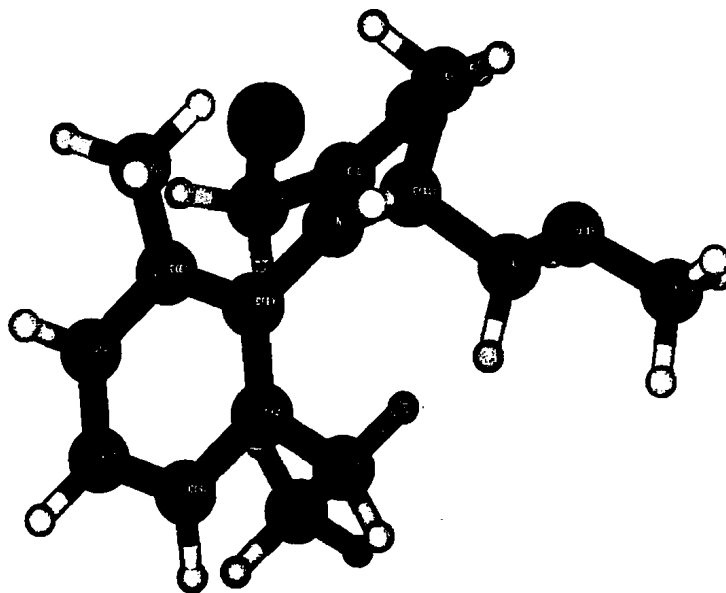




Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**Κατεύθυνση: Χημική Περιβαλλοντική και Υπολογιστική Τεχνολογία -
Προσομοίωση**



Metolachlor

**Υπολογιστική προσομοίωση του μηχανισμού αποικοδόμησης της
Μετολαχλώρης (metolachlor) στο περιβάλλον προς κυκλικά παράγωγα με
αποβολή HCl.**

Γεώργιος Ρώσσος


Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Αγνή Μυλωνά-Κοσμά

Τομέας Φυσικοχημείας

Ιωάννινα 2014



..... 543/2015

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

026000348300



Στην οικογένεια και τους φίλους μου



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 κυκλικά παράγωγα με αποβολή HCl»

Στην διατριβή αυτή, μελετήθηκαν δύο αντιδράσεις αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) στο περιβάλλον προς κυκλικά παράγωγα. Επιλέξαμε την 4-(2-ethyl-6-methylphenyl)-5-methyl-3-morpholinone ως κύριο κυκλικό παράγωγο στην παρούσα μελέτη, διότι αυτό αναφέρεται ως ένα από τα κύρια κυκλικά προϊόντα αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) στο περιβάλλον, σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα που έχουν προκύψει από διάφορους ερευνητές. Τα δύο μονοπάτια αντίδρασης, 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, καθώς και για τα ζιζανιοκτόνα, ενώ η δεύτερη δίνει στοιχεία για την Υπολογιστική Χημεία και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και κάποια στοιχεία Θερμοδυναμικής.

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. Αγγή



Μυλωνά-Κοσμά για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, την κατανόηση και την υπομονή που επέδειξε καθ' όλη την διάρκεια της προσπάθειάς μου.

Ευχαριστώ επίσης, όλη την ομάδα του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και ιδιαίτερα τον κ. Μάριο Κοσμά, Καθηγητή Τομέα Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας και την κ. Αφροδίτη Ταμπάκη, ΕΔΙΠ του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας, με τους οποίους συνεργάστηκα στενά λόγω της υποτροφίας παροχής επικουρικού διδακτικού έργου στο αντίστοιχο εργαστήριο, κατά την διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής: κ. Άδωνι Μιχαηλίδη, Καθηγητή Τομέα Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας, και τον κ. Δημήτριο Παπαγιάννη, Επικουρο Καθηγητή Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών 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, Οκτώβριος 2014

Γεώργιος Ρώσσο



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	i
Περιεχόμενα.....	iii

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Α΄ Μέρος:

A.1 Περιβαλλοντική Χημεία.....	1
A.2 Φυτοφάρμακα.....	2
A.2.1 Γενικά για τα φυτοφάρμακα.....	2
A.2.1.1 Είδη φυτοφαρμάκων.....	3
A.2.1.2 Χρησιμότητα.....	3
A.2.1.3 Επιδράσεις στο περιβάλλον.....	4
A.2.1.4 Συνέπειες στην υγεία.....	5
A.2.1.5 Οδηγίες για την χρήση τους.....	6
A.2.1.6 Μέτρα φύλαξης.....	7
A.2.1.7 Προστασία του καταναλωτή.....	8
A.2.2 Ζιζανιοκτόνα.....	9
A.2.2.1 Ιστορία, πρώτα ζιζανιοκτόνα και ανακαλύψεις.....	9
A.2.2.2 Κατηγορίες ζιζανιοκτόνων.....	11
A.2.2.3 Κατανομή, μεταφορά και διάσπαση των ζιζανιοκτόνων στο περιβάλλον.....	19
A.2.2.4 Μέθοδοι απομάκρυνσης ζιζανιοκτόνων από νερά και υγρά απόβλητα.....	23
A.2.2.5 Επιδράσεις στην υγεία.....	25
A.2.2.6 Οικολογικές επιπτώσεις.....	26



B' Μέρος:

B.1 Εισαγωγικά στοιχεία για την Υπολογιστική Χημεία.....	27
B.1.1 Τι είναι η Υπολογιστική Χημεία.....	27
B.1.2 Ιστορία της Υπολογιστικής Χημείας.....	29
B.1.3 Ακρίβεια της Υπολογιστικής Χημείας.....	31
B.1.4 Μόρια και μοριακοί δεσμοί.....	32
B.1.5 Μέθοδοι-Κατηγορίες.....	37
B.1.5.1 Υπολογιστικές μέθοδοι ab initio.....	39
B.1.5.1.1 Γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών.....	41
B.1.5.1.2 Μέθοδος Hartree-Fock και μαθηματική διατύπωση.....	41
B.1.5.1.3 Αλγόριθμος Hartree-Fock.....	43
B.1.5.1.4 Προσεγγίσεις.....	43
B.1.5.1.5 Περιορισμένη Hartree-Fock (ROHF).....	45
B.1.5.1.6 Μη-περιορισμένη Hartree-Fock.....	46
B.1.5.2 Θεωρία διαταραχών Møller-Plesset (MP).....	47
B.1.5.3 Αλληλεπίδραση διαμόρφωσης (CI).....	48
B.1.5.4 Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (DFT).....	50
B.1.5.5 Μέθοδος Coupled cluster (CC)	54
B.1.5.6 Μοριακή μηχανική και δυναμική.....	59
B.1.5.7 Σύγκριση Μεθόδων.....	62
B.1.6 Σύνολα βάσης.....	63
B.1.6.1 Γενικά.....	63
B.1.6.2 Ελάχιστα σύνολα βάσης.....	64
B.1.6.3 Εκτεταμένα σύνολα βάσης.....	65
B.1.7 Πεδία εφαρμογών της Υπολογιστικής Χημείας.....	66



B.2 Στοιχεία Θερμοδυναμικής.....	68
B.2.1 Μεταβολή ενέργειας κατά τις χημικές μεταβολές - Ενδόθερμες - εξώθερμες αντιδράσεις - Θερμότητα αντίδρασης.....	68
B.2.2 Ενθαλπία.....	69
B.2.3 Ελεύθερη ενέργεια Gibbs.....	72
B.2.3.1 Ορισμοί.....	73
B.2.3.2 Ελεύθερη ενέργεια αντιδράσεων.....	73
B.2.4 Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz.....	75
B.2.4.1 Ορισμός.....	75
B.2.4.2 Μαθηματική ανάπτυξη.....	76
B.2.4.3 Γενικευμένη ενέργεια Helmholtz.....	76
B.2.5 Στερεοδιαταξική ενέργεια-ενεργειακοί παράγοντες.....	77
B.2.5.1 Ενέργεια ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.....	78
B.2.5.2 Ενέργεια παραμόρφωσης γεωμετρίας ισορροπίας.....	79
B.2.5.3 Δυναμικά περιστροφής.....	80
B.2.5.4 Ενέργεια επίδρασης διαλύτη.....	80
B.2.6 Ενέργεια ενεργοποίησης.....	81
B.3 Υπολογιστική Θεώρηση.....	82
B.3.1 Ab initio προγράμματα.....	82
B.3.2 Πληροφορίες για τον αλγόριθμο Gaussian.....	82
B.3.3 Τυπική δομή υπολογιστικού προγράμματος.....	84
B.3.3.1 Αρχείο εισόδου (input file).....	86
B.3.3.2 Αρχείο εξόδου (output file).....	88



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

A' Μέρος:

A.1 Διαδικασίες αποικοδόμησης φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

A.1.1 Υδρόλυση.....	89
A.1.2 Κατάλυση.....	90
A.1.3 Φωτοδιάσπαση – Φωτοκατάλυση.....	92

A.2 Εισαγωγικά στοιχεία για την Μετολαχλώρη (metolachlor)- ανασκόπηση βιβλιογραφικών πειραματικών δεδομένων.....

A.2.1 Παραγωγή της μετολαχλώρης (metolachlor).....	99
A.2.2 Περιβαλλοντική μοίρα της μετολαχλώρης (metolachlor)-Προϊόντα αποικοδόμησης.....	99

A.3 Αντιδράσεις αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) στο περιβάλλον.....

B' Μέρος:

B.1 Χαρακτηρισμός δομών των υπό μελέτη ενώσεων.....

B.1.1 Μετολαχλώρη (metolachlor).....	118
B.1.2 Ακεταμίδια.....	121
B.1.2.1 Ακεταμίδιο 1.....	122
B.1.2.2 Ακεταμίδιο 2.....	125
B.1.3 s-Μορφολινόνη (4-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-2-hydroxy-5-methyl-3- morpholinone).....	129
B.1.4 Μεθανόλη (CH ₃ OH).....	136



B.1.5 Νερό (H₂O)	141
B.1.6 Υδροχλώριο (HCl)	146
B.2 Ενεργειακή μελέτη των αντιδράσεων αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor)	153
B.3 Συμπεράσματα	156
Γ' Μέρος: Βιβλιογραφία	159



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Α΄ Μέρος:

Α.1 Περιβαλλοντική Χημεία

Περιβαλλοντική χημεία είναι η επιστημονική μελέτη των χημικών και βιοχημικών φαινομένων που συμβαίνουν στο φυσικό περιβάλλον. Δεν πρέπει να συγχέεται 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 ενώσεων στον αέρα, το έδαφος, το νερό και το περιβάλλον. Ακόμη, μελετά και την επίδραση της ανθρώπινης δραστηριότητας στα προηγούμενα. Η περιβαλλοντική χημεία είναι μια 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 περιβαλλοντική χημεία περιλαμβάνει, πρώτα την κατανόηση του πώς συμπεριφέρεται το αμόλυντο περιβάλλον, ποιες χημικές ουσίες και σε ποιες συγκεντρώσεις υπάρχουν φυσικά σε αυτό, και με ποια αποτελέσματα. Χωρίς αυτό, θα ήταν αδύνατο να μελετήσει με ακρίβεια τις επιπτώσεις των ανθρώπων στο περιβάλλον, μέσω της απελευθέρωσης χημικών ουσιών.

Οι περιβαλλοντικοί χημικοί βασίζονται σε μια σειρά από έννοιες της χημείας και διάφορες επιστήμες του περιβάλλοντος για να βοηθηθούν στην μελέτη τους για το τι συμβαίνει σε ένα είδος χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Σημαντικές γενικές έννοιες από τη χημεία, περιλαμβάνουν την κατανόηση των χημικών αντιδράσεων και εξισώσεων, των λύσεων, των μονάδων, της δειγματοληψίας και των αναλυτικών τεχνικών.[1]



A.2 Φυτοφάρμακα

A.2.1 Γενικά για τα φυτοφάρμακα

Φυτοφάρμακα λέγονται 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 παραθειό. 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.

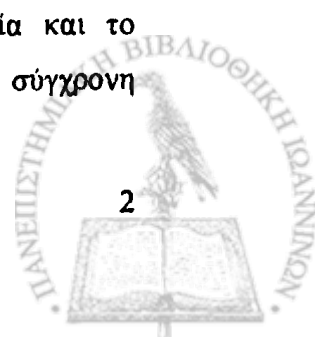
Ταυτόχρονα η προσφορά τους ήταν μεγάλη και στην προστασία της δημόσιας υγείας με την καταπολέμηση ενοχλητικών εντόμων, που έφεραν διάφορες ασθένειες στον άνθρωπο, και ανοίγονται νέοι ορίζοντες στη βελτίωση της ποιότητας της ανθρώπινης ζωής.

Έτσι, τα φυτοφάρμακα αντιμετωπίζονται από 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 δεν 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, οι οποίοι όμως θα πρέπει να έχουν την συνεργασία και υποστήριξη του κράτους.

A.2.1.1 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.2.1.2 Χρησιμότητα

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 «εργατικά χέρια».

Ακόμη, 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.2.1.3 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 καθίσταται σαφές λοιπόν, 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, 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.2.1.4 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 επιδράσεις 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 (όπως στο Μοπάλντ της Ινδίας το 1984)

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 μεταξύ των συνεπειών στο φυσικό περιβάλλον, είναι και η μόλυνση του νερού.

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.2.1.5 Οδηγίες για την χρήση τους

Οι κίνδυνοι 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 η 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 απορρίπτονται 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.2.1.6 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, απορρυπαντικά 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.2.1.7 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 ξύδι.
- Η αποφλοιώση δεν είναι απαραίτητη. Όταν γίνεται όμως μειώνει τα υπολείμματα 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 παρουσίας 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.

[2], [9]

A.2.2 Ζιζανιοκτόνα

Τα ζιζανιοκτόνα είναι παρασιτοκτόνα, τα οποία χρησιμοποιούνται για την εξολόθρευση ανεπιθύμητων φυτών. Επιλεγμένα ζιζανιοκτόνα χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση συγκεκριμένων κινδύνων, αφήνοντας την επιθυμητή σοδειά σχετικά αβλαβή. Μερικά από αυτά, ενεργούν επηρεάζοντας την ανάπτυξη του ζιζανίου και συχνά είναι συνθετικές απομιμήσεις φυσικών φυτικών ορμονών. Τα ζιζανιοκτόνα τα οποία χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό βιομηχανικών περιοχών, περιοχών αποβλήτων και σιδηροδρομικών γραμμών, δεν είναι επιλεκτικά και καταστρέφουν όλα τα φυτά με τα οποία έρχονται σε επαφή. Μικρότερες ποσότητες χρησιμοποιούνται σε δασώδεις περιοχές, μέρη βοσκής και σε ελεγχόμενες περιοχές διατήρησης άγριας ζωής.

Μερικά φυτά παράγουν φυσικά ζιζανιοκτόνα, όπως είναι το γένος *Juglans* (καρυδιά), ή το «δέντρο του παραδείσου» (*Ailanthus altissima*). Αυτή η ιδιότητα παραγωγής φυσικών ζιζανιοκτόνων, και άλλες παρόμοιες χημικές αλληλεπιδράσεις, ονομάζεται «αλληλοπάθεια».

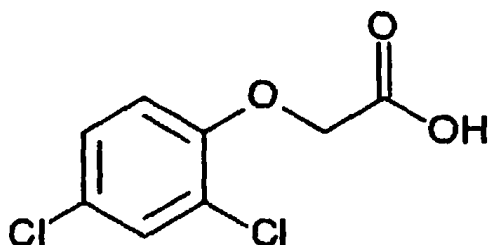
Τα ζιζανιοκτόνα χρησιμοποιούνται ευρέως στην γεωργία και στην κηπουρική. Στις Η.Π.Α. το 70% περίπου των παρασιτοκτόνων που χρησιμοποιούνται, είναι ζιζανιοκτόνα.

A.2.2.1 Ιστορία, πρώτα ζιζανιοκτόνα και ανακαλύψεις

Προτού να γίνει τόσο ευρεία χρήση των ζιζανιοκτόνων, για τον έλεγχο των ζιζανίων χρησιμοποιούνταν άλλες μέθοδοι, όπως: αλλαγή στο pH, στην συγκέντρωση αλάτων και την γονιμότητα του χώματος. Επίσης, χρησιμοποιούνταν, και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται, ο μηχανικός έλεγχος (συμπεριλαμβανομένης της καλλιέργειας).

Ενώ οι έρευνες για χημικά ζιζανιοκτόνα ξεκίνησαν στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, το πρώτο σημαντικό επίτευγμα, ήταν αποτέλεσμα έρευνας που πραγματοποιήθηκε τόσο στο Ηνωμένο Βασίλειο όσο και στις Η.Π.Α., κατά την διάρκεια του 2^{ου} Παγκοσμίου Πολέμου, με σκοπό την χρήση πρακτόρων ως βιολογικά όπλα. Το πρώτο σύγχρονο ζιζανιοκτόνο, το 24-D, ανακαλύφθηκε και σχεδιάστηκε από τον W. G. Templeman στην βιομηχανία Imperial Chemical Industries. Το 1940, έδειξε ότι: «οι ουσίες

ανάπτυξης εάν εφαρμοστούν κατάλληλα, μπορούν να καταστρέψουν συγκεκριμένα πλατύφυλλα ζιζάνια στα δημητριακά χωρίς να βλάψουν την σοδειά». Μέχρι το 1941, η ομάδα του πέτυχε την σύνθεση του χημικού αυτού ζιζανιοκτόνου. Το ίδιο έτος, ο Rokorny στις Η.Π.Α. πέτυχε ακριβώς το ίδιο.



24-D: το πρώτο χημικό ζιζανιοκτόνο

Ανεξάρτητα, μία ομάδα με επικεφαλή τον Juda Hirsch Quastel, που εργαζόταν στον πειραματικό σταθμό Rothamsted Experimental Station, έκανε την ίδια ανακάλυψη. Ο Quastel, ανέλαβε από το συμβούλιο Agricultural Research Council (ARC), να ανακαλύψει μεθόδους για βελτίωση της διάρκειας της σοδειάς. Αναλύοντας το χώμα ως δυναμικό σύστημα, παρά σαν μια μεμονωμένη ουσία, κατάφερε να εφαρμόσει νέες τεχνικές. Κατόρθωσε να ποσοτικοποιήσει την επίδραση διαφόρων φυτικών ορμονών, αναστολέων και άλλων χημικών, στην λειτουργία των μικροοργανισμών στο χώμα, και να τους οδηγήσει στην άμεση επίδραση στην ανάπτυξη των φυτών. Ενώ όλη η εργασία της ομάδας παρέμενε μυστική, κάποιες ανακαλύψεις αναπτύχθηκαν για εμπορική χρήση μετά τον πόλεμο, μεταξύ των οποίων και η ένωση 24-D.

Όταν το ζιζανιοκτόνο αυτό, βγήκε στην αγορά το 1946, πυροδότησε μία παγκόσμια επανάσταση στην γεωργία, και έγινε το πρώτο επιτυχημένο επιλεκτικό ζιζανιοκτόνο. Παρείχε ενισχυμένο έλεγχο ζιζανίων στο αλεύρι, στο καλαμπόκι, το ρύζι και τα δημητριακά, καθώς και σε αντίστοιχες σοδειές, διότι κατέστρεφε τα πλατύφυλλα ζιζάνια, αλλά όχι όμως τα περισσότερα αγριόχορτα. Το χαμηλό κόστος του 24-D, οδήγησε στην συνεχή του χρήση μέχρι και σήμερα, και παραμένει ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα σε όλο τον κόσμο. Τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα σήμερα, χρησιμοποιούν στην δομή τους κάποιο άλας αμίνης (συνήθως trimethylamine), ή έναν από τους πολλούς εστέρες της αρχικής ένωσης, διότι είναι πιο εύκολο να χρησιμοποιηθούν από τα οξέα.

Άλλες ανακαλύψεις

Η οικογένεια των τριαζινικών ζιζανιοκτόνων, που περιλαμβάνει και την ατραζίνη, εισήχθηκε το 1950. Έχουν την ιδιαιτερότητα να ξεχωρίζουν ως η οικογένεια ζιζανιοκτόνων με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον όσον αφορά την μόλυνση των επίγειων υδάτων. Η ατραζίνη δεν αποικοδομείται αμέσως (μέσα σε λίγες εβδομάδες) όταν εφαρμοστεί σε έδαφος με πάνω από ουδέτερο pH. Κάτω από συνθήκες αλκαλικού χώματος, η ατραζίνη μπορεί να μεταφέρεται μέσα στο χώμα μέσω του νερού της βροχής, προκαλώντας μόλυνση. Για αυτό τον λόγο, η ατραζίνη θεωρείται ότι έχει μία γενικά ανεπιθύμητη ιδιότητα των ζιζανιοκτόνων.

Το glyphosate (Roundup) εισήχθηκε το 1974 για μη-επιλεκτικό έλεγχο ζιζανίων. Ακολουθώντας την ανάπτυξη φυτών σοδειών ανθεκτικών στο glyphosate, πλέον χρησιμοποιείται ευρέως για επιλεκτικό έλεγχο ζιζανίων σε αναπτυσσόμενες σοδειές.

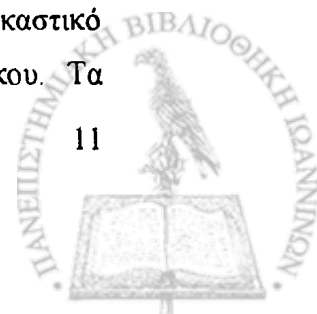
Πολλά σύγχρονα χημικά ζιζανιοκτόνα για την γεωργία, είναι ειδικά σχεδιασμένα να αποσυντίθενται σε μικρό χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή τους. Αυτό είναι επιθυμητό, μιας και επιτρέπει στην σοδειά, που μπορεί να επηρεαστεί από το ζιζανιοκτόνο, να μεγαλώσει στην περιοχή αυτή και στο μέλλον. Ωστόσο, τα ζιζανιοκτόνα τα οποία αποσυντίθενται γρήγορα, συχνά δεν παρέχουν μακράς διάρκειας έλεγχο ζιζανίων.

Άλλα ζιζανιοκτόνα τα οποία υπάρχουν, είναι: τα ανιλδικά, μιδαζολινόνης, οξαδιαζόλης, αμιδικά, βιπυριδινίου, θειοκαρβονυλικά, ουρασιλικά και άλλα, ανάλογα με την ένωση που έχουν ως βάση. [10]-[20]

A.2.2.2 Κατηγορίες 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 ακαλλιέργητες εκτάσεις ή σε 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 σε αυτό. Έτσι δρουν σε 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:

1. Τα προσπαρτικά ή 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 ή μεγαλύτερο.
2. 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.
3. Τα μεταφυτρωτικά, που εφαρμόζονται μετά το φύτευμα των φυτών της καλλιέργειας.

Ανάλογα με τον τρόπο επέμβασης οι εφαρμογές ζιζανιοκτόνων διακρίνονται σε:

1. Γενικές, όταν εφαρμόζονται στα καλλιεργούμενα φυτά και στα ζιζάνια, και αυτό είναι δυνατό μόνο για τα εκλεκτικά ζιζανιοκτόνα.
2. Κατευθυνόμενες, όταν εφαρμόζονται μόνο στα ζιζάνια, φροντίζοντας να μη διαβραχούν τα καλλιεργούμενα φυτά, κι αυτό είναι απαραίτητο για τα καθολικά ζιζανιοκτόνα, και
3. Σε λωρίδες, ή σε κηλίδες όταν τα ζιζανιοκτόνα δεν βρίσκονται διάσπαρτα σε όλη την επιφάνεια του αγρού, οπότε γίνεται εντοπισμένη εφαρμογή για



οικονομία ψεκαστικού διαλύματος. 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 κolloειδή 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 των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος έχει επίσης σημασία επειδή σχετίζεται άμεσα με τη διάρκεια της καταπολέμησης των ζιζανίων αλλά και με πιθανές ανεπιθύμητες φυτοτοξικότητες στα φυτά επόμενων καλλιεργειών. 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, απορρόφηση από τις ρίζες των φυτών ή προσρόφηση στα κolloειδή της αργίλου και της οργανικής ουσίας, ή
2. με διάσπαση, που μπορεί να είναι χημική, φωτοχημική ή να οφείλεται σε βιοχημική αποσύνθεση.

Κατάταξη ζιζανιοκτόνων ανάλογα με τη χημική τους σύσταση

A. 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 θεικού οξέος (5%). Είναι εκλεκτικά μεταφωτρωτικά ζιζανιοκτόνα επαφής. Χρησιμοποιήθηκαν σε καλλιέργειες σιτηρών για καταπολέμηση σταυρανθών. Προκαλούν μετουσίωση των πρωτεϊνών και αποδιοργάνωση της χλωροφύλλης, του πυρήνα και των πλαστιδίων.

Το **σουλφαμινικό αμμώνιο** ή A.M.S. ($\text{NH}_4\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$) χρησιμοποιήθηκε μετά το 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο για την καταπολέμηση ξυλωδών ζιζανίων και ιδιαίτερα του κισσού, με κατευθυνόμενο ψεκασμό σε οπωράνες. Είναι καθολικό ζιζανιοκτόνο φυλλώματος. Προκαλεί αφυδάτωση και πλασμόλυση στα κύτταρα. Προσβάλλει τα μέταλλα.

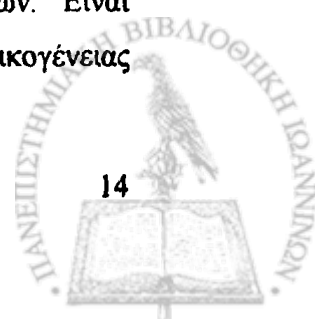
Το **χλωρικό νάτριο** είναι καθολικό ζιζανιοκτόνο με διασυστηματική δράση και υπολειμματική διάρκεια περίπου 6 μήνες. Πάντως ενώ στα 27 Kg/στρέμμα δρα σαν καθολικό ζιζανιοκτόνο, στα 13 Kg/στρέμμα καταπολεμά μόνο τα ετήσια ποώδη ζιζάνια. Προσβάλλει τα μέταλλα, και είναι ισχυρό οξειδωτικό προκαλώντας έτσι κίνδυνο πυρκαγιάς. Γι' αυτό κυκλοφορεί στο εμπόριο σαν σκόνη, με προσθήκη χλωριούχου νατρίου και φωσφορικού νατρίου σαν αντιαναφλεκτικά, καθώς και σαν πυκνό υδατικό διάλυμα με χλωριούχο ασβέστιο επίσης σαν αντιαναφλεκτικό.

B. 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 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο, ο αριθμός των οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη 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 στις ομάδες που ακολουθούν.

1. Πετρέλαιο

Στη ζιζανιοκτονία χρησιμοποιείται κλάσμα του πετρελαίου που αποστάζεται στους 150° – 210°C και περιέχει κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες 75-85% και αρωματικούς 15-85%. Έχει μεγάλη διεισδυτική ικανότητα στους φυτικούς ιστούς, όπου αποδιοργανώνει την πρωτοπλασματική μεμβράνη των κυττάρων. Είναι καθολικό ζιζανιοκτόνο επαφής, αλλά δεν προσβάλλει είδη της οικογένειας Umbelliferae (καρότα, μαϊντανό, γογγύλια, κ.α.).



2. Οργανοαρσενικούχα

Είναι παράγωγα ενώσεων του πεντασθενούς αρσενικού που αντικαθιστά το φώσφορο στα συστατικά του φυτού. Στην ομάδα αυτή ανήκουν τα εξής:

- **Κακοδυλικό οξύ.** Είναι καθολικό ζιζανιοκτόνο επαφής, χρησιμοποιείται σε ακαλλιέργητες εκτάσεις και κυκλοφορεί σε μίγματα με άλλα ζιζανιοκτόνα.
- **Μεθυλαρσονικό μονονάτριο ή MSMA.** Είναι μεταφυτρωτικό εκλεκτικό, διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο φυλλώματος.
- **Μεθυλαρσονικό δινάτριο ή DSMA.** Δρα με επαφή. Χρησιμοποιείται στο βαμβάκι.

3. Φαινοξυ-αλειφατικά παράγωγα

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις οι ενώσεις αυτές δρουν σαν αυξίνες των φυτών, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι εκλεκτικά διασυστηματικά ζιζανιοκτόνα. Ο τρόπος δράσης τους δεν έχει αποσαφηνισθεί. Είναι πάντως γνωστό ότι παρεμβαίνουν στο μεταβολισμό των νουκλεϊνικών οξέων, των σακχάρων και του φωσφόρου, καθώς και στην κυτταροτομία. Πάντως η εκλεκτική τους δράση, μπορεί και να οφείλεται μερικά στη διαφορά ταχύτητας πρόσληψής τους από τα ευαίσθητα και τα ανθεκτικά είδη φυτών. Όμως θα πρέπει να οφείλεται κατά κύριο λόγο σε βιοχημικά αίτια.

Στην ομάδα ανήκουν τα εξής:

- **2, 4-D.** Είναι μεταφυτρωτικό, διασυστηματικό, εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο.
- **MCPA.** Έχει ιδιότητες ανάλογες με το 2, 4-D αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε ποικιλίες σίτου ευαίσθητες στο 2, 4-D.
- **2,4,5-T.** Είναι ζιζανιοκτόνο κατάλληλο για ξυλώδη ζιζάνια.
- **2,4 – DB και diclofop methyl.**

4. Αμίδια

Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει ζιζανιοκτόνα προφυτρωτικά και μεταφυτρωτικά. Έχουν απλή μοριακή δομή με χαρακτηριστικό την αμινοομάδα (R-CO.NH₂) και αποικοδομούνται εύκολα μέσα στους φυτικούς ιστούς και στο έδαφος. Τα αμιδικά ζιζανιοκτόνα δεν δρουν όλα με τον ίδιο μηχανισμό. Αυτό αποδεικνύεται και από το

γεγονός ότι άλλα είναι ζιζανιοκτόνα εδάφους (*alachlor*, *naphtalam*) και άλλα φυλλώματος (*propanil*).

Το **alachlor** είναι προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους ταχείας δράσης με υπολειμματική διάρκεια 2-3 μήνες. Επειδή απορροφάται ελάχιστα από τα κολλοειδή του εδάφους, δίδει καλά αποτελέσματα σε αργιλώδη και οργανικά εδάφη.

5. Παράγωγα νιτροτολοϊδίνης

Είναι προφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα εδάφους. Στην ομάδα αυτή περιλαμβάνονται τα **trifluralin**, **benfluralin**, **ethafluralin**.

6. Παράγωγα ουρίας

Είναι ζιζανιοκτόνα εδάφους που προσλαμβάνονται από τις ρίζες. Είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό και προσροφώνται ισχυρά από τα εδαφικά κολλοειδή, κυρίως από την οργανική ουσία. Δρουν σταματώντας τη φωτοσύνθεση και τη σύνθεση των σακχάρων. Στην ομάδα αυτή περιλαμβάνονται τα ακόλουθα:

- **diuron**: Είναι προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους.
- **monolinuron**: Προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους αλλά και επαφής.
- **linuron**: Διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο εδάφους.
- **fluometuron**: Προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους.

7. Καρβαμιδικά

Εμφανίσθηκαν το 1945 και ήταν κυρίως εκλεκτικά, προφυτρωτικά. Πρώτο ήταν το **profam** και ακολούθησαν τα **chlorprofam**, **barban** και **terbutol**. Δρουν αναστέλλοντας την κυτταροτομία και την ανάπτυξη των ιστών. Οι ενώσεις αυτές ονομάσθηκαν **αρυλοκαρβαμιδικές** γιατί περιέχουν όλες στο μόριο τους μια αρυλοκαρβαμιδική ομάδα, δηλαδή έναν εξαμελή δακτύλιο ατόμων άνθρακα.

Σημαντικά μέλη της ομάδας αυτής είναι:

- **chlorprofam**: Προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους.
- **phenmedipham**: Ζιζανιοκτόνο φυλλώματος.

Υποομάδα των καρβαμιδικών αποτελούν τα **διθειοκαρβαμιδικά** ζιζανιοκτόνα. Είναι πτητικές ενώσεις και για αυτό τον λόγο ενσωματώνονται στο έδαφος κατά την εφαρμογή τους. Μέλη της υποομάδας αυτής είναι:

- **cycloate**: Προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους.
- **E.P.T.C.**: Προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους.

8. Τριαζίνες

Το όνομα της ομάδας, προέρχεται από τον τριαζινικό δακτύλιο που περιέχεται στο μόριό τους, δηλαδή έναν εξαμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο με τρία άτομα αζώτου. Περιλαμβάνουν ουσίες που δρουν με ισχυρή παρεμπόδιση της φωτοσύνθεσης. Είναι ζιζανιοκτόνα εδάφους με προφυτρωτική δράση στα ζιζάνια και μεγάλη υπολειμματική διάρκεια. Προσλαμβάνονται από τις ρίζες, αλλά η δράση τους εκδηλώνεται στα φύλλα. Καταστρέφουν τα ευαίσθητα σε αυτά ζιζάνια στο στάδιο του φύτρου. Περιλαμβάνουν μερικά από τα σπουδαιότερα εκλεκτικά ζιζανιοκτόνα γεωργικής χρήσης. Χρησιμοποιούνται με ενσωμάτωση στο έδαφος. Στην ομάδα αυτή περιλαμβάνονται τα ακόλουθα ζιζανιοκτόνα:

- **simazine**: Προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους με μεγάλη υπολειμματική διάρκεια. Σε μεγάλες δόσεις είναι καθολικό ζιζανιοκτόνο.
- **atrazine**: Προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους.
- **prometryne**: Προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό.
- **cyanazine**: Προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό.
- **metribuzine**: Καταπολεμά πλατύφυλλα και αγρωστώδη σε καλλιέργειες πατάτας και τομάτας.
- **metamitron**: Χρησιμοποιείται στα ζαχαρότευτλα.

9. Άλλες ετεροκυκλικές ενώσεις

Είναι ενώσεις με ετεροκυκλικό δακτύλιο με δύο άτομα αζώτου. Ζιζανιοκτόνα της ομάδας αυτής είναι:

- **amitrole**: Μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο φυλλώματος με καθολική δράση. Εφαρμόζεται μερικές φορές στο έδαφος.
- **oxadiazon**: Προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους.
- **bromacil**: Καθολικό ζιζανιοκτόνο εδάφους.
- **lenacil**: Προφυτρωτικό εδάφους με χρήση στα τεύτλα.

- **terbacil**: Προφυτρωτικό εδάφους για δενδρώδεις καλλιέργειες.

10. Παράγωγα του βενζοϊκού και φθαλικού οξέος

Τα πρώτα έχουν στο μόριό τους εξαμελή δακτύλιο με μια καρβοξυλική ομάδα, τα δεύτερα με δύο καρβοξυλικές ομάδες. Περιλαμβάνουν ζιζανιοκτόνα εδάφους και φυλλώματος, ενώ ορισμένα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος έχουν και φυτορμονικές ιδιότητες (π.χ. T.B.A.). Περιλαμβάνουν:

- **dicamba**: Εκλεκτικό διασυστηματικό φυλλώματος. Χρησιμοποιείται μεταφυτρωτικά στο σιτάρι.
- **chlorthal dimethyl**: Προφυτρωτικό εδάφους για κρεμμύδια, πράσα και πατάτα.
- **naptalam**: Προφυτρωτικό εδάφους για πεπόνια και άλλα κολοκυνθοειδή. (Προσοχή: τα τεύτλα, οι τομάτες, το σπανάκι και τα μαρούλια είναι πολύ ευαίσθητα.)

11. Διπυριδίλια.

Δρουν καταστρέφοντας την χλωροφύλλη και τις κυτταρικές μεμβράνες. Είναι πιο δραστικά στο φως παρά στο σκοτάδι. Προσροφώνται ισχυρά από τα κολοειδή του εδάφους. Έχουν ταχεία δράση.

- **paraquat**: Καθολικό ζιζανιοκτόνο επαφής για αγρωστώδη. Η εισπνοή των ψεκασμών είναι εξαιρετικά επικίνδυνη. Η κατάποση του σκευάσματος είναι θανατηφόρα σε κάθε περίπτωση.
- **diquat**: Παρόμοιο με το paraquat αλλά είναι λιγότερο τοξικό και πιο δραστικό στα πλατύφυλλα.

12. Άλλες οργανικές ενώσεις.

- **glyphosate**: Μεταφυτρωτικό διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο φυλλώματος ιδιαίτερα ευρείας χρήσης.
- **flamprop-m-isopropyl**: Εκλεκτικό μεταφυτρωτικό φυλλώματος.

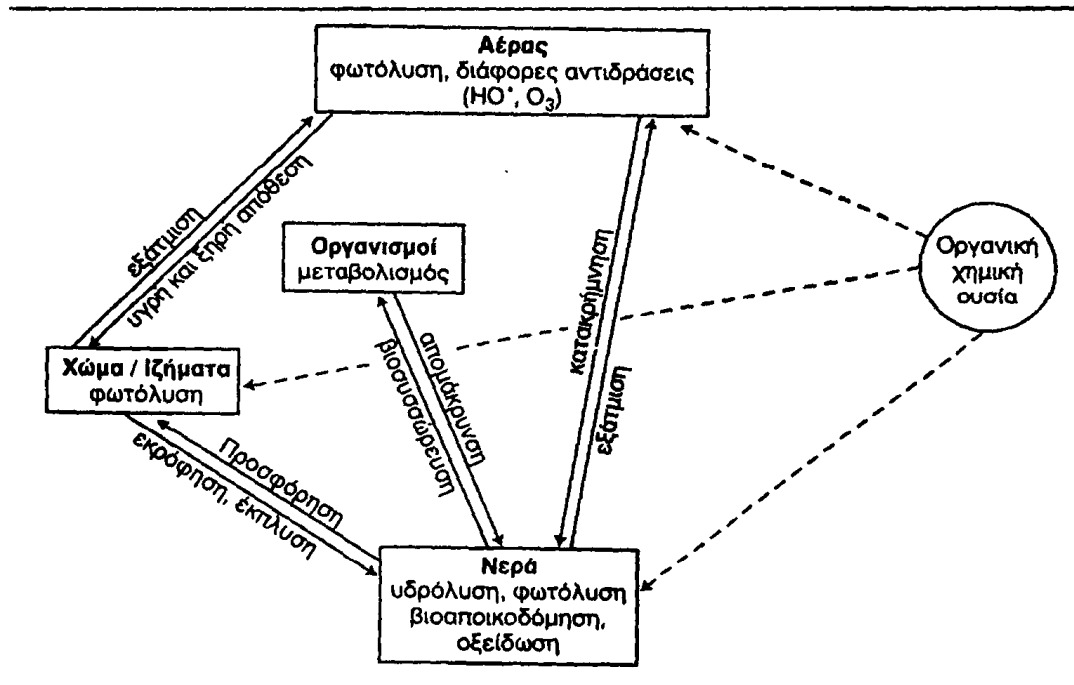
[10]-[20]

A.2.2.3 Κατανομή, μεταφορά και διάσπαση των ζιζανιοκτόνων στο περιβάλλον

Μετά την είσοδό τους στο περιβάλλον, τα ζιζανιοκτόνα κατανέμονται στις τρεις φάσεις, δηλαδή στο νερό, το έδαφος και τον αέρα και υπόκεινται σε διεργασίες μετασχηματισμού και διάσπασής τους. Η κατανομή τους και η τύχη τους εξαρτάται τόσο από τα χαρακτηριστικά και τη σύσταση του μέσου στο οποίο βρίσκονται, όσο και από τις ιδιότητες της ίδιας της ένωσης. Έτσι, σημαντικό ρόλο παίζουν εδαφικοί παράγοντες, όπως: ο τύπος του εδάφους, η σύστασή του, η ικανότητα συγκράτησης της υγρασίας, το pH και το πορώδες. Επίσης, επιδρούν κλιματικοί παράγοντες, περιλαμβανομένου του ετήσιου ποσοστού βροχόπτωσης, της θερμοκρασίας και της εξάτμισης, και τέλος περιβαλλοντικοί παράμετροι όπως η κλίση του εδάφους, η ύπαρξη ευαίσθητων περιβαλλοντικών περιοχών (λίμνες, ποτάμια, ρεύματα, κατοικημένες περιοχές). Όσον αφορά στη συμπεριφορά των δραστικών ουσιών σε υδατικά συστήματα, σημαντικό ρόλο, παίζουν: το βάθος και η επιφάνεια της υδατικής μάζας, ο τύπος και η επιφάνεια του ιζήματος, η μορφή και η ταχύτητα της ροής του νερού, το pH, η αλατότητα και η περιεχόμενη βιομάζα.

