>		
C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂ +2H ₂ O→ ClCH ₂ COOH+ C ₉ H ₁₃ N+ CH ₃ CH(OH)CH ₂ OCH ₃	-0.010621 H -6.7 kcal/mol	0.002777 H 1.8 kcal/mol

Όπου:

ΔHr (B3LYP) και , ΔHr(CCSD(T)), είναι η ενθαλπία αντίδρασης που καθορίζει την ενδοθερμότητα ή εξοθερμότητα της αντίδρασης, και υπολογίστηκε με την αφαίρεση ΔHr =ΣHπροϊόντων-ΣHαντιδρώντων αντίστοιχα με B3LYP και CCSD(T).

II.3.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μετολαχλώρη (metolachlor) είναι ένα χλωροακετανιλικό ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται ευρέως. Είναι πολύ αποτελεσματικό στην καταπολέμηση των αγρωστωδών ζιζανίων, στο καλαμπόκι, την σόγια και άλλες σοδειές.

Η μετολαχλώρη (metolachlor) σύμφωνα με τον νόμο του Henry έχει μια σχετικά χαμηλή τιμή και χαμηλή πίεση ατμών· κατά συνέπεια δεν αναμένεται να έχει μεγάλες συγκεντρώσεις στον αέρα. Έχει την δυνατότητα να διηθηθεί σε νερά μέσα στο έδαφος εξαιτίας της σχετικά υψηλής διαλυτότητας στο νερό και του χαμηλού Κ_{oc}, και έχει ανιχνευθεί εκτενώς σε εδαφικά και επιφανειακά νερά στις Η.Π.Α.

Ο χρόνος ημιζωής της μετολαχλώρη (metolachlor) είναι 114 ημέρες, και ο χρόνος ημιζωής της υδρόλυσης είναι μεγαλύτερος από 200 ημέρες. Η διάσπαση της μετολαχλώρης (metolachlor) στο χώμα λαμβάνει κυρίως χώρα μέσω μικροβιακής αποσύνθεσης και φωτοδιάσπασης. Οι ρυθμοί μικροβιακής διάσπασης επηρεάζονται από το βάθος του χώματος, τις συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα και διαλυμένου οξυγόνου, την θερμοκρασία, και το μέγεθος των μικροβιακών πληθυσμών. Εργαστηριακά έχει μελετηθεί ότι ο χρόνος ημιζωής για αερόβιους μικροβιακούς πληθυσμούς σε αμμώδη εδάφη είναι 67 ημέρες και για αναερόβιους μικροβιακούς πληθυσμούς είναι 81 ημέρες. Η φωτοδιάσπαση είναι ένα σημαντικό μονοπάτι διάσπασης, μόνον όταν η μετολαχλώρη (metolachlor) είναι παρούσα στην επιφάνεια του εδάφους. Στο νερό οι κυριότερες διαδικασίες φωτόλυσης, είναι η υδροξυλίωση, η αφαλογόνωση και η απομεθυλίωση.

Η αποικοδόμηση της μετολαχλώρης (metolachlor) στο χώμα λαμβάνει κυρίως χώρα μέσω φωτοδιάσπασης είτε υδρόλυσης και φωτοδιάσπασης. Η φωτοδιάσπαση είναι ένα σημαντικό μονοπάτι διάσπασης, μόνον όταν η μετολαχλώρη (metolachlor) είναι παρούσα στην επιφάνεια του εδάφους. Το 50% της μετολαχλώρης (metolachlor) που εφαρμόστηκε επιφανειακά, μπορεί να διασπαστεί σε 8 ημέρες σε χώμα που φωτίζεται από τον ήλιο, ενώ μόνον το 6% διασπάται μετά από έναν μήνα σε χώματα που η μετολαχλώρη (metolachlor) ήταν μέσα από την επιφάνεια του χώματος.

Οι σημαντικότεροι αποικοδομητές της μετολαχλώρης (metolachlor), είναι το σουφλονικό οξύ (sulfonic acid) (ESA), και το οξινιλικό οξύ (oxanilic acid) (OA).

Στο νερό οι κυριότερες διαδικασίες φωτόλυσης, είναι η υδροξυλίωση, η αφαλογόνωση, ο σχηματισμός oxoquinoline και η απομεθυλίωση.

