Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών
Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

Ατμοσφαιρική Χημεία Σειράς Φθοριωμένων Ολεφινών, CHF=CFX (X: H, F): Κινητική, k(T,P), και Μηχανιστική Διερεύνηση της Αντίδρασής τους με ρίζες OH και άτομα Cl.

Μαρία – Αρετή Ι. Σπανουδάκη
(Α.Μ.: 1058)

Ηράκλειο, 2022

School of Science & Engineering
University of Crete – Department of Chemistry
Laboratory of Photochemistry and Chemical Kinetics

Master of Science

Atmospheric Chemistry of a Series of Fluorinated Olefins, CHF=CFX (X: H, F): Kinetic, k(T,P), and Mechanistic Study of their reactions with OH radicals and Cl atoms.

Maria – Areti I. Spanoudaki

Heraklion, 2022

Επιστημονικά Υπεύθυνος

καθ. Δημήτριος Άγγλος

Καθηγητής, Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Επιστημονικά Επιβλέπων

Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

Ε.ΔΙ.Π. Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Τριμελής Επιτροπή Αξιολόγησης

καθ. Δημήτριος Άγγλος

Καθηγητής, Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

καθ. Μαρία Κανακίδου

Καθηγήτρια, Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας,Πανεπιστήμιο Κρήτης

Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

Ε.ΔΙ.Π. Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Ευχαριστίες ***Ηράκλειο, 12.02.2022***

Με το πέρας δύο πλέον χρόνων, ως μέλος του Εργαστηρίου Φωτοχημείας και Κινητικής, το οποίο συνοδεύεται από την λήξη της μεταπτυχιακής μου εργασίας, δεν θα μπορούσα παρά να αφιερώσω λίγα λόγια, για να ευχαριστήσω καταλλήλως τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση και την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης, καθ. Δημήτριο Άγγλο, καθ. Μαρία Κανακίδου και τον Δρ. Βασίλειο Παπαδημητρίου που δέχτηκαν να αξιολογήσουν την εργασία μου. Εν συνεχεία, ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στο ανθρώπινο δυναμικό του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, μέλη ΔΕΠ, ΕΔΙΠ και ΕΤΕΠ, για την αδιάκοπη προσπάθεια τους και το μεράκι τους ως προς την εξέλιξη των φοιτητών. Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ ανήκει στον καθ. Κωσταντίνο Μήλιο για την προθυμία του να συζητήσει μαζί μου και να με συμβουλεύσει σε κρίσιμες στιγμές.

Το πιο ιδιαίτερο ευχαριστώ ανήκει στον υπεύθυνο μου, Δρ. Βασίλειο Παπαδημήτριου, που μου έδωσε την ευκαιρία να είμαι μέλος του εργαστηρίου του, αφιέρωσε άπλετο χρόνο για την επιστημονική μου εκπαίδευση και ήταν πάντα εκεί για να λύσει τις απορίες μου, να συζητήσει, να ακούσει και να συμβουλεύσει, ήδη από το δεύτερο προπτυχιακό μου έτος. Ο ζήλος του για την ερεύνα και την διαρκή εξέλιξη του ίδιου και των φοιτητών που 'περνούν από τα χέρια του', καθώς και ο μοναδικός τρόπος αντίληψης του όσον αφορά στην Χημεία και κυρίως την Φυσικοχημεία, ήταν εκείνος που με έκανε να θέλω να ακολουθήσω την κατεύθυνση της Φυσικοχημείας, σε αρχικό στάδιο. Ακόμη θα ήθελα να τον ευχαριστήσω καθώς χωρίς την αφιέρωση του, ιδιαίτερα δεδομένων των πρωτόγνωρων COVID συνθηκών, των τελευταίων δύο ετών, η παρούσα εργασία δεν θα μπορούσε να είχε ολοκληρωθεί.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στα μέλη του εργαστηρίου LAPKIN και ιδιαίτερα στην Δρ. Μαρία Αγγελάκη και την υποψήφια μεταπτυχιακή φοιτήτρια Παντάνασσα Τέλλιου, για την κυριολεκτική μας συμβίωση και την ομαλή συνεργασία των τελευταίων δύο χρόνων. Η παρουσία τους στο εργαστήριο, η στήριξη τους, και η προθυμία τους να μοιραστούν τις γνώσεις τους και να με βοηθήσουν, ιδιαίτερα στα πρώτα μου βήματα, ήταν για εμένα πολύτιμη. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω το σύνολο των μελών του εργαστηρίου συμπεριλαμβάνοντας την Κατερίνα Ξεζωνάκη και των Ιωάννη Φλουρή για τις στιγμές ανεμελιάς και γέλιου που χρειαζόμουν το τελευταίο διάστημα. Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ θα ήθελα να αποδώσω, επίσης, στη Δρ. Θωμαή Τζιώτζη, για τη στήριξή της και τις στιγμές ηρεμίας που μου χάρισε όταν τις χρειαζόμουν.