Οι σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες των ζιζανιοκτόνων που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους και την τύχη τους στο περιβάλλον, είναι: η σχετική τους μοριακή μάζα, η διαλυτότητά τους στο νερό και η τάση ατμών τους. Ενδεικτικοί της κατανομής των ζιζανιοκτόνων είναι και οι συντελεστές οργανικού άνθρακα, K_{oc} , που ορίζει την κατανομή μιας ένωσης μεταξύ του οργανικού άνθρακα των εδαφών και του νερού και οκτανόλης/νερού, K_{ow} , που ορίζει την κατανομή μιας ένωσης μεταξύ ενός οργανικού διαλύτη (οκτανόλη) και του νερού. Μεγάλες τιμές K_{oc} αντιστοιχούν σε σημαντική ρόφηση των ζιζανιοκτόνων στην οργανική ύλη του εδάφους ή των αιωρούμενων σωματιδίων, επηρεάζοντας έτσι και άλλες διεργασίες μεταφοράς και διάσπασης των οργανικών μορίων, όπως η βιοδιάσπαση και η έκπλυση. Ο συντελεστής K_{ow} έχει συσχετιστεί με τη ρόφηση σε εδάφη, την έκπλυση και τη βιοσυσσώρευση, η ιδιότητα ωστόσο που κυρίως προβλέπεται από αυτόν είναι η διαλυτότητα του ζιζανιοκτόνων.

Οι διεργασίες μεταφοράς, μετασχηματισμού και διάσπασης των ζιζανιοκτόνων στο περιβάλλον παρουσιάζονται επιγραμματικά στο επόμενο σχήμα και μπορούν να συνοψιστούν στις εξής:



Μεταφορά και διεργασίες μετασχηματισμού των ζιζανιοκτόνων στο περιβάλλον.

- **Ρόφηση**

Η ρόφηση αποτελεί την πιο ενδιαφέρουσα φυσικοχημική διεργασία που επηρεάζει την συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος και στο νερό καθορίζοντας έτσι τη βιοδιαθεσιμότητά τους και την κατανομή των συγκεντρώσεων αυτών και των μεταβολιτών τους στις διάφορες φάσεις. Αρκετοί μηχανισμοί προτείνονται για την ρόφηση των οργανικών μορίων σε εδάφη και ιζήματα, οι πιο σημαντικοί όμως, είναι η φυσική ρόφηση που συνεπάγεται δυνάμεις Van der Waals, δεσμούς υδρογόνου, δυνάμεις διπόλου-διπόλου, και η χημική ρόφηση. Η φυσική ρόφηση είναι συνήθως γρήγορο και αντιστρεπτό φαινόμενο, λόγω των μικρών ενεργειακών απαιτήσεων που σχετίζονται με αυτό.

- **Έκπλυση (leaching)**

Η έκπλυση είναι ένας σημαντικός παράγοντας μεταφοράς και αντιπροσωπεύει την κίνηση ενός ζιζανιοκτόνου από την επιφάνεια προς βαθύτερα στρώματα εδάφους, που γίνεται με την βοήθεια του νερού και εξαρτάται από την διαλυτότητά του, την προσρόφησή του στα κολλοειδή του εδάφους, όπως επίσης και από το ύψος της βροχόπτωσης και της άρδευσης. Έτσι, τα ζιζανιοκτόνα που δεν έχουν μεγάλη διαλυτότητα ή προσροφώνται από το έδαφος, έχουν πολύ μικρό βαθμό έκπλυσης και παραμένουν στα ανώτερα στρώματα του εδάφους. Ως γενικός κανόνας ισχύει ότι, η οργανική ύλη, ο μικροβιακός πληθυσμός και ο ρυθμός της διάσπασης των ζιζανιοκτόνων μειώνεται σε μεγαλύτερα βάθη του εδάφους. Επομένως, αν το ζιζανιοκτόνο εκπλυθεί από τα ανώτερα στρώματα του εδάφους, συνήθως ευνοείται η περαιτέρω έκπλυσή του, και είναι πιθανόν να προκαλέσει έτσι και ρύπανση των υπόγειων υδάτων.

- **Εξάτμιση**

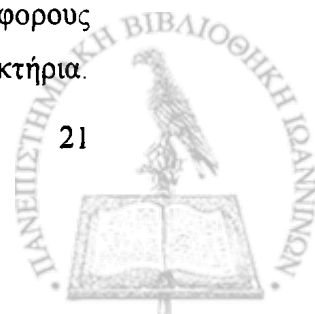
Η μεταφορά ενός ζιζανιοκτόνου από το νερό ή το έδαφος στον αέρα γίνεται, κατά κύριο λόγο, μέσω της εξάτμισης. Η μεταφορά είναι ανάλογη της πτητικότητας του ζιζανιοκτόνου και ελαττώνεται με την προσρόφησή του στο έδαφος. Επίσης, αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ταχύτητας εξάτμισης. Ο μηχανισμός αυτός είναι σημαντικότερος στο χρόνο, άμεσα μετά την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων στα φυτά ή γενικότερα την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον.

- **Βιοδιάσπαση- Βιοσυσσώρευση**

Οι ζωντανοί οργανισμοί αλληλεπιδρούν με τα ζιζανιοκτόνα με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους:

1) Αποδομούνται σημαντικά από τους μικροοργανισμούς ακόμα και σε ανόργανα συστατικά, όπως διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και νερό. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται **βιοδιάσπαση**.

2) Μετασχηματίζονται από τους οργανισμούς και αποβάλλονται από αυτούς. Η διαδικασία αυτή λέγεται **βιομετασχηματισμός** και προκαλείται από διάφορους υδατικούς και εδαφικούς οργανισμούς, όπως μικρόβια, άλγη, μύκητες και βακτήρια.



Οι συνθήκες που ευνοούν τη βιοδιάσπαση ή το βιομετασχηματισμό είναι αυτές που ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, δηλαδή: υψηλή θερμοκρασία και υγρασία, υπόστρωμα πλούσιο σε οργανικά και θρεπτικά συστατικά, αερισμός. Η ταχύτητα του μικροβιακού μεταβολισμού είναι συνάρτηση τριών μεταβλητών:

α) της διαθεσιμότητας των χημικών μορίων προς τους μικροοργανισμούς και τα ένζυμα που τα μεταβολίζουν,

β) της ποσότητας των μικροοργανισμών και των ενζυμικών συστημάτων,

γ) της σύστασης και του επιπέδου δραστηριότητας αυτών των οργανισμών.

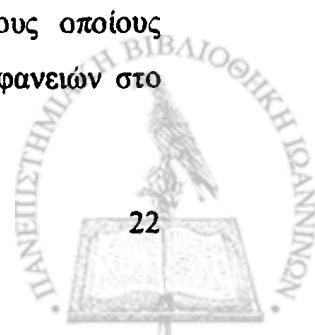
3) Σε άλλη περίπτωση τα ζιζανιοκτόνα μπορούν να συσσωρευτούν στο σώμα οργανισμών, είτε με απ' ευθείας πρόσληψη από τον περιβάλλοντα χώρο, είτε μέσω της τροφής, έχοντας έτσι τοξικές επιδράσεις, οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν ακόμα και το θάνατο. Η διεργασία αυτή ονομάζεται **βιοσυσσώρευση**.

4) Τέλος, μεταφέρονται μέσω της τροφικής αλυσίδας και μπορεί να συσσωρευτούν και σε ανώτερους οργανισμούς και η διεργασία αυτή αναφέρεται ως **βιομεγέθυνση**. Η βιοσυσσώρευση μπορεί να εκτιμηθεί από το συντελεστή βιοσυσσώρευσης (Bioconcentration factor, BCF), που καθορίζει την πιθανότητα μιας ένωσης να συσσωρεύεται σε κάποιον οργανισμό και ορίζεται ως εξής:

BCF = Συγκέντρωση στον ιστό του οργανισμού/Συγκέντρωση στο νερό

- **Υδρόλυση**

Η υδρόλυση είναι αναμφισβήτητα η πιο σημαντική αντίδραση των οργανικών μορίων στο περιβάλλον και λαμβάνει χώρα είτε στα επιφανειακά νερά, είτε στο έδαφος. Όλες σχεδόν οι κατηγορίες ζιζανιοκτόνων, υφίστανται υδρολυτική διάσπαση με χρόνους ημιπερίοδου ζωής που κυμαίνονται από μερικά λεπτά μέχρι πολλούς μήνες. Η υδρόλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διαφόρων ενεργών κέντρων στο μόριο του ζιζανιοκτόνου, 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.



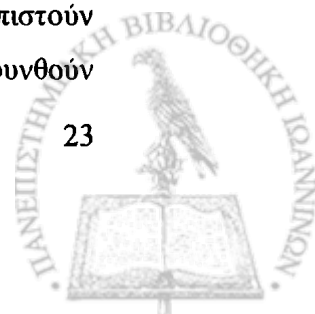
- **Φωτοδιάσπαση**

Η φωτοδιάσπαση των ζιζανιοκτόνων 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 ζιζανιοκτόνο, 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 ζιζανιοκτόνο, μέσω διαφόρων χημικών αντιδράσεων, που περιλαμβάνουν ισομερείωση, οξείδωση, απόσπαση υδρογόνου κ.α.. Ο ρυθμός της φωτόλυσης εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας και το φάσμα απορρόφησης των ζιζανιοκτόνων 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 και το βάθος τους, την περιεχόμενη οργανική ύλη, η οποία άλλοτε επιταχύνει και άλλοτε επιβραδύνει τη φωτόλυση, την αλατότητα, τα αιωρούμενα σωματίδια κ.ά.. [21]-[28]

A.2.2.4 Μέθοδοι απομάκρυνσης ζιζανιοκτόνων από νερά και υγρά απόβλητα

Η ευρύτατη χρήση των φυτοφαρμάκων σε παγκόσμιο επίπεδο και για ποικίλους σκοπούς, αλλά και η αναγνωρισμένη επικινδυνότητα που εγκυμονούν για τον άνθρωπο, τους ζωντανούς οργανισμούς και τα οικοσυστήματα επιβάλλουν την εύρεση αποτελεσματικών μεθόδων για την απομάκρυνση τους. Επίσης, η ποικιλία των πηγών ρύπανσης από ζιζανιοκτόνα και τα διαφορετικά επίπεδα ρύπανσης που προκύπτουν από αυτές, δημιουργούν την ανάγκη για μεθόδους επεξεργασίας που μπορούν να προσαρμοστούν σε αυτά και να επιτύχουν τους περιβαλλοντικούς στόχους που τίθενται από τη νομοθεσία.

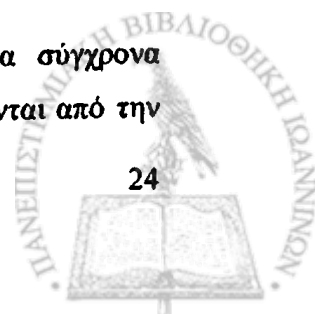
Στην περίπτωση εξυγίανσης του πόσιμου νερού, πρέπει να αντιμετωπιστούν χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων, τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν



αποτελεσματικά με μικρό κόστος και από μεγάλους όγκους νερού. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση αυτή, περιλαμβάνουν: διήθηση, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, κροκίδωση (coagulation) και οζονισμό, είτε μόνο του είτε σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η τελευταία αυτή μέθοδος κρίνεται ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομάκρυνση υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων.

Αντίθετα, τα απόβλητα βιομηχανιών παραγωγής, σύνθεσης και τυποποίησης φυτοφαρμάκων, καθώς και τα απόβλητα που προκύπτουν από τη διάθεση και ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων δοχείων και την πλύση του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού για την εφαρμογή των σκευασμάτων, περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις δραστικών ουσιών. Στην περίπτωση αυτή, πιθανές μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν φυσικές μεθόδους, όπως προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, απομάκρυνση μέσω μεμβρανών, νανοδιήθηση και αντίστροφη ώσμωση, όπως και βιολογικές και χημικές μεθόδους. Οι φυσικές μέθοδοι συχνά δε θεωρούνται αποδεκτές είτε γιατί δεν είναι αποτελεσματικές σε υψηλές συγκεντρώσεις, αλλά κυρίως επειδή δημιουργούν ένα δευτερογενές πρόβλημα απόθεσης, καθώς οι επιβλαβείς ενώσεις δεν καταστρέφονται ή αποδομούνται αλλά μεταφέρονται από τη μια φάση στην άλλη. Οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι γνωστές, οικονομικές, επαρκώς μελετημένες και σχεδιασμένες και, σε πολλές περιπτώσεις οργανικών ενώσεων, αποτελεσματικές. Υστερούν όμως, στην περίπτωση τοξικών ενώσεων που απενεργοποιούν τους μικροοργανισμούς, καθώς και στην περίπτωση μη βιοδιασπώμενων σταθερών ουσιών. Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν: οξειδωτικές μεθόδους (O_3 , O_3/H_{22} , Fe^{2+}/H_2O_2), φωτοχημικές (UV/O_3 , UV/H_2O_2) καθώς και φωτοκαταλυτικές μεθόδους (TiO_2/UV , Photo-Fenton). Οι μέθοδοι αυτές, και ειδικότερα οι φωτοκαταλυτικές, κρίνονται σε γενικές γραμμές αποτελεσματικές, με πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα και με την δυνατότητα, σε ορισμένες συνθήκες λειτουργίας, να οδηγήσουν στην πλήρη ανοργανοποίηση των δραστικών ουσιών των ζιζανιοκτόνων. Για να επιτευχθεί το αποτέλεσμα αυτό ωστόσο, και να μην οδηγηθούν στο σχηματισμό ανεπιθύμητων ενδιάμεσων προϊόντων, απαιτείται μεγάλη κατανάλωση αντιδραστηρίων ή ενέργειας, αυξάνοντας έτσι το κόστος εφαρμογής τους.

Συνεπώς, τα τελευταία χρόνια, προκειμένου να ικανοποιηθούν τα σύγχρονα περιβαλλοντικά κριτήρια και τα νέα αυστηρότερα όρια που υπαγορεύονται από την



περιβαλλοντική νομοθεσία, κερδίζουν έδαφος συνδυαστικές τεχνικές, που εκμεταλλεύονται τα πλεονεκτήματα δύο ή περισσότερων μεθόδων επεξεργασίας, οδηγώντας έτσι σε μια ολοκληρωμένη και ασφαλή αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης που προέρχεται από τα ζιζανιοκτόνα. [21], [22]

A.2.2.5 Επιδράσεις στην υγεία

Τα ζιζανιοκτόνα έχουν γενικά ποικίλη τοξικότητα. Επιπρόσθετα με την εγγενή τοξικότητα ανάλογα με το επίπεδο έκθεσης, υπάρχει το ενδεχόμενο καρκινογένεσης, καθώς και άλλων μακροπρόθεσμων προβλημάτων, όπως το να συμβάλουν στην νόσο Parkinson.

Μερικά ζιζανιοκτόνα προκαλούν μία ποικιλία επιδράσεων στην υγεία, από εξανθήματα στο δέρμα μέχρι και θάνατο. Το «μονοπάτι» της επίθεσης μπορεί να εμφανιστεί λόγω ακούσιας ή εκούσιας άμεσης κατανάλωσης, λάθος εφαρμογή που μπορεί να προκαλέσει στο ζιζανιοκτόνο να έρθει σε άμεση επαφή με τους ανθρώπους ή τα ζώα, εισπνοή από αέρια σπρέι, ή από κατανάλωση φαγητού στο οποίο έχει εφαρμοστεί το ζιζανιοκτόνο και δεν έχουν τηρηθεί τα μέτρα ασφαλείας.

Τα φαινοξυ-ζιζανιοκτόνα συχνά περιέχουν διοξίνες, όπως είναι το TCDD. Έρευνες έδειξαν πως υπάρχει τέτοια συγκέντρωση, που οδηγεί σε μικρή αύξηση του κινδύνου για καρκίνο, μετά από έκθεση των επαγγελματιών σε αυτά τα ζιζανιοκτόνα. Η έκθεση στην τριαζίνη έχει συνδυαστεί με υπόνοια για αύξηση του κινδύνου για καρκίνο του μαστού (ωστόσο δεν είναι ακόμη ξεκάθαρο).

Οι κατασκευαστές ζιζανιοκτόνων, έχουν κατά καιρούς δώσει ψευδείς ή παραπλανητικούς ισχυρισμούς για την ασφάλεια των προϊόντων τους για εμπορικούς λόγους.

Όλα τα οργανικά και ανόργανα ζιζανιοκτόνα που πωλούνται, πρέπει να ελέγχονται εκτενώς πριν δοθεί έγκριση για πώληση, και πιστοποίηση από την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency). Ωστόσο, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού ζιζανιοκτόνων που χρησιμοποιούνται, το ενδιαφέρον για την υγεία είναι σημαντικό. Επιπρόσθετα με τις επιπτώσεις στην υγεία που οφείλονται αποκλειστικά στα ζιζανιοκτόνα, τα εμπορικά μίγματα ζιζανιοκτόνων συχνά περιέχουν άλλα χημικά συστατικά, συμπεριλαμβανομένων αδρανών συστατικών, τα οποία έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. [21]-[23]

A.2.2.6 Οικολογικές επιπτώσεις

Η χρήση εμπορικών ζιζανιοκτόνων γενικά έχει αρνητικές επιπτώσεις στους πληθυσμούς πτηνών, παρ' όλο που οι συνέπειες ποικίλουν πολύ και συχνά απαιτούνται μελέτες για ακριβή πρόβλεψη. Έρευνες σε εργαστήρια έχουν κατά καιρούς υπερεκτιμήσει τις αρνητικές συνέπειες στα πτηνά λόγω της τοξικότητας, προβλέποντας σοβαρά προβλήματα τα οποία δεν είχαν παρατηρηθεί στο πεδίο ερευνών. Οι περισσότερες παρατηρημένες επιπτώσεις, δεν οφείλονται στην τοξικότητα, αλλά σε αλλαγές του περιβάλλοντος και μειώσεις στον πληθυσμό των ειδών στα οποία τα πτηνά βασίζονται για τροφή και στέγη. Η χρήση ζιζανιοκτόνων στην γεωργία στην Βρετανία, έχει συνδεθεί με μία παρακμή στα είδη πτηνών που τρέφονται με σπόρους, που βασίζονται στα ζιζάνια που καταστρέφονται από τα ζιζανιοκτόνα. Βαρέα χρήση ζιζανιοκτόνων σε νεοτροπικές αγροτικές περιοχές, έχει γίνει ένας από τους πολλούς παράγοντες που σχετίζονται με τον περιορισμό της χρησιμότητας τέτοιου αγροτικού εδάφους για πτηνά που επρόκειτο να μεταναστεύσουν εκεί τον χειμώνα.

Επίσης, οι πληθυσμοί των βατράχων μπορούν να επηρεαστούν αρνητικά από την χρήση των ζιζανιοκτόνων. Ενώ μερικές έρευνες έχουν δείξει ότι η ατραζίνη μπορεί να προκαλέσει τερατογένεση, με συνέπεια την αναρενοποίηση σε αρσενικούς βατράχους, η υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (Environmental Protection Agency (EPA)) σε συνεργασία με τον ανεξάρτητο φορέα Scientific Advisory Panel (SAP), εξέτασαν όλες τις διαθέσιμες μελέτες σχετικά με το θέμα, και κατέληξαν στο ότι η ατραζίνη δεν επηρεάζει την γονιδιακή ανάπτυξη των αμφιβίων.

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, εκτός από τις πολυάριθμες μελέτες οι οποίες έχουν συνεισφέρει εξαιρετικές και πολύτιμες πληροφορίες για την αποικοδόμηση φυτοφαρμάκων και γενικότερα τοξικών ουσιών στο περιβάλλον, μεγάλη ανάπτυξη έχει λάβει και η υπολογιστική μελέτη αυτών. Η προσομοίωση του μηχανισμού αποικοδόμησης με μεθοδολογίες της θεωρητικής χημείας έχει προσφέρει και αυτή πολύτιμες πληροφορίες για την διευκρίνιση των πολύπλοκων μηχανισμών. [21]-[23]

Οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται αναπτύσσονται εν συντομία στην επόμενη ενότητα.

B' Μέρος:

B.1 Εισαγωγικά στοιχεία για την Υπολογιστική 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.

Για να βελτιωθεί 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 πολυ-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.

Για την αντιμετώπιση τέτοιων καταστάσεων καθώς και άλλων (όπως θα δούμε στην συνέχεια) λοιπόν, έχουν αναπτυχθεί και εξελιχθεί επιστημονικοί κλάδοι, όπως η Υπολογιστική Χημεία που χρησιμοποιείται σε πολύ μεγάλο βαθμό και στην Περιβαλλοντική Χημεία.

B.1.1 Τι είναι η Υπολογιστική Χημεία

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 αναγκαιότητά της, προκύπτει από το γνωστό γεγονός, ότι εκτός από τα σχετικά



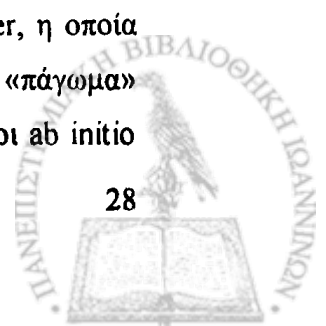
πρόσφατα αποτελέσματα σχετικά με το μοριακό ιόν του υδρογόνου, το κβαντικό πρόβλημα των n -σωμάτων δεν μπορεί να επιλυθεί αναλυτικά, πόσο μάλλον σε κλειστή μορφή. Ενώ τα αποτελέσματά της, συμπληρώνουν κανονικά τις πληροφορίες που λαμβάνονται από πειράματα χημείας, μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να προβλέψει μέχρι στιγμής απαρατήρητα χημικά φαινόμενα. Η υπολογιστική χημεία χρησιμοποιείται ευρέως στο σχεδιασμό νέων φαρμάκων και υλικών.

Παραδείγματα τέτοιων 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 παραγόντων (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, συχνά από αποδεκτά πρότυπα ατόμων ή σχετικών μορίων, για την προσέγγιση ορισμένων στοιχείων της υποκείμενης θεωρίας.

Και οι *ab initio* και οι ημι-εμπειρικές προσεγγίσεις περιλαμβάνουν προσεγγίσεις. Αυτές κυμαίνονται από απλοποιημένες μορφές εξισώσεων πρώτου βαθμού, που είναι πιο εύκολο ή πιο γρήγορο να λυθούν, μέχρι προσεγγίσεις που περιορίζουν το μέγεθος του συστήματος, μέχρι και σε θεμελιώδεις προσεγγίσεις σε βασικές εξισώσεις που απαιτούνται για να επιτευχθεί οποιαδήποτε λύση. Για παράδειγμα, οι περισσότεροι *ab initio* υπολογισμοί χρησιμοποιούν την προσέγγιση των Born-Oppenheimer, η οποία απλουστεύει σε μεγάλο βαθμό τη βασική εξίσωση του Schrödinger, με το «πάγωμα» του πυρήνα στη θέση του κατά τη διάρκεια του υπολογισμού. Ως αρχή, οι *ab initio*



υπολογιστικές μεθόδους 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.

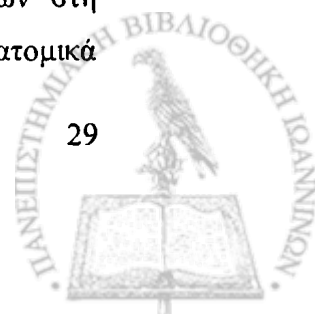
Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι λεπτομέρειες της ηλεκτρονικής δομής είναι λιγότερο σημαντικές από την μακρόχρονη συμπεριφορά της φάσης των μορίων στον χώρο. Αυτή, είναι η περίπτωση που έχει να κάνει με μελέτες διαμόρφωσης των πρωτεϊνών και της θερμοδυναμικής πρόσδεσής τους. Επιστρατεύονται εδώ κλασικές 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.

[24]- [30]

B.1.2 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 πρόωγη 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 κβαντομηχανική 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 κβαντικών 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 βάσης, καθώς και ο πρώτος υπολογισμός με ένα μεγαλύτερο σύνολο βάσης, 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 1971, όταν μια βιβλιογραφία των ab initio υπολογισμών δόθηκε στη δημοσιότητα, τα μεγαλύτερα μόρια που περιλαμβάνονταν ήταν η ναφθαλίνη και το αζουλένιο. Περιλήψεις από πολλές προηγούμενες εξελίξεις στην ab initio θεωρία έχουν δημοσιευθεί από τον Schaefer.

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». Η Εφημερίδα της Υπολογιστικής Χημείας εκδόθηκε για πρώτη φορά το 1980. [24]- [30]



B.1.3 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 αν 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

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

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

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).

Τίθεται εδώ όμως το ερώτημα, 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 κλασσικές 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). [24]-[32]

B.1.4 Μόρια και μοριακοί δεσμοί

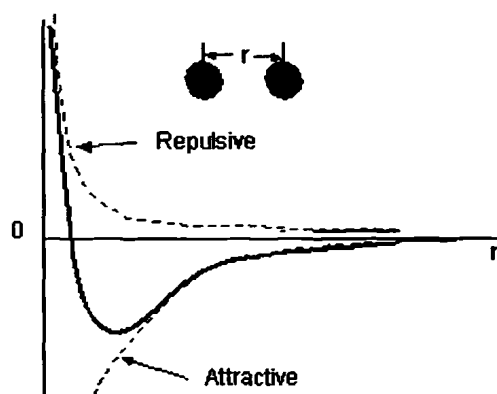
Μόριο ονομάζουμε ένα σύνολο ατόμων που είναι ενωμένα με χημικούς δεσμούς. Τα μόρια υπάρχουν στη φύση γιατί είναι ενεργειακά πιο συμφέρουσες καταστάσεις από ό,τι τα μεμονωμένα άτομά τους.

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 «σθένος» 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 έλκτικών 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 φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. 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 (= αρνητική παράγωγος του δυναμικού) είναι μηδέν). Παρατηρούμε μία 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: **Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός, Ομοιοπολικός δεσμός, Δεσμός Υδρογόνου, Δεσμός Van der Waals.**

Στον **ιοντικό δεσμό** ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο ενός ατόμου, το οποίο είναι χαλαρά δέσιμο (βλέπει τον πυρήνα ισχυρά θωρακισμένο από το νέφος των εσωτερικότερων ηλεκτρονίων), προσχωρεί σε ένα άλλο άτομο (το οποίο το δέχεται 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 ($Z=11$) συλλαμβάνεται από το Cl ($Z=17$), συμπληρώνοντας την τελευταία ημικατελημμένη 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 πιο συμφέρουσα κατάσταση (περισσότερη έλξη > περισσότερο αρνητική (χαμηλότερη) ενέργεια). Παράδειγμα ομοιοπολικού δεσμού είναι ο δεσμός μεταξύ όμοιων ατόμων, π.χ. στο μόριο 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). Στον 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^- .

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.

- **Δύναμη διπόλου-διπόλου εξ επαγωγής:** Το ηλεκτρικό πεδίο του ενός μορίου-διπόλου πολώνει το δεύτερο μόριο > αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου εξ επαγωγής.
- **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 τον 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).

Ο εποικισμός των μοριακών σταθμών από τα ηλεκτρόνια των ατόμων γίνεται και εδώ χρησιμοποιώντας την αρχή του Pauli.

Εν γένει, 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, δηλαδή δύο όμοιων πηγαδιών δυναμικού. 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.

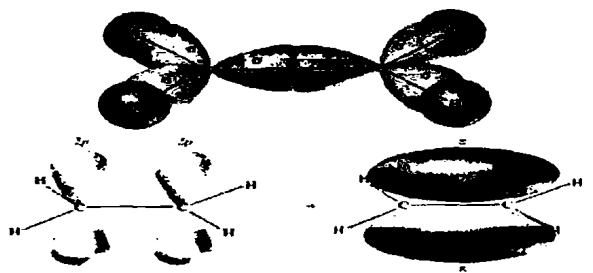
Στις περιπτώσεις όπου το μόριο αποτελείται από ανόμοια άτομα, έχουμε συνένωση δύο πηγαδιών δυναμικού διαφορετικού βάθους. Στην περίπτωση αυτή, τα ηλεκτρόνια θα έχουν την τάση να περνούν τον περισσότερο χρόνο της ζωής τους κοντά στο βαθύτερο πηγάδι (στο ισχυρότερο ελκτικό κέντρο). Ως αποτέλεσμα θα έχουμε ένα **πολικό μόριο** (ανομοιομορφη 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 θετικού φορτίου). Ο δεσμός στην περίπτωση αυτή είναι κυρίως **ετεροπολικός**.

Εν γένει, 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 όπως φαίνεται στο πάνω από το επόμενο σχήμα (μετωπικά), 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. [28], [33]-[38]

B.1.5 Μέθοδοι-Κατηγορίες

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 ιδιοτιμές του πίνακα Hessian, ο οποίος περιέχει δεύτερες παραγώγους. Αν οι ιδιοτιμές είναι όλες θετικές, τότε οι συχνότητες είναι όλες πραγματικές και η στάσιμη κατάσταση είναι ένα τοπικό ελάχιστο. Αν κάποια ιδιοτιμή είναι αρνητική (δηλαδή, μια φανταστική συχνότητα), τότε η στάσιμη κατάσταση είναι μια μεταβατική δομή. Εάν περισσότερες από μία ιδιοτιμές 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

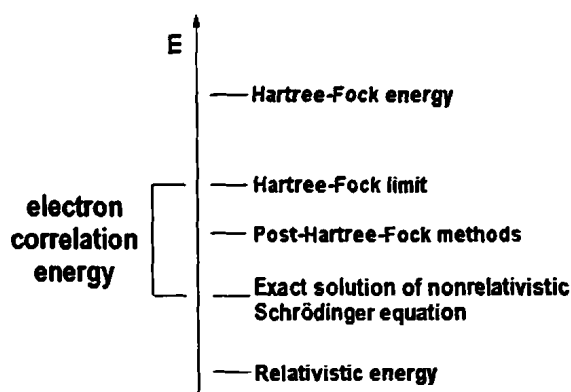
$$(\Psi_{\text{total}} = \psi_{\text{electronic}} \times \psi_{\text{nuclear}})$$

η οποία επιτρέπει τον διαχωρισμό των ηλεκτρονιακών και των πυρηνικών κινήσεων, απλοποιώντας έτσι την εξίσωση του Schrödinger. Αυτό οδηγεί στην αξιολόγηση της συνολικής ενέργειας ως το άθροισμα της ηλεκτρονιακής 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.1.5.1 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 ηλεκτρονιακή 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, γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών). 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. [35]-[38]

B.1.5.1.1 Γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών

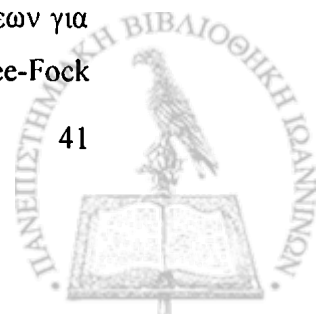
Συνήθως, στους σύγχρονους Hartree-Fock υπολογισμούς, οι κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου προσεγγίζονται από ένα γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών. Αυτά τα ατομικά τροχιακά ονομάζονται τροχιακά τύπου Slater. Επιπλέον, είναι πολύ κοινό για τα «ατομικά τροχιακά» που χρησιμοποιούνται στην πραγματικότητα, 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 έλλευση πιο αποδοτικών, συχνά αραιών, αλγόριθμων για την επίλυση του γενικευμένου προβλήματος ιδιοτιμών, των οποίων ένα παράδειγμα είναι οι εξισώσεις Roothaan-Hall. [35]-[38]

B.1.5.1.2 Μέθοδος Hartree-Fock και μαθηματική διατύπωση

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

Η Hartree-Fock μέθοδος υποθέτει ότι η ακριβής, κυματοσυναρτήση 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 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 εξίσωσης 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)** (αυτοσυνεπής μέθοδος πεδίου). 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: **Restricted Open Hartree-Fock (ROHF)** και **Unrestricted Hartree-Fock (UHF)**

Ο τελεστής Fock

Επειδή ο όρος της άπωσης μεταξύ ηλεκτρονίων στην μοριακή ηλεκτρονιακή Χαμιλτονιανή περιλαμβάνει τις συντεταγμένες δύο διαφορετικών ηλεκτρονίων, είναι αναγκαίο να αναδιατυπωθεί σε μία πιο προσεγγιστική μορφή. Στα πλαίσια αυτής της προσέγγισης, (που εκτίθενται στον αλγόριθμο Hartree-Fock) όλοι οι όροι της ακριβούς Χαμιλτονιανής, εκτός από τον όρο της πυρηνικής άπωσης, εκφράζονται εκ νέου ως το άθροισμα των τελεστών μονών ηλεκτρονίων που περιγράφονται παρακάτω. Το «(1)» μετά από κάθε σύμβολο τελεστή, απλά δείχνει ότι ο τελεστής είναι για μονό ηλεκτρόνιο στη φύση.

$$\hat{F}[\{\phi_j\}](1) = \hat{H}^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$$

όπου: $\hat{F}[\{\phi_j\}](1)$, είναι ο τελεστής Fock για μονά ηλεκτρόνια που δημιουργείται από τα τροχιακά ϕ_j ,

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}$$

είναι το βασικό τμήμα της Χαμιλτονιανής, $\hat{J}_j(1)$, είναι ο τελεστής του Coulomb, που περιγράφει την ενέργεια άπωσης μεταξύ ηλεκτρονίων εξαιτίας του τροχιακού του j- ηλεκτρονίου, $\hat{K}_j(1)$, είναι ο τελεστής ανταλλαγής, που καθορίζει την ενέργεια ανταλλαγής μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Βρίσκοντας τις κυματοσυναρτήσεις Hartree-Fock για ένα ηλεκτρόνιο, ισοδυναμεί με την επίλυση της εξίσωσης ιδιοσυναρτήσεων: $\hat{F}(1)\phi_i(1) = \epsilon_i\phi_i(1)$

όπου $\phi_i(1)$ είναι ένα σύνολο κυματοσυναρτήσεων για ένα ηλεκτρόνιο, που ονομάζονται μοριακά τροχιακά Hartree-Fock.

B.1.5.1.3 Αλγόριθμος Hartree-Fock

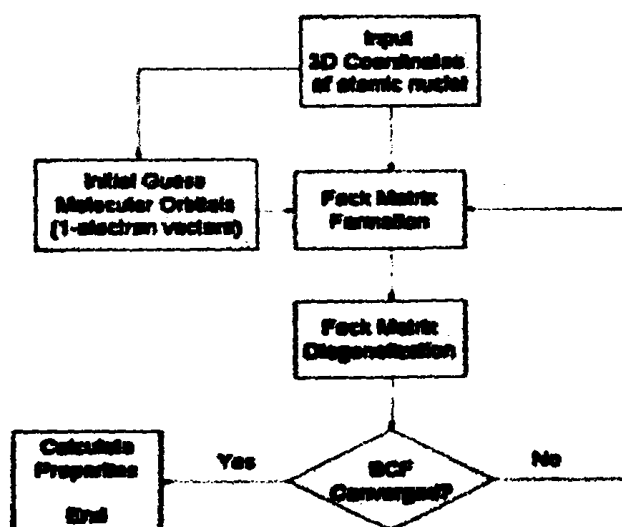
Η Hartree-Fock μέθοδος χρησιμοποιείται συνήθως για την λύση της χρόνο-ανεξάρτητης εξίσωσης του Schrödinger για ένα πολυ-ηλεκτρονιακό άτομο ή μόριο, όπως περιγράφεται στην προσέγγιση των Born-Oppenheimer. Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν γνωστές λύσεις για πολυ-ηλεκτρονιακά συστήματα, το πρόβλημα λύνεται αριθμητικά. Λόγω των μη-γραμμικοτήτων που εισήγαγε η Hartree-Fock προσέγγιση, οι εξισώσεις επιλύονται με μια μη-γραμμική μέθοδο, όπως η επανάληψη, η οποία δίνει αφορμή για το όνομα "self-consistent field method."

B.1.5.1.4 Προσεγγίσεις

Η Hartree-Fock μέθοδος κάνει πέντε σημαντικές απλουστεύσεις, ώστε να ασχοληθεί με αυτό το έργο:

- Η προσέγγιση των Born-Oppenheimer είναι εγγενώς υποθετική. Η πλήρης μοριακή κυματοσυνάρτηση είναι στην πραγματικότητα μια συνάρτηση των συντεταγμένων του καθενός από τους πυρήνες, πέραν εκείνων των ηλεκτρονίων.
- Συνήθως, τα σχετικιστικά αποτελέσματα παραμελούνται. Ο τελεστής της ορμής υποτίθεται ότι είναι εντελώς μη-σχετικιστικός.
- Η Μεταβολική λύση θεωρείται ότι είναι ένας γραμμικός συνδυασμός ενός πεπερασμένου αριθμού των λειτουργιών βάσης, οι οποίες επιλέγονται συνήθως να είναι ορθογώνιες (αλλά όχι πάντα). Το πεπερασμένο σύνολο βάσης αναμένεται να είναι περίπου πλήρες.
- Κάθε ιδιοσυνάρτηση ενέργειας αναμένεται να είναι περιγράψιμη από ένα μόνο παράγοντα Slater, ένα αντισυμμετρικό προϊόν κυματοσυναρτήσεων ενός ηλεκτρονίου (δηλαδή, τροχιακά).
- Οι επιδράσεις που προκύπτουν από τις αποκλίσεις από αυτήν την υπόθεση, γνωστή και ως συσχέτιση ηλεκτρονίων, παραμελούνται εντελώς για τα ηλεκτρόνια αντιπαράλληλων σπιν, αλλά λαμβάνονται υπόψη για τα ηλεκτρόνια των παράλληλων σπιν.

Πιο χαλαρή αντιμετώπιση των δύο τελευταίων προσεγγίσεων, προκαλεί την ανάπτυξη πολλών λεγόμενων μετα-Hartree-Fock μεθόδων..