Η μετολαχλώρη (metolachlor) δεν θεωρείται τοξική για θηλαστικά, πουλιά, και έντομα. Οι αγριόπαπιες και συγκεκριμένα τα ορτύκια (*colinus virginianus*), μπορούν να αντέξουν σε μεγάλη έκθεση για πολλές ημέρες. Στα ψάρια, η μετολαχλώρη (metolachlor) θεωρείται πως είναι μετρίως τοξική τόσο σε κρύο όσο και σε θερμό νερό. Θεωρείται πως είναι τοξική για μερικά υδρόβια φυτά, όπως είναι τα πράσινα φύκια.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι αντιδράσεις αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) στο περιβάλλον που δίνουν ως κύριο προϊόν αποικοδόμησης το χλωροξεϊκό οξύ.

Τα προϊόντα που μελετήσαμε στο 1^ο μονοπάτι αποικοδόμησης είναι: το χλωροξεϊκό οξύ, μία αμωνιακή ένωση που περιέχει αιθερική ομάδα (αιθεραμίνη) και ένας υδρόξυ αιθέρας και το Cl απομακρύνεται κατά το 1^ο στάδιο υδρόλυσης.

Ενώ στο 2^ο μονοπάτι παρατηρούμε ότι το Cl απομακρύνεται κατά το 2^ο στάδιο υδρόλυσης.

Η συνολική αποδόμηση της μετολαχλώρης προς χλωροξεϊκό οξύ είναι ενδόθερμη αντίδραση, δηλαδή απαιτείται η παροχή ενέργειας 1.8 kcal/mol. Κατά συνέπεια υποβοηθείται από την ηλιακή ακτινοβολία.

Ο πρώτος μηχανισμός απαιτεί -1.7 kcal/mol για το πρώτο στάδιο. Αντίθετα ο δεύτερος μηχανισμός απαιτεί 7.1 kcal/mol για το πρώτο στάδιο.

Συμπεραίνουμε ότι αν και συνολικά η αποδόμηση της μετολαχλώρης προς χλωροξεϊκό οξύ απαιτεί το ίδιο ποσό ενέργειας δηλαδή 1.8 kcal/mol φαίνεται ότι γίνεται πιο ευνοικά ακολουθώντας τον 1^ο μηχανισμό, δηλαδή την άμεση αποβολή χλωροξεϊκού οξέος.

Η συνολική διάσπαση φαίνεται ότι μάλλον προχωρά μέσω του μηχανισμού 1^a και είναι λιγότερη πιθανή μέσω του μηχανισμού 1^b. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε η πρώτη διάσπαση είναι πιο ευνοϊκή σε σύγκριση με την δεύτερη, η πρώτη διάσπαση για να πραγματοποιηθεί ελκύει ποσό ενέργειας σε σχέση με την δεύτερη διάσπαση.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1)Vasilios A Sakkas^{a,b}, I.M. Arabatzis^{c,d}, I.K. Konstantinou^a, A.D. Dimou^a, T.A. Albanis^a, P. Falaras^c. Metolachlor prothocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts, *Applied Catalysis B: Enviromental* 49 (2004) 195-205.
- 2)Stephane Bouchonnet^{1*}, Said Kinani¹, Yasmine Souissi¹, Sophie Bourcier¹, Michel Sablier¹, Pascal Roche², Veronique Boireau³ and Valerie Ingrand³. Investigation of the dissociation pathways of metolachlor, acetochlor and alachlor under electron ionization – application to the identification of ozonation products *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2011, 25, 93–103
- 3)Regi Mathew* and Shahamat U. Khan (1996), Photodegradation of Metolachlor in Water in the Presence of Soil Mineral and Organic Constituents, *J. Agric. Food Chem.*, 44, 3996-4000.
- 4)Aikaterini D. Dimou, Vasilios A.Sakkas, and Triantafyllos A. Albanis. Metolachlor Photodegradation Study in Aqueous Media under Natural and Simulated Solar Irradiation, *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53,694-701.
- 5)Larson. R. A. Weber. E. J. In *Reaction Mechanisms in Enviromental Organic Chemistry*; CRC Press:Boca Raton, FL,1994; p 359.
- 6)Frimmer, F. H.; Hessler, D . P.; Helz, G.P.;Zepp,R.G.;Crosby,D.G. In *Aquatic and Surface Photochemistry*; Helz ,G.R., Zepp, R. G., and Crosby,D.G.,Eds.; CRC Press: Boca Raton- FL, 1994; pp 137- 147.
- 7)Mansour, M. Feicht. E. A. Transformation of chernical contaminants by biotic and abiotic processes in water and soil *Chemosphere* 1994, 28, 323.
- 8)Mack, J. Bolton, J, R. Photocheamistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. *J. Photochem. Phatobiol. A: Chem.* 1999. 128, 1.
- 9)Ellen, L. Arthur, Brenda S. Perkovich, Todd A. Anderson, and Joel R. Coats. 2000. Degradation of an atrazine and metolachlor herbicide mixture in pesticide-contaminated soils from two agrochemical dealerships in Iowa. *Water, Air, and Soil Pollution.* 119:75-90.