Δεν θα μπορούσα παρά να συμπεριλάβω τους συμφοιτητές και συνοδοιπόρους μου Ειρήνη Τζανέτου, Ελευθερία Αγαπάκη, Νικόλα Γιακουμάκη και Ηλία Τσολακούδη για τις φοιτητικές μας στιγμές και αναμνήσεις των τελευταίων 6 ετών, καθώς και για την φιλία που έχουμε αναπτύξει μέσα από αυτές. Από τα μεγαλύτερα ευχαριστώ ανήκουν στις φίλες μου Έρικα, Νικόλ, Ειρήνη, Γεωργία, Εύα και Ματούλα για την αγάπη και την στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια, αλλά και για την διαμόρφωση της προσωπικότητάς μου μέσα από την φιλία τους.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ μου ανήκει στους γονείς μου και την οικογένεια μου για την αδιάλειπτη κι άνευ όρων υποστήριξη και αγάπη, καθώς και για τις αρχές που μου μεταδίδουν διαρκώς. Η συμβολή τους στην εξέλιξη μου είναι ίσως η μεγαλύτερη όλων, και ελπίζω με κάθε επιπλέον βήμα μου να γίνονται έστω και λίγο περήφανοι.

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μετρήθηκαν οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων ατόμων χλωρίου (Cl) και ριζών υδροξυλίου (OH) με το τριφθοροαιθυλένιο, CHF=CF_2 (*HFO-1123*), και τα (*E*)- και (*Z*)-ισομερή του 1,2-διφθοροαιθυλενίου, (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF (*HFO-1132(E)/(Z)*), συναρτήσει της θερμοκρασίας, 223 – 363 K και της πίεσης, 30 – 700 Torr, στην αέρια φάση, με την τεχνική του θερμοστατούμενου φωτοχημικού αντιδραστήρα (*TPCR/FTIR*) και τη μέθοδο σχετικών ταχυτήτων (*RR method*). Επιπλέον, ταυτοποιήθηκαν τα τελικά προϊόντα ατμοσφαιρικής οξείδωσης των τριών HFO, με φασματοσκοπία υπέρυθρου και προσδιορίστηκε η απόδοση παραγωγής τους, όπου αυτό ήταν εφικτό. Οι HFO αποτελούν τα πλέον πρόσφατα προτεινόμενα εναλλακτικά των υδροφθορανθράκων (HFC) και την πρώτη γενιά που περιέχει ακόρεστο δεσμό στο μόριό τους, προκειμένου να διασφαλιστεί αυξημένη χημική δραστικότητα. Συνδυάζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα με μοριακούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς μελετήθηκε, επίσης, η επίδραση της θέσης και του βαθμού φθορίωσης, του συνόλου των υδροφθοροαιθυλενίων (*η απλούστερη σειρά HFO, C_2-HFO*) στη χημική τους δραστικότητα και αποπειράθηκε η ερμηνεία των φαινομένων που την καθορίζουν.