Αρκετά απλοποιημένο αλγοριθμικό διάγραμμα που παρουσιάζει την Hartree-Fock μέθοδο.

B.1.5.1.5 Περιορισμένη Hartree–Fock (ROHF)

Η περιορισμένη Hartree–Fock (**Restricted open-shell Hartree–Fock, ROHF**), είναι μια παραλλαγή της θεωρίας Hartree–Fock για μόρια ανοικτού κελύφους. Χρησιμοποιεί, όσο επιτρέπεται, διπλά κατειλημμένα μοριακά τροχιακά και, στη συνέχεια, μονά κατειλημμένα τροχιακά για τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Αυτή είναι η απλή εικόνα για μόρια ανοικτού κελύφους, αλλά είναι δύσκολο να εφαρμοστεί. Τα θεμέλια της μεθόδου ROHF για πρώτη φορά διατυπώθηκε από τον Roothaan σε ένα διάσημο έγγραφο και στη συνέχεια επεκτάθηκε από διάφορους συγγραφείς.

Όσον αφορά στην περιορισμένη Hartree–Fock θεωρία για μόρια κλειστού κελύφους, οδηγεί σε εξισώσεις Roothaan γραμμένες με τη μορφή ενός γενικευμένου προβλήματος ιδιοτιμών

$$FC = SC\epsilon$$

όπου F είναι η λεγόμενη μήτρα Fock (η οποία είναι συνάρτηση της C), C είναι μια μήτρα των συντελεστών, S είναι η μήτρα επικάλυψης των συναρτήσεων βάσης, και ϵ είναι η (διαγώνια, συμβατικά) μήτρα των ενεργειών των τροχιακών. Σε αντίθεση με την περιορισμένη Hartree–Fock θεωρία για μόρια κλειστού κελύφους, η μορφή της μήτρας Fock δεν είναι μοναδική. Διαφορετικές κανονικότητες, όπως λέγονται, μπορούν να χρησιμοποιηθούν, που οδηγούν σε διαφορετικές τροχίες και διαφορετικές ενέργειες τροχίων, αλλά στην ίδια συνολική κυματοσυνάρτηση, ίδια συνολική ενέργεια, και άλλα παρατηρήσιμα μεγέθη.

Σε αντίθεση με την μη-περιορισμένη Hartree–Fock (UHF), η κυματοσυνάρτηση ROHF είναι μία ικανοποιητική ιδιοσυνάρτηση του συνολικού τελεστή του spin - S^2 .

Η ανάπτυξη μετά-Hartree–Fock μεθόδων που βασίζονται σε μια κυματοσυνάρτηση ROHF είναι εγγενώς πιο δύσκολη από ό, τι χρησιμοποιώντας μια κυματοσυνάρτηση UHF, λόγω της έλλειψης ενός μοναδικού συνόλου μοριακών τροχιακών. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί, ότι διαφορετικές επιλογές των τροχιακών αναφοράς, παρέχουν παρόμοια αποτελέσματα, και, συνεπώς, έχουν εφαρμοστεί πολλές διαφορετικές μετά Hartree–Fock μέθοδοι σε μια ποικιλία πακέτων ηλεκτρονιακής δομής. Πολλές (αλλά όχι όλες) από αυτές τις μετά-Hartree–Fock μεθόδους, είναι εντελώς αναλλοίωτες σε σχέση με την επιλογή τροχιάς (υποθέτοντας ότι κανένα τροχιακό δεν είναι

«παγωμένο» και ως εκ τούτου δεν συσχετίζονται). Η έκδοση ZAPT2 της θεωρίας διαταραχών Møller-Plesset καθορίζει την επιλογή των τροχιακών.

B.1.5.1.6 Μη-περιορισμένη Hartree-Fock

Η μη-περιορισμένη Hartree-Fock (UHF) θεωρία, είναι η πιο κοινή μέθοδος μοριακών τροχιακών για μόρια ανοικτού κελύφους, όπου οι αριθμοί των ηλεκτρονίων από κάθε τροχιακό δεν είναι ίσοι. Ενώ, η περιορισμένη Hartree-Fock θεωρία χρησιμοποιεί ένα μοριακό τροχιακό δύο φορές, μία φορά πολλαπλασιασμένη με την συνάρτηση α-σπιν και μία φορά με το β-σπιν του παράγοντα Slater, η μη-περιορισμένη Hartree-Fock θεωρία χρησιμοποιεί διαφορετικά μοριακά τροχιακά για τα α και β ηλεκτρόνια. Αυτό έχει ονομαστεί μέθοδος DODS. Το αποτέλεσμα, είναι ένα ζευγάρι συζευγμένων εξισώσεων Roothaan, γνωστές ως εξισώσεις Pople-Nesbet-Berthier.

$$\mathbf{F}^{\alpha} \mathbf{C}^{\alpha} = \mathbf{S} \mathbf{C}^{\alpha} \epsilon^{\alpha} \quad \text{και} \quad \mathbf{F}^{\beta} \mathbf{C}^{\beta} = \mathbf{S} \mathbf{C}^{\beta} \epsilon^{\beta}$$

όπου \mathbf{F}^{α} και \mathbf{F}^{β} είναι οι Fock μήτρες για τα τροχιακά α και β, \mathbf{C}^{α} και \mathbf{C}^{β} είναι οι μήτρες των συντελεστών για τα τροχιακά α και β, \mathbf{S} είναι η μήτρα επικάλυψης των συναρτήσεων βάσης, και ϵ^{α} και ϵ^{β} είναι οι (διαγώνιοι, συμβατικά) πίνακες των τροχιακών για τις ενέργειες τροχιακών για τα α και β τροχιακά. Το ζεύγος των εξισώσεων συνδυάζεται, επειδή τα στοιχεία των μητρών Fock ενός σπιν, περιέχουν συντελεστές και των δύο σπιν καθώς το τροχιακό πρέπει να βελτιστοποιηθεί με τον μέσο όρο όλων των ηλεκτρονίων.

Η μέθοδος αυτή έχει ένα μειονέκτημα. Ένας παράγοντας Slater για διαφορετικά τροχιακά για διαφορετικά σπιν, δεν είναι ικανοποιητική ιδιοσυνάρτηση του ολικού τελεστή spin - \mathbf{S}^2 . Η θεμελιώδης κατάσταση «μολύνεται» από διεγερμένες καταστάσεις.

Παρά το μειονέκτημα αυτό, η μη-περιορισμένη Hartree-Fock μέθοδος χρησιμοποιείται συχνά, και κατά προτίμηση στην ROHF μέθοδο, διότι η UHF είναι απλούστερη στην κωδικοποίηση, διευκολύνει την ανάπτυξη μετά-Hartree-Fock μεθόδων, και επιστρέφει, σε αντίθεση με την ROHF, μοναδικές λειτουργίες όπου διαφορετικοί τελεστές Fock μπορούν να δώσουν την ίδια τελική κυματοσυνάρτηση. Η μη-περιορισμένη Hartree-Fock θεωρία, ανακαλύφθηκε από τον Gaston Berthier και

στη συνέχεια αναπτύχθηκε από τον John Pople, και βρίσκεται σε όλα σχεδόν τα ab initio προγράμματα. [28], [37]-[40]

B.1.5.2 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.

Χρήση των μεθόδων διαταραχής Møller–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 MPn 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. [28], [40]

B.1.5.3 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 κατάληξης των τροχιακών (για παράδειγμα, $(1s)^2(2s)^2(2p)^1\dots$), 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 ηλεκτρονική 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 διέγερσης. Εάν διαφέρουν δύο, το περιγράφουμε ως παράγοντα

διπλής διέγερσης 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: $\mathbb{H}c = eSc$,

όπου, c είναι το άνυσμα συνελεστής, e είναι η μήτρα ιδιοτιμών, και τα στοιχεία των χαμιλτονιανών και των υπερθετικών μητρών, είναι αντίστοιχα:

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

Οι παράγοντες Slater, δημιουργούνται από σύνολα ορθογώνιων σπιν τροχιακών, έτσι ώστε: $\langle \Phi_i^{SO} | \Phi_j^{SO} \rangle = \delta_{ij}$, καθιστώντας το \mathbb{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}^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. [28]

B.1.5.4 Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (DFT)

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 στην κβαντική 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 μιας 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 άπωση μεταξύ ζευγών πυρήνων, ο όρος E^J περιγράφει την άπωση 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 άπωση 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 από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα (είναι συνάρτηση πυκνότητας). 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 οι 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 $\hat{\mathbf{r}}$. 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 του 1988, η οποία χρησιμοποιείται πλέον ευρέως:

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

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

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

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

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

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

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

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 $f(+)=1$.

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 την διορθωμένης κλίσης συνάρτηση ανταλλαγής του Becke, με την διορθωμένης κλίσης 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:

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

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

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

Εδώ, η 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: $c_0=0.20$, $c_{\text{X}}=0.72$ και $c_{\text{C}}=0.81$. 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. [28], [37]

B.1.5.5 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 μετά- 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 Čížek χρησιμοποίησε 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 στην ίδια δημοσίευση το 1966. Επίσης την ίδια χρονιά, παρουσίασε μία εφαρμογή της στο μόριο του βενζολίου, μαζί με τον 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, κ.ο.κ.. Στον φορμαλισμό του δεύτερου κβαντισμού, αυτοί οι παράγοντες διέγερσης, εκφράζονται ως:

$$T_1 = \sum_i \sum_a t_a^i \hat{a}^a \hat{a}_i, \quad T_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} t_{ab}^{ij} \hat{a}^a \hat{a}^b \hat{a}_j \hat{a}_i,$$

και γενικά ο παράγοντας με δείκτη n:

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

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, \tilde{H} , μπορεί να γραφεί με χρήση του τύπου του Hadamard στην άλγεβρα Lie, που επίσης αποκαλείται και λήμμα του Hadamard:

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

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

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 πολυηλεκτρονιακά 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 διεγέρσης. 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. [28], [37]

B.1.5.6 Μοριακή μηχανική και δυναμική

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 κλασσική 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 προσέγγισης και αλληλεπίδρασης (docking) των μορίων πιθανών φαρμάκων.

Η μοριακή μηχανική, είναι μία πτυχή της μοριακής μοντελοποίησης, μιας και αναφέρεται στην χρήση της κλασσικής/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. 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.

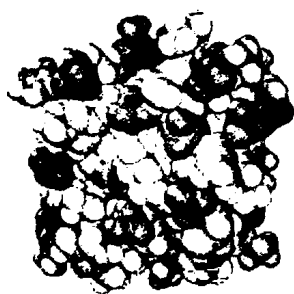
$$E = E_{\text{bonds}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{non-bonded}}$$

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

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 ισοροπίας, συν όρους για μη-συνδεδεμένα ζευγάρια ατόμων, περιγράφοντας van der Waals και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Το σύνολο των παραμέτρων που αποτελούνται από μήκη δεσμών ισοροπίας, 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 συννηθέστερα, 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 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.



Μοντελοποίηση ιονισμένου υγρού

Η μοριακή μοντελοποίηση συνδυάζει όλες τις θεωρητικές μεθόδους και τις υπολογιστικές τεχνικές, που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία ενός μοντέλου ή για να αντιγραφεί η συμπεριφορά των μορίων. 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 ηλεκτρονιακής 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. [28], [34], [36], [38]

B.1.5.7 Σύγκριση Μεθόδων

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

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΘΟΔΟΥ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
Μοριακή Μηχανική			
<ul style="list-style-type: none"> ● Χρησιμοποιεί αρχές της κλασικής μηχανικής. ● Βασίζεται σε πεδία δυνάμεων με καθορισμένες πειραματικά παραμέτρους. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Μικρές υπολογιστικές απαιτήσεις. ● Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ανάλυση μεγελομοριακών συστημάτων. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Το κάθε ενεργειακό πεδίο έχει ισχύ για μία περιορισμένη ομάδα περιμετρών μορίων. ● Δεν υπολογίζει ηλεκτρονικές ιδιότητες. ● Απαραίτητη η ύπαρξη πειραματικών δεδομένων (ή δεδομένων από ab initio υπολογισμούς) για τον καθορισμό των παραμέτρων. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Μεγάλα συστήματα (της τάξης των χιλίων ατόμων). ● Συστήματα και διαδικασίες που δεν περιλαμβάνουν διάσπαση ή δημιουργία δεσμών.
Ημί-εμπειρική Μέθοδος			
<ul style="list-style-type: none"> ● Χρησιμοποιεί τις αρχές της κβαντομηχανικής. ● Χρησιμοποιεί παραμέτρους που έχουν εξαχθεί πειραματικά. ● Βασίζεται σε μία σειρά προσεγγίσεων 	<ul style="list-style-type: none"> ● Λιγότερες υπολογιστικές απαιτήσεις σε σχέση με την ab initio, αλλά, μεγαλύτερες σε σχέση με τη μοριακή μηχανική ● Δυνατότητα υπολογισμού μεταβατικών και διεγερμένων καταστάσεων. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Απαιτεί πειραματικά δεδομένα (ή δεδομένα από ab initio) για τον καθορισμό των παραμέτρων. ● Λιγότερο ακριβής σε σχέση με την ab initio. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Ενδιάμεσον μεγέθους συστήματα (της τάξης των εκατό ατόμων). ● Συστήματα που περιλαμβάνουν μετακινήσεις ηλεκτρονίων (electronic transitions).
Ab initio Μέθοδος			
<ul style="list-style-type: none"> ● Χρησιμοποιεί αρχές κβαντομηχανικής. ● Μαθηματικώς ακριβείς υπολογισμοί. ● Δεν απαιτεί εμπειρικές παραμέτρους. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Δεν εξαρτάται από πειραματικά δεδομένα. ● Δυνατότητα υπολογισμού μεταβατικών και διεγερμένων καταστάσεων. ● Δυνατότητα υπολογισμού ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων 	<ul style="list-style-type: none"> ● Μεγάλες υπολογιστικές απαιτήσεις. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Μικρά συστήματα (μικρές δεκάδες ατόμων). ● Συστήματα που περιλαμβάνουν μετακινήσεις ηλεκτρονίων (electronic transitions). ● Μόρια ή συστήματα για τα οποία δεν διατίθενται πειραματικά δεδομένα.

B.1.6 Σύνολα 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, χρησιμοποιούνται συχνά, σύνολα βάσης που αποτελούνται από επίπεδα κύματα σε ένα μήκος κύματος αποκοπής, ειδικά σε υπολογισμούς που αφορούν συστήματα με περιοδικές οριακές συνθήκες.

B.1.6.1 Γενικά

Στην σύγχρονη υπολογιστική χημεία, οι κβαντικοί χημικοί υπολογισμοί πραγματοποιούνται γενικά με ένα πεπερασμένο σύνολο λειτουργιών βάσης. 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, λέγονται πως 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 (γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών). 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, μια απλή συνάρτηση βάσης χρησιμοποιείται για κάθε τροχιακό σε έναν Hartree-Fock υπολογισμό στο ελεύθερο άτομο.

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 επιπλέον ελαστικότητα μέσα στο σύνολο βάσης, επιτρέποντας αποτελεσματικά στα μοριακά τροχιακά που συνδέονται με τα άτομα υδρογόνου, να είναι πιο μη-συμμετρικά όσον 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).

B.1.6.2 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.

B.1.6.3 Εκτεταμένα σύνολα βάσης

1. Σύνολα βάσης διαχωρισμού-σθένους

Ο συμβολισμός για τα σύνολα βάσης διαχωρισμού-σθένους που προκύπτει από την ομάδα του John Pople, είναι συνήθως X-YZg. Στην περίπτωση αυτή, το X αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρωταρχικών Gaussians 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. Στην περίπτωση αυτή, η παρουσία των δύο αριθμών μετά τις παύλες, σημαίνει ότι αυτό το σύνολο βάσης διαχωρισμού-σθένους είναι διπλού ζήτα. Επίσης, χρησιμοποιούνται σύνολα βάσης διαχωρισμού-σθένους τριπλού- και τετραπλού-ζήτα, και συμβολίζονται ως X-YZWg, X-YZwVg, κ.λπ. Ακολουθεί 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.

2. 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. 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, κ.λπ.). Το «cc-p», σημαίνει «πολωμένο συσχέτισης-συνέπειας» και το «V», δηλώνει



ότι είναι σθένους-μόνο σύνολα βάσης. Περιλαμβάνουν διαδοχικά μεγαλύτερα κελύφη των λειτουργιών πόλωσης (συσχετιζόμενα) (d, f, g, κλπ.). Πιο πρόσφατα «πολωμένα συσχετίσης-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.

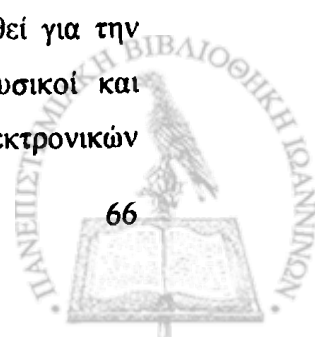
Αυτά τα σύνολα βάσης μπορούν να αυξηθούν με βασικές λειτουργίες για υπολογισμούς γεωμετρικής και πυρηνικής ιδιότητας, και με λειτουργίες διάχυσης για ηλεκτρονικούς υπολογισμούς διεγερμένων καταστάσεων, για υπολογισμούς ιδιότητας ηλεκτρικού πεδίου, και μεγάλου βεληνεκού αλληλεπιδράσεων, όπως οι δυνάμεις Van der Waals. Λόγω της αυστηρής κατασκευής αυτών των συνόλων βάσης, η παρεμβολή 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.

3. 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. [28], [38]-[41], [45]

B.1.7 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 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 βρει 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). [24], [25], [30]

Στην ενότητα που ακολουθεί, αναφέρονται κάποια στοιχεία θερμοδυναμικής που έχουν να κάνουν με τα μεγέθη που μελετήθηκαν.

B.2 Στοιχεία Θερμοδυναμικής

B.2.1 Μεταβολή ενέργειας κατά τις χημικές μεταβολές - Ενδόθερμες - εξώθερμες αντιδράσεις

Κάθε ουσία, εκτός από άτομα μόρια ή ιόντα, «κουβαλά» ενέργεια, τη χημική ενέργεια. Η χημική ενέργεια οφείλεται στις δυνάμεις του δεσμού (που συγκρατούν τα άτομα στο μόριο), στις έλξεις των μορίων και των υποατομικών σωματιδίων, στην κίνηση των ατόμων, μορίων και ηλεκτρονίων κλπ. Είναι, δηλαδή, συνδυασμός κινητικής και δυναμικής ενέργειας. Η χημική ενέργεια είναι μια «κρυμμένη» μορφή ενέργειας και μέρος αυτής μπορεί να αποδοθεί άλλοτε εύκολα (π.χ. στη βενζίνη με ένα σπινθήρα) και άλλοτε δύσκολα (π.χ. στα πυρηνικά καύσιμα) στο περιβάλλον.

Κατά τις χημικές αντιδράσεις, κατά τις μετατροπές δηλαδή χημικών ουσιών σε άλλες, μεταβάλλεται η χημική ενέργεια του συστήματος. Αποτέλεσμα είναι να ελευθερώνεται (στο περιβάλλον) ή να απορροφάται (από το περιβάλλον), ενέργεια ίση με τη διαφορά των χημικών ενεργειών των αρχικών και τελικών ουσιών. Αυτό ισχύει, γιατί στις χημικές αντιδράσεις δε διατηρείται μόνο η μάζα (νόμος Lavoisier), αλλά και η ενέργεια (νόμος διατηρήσεως της ενέργειας). Η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση μπορεί να πάρει διάφορες μορφές, όπως π.χ. θερμική ενέργεια (θερμότητα), ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτρισμός), φωτεινή ενέργεια (φως).

Η Θερμοχημεία, που εξετάζεται εδώ, αποτελεί κλάδο της θερμοδυναμικής και όπως αναφέραμε επικεντρώνεται στις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις που ελευθερώνουν ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο περιβάλλον ονομάζονται εξώθερμες, ενώ οι αντιδράσεις που απορροφούν ενέργεια υπό μορφή θερμότητας από το περιβάλλον ονομάζονται ενδόθερμες.

Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH ισούται με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας q , εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση.

Σε μια ενδόθερμη αντίδραση:

Η μεταβολή της ενθαλπίας $\Delta H = H_{\text{τελ}} - H_{\text{αρχ}} > 0$ γιατί $H_{\text{τελ}} > H_{\text{αρχ}}$



Σε μια εξώθερμη αντίδραση:

Η μεταβολή της ενθαλπίας $\Delta H = H_{\text{τελ}} - H_{\text{αρχ}} < 0$ γιατί $H_{\text{αρχ}} > H_{\text{τελ}}$ [51]-[60]

Πιο αναλυτικά:

B.2.2 Ενθαλπία

Η ενθαλπία είναι μία καταστατική ιδιότητα. Καταστατική ιδιότητα ενός συστήματος είναι το μέγεθος εκείνο που εξαρτάται από την ποσότητα και τις συνθήκες στις οποίες βρίσκεται το σύστημα και όχι από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφτασε στην κατάσταση αυτή.

Η ενθαλπία δεν είναι θερμότητα. Ένα σώμα έχει ενθαλπία, αλλά όχι θερμότητα. Θερμότητα δίνει ή παίρνει ένα σώμα με αποτέλεσμα να αλλάζει η ενθαλπία του.

Η ενθαλπία δίνεται από την σχέση: $H = U + pV$, όπου: H είναι η ενθαλπία του συστήματος, U είναι η εσωτερική ενέργεια του συστήματος, p είναι η πίεση στα τοιχώματα μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, V είναι ο όγκος του συστήματος.

Για $H(S,p)$, έχουμε:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dU = TdS + Vdp - d(pV)$$

$$d(U + pV) = TdS + Vdp$$

και τελικά

$$dH(S, p) = TdS + Vdp$$

Για ισοβαρείς μεταβολές, έχουμε: $\Delta H = Q$, όπου: ΔH είναι η μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος, Q είναι η ενέργεια που προσφέρεται στο σύστημα με μορφή θερμότητας.

Αυτό που μας ενδιαφέρει και μετράμε κατά τις χημικές αντιδράσεις, είναι η μεταβολή της ενέργειας και όχι οι ενέργειες αντιδρώντων και προϊόντων. Αυτή η μεταβολή ενέργειας κατά τη χημική αντίδραση είναι γνωστή ως μεταβολή της ενθαλπίας και συμβολίζεται με ΔH .

- **Ενθαλπία αντίδρασης - ΔH**

Για μια αντίδραση της γενικής μορφής $aA + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$, η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH είναι η διαφορά $H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}} = \Delta H$ όπου, $H_{\text{προϊόντων}}$ είναι η ενθαλπία των γ mol Γ και δ mol Δ και $H_{\text{αντιδρώντων}}$ είναι η ενθαλπία των a mol A και β mol B. Η μεταβολή της ενθαλπίας μιας αντίδρασης εξαρτάται:

1. Από τη φύση των αντιδρώντων
2. Από τη φυσική κατάσταση των αντιδρώντων και προϊόντων
3. Από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

- **Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης, ΔH°**

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 πρότυπή τους κατάσταση.

- **Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, ΔH°_f**

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας ένωσης, ΔH°_f, είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, σε πρότυπη κατάσταση. $\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{f(\text{προϊόντων})} - \sum \Delta H^\circ_{f(\text{αντιδρώντων})}$

- **Πρότυπη ενθαλπία καύσης, ΔH°_c**

Πρότυπη ενθαλπία καύσης μιας ουσίας, ΔH°_c, είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol της ουσίας, σε πρότυπη κατάσταση.

- **Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης, ΔH°_n**

Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης, ΔH°_n, είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη εξουδετέρωση (σε αραιό υδατικό διάλυμα) 1 mol H⁺ ενός οξέος με μια βάση ή 1 mol OH⁻ μιας βάσης με ένα οξύ, σε πρότυπη κατάσταση.



Να σημειωθεί ότι η ΔH°_n παίρνει πάντα αρνητικές τιμές. Άρα, η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι εξώθερμη αντίδραση. Επίσης κατά την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση η τιμή της ΔH°_n είναι περίπου σταθερή, ανεξάρτητα από το είδος του οξέος ή της βάσης που χρησιμοποιούμε.

- **Πρότυπη ενθαλπία διάλυσης, ΔH°_{sol}**

Πρότυπη ενθαλπία διάλυσης μιας ουσίας σε διαλύτη X είναι η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH , κατά την διάλυση 1 mol ουσίας σε πολύ μεγάλο όγκο του διαλύτη X.

Γενικότερα, η διάλυση μιας ουσίας σε ένα διαλύτη περιλαμβάνει τα εξής βήματα, όπως διαγραμματικά απεικονίζεται στην περίπτωση μιας ετεροπολικής (ιοντικής) ένωσης:

α. Τη διάσπαση των δεσμών μεταξύ των δομικών μονάδων της ύλης της διαλυμένης ουσίας, π.χ. διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος NaCl. Το στάδιο αυτό από ενεργειακής άποψης είναι ενδόθερμο.

β. Τη διάσπαση των διαμοριακών δεσμών διαλύτη - διαλύτη π.χ. διάσπαση των δεσμών υδρογόνου στο νερό. Το στάδιο αυτό είναι ενδόθερμο.

γ. Το σχηματισμό δεσμών μεταξύ διαλυμένης ουσίας και διαλύτη π.χ. δεσμός ιόντων - μορίων νερού (εφυδάτωση ιόντων). Το στάδιο αυτό είναι εξώθερμο.

Αν η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά το τελευταίο στάδιο έχει μεγαλύτερη τιμή από το άθροισμα των δύο προηγούμενων, τότε η διάλυση της ουσίας είναι εξώθερμη, δηλαδή $\Delta H^\circ_{sol} > 0$.

- **Ενθαλπία δεσμού, ΔH_B**

Η ενθαλπία δεσμού αποτελεί το μέτρο της ισχύος ενός χημικού δεσμού.

Ενθαλπία δεσμού στα διατομικά μόρια είναι η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH , κατά τη διάσπαση 1 mol αέριας ουσίας.

Στα πολυατομικά μόρια ορίζεται η **μέση ενθαλπία δεσμού**, που αποτελεί τον μέσο όρο των τιμών ενθαλπίας δεσμού στο μόριο.

Ο κάθε δεσμός C-H έχει τη δική του τιμή ΔH_B , που εξαρτάται από ποιο μέρος του μορίου αποσπάται το άτομο του H.

Γενικά κατά την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης παρατηρείται σπάσιμο και



δημιουργία νέων δεσμών. Η δημιουργία δεσμών αποτελεί πάντα εξώθερμο φαινόμενο (εκλύεται θερμότητα, $\Delta H < 0$) ενώ η διάσπαση των δεσμών ενδόθερμο (απορροφάται ενέργεια, $\Delta H > 0$).

Οπότε, ισχύει:

$$\Delta H \text{ αντίδρασης} = \sum \Delta H \text{ δεσμών που σχηματίζονται} - \sum \Delta H \text{ δεσμών που διασπώνται}$$

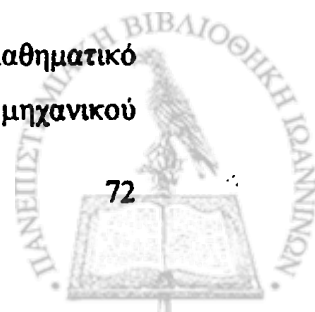
[42]-[48]

B.2.3 Ελεύθερη ενέργεια Gibbs

Στην θερμοδυναμική, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (γνωστή κατά IUPAC και ως ενέργεια Gibbs ή συνάρτηση Gibbs ή ελεύθερη ενθαλπία, για να γίνεται η διάκριση από την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz), είναι ένα θερμοδυναμικό δυναμικό που μετρά το χρήσιμο έργο που αποκτάται από ένα θερμοδυναμικό σύστημα υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση (ισόθερμα, ισοβαρώς). Όπως και στη μηχανική, όπου η δυναμική ενέργεια ορίζεται ως η δυνατότητα παραγωγής έργου, ομοίως και εδώ τα διάφορα δυναμικά έχουν διαφορετικές σημασίες. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι η μέγιστη ποσότητα έργου που μπορεί να εξαχθεί από ένα κλειστό σύστημα (αυτό μπορεί να γίνει μόνον σε αντιστρεπτές διαδικασίες). Όταν το σύστημα αλλάζει από μία σαφώς καθορισμένη αρχική κατάσταση σε μία άλλη καθορισμένη τελική, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG , ισοδυναμεί με το έργο που ανταλλάσσεται από το σύστημα με το περιβάλλον του, μείον το έργο από τις δυνάμεις πίεσης, κατά την αντιστρεπτή μεταβολή του συστήματος μεταξύ των δύο καταστάσεων.

Η ενέργεια Gibbs (συχνά αναφερόμενη ως ΔG), είναι επίσης το χημικό δυναμικό το οποίο μειώνεται όταν το σύστημα φτάνει σε ισορροπία με σταθερή πίεση και θερμοκρασία. Η παράγωγός της εξαφανίζεται σε σχέση με τις αντίστοιχες συντεταγμένες της αντίδρασης στο σημείο ισορροπίας. Έτσι λοιπόν, αποτελεί ένα βολικό κριτήριο αυθορμητισμού για διαδικασίες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας.

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (που αναπτύχθηκε από τον Αμερικανό μαθηματικό Josiah Willard Gibbs το 1870), περιγράφεται ως το μεγαλύτερο ποσό μηχανικού



έργου το οποίο μπορεί να αποκτηθεί από μία συγκεκριμένη ουσία σε μία αρχική κατάσταση, χωρίς μεταβολή του ολικού όγκου ή την διέλευση θερμότητας ή άλλες εξωτερικές επιδράσεις, εκτός και αν τελικά επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση.

B.2.3.1 Ορισμοί

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ορίζεται ως: $G(p, T) = U + pV - TS$, που είναι ακριβώς το ίδιο με την σχέση: $G(p, T) = H - TS$, όπου: U είναι η εσωτερική ενέργεια (στο S.I. μετράται σε Joule), p είναι η πίεση (στο S.I. μετράται σε pascal ή Nt/m^2), V είναι ο όγκος (στο S.I. μετράται σε m^3), T είναι η θερμοκρασία (στο S.I. μετράται σε kelvin), S είναι η εντροπία (στο S.I. μετράται σε Joule /kelvin), H είναι η ενθαλπία (στο S.I. μετράται σε Joule).

B.2.3.2 Ελεύθερη ενέργεια αντιδράσεων

Για να παράγουμε την εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για ένα απομονωμένο σύστημα (με S_{tot} την συνολική εντροπία για το απομονωμένο σύστημα), δηλαδή για ένα σύστημα που δεν ανταλλάσσει θερμότητα ή μάζα με το περιβάλλον του, έχουμε τα εξής:

$$\text{Σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο: } \Delta S_{tot} \geq 0$$

και εάν, $\Delta S_{tot} = 0$, τότε η διαδικασία είναι αντιστρεπτή, και η μεταφορά θερμότητας Q εξαφανίζεται για ένα αδιαβατικό σύστημα.

Κάθε αδιαβατική μεταβολή που είναι και αντιστρεπτή, ονομάζεται ισηντροπική

$\left(\frac{Q}{T} = \Delta S = 0\right)$ μεταβολή. Στην περίπτωση που έχουμε σύστημα στο οποίο υπάρχει και εσωτερική εντροπία S_{int} , και είναι θερμικά συνδεδεμένο με το περιβάλλον του που έχει εντροπία S_{ex} , η διαδικασία θα είναι δυνατή, εάν :

$$\Delta S_{int} + \Delta S_{ext} \geq 0, \quad \text{με} \quad \Delta S_{ext} = -\frac{Q}{T},$$

όπου $-Q$, είναι η θερμότητα που χάνεται από το περιβάλλον. Επίσης έχουμε:

$$\Delta S_{int} - \frac{Q}{T} \geq 0$$



Πολλαπλασιάζοντας και τις δύο πλευρές με T : $T\Delta S_{int} - Q \geq 0$, όπου Q είναι η θερμότητα που μεταφέρεται στο σύστημα. Εάν η μεταβολή θεωρηθεί ότι είναι ισοβαρής, τότε $Q_p = \Delta H$, και: $T\Delta S_{int} - \Delta H \geq 0$

όπου ΔH είναι η μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης (για μία χημική αντίδραση υπό σταθερή πίεση). Τότε: $\Delta H - T\Delta S_{int} \leq 0$,

για μία πιθανή διαδικασία. Ορίζουμε την ελεύθερη ενέργεια Gibbs ως

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{int}$$

Παρατηρούμε ότι δεν ορίζεται με όρους εξωτερικών καταστατικών συναρτήσεων, όπως ΔS_{ext} ή ΔS_{tot} . Τότε ο δεύτερος νόμος, γίνεται

$\Delta G < 0$ ευνοούμενη αντίδραση

$\Delta G = 0$ καμία κατεύθυνση της αντίδρασης δεν κυριαρχεί (ισορροπία)

$\Delta G > 0$ μη-ευνοούμενη αντίδραση

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, από μόνη της ορίζεται ως: $G = H - TS_{int}$

Παρατηρούμε όμως, ότι πρέπει να υποθέσουμε ότι η T είναι σταθερή. Για αυτό τον λόγο, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι πιο χρήσιμη για θερμοδυναμικές διαδικασίες υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση (ισόθερμη και ισοβαρής). Τέτοιες διεργασίες δεν περιγράφονται με P-V διαγράμματα, όπως είναι η φάση μεταβολής μίας καθαρής ουσίας, που λαμβάνει χώρο σε θερμοκρασία και πίεση κορεσμού. Ωστόσο, οι χημικές αντιδράσεις υφίστανται μεταβολές με το χημικό δυναμικό, που είναι καταστατική συνάρτηση. Για αυτό τον λόγο, οι θερμοδυναμικές διεργασίες δεν μπορούν να περιγραφούν εύκολα με διδιάστατα P-V διαγράμματα, αλλά υπάρχει και μία τρίτη διάσταση για το n , την ποσότητα αερίου. Για την μελέτη εκρηκτικών χημικών, οι διαδικασίες δεν είναι απαραίτητα ισόθερμες και ισοβαρείς. Για αυτές τις μελέτες χρησιμοποιείται η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz.

Εάν ένα απομονωμένο σύστημα ($Q = 0$) βρίσκεται υπό σταθερή πίεση ($Q = \Delta H$), τότε: $\Delta H = 0$

Για αυτό τον λόγο η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για ένα απομονωμένο σύστημα είναι:



$$\Delta G = -T\Delta S$$

και εάν $\Delta G \leq 0$, αυτό συνεπάγεται ότι $\Delta S \geq 0$, εκεί από όπου ξεκινήσαμε με την προέλευση του ΔG . [42]-[48]

B.2.4 Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz

Στην θερμοδυναμική, η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz είναι ένα θερμοδυναμικό δυναμικό, το οποίο μετρά το χρήσιμο έργο το οποίο αποκτάται από ένα κλειστό κύκλωμα υπό σταθερή θερμοκρασία. Για ένα τέτοιο σύστημα το αρνητικό από την διαφορά στην ενέργεια Helmholtz, είναι ισοδύναμο με το μέγιστο ποσό του αναμενόμενου έργου από μία θερμοδυναμική διαδικασία. Εάν η θερμοκρασία και ο όγκος κρατούνται σταθερά, ελαχιστοποιείται στην ισορροπία. Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz αναπτύχθηκε από τον Hermann von Helmholtz και συνήθως σημειώνεται με το γράμμα A ή το γράμμα F . Κατά IUPAC χρησιμοποιείται συνήθως το γράμμα A , ενώ στην φυσική το F για την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz, η οποία συχνά αναφέρεται ως συνάρτηση Helmholtz ή απλά «ελεύθερη ενέργεια».

Ενώ η ελεύθερη ενέργεια Gibbs χρησιμοποιείται συνήθως ως μέτρο θερμοδυναμικού δυναμικού, κυρίως στο πεδίο της χημείας, ο ισοβαρής περιορισμός σε αυτή την ποσότητα δεν είναι βολικός σε μερικές εφαρμογές. Για παράδειγμα στην έρευνα που έχει να κάνει με εκρηκτικές αντιδράσεις, η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz είναι πιο χρήσιμη, μιας και οι εκρηκτικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν από την φύση τους μεταβολές στην πίεση. Επίσης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό θεμελιωδών εξισώσεων καταστάσεων σε ακριβή συσχέτιση με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες καθαρών ουσιών.

B.2.4.1 Ορισμός

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz ορίζεται ως: $A \equiv U - TS$, όπου: A είναι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz (στο S.I.: joules, στο CGS: ergs), U είναι η εσωτερική ενέργεια του συστήματος (S.I.: joules, CGS: ergs), T είναι η απόλυτη θερμοκρασία (kelvin), S είναι η εντροπία (S.I.: joules/kelvin, CGS: ergs/kelvin).



Η ενέργεια Helmholtz, είναι ο αρνητικός μετασχηματισμός του Legendre σε σχέση με την εντροπία, S , της θεμελιώδους σχέσης στην ενεργειακή παρουσίαση $U(S, V, N)$. Οι φυσικές μεταβλητές της A είναι T, V, N .

B.2.4.2 Μαθηματική ανάπτυξη

Από τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο έχουμε: $dU = \delta Q - \delta W$, όπου: U είναι η εσωτερική ενέργεια, δQ είναι η ενέργεια που προσφέρεται μέσω θέρμανσης, και δW είναι το έργο που παράγεται από το σύστημα. Από τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής, μπορούμε για μία αντιστρεπτή διαδικασία να πούμε ότι:

$$\delta Q = TdS$$

Επίσης στην περίπτωση αντιστρεπτών μεταβολών, το έργο που παράγεται, μπορεί να εκφραστεί ως: $\delta W = pdV$, οπότε, $dU = TdS - pdV$

Εφαρμόζοντας τους κανόνες παραγώγισης για τον διαφορισμό της σχέσης $d(TS) = TdS + SdT$, έχουμε: $dU = d(TS) - SdT - pdV$, και:

$$d(U - TS) = -SdT - pdV$$

Ο ορισμός του $A = U - TS$, μας επιτρέπει να το ξαναγράψουμε ως:

$$dA = -SdT - pdV$$

Αυτή η σχέση ισχύει ακόμη και για μη-αντιστρεπτές διαδικασίες, διότι το A είναι μία θερμοδυναμική καταστατική συνάρτηση.

B.2.4.3 Γενικευμένη ενέργεια Helmholtz

Στην πιο γενική περίπτωση, ο μηχανικός όρος (pdV), πρέπει να αντικατασταθεί από το γινόμενο του όγκου όπως φαίνεται παρακάτω:

$$dA = V \sum_{ij} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} - SdT + \sum_i \mu_i dN_i$$

όπου σ_{ij} και ϵ_{ij} έχουν να κάνουν με την ένταση. Στην περίπτωση γραμμικών ελαστικών υλικών που υπακούουν στον νόμο του Hooke, οι παραπάνω όροι συνδέονται μέσω της σχέσης: $\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}$



Εάν θελήσουμε να συμπεριλάβουμε την έκφραση dA για να βρούμε την ενέργεια Helmholtz, θα έχουμε:

$$A = \frac{1}{2} V C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} - ST + \sum_i \mu_i N_i = \frac{1}{2} V \sigma_{ij} \epsilon_{ij} - ST + \sum_i \mu_i N_i \quad [42]-[48]$$

B.2.5 Στερεοδιαταξική ενέργεια-ενεργειακοί παράγοντες

Η στερεοδιάταξη ενός συγκεκριμένου μορίου μπορεί να περιγραφεί εύκολα ορίζοντας τις γωνίες στροφής του.