- 10) Jack, E. Barbash, and Elizabeth A. Resek. 1996. Pesticides in ground water. Pp. Ann Arbor Press, Chelsea, MI. 406-410.
- 11) Jack, E. Barbash, Thelin P. Gail, Dana W. Kolpin, and Robert Gilliom. 1999. Distribution of major herbicides in ground water of the United States. U.S. Geological Survey, Sacramento, CA, Water-Resources Investigations Report 98-4245.
- 12) California Department of Pesticide Regulation, 2003. DPR Pesticide Use Report.
- 13) California Department of Pesticide Regulation. 2002a. DPR Surface Water Database.
- 14) California Department of Pesticide Regulation. 2002b. DPR Groundwater Database.
- 15) Ciba-Geigy Corp. 1996. AI: Metolachlor product chemistry. EPA Reg. No. 100-587. Vol. 25 of 31.
- 16) Rolf, A. Düring, and Hans E. Hummel. 1999. Herbicide and metabolite movement in different soils as studied by computer assisted microlysimeters. Chemosphere. 39:641-654.
- 17) David A.V. Eckhardt, William M. Kappel, William F. Coon, and Patrick J. Phillips. 1999. Herbicides and their metabolism in Cayuga Lake and its tributaries, New York. U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program—Proceedings of the Technical Meeting Charleston South Carolina March 8-12, 1999. Volume 2 of 3. Contamination of hydrologic systems and related ecosystems. Water-Resources Investigation Report 99-4018B.
- 18) U.S. Environmental Protection Agency. Office of Pesticide Programs. "Metolachlor." Chemical Fact Sheet No. 106. January 1987.
- 19) Extoxnet: Extension Toxicology Network. 2000a. Pesticide information profile: metolachlor. Extension Toxicology Network. 2000b. Metolachlor (Dual) herbicide profile 2/85.

- 20)J.F Fairchild, D.S. Ruessler, P.S. Haverland, and A.R. Carlson. 1997. Comparative sensitivity of *Selenastrum capricornicum* and *Lemna minor* to sixteen herbicides. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 32:353-357.
- 21)Fava, L.P. Bottoni, A. Crobe, and E. Funari. 2000. Leaching properties of some degradation products of alachlor and metolachlor. *Chemosphere*. 41:1503-1508.
- 22)Hall W. Jr. Lenwood, Ronald D. Anderson, Jay Kilian, and Dennis P. Tierney. 1999. Concurrent exposure assessments of atrazine and metolachlor in the mainstem, major tributaries and small streams of the Chesapeake Bay Watershed: Indicators of ecological risk. *Environmental Monitoring and Assessment*. 59:155-190.
- 23)L.R. Holden, J.A. Graham, R.W. Whitman, R.W. Pratt, S.K. Liddle, and L.L. Piper. 1992. Results of national alachlor well water survey. *Environmental Science and Technology*. 26(5): 935 -943. S.J. Kalkhoff, D.W. Kolpin, E.M. Thurman, I. Ferrer, and D. Barcelo. 1998. Degradation of chloroacetanilide herbicides: The prevalence of sulfonic and oxanilic acid metabolites in Iowa groundwater and surface waters. *Environmental Science and Technology*. 32(11): 1738-1740.
- 24)S.J. Kalkhoffand, E.M. Thurman. 1999. The occurrence of chloroacetanilide and triazine herbicide metabolites in streams in Eastern Iowa. Abstracts of the Seventh Symposium on the Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Lawrence, KS, September 14-16, 1999.
- 25)Karuppiah, Makesh, Girvin Liggans, and Gian Gupta. 1997. Effect of river and wetland sediment on toxicity of metolachlor. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 36:180-182.
- 26)Kollman, W. and R. Segawa, 2000. Pest Chemistry Database. Environmental Hazards Assessment Program. California Department of Pesticide Regulation. Sacramento, CA.
- 27)Lin, Yaw-Jian, Makesh Karuppiah, Anugrah Shaw, and Gian Gupta. 1999. Effect of simulated sunlight on atrazine and metolachlor toxicity of surface waters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 43:35-37.