Τα κινητικά πειράματα υπέδειξαν ότι οι συντελεστές ταχύτητας, *k*(T, P), των αντιδράσεων που μελετήθηκαν: Cl + CHF=CF_2 (1), Cl + (*Z*)-CHF=CHF (2), Cl + (*E*)-CHF=CHF (3), Cl + ClCF=CH_2 (4), OH + (*Z*)-CHF=CHF (5), OH + (*E*)-CHF=CHF (6) και OH + ClCF=CH_2 (7) εμφάνισαν αντίστροφη εξάρτηση από τη θερμοκρασία (E_a < 0), ενώ αυτοί των αντιδράσεων των ατόμων Cl, εμφάνισαν, επίσης, εξάρτηση από την πίεση. Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις είναι συνεπείς με μηχανισμό ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης, που συντελείται μέσω σχηματισμού ενός δονητικοπεριστροφικά διεγερμένου ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης. Τα πειραματικά αποτελέσματα για τις αντιδράσεις ατόμων χλωρίου προσαρμόστηκαν ικανοποιητικά με την προβλεπόμενη, για σύνθετες αντιδράσεις οι οποίες συντελούνται μέσω σχηματισμού ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης (*intermediate adduct*), έκφραση Troe:

$$k_{ter}(T,[M]) = \left\{\frac{k_{\infty,T}k_{0,T}[M]}{k_{\infty,T} + k_{0,T}[M]}\right\} F_c^{\left\{1+\left[\log_{10}\left(\frac{k_{0,T}[M]}{k_{\infty,T}}\right)\right]^2\right\}^{-1}}$$

Από την έκφραση Troe προσδιορίστηκαν οι κινητικές παράμετροι (*fall-off parameters*), στο όριο μηδενικής και άπειρης πίεσης, χρησιμοποιώντας την προτεινόμενη, από το πάνελ αποτίμησης δεδομένων NASA/JPL, παράμετρο διεύρυνσης κρούσεων F_C = 0.6:

$$k_{1,0}(T) = (1.96 \pm 0.07) \times 10^{-27} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-1.13} \text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{1,\infty}(T) = (8.47 \pm 0.02) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.28} \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2,0}(T) = (2.36 \pm 0.03) \times 10^{-27} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-3.78} \text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2,\infty}(T) = (9.68 \pm 0.03) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.42} \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3,0}(T) = (2.26 \pm 0.04) \times 10^{-27} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-4.99} \text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3,\infty}(T) = (8.47 \pm 0.04) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.45} \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Οι συντελεστές ταχύτητας που προσδιορίστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση ήταν: k_1^{Cl}=(7.92 ± 0.04) × 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}, k_2^{Cl}=(8.75 ± 0.11) × 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}, k_3^{Cl}=(7.65 ± 0.11) × 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}, όπου οι αβεβαιότητες εκφράζουν την 2*σ* πιστότητα (*precision*) των μετρήσεων, όπως προέκυψε από την προσαρμογή των δεδομένων.

Όσον αφορά στην κινητική των ριζών υδροξυλίου, για τις δύο ισομερείς ενώσεις, οι συντελεστές ταχύτητας που μετρήθηκαν και η επιμέρους εξάρτηση τους από την θερμοκρασία περιγράφονται ικανοποιητικά από τις ακόλουθες τροποποιημένες εκφράσεις Arrhenius:

$$k_5(T) = (4.54 \pm 0.08) \times 10^{-18} \times T^2 e^{\left(\frac{854 \pm 5}{T}\right)} \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_6(T) = (4.43 \pm 0.10) \times 10^{-18} \times T^2 e^{\left(\frac{846 \pm 7}{T}\right)} \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας που προσδιορίστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση ήταν: k_5^{OH}=(7.02 ± 0.06) × 10^{-12} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} και k_6^{OH}=(6.60 ± 0.07) × 10^{-12} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}.