Στη μεθοδολογία της στερεοδιαταξικής ανάλυσης, για να μελετήσουμε τις σταθερές στερεοδιατάξεις ενός μορίου, πρέπει να βρούμε τις στερεοδιατάξεις ελάχιστης ενέργειας σαν συνάρτηση των γωνιών στροφής του μορίου (έχοντας εκφράσει την ενέργεια σαν αναλυτική συνάρτηση των ατομικών θέσεων, των χημικών δεσμών και των ενδοατομικών δυνάμεων).

Η ολική ενέργεια μιας στερεοδιάταξης μπορεί να εκφραστεί, με καλή προσέγγιση, σαν το άθροισμα επί μέρους παραγόντων που προέρχονται από διάφορους τύπους αλληλεπιδράσεων μεταξύ «αδέσμευτων» ατόμων (ατόμων που δεν συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς), και από επιπλέον όρους που εκφράζουν την ενέργεια που προκύπτει από παραμόρφωση δεσμών και γωνιών.

Η σχέση που εκφράζει την ολική ενέργεια μιας στερεοδιάταξης με καλή προσέγγιση είναι: $V = V_a + V_r + V_{es} + V_{hb} + V_I + V_T + V_\Phi + V_S$, όπου: V_a = Ενέργεια ελκτικών δυνάμεων Van der Waals, V_r = Ενέργεια απωστικών δυνάμεων, V_{es} = Ενέργεια ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, V_{hb} = Ενέργεια σχηματισμού υδρογονικών δεσμών, V_I = Ενέργεια λόγω παραμόρφωσης μήκους δεσμού, V_T = Ενέργεια λόγω παραμόρφωσης γωνίας δεσμού, V_Φ = Ενέργεια σαν συνέπεια της περιστροφής γύρω από δεσμούς, V_S = Ενέργεια που περιγράφει την επίδραση του διαλύτη που περιβάλλει το μόριο.

Μια σύντομη ανάλυση των όρων που συνεισφέρουν στην ολική ενέργεια είναι η εξής:

B.2.5.1 Ενέργεια ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων

Για τον υπολογισμό της ενέργειας ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μπορούμε να θεωρήσουμε κάθε άτομο φορτισμένο, ακόμη και αν συμμετέχει στον σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού (επιλέγοντας τα φορτία έτσι ώστε να αναπαριστούν τη συνεχή κατανομή φορτίου του μορίου).

Σε αυτήν την περίπτωση, η ενέργεια για μια αλληλεπίδραση ατόμων i, j υπολογίζεται από την σχέση: $V_{ei} = -332.0 \frac{q_i q_j}{D r_{ij}}$, όπου q_i, q_j τα φορτία των ατόμων i, j σε μονάδες ηλεκτρονικού φορτίου (σαν κλάσματα του φορτίου του ηλεκτρονίου), r_{ij} η απόσταση των ατόμων i, j , και D η διηλεκτρική σταθερά του μέσου. Η σταθερά 332.0 έχει εκλεγεί έτσι ώστε η ενέργεια να υπολογίζεται σε kcal/mole.

Ενέργεια ελκτικών δυνάμεων Van der Waals

Οι δυνάμεις αυτές ονομάζονται και London dispersion forces. Κλασικά, σ' ένα άτομο, λόγω της κίνησης των ηλεκτρονίων του, είναι δυνατό το κέντρο βάρους του θετικού φορτίου να μη συμπίπτει στιγμιαία με εκείνο του αρνητικού. Δημιουργείται έτσι ένα πρόσκαιρο δίπολο που επιδρά σ' ένα γειτονικό άτομο και προκαλεί πόλωση από επαγωγή. Τα δημιουργούμενα στιγμιαία δίπολα αλληλεπιδρούν, και η ενέργεια αλληλεπίδρασης δίνεται από την σχέση $V_a = -A_{ij}/r_{ij}^6$, όπου A_{ij} μια σταθερά που έχει σχέση με τις ιδιότητες (συγκεκριμένα το πολώσιμο) των ατόμων που αλληλεπιδρούν και r_{ij} η απόσταση των ατομικών κέντρων i, j .

Ενέργεια απωστικών δυνάμεων

Η εμφάνιση απωστικών δυνάμεων είναι αποτέλεσμα της αλληλοεισοχής των ηλεκτρονικών νεφών δύο ατόμων, όταν αυτά πλησιάσουν αρκετά. Ο υπολογισμός της ενέργειας τέτοιων αλληλεπιδράσεων γίνεται συνήθως χρησιμοποιώντας το γενικό τύπο: $V_r = B_{ij} e^{-\mu r_{ij}} / r_{ij}^k$, όπου B_{ij} , μ και K σταθερές και r_{ij} η απόσταση ατόμων i, j . Παρουσιάζεται όμως το πρόβλημα ποιές τιμές θα δοθούν στα B_{ij} , μ , και K . Στην βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικές εκφράσεις όπως: ο τύπος Buckingham $V_r = B_{ij} e^{-\mu r_{ij}}$ και ο τύπος Lennard-Jones $V_r = B_{ij} / r_{ij}^{12}$.

Η σταθερά B_{ij} στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η σχέση Lennard-Jones μπορεί να υπολογιστεί, θεωρώντας ότι η ελάχιστη τιμή ενέργειας πετυχαίνεται σε μια

ατομική απόσταση R_{ij} , όπου R_{ij} είναι το άθροισμα Van der Waals των ακτίνων των αλληλεπιδρώντων ατόμων. Ο υπολογισμός δίνει: $B_{ij}=1/2A_{ij}R_{ij}^6$

Ο όρος αυτός συνδυαζόμενος με την ενέργεια των ελκτικών δυνάμεων δίνει για την ενέργεια ελκτικών και απωστικών δυνάμεων την έκφραση:

$$V_a+V_\gamma=-A_{ij}/r_{ij}^6(1-R_{ij}^6/2r_{ij}^6)$$

Υδρογονικός δεσμός δημιουργείται στην περίπτωση που ένα άτομο υδρογόνου βρίσκεται μεταξύ δύο ηλεκτραρνητικών ατόμων στη διάταξη C-H...X-D, όπου C και X ηλεκτραρνητικά άτομα.

Το μερικώς θετικά φορτισμένο υδρογόνο (που είναι ομοιοπολικά ενωμένο με το C) έλκεται ηλεκτροστατικά από το X και έτσι παίζει ρόλο γέφυρας, δημιουργώντας ασθενή δεσμό μεταξύ τους. Πολλές μαθηματικές εκφράσεις έχουν προταθεί για να περιγράψουν την ενέργεια σχηματισμού υδρογονικών δεσμών. Μια απ' αυτές είναι η:

$V= A'_{H...X}/r_{H...X}^{12}- B'_{H...X}/r_{H...X}^{10}$, όπου $A'_{H...X}$ και $B'_{H...X}$ σταθερές για διαφορετικούς συνδυασμούς ατόμων συνδεδεμένων με υδρογονικούς δεσμούς.

B.2.5.2 Ενέργεια παραμόρφωσης γεωμετρίας ισορροπίας

Στη διαδικασία προσαρμογής ενός μορίου από μια στερεοδιάταξη σε μια άλλη, είναι δυνατόν να μεταβάλλεται η γεωμετρία του. Συγκεκριμένα, μπορεί να αλλάξει το μήκος (l) ενός δεσμού και η γωνία (τ) μεταξύ των δεσμών.

Η αύξηση στην ενέργεια που προκαλείται από παραμόρφωση Δl του μήκους ενός δεσμού, δίνεται από την σχέση: $V_l=1/2k_l(\Delta l)^2$.

Η αύξηση στην ενέργεια που προκαλείται από παραμόρφωση κατά $\Delta \tau$ μιας γωνίας μεταξύ ομοιοπολικών δεσμών, δίνεται από τη σχέση: $V_\tau=1/2k_\tau(\Delta \tau)^2$, όπου το $\Delta \tau$ εκφράζεται σε ακτίνια (rad) και η σταθερά k_τ σε kcal/mole/rad².

Η τιμή που χρησιμοποιείται συνήθως για την k_τ είναι 80 kcal/mole/rad² για όλα τα είδη γωνιών.

B.2.5.3 Δυναμικά περιστροφής

Έχουν σχέση με το σχετικό προνομιακό προσανατολισμό διαφορετικών ομάδων που βρίσκονται εκατέρωθεν ενός δεσμού.

Αρχικά θεωρήθηκε ότι υπάρχει ελευθερία περιστροφής γύρω από τους απλούς δεσμούς. Μελέτες όμως στο αιθάνιο έδειξαν ότι όλες οι καταστάσεις περιστροφής περί τον απλό C-C δεσμό του, δεν είναι εξ ίσου πιθανές, και αυτό οδήγησε στην εισαγωγή των δυναμικών περιστροφής για να περιγραφεί μια τέτοια κατάσταση.

Η ύπαρξη των δυναμικών περιστροφής αμφισβητείται, και πολλοί θεωρούν ότι είναι ειδική περίπτωση απωστικών δυνάμεων Van der Waals. Η συνηθισμένη μορφή του δυναμικού περιστροφής γύρω από απλό δεσμό ατόμων με τετραεδρική στερεοχημεία είναι η: $V_{\Phi} = 1/2 V_1(1 + \cos 3\theta) + 1/2 V_2(1 + \cos 6\theta) + \dots$, όπου $V_1, V_2 \dots$ είναι σταθερές (με $V_T = 1/2 k_T (\Delta r)^2$) και θ η γωνία περιστροφής.

Οι όροι 3θ και 6θ και οι σταθερές V_1, V_2 αναφέρονται σε τρίπτυχη ή εξάπτυχη συμμετρία. Για εξάπτυχη και μεγαλύτερη συμμετρία οι σταθερές έχουν πολύ μικρές τιμές και η εξίσωση διαμορφώνεται στην: $V_{\Phi} = 1/2 V_1(1 + \cos 3\theta)$

B.2.5.4 Ενέργεια επίδρασης διαλύτη

Είναι φανερό ότι, ο όρος είναι ιδιαίτερα σημαντικός και μάλιστα στην περίπτωση που εξετάζουμε αλληλεπιδράσεις διαλύτη με σφαιρικές πρωτεΐνες, αφού οι πρωτεΐνες είναι σταθερές (ενεργειακά) στο H_2O , για το οποίο διαφορετικές πλευρικές αλυσίδες εμφανίζουν διαφορετική «συγγένεια» (υδροφοβικότητα). Τα μόρια του H_2O έχουν μεγάλη διπολική ροπή, είναι σε συνεχή θερμική κίνηση και τείνουν να ευνοήσουν ορισμένες διευθετήσεις γύρω από το μόριο (πολλές φορές λόγω σχηματισμού υδρογονικών δεσμών).

Γι' αυτούς τους λόγους, μια πλήρης αντιμετώπιση των αλληλεπιδράσεων μορίου- H_2O δεν είναι δυνατή στους περισσότερους υπολογισμούς. Μπορούμε όμως κατά προσέγγιση να θεωρήσουμε ότι η αλληλεπίδραση μιας συγκεκριμένης ομάδας του μορίου με το H_2O είναι ανάλογη με την ποσότητα του H_2O σ' επαφή με την ομάδα.

[42]-[48]



B.2.6 Ενέργεια ενεργοποίησης

Στην χημεία, η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ένας όρος που εισήχθη από τον Σουηδό επιστήμονα Svante Arrhenius το 1889, και ορίζεται ως η ενέργεια η οποία πρέπει να ξεπεραστεί ώστε να πραγματοποιηθεί η χημική αντίδραση. Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί επίσης να οριστεί ως η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να ξεκινήσει η χημική αντίδραση. Η ενέργεια ενεργοποίησης συνήθως συμβολίζεται ως E_a , και έχει μονάδες kilojoules/mole.

Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να θεωρηθεί ως το ύψος του δυναμικού συνόρου που χωρίζει δύο ελάχιστα δυναμικής ενέργειας. Για να προχωρήσει μία χημική αντίδραση σε λογικό ρυθμό, θα πρέπει να υπάρχει ένας καλός αριθμός μορίων με ενέργεια ισοδύναμη ή μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης.

Σε πιο εξελιγμένο επίπεδο, ο όρος της ενέργειας ενεργοποίησης κατά Arrhenius από την εξίσωση του Arrhenius, είναι καλύτερος λόγω της πειραματικά καθορισμένης παραμέτρου που δηλώνει την ευαισθησία του ρυθμού αντίδρασης με την θερμοκρασία.

Αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης

Σε μερικές περιπτώσεις, οι ρυθμοί αντίδρασης μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όταν ακολουθούμε μία προσεγγιστική εκθετική σχέση, ώστε η σταθερά ρυθμού να μπορεί να ταιριάζει στην έκφραση του Arrhenius, αυτό οδηγεί σε αρνητική τιμή της E_a . Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που δίνουν αυτές τις αρνητικές ενέργειες ενεργοποίησης, είναι γενικά αντιδράσεις χωρίς όρια, στις οποίες η αντίδραση που πραγματοποιείται βασίζεται στην κράτηση των μορίων σε ένα πηγάδι δυναμικού. Η αύξηση της θερμοκρασίας, οδηγεί σε μείωση της πιθανότητας κράτησης των συγκρουόμενων μορίων, που εκφράζεται ως αντίδραση διασταύρωσης που μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. [42]-[48]

B.3 Υπολογιστική Θεώρηση

B.3.1 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 '03 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.

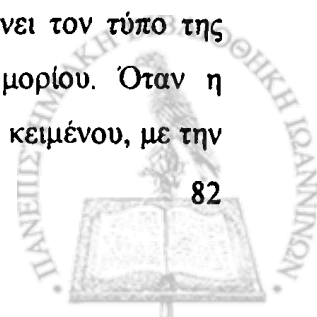
B.3.2 Πληροφορίες για τον αλγόριθμο Gaussian

Τι είναι ο αλγόριθμος Gaussian;

Ο αλγόριθμος Gaussian είναι ένα ισχυρό υπολογιστικό εργαλείο. 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 Gaussian 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 ημιεμπειρικές μεθόδους.

Πώς χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος Gaussian;

Το Gaussian 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 Gaussian που υπερνικούν τα προβλήματα στην 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.

Δυνατότητες του G03

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

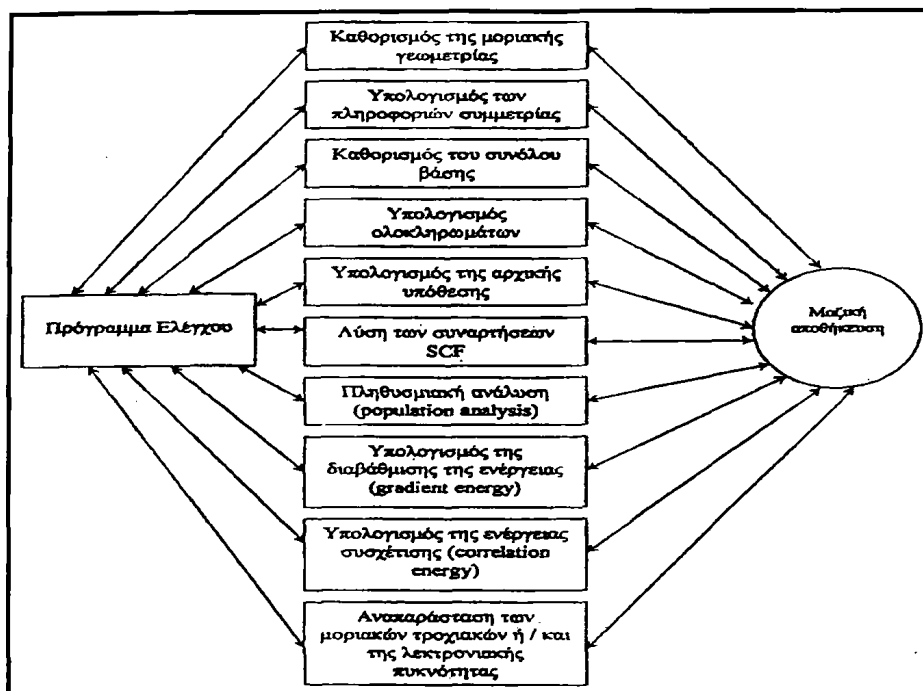
- Μοριακές ενέργειες και δομές
- Ενέργειες και δομές δονητικών καταστάσεων
- Δονητικές συχνότητες
- IR και φάσματα Raman, περιλαμβανομένου του προ-ενισχυμένου Raman
- Θερμοχημικές ιδιότητες
- Ενέργειες δεσμών και αντιδράσεων
- Μονοπάτια αντιδράσεων
- Μοριακά τροχιακά
- Ατομικά φορτία
- Αποκλίσεις πολυπόλων
- 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 στατική και την συχνότητα
- Ηλεκτροστατικά δυναμικά και πυκνότητες ηλεκτρονίων

B.3.3 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 παραπάνω διάγραμμα. 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 την κυματοσυνάρτηση, υπολογίζεται η διαβάθμιση της ενέργειας (η πρώτη παράγωγος της ενέργειας ως προς τις μετατοπίσεις σε πυρηνικές συντεταγμένες). Εάν η διαβάθμιση είναι χαμηλότερη 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, την αυστηρότητα της απαίτησης σύγκλισης (**convergence requirement**) καθώς και την επιλογή της αρχικής δομής.