- 28) Mathew, Regi, and Shahamat U. Khan. 1996. Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 44:3996-4000.
- 29) M.D. Muller, T. Poiger, and H. Buser. 2001. Isolation and identification of the metolachlor stereoisomers using high- performance liquid chromatography, polarimetric measurements, and enantioselective gas chromatography. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*. 49 (1): 42-49.
- 30) J.V., Evans, F.E., Doerge, D.R., Churchwell, M.I., Cerniglia, C.E. (1997). "Metabolism of metolachlor by the fungus *Cunninghamella elegans*". *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 32 (2): 117–125.
- 31) Phillips, J. Patrick, David A. Eckhardt, Michael E. Thurman, and Stephen A. Terracciano. Ratios of metolachlor to its metabolites in ground water, tile drain discharge, and surface water in selected areas of New York State, in Morganwalp, D.W., and H.T. Buxton, eds. *U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program—Proceeding of the Technical Meeting, Charleston, South Carolina, March 8-12, 1999—Volume 2 of 3—Contamination of Hydrological Systems and Related Ecosystems: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4018B*, p. 383-393.
- 32) P.J., T.A. Anderson, J.C. Anhalt, and J.R. Coats. 2000. Phytoremediation of atrazine and metolachlor contaminated water with submerged and floating aquatic plants. Abstract. Sanyal, D., and G. Kulshrestha. 1999. Effects of repeated metolachlor applications on its persistence in field soil and degradation kinetics in mixed microbial cultures. *Biology of Fertile Soils*. 30:124-131.
- 33) Mark E. Savoca, Eric M. Sadorf, Mike S. Linhart, and Kymm K.B. Akers. 2000. Effects of land use and hydrogeology on the water quality of alluvial aquifers in Eastern Iowa and Southern Minnesota, 1997. *U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4246*.
- 34) K. Μαυρομανωλάκης, "Pointing S. (2001) Feasibility of bioremediation by white-rot fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*; 57". «Πτυχιακή εργασία: Διάσπαση φυτοφαρμάκων στο έδαφος». Τεχνολογίας Γεωπονίας, Τμήμα θερμ. Καλλιέργειων και Ανθοκομίας, Ανωτατο Τεχνολογικο Εκπαιδευτικο Ιδρυμα Κρητης.

- 35)F.S. Tanaka, B.L. Hoffer, R.G. Wien, Detection of halogenated biphenyls from sunlight photolysis of chlorinated herbicides in aqueous solution, *Pestic. Sci.* 16 (1985) 265–270.
- 36)Weed Science Society of America. 1994. *Herbicide Handbook* 7th Edition, Champaign, IL pp. 197-200.
- 37)World Health Organization. 1996. *Guideline for drinking-water quality*, 2nd ed. Vol. 2. Health Criteria and other supporting information. Geneva, Switzerland. pp. 725-729.
- 38)U.S. Environmental Protection Agency. Office of Pesticide Programs. "Metolachlor." Chemical Fact Sheet No. 106. January 1987.
- 39)C.J. Hapeman-Somich, L. Somasundaram, J.R. Coats (Eds.), *Pesticide Transformation Products. Fate and Significance in the Environment*, ACS, Washington, DC, 1991, pp. 133–147.
- 40)T.A. Albanis, I.K. Konstantinou. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soil-sorbed phase under environmental conditions, *Abstr. Paper Am. Chem. Soc.* 217 (1998) U82.
- 41)Y.J. Lin, M. Karupiah, A. Shaw, G. Gupta. Effect of simulated sunlight on atrazine and metolachlor toxicity of surface waters, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 43 (1999) 35–37.
- 42)R.I. Wilson, S.A. Mabury. Photodegradation of metolachlor: Isolation, identification, and quantification of monochloroacetic acid, *J Agric. Food Chem.* 48 (2000) 944–950.
- 43)H.D. Burrows^a, M. Canle L^{b,*}, J.A Santaballa^b, S. Steenken^c. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 67 (2002) 71-108.

44)M.P. Braverman, T.L. Lavy, and C.J. Barnes. 1986. The degradation and bioactivity of metolachlor in the soil. Weed Sci. 34: 479-484.

45)<http://el.wikipedia.org>

46)C. J. Cramer Essentials of Computational Chemistry, John Wiley & Sons (2002).

47)Clark T. Handbook of Computational Chemistry, Wiley, New York (1985).

48)R. Dronskowski Computational Chemistry of Solid State Materials, Wiley-VCH (2005).495)A.K. Hartmann, Practical Guide to Computer Simulations, World Scientific (2009)

50)Jensen Wiley and John Sons. Introduction to Computational Chemistry, (1999).

51)K.I. Ramachandran, G. Deepa, and Krishnan Namboori. P.K. Computational Chemistry and Molecular Modeling Principles and applications Springer-Verlag GmbH ISBN 978-3-540-77302-3.