B.3.3.1 Αρχείο εισόδου (input 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 ακόλουθο 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=c1coclTSh2-cis
% NoSave
# P MP2=(DIRECT,FULL)/6-31G(d,p)
# scf=(maxcycle=1024,nosave) geom=(angle,dihedral)
# foxt=(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=-169.636
```

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.

B.3.3.2 Αρχείο εξόδου (output file).

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. Σε έναν 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. [28], [49]-[51]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Α΄ Μέρος:

A.1 Διαδικασίες αποικοδόμησης φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

A.1.1 Υδρόλυση

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

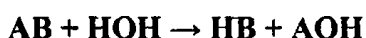
Βιοχημεία

Στη Βιολογία και ειδικότερα στη Βιοχημεία, υδρόλυση παρατηρείται κυρίως κατά την πέψη όπου μια πολύπλοκη ένωση, που περιέχεται στη τροφή διασπάται στα συστατικά της μέρη, απελευθερώνοντας θερμότητα. Για παράδειγμα με την υδρόλυση: οι πρωτεΐνες διασπώνται σε αμινοξέα, τα διπεπτίδια σε δύο αμινοξέα, τα λιποειδή σε λιπαρά οξέα και γλυκερόλη, οι πολυσακχαρίτες σε γλυκογόνο, το άμυλο καθώς και η μαλτόζη σε γλυκόζη και σε απλά σάκχαρα, κ.λπ.

Οι βιοχημικές υδρολυτικές αντιδράσεις συνήθως είναι αντιστρεπτές, και ενεργοποιούνται κατά τη πέψη, συνήθως από ένζυμα που εκκρίνονται στη στοματική κοιλότητα, το στομάχι, το έντερο, το πάγκρεας και το ήπαρ. Τέτοια ένζυμα είναι οι λεγόμενες λιπάσες, οι αμυλάσες, οι πρωτεϊνάσες, που υδρολύουν τα λίπη, τους υδατάνθρακες και τις πρωτεΐνες αντίστοιχα. Συνεπώς, η υδρόλυση θεωρείται από τις σημαντικότερες και συχνότερες βιοχημικές αντιδράσεις στο φαινόμενο της ζωής του έμβιου κόσμου.

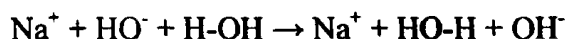
Χημεία

Η γενική μορφή μιας υδρολυτικής αντίδρασης θα μπορούσε να παραστεί με την ακόλουθη εξίσωση:



όπου: **AB** είναι ένα αντιδρών σώμα που αναφέρεται και ως «υπόστρωμα», **AH** και **BOH** είναι τα προϊόντα της αντίδρασης που μπορεί να είναι ιόντα, (περίπτωση υδρόλυσης οξέων, βάσεων ή αλάτων), ή ακέραια μόρια (περίπτωση υδρόλυσης οργανικών ενώσεων).

Υδρόλυση δια μεταφοράς πρωτονίου: Πρόκειται για ταχύτερη αντίδραση που συμβαίνει σε υδατικά διαλύματα, και διακρίνεται επιμέρους σε «πλήρη» σε ισχυρά οξέα και βάσεις και σε «μερική» σε ασθενή τοιαύτα, προσδίδοντας στο διάλυμα όξινο ή βασικό χαρακτήρα με ανάλογο σχηματισμό ιόντων υδροξωνίου (H_3O^+) ή υδροξυλίου (OH^-). Για παράδειγμα το υδροξείδιο του νατρίου ($NaOH$), που αποτελεί ισχυρή βάση υδρολύεται πλήρως σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίστροφη αντίδραση ονομάζεται επίσης ουδετεροποίηση, ή εστεροποίηση ή πολυμερισμός. [53], [54], [78]-[80]

A.1.2 Κατάλυση

Καταλύτης ονομάζεται μία χημική ουσία που αλλάζει την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς όμως να μεταβάλλεται η ίδια. Οι καταλύτες που παράγουν οι ζωντανοί οργανισμοί, είναι πρωτεΐνες και ονομάζονται ένζυμα.

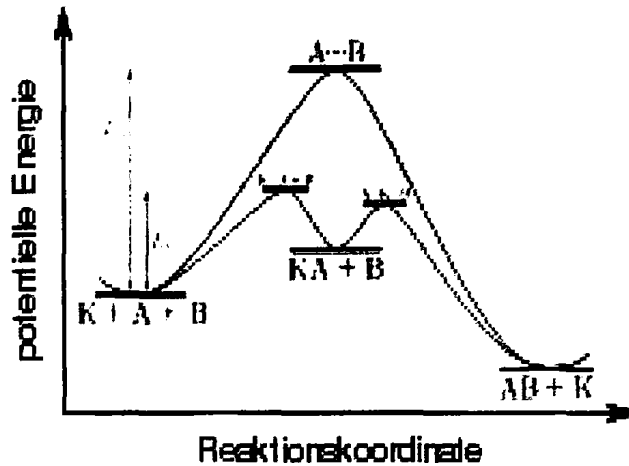
Το σύστημα εξάτμισης πολλών νέου τύπου αυτοκινήτων, είναι εφοδιασμένο με καταλύτη. Εν προκειμένω, ο καταλύτης αυτός επιταχύνει την χημική αντίδραση κατά την οποία επικίνδυνα αέρια μετατρέπονται σε λιγότερο επικίνδυνα.

Η αλλαγή ταχύτητας χημικής αντίδρασης με χρήση καταλύτη ονομάζεται **χημική κατάλυση**. Επίσης η ουσία που μπορεί να βελτιώσει ένα καταλύτη ονομάζεται **προωθητής καταλύτη** ή **προωθητής καταλύτης**.



Η κατάλυση είναι ζωτικής σημασίας στις βιοχημικές και βιομηχανικές διαδικασίες, γιατί μπορούν να αυξήσουν την αποδοτικότητα του χημικού συστήματος, ίσως μέχρι και εκατό φορές.

Αρχή λειτουργίας



Η ενέργεια υποθετικού χημικού συστήματος συναρτῆσει της εξέλιξης της αντίδρασης. Η χημική αντίδραση είναι η $A+B \rightarrow AB$ και K ο καταλύτης. Παρατηρούμε δύο ενεργειακά μέγιστα.

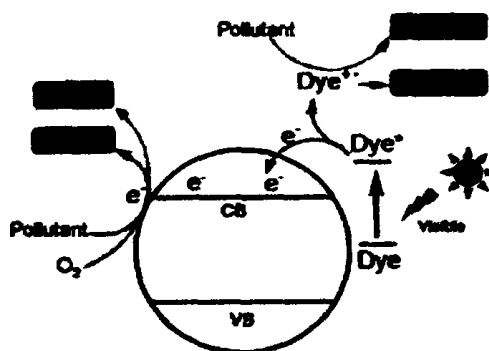
Κάθε χημική αντίδραση είναι απλή ή σύνθετη. Στην απλή χημική αντίδραση συμμετέχουν μόνο τα προϊόντα και αντιδρώντα της αντίδρασης, ενώ στη σύνθετη συμμετέχουν και άλλες ουσίες. Μια σύνθετη χημική αντίδραση μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους διαδοχικές απλές αντιδράσεις. Κάθε απλή αντίδραση χαρακτηρίζεται υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες από μία ταχύτητα. Η ταχύτητα μιας σύνθετης αντίδρασης ισούται πρακτικά με την ταχύτητα της πιο αργής απλής αντίδρασης που συμμετέχει.

Ο καταλύτης αντικαθιστά τις απλές αντιδράσεις που συμμετέχουν σε μια σύνθετη αντίδραση με άλλες απλές αντιδράσεις, επηρεάζοντας την ταχύτητά τους. Ο χημικός δρόμος που θα ακολουθηθεί από τα αντιδρώντα (αυτός με τον καταλύτη και αυτός χωρίς τον καταλύτη), εξαρτάται από την διαφορά ενθαλπίας στις απλές αντιδράσεις (ο δρόμος που χαρακτηρίζεται από το χαμηλότερο ενεργειακό μέγιστο είναι αυτός που ακολουθείται αυθόρμητα). Με άλλα λόγια, ο καταλύτης επιτρέπει να διεξαχθεί η

σύνθετη αντίδραση με λιγότερη απορρόφηση ενέργειας από το περιβάλλον. Συνήθως ο καταλύτης επιταχύνει την αντίδραση. [52], [55], [78]-[80]

A.1.3 Φωτοδιάσπαση – Φωτοκατάλυση

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, όπως είναι η μετατροπή των πρωτεϊνών, και η προσθήκη άλλων ατόμων στα μόρια. Μία συνήθης αντίδραση φωτοδιάσπασης, είναι η οξείδωση. Αυτός ο τύπος φωτοδιάσπασης, χρησιμοποιείται από κάποιες λειτουργίες σε πόσιμα και απόβλητα ύδατα για την καταστροφή των μολυντών.



Έννοια και βασικές αρχές της φωτοκατάλυσης

Σκοπός αυτής της ενότητας, είναι να εξηγήσει με απλά λόγια το τι ακριβώς είναι η φωτοκατάλυση, από ποιους φυσικούς νόμους διέπεται και πώς επιτυγχάνεται.

Τι είναι φωτοκατάλυση και φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης

Ο ορισμός της φωτοκατάλυσης αποτελεί σημαντικό λόγο διαφωνίας μεταξύ των επιστημόνων που ασχολούνται με το θέμα, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μια απόλυτα κοινή πρόταση. Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη «φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη».

Την φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών, θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων κυρίως OH^\cdot) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς, ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (PCD).

Τα πειραματικά δεδομένα που υποστηρίζουν τη δράση των υδροξυλίων ως το κύριο μέσο οξείδωσης περιλαμβάνουν:

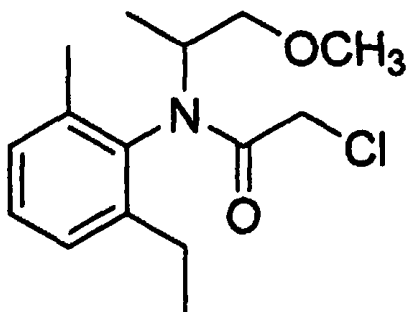
- ανάλυση με ESR (Electron Spin Resonance – ηλεκτρονική μικροσκοπία με ηλεκτρονιογραφία συντονισμού με ιδιοπεριστροφή) και προσδιορισμών των OH^\cdot ως των πλέον κοινών ριζών,
- την αναγκαιότητα επιφανειακής φωτοκαταλυτικής υδροξυλίωσης για την αποδόμηση οργανικών μορίων,
- το σχηματισμό συγκεκριμένων ενδιάμεσων προϊόντων ως αποτέλεσμα υψηλών αντιδράσεων υδροξυλίωσης.

[55], [78]-[80]

Ακολουθούν κάποια γενικά στοιχεία για το εν λόγω ζιζανιοκτόνο.

A.2 Εισαγωγικά στοιχεία για την Μετολαχλώρη (metolachlor)- ανασκόπηση βιβλιογραφικών πειραματικών δεδομένων

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το ζιζανιοκτόνο μετολαχλώρη (metolachlor) και δύο μονοπάτια αντίδρασης αποικοδόμησής της στο περιβάλλον προς κυκλικά παράγωγα με αποβολή HCl.

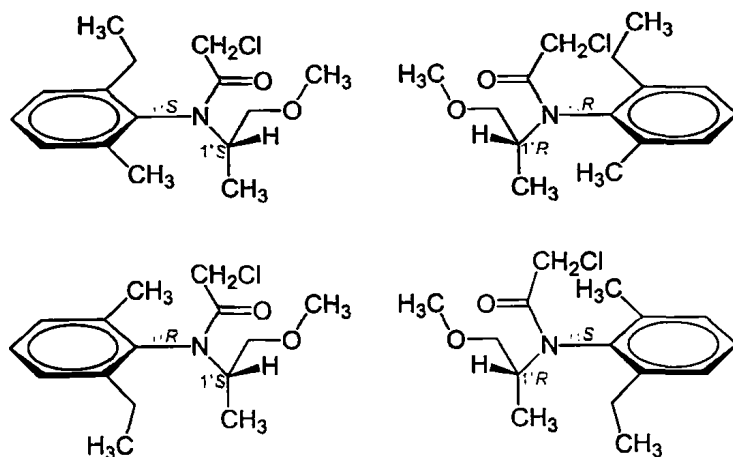


Χημική δομή και πρωταρχική διάσπαση

Πλήρης ονομασία: 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamide

Η μετολαχλώρη (metolachlor), είναι μέλος της χημικής οικογένειας των χλωροακετανιδικών ζιζανιοκτόνων. Άλλα μέλη που περιλαμβάνει αυτή η οικογένεια, είναι τα: acetochlor, alachlor, butachlor, butenachlor, delachlor, diethatyl, deimethachlor, metazachlor, pretilachlor, propachlor, propisochlor, prynachlor, terbuchlor, thenylchlor, και tylachlor.

Είναι παράγωγο της ανιλίνης και μέλος των χλωροακετανιδικών ζιζανιοκτόνων. Είναι πολύ αποτελεσματική στα ζιζάνια αλλά κρύβει και κινδύνους.



Τα 4 στερεο-ισομερή της μετολαχλώρης (metolachlor)

Οι σύγχρονες γεωργικές μέθοδοι, βασίζονται πολύ στην χρήση ζιζανιοκτόνων στην παραγωγή σοδειάς. Η χρήση αυτών των ανθρωπογενών χημικών, είναι ένα πολύ σημαντικό κομμάτι της παγκόσμιας παραγωγής τροφίμων, όπως φαίνεται από το γεγονός ότι εκατομμύρια τόνοι ζιζανιοκτόνων εφαρμόζονται στο χώμα και το φύλλωμα κάθε χρόνο. Πρόσφατα ευρήματα για την παρουσία ζιζανιοκτόνων στο πόσιμο νερό, δείχνουν ότι ένα ποσοστό των ζιζανιοκτόνων που εφαρμόζονται σε μία συγκεκριμένη τοποθεσία, μπορεί να μεταφερθεί στο νερό. Δεδομένου του ρίσκου για την ανθρώπινη υγεία καθώς και όλων γενικά των ζωντανών οργανισμών, σε σχέση με τα τοξικά ζιζανιοκτόνα στο νερό, καθίσταται πολύ σημαντικό το να καθοριστεί η πιθανότητα να αντέξει ένα συγκεκριμένο χημικό προϊόν στο περιβάλλον, εξετάζοντας τις ποικίλες αντιδράσεις του μορίου.

Η μετολαχλώρη (metolachlor), που συντέθηκε πρώτη φορά το 1976 από τους Ciba-Geigy, [57] είναι ένας αναστολέας βλάστησης που χρησιμοποιείται κυρίως για τον έλεγχο των ζιζανίων. Χρησιμοποιείται κυρίως σε σοδειές όπως: σόγια, καλαμπόκι, και φασόλια, και είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο φυτοπροϊόν που ανήκει στην κατηγορία των χλωροακεταμιδίων. Στην περιοχή της Μεσογείου, η μετολαχλώρη (metolachlor) είναι ένα από τα πιο ευρέως εφαρμοζόμενα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, με ετήσια χρήση που ξεπερνά τα 5740 kg. Είναι δομικά παρόμοια με πολλά άλλα ευρέως χρησιμοποιούμενα χλωροακεταμιδικά φυτοφάρμακα, όπως είναι η αλακλόρη (alachlor), η βουτακλόρη (butachlor) κ.α.. Η δομή της, όπως μας προδιαθέτει και το όνομά της, δημιουργήθηκε γύρω από το ακετανιλικό τμήμα. Ωστόσο, η διαφορά παρουσιάζεται κυρίως στην μεθοξυαλκυλική αλυσίδα. Το τμήμα

αυτό παρουσιάζει επιλεκτικότητα, διαλυτότητα στο νερό, και άλλες τέτοιου είδους ιδιότητες φυτοφαρμάκων. Παρόλο που η μετολαχλώρη (metolachlor) δεν είναι καταγεγραμμένη ως υδατικό φυτοφάρμακο, τα υπολείμματά της μεταφέρονται από επίγειες εφαρμογές, και διεισδύουν στο έδαφος και στο νερό, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0.01 έως 0.40 $\mu\text{g/L}$. Έχει την δυνατότητα να φτάσει στα υπόγεια νερά λόγω της σχετικά υψηλής διαλυτότητάς της στο νερό (550 mg/L σε 20 °C) και της χαμηλής ρόφησης σε σωματίδια του εδάφους.

Πολλές μελέτες έχουν γίνει για την μοίρα και την ανθεκτικότητα της μετολαχλώρης (metolachlor) στο νερό, που δείχνουν ότι έχει αρκετά μεγάλη αντοχή στην υδρόλυση σε μία ευρεία κλίμακα του pH. Λιγότερη από 5% απώλεια της ένωσης, παρατηρήθηκε μετά από 50 μέρες, εκτός από την περίπτωση στην οποία το pH ήταν 10, οπότε παρατηρήθηκε απώλεια 20%. Όσον αφορά στον χρόνο ημίσειας ζωής της μετολαχλώρης (metolachlor) σε γεωργικό έδαφος κάτω από πραγματικές συνθήκες, αναφέρεται πως είναι περίπου 15 με 50 μέρες. [57]

Επίσης, πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι οι μικροβιακοί μετασχηματισμοί, είναι οι σημαντικότεροι μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την αποικοδόμηση της μετολαχλώρης (metolachlor). Ωστόσο παρόλο που η διάλυση της μετολαχλώρης (metolachlor) στο έδαφος οφείλεται σε μικροοργανισμούς, η ορυκτοποίηση προχωρά πολύ αργά. Κατά την διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την βιοαποικοδόμηση της μετολαχλώρης (metolachlor) και άλλων ακυλανιδικών φυτοφαρμάκων με χρήση επιλεγμένων μικροοργανισμών. Μεταξύ των διαφόρων προϊόντων που σχηματίζονται κατά την βιοτική και αβιοτική αποικοδόμηση της μετολαχλώρης (metolachlor), η 2-αιθυλ-6-μεθυλανιλίνη θεωρείται πως είναι μία περιβαλλοντικά σταθερή ανιλίνη ως προϊόν της αποικοδόμησης. Τα επίπεδα αυτού του μεταβολίτη είναι γενικά υψηλότερα από της μετολαχλώρης (metolachlor) στο νερό και σε δείγματα ιζημάτων, ενώ τα τεστ τοξικότητας έχουν δείξει πως είναι πιο τοξική από την αρχική ένωση. Για αυτό τον λόγο, υπάρχει ένα πιθανό ρίσκο τοξικής έκθεσης στο περιβάλλον, παρά την απουσία ή τα χαμηλά επίπεδα της μετολαχλώρης (metolachlor) που μετρήθηκαν.

Μία σύντομη ιστορική αναδρομή για τις προσπάθειες για μαζική παραγωγή της μετολαχλώρης (metolachlor), φαίνεται παρακάτω:

- **1970:** Ανακάλυψη της βιολογικής δραστηριότητας της μετολαχλώρας (metolachlor).
- **1973:** Απόφαση για ανάπτυξη παραγωγικής διαδικασίας.
- **1974:** Παραγωγή των πρώτων 100 kg ρακεμικής μετολαχλώρας (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-Χυλiphos.
- **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.

[57]-[62]

Παρακάτω φαίνονται κάποιες ιδιότητες της μετολαχλώρης (metolachlor).

Chemistry Abstracts Registry # (CAS #)	51218-45-2
Molecular formula	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂
Molecular weight	283.46 g/mol
Water solubility	530 mg/L (20° C)
Vapor pressure	1.3 x 10 ⁻⁵ mmHg (20° C)
Henry's Law Constant 25° C	2.44 x 10 ⁻⁸ atm m ³ /mol ^e
Hydrolysis half-life	> 200 days ^f (30° C, pH 1-9)
Octanol-water coefficient (K _{ow} at 25° C)	794 ^d
Average soil adsorption coefficient (K _{oc})	200 ^d
Average field dissipation half-life (days)	114 ^f
Aerobic soil degradation half-life (days)	26 ^f
Anaerobic soil degradation half-life (days)	37 ^f
Soil Photolysis half-life (days) (sandy loam)	8-37 ^f
Aqueous Photolysis	> 30 ^f

Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Rainbow trout (96 hours)	LC ₅₀ 2.0 mg/kg
Carp (96 hours)	LC ₅₀ 4.9 mg/kg
Bluegill sunfish (96 hours)	LC ₅₀ 15.0 mg/kg
Channel catfish (96 hours)	LC ₅₀ 4.9 mg/L ^d
Earthworms in soil	LD ₅₀ 140 ppm ^d
Daphnia (48 hour)	LC ₅₀ 25.1 mg/L ^d
Bobwhite quail (oral)	LD ₅₀ 4640 mg/kg ^d
Mallard (oral)	LD ₅₀ >2510 mg/kg ^d

Πίνακας οικολογικής τοξικολογίας

Drinking water health advisory	0.525 mg/L
HAL (lifetime health advisory)	70 ppb ^g

Κριτήρια ποιότητας νερού



A.2.1 Παραγωγή και βασική δομή της μετολαχλώρης (metolachlor)

Η μετολαχλώρη (metolachlor) παράγεται από την 2-αιθυλ-6-μεθυλανιλίνη (ΜΕΑ) με συμπύκνωση με μεθόξυ-ακετόνη. Η προκύπτουσα ιμίνη υδρογονώνεται για να δώσει αρχικά την S-στερεοϊσομερική αμίνη. Αυτή η δευτερεύουσα αμίνη ακετυλιώνεται με χλωροακετυλοχλωρίδιο. Εξαιτίας των χωρικών φαινομένων της 2,6-διπλά υποκατεστημένης ανιλίνης, περιορίζεται η περιστροφή γύρω από τον δεσμό C-N. Για αυτό τον λόγο, τόσο τα (R)- όσο και τα (S)- εναντιομερή υπάρχουν ως ατροπισομερή. Και τα δύο ατροπισομερή της (S)-μετολαχλώρης (metolachlor) διενεργούν την ίδια βιολογική δραστηριότητα. [57]-[62]

A.2.2 Περιβαλλοντική μοίρα της μετολαχλώρης (metolachlor)-αποικοδομητικά προϊόντα

Ο μηχανισμός αποικοδόμησης του ζιζανιοκτόνου στο περιβάλλον, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως: ρυθμός εφαρμογής, η επιμονή του ζιζανιοκτόνου και η κινητικότητά του, οι βροχοπτώσεις, η τοπογραφία, και το κλίμα. Τα φυτοφάρμακα στο χώμα, υπόκεινται σε απορρόφηση, καθώς και σε διάφορους μηχανισμούς βιολογικής και χημικής διάσπασης. Αυτοί περιλαμβάνουν, χημική, μικροβιακή και φωτεινή αποσύνθεση, που προκαλούν μείωση συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων στο χώμα. Τα φυτοφάρμακα μπορούν να μεταφερθούν και σε άλλα μέρη του περιβάλλοντος με εξαέρωση και εξάτμιση, με την διάβρωση λόγω νερού ή αέρα, και με διήθηση. Η μεταφορά μέσω της διήθησης και της εκροής, μπορεί να προκαλέσει μόλυνση επιφανειακών και εδαφικών υδάτων.

Το K_{oc}, είναι το μέτρο της τάσης μίας ένωσης να συμμετάσχει στο χώμα με οργανικούς άνθρακες από υδατικά διαλύματα, και γενικά σχετίζεται αντιστρόφως, με την κίνηση σε εδαφικά νερά. Η διαλυτότητα του νερού, επίσης, χρησιμοποιείται ως μέτρο της σχετικής πιθανότητας των φυτοφαρμάκων να ανιχνευθούν σε εδαφικά νερά. Από τα ακετανιλιδικά ζιζανιοκτόνα, η μετολαχλώρη (metolachlor), εμφανίζεται να είναι το πιο επίμονο, και έχει την δυνατότητα να διηθηθεί σε εδαφικά νερά λόγω της σχετικά υψηλής διαλυτότητας στο νερό (530 mg/L σε 20 °C) και του χαμηλού K_{oc} (200 mL/g).

- **Αέρας**

Γενικά, πολύ μικρή ποσότητα της μετολαχλώρης (metolachlor) χάνεται στην ατμόσφαιρα με εξαέρωση και εξάτμιση, όπως προβλέπεται από την χαμηλή σταθερά του Νόμου του Henry, που είναι $2.44 \times 10^{-8} \text{ atm m}^3/\text{mol}$, και την χαμηλή τάση ατμών που είναι $1.3 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$. [82]

- **Χώμα**

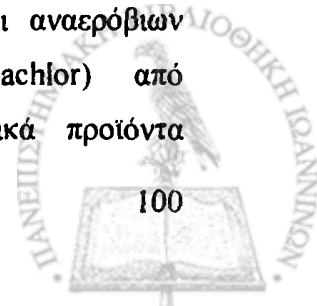
Η κινητικότητα των φυτοφαρμάκων και η τύχη τους στο χώμα, επηρεάζονται από τις διαδικασίες απορρόφησης και διάσπασης. Η σπουδαιότητα αυτών των διαδικασιών, καθορίζεται εν μέρει από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου, όπως: συντελεστές απορρόφησης, υδατική διαλυτότητα, και χρόνος ημίσειας ζωής στο χώμα.

Η αποσύνθεση των φυτοφαρμάκων στο χώμα, επηρεάζεται από την θερμοκρασία, την υγρασία, την μικροβιακή δραστηριότητα, το είδος του χώματος, την αζωτοποίηση, την συγκέντρωση οξυγόνου, το φως του ήλιου, και τον βαθμό διήθησης, τα σχέδια βροχόπτωσης, και ο συγχρονισμός/ένταση της άρδευσης σε συνδυασμό με τις υψηλές έντασης βροχοπτώσεις, επίσης επηρεάζουν την κίνηση των ζιζανιοκτόνων σε ή από το χώμα.

Η μετολαχλώρη (metolachlor) θεωρείται πως είναι μετρίως επίμονη σε διαφορετικά είδη χώματος, και έχει μέσο χρόνο ημίσειας ζωής περίπου 114 ημέρες.

Η μετολαχλώρη (metolachlor), επίσης θεωρείται πως προσροφάται μετρίως στο χώμα. Η προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου αυξάνεται με την αυξημένη οργανική ύλη στο χώμα και το περιεχόμενο του πηλού, και μπορεί να μειώσει την κίνησή του στο χώμα.

Ο χρόνος ημιζωής της μετολαχλώρης (metolachlor) στο χώμα, ποικίλει ανάλογα με το είδος του χώματος και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, και εκτιμάται πως είναι περίπου 15-132 ημέρες. [57] Ένα από τα σημαντικότερα μονοπάτια αποσύνθεσης της μετολαχλώρης (metolachlor) στο χώμα, είναι μέσω αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών. Η μετατροπή της μετολαχλώρης (metolachlor) από μικροοργανισμούς του χώματος στα πρωταρχικά αποικοδομητικά προϊόντα



(metolachlor ESA - ethane sulfonic acid και μετολαχλώρη (metolachlor) ΟΑ – οξαλινικό οξύ), έχει προταθεί πως λαμβάνει χώρα, ως αποτέλεσμα της αντικατάστασης του ατόμου του χλωρίου της αρχικής ένωσης από γλουταθειόνη, ακολουθούμενη από τον σχηματισμό των προϊόντων ESA και ΟΑ, μέσω διαφορετικών ενζυματικών μονοπατιών.

Στο εργαστήριο αναφέρθηκε πως, χρόνος ημιζωής 67 ημερών για τον αερόβιο μικροβιακό μεταβολισμό της μετολαχλώρης (metolachlor) σε αμμώδες υγρό χώμα (στους 25 °C) οδηγεί στην παραγωγή (2-ethyl-6-methylphenyl)(2-methoxy-1-methylethyl) αμινο-οξο-ακετικού οξέος ως κύριου προϊόντος. Επίσης, αναφέρθηκε, εργαστηριακός χρόνος ημιζωής 81 ημερών για τον αναερόβιο μικροβιακό μεταβολισμό, που οδηγούσε πάλι στο ίδιο προϊόν. [57], [59], [82]

- **Φωτοδιάσπαση στο χώμα**

Το φως του ήλιου μπορεί να είναι ένα άλλο πολύ σημαντικό μονοπάτι διάσπασης της μετολαχλώρης (metolachlor) στο χώμα. Αυτή η φωτοδιάσπαση μπορεί να συνδράμει σημαντικά στην αδρανοποίηση στο έδαφος, ιδιαίτερα κάτω από την παρατεταμένη απώλεια βροχοπτώσεων, που η μετολαχλώρη (metolachlor) παραμένει επιφανειακά στο χώμα. Εκτιμάται πως, περίπου το 50% της μετολαχλώρης (metolachlor) που εφαρμόζεται, διασπάται σε 8 ημέρες σε χώμα που εκτίθεται στο ηλιακό φως. Παρ' όλα αυτά, εάν η μετολαχλώρη (metolachlor) βρίσκεται σε πάχος δύο ιντσών χώματος στην ανώτερη περιοχή, η διάσπαση με φωτόλυση είναι μηδαμινή, περίπου 6% διασπασμένης μετολαχλώρης (metolachlor) μέσα σε ένα μήνα. [59], [82]

- **Διήθηση**

Η εκτεταμένη διήθηση, μπορεί να λάβει χώρα σε χώμα με μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα, και είναι μεγαλύτερη εάν το έδαφος είναι τραχύ (η κατακρήμνιση και/ή η άρδευση, μπορούν να μεταφέρουν την μετολαχλώρη (metolachlor) πολύ γρήγορα σε εδαφικά νερά). Τα υψηλά οργανικά χώματα παρουσιάζουν μικρότερη κίνηση της μετολαχλώρης (metolachlor) όταν η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη πλησιάζει το 2.0 %. Επιπρόσθετα, η διήθηση περιορίζεται, όταν το χώμα περιέχει μεγάλη ποσότητα πηλού και/ή λάσπη. [59]

- **Νερό**

Η υδρόλυση, είναι ένα από τα σημαντικότερα μονοπάτια χημικής μετατροπής των ζιζανιοκτόνων σε υδατικά διαλύματα, και ο χρόνος ημιζωής της μετολαχλώρης (metolachlor) για την υδρόλυση, εκτιμάται πως είναι πάνω από 200 ημέρες (σε 20 °C) για μια μεγάλη κλίμακα τιμών pH. [59]

- **Φωτοδιάσπαση στο νερό**

Είναι πιθανόν, η πλειοψηφία της μετολαχλώρης (metolachlor) που εφαρμόζεται στο χώμα και φτάνει σε εδαφικά και επιφανειακά νερά με διήθηση και έκπλυση, να προσροφηθεί στους ανόργανους/μεταλλικούς και οργανικούς συμμετέχοντες στο χώμα, κάτι που μπορεί να επηρεάσει την φωτόλυση στο νερό με διαφορετικούς τρόπους. Αυτά τα υλικά μπορεί να επιταχύνουν την φωτοδιάσπαση μέσω αντιδράσεων μεταφοράς ενέργειας, φωτοπροκαλούμενης οξειδωσης, ή επαρκούς σκέδασης φωτός. Η υδροξυλίωση, η αφαλογόνωση, ο σχηματισμός oxoquinoline, και η απομεθυλίωση, είναι οι κύριες διαδικασίες που παρατηρούνται κατά την διάρκεια της φωτόλυσης της μετολαχλώρης (metolachlor), και το κυριότερο προϊόν που σχηματίζεται, είναι η 4-(2-ethyl-6-methylphenyl)-5-methyl-3-morpholine. [59]

- **Μόλυνση του νερού**

Η μετολαχλώρη (metolachlor) έχει μεγάλη πιθανότητα να μολύνει τα εδαφικά νερά, μιας και είναι σχετικά κινητική και επίμονη στο χώμα. Η μετολαχλώρη (metolachlor) έχει ανιχνευθεί κάτω από ποικιλία συνθηκών στην Καλιφόρνια σε επιφανειακά νερά.

Μία μελέτη που έγινε το 1988 σε επιφανειακά και εδαφικά νερά στις Η.Π.Α., έδειξε ότι σε 2091 από τα 4161 δείγματα επιφανειακών υδάτων, και σε 13 από τα 596 δείγματα υδάτων μέσα στο έδαφος, υπήρχε μετολαχλώρη (metolachlor). Το 85° εκατοστιαίο ποσοστό όλων των μη-μηδενικών δειγμάτων ήταν 12 g/L για εδαφικά νερά. [57]

Μία πολύχρονη μελέτη σε νερό από πηγάδια, που πραγματοποιήθηκε στις Η.Π.Α., ανέλυσε περίπου 6 εκατομμύρια ιδιωτικά και οικιακά πηγάδια για κοινώς χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα. Η μετολαχλώρη (metolachlor) ανιχνεύθηκε στο 1% των πηγαδιών (περίπου 60000) σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 0.1-1.0 ppb.

Σε μία μελέτη σε δείγματα επιφανειακών νερών το 1997, η μετολαχλώρη (metolachlor) ανιχνεύθηκε σε 1644 δείγματα (από 312 τοποθεσίες σε 14 πολιτείες) σε μία μέγιστη συγκέντρωση 138 ppb. Οι υψηλές συγκεντρώσεις, ήταν πιθανότατα αποτέλεσμα της έκπλυσης κατά την διάρκεια των εφαρμογών στις σοδειές κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι. Η μετολαχλώρη (metolachlor) και η ατραζίνη, ήταν τα ζιζανιοκτόνα τα οποία ανιχνεύθηκαν κυρίως σε δείγματα από αγροτικές περιοχές, σε μία μελέτη σε επιφανειακά νερά στην Αϊόβα. Οι ποσότητες δεν ξεπέρασαν τα κριτήρια ποιότητας πόσιμου νερού U.S. EPA, και αυτά τα επίπεδα γενικά δεν έχουν ξεπεραστεί σε άλλες μελέτες σε ρηχά νερά στα μεσοδυτικά. [59], [82]

- **Χλωρίδα και πανίδα οικοσυστήματος**

Η μετολαχλώρη (metolachlor) γενικά θεωρείται πως δεν είναι τοξική για θηλαστικά, πουλιά, και έντομα (συμπεριλαμβανομένων των μελισσών). Οι αγριόπαπες και συγκεκριμένα ορτύκια (*colinus virginianus*), μπορούν να αντέξουν έκθεση μεγαλύτερη από 10000 mg/kg για 5 ημέρες, και μελέτες έχουν δείξει ότι η μετολαχλώρη (metolachlor) δεν προκαλεί σημαντικές επιδράσεις σε μικροβιακούς και ασπόνδυλους πληθυσμούς στο χώμα λόγω υπερβολικής χρήσης της.

Η μετολαχλώρη (metolachlor) θεωρείται πως είναι μετρίως τοξική σε ψάρια κρύων και ζεστών υδάτων (συμπεριλαμβανομένων της πέστροφας ουρανίου τόξου, τον κυπρίνο, και το bluegill sunfish). Πολύ λίγο από το φυτοφάρμακο συσσωρεύεται, και εκκρίνεται αμέσως μόλις τα ψάρια τοποθετηθούν σε καθαρό νερό. Από την στιγμή που δεν εμφανίζονται ιδιαίτερα δείγματα από την ουσία στα ψάρια, δεν θεωρείται απειλή για την ανθρώπινη υγεία.

Η μετολαχλώρη (metolachlor) μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς μέσω μόλυνσης της πηγής. Σε μία μελέτη που έγινε από τον Hall και συνεργάτες του (1999), η μετολαχλώρη (metolachlor) παρουσίασε οξεία τοξικότητα σε μέσο επίπεδο 53 g/L, βασιζόμενοι σε οξείες εργαστηριακές μελέτες, και η ευαισθησία στην μετολαχλώρη (metolachlor), ήταν ως εξής: φυτά – 106 g/L, οργανισμοί βυθών – 3,103 g/L, και ψάρια – 4,334 g/L. Ο Fairchild και οι συνεργάτες του (1997) μελέτησαν ένα είδος πράσινων φυκιών (*Selenastrum capricornicum*) και ένα είδος τραχειοφύτων που επιπλέουν (*Lemna minor*) ως προς την ευαισθησία. Τα

ακετανιλιδικά ζιζανιοκτόνα παρουσίασαν υψηλή τοξικότητα και στα δύο είδη φυτών σε μία μεγάλη ποικιλία συγκεντρώσεων. [59]

Προϊόντα αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor)

Όταν βρεθούν στο χώμα, τα φυτοφάρμακα υπόκεινται διαδικασίες διάσπασης, που οδηγούν στην εμφάνιση πολύπλοκων προϊόντων αποικοδόμησης, που μπορούν να μεταφερθούν σε εδαφικά νερά και ρυάκια. Μπορούν να είναι πιο επίμονα και κινητικά από τις αρχικές ενώσεις, που μπορούν να οδηγήσουν σε συχνή ανίχνευση και αυξημένη συκέντρωση σε εδαφικά νερά. Το U.S. EPA Γραφείο Πόσιμου Νερού έχει καθορίσει τους κανόνες ποιότητας πόσιμου νερού για πολλά φυτοφάρμακα, αλλά οι κανόνες για τα προϊόντα αποικοδόμησης των φυτοφαρμάκων είναι σχετικά μη-συνήθεις.

Οι ενώσεις metolachlor ethane sulfonic acid (αιθανοθειικό οξύ) (ESA) και metolachlor oxanilic acid (οξαλινικό οξύ) (OA), είναι τα πιο συνήθη σύμπλοκα προϊόντα της μετολαχλώρης (metolachlor) με όξινες ενώσεις στο περιβάλλον. Και τα δύο έχουν ανιχνευθεί σε επιφανειακά και εδαφικά νερά στην Καλιφόρνια. Μία μελέτη τους σε κεραμιδωτή αποχέτευση σε αγροτικά πεδία στην κεντρική Νέα Υόρκη, έδειξαν ότι η metolachlor ESA και η OA μπορούν να παραμείνουν σε αγροτικά χώματα για πάνω από 3 χρόνια από την εφαρμογή τους, και ότι οι συγκεντρώσεις της metolachlor ESA ήταν μεγαλύτερες από την OA κατά έναν παράγοντα που κυμαινόταν μεταξύ 2-5.

Τα προϊόντα αποικοδόμησης των χλωροακετανιλιδικών και τριαζινικών ζιζανιοκτόνων είναι σημαντικοί παράγοντες στο φορτίο των φυτοφαρμάκων σε ρυάκια στην ανατολική Αϊόβα. Μία μελέτη που έγινε το 1996-1998 από το USGS National Water-Quality Assessment Program για 355 δείγματα νερού από 12 ρυάκια στην ανατολική Αϊόβα, έδειξαν ύπαρξη της metolachlor ESA σε 99.7% των δειγμάτων, metolachlor OA σε 94.3% των δειγμάτων και την αρχική ένωση σε 54.1% των δειγμάτων (βασίζόμενοι σε ένα κοινό όριο αναφοράς 0.20 µg/L). Η μελέτη αυτή, εξέτασε επίσης την ακετοκλόρη και την αλακλόρη, τα τριαζινικά ζιζανιοκτόνα ατραζίνη και κυαναζίνη, και τα αντίστοιχα προϊόντα αποικοδόμησής τους.

Μία άλλη μελέτη σε εδαφικά νερά, περιλαμβάνοντας χλωροακετανιλιδικά ζιζανιοκτόνα, έδειξαν ότι η metolachlor ESA και η OA ήταν παρούσες σε περίπου το 75 % των δειγμάτων και γενικά εμφανιζόντουσαν 3-45 φορές πιο συχνά από την αρχική ένωση. Επιπρόσθετα, 1 ή περισσότεροι από τα χλωροακετανιλιδικά προϊόντα αποικοδόμησης ήταν παρόν στο 100% των δειγμάτων από ρυάκια. Τα σύμπλοκα ESA και OA εμφανίζονταν 2 έως και περισσότερες από 100 φορές πιο συχνά από τα αρχικά φυτοφάρμακα. Τα αποτελέσματα, δείχνουν ότι τα σύμπλοκα metolachlor ESA και OA είναι συχνά παρόντα σε εδαφικά και επιφανειακά νερά σε σημαντικές συγκεντρώσεις στα μεσοδυτικά. Επίσης, καθίσταται σαφής η ποσοτικοποίηση τόσο των αρχικών ενώσεων όσο και των προϊόντων αποικοδόμησης για την πλήρη κατανόηση της περιβαλλοντικής μοίρας και μεταφοράς των ζιζανιοκτόνων στο υδρολογικό σύστημα. [57]-[62], [76]

A.3 Αντιδράσεις αποικοδόμησης της μετολακλόρης (metolachlor) στο περιβάλλον

Παράλληλα με τις προσπάθειες για την παραγωγή της μετολαχλώρης (metolachlor) σε ευρεία κλίμακα, έγιναν πολλές μελέτες σχετικά με τις ιδιότητες και τις αντιδράσεις αποικοδόμησής της στο περιβάλλον.

Μεταξύ αυτών, είναι:

- η μελέτη της καταλυτικής οξονοποίησης της μετολαχλώρης (metolachlor) με χρήση νανοανθρακικών υλικών που αναπτύσσονται σε κεραμικό μονόλιθο που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει η δυνατότητα να βελτιωθεί ο απομακρυντής TOC από 5% σε 35% και να μειωθεί η αναστολή της δραστηριότητας φωταύγειας του *Vibrio Fischeri* από 25% σε 12% (Restivo J. et al, 2012) [71]
- χαρακτηρισμός των προϊόντων φωτοδιάσπασης της μετολαχλώρης (metolachlor), δομική διεκρίνιση, πιθανή τοξικότητα και αντοχή, όπου καθορίστηκαν περίπου 15 παράγωγα της μετολαχλώρης (metolachlor) ως αποτέλεσμα φωτοδιάσπασης μετά από 12 h, που είναι πολύ σημαντικό, διότι γενικά το νερό είναι διαθέσιμο για κατανάλωση μετά από μερικές ώρες αφού γίνουν οι βιομηχανικές διαδικασίες (Coffinet, S. et al, 2012) [62]

- η μελέτη της ασυνήθους συμπεριφοράς της μετολαχλώρης (metolachlor) κάτω από χημικό ιονισμό σε υβριδικό 3D ιονικό φασματοόμετρο μάζας (Goulden, PH et al, 2011). [70]
- ανίχνευση των μονοπατιών αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor), της ακετοκλόρης και της αλακλόρης, κάτω από εφαρμογή ηλεκτρονιακού ιονισμού για την ανίχνευση προϊόντων οξονισμού (Bouchonnet, S. et al, 2011). [61]
- μελέτη της απορρόφησης και διάχυσης κατάλοιπων μετολαχλώρης (metolachlor) σε διαβρωμένα και αποκατεστημένα εδάφη, που διέφερε ανάλογα με το είδος του εδάφους (Alegria Cabrera et al, 2011) [73]
- μελέτη της φωτοδιάσπασης της μετολαχλώρης (metolachlor) σε υδατικό μέσο κάτω από την επίδραση φυσικής και προσομοιωμένης ακτινοβολίας, που έδειξε ότι αυξανόταν η τοξικότητα του ακτινοβοληθέντος διαλύματος και παράγονταν πιο τοξικά φωτοπροϊόντα (Dimou A., Sakkas V., Albanis Tr., 2004) [64]
- η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της μετολαχλώρης (metolachlor) με χρήση φωτοκαταλυτών TiO_2 (Sakkas V.A. et al, 2003) [63]
- μελέτη της αποτελεσματικότητας, σε υπολείμματα φρούτων και αποικοδόμηση στο χώμα της μετολαχλώρης (metolachlor) κατά την καλλιέργεια τομάτας (J.D. Gaynor et al, 2001) [72]

Η φωτόλυση είναι ένα από τα πιο σημαντικά μονοπάτια αποικοδόμησης μικρομολυντών σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Μερικές μελέτες έχουν ασχοληθεί αποκλειστικά με την φωτοδιάσπαση της μετολαχλώρης (metolachlor) σε νερό και υδατικά εδάφη λιμνών κάτω από ποικίλες συνθήκες. Είναι ευρέως γνωστό ότι τα φυσικά ύδατα περιέχουν μία μεγάλη ποικιλία από διαλυμένα, κολλοειδή οργανικά και μεταλλικά συστατικά, που προέρχονται από το έδαφος και τα φυτά, που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την φωτόλυση των χημικών στο νερό με διάφορους τρόπους: είτε μειώνοντας την φωτόλυση (με απόσβεση των διεγερμένων καταστάσεων των οργανικών μορίων), θωρακίζοντάς τα από την ακτινοβολία που προσπίπτει σε αυτά, ή λειτουργώντας ως φωτοαισθητήρες για να προωθήσουν την φωτοδιάσπαση των οργανικών μικρομολυντών.

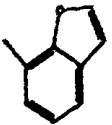
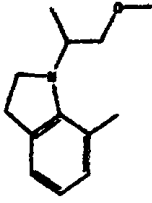
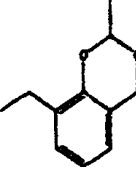
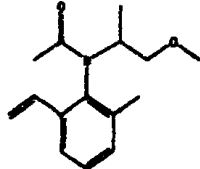
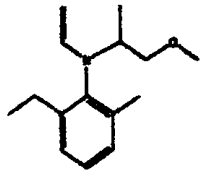
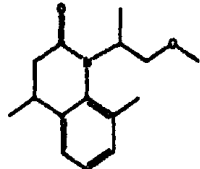
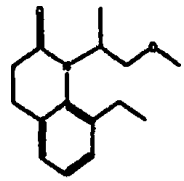
Επιπροσθέτως, τα φυσικά υπάρχοντα νιτρικά ιόντα στα επιφανειακά νερά, είναι μία πρωταρχική πηγή ριζών υδροξυλίου, που παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην

φωτοχημεία του φυσικού νερού, και είναι υπεύθυνα για την αποικοδόμηση των οργανικών μολυντών. Για αυτό τον λόγο, η παραγωγή ριζών υδροξυλίου από NO_3 που προκαλείται από το φως, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην φωτομετατροπή των οργανικών μολυντών.

Ως εκ τούτου, λόγω της μεγάλης εφαρμογής της μετολαχλώρης (metolachlor) στην γεωργία και της ανθεκτικότητάς της στο περιβάλλον, θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθούν οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοχημική συμπεριφορά των μικρομολυντών στο υδατικό οικοσύστημα. Το τελευταίο, είναι πιο ενδιαφέρον όταν οι μελέτες αποικοδόμησης γίνονται σε πραγματικές συνθήκες στο περιβάλλον, λαμβάνοντας υπόψη παράγοντες όπως: οι εναλλαγές στην θερμοκρασία και στην ένταση του φυσικού φωτός με την αλλαγή της μέρας και των εποχών. Επιπρόσθετα, η μελέτη της φωτοχημικής συμπεριφοράς ενός μολυντή, είναι σημαντική για την κατανόηση του σχηματισμού των τοξικών προϊόντων. Για αυτό, η εκτίμηση της τοξικότητας είναι αναγκαία.

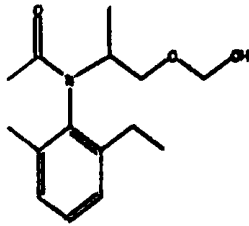
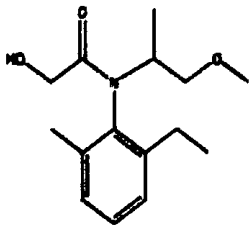
Η μετολαχλώρη (metolachlor) είναι ένα άχρωμο και άοσμο υγρό σε θερμοκρασία δωματίου.

Σε πειραματικές μελέτες στην βιβλιογραφία και με αναλύσεις φασματομετρίας μάζας με αέριο χρωματογράφο, χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό και χημικό ιονισμό σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας πολλαπλών επιπέδων, ανιχνεύθηκαν 15 παράγωγα της μετολαχλώρης (metolachlor) ως προϊόντα της φωτοδιάσπασής της. Τα παράγωγα αυτά, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Παρατίθεται και ένα διάγραμμα στο οποίο φαίνεται η χρωματογραφία ενός υδατικού διαλύματος μετολαχλώρης (metolachlor) που έχει δεχθεί φωτεινή ακτινοβολία για 30 λεπτά. [76],[77]

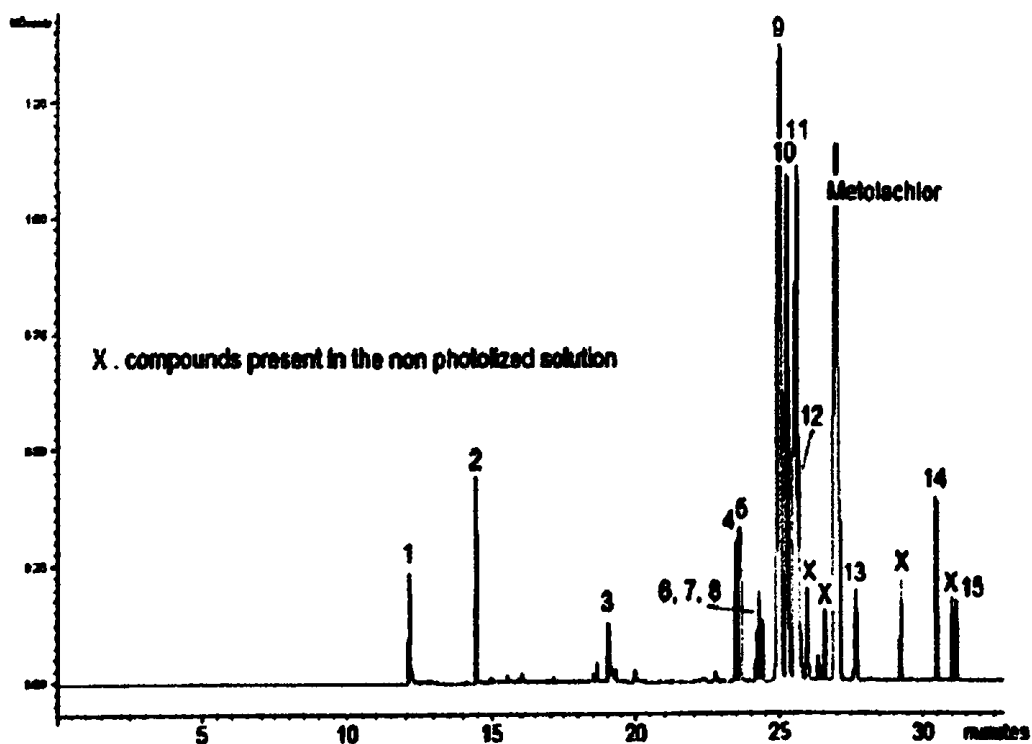
Table 1. Molecular weight, retention time, relative abundance, chemical structure and main MS ⁿ transitions observed in GC-MS with O ₂ inlet for phenylalk products of muscadine						
Molecular weight	Retention time (min)	Relative abundance ^a	Salt for muscadine-4	Main transitions in OMS ⁿ (m/z)	Chemical 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	24.38	1.3	6	248 → 216 (-32) 248 → 176 (-72) 216 → 174 (-42) 216 → 188 (-28)	

(Continued)

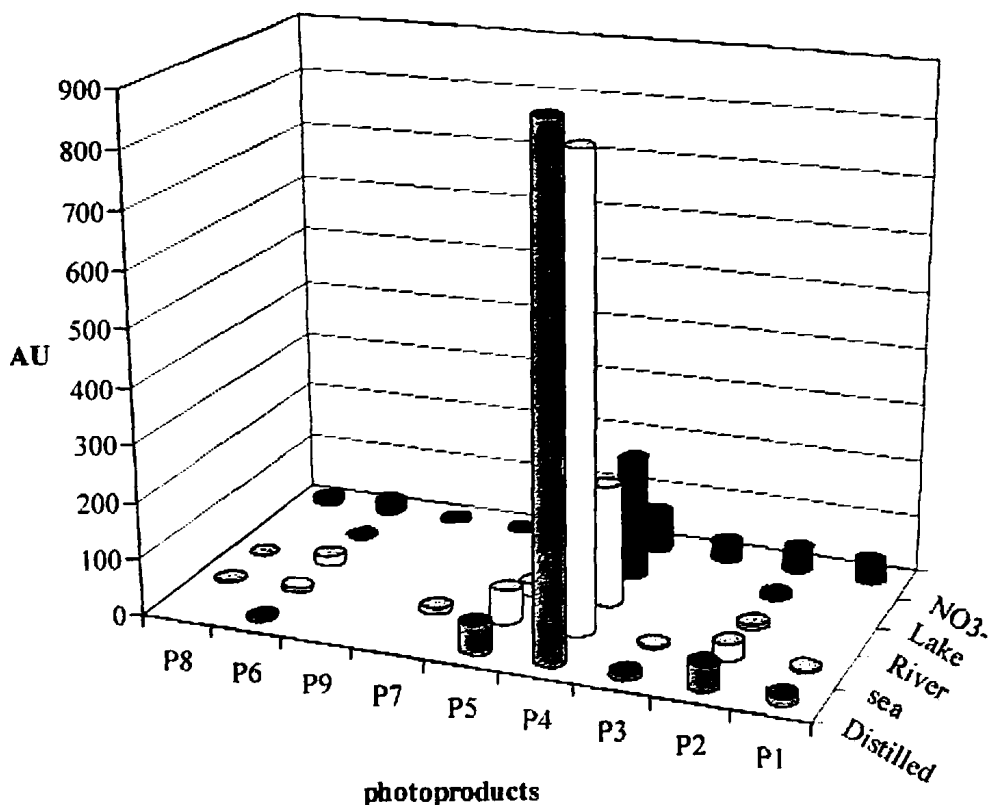
Table 1. (Continued)						
Molecular weight	Retention time (min)	Relative abundance ^a	Shift for methylchloride	Main transitions in CI-MS ^b (m/z)	Chemical structure proposed	
<u>8</u>	247	24.40	0.1	6	248 → 216 (-32) 248 → 176 (-72) 216 → 174 (-42) 216 → 188 (-28) 188 → 160 (-28)	
<u>9</u>	265	25.00	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- <i>d</i> ₄	Main transitions in GC/MS ^b (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 → 228 (-38) 266 → 149 (-117)	

^a % of the total of all the product abundances



[62] (Sarah Coffinet, Ahmad Rifai, Christophe Genty, Yasmine Souissi, Sophie Bourcier, Michel Sablier and Stéphane Bouchonnet (2012), Characterization of the photodegradation products of metolachlor: structural elucidation, potential toxicity and persistence, *J. Mass Spectrom.* 2012, 47, 1582–1593.)



Από την μελέτη της φωτοδιάσπασης της μετολαχλώρας (metolachlor) σε υδατικό μέσο παρουσία φυσικής και προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, σύμφωνα με την αναφορά [64], προέκυψε το παραπάνω διάγραμμα, όπου φαίνονται τα φωτοπροϊόντα της μετολαχλώρας (metolachlor) που προέκυψαν με χρήση μεθόδων GC/MS και LC/MS. Οι κορυφές αντιστοιχούν στα παρακάτω προϊόντα:

- 2-ethyl-6-methyl aniline [P1]
- N-(2-methoxy-1-methylethyl)-N-(2-vinyl-6-methyl) aniline [P2]
- 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl) acetamide [P3]
- [4-(2-ethyl-6-methylphenyl)-5-methyl-3-morpholinone] [P4]
- [hydroxy-metolachlor 2-hydroxy-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamide] [P5]
- [2-chloro-N-[2-ethyl-6-(hydroxymethyl)-phenyl]-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamide] [P6]
- 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-hydroxy-1-methylethyl) acetamide [P7]
- [2-chloro-N-(2-vinyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamide] [P8] και [2-chloro-N-(2-hydroxyethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamide] [P9]

[64] (V.A. Sakkas, I.M. Arabatzis, I.K. Konstantinou, A.D. Dimou, T.A. Albanis, P. Falaras (2004), Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental 49 , 195–205)

Ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής και θερμικής διάσπασης της μετολαχλώρης (metolachlor), μπορεί να ταξινομηθεί σε γενικές γραμμές σε τρεις μεγάλες κατηγορίες.

A. Αποικοδόμηση με σχηματισμό κυκλικών παραγώγων με αποβολή HCl. Τα παράγωγα που μελετήθηκαν ενεργειακά στην παρούσα εργασία αντιστοιχούν στις δύο τελευταίες κορυφές του διαγράμματος (14, 15). [62]

B. Αποικοδόμηση με σχηματισμό χλωριωμένων ενώσεων, που διαπραγματεύεται η συγγενική διατριβή.

Γ. Αποικοδόμηση προς ενώσεις που προκύπτουν από υδροξυλίωση του φαινυλικού δακτυλίου και με τις οποίες δεν ασχοληθήκαμε στην παρούσα εργασία.

Η σχετική σημασία των σχηματιζόμενων προϊόντων ποικίλει ανάλογα με την ερευνητική ομάδα που ασχολείται με τα προϊόντα αποικοδόμησης της αρχικής ένωσης. Έτσι, άλλοι ερευνητές προτείνουν ως πιο πιθανά τα κυκλικά, άλλοι τα χλωριωμένα παράγωγα κ.ο.κ.

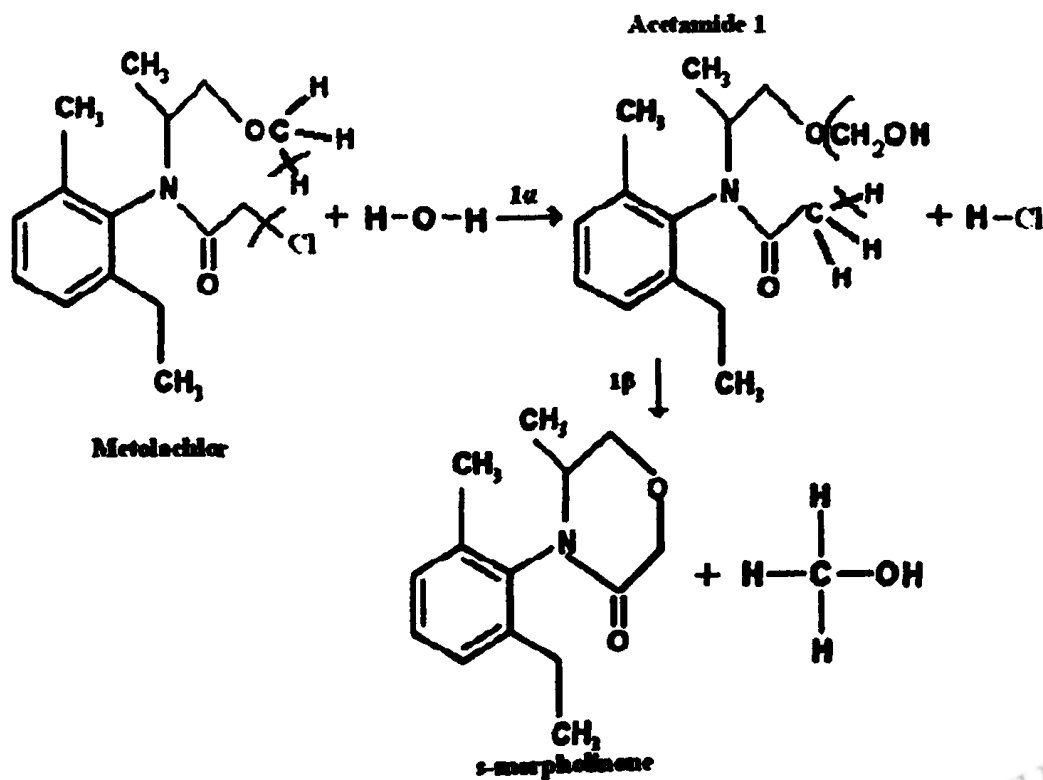
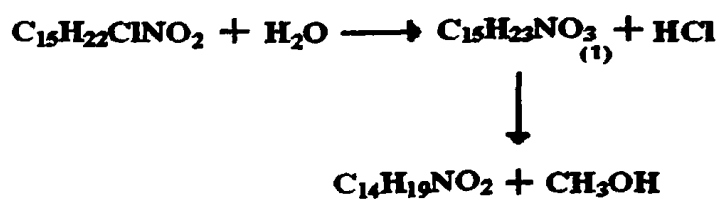
Τα μονοπάτια αντιδράσεων αποικοδόμησης που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία αναφέρθηκαν παραπάνω και αφορούν στις ενώσεις 14, 15 του παραπάνω διαγράμματος [62]. Οι ενώσεις αυτές αντιστοιχούν στις κορυφές 14 και 15, και προκύπτουν απευθείας από την υδρόλυση του δείγματος. Η περαιτέρω ακτινοβολήση έχει ως αποτέλεσμα την κυκλοποίηση προς ποικιλίες προϊόντων εκ των οποίων εμείς εξετάσαμε ένα. Πιο συγκεκριμένα, έγινε μελέτη των δύο ισομερών ενώσεων ως προϊόντα της υδρολυτικής διάσπασης, τα οποία με την άμεση επίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας κυκλοποιούνται. Σαν παράδειγμα κυκλοποιημένου προϊόντος μελετήσαμε την 4-(2-ethyl-6-methylphenyl)-5-methyl-3-morpholinone, [64], η οποία εν συντομία στο υπόλοιπο της εργασίας αναφέρεται ως s-μορφολιόνη.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι παρακάτω αντιδράσεις αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) στο περιβάλλον προς κυκλικά παράγωγα. Επιλέξαμε την 4-(2-ethyl-6-methylphenyl)-5-methyl-3-morpholinone ως κύριο κυκλικό παράγωγο στην παρούσα μελέτη, εν συντομία αποκαλούμενη από τούδε και στο εξής 5-μορφολινόνη, διότι αυτό αναφέρεται ως ένα από τα κύρια κυκλικά προϊόντα αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) στο περιβάλλον, σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα που έχουν προκύψει από διάφορους ερευνητές.

Σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, η υπολογιστική μελέτη έδειξε, ότι ο μηχανισμός αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor), ξεκινά κυρίως με την αποβολή του ατόμου χλωρίου και την παραγωγή ενώσεων με αρωματικούς δακτυλίους. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα ακόλουθα μονοπάτια αντιδράσεων αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor):

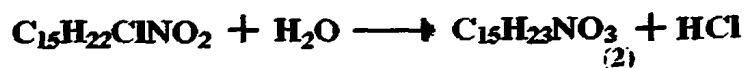
1ο Μονοπάτι αντίδρασης αποικοδόμησης της μετολαχλώρας (metolachlor) προς ακεταμίδιο 1 (Acetamide 1: N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-[2-(hydroxymethoxy)-1-methylethyl]acetamide)

(υδρόλυση της μετολαχλώρας προς ακεταμίδιο 1 και κυκλοποίηση του ακεταμιδίου προς s-μορφολινόνη)

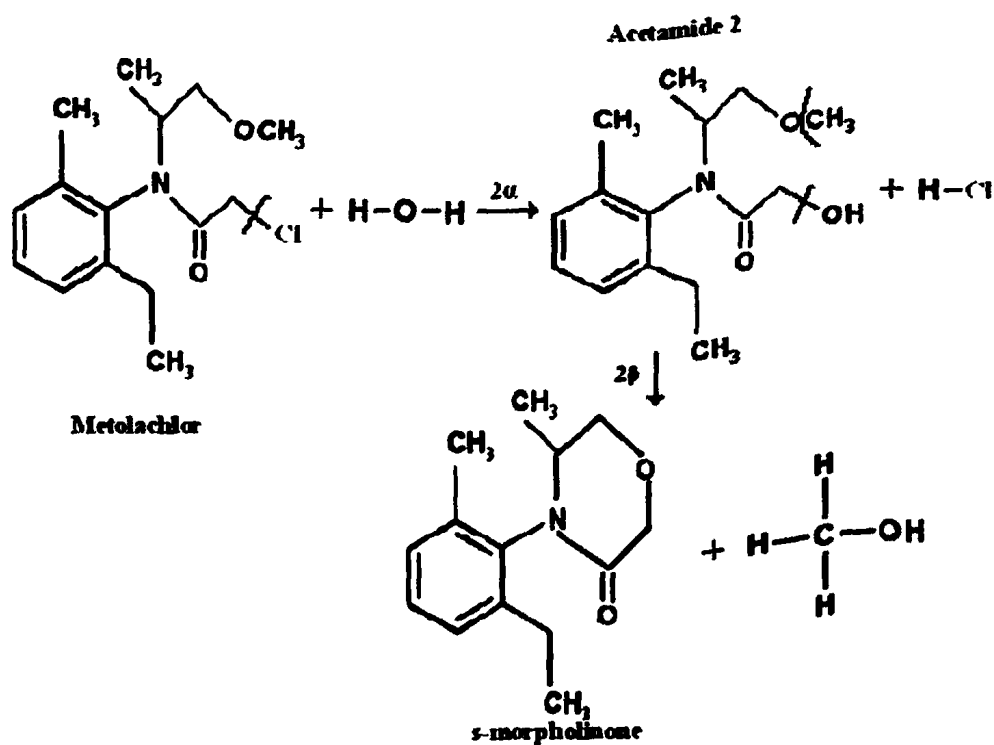
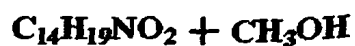


2ο Μονοπάτι αντίδρασης αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) προς ακεταμίδιο 2 (Acetamide 2: N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-2-hydroxy-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide)

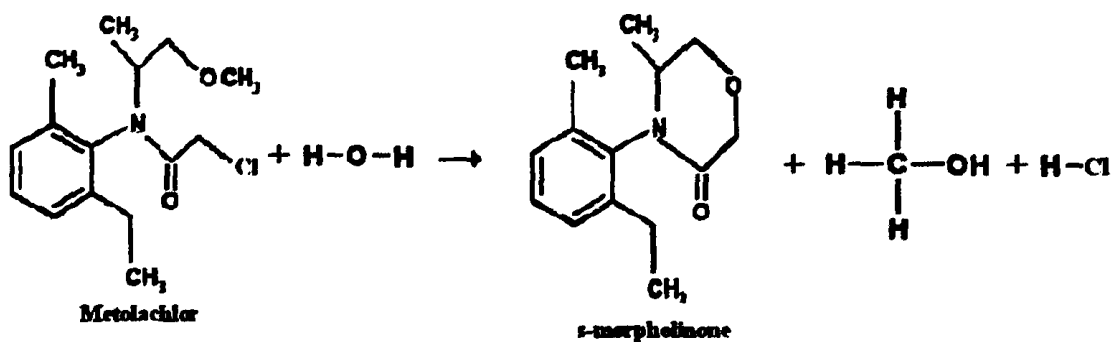
(υδρόλυση της μετολαχλώρης προς ακεταμίδιο 2 και κυκλοποίηση του ακεταμιδίου προς s-μορφολινόνη)



(2)



Συνολικά η αντίδραση αποικοδόμησης της μετολαχλώρας (metolachlor) προς κυκλικό προϊόν την s-μορφολινόνη, μπορεί να γραφεί:



Όπου, **ακεταμίδιο 1**: N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-[2-(hydroxymethoxy)-1-methylethyl]acetamide

ακεταμίδιο 2: N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-2-hydroxy-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide

s-μορφολινόνη: 4-(2-ethyl-6-methylphenyl)-5-methyl-3-morpholinone

Παρακάτω γίνεται χαρακτηρισμός των δομών των υπό μελέτη ενώσεων.

B' Μέρος:

B.1 Χαρακτηρισμός δομών των υπό μελέτη ενώσεων

Στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη των ενώσεων: μετολαχλώρη, s-μορφολινόνη, ακεταμίδια 1 και 2, μεθανόλη, υδροχλώριο και νερό. Οι γεωμετρικές βελτιστοποιήσεις των υπό μελέτη ενώσεων έχουν διενεργηθεί με τη χρήση των μεθόδων *ab initio* και DFT (Density Functional Theory), πιο συγκεκριμένα με την B3LYP μέθοδο, σε συνδυασμό με σύνολο βάσης 6-31G(d,p). Στο τέλος έγινε χρήση της μεθόδου CCSD(T) για τον υπολογισμό των ενεργειών με μεγαλύτερη ακρίβεια.

Όλοι οι υπολογισμοί έχουν διεξαχθεί με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Gaussian 03.

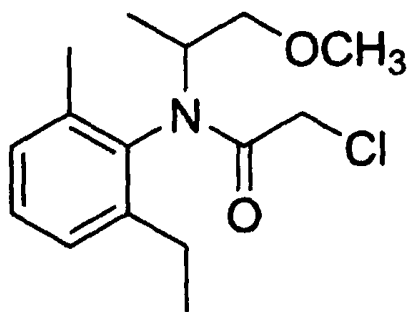
Με βάση το πρόγραμμα HyperChem, έχουμε πάρει μία πρώτη εικόνα για τις θεμελιώδεις καταστάσεις των προαναφερθέντων μορίων. Ως αρχικές τιμές των μορίων (αποστάσεις, απλές γωνίες και διέδρες γωνίες) έχουμε τις τιμές του HyperChem και εισάγοντας αυτές στο πρόγραμμα Gaussian 03 έχουμε εξάγει αποτελέσματα για τη βελτιστοποίηση των μορίων.

Παρακάτω αναφέρονται κάποια στοιχεία για τις ενώσεις που μελετήθηκαν και έπειτα ακολουθούν πίνακες με τα αποτελέσματα για τα μόρια με την μέθοδο B3LYP, με το συγκεκριμένο σύνολο βάσης, όλων των γεωμετρικών παραμέτρων (distances (R), angles (A) and dihedrals (D)), όπως τα πήραμε από την τελική δομή (Final structure) από το Gaussian 03.

Από τα δεδομένα αυτά, και με χρήση των στοιχείων που πάρθηκαν με χρήση του G03, έγινε απεικόνιση των παραπάνω ενώσεων με χρήση του προγράμματος Molden.

Στην συνέχεια, και με χρήση της μεθόδου Coupled Cluster CCSD(T), σε συνδυασμό με τα 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 Thermal correction to Enthalpy, υπολογίστηκε η συνολική ενθαλπία αντίδρασης σε Hartrees/particle και kcal/mol.

B.1.1 Μετολαχλώρη (metolachlor)



Τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν για την τελική δομή της μετολαχλώρης (metolachlor), φαίνονται στους ακόλουθους πίνακες.

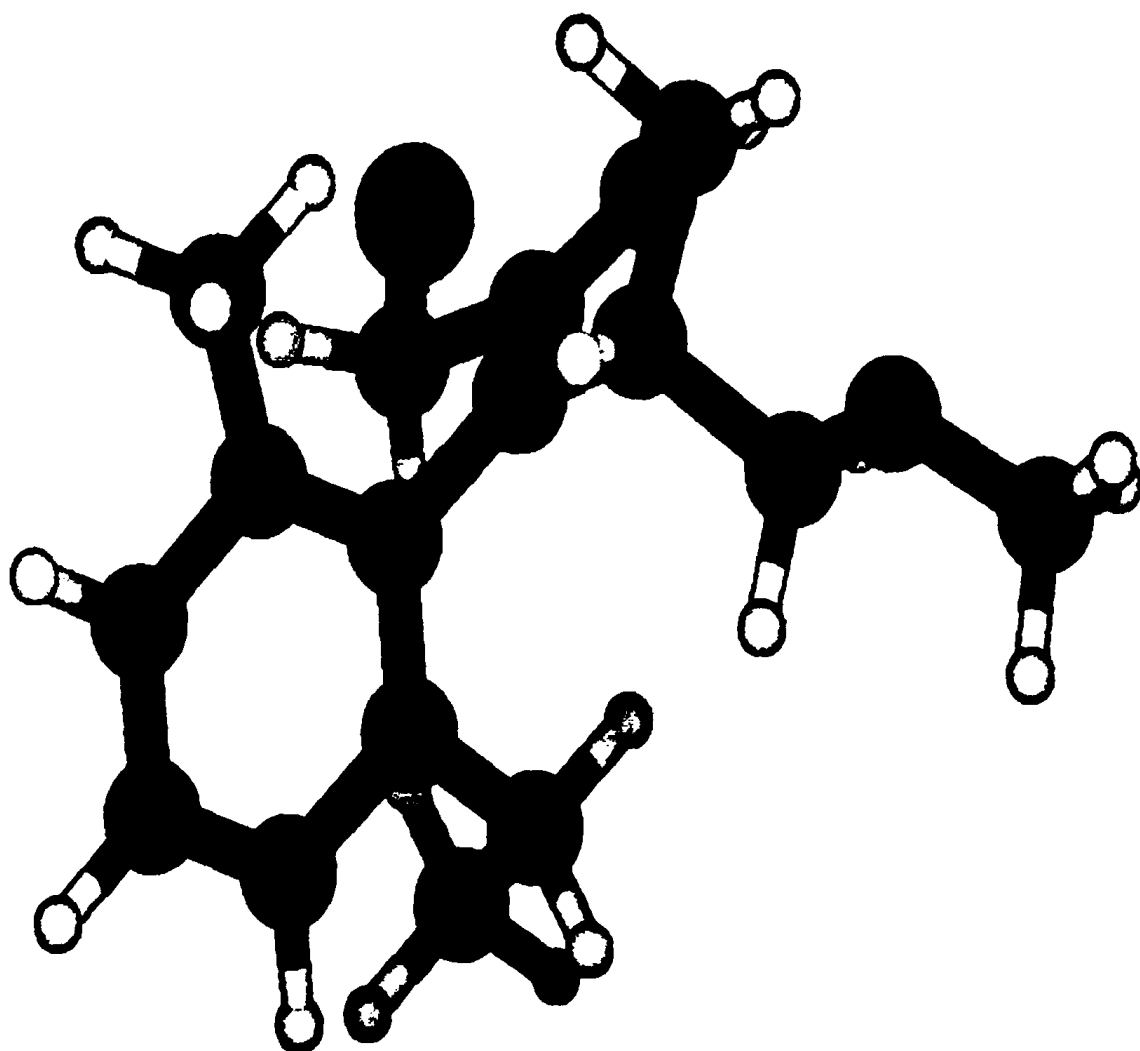
Δομή Ισορροπίας

$C_{15}H_{22}ClNO_2$			
Αποστάσεις δεσμών (Å)			
R(c2c1)	1.396	R(h22c11)	1.092
R(c3c2)	1.395	R(h23c11)	1.102
R(c4c3)	1.397	R(h24c2)	1.086
R(c5c4)	1.395	R(h25c3)	1.086
R(c6c5)	1.401	R(h26c4)	1.086
R(n7c6)	1.436	R(c27c5)	1.489
R(c8n7)	1.471	R(h28c27)	1.093
R(c9c8)	1.528	R(h29c27)	1.092
R(o10c9)	1.413	R(h30c27)	1.101
R(c11o10)	1.412	R(c31c8)	1.519
R(c12n7)	1.381	R(h32c31)	1.091
R(o13c12)	1.218	R(h33c31)	1.100
R(c14c12)	1.538	R(h34c31)	1.094
R(c15c14)	1.792	R(c35c1)	1.507
R(h16c14)	1.091	R(h36c35)	1.098
R(h17c14)	1.091	R(h37c35)	1.101
R(h18c8)	1.093	R(c38c35)	1.523
R(h19c9)	1.104	R(h39c38)	1.101
R(h20c9)	1.101	R(h40c38)	1.095
R(h21c11)	1.101	R(h41c38)	1.090

$C_{15}H_{22}ClNO_2$			
Γωνίες δεσμών ($^{\circ}$)			
A(c3c2c1)	120.1	A(h23c11o10)	111.8
A(c4c3c2)	119.9	A(h24c2c1)	119.7
A(c5c4c3)	120.2	A(h25c3c2)	120.1
A(c6c5c4)	120.1	A(h26c4c3)	120.1
A(n7c6c5)	119.8	A(c27c5c4)	116.8
A(c8n7c6)	118.5	A(h28c27c5)	111.9
A(c9c8n7)	112.5	A(h29c27c5)	111.1
A(o10c9c8)	107.1	A(h30c27c5)	111.9
A(c11o10c9)	112.9	A(c31c8n7)	111.2
A(c12n7c6)	123.7	A(h32c31c8)	112.4
A(o13c12n7)	122.2	A(h33c31c8)	110.5
A(c14c12n7)	114.7	A(h34c31c8)	111.7
A(c115c14c12)	112.1	A(c35c1c6)	126.2
A(h16c14c12)	110.6	A(h36c35c1)	109.6
A(h17c14c12)	110.8	A(h37c35c1)	107.1
A(h18c8n7)	108.4	A(c38c35c1)	109.2
A(h19c9c8)	110.3	A(h39c38c35)	111.8
A(h20c9c8)	109.5	A(h40c38c35)	111.2
A(h21c11o10)	111.8	A(h41c38c35)	111.1
A(h22c11o10)	107.3		

$C_{15}H_{22}ClNO_2$			
Διεδρές γωνίες ($^{\circ}$)			
D(c4c3c2c1)	0.13	D(h23c11o10c9)	-61.08
D(c5c4c3c2)	0.36	D(h24c2c1c6)	179.82
D(c6c5c4c3)	-0.28	D(h25c3c2c1)	-179.74
D(n7c6c5c4)	-178.85	D(h26c4c3c2)	179.99
D(c8n7c6c5)	76.66	D(c27c5c4c3)	-178.71
D(c9c8n7c6)	92.14	D(h28c27c5c4)	1.59
D(o10c9c8n7)	-176.18	D(h29c27c5c4)	121.31
D(c11o10c9c8)	-176.71	D(h30c27c5c4)	-118.412
D(c12n7c6c5)	-104.81	D(c31c8n7c6)	138.80
D(o13c12n7c6)	-176.01	D(h32c31c8n7)	69.78
D(c14c12n7c6)	4.74	D(h33c31c8n7)	-170.39
D(c115c14c12n7)	170.99	D(h34c31c8n7)	-50.62
D(h16c14c12n7)	-69.15	D(c35c1c6c5)	-172.59
D(h17c14c12n7)	50.40	D(h36c35c1c6)	38.21
D(h18c8n7c6)	-28.96	D(h37c35c1c6)	-165.28
D(h19c9c8n7)	-55.56	D(c38c35c1c6)	78.29
D(h20c9c8n7)	63.12	D(h39c38c35c1)	-52.54
D(h21c11o10c9)	60.42	D(h40c38c35c1)	-172.98
D(h22c11o10c9)	179.71	D(h41c38c35c1)	67.05

Αυτή είναι η δομή για το κάθετο διαμορφομερές της μετολαχλώρης (metolachlor), δηλαδή έχει την diedρη γωνία $D(c_8n_7c_6c_5)$ περίπου ίση με 90° . Υπάρχει και το παράλληλο διαμορφομερές με την αντίστοιχη diedρη να είναι περίπου ίση με 180° .



Metolachlor

(2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamide)

Βελτιστοποιημένη δομή του κάθετου διαμορφομερούς

B.1.2 Ακεταμίδια

Οι ισομερείς ενώσεις ακεταμίδια 1 (N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-[2-(hydroxymethoxy)-1-methylethyl] acetamide) και 2 (N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-2-hydroxy-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamide) με συντακτικό τύπο $C_{15}H_{23}NO_3$ ανήκουν στην γενική ομάδα των ακεταμιδίων που φέρουν την χαρακτηριστική ομάδα



Το απλό 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. Βρίσκει κάποιες εφαρμογές ως πλαστικοποιητής και ως βιομηχανικός διαλύτης.

Φυσική παρουσία

Αιθαναμίδιο έχει ανιχνευθεί κοντά στο κέντρο του Γαλαξία μας. Αυτή η εύρεση είναι δυνητικά 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 (τουλάχιστον όπως τη γνωρίζουμε στη Γη) μπορούν να σχηματιστούν στο διάστημα. Επιπλέον το αιθαναμίδιο έχει ανιχνευθεί, αν και όχι συχνά, σε καιγόμενα ανθρακωρυχεία, ως ένα ομώνυμο ορυκτό.

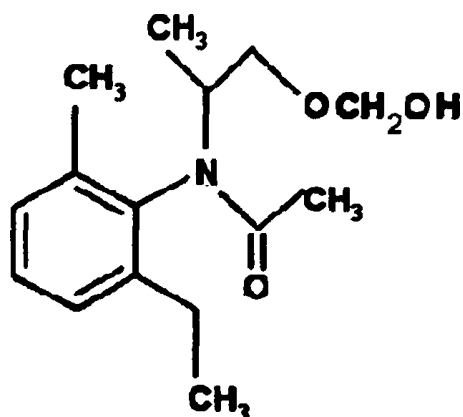
Ασφάλεια

Στις ΗΠΑ η υπηρεσία California Environmental Protection Agency πρόσθεσε το αιθαναμίδιο στη λίστα των ενώσεων που είναι γνωστό ότι είναι καρκινογόνες ή που αναπαράγουν τοξικότητα. [77]-[80]

Παρακάτω παρατίθενται κάποια στοιχεία για τα υπό μελέτη ακεταμίδια καθώς και οι τελικές τους δομές όπως προέκυψαν με χρήση του G03.

B.1.2.1 Ακεταμίδιο 1 (C₁₅H₂₃NO₃)

N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-[2-(hydroxymethoxy)-1-methylethyl] acetamide

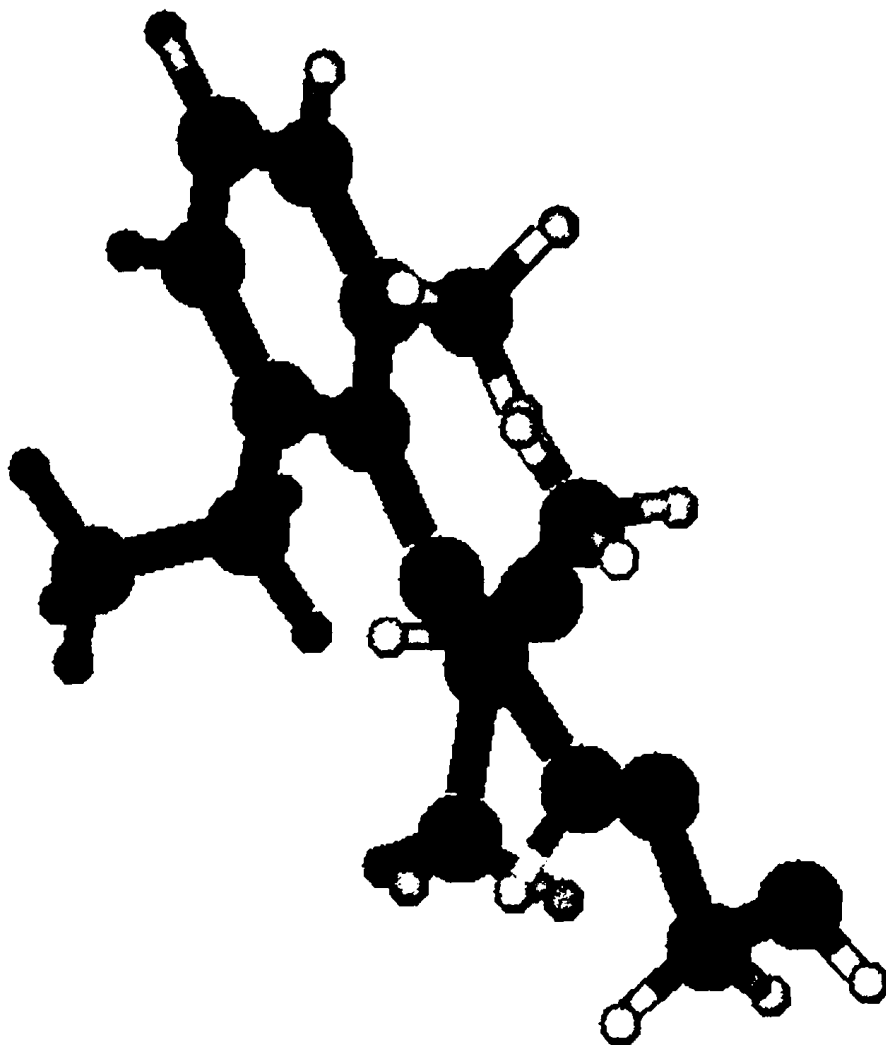


Δομή Ισορροπίας

C ₁₅ H ₂₃ NO ₃			
Αποστάσεις δεσμών (Å)			
R(c2c1)	1.392	R(h23c9)	1.101
R(c3c2)	1.396	R(h24c8)	1.092
R(c4c3)	1.393	R(h25c9)	1.101
R(c5c4)	1.395	R(h26c11)	1.099
R(c6c5)	1.402	R(h27c11)	1.107
R(n7c6)	1.435	R(c28c1)	1.492
R(c8n7)	1.468	R(c29c5)	1.510
R(c9c8)	1.534	R(c30c29)	1.521
R(o10c9)	1.415	R(c31c8)	1.525
R(c11o10)	1.417	R(h32c28)	1.101
R(o12c11)	1.387	R(h33c28)	1.127
R(h13o12)	0.967	R(h34c28)	1.078
R(c14n7)	1.395	R(h35c29)	1.104
R(c15c14)	1.525	R(h36c29)	1.113
R(o16c14)	1.222	R(h37c30)	1.098
R(h17c2)	1.086	R(h38c30)	1.098
R(h18c3)	1.086	R(h39c30)	1.117
R(h19c4)	1.086	R(h40c31)	1.104
R(h20c15)	1.089	R(h41c31)	1.104
R(h21c15)	1.093	R(h42c31)	1.098
R(h22c15)	1.096		

$C_{15}H_{23}NO_3$			
Γωνίες δεσμών ($^{\circ}$)			
A(c3c2c1)	121.0	A(h23c9c8)	110.4
A(c4c3c2)	119.0	A(h24c8n7)	108.3
A(c5c4c3)	120.4	A(h25c9c8)	111.2
A(c6c5c4)	120.7	A(h26c11o10)	110.9
A(n7c6c5)	120.2	A(h27c11o10)	108.9
A(c8n7c6)	118.3	A(c28c1c6)	126.3
A(c9c8n7)	114.5	A(c29c5c4)	109.0
A(o10c9c8)	106.6	A(c30c29c5)	109.6
A(c11o10c9)	113.5	A(c31c8n7)	111.2
A(o12c11o10)	109.2	A(h32c28c1)	111.2
A(h13o12c11)	107.5	A(h33c28c1)	113.2
A(c14n7c6)	120.8	A(h34c28c1)	112.1
A(c15c14n7)	117.4	A(h35c29c5)	119.5
A(o16c14n7)	122.5	A(h36c29c5)	108.7
A(h17c2c1)	119.0	A(h37c30c29)	109.2
A(h18c3c2)	120.5	A(h38c30c29)	111.8
A(h19c4c3)	120.3	A(h39c30c29)	110.9
A(h20c15c14)	106.7	A(h40c31c8)	110.4
A(h21c15c14)	113.8	A(h41c31c8)	112.0
A(h22c15c14)	110.9	A(h42c31c8)	112.1

$C_{15}H_{23}NO_3$			
Διάφορες γωνίες ($^{\circ}$)			
D(c4c3c2c1)	0.11	D(h24c8n7c6)	23.92
D(c5c4c3c2)	0.37	D(h25c9c8n7)	63.51
D(c6c5c4c3)	-0.47	D(h26c11o10c9)	-66.26
D(n7c6c5c4)	-176.89	D(h27c11o10c9)	53.31
D(c8n7c6c5)	34.36	D(c28c1c6c5)	-176.00
D(c9c8n7c6)	-98.17	D(c29c5c4c3)	-172.76
D(o10c9c8n7)	-175.36	D(c30c29c5c4)	72.30
D(c11o10c9c8)	-177.94	D(c31c8n7c6)	63.68
D(o12c11o10c9)	176.61	D(h32c28c1c6)	-85.18
D(h13o12c11o10)	-59.70	D(h33c28c1c6)	36.10
D(c14n7c6c5)	-146.19	D(h34c28c1c6)	157.00
D(c15c14n7c6)	-171.35	D(h35c29c5c4)	-162.02
D(o16c14n7c6)	6.75	D(h36c29c5c4)	-47.10
D(h17c2c1c6)	179.97	D(h37c30c29c5)	173.33
D(h18c3c2c1)	-179.92	D(h38c30c29c5)	-67.35
D(h19c4c3c2)	179.90	D(h39c30c29c5)	54.32
D(h20c15c14n7)	-176.46	D(h40c31c8n7)	-163.78
D(h21c15c14n7)	-56.16	D(h41c31c8n7)	-45.34
D(h22c15c14n7)	65.30	D(h42c31c8n7)	75.51
D(h23c9c8n7)	-54.64		



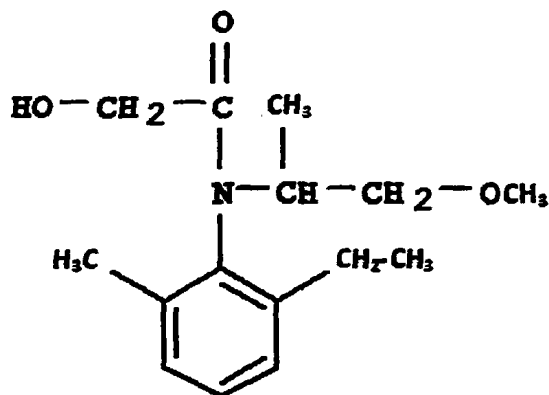
Acetamide 1

(N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-[2-(hydroxymethoxy)-1-methylethyl] acetamide)

Βελτιστοποιημένη δομή

B.1.2.2 Ακεταμίδιο 2 (C₁₅H₂₃NO₃)

N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-2-hydroxy-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamide



Μοριακό Βάρος: 265.34802 [g/mol]

Χημικές και φυσικές ιδιότητες

Πυκνότητα: 1.087g/cm³

Σημείο Βρασμού: 418.7°C σε 760mmHg

Πίεση ατμών: 9.24E-08mmHg σε 25°C

Θερμοκρασία: 207°C

Δότες δεσμού H: 1

Δέκτες δεσμού H: 3

Ακριβής μάζα: 265.167794

Μονο-ισοτοπική μάζα: 265.167794

Πολική επιφάνεια: 49.8 Å²

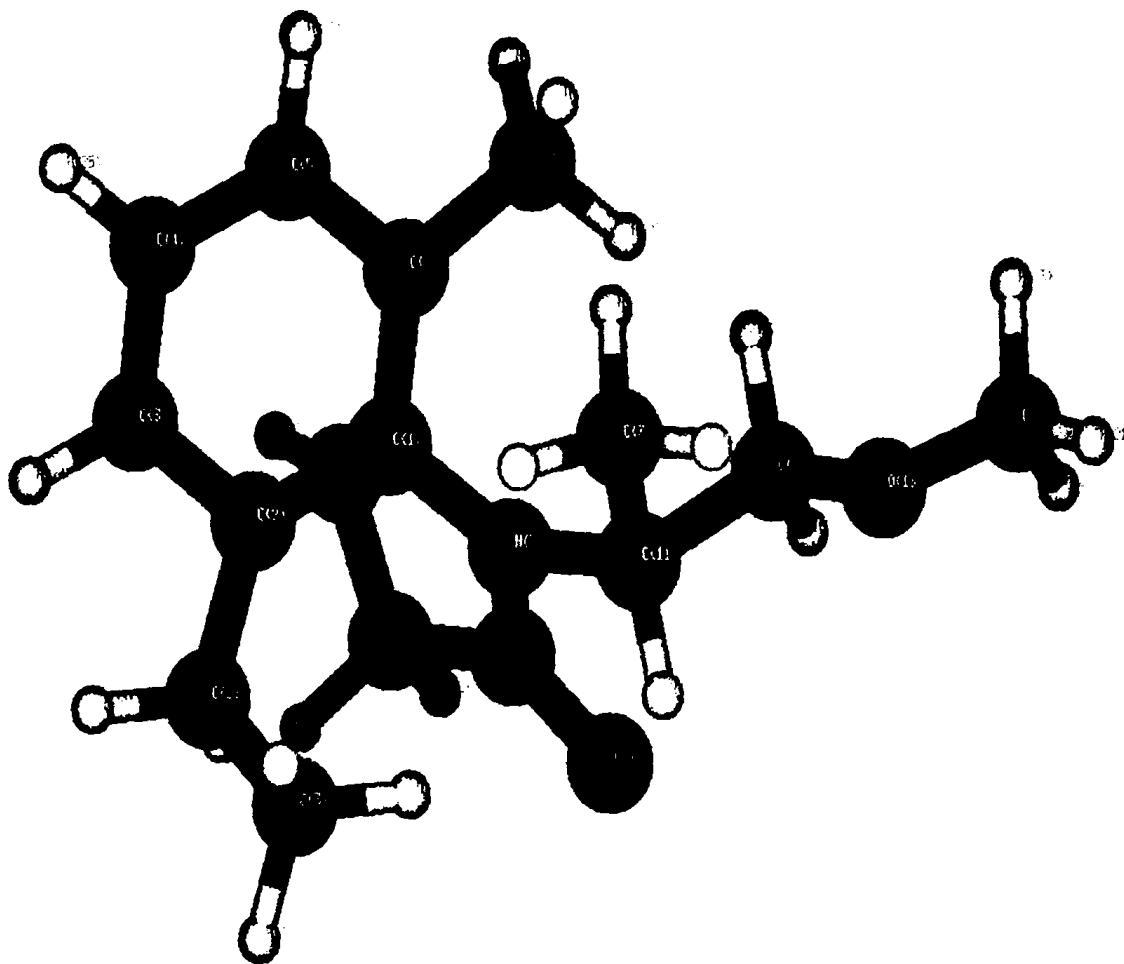
Τα γεωμετρικά στοιχεία για το υπό μελέτη ακεταμίδιο 2, φαίνονται παρακάτω.

Δομή Ισορροπίας

$C_{15}H_{23}NO_3$			
Αποστάσεις δεσμών (Å)			
R(c2c1)	1.397	R(h23c2)	1.086
R(c3c2)	1.395	R(h24c3)	1.085
R(c4c3)	1.397	R(h25c4)	1.086
R(c5c4)	1.394	R(o26c14)	1.413
R(c6c5)	1.402	R(h27o26)	0.966
R(n7c6)	1.428	R(c28c8)	1.519
R(c8n7)	1.474	R(h29c28)	1.099
R(c9c8)	1.528	R(h30c28)	1.097
R(o10c9)	1.414	R(h31c28)	1.105
R(c11o10)	1.412	R(c32c5)	1.489
R(c12n7)	1.384	R(h33c32)	1.099
R(o13c12)	1.226	R(h34c32)	1.095
R(c14c12)	1.540	R(h35c32)	1.102
R(h15c14)	1.092	R(c36c1)	1.508
R(h16c14)	1.101	R(h37c36)	1.101
R(h17c8)	1.093	R(h38c36)	1.129
R(h18c9)	1.099	R(c39c36)	1.523
R(h19c9)	1.104	R(h40c39)	1.104
R(h20c11)	1.101	R(h41c39)	1.097
R(h21c11)	1.102	R(h42c39)	1.098
R(h22c11)	1.093		

$C_{15}H_{23}NO_3$			
Γωνίες δεσμών ($^{\circ}$)			
A(c3c2c1)	120.3	A(h23c2c1)	119.5
A(c4c3c2)	119.6	A(h24c3c2)	120.2
A(c5c4c3)	120.4	A(h25c4c3)	120.1
A(c6c5c4)	120.2	A(o26c14c12)	116.9
A(n7c6c5)	120.3	A(h27o26c14)	108.4
A(c8n7c6)	118.3	A(c28c8n7)	111.2
A(c9c8n7)	112.9	A(h29c28c8)	112.4
A(o10c9c8)	106.8	A(h30c28c8)	110.4
A(c11o10c9)	112.9	A(h31c28c8)	111.7
A(c12n7c6)	124.3	A(c32c5c4)	117.9
A(o13c12n7)	121.1	A(h33c32c5)	111.9
A(c14c12n7)	119.9	A(h34c32c5)	111.1
A(h15c14c12)	104.2	A(h35c32c5)	111.9
A(h16c14c12)	108.5	A(c36c1c6)	126.2
A(h17c8n7)	108.7	A(h37c36c1)	108.2
A(h18c9c8)	109.6	A(h38c36c1)	107.1
A(h19c9c8)	110.7	A(c39c36c1)	109.2
A(h20c11o10)	111.8	A(h40c39c36)	111.8
A(h21c11o10)	111.8	A(h41c39c36)	111.2
A(h22c11o10)	107.3	A(h42c39c36)	111.1

C ₁₅ H ₂₃ NO ₃			
Διέδροες γωνίες (°)			
D(c4c3c2c1)	0.37	D(h24c3c2c1)	-179.38
D(c5c4c3c2)	0.85	D(h25c4c3c2)	179.95
D(c6c5c4c3)	-0.74	D(o26c14c12n7)	37.66
D(n7c6c5c4)	-178.10	D(h27o26c14c12)	-78.57
D(c8n7c6c5)	62.63	D(c28c8n7c6)	138.79
D(c9c8n7c6)	-111.77	D(h29c28c8n7)	69.78
D(o10c9c8n7)	178.05	D(h30c28c8n7)	-170.39
D(c11o10c9c8)	175.76	D(h31c28c8n7)	-50.62
D(c12n7c6c5)	-126.98	D(c32c5c4c3)	-178.71
D(o13c12n7c6)	-166.79	D(h33c32c5c4)	1.59
D(c14c12n7c6)	14.20	D(h34c32c5c4)	121.3
D(h15c14c12n7)	155.63	D(h35c32c5c4)	-118.4
D(h16c14c12n7)	-90.84	D(c36c1c6c5)	-172.59
D(h17c8n7c6)	127.65	D(h37c36c1c6)	38.20
D(h18c9c8n7)	-61.35	D(h38c36c1c6)	-165.28
D(h19c9c8n7)	57.45	D(c39c36c1c6)	78.29
D(h20c11o10c9)	-60.15	D(h40c39c36c1)	-52.54
D(h21c11o10c9)	61.32	D(h41c39c36c1)	-172.98
D(h22c11o10c9)	-179.48	D(h42c39c36c1)	67.05
D(h23c2c1c6)	179.58		



Acetamide 2

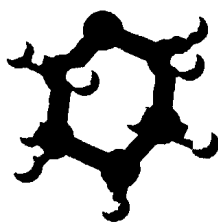
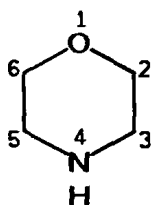
(N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-2-hydroxy-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamide)

Βελτιστοποιημένη δομή

B.1.3 s-Μορφολινόνη (4-(2-Ethyl-6-methylphenyl)- 5-methyl-3-morpholinone)

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 αμινομάδα). 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 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. Οι μίνες διαφέρουν από τις αμίνες στο ότι σ' αυτές (τις μίνες) 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».

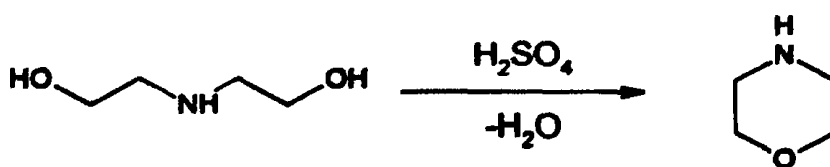
Μορφολίνη



Η μορφολίνη, είναι μία χημική ένωση με χημικό τύπο $O(CH_2CH_2)_2NH$. Αυτός ο ετερόκυκλος στα δεξιά, περιέχει τόσο αμινικές όσο και αιθερικές λειτουργικές ομάδες. Εξαιτίας της αμίνης, η μορφολίνη είναι μία βάση. Το αντίστοιχο οξύ ονομάζεται morpholinium. Για παράδειγμα, η ουδετεροποίηση της μορφολίνης με υδροχλωρικό οξύ, δημιουργεί το άλας μορφολινικό χλωρίδιο.