52)K. Μανωλκίδης, Μπέζας Κ. "Χημικές Αντιδράσεις", Αθήνα 1976.

53)K. Μανωλκίδης, Μπέζας, Κ. "Στοιχεία οργανικής χημείας", Έκδοση 13η, Αθήνα 1985.

54)Αλεξάνδρου Ν. Ε. "Γενική Οργανική Χημεία, Δομή-Φάσματα-Μηχανισμοί", Τόμοι 1ος και 2ος, Θεσσαλονίκη 1985.

55)3dim-kater.pie.sch.gr/fitofarmaka.htm

56) D. Rogers. Computational Chemistry Using the PC, 3rd Edition, John Wiley & Sons (2003).

57)P.R. Schleyer. Encyclopedia of Computational Chemistry. Wiley, 1998. ISBN 0-471-96588-X.

58)D. Sherrill. Notes on Quantum Mechanics and Computational Chemistry.

- 59)J. Simons. An introduction to Theoretical Chemistry, Cambridge (2003) ISBN 978-0-521-53047-7.
- 60)A. Szabo, N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill (1982).
- 61)D. Young. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems, John Wiley & Sons (2001).
- 62)D. Young's. Introduction to Computational Chemistry.
- 63)Errol G. Lewars, Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Springer (Heidelberg)
- 64)Richards, W.G. Walker and R. K. Hinkley. A bibliography of ab initio molecular wave functions. Oxford: Clarendon Press (1971).
- 65)O.M. Becker. Computational biochemistry and biophysics. New York, N.Y.: Marcel Dekker. ISBN 0-8247-0455-X (2001).
- 66)Henry. F. Schaefer. The electronic structure of atoms and molecules. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co.. pp. 146 (1972).
- 67)Krishnan. Namboori, Ramachandran, K.S. Gopakumar (2008). Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications. Berlin: Springer. ISBN 3-540-77302-9.
- 68)Ira. N. Levine, (1991). Quantum Chemistry. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall. pp. 461–466. ISBN 0-205-12770-3.
- 69)Frank Jensen, (1999). Introduction to Computational Chemistry. John Wiley and Sons. pp. 150–176. ISBN 978-0471980858.
- 70)Smith, S. J. Sutcliffe (1997). "The development of Computational Chemistry in the United Kingdom". Reviews in Computational Chemistry 70: 271–316.
- 71)S. F. and G. B. Cook, C. M. Reeves, I. Shavitt, (1956). "Automatic fundamental calculations of molecular structure". Nature 178 (2): 1207. Bibcode 1956Natur.178.1207B. DOI:10.1038/1781207a0.
- 72)M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids, 1989, Oxford University Press, ISBN 0-19-855645-4.

- 73)A. R. Leach, Molecular Modelling: Principles and Applications, 2001, ISBN 0-582-38210-6.
- 74)A.D. Mackerell (October 2004). "Empirical force fields for biological macromolecules: overview and issues". J Comput Chem 25 (13): 1584–604. DOI:10.1002/jcc.20082. PMID 15264253.
- 75)T. Schlick (2002). Molecular modeling and simulation: an interdisciplinary guide. Berlin: Springer. ISBN 0-387-95404-X.
- 76)Hehre. J. Warren. (2003). A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. Irvine, California: Wavefunction, Inc.. pp. 40–47. ISBN 1-890661-18-X.
- 77)Christopher. J. Cramer. (2002). Essentials of Computational Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.. pp. 153–189. ISBN 0-471-48552-7.
- 78)Food and Agriculture Organization of the United Nations (2002), International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. Retrieved on 2007-10-25.
- 79)R.L. Kellogg,R Nehring,A. Grube,D.W. Goss, and S. Plotkin(February 2000), Environmental indicators of pesticide leaching and runoff from farm fields. United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service. Retrieved on 2007-10-03.
- 80)S. Kuniuki (2001). Effects of organic fertilization and pesticide application on growth and yield of field-grown rice for 10 years. Japanese Journal of Crop Science Volume 70, Issue 4, Pages 530-540. Retrieved 2008-01-08.
- 81)D.C Bouchard, T.L Lavy and D.B. Marx. 1982. Fate of metribuzin, metolachlor, and fluometuron in soil. Weed Sci. 30: 629-632.
- 82)M.P. Braverman, T.L. Lavy, and C.J. Barnes. 1986. The degradation and bioactivity of metolachlor in the soil. Weed Sci. 34: 479-484.
- 83)RTECS Quarterly Microfiche. April 1987. "Metolachlor." AN3430000.