Παραγωγή

Η μορφολίνη μπορεί να παραχθεί με αφυδρογόνωση της διαιθανολαμίνης με θειικό οξύ.



Χρήσεις

Βιομηχανικές εφαρμογές

Η μορφολίνη είναι ένα κοινό προσθετικό, σε συγκεντρώσεις σωματιδίων ανά εκατομμύριο, για προσαρμογή του pH τόσο για ορυκτά καύσιμα όσο και για συστήματα ατμών εγκαταστάσεων πυρηνικής ενέργειας. Η μορφολίνη χρησιμοποιείται, διότι η μεταβλητότητά της είναι περίπου ίδια με του νερού, έτσι με το που προστίθεται στο νερό, η συγκέντρωσή της κατανέμεται απευθείας στο νερό και στην αέρια φάση. Το pH της τότε, μέσω της εγκατάστασης ατμών παρέχει προστασία από διάβρωση. Η μορφολίνη συχνά χρησιμοποιείται στην σύνθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις της υδραζίνης ή της αμμωνίας, για να προσφέρει μία ολοκληρωμένη χημεία πτητικής θεραπείας για προστασία από την διάβρωση για τα συστήματα ατμών τέτοιων εγκαταστάσεων. Η μορφολίνη αποσυντίθεται σχετικά αργά, απουσία οξυγόνου, σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις σε αυτά τα συστήματα ατμών.

Οργανική σύνθεση

Η μορφολίνη υπόκειται σε πολλές χημικές αντιδράσεις που είναι τυπικές για τις αμίνες, ενώ η παρουσία του αιθερικού οξυγόνου αποσύρει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα από το άζωτο, καθιστώντας το λιγότερο πυρηνόφιλο (και λιγότερο

βασικό) σε σχέση με άλλες, παρόμοιες δομικά, δευτερεύουσες αμίνες, όπως η ασπιπεριδίνη. Για αυτό τον λόγο, σχηματίζει μία σταθερή χλωραμίνη.

Συνήθως χρησιμοποιείται για την δημιουργία εναμινών.

Η μορφολίνη χρησιμοποιείται ευρέως στην οργανική σύνθεση. Για παράδειγμα, είναι ένα σημαντικό κομμάτι για την δημιουργία του αντιβιοτικού linezolid, του αντικαρκινικού «πράκτορα» gefitinib (Iressa) και του ανλγητικού dextromoramide. Στην έρευνα και την βιομηχανία, το χαμηλό κόστος και η πολικότητα της μορφολίνης, οδηγούν στην ευρεία της χρήση ως διαλύτη για χημικές αντιδράσεις.

Γεωργία

Ως επικάλυψη φρούτων

Η μορφολίνη χρησιμοποιείται ως χημικός γαλακτωματοποιητής στην διαδικασία του κηρώματος των φρούτων. Φυσικά, τα φρούτα φτιάχνουν κεριά για να προστατευθούν από έντομα και μόλυνση από μύκητες, αλλά αυτό μπορεί να χαθεί με την πλύση του φρούτου. Για αυτό τον λόγο μία μικρή ποσότητα κεριού τοποθετείται για να αντικατασταθεί. Εντούτοις, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει απαγορεύσει την χρήση της μορφολίνης για επικάλυψη φρούτων.

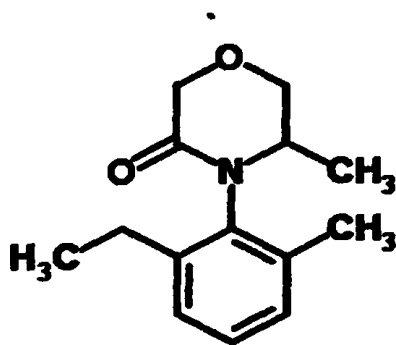
Η χρήση της μορφολίνης είναι διαδομένη κυρίως στην Ευρώπη και τις Η.Π.Α., διότι οι παραγωγοί εκεί μπορούν να καλύψουν την οικιακή και εξαγωγική αγορά.

Ως πρόσθετο σε μυκητοκτόνα

Τα παράγωγα της μορφολίνης χρησιμοποιούνται ως γεωργικά μυκητοκτόνα στα δημητριακά, και είναι γνωστά ως αναστολείς της εργοστερολικής βιοσύνθεσης.

Η 4-(2-ethyl-6-methylphenyl)-5-methyl-3-morpholinone είναι μία ετεροκυκλική κετόνη που προκύπτει από την μορφολίνη.

Παρακάτω παρατίθενται κάποια στοιχεία για την 4-(2-ethyl-6-methylphenyl)-5-methyl-3-morpholinone.



4-(2-ethyl-6-methylphenyl)-5-methyl-3-morpholinone

ACD/LogD (pH 5.5):	2.66	ACD/LogD (pH 7.4):	2.66
ACD/BCF (pH 5.5):	62.26	ACD/BCF (pH 7.4):	62.27
ACD/KOC (pH 5.5):	669.74	ACD/KOC (pH 7.4):	669.82
Δέκτες δεσμών H:	3	Δότες δεσμών H:	0
Δεσμοί ελεύθεροι να περιστραφούν:	2	Πολική επιφάνεια:	29.54 Å ²
		Μοριακή διαθλαστικότητα:	67.276 cm ³
Μοριακός όγκος:	218.326 cm ³	Πολωσιμότητα:	26.67 10 ⁻²⁴ cm ³
Επιφανειακή τάση:	37.6679992675781 dyne/cm	Πυκνότητα:	1.069 g/cm ³
Θερμοκρασία:	218.925 °C	Ενθαλπία εξάτμισης:	69.516 kJ/mol
Σημείο Βρασμού:	438.381 °C at 760 mmHg	Πίεση ατμών:	0 mmHg at 25°C

[65], [66]



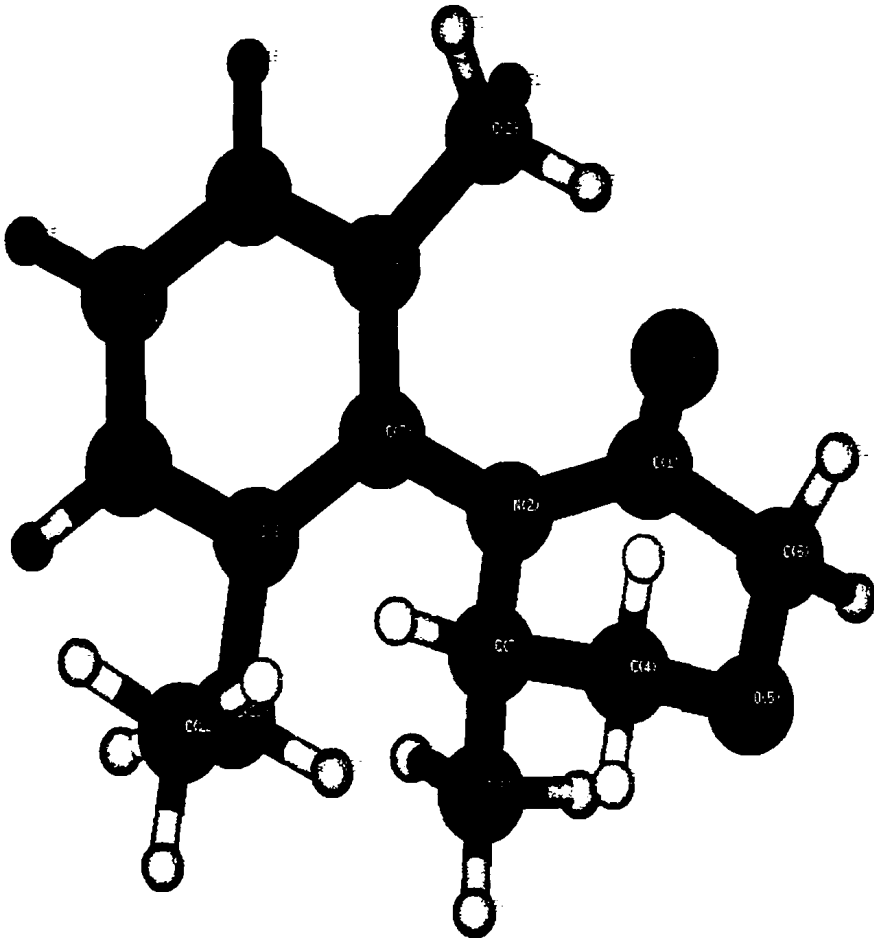
Τα γεωμετρικά στοιχεία της τελικής δομής της 4-(2-ethyl-6-methylphenyl)-5-methyl-3-morpholinone που προέκυψαν μέσω του G03, είναι συγκεντρωμένα στους πίνακες που ακολουθούν.

Δομή Ισορροπίας

$C_{14}H_{19}NO_2$			
Αποστάσεις δεσμών (Å)			
R(c2c1)	1.395	R(h19c14)	1.092
R(c3c2)	1.393	R(h20c14)	1.103
R(c4c3)	1.396	R(o21c13)	1.223
R(c5c4)	1.393	R(c22c8)	1.519
R(c6c5)	1.404	R(h23c22)	1.099
R(n7c6)	1.432	R(h24c22)	1.097
R(c8n7)	1.474	R(h25c22)	1.105
R(c9c8)	1.519	R(c26c5)	1.508
R(c9o15)	1.380	R(c27c26)	1.523
R(h10c2)	1.086	R(h28c26)	1.101
R(h11c3)	1.086	R(h29c26)	1.130
R(h12c4)	1.086	R(h30c27)	1.104
R(c13n7)	1.533	R(h31c27)	1.097
R(c14c13)	1.416	R(h32c27)	1.098
R(o15c14)	1.415	R(c33c1)	1.489
R(h16c8)	1.098	R(h34c33)	1.099
R(h17c9)	1.093	R(h35c33)	1.100
R(h18c9)	1.102	R(h36c33)	1.102

$C_{14}H_{19}NO_2$			
Γωνίες δεσμών (°)			
A(c3c2c1)	120.4	A(h20c14c13)	110.9
A(c4c3c2)	119.2	A(o21c13n7)	117.9
A(c5c4c3)	120.9	A(c22c8n7)	111.2
A(c6c5c4)	119.9	A(h23c22c8)	112.4
A(n7c6c5)	121.3	A(h24c22c8)	110.4
A(c8n7c6)	117.7	A(h25c22c8)	111.7
A(c9c8n7)	110.9	A(c26c5c4)	126.2
A(h10c2c1)	119.3	A(c27c26c5)	109.2
A(h11c3c2)	120.4	A(h28c26c5)	106.8
A(h12c4c3)	120.0	A(h29c26c5)	107.1
A(c13n7c6)	117.2	A(h30c27c26)	111.8
A(c14c13n7)	110.2	A(h31c27c26)	111.2
A(c14o15c9)	108.0	A(h32c27c26)	111.1
A(o15c14c13)	119.3	A(c33c1c6)	117.9
A(h16c8n7)	120.4	A(h34c33c1)	111.9
A(h17c9c8)	109.9	A(h35c33c1)	111.1
A(h18c9c8)	110.6	A(h36c33c1)	111.9
A(h19c14c13)	107.7		

$C_{14}H_{19}NO_2$			
Διεδρες γωνίες (°)			
D(c4c3c2c1)	-0.13	D(h20c14c13n7)	78.19
D(c5c4c3c2)	-0.19	D(o21c13n7c6)	-169.05
D(c6c5c4c3)	0.35	D(c22c8n7c6)	138.80
D(n7c6c5c4)	-178.09	D(h23c22c8n7)	69.78
D(c8n7c6c5)	148.37	D(h24c22c8n7)	-170.39
D(c8n7c13c14)	-49.32	D(h25c22c8n7)	-50.62
D(c9c8n7c6)	-159.75	D(c26c5c4c3)	-172.59
D(h10c2c1c6)	179.89	D(c27c26c5c4)	78.29
D(h11c3c2c1)	179.83	D(h28c26c5c4)	38.20
D(h12c4c3c2)	-179.84	D(h29c26c5c4)	-165.29
D(c13n7c6c5)	-43.78	D(h30c27c26c5)	-52.54
D(c14c13n7c6)	65.61	D(h31c27c26c5)	-172.98
D(o15c14c13n7)	-57.32	D(h32c27c26c5)	67.05
D(h16c8n7c6)	79.47	D(c33c1c6c5)	-178.71
D(h17c9c8n7)	-174.94	D(h34c33c1c6)	1.59
D(h18c9c8n7)	65.32	D(h35c33c1c6)	121.31
D(h19c14c13n7)	-164.34	D(h36c33c1c6)	-118.41



s-μορφολινόνη

(4-(2-ethyl-6-methylphenyl)-5-methyl-3-morpholinone)

Βελτιστοποιημένη δομή

B.1.4 Μεθανόλη (CH₃OH)



Η μεθανόλη ή μεθυλική αλκοόλη ή ξυλόπνευμα ή υδροξυμεθάνιο ή οξαιθάνιο είναι η απλούστερη αλκανόλη, δηλαδή άκυκλη, κορεσμένη, μονοσθενής αλκοόλη. Συνήθως αντιπροσωπεύεται από τους τύπους CH₃OH και MeOH. Η μεθανόλη είχε παλιά την ονομασία «ξυλόπνευμα», γιατί τότε σχηματιζόταν κυρίως ως παραπροϊόν της ξηρής απόσταξης ξύλου. Τώρα πια, η μεθανόλη παράγεται βιομηχανικά από μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.

Στις «συνηθισμένες συνθήκες», δηλαδή θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm, είναι ένα ελαφρύ, άχρωμο, εύφλεκτο και τοξικό υγρό με χαρακτηριστική μυρωδιά, που θυμίζει αυτήν της αιθανόλης, αλλά είναι ελαφρά γλυκύτερη από αυτήν. Είναι, ακόμη, ένα πολικό υγρό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν αντιψυκτικό, διαλυτικό, καύσιμο (τόσο η ίδια όσο και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ, μέσω αντιδράσεων μετεστεροποίησης) αλλά και ως επικίνδυνο (και απαγορευμένο για τρόφιμα και ποτά) υποκατάστατο της αιθανόλης.

Η μεθανόλη παράγεται και στη φύση, ως αποτέλεσμα αναεροβικού μεταβολισμού από διάφορα βακτήρια, και είναι αρκετά σταθερή κατά την παραμονή της στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα να αποτελεί, σε πολύ μικρό ποσοστό (με τη μορφή ατμών της), συστατικό της ατμόσφαιρας της Γης. Φυσικά, κατά την παραμονή της στην ατμόσφαιρα, οξειδώνεται αργά από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, με τη βοήθεια και του ηλιακού φωτός, σχηματίζοντας (τελικά) διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς, αλλά παράγεται συνεχώς νέα ποσότητα (τουλάχιστον) από τα βακτήρια. Η μεθανόλη καίγεται με οξυγόνο (ή ανοιχτά στον ατμοσφαιρικό αέρα), παράγοντας (σε «τέλεια καύση»), διοξείδιο του άνθρακα και νερό: $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Αν η μεθανόλη εισέλθει στον οργανισμό σε σχετικά μεγάλες ποσότητες μεταβολίζεται σχηματίζοντας μεθανικό οξύ ή άλατα αυτού, που είναι δηλητηριώδη για το κεντρικό νευρικό σύστημα και μπορούν να προκαλέσουν τύφλωση, κατάσταση κώμα, ακόμη και θάνατο. Εξαιτίας αυτών των τοξικών ιδιοτήτων της, η μεθανόλη

συχνά χρησιμοποιείται ως ένα μετουσιακό πρόσθετο στην αιθανόλη που παράγεται αποκλειστικά για βιομηχανικές χρήσεις. Αυτή η προσθήκη μεθανόλης αποκλείει (ηθικά και νομικά τουλάχιστον) τη χρήση «βιομηχανικής» αιθανόλης για παραγωγή οινόπνευματων ποτών με τρόπο που αποφεύγει τη σχετική νόμιμη έμμεση φορολογία.

Μοριακή δομή

Αν εξαιρεθεί το άτομο υδρογόνου του υδροξυλίου, τα υπόλοιπα σχηματίζουν τετραεδρική δομή με το άτομο του άνθρακα στο κέντρο και τα τρία άτομα υδρογόνου και το άτομο του οξυγόνου στις κορυφές. Η γωνία C-O-H πλησιάζει τη γωνία H-O-H στο νερό. Σχηματίζει διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου.

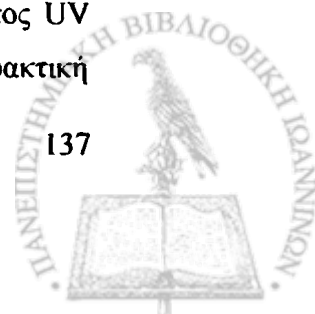
Οικονομική σημασία και εφαρμογές

Η μεθανόλη είναι ένα από τα χημικά με τη μεγαλύτερη εμπορική κίνηση παγκοσμίως. Η παγκόσμια ζήτησή της εκτιμάται ότι κυμαίνεται μεταξύ 27 και 29 δισεκατομμύρια κυβικά μέτρα. Ωστόσο, καμία νέα αύξηση της παραγωγικής χωρητικότητας δεν έχει προβλεφθεί μέχρι το 2015.

Οι κύριες εφαρμογές της μεθανόλης είναι η παραγωγή μεθανάλης (που χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων στην παραγωγή φορμάικας και επομένως κόντραπλακέ), αιθανικού οξέος (που είναι πρώτη ύλη για την παραγωγή πολυεστέρων), MTBE (ένα πρόσθετο καυσίμων και αντικαταστάτης του πολύ πτητικού διαιθυλαιθέρα) και πιο πρόσφατα για την παραγωγή μεθυλεστέρων, με μετεστεροποίηση λιπών, που είναι τριγλυκερίδια παράγεται βιοντίζελ.

Στην Κίνα, η ζήτηση εκτιμάται ότι θα αυξηθεί εκθετικά, όχι μόνο από την αυξανόμενη εσωτερική αγορά των παραδοσιακών εφαρμογών, αλλά και από τον επιταχυνόμενο ρυθμό παραγωγής σχετικά νέων εφαρμογών, όπως η απευθείας ανάμειξή της με βενζίνη, αλλά και η μετατροπή της σε βενζίνη, σε προπένιο και σε διμεθυλαιθέρα.

Η μεθανόλη είναι συνηθισμένος εργαστηριακός διαλύτης. Είναι εξαιρετικά χρήσιμη για HPLC και UV/VIS φασματοσκοπία, εξαιτίας του χαμηλού αποτυπώματος UV της, που ως γνωστό υπολογίζεται και αφαιρείται αυτόματα. Η μεγαλύτερη πρακτική



εφαρμογή της μεθανόλης είναι η χρήση της ως πρώτη ύλη πολλών άλλων χημικών.

Από το 1970 η μεθανόλη μετατρέπεται σε βενζίνη, με επεξεργασία που αναπτύχθηκε από τη Mobil, για άμεση χρήση για τα οχήματα. Από το 1990 η μεθανόλη μετατρέπεται σε μεθυλ-τ-βουτυλαιθέρα, το αντικροτικό πρόσθετο καυσίμου που αντικατέστησε τον τετραοξικό μόλυβδο που χρησιμοποιούνταν στα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούσαν super βενζίνη. Η ίδια η μεθανόλη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο βαθμού οκτανίων 96 σε βενζινοκινητήρες. Η χρήση της όμως επιτρέπεται σε ορισμένες μόνο χώρες. Το κύριο πρόβλημα στη χρήση της είναι η όξινη δράση της, που σε θερμοκρασία καύσης, είναι ικανή να διαβρώσει το προστατευτικό επίστρωμα οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) του θαλάμου καύσης των μηχανών εσωτερικής καύσης. Το μεθανολικό αργίλιο που παράγεται είναι διαλυτό στη μεθανόλη, με αποτέλεσμα τελικά να αποκαλύπτεται η μεταλλική επιφάνεια του θαλάμου καύσης, οπότε η διάβρωση επιταχύνεται.

Κατά το Β' Παγκόσμιο Πόλεμο η μεθανόλη (και διάφορα μίγματά της με άλλες ουσίες) χρησιμοποιήθηκε, μεταξύ άλλων, και σαν προωθητικό των πυραύλων και των αεριωθούμενων της Ναζιστικής Γερμανίας, με τη γενική κωδική ονομασία «M-Stoff».

Ακόμη, η μεθανόλη, μόνη της ή σε μίγματα, χρησιμοποιείται ως αντιψυκτικό και ως διαλυτικό. Τέλος έχει προταθεί η χρήση της μεθανόλης σε ηλεκτροχημικά κύτταρα (fuel cells) που θα τροφοδοτούν ενεργειακά μικρές ηλεκτρονικές συσκευές, όπως κινητά τηλέφωνα και φορητούς υπολογιστές.

Τοξικότητα

Η μεθανόλη έχει υψηλή τοξικότητα για τους ανθρώπους. Αν εισαχθεί με ένεση, ποσότητα ίση με 10 ml καθαρής μεθανόλης μπορεί να προκαλέσει τύφλωση με καταστροφή του οπτικού νεύρου, ενώ τα 30 ml είναι εν δυνάμει θανάσιμα, παρόλο που η μέση θανατηφόρα δόση είναι τυπικά 100 ml (που αντιστοιχεί σε 1-2 ml/kg). Τα τοξικά φαινόμενα χρειάζονται ώρες για να αρχίσουν να εμφανίζονται, και υπάρχουν αποτελεσματικά αντίδοτα που μπορούν συχνά να αποτρέψουν τις μόνιμες βλάβες. Εξαιτίας των ομοιοτήτων με την αιθανόλη (την αλκοόλη των ποτών), είναι δύσκολο να εντοπιστούν οι διαφορές μεταξύ των δύο.

Η μεθανόλη είναι τοξική με βάση δυο μηχανισμούς:

1). Η μεθανόλη, ανεξάρτητα από τον τρόπο που εισέρχεται στο σώμα μπορεί να είναι θανάσιμη εξαιτίας των ιδιοτήτων κατάθλιψης του κεντρικού νευρικού συστήματος, με όμοιο τρόπο που λειτουργεί και η δηλητηρίαση από αιθανόλη.

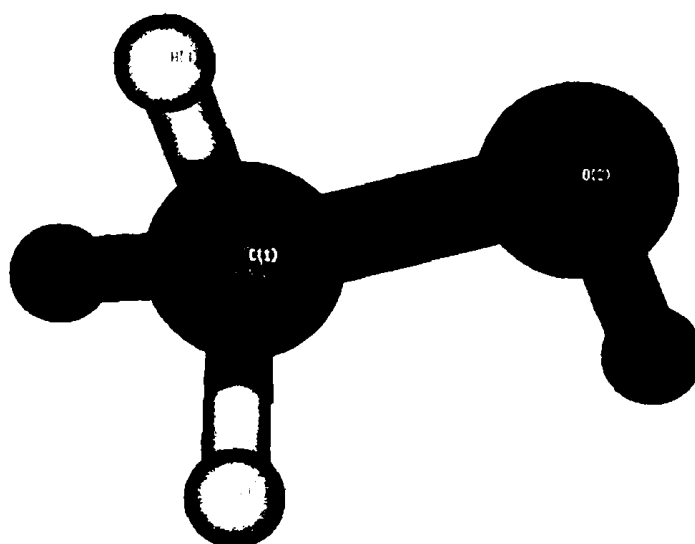
2). Μεταβολίζεται σε μεθανικό οξύ (με τη μορφή μεθανικού ανιόντος), μέσω μεθανόλης με μια διεργασία που καταλύεται από το ένζυμο δεϋδρογονάση της αλκοόλης (ADH) στο ήπαρ. Η παραγόμενη μεθανόλη μετατρέπεται σε μεθανικό οξύ από το ένζυμο δεϋδρογονάση της αλδεύδης (ALDH). Η μετατροπή αυτή είναι ολοκληρωτική, αφού δεν απομένει ανιχνεύσιμη ποσότητα μεθανόλης. Τα μεθανικά ανιόντα είναι τοξικά επειδή παρεμποδίζουν το μιτοχονδριακό κυτόχρωμα c οξειδάση, δημιουργώντας συμπτώματα υποξείδωσης σε κυτταρικό επίπεδο, αλλά και προκαλώντας μεταβολική οξύδωση, ανάμεσα σε μια ποικιλία άλλων μεταβολικών διαταραχών. Ο νεκρός ιστός δεν είναι ανεκτικός στη μεθανόλη.

Η δηλητηρίαση από μεθανόλη μπορεί να αντιμετωπιστεί με αντίδοτα την αιθανόλη ή τη φομεπιζόλη. Και τα δυο ναρκωτικά λειτουργούν ανταγωνιστικά, μειώνοντας τη δράση της δεϋδρογονάσης της αλκοόλης, ώστε η μεθανόλη να αποβληθεί εντωμεταξύ από τα νεφρά, πριν μετασχηματιστεί στους παραπάνω αναφερόμενους τοξικούς μεταβολίτες. Επιπλέον θεραπευτική αντιμετώπιση, μπορεί να αποτελέσει η χορήγηση όξινου ανθρακικού νατρίου, ως αντίδοτο για τη μεταβολική οξείδωση, καθώς επίσης αιμοδιάλυση ή αιμοδιαδιήθηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μεθανόλης και μεθανικών ανιόντων από το αίμα. Φολινικό οξύ ή φολικό οξύ, μπορούν ακόμη να χορηγηθούν για να ενισχύσουν τον μεταβολισμό (και άρα την εξουδετέρωση) των μεθανικών ανιόντων. [77]-[80]

Τα γεωμετρικά στοιχεία της τελικής δομής της μεθανόλης φαίνονται στους πίνακες που ακολουθούν.

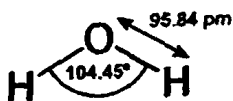
Δομή Ισορροπίας

CH ₃ OH					
Αποστάσεις (Å)		Γωνίες (°)		Διεδρες γωνίες (°)	
R(o2c1)	1.417	A(h3o2c1)	107.7	D(h4c1o2h3)	179.98
R(h3o2)	0.965	A(h4c1o2)	106.9	D(h5c1o2h3)	-61.55
R(h4c1)	1.093	A(h5c1o2)	112.8	D(h6c1o2h3)	61.51
R(h5c1)	1.101	A(h6c1o2)	112.8		
R(h6c1)	1.101				



Βελτιστοποιημένη δομή

B.1.5 Νερό (H₂O)



Το λεγόμενο νερό, στην ελληνική δημοτική γλώσσα, ή ύδωρ (το) στην καθαρεύουσα ή οξιδάνιο κατά χημική ονοματολογία είναι η περισσότερο διαδεδομένη χημική ένωση στην επιφάνεια της Γης, καλύπτοντας το 70,9% του πλανήτη.

Το νερό απαντάται και στις τρεις κοινές καταστάσεις της ύλης στη Γη: στερεή (πάγος, χιόνι), υγρή (νερό πηγών, ποταμών, θαλασσών) και αέρια (υδρατμοί στην ατμόσφαιρα), ενώ συνήθως με μορφή πάγου υπάρχει και σε άλλους πλανήτες (και δορυφόρους) του ηλιακού συστήματος, αλλά και έξω από αυτό.

Είναι απαραίτητο σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής στον πλανήτη μας. Οι άνθρωποι και τα ζώα έχουν στο σώμα τους 55-78 % νερό (κατά βάρος), ενώ φθάνει μέχρι και το 90 % εκείνου των κυττάρων.

Το νερό υπάρχει σ' όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, ζωικούς και φυτικούς. Στις τροφές υπάρχει σε μεγάλο ποσοστό. Το γάλα π.χ. περιέχει 87 %, οι πατάτες 78 %, τα αβγά 74 %, τα λαχανικά και τα φρούτα μέχρι 93 % νερό. Στο ανθρώπινο σώμα το νερό περιέχεται σε ποσότητα 70% και στο αίμα 90 %. Μερικές φορές προσκολλάται σε διάφορες χημικές ουσίες και σχηματίζει με αυτές ένυδρες ενώσεις, συνήθως κρυσταλλικές, όπως είναι ο ένυδρος θεικός χαλκός, ο γύψος, το θεικό ασβέστιο κ.ά. Το νερό αυτό ονομάζεται «κρυσταλλικό νερό». Άλλοτε πάλι το νερό ενώνεται σταθερά με τα μόρια των χημικών ενώσεων και σχηματίζεται νέα χημική ένωση. Έτσι π.χ. το τριοξείδιο του θείου και το πεντοξείδιο του φωσφόρου ενώνονται με το νερό και δίνουν νέες χημικές ενώσεις, το θεικό οξύ και το φωσφορικό οξύ, αντίστοιχα. Το νερό αυτό ονομάζεται «χημικό» και δεν είναι δυνατό να απομακρυνθεί με απλή θέρμανση όπως το κρυσταλλικό νερό.

Το μόριο του νερού αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου (H) και ένα άτομο οξυγόνου (O). Έχει χημικό τύπο H_2O αλλά σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται και οι χημικοί τύποι HOH και σπανιότερα OH_2 . Η σχετική αναλογία μαζών του υδρογόνου και του οξυγόνου είναι 2,016:16,000 περίπου δηλ. 1:8.

Από μια βιολογική σκοπιά, το νερό περιέχει πολλές ιδιότητες που είναι κρίσιμες για τη διατήρηση της ζωής, γεγονός που το ξεχωρίζει από άλλες ουσίες. Οι σημαντικότεροι λόγοι που καθιστούν το νερό τόσο απαραίτητο στοιχείο της ζωής είναι ακριβώς οι φυσικοχημικές του ιδιότητες που αποτελούν απόρροια της πολικότητάς του και της ικανότητας των μορίων του να συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Αναλυτικότερα οι φυσικοχημικές του αυτές ιδιότητες είναι:

- Η μεγάλη διαλυτική του ικανότητα.
- Η μεγάλη αντίσταση σε θερμικές μεταβολές, (μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα από κάθε υγρό).
- Η ανάπτυξη ισχυρών δυνάμεων συνοχής και συνάφειας.
- Η μεγαλύτερη πυκνότητά του σε υγρή μορφή απ' ότι σε στερεή.
- Η αντιστρεπτή διάσταση του νερού σε κατιόντα υδρογόνου και ανιόντα υδροξυλίου, γεγονός που το καθιστά έναν αμφούλη.

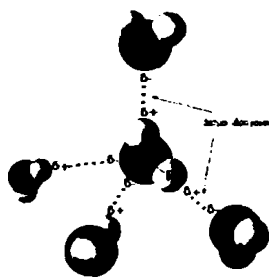
Πραγματοποιεί τις παραπάνω ιδιότητες ώστε να ασκήσει επιτυχώς τον καθοριστικό για ζωή ρόλο του, επιτρέποντας σε οργανικές ενώσεις να αντιδρούν με τρόπους που τελικά επιτρέπουν την επανάληψη. Όλες οι γνωστές μορφές ζωής εξαρτώνται από το νερό. Το νερό είναι ζωτικό πρώτα απ' όλα ως διαλύτης, στον οποίο πολλές σημαντικές για τη ζωή ουσίες διαλύονται, αφού περισσότερες χημικές ουσίες που παρατηρούνται στο εσωτερικό των κυττάρων είναι ευδιάλυτες στο νερό, Το γεγονός αυτό επιτρέπει στις διαλυμένες ουσίες την εύκολη μετακίνησή τους από το ένα σημείο του οργανισμού, ή και του κυττάρου ειδικότερα, σε άλλο και κατά συνέπεια την επαφή τους και την εξ αυτής πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων μέσα στο κύτταρο. Είναι επίσης χρήσιμο και ως ενεργό συστατικό που παίρνει μέρος σε πολλές και ζωτικές μεταβολικές διεργασίες. Ο μεταβολισμός αποτελεί το άθροισμα του αναβολισμού και του καταβολισμού. Στον αναβολισμό, το νερό αποσπάται από τα μόρια (μέσω χημικών αντιδράσεων που απαιτούν την παρουσία ενζύμων) με σκοπό να οικοδομηθούν μεγαλύτερα μόρια, όπως το άμυλο, το γλυκογόνο, η

κυτταρίνη, τα τριγλυκερίδια και οι πρωτεΐνες, με σκοπό να κατασκευαστούν δομικά υλικά ή και να αποθηκευθούν βιολογικά καύσιμα ή και πληροφορίες. Ο καταβολισμός είναι ο αντίστροφος βιολογικός μηχανισμός κατά τον οποίο μεγαλύτερα μόρια υδρολύονται σε μικρότερα, όπως γλυκόζη, γλυκερίνη, λιπαρά οξέα και αμινοξέα, για να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για νέο αναβολισμό ή και την παραγωγή ενέργειας για τις ανάγκες του οργανισμού. Χωρίς το νερό καμία από τις δύο αυτές μεταβολικές διεργασίες δεν θα μπορούσε να υπάρξει (με τα παρόντα δεδομένα, τουλάχιστον).

Το νερό είναι θεμελιώδες για τη **φωτοσύνθεση** και την **κυτταρική αναπνοή**. Τα φωτοσυνθετικά κύτταρα χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια για να διαχωρίσουν το υδρογόνο του νερού από το οξυγόνο. Το υδρογόνο στη συνέχεια συνδυάζεται με το διοξείδιο του άνθρακα (που απορροφάται από τον ατμοσφαιρικό αέρα ή το νερό), για να συνθεθεί γλυκόζη και να ελευθερωθεί και άλλο οξυγόνο. Το φαινόμενο του καταβολισμού βιολογικών καυσίμων στα κύτταρα για την παραγωγή ενέργειας ονομάζεται **κυτταρική αναπνοή**.

Το νερό είναι επίσης κεντρικό συστατικό για τη διατήρηση της οξεοβασικής ουδετερότητας και άρα της ενζυμικής λειτουργικότητας. Ένα οξύ είναι ένας δότης υδρογονοκατιόντων (H^+) και μπορεί να εξουδετερωθεί από μία βάση, που είναι ένας δέκτης πρωτονίων, όπως π.χ. το ανιόν υδροξυλίου (OH^-). Η εξουδετέρωση αυτή παράγει νερό. Το νερό θεωρείται ουδέτερο, αφού είναι ο ορισμός και το μέτρο της ουδετερότητας. Το pH του νερού είναι 7. Τα οξέα δίνουν $pH < 7$ και οι βάσεις δίνουν $pH > 7$.

Δομή του μορίου



Δεσμοί υδρογόνου στο νερό

Το μόριο του νερού δεν είναι γραμμικό, δηλαδή οι δεσμοί O-H δεν βρίσκονται πάνω στην ίδια ευθεία, αλλά σχηματίζουν γωνία $104,5^\circ$. Το μήκος του δεσμού O-H είναι $0,96 \text{ \AA}$ (Άνγκστρομ, $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$). Λόγω της γωνιακής διάταξης του δεσμού O-H, το μόριο του νερού είναι ασύμμετρο και έχει υψηλή διπολική ροπή. Το κέντρο του θετικού φορτίου βρίσκεται προς την πλευρά του υδρογόνου και του αρνητικού προς την πλευρά του οξυγόνου. Ο υψηλός πολικός χαρακτήρας του μορίου εξηγεί τη μεγάλη του διηλεκτρική σταθερά (78 στους 25°C) και άλλες ιδιότητες αυτού, όπως είναι η διάλυση ιοντικών ενώσεων, ιδιότητα που το καθιστά το καλύτερο διαλυτικό μέσο.

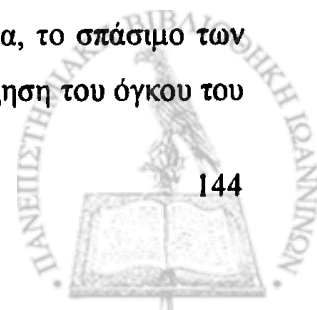
Το νερό παρουσιάζει έντονα το φαινόμενο της σύζευξης, με τη δημιουργία μεταξύ των μορίων του δεσμών υδρογόνου. Τα μόρια δηλαδή του νερού σχηματίζουν γέφυρες μεταξύ του ηλεκτροθετικού υδρογόνου ενός μορίου και του ηλεκτραρνητικού οξυγόνου άλλου μορίου.

Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού εξακολουθούν να υπάρχουν και σε υψηλή σχετικά θερμοκρασία, όπως το μόλις λιωμένο νερό στο οποίο έχουν σπάσει το 15% των δεσμών υδρογόνου. Έτσι, στους 25°C ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού έχει τέτοια τιμή, ώστε ο στοιχειομετρικός τύπος του, στους 25°C , δεν είναι ο γνωστός H_2O , αλλά $\text{H}_{180}\text{O}_{90}$. Αυτοί οι σχηματισμοί είναι αποτέλεσμα των δεσμών υδρογόνου και ονομάζονται **παγοειδή συγκροτήματα**, ενώ το μοντέλο που περιγράφει τη συμπεριφορά του νερού με αυτόν τον τρόπο ονομάζεται **ταλαντευόμενο συγκρότημα**.

Φυσικές ιδιότητες

Το νερό είναι υγρό, διαυγές, άχρωμο σε λεπτά στρώματα, κυανίζον σε μεγάλους όγκους. Η καθαρή ουσία είναι άγευστη, ενώ το καλό πόσιμο νερό έχει ευχάριστη γεύση, που οφείλεται στα διαλυμένα άλατα και αέρια. Η πυκνότητα του νερού είναι διαφορετική σε διάφορες θερμοκρασίες, με μέγιστη στους 4°C .

Η ιδιορρυθμία της πυκνότητας του νερού είναι επίσης και η αιτία της αποσάθρωσης των βράχων. Το νερό που εισέρχεται στις ρωγμές των βράχων στερεοποιείται κατά τη διάρκεια του χειμώνα και προκαλεί την αποσάθρωσή τους. Ακόμα, το σπάσιμο των σωλήνων διανομής του νερού κατά το χειμώνα οφείλεται στην αύξηση του όγκου του



νερού κατά τη μετάβαση από την υγρή στη στερεή κατάσταση. Η ανωμαλία αυτή διαρκεί μέχρι τους 4 °C περίπου και έπειτα η συμπεριφορά είναι η γνωστή, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, αυξάνεται και ο όγκος.

Το νερό έχει πολύ μεγάλη ειδική θερμότητα (4200J/Kg*°C)(θερμοχωρητικότητα) , 1 cal.g⁻¹.°C⁻¹ και για αυτό τον λόγο χρησιμοποιείται ευρύτατα ως ψυκτικό μέσο και ως φορέας θερμότητας στα καλοριφέρ.

Χημικές ιδιότητες

Το νερό έχει ποικίλη χημική δράση. Σχηματίζει «ενώσεις διά προσθήκης» με πολλά άλατα, καθώς και με πολλά μόρια άλλων ουσιών. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται υδρίτες ή ένυδρες ενώσεις. Οι δυνάμεις που ενώνουν τα μόρια των ουσιών και του νερού είναι:

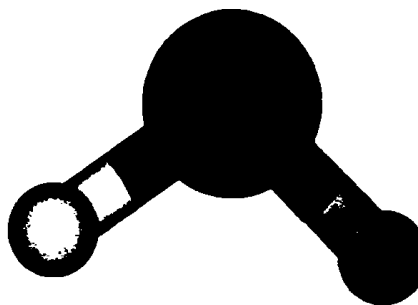
- Ελκτικές δυνάμεις μεταξύ του θετικού ιόντος του μετάλλου και του αρνητικού οξυγόνου του πολωμένου μορίου του νερού.
- Σχηματισμός ημιπολικού δεσμού μεταξύ του ατόμου του οξυγόνου και του ιόντος του μετάλλου με ένα ζεύγος ηλεκτρονίων.
- Σχηματισμός γέφυρας υδρογόνου μεταξύ του μορίου του νερού και της ουσίας.
- Άλλος σημαντικός τύπος αντίδρασης του νερού είναι η υδρόλυση (διάσπαση ενώσεων με τη βοήθεια νερού).
- Το νερό επιτελεί αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, όπου δρα άλλοτε ως οξειδωτικό και άλλοτε ως αναγωγικό μέσο.

[77]-[80]

Με χρήση του προγράμματος Hyperchem και με εισαγωγή των δεδομένων για την δομή του μορίου στο Gaussian 03, προέκυψαν τα παρακάτω στοιχεία για την τελική δομή του μορίου του νερού.

Δομή Ισορροπίας

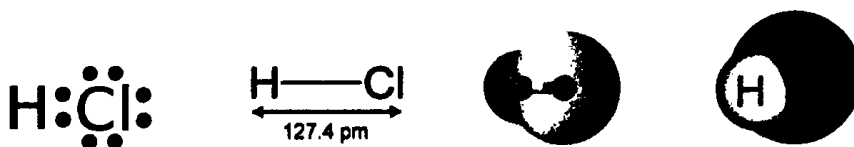
H ₂ O			
Αποστάσεις (Å)		Γωνία (°)	
R(o2h1)	0.965	A(h3o2h1)	103.7
R(h3o2)	0.965		



H₂O

Βελτιστοποιημένη δομή

B.1.6 Υδροχλώριο (HCl)



Το υδροχλώριο ή χλωρίδιο του υδρογόνου ή χλωράνιο είναι η χημική ένωση με χημικό τύπο HCl, που ανήκει στην κατηγορία των υδραλογόνων. Σε θερμοκρασία δωματίου (T=20 °C, P=1 atm) είναι ένα άχρωμο αέριο, που σχηματίζει ορατούς λευκούς ατμούς, όταν έρχεται σε επαφή με την υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα. Το υδατικό διάλυμα υδροχλωρίου ονομάζεται υδροχλωρικό οξύ. Τόσο το υδροχλώριο όσο και το υδροχλωρικό οξύ, είναι σημαντικές ενώσεις στην τεχνολογία και στη βιομηχανία

Ιστορία

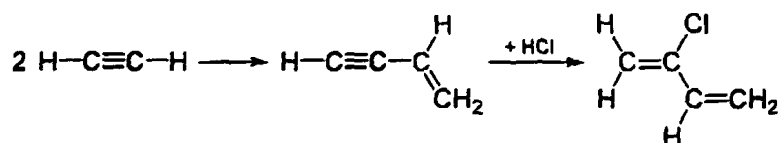
Οι αλχημιστές του Μεσσαίωνα αναγνώριζαν ότι το υδροχλωρικό οξύ (ή «σπίρτο του άλατος», «acidum salis», όπως το ονόμαζαν) παρήγαγε ατμούς υδροχλωρίου, τους οποίους ονόμαζαν «οξύ θαλασσινού αέρα» («marine acid air»). Τον 17^ο αιώνα, ο Johann Rudolf Glauber χρησιμοποίησε αλάτι (χλωριούχο νάτριο) και θειικό οξύ για την παρασκευή θειικού νατρίου, απελευθερώνοντας έτσι αέριο υδροχλώριο. Ο Carl

Wilhelm Scheele ανέφερε επίσης αυτήν την αντίδραση το 1772 και μερικές φορές πιστώνεται (από διάφορα έντυπα) την ανακάλυψή της. Την ίδια χρονιά ο Joseph Priestley παρασκεύασε υδροχλώριο και το 1810 ο Humphry Davy ανακάλυψε ότι αυτό αποτελείται από υδρογόνο και χλώριο.

Κατά τη διάρκεια της Βιομηχανικής Επανάστασης, η ζήτηση για αλκαλικές ουσίες όπως το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) αυξήθηκε και το 1791 ο Nicolas Leblanc ανέπτυξε μια νέα βιομηχανική διαδικασία για την παραγωγή του ανθρακικού νατρίου. Κατά τη «μέθοδο Leblanc», κοινό αλάτι μετατρέπεται σε ανθρακικό νάτριο, με θειικό οξύ, ασβεστόλιθο (ανθρακικό ασβέστιο) και άνθρακα, δίνοντας υδροχλώριο ως παραπροϊόν. Μέχρι το 1863 το υδροχλώριο απελευθεωνόταν στον αέρα, όμως στη συνέχεια οι μονάδες παραγωγής ανθρακικού νατρίου διοχέτευαν το αέριο σε νερό, παράγοντας έτσι υδροχλωρικό οξύ σε βιομηχανική κλίμακα. Αργότερα, αναπτύχθηκε η «μέθοδος Hargreaves», και στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, η μέθοδος Leblanc αντικαταστάθηκε από τη «μέθοδο Solvay», κατά την οποία δεν παράγεται υδροχλώριο. Ωστόσο, η παραγωγή υδροχλωρίου συνεχίστηκε επειδή από αυτό παραγόταν το υδροχλωρικό οξύ.

Κατά τον 20^ο αιώνα, ιστορικές χρήσεις του υδροχλωρίου ήταν η υδροχλωρίωση των αλκινίων για την παραγωγή χλωροπρενίου, βινυλοχλωριδίου και απ' αυτά νεοπρενίου και PVC αντίστοιχα. Στην παραγωγή του βινυλοχλωριδίου, γίνεται προσθήκη υδροχλωρίου στον τριπλό δεσμό του αιθίνιου, μετατρέποντας έτσι τον τριπλό σε διπλό δεσμό, δίνοντας βινυλοχλωρίδιο:

Η «ακετυλениκή μέθοδος», που χρησιμοποιήθηκε μέχρι τη δεκαετία του 1960 για την παραγωγή χλωροπρενίου, ξεκινά με το διμερισμό του ακετυλενίου, παράγοντας ενδιάμεσα βουτενίνο. Στη συνέχεια με προσθήκη υδροχλωρίου στον τριπλό δεσμό παράγεται χλωροπρένιο (2-χλωρο-1,3-βουταδιένιο):



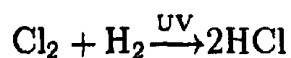
Παραγωγή

Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής υδροχλωρίου χρησιμοποιείται για την παρασκευή υδροχλωρικού οξέος.

Βιομηχανικές μέθοδοι

Ανόργανες μέθοδοι

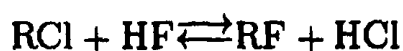
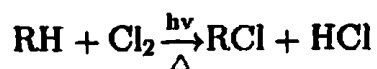
Σύμφωνα με τη χλωραλκαλική βιομηχανική μέθοδο, άλμη (δηλαδή υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου), ηλεκτρολύεται παράγοντας υδρογόνο και χλώριο. Το καθαρό χλώριο που παράγεται έτσι, μπορεί να συνδυαστεί με το υδρογόνο παράγοντας υδροχλώριο παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας (UV):



Επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη, πραγματοποιείται μέσα σε ειδική εγκατάσταση που ονομάζεται «φούρνος υδροχλωρίου» ή «καυστήρας υδροχλωρίου». Το αέριο υδροχλώριο που παράγεται, απορροφάται σε απιονισμένο νερό με αποτέλεσμα χημικώς καθαρό υδροχλωρικό οξύ. Αυτή η αντίδραση μπορεί να δώσει πολύ καθαρό προϊόν που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμη και από τις βιομηχανίες τροφίμων και φαρμάκων.

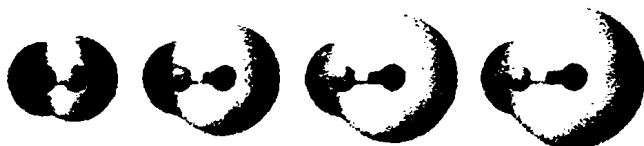
Οργανικές μέθοδοι

Η μεγαλύτερη παραγωγή του υδροχλωρικού οξέος σχετίζεται με το σχηματισμό χλωριούχων οργανικών ενώσεων όπως το τεφλόν (teflon), το φρέον (freon) και άλλοι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) καθώς και του χλωροξικού οξέος, αλλά και του PVC. Στις χημικές αντιδράσεις, τα άτομα υδρογόνου του υδρογονάνθρακα αντικαθίστανται από άτομα χλωρίου οπότε σχηματίζονται αλκυλοχλωρίδια και υδροχλώριο. Η αντικατάσταση του χλωρίου από το δραστικότερο φθόριο του υδροφθορίου είναι μεταγενέστερη αντίδραση:



Το υδροχλώριο που παράγεται είτε χρησιμοποιείται άμεσα είτε απορροφάται στο νερό με αποτέλεσμα την παραγωγή υδροχλωρικού οξέος για βιομηχανική χρήση.

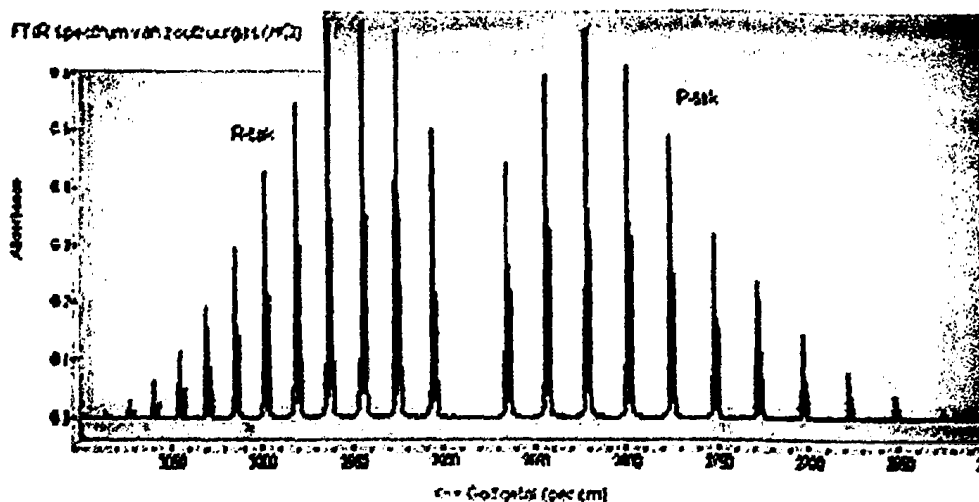
Δομή και ιδιότητες



Επιφάνειες van der Waals που αναπαριστούν την πυκνότητα ηλεκτρονικού φορτίου στα τέσσερα υδραλογόνα. Από αριστερά προς τα δεξιά : HF, HCl, HBr, HI

Το μόριο του υδροχλωρίου είναι διατομικό και αποτελείται από ένα άτομο υδρογόνου (H) και ένα άτομο χλωρίου (Cl) που συνδέονται με απλό ομοιοπολικό δεσμό. Δεδομένου ότι το άτομο του χλωρίου είναι πολύ πιο ηλεκτραρνητικό από το άτομο του υδρογόνου, ο δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων είναι έντονα πολωμένος. Κατά συνέπεια, το μόριο έχει μεγάλη διπολική ροπή με το στοιχειώδες αρνητικό φορτίο (δ^-) να αποδίδεται στο άτομο χλωρίου και το θετικό (δ^+) στο άτομο του υδρογόνου. Λόγω της μεγάλης του πολικότητας, το HCl είναι πολύ διαλυτό στο νερό (αλλά και σε άλλους πολικούς διαλύτες).

Το στερεοποιημένο HCl αλλάζει φάση δομής σε θερμοκρασία κάτω από 98,4 K. Η περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη στερεού HCl δείχνει ότι αλλάζει από ορθορομβική δομή σε κυβική δομή κατά την υπέρβαση αυτής της θερμοκρασίας. Και στις δυο δομές τα άτομα χλωρίου βρίσκονται σε προσωποκεντρική διάταξη. Ωστόσο, για τα άτομα υδρογόνου, δεν μπορούσε αρχικά να γίνει προσδιορισμός θέσης. Ανάλυση των φασματοσκοπικών και διηλεκτρικών δεδομένων και ο καθαρισμός της δομής DCl τελικά έδειξαν ότι το HCl σχηματίζει αλυσίδες ζικ-ζακ στη στερεή κατάσταση, όπως κάνει και το υδροφθόριο.



Φάσμα απορρόφησης στο υπέρυθρο.

Το υπέρυθρο φάσμα του αέριου υδροχλωρίου αποτελείται από μια σειρά έντονων γραμμών απορρόφησης συγκεντρωμένων γύρω από τα 2886 cm^{-1} (μήκος κύματος, $\lambda \sim 3,47 \mu\text{m}$). Το μόριο του HCl απορροφά φωτόνια και αποκτά έτσι κινητική ενέργεια από περιστροφή και δόνηση. Ένας χημικός δεσμός μπορεί να θεωρηθεί απλοϊκά ως ένα ελατήριο με ορισμένη σταθερά του Hooke. Ωστόσο, σύμφωνα με την κβαντομηχανική, είναι επιτρεπτοί μόνο ορισμένοι τρόποι δόνησης. Η ενέργεια επομένως μπορεί να γραφτεί ως εξής :

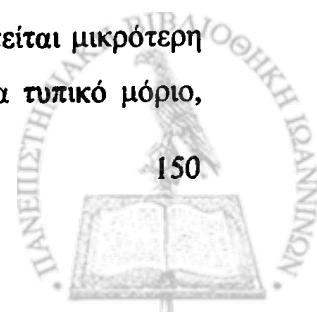
$$E(v) = h \cdot \nu_e \cdot (v + 1/2)$$

Σε θερμοκρασία δωματίου, σχεδόν όλα τα μόρια έχουν στη βασική τους κατάσταση $v = 0$. Για να μεταβεί ένα μόριο HCl στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση ($v = 1$), θα έπρεπε να απορροφά περίπου στα 2880 cm^{-1} . Αυτή η απορρόφηση όμως δεν παρατηρείται, επειδή είναι απαγορευμένη λόγω συμμετρίας. Στη θέση της εμφανίζονται οι δύο σειρές των σημάτων που οφείλονται στην περιστροφή των μορίων.

Λόγω των κανόνων της κβαντομηχανικής, επιτρέπονται μόνον ορισμένοι τρόποι περιστροφής ενός μορίου. Χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό περιστροφής $J = 0, 1, 2, 3, \dots$. Το ΔJ μπορεί να πάρει μόνο τιμές ± 1 .

$$E(J) = h \cdot B \cdot J(J + 1)$$

Η τιμή του B είναι πολύ μικρότερη από το ν_e , έτσι ώστε να απαιτείται μικρότερη ενέργεια για την περιστροφή του μορίου. Αυτή η ενέργεια για ένα τυπικό μόριο,

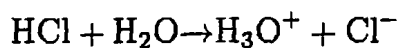


βρίσκεται στην περιοχή των μικροκυμάτων. Ωστόσο, λόγω της ενέργειας δόνησης του μορίου, το σύνολο των απορροφήσεων βρίσκεται μέσα στην υπέρυθη περιοχή.

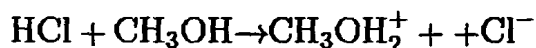
Το φυσικό χλώριο αποτελείται από δύο ισότοπα, ^{35}Cl και ^{37}Cl , με λόγο περίπου 3:1. Παρ' όλο που για τα δύο ισότοπα οι σταθερές ελατηρίου είναι παρόμοιες, οι ανηγμένες μάζες είναι διαφορετικές, δημιουργώντας διαφορές στην ενέργεια περιστροφής, οπότε οι δύο κορυφές παρατηρούνται δίπλα-δίπλα πολύ κοντά η μία με την άλλη στη γραμμή απορρόφησης, και τα ύψη τους έχουν λόγο 3:1.

Όξινη συμπεριφορά

Σε υδατικό διάλυμα, το HCl ιοντίζεται πλήρως αποδίδοντας κατιόντα υδροξωνίου (H_3O^+) και ανιόντα χλωρίου (Cl^-) σύμφωνα με την πρωτολυτική μονόδρομη αντίδραση:



Το υδατικό διάλυμα ονομάζεται υδροχλωρικό οξύ και είναι ισχυρό οξύ. Όμως και απουσία νερού δηλαδή σε άνυδρες συνθήκες, το υδροχλώριο εξακολουθεί να δρα ως οξύ. Για παράδειγμα, μπορεί να διαλυθεί σε άλλους διαλύτες όπως η μεθανόλη:



ή να αντιδράσει στην αέρια φάση με βάσεις όπως η αμμωνία: $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

Εφαρμογές

Το μεγαλύτερο μέρος του υδροχλωρίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή του υδροχλωρικού οξέος. Αποτελεί επίσης σημαντικό αντιδραστήριο σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως π.χ. στην υδροχλωρίωση του καουτσούκ και στην παραγωγή βινυλο- και αλκυλο-χλωριδίων. Στη βιομηχανία των ημιαγωγών, το αέριο υδροχλώριο χρησιμοποιείται και στον καθαρισμό των κρυστάλλων των ημιαγωγών, αλλά και στη μετατροπή του πυριτίου (Si) σε τριχλωροσιλάνιο (HSiCl_3). Όταν πρέπει να χρησιμοποιηθεί άνυδρο υδροχλώριο σε εργασίες μικρής κλίμακας, φυλάσσεται σε κυλίνδρους.

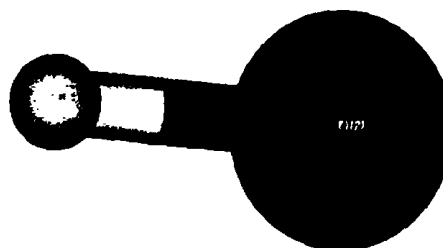
Ασφάλεια

Εισπνοή αναθυμιάσεων υδροχλωρικού οξέος μπορεί να προκαλέσει βήχα, πνιγμό, φλεγμονή της μύτης, του λαιμού, και του ανώτερου αναπνευστικού συστήματος. Σε σοβαρές περιπτώσεις προκαλείται πνευμονικό οίδημα, ανεπάρκεια του κυκλοφορικού συστήματος, και τέλος θάνατος. Επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσει ερυθρότητα, πόνο και σοβαρά εγκαύματα. Το υδροχλώριο μπορεί επίσης να προκαλέσει σοβαρά εγκαύματα στα μάτια ή και μόνιμη τύφλωση. [77]-[80]

Με χρήση του Hyperchem και με εισαγωγή των δεδομένων για την δομή του μορίου στο Gaussian 03, προέκυψαν τα παρακάτω στοιχεία για την τελική δομή του μορίου του υδροχλωρίου.

Δομή Ισορροπίας

HCl	
Απόσταση δεσμού (Å)	
R(Cl2h1)	1.287



HCl

Βελτιστοποιημένη δομή

B.2 Ενεργειακή μελέτη των αντιδράσεων αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) με αποβολή HCl

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

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, όπως αναπτύχθηκε στην παράγραφο B.1.5.5 (Κεφάλαιο 1).

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.

Ηλεκτρονικές Ενέργειες E el και Ενθαλπίες H (Hartrees/particle)					
Χημικός Τύπος: Ένωση:	E el B3LYP	Thermal correction to Enthalpy	E el CCSD(T)	H B3LYP + Thermal correction to Enthalpy	H CCSD(T) + Thermal correction to Enthalpy
C ₂ H ₃ ClNO (Menthchlor)	-1092.76776	0.25233	-1090.69034	-1092.51543	-1090.0081
C ₄ H ₇ NO (Morpholine)	-592.69793	0.20088	-592.77364	-592.48924	-591.86316
C ₂ H ₅ NO (Acetamide 1)	-706.30042	0.26648	-706.69668	-706.11402	-706.0029
C ₂ H ₅ NO (Acetamide 2)	-706.37131	0.26638	-706.69257	-706.10493	-706.02619
H ₂ O	-76.39837	0.02515	-76.23156	-76.37322	-76.20642
HCl	-468.79405	0.01003	-468.22446	-468.78402	-468.21443
CH ₃ OH	-115.67256	0.05565	-115.01216	-115.61690	-115.35651

Όπου:

E el B3LYP δηλώνει την ηλεκτρονική ενέργεια που προκύπτει από την εξίσωση ηλεκτρονικής πυκνότητας (ενότητα B.1.5.4, Κεφάλαιο 1) και υπολογίσθηκε κατά την μέθοδο B3LYP/6-31 G(d,p).

E el CCSD(T) δηλώνει την ηλεκτρονική ενέργεια που υπολογίσθηκε με την ενεργειακή single-point CCSD(T)/6-31 G(d,p) (ενότητα B.1.5.5, Κεφάλαιο 1).

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

H είναι η ενθαλπία σχηματισμού της ένωσης. Προκύπτει όταν προσθέσουμε όλες τις ενεργειακές διορθώσεις στην τιμή της ηλεκτρονικής ενέργειας E el.

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.

ΔH_r (kcal/mol)		
$\Sigma H_{\text{προϊόντων}} - \Sigma H_{\text{αντιδρώντων}}$		
Μονοπάτι αντίδρασης αποικοδόμησης	$\Delta H_r(\text{B3LYP})$	$\Delta H_r(\text{CCSD(T)})$
1α). $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ υδρόλυση ↓ $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_2 + \text{HCl}$ (ακεταμίδιο 1)	-5.89	-0.13
1β). $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ (ακεταμίδιο 1) κυκλοποίηση ↓ $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	+4.94	+5.35
2α). $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ υδρόλυση ↓ $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_2 + \text{HCl}$ (ακεταμίδιο 2)	-0.19	+2.38
2β). $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ (ακεταμίδιο 2) κυκλοποίηση ↓ $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	-0.77	+2.84
Σύνολο $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ↓ $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + \text{HCl} + \text{CH}_3\text{OH}$	-0.96	+5.22

Όπου:

$\Delta H_r(\text{B3LYP})$ και $\Delta H_r(\text{CCSD(T)})$, είναι η ενθαλπία αντίδρασης που καθορίζει την ενδοθερμότητα ή εξωθερμότητα της αντίδρασης, και υπολογίστηκε με την αφαίρεση $\Delta H_r = \Sigma H_{\text{προϊόντων}} - \Sigma H_{\text{αντιδρώντων}}$ αντίστοιχα με B3LYP και CCSD(T).

B.3 Συμπεράσματα

Η μετολαχλώρη (metolachlor) είναι ένα χλωροακετανιλικό ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται ευρέως. Χρησιμοποιείται για τον έλεγχο ετήσιων πλατύφυλλων χορταριών και γρασιδιών στο καλαμπόκι, την σόγια και άλλες σοδειές. Λειτουργεί ως ανασταλτικό ανάπτυξης στα χορτάρια-στόχους, αποτρέποντας την σύνθεση της χλωροφύλλης, πρωτεϊνών, λιπαρών οξέων, και λιπιδίων.

Η μετολαχλώρη (metolachlor) έχει σχετικά χαμηλή σταθερά του Νόμου του Henry και χαμηλή πίεση ατμών. Ως αποτέλεσμα αυτών, δεν αναμένεται να βρεθεί 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.. Η μετολαχλώρη (metolachlor) θεωρείται πως είναι μετρίως επίμονη στο νερό και στο χώμα, έχοντας μέσο χρόνο ημιζώης 114 ημέρες, και χρόνο ημιζώης υδρόλυσης μεγαλύτερο από 200 ημέρες.

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.

Στο νερό οι κυριότερες διαδικασίες φωτόλυσης, είναι η υδροξυλίωση, η αφαλογόνωση, η οποία μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, ο σχηματισμός οχοquinoline και η απομεθυλίωση.

Στην παρούσα εργασία έγινε υπολογιστική μελέτη του μηχανισμού αποικοδόμησης της μετολαχλώρης (metolachlor) προς κυκλικά παράγωγα με αποβολή HCl, και έγινε σύγκριση των ενεργειών των αντιδράσεων αυτών, καθώς και των αντιδράσεων κυκλοποίησης των δύο ακεταμιδίων προς s-μορφολιμόνη. Επιλέχθηκε ως κυκλικό παράγωγο η s-μορφολιμόνη, διότι στις περισσότερες πειραματικές αναφορές υπάρχει ένδειξη σχηματισμού της ως προϊόντος αποικοδόμησης.

Βρέθηκε, ότι σε πρώτο στάδιο η απομάκρυνση του HCl οδηγεί σε υδρόλυση της μετολαχλώρης προς ακεταμίδιο.

Δύο είδη ακεταμιδίων μελετήθηκαν με την υδροξυλική ομάδα να ενώνεται: είτε στην μεθόξυ-ομάδα (ακεταμίδιο 1) ή στο μεθύλιο (ακεταμίδιο 2).

Βρέθηκε, ότι το ακεταμίδιο 1 απαιτεί λιγότερη ενέργεια σχηματισμού από το ακεταμίδιο 2.

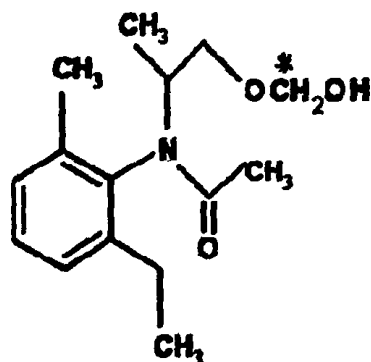
Περαιτέρω, μελετήθηκε πιθανό κανάλι κυκλοποίησης του κάθε ακεταμιδίου με πιθανότερο προϊόν κυκλοποίησης την μορφολινόνη.

Σύμφωνα με τα υπολογιστικά αποτελέσματα, εκτιμάται ότι, συνολικά η απαιτούμενη ενέργεια για την κυκλοποίηση, είναι περί τα 5.22 kcal/mol. Δηλαδή, η αντίδραση είναι ενδόθερμη και παρουσιάζει ενθαλπία αντίδρασης περί τα 5.22 kcal/mol. Αυτό σημαίνει, ότι η κυκλοποίηση δεν είναι αυθόρμητη διαδικασία αλλά απαιτεί την απορρόφηση ενέργειας, άρα διευκολύνεται σημαντικά από την φωτοβόληση του ζιζανιοκτόνου. Άρα στο περιβάλλον η υδρολυτική αποικοδόμηση της μετολαχλώρης (metolachlor) διευκολύνεται πολύ αποτελεσματικά από την επίδραση του ηλιακού φωτός.

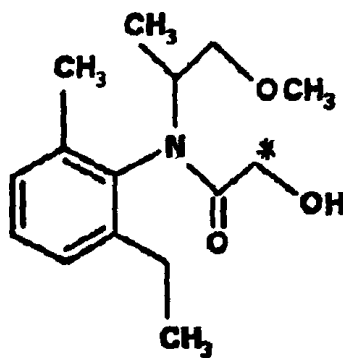
Όσον αφορά τον λεπτομερή μηχανισμό, διαπιστώνουμε ότι ο τελικός σχηματισμός s-μορφολινόνης, λαμβάνει χώρα ευκολότερα ενεργειακά μέσω σχηματισμού του ακεταμιδίου 1.

Τα συμπεράσματά μας σχετικά με τον μηχανισμό διάσπασης προς τελικά κυκλικά προϊόντα με αποβολή HCl και το παράδειγμα σχηματισμού της μορφολινόνης, δείχνουν ότι υπάρχουν ενεργειακές διαφορές. Αυτές οι διαφορές δείχνουν ότι η μορφολινόνη σχηματίζεται τρόπον τινά ευκολότερα μέσω του ενδιάμεσου σχηματισμού ακεταμιδίου (1), συγκριτικά προς τον ενδιάμεσο σχηματισμό ακεταμιδίου (2). Φαίνεται ότι, λόγω μεγαλύτερης ηλεκτροθετικότητας του ατόμου C* στο ακεταμίδιο (1) το υδροξύλιο προσβάλλει ευκολότερα στη θέση αυτή απαιτώντας μικρότερο ποσό ενέργειας, σε αντίθεση με το ακεταμίδιο (2).

Όπου, ακεταμίδιο 1: (N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-[2-(hydroxymethoxy)-1-methylethyl] acetamide)



και ακεταμίδιο 2: (N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-2-hydroxy-N-(2-methoxy-1-methylethyl) acetamide)



Γ' Μέρος: Βιβλιογραφία

1. Williams, Ian. "*Environmental Chemistry, A Modular Approach*", Wiley. 2001.
2. Gilden RC, Huffling K, Sattler B "*Pesticides and health risks*". J Obstet Gynecol Neonatal Nurs 39, 2010.
3. US Environmental, "*What is a pesticide?*", epa.gov., 2007.
4. Carolyn R, et al., "*National Pesticide Applicator Certification Core Manual National Association of State Departments of Agriculture Research Foundation*", Washington, DC, Ch.1, 2013.
5. EPA. "*Types of Pesticide*"s., 2009.
6. Kamrin MA. "*Pesticide Profiles: toxicity, environmental impact, and fate*". CRC, Press 1997. .
7. Cornell University. "*Toxicity of pesticides*". Pesticide fact sheets and tutorial, module 4. Pesticide Safety Education Program, 2007.
8. Epa.gov. "*Human Health Issues | Pesticides | US EPA*". 2006.
9. International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides, "*Food and Agriculture Organization of the United Nations*", 2002.
10. Kellogg RL, Nehring R, Grube A, Goss DW, and Plotkin S, "*Environmental indicators of pesticide leaching and runoff from farm fields*". United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service, 2000.
11. Cobb H. A., Reade P. H. J. "*7.1. Herbicides and Plant Physiology*". John Wiley & Sons, 2011.
12. Zimdah L. R., "*A History of Weed Science in the United States*". Elsevier, 2007.
13. Kettles MK, Browning SR, Prince TS, Horstman SW , "*Triazine herbicide exposure and breast cancer incidence: An ecologic study of Kentucky counties*". Environmental health perspectives 105 (11): 1222–7, 1997
14. Wichita Eagle, "*Monsanto Pulls Roundup Advertising in New York*", 1996.
15. Dinis-Oliveira R.J., Remião F., Carmo H., Duarte J.A., Navarro A. Sánchez, Bastos M.L., Carvalho F., "*Paraquat exposure as an etiological factor of Parkinson's disease*". NeuroToxicology 27 (6): 1110–22, 2006.

16. Blus L. J., Henny C. J.; "*Field Studies on Pesticides and Birds: Unexpected and Unique Relations*". *Ecological Applications* 7 (4): 1125, 1997.
17. MacKinnon D. S. and Freedman B., "*Effects of Silvicultural Use of the Herbicide Glyphosate on Breeding Birds of Regenerating Clearcuts in Nova Scotia, Canada*". *Journal of Applied Ecology* 30 (3): 395–406, 1993.
18. Ars.usda.gov. "*Spray Weeds With Vinegar?*", 2013.
19. Ipm.ucdavis.edu "*Weed Management in Landscapes*", 2013.
20. Lanini W. T., "*Organic Weed Management in Vineyards*". University of California.
21. Kamrin MA. "*Pesticide Profiles: toxicity, environmental impact, and fate*". CRC Press, 1997.
22. Kellogg RL, Nehring R, Grube A, Goss DW, and Plotkin S, "*Environmental indicators of pesticide leaching and runoff from farm fields*". United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service, 2000.
23. Cooper J. and Dobson H., "*The benefits of pesticides to mankind and the environment*" *Crop Protection* 26: 1337-1348., 2007.
24. Jensen F., "*Introduction to Computational Chemistry*", John Wiley and Sons 1999.
25. Cramer C. J., "*Essentials of Computational Chemistry*", John Wiley and Sons 2002.
26. Clark T., "*A Handbook of Computational Chemistry*", Wiley, New York 1985.
27. Dronskowski R., "*Computational Chemistry of Solid State Materials*", Wiley-VCH (2005).
28. Levine, Ira N., "*Quantum Chemistry*". Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1991.
29. Jensen F., "*Introduction to Computational Chemistry*". John Wiley and Sons. pp. 150–176, 1999.
30. Schleyer P. v. R., "*Encyclopedia of Computational Chemistry*". Wiley, 1998.
31. Simons J., "*An introduction to Theoretical Chemistry*", Cambridge 2003.
32. Schrödinger E., "*Statistical Thermodynamics. A Course of Seminar Lectures*", Cambridge University Press, Cambridge UK. 1946/1967



33. Lewars G. E., "*Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*", Springer (Heidelberg).
34. Richards W. G., Walker T. E. H and Hinkley R. K. "*A bibliography of ab initio molecular wave functions*". Oxford: Clarendon Press, 1971.
35. Schaefer, Henry F. III. "*The electronic structure of atoms and molecules*". Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co.. pp. 146, 1972.
36. Hehre, Warren J. "*A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*". Irvine, California: Wavefunction, Inc.. pp. 40–47, 2003.
37. Foresman B. J., Frisch A., "*Exploring Chemistry with electronics Structure Methods*", Second Edition, Gaussian inc., Pittsburgh, PA.
38. Møller C., Plesset, Milton S. "*Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*", Phys. Rev. 46 (7): 618–622, 1934.
39. Pople, J. A., Seeger, R., Krishnan, R. "*Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory*", International Journal of Quantum Chemistry 12 (S11): 149–163, 1977.
40. Pople, J. A., Binkley, J. Stephen, Seeger, Rolf. "*Theoretical models incorporating electron correlation*". International Journal of Quantum Chemistry 10 (S10): 1–19, 1976.
41. Ebbing, Darrell D., Gammon D. S., "*Γενική Χημεία*". Κλούρας Δ. Ν. (μετάφραση), Έκδοση 6^η.
42. Atkins W. P., "*Φυσικοχημεία*", Τόμος I, Oxford University Press, 3rd edition, 1989.
43. Atkins W. P., "*Φυσικοχημεία*", Τόμος II, Oxford University Press, 3rd edition, 1989.
44. Atkins W. P., "*Φυσικοχημεία*", Τόμος III, Oxford University Press, 3rd edition, 1989.
45. Κατσάνος Α. Ν., "*Φυσικοχημεία, Βασική θεώρηση*", Έκδοση 3^η Συμπληρωμένη, Εκδόσεις Παπαζήση, 1993.
46. Kittel C. and Kroemer H., "*Thermal Physics*". W. H. Freeman Company, 1980.
47. Adkins C.J., "*Equilibrium Thermodynamics*", 2nd edition, McGraw-Hill, London, 1968/1975.

48. Reif, F., *"Fundamentals of Statistical and Thermal Physics"*, McGraw-Hill Book Company, New York, page 122, 1965.
49. Frisch J. M., Nielsen B. A., *Gaussian 03 Programmer's Reference*, Gaussian, Inc.
50. Frisch A., Frisch J. M., Trucks W. G., *Gaussian 03 User's Reference*, Gaussian, Inc.
51. *GaussView 3.0 User's Reference*, Gaussian, Inc.
52. Robertson A. J. B., *"Catalysis of Gas Reactions by Metals"*. Logos Press, London, 1970.
53. Richens D. T. *"The chemistry of aqua ions : synthesis, structure, and reactivity : a tour through the periodic table of the elements"*. Wiley, 1997.
54. Baes C. F., Mesmer R. E. *"The Hydrolysis of Cations"*, Wiley, New York, 1976.
55. Masel I. R., *"Chemical Kinetics and Catalysis"*, Wiley-Interscience, New York, 2001.
56. Pimentel D., Acquay H., Biltonen M., Rice P., and Silva M., *"Environmental and Economic Costs of Pesticide Use."* *BioScience* 42.10: 750-60., 1992.
57. Rivard L., *"Environmental Fate of Metolachlor"*, Environmental Monitoring Branch, Department of Pesticide Regulation, 1001 I Street, Sacramento, CA 95812, 2003.
58. Braverman M. P., Lavy T.L., and Barnes C.J.. *"The degradation and bioactivity of metolachlor in the soil"*. *Weed Sci.* 34: 479-484, 1986.
59. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Pesticide Programs. *"Metolachlor."* Chemical Fact Sheet No. 106. 1987.
60. Kiely, T., Donaldson D., and A. Grube. *"Pesticide industry sales and usage: 2000 and 2001 market estimates"*. US Environmental Protection Agency, Office of Pesticides Programs, Washington, DC, 2004.
61. Bouchonnet S., Kinani S., Souissi Y., Bourcier S., Sablier M., Roche P., Boireau V. and Ingrand V., *"Investigation of the dissociation pathways of metolachlor, acetochlor and alachlor under electron ionization – application to the identification of ozonation products"*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25, 93–103, 2011.

62. Coffinet S., Rifai A., Genty C., Souissi Y., Bourcier S., Sablier M. and Bouchonnet S., "*Characterization of the photodegradation products of metolachlor: structural elucidation, potential toxicity and persistence*", J. Mass Spectrom. 47, 1582–1593, 2012.
63. Sakkas A. V., Arabatzis M.I., Konstantinou I. K., Dimou D. A., Albanis A. T., Falaras P., "*Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts*", Applied Catalysis B: Environmental 49 , 195–205, 2004.
64. Dimou D. A., Sakkas A. V., and Albanis A. T., "*Metolachlor Photodegradation Study in Aqueous Media under Natural and Simulated Solar Irradiation*", J. Agric. Food Chem., 53, 694-701, 2005.
65. Scientific Analysis Laboratories Ltd, "*Morpholine*".
66. Northwest Horticultural Council, "*Morpholine Issues in the United Kingdom*", 2010.
67. Blaser U. H.. "*The Chiral Switch of (S)-Metolachlor: A Personal Account of an Industrial Odyssey in Asymmetric Catalysis*". Advanced Synthesis and Catalysis 344: 17–31, 2002.
68. Pothuluri J. V., Evans F. E., Doerge D. R., Churchwell, M.I., Cerniglia, C.E. "*Metabolism of metolachlor by the fungus Cunninghamella elegans*". Arch. Environ. Contam. Toxicol. 32 (2): 117–125, 1997.
69. White M. P. Jr. and Potter L. T., "*Metolachlor and chlorothalonil dissipation in gypsum amended Soil*", Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 45:7, 728-737, 2010.
70. Goulden P H., Coffinet S., Genty C., Bourcier S., Sablier M., and Bouchonnet S., "*Investigation of the Unusual Behavior of Metolachlor under Chemical Ionization in a Hybrid 3D Ion Trap Mass Spectrometer*", 2011.
71. Restivo J., Orfao J.J.M., Armenise S., Garcia-Bordejt E., Pereira M.F.R., "*Catalytic ozonation of metolachlor under continuous operation using nanocarbon materials grown on a ceramic monolith*", Journal of Hazardous Materials 239–240, 249– 256, 2012.
72. Gaynor J.D., Hamill A.S., and MacTavish D.C., "*Efficacy, Fruit Residues, and Soil Dissipation of the Herbicide Metolachlor in Processing Tomato*", J. Amer. Soc. Hort. Sci. 118(1):68-72, 1993.

73. Cabrera A., Papiernik K. S., Koskinenc C. W. and Ricec J. P., "*Sorption and dissipation of aged metolachlor residues in eroded and rehabilitated soils*", Correspondence to: Sharon K. Papiernik, USDA-ARS, North Central Agricultural, Research Laboratory, by John Wiley and Sons, Ltd, 2012.
74. Burrows H.D., Canle L M., Santaballa J.A., Steenken S., "*Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides*", Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 67, 71–108, 2002.
75. Kochanyt J. and Maguire R. J., "*Sunlight Photodegradation of Metolachlor in Water*", J. Agric. Food Chem., 42, 406-412, 1994.
76. Mathew R. and Khan U. S., "*Photodegradation of Metolachlor in Water in the Presence of Soil Mineral and Organic Constituents*", J. Agric. Food Chem., 44, 3996-4000, 1996.
77. "*Schaum's Outline Series, Οργανική Χημεία*", Μτφ. Βάρβογλη Α. , 1999.
78. Βάρβογλης Γ., Αλεξάνδρου Ν., "*Οργανική Χημεία*", Αθήνα, 1972.
79. Μπαζάκης Ι. Α. "*Γενική Χημεία*", Αθήνα.
80. Βασιλικιώτης Γ. Σ. "*Ποιοτική Ανάλυση*", Θεσσαλονίκη, 1980.
81. Pollack, Gerald. "*Water Science*". University of Washington, Pollack Laboratory, 2011.
82. Extoxnet: Extension Toxicology Network. 2000a. "*Pesticide information profile: metolachlor*"-Extension Toxicology Network. 2000b. Metolachlor (Dual) herbicide profile 2/85.