Αναφορικά με τα τελικά προϊόντα οξείδωσης κάθε αντίδρασης, ταυτοποιήθηκαν: η φθοροφορμαλδεΰδη (HC(O)F) και η υπερφθοριωμένη φορμαλδεΰδη (FC(O)F) για την αντίδραση (1) και η φθοροφορμαλδεΰδη (HC(O)F) για τις αντιδράσεις (2)-(6).

Για την περαιτέρω μηχανιστική διερεύνηση των αντιδράσεων, υπολογίστηκαν με το λογισμικό πακέτο μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών *Gaussian*16, κρίσιμες θερμοδυναμικές και κινητικές παράμετροι, με στόχο τον έλεγχο της σταθερότητας των σχηματιζόμενων adducts και το ενδεχόμενο αλληλομετατροπής τους, σε επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/AUG-cc-pVDz//B3LYP/6-311++G(2df,2p). Τέλος, τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή κρίσιμων περιβαλλοντικών δεικτών, ήτοι της ικανότητας ακτινοβόλησης (*Radiative Efficiency, RE*) και του δείκτη παγκόσμιας θέρμανσης (*Global Warming Potential, GWP*), προκειμένου να αποτιμηθεί η επίδραση των HFO στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα.

Abstract

In this MSc work, the rate coefficients for the reactions of Cl atoms and OH radicals with trifluoroethylene, CHF=CF_2 (*HFO-1123*), and the (*E*)- and (*Z*)-isomers of 1,2-difluoroethylene, (*E*)- and (*Z*)-CHF=CHF (*HFO-1132(E)/(Z)*), were measured, in the gas phase, as a function of temperature, 223 – 363 K and pressure, 30 – 700 Torr, employing the Thermostated PhotoChemical Reaction technique (TPCR/FTIR) and relative rate methods (RR). The end-oxidation products for the atmospheric degradation of the three HFO were also identified using infrared spectroscopy and the product-yields were measured, where possible. HFO are the most recently proposed hydrofluorocarbons (HFC) alternatives and the first generation of substitutes that contain unsaturated bonds in their molecule, so as to ensure their high chemical reactivity. The experimental results were combined with quantum-mechanical molecular calculations in an attempt to further investigate the impact of the degree and positioning of fluorination on hydrofluoroethylenes (*the simplest HFO series, C_2-HFO*) reactivity. The physical interpretation of the observed behaviour was also explored.

The kinetic measurements revealed that the rate coefficients, *k*(T,P), of the studied reactions: Cl + CHF=CF_2 (1), Cl + (*Z*)-CHF=CHF (2), Cl + (*E*)-CHF=CHF (3), Cl + ClCHF=CH_2 (4), OH + (*Z*)-CHF=CHF (5), OH + (*E*)-CHF=CHF (6) and OH + ClCHF=CH_2 (7) exhibit a negative temperature dependence (E_a < 0), while the corresponding ones for the Cl atom reactions appeared to be also pressure dependent. The latter observations are consistent with electrophilic association mechanism that proceeds via a rovibrationally excited intermediate adduct. Cl kinetics experimental results were very well represented by Troe expression that models complex reactions proceeding via an intermediate adduct formation:

$$k_{ter}(T,[M]) = \left\{\frac{k_{\infty,T}k_{0,T}[M]}{k_{\infty,T} + k_{0,T}[M]}\right\} F_c^{\left\{1+\left[\log_{10}\left(\frac{k_{0,T}[M]}{k_{\infty,T}}\right)\right]^2\right\}^{-1}}$$

From Troe's expression, the *fall-off* parameters, at the zero- and infinite-pressure limits were obtained, using the NASA/JPL data evaluation panel recommendation for the collision broadening factor, F_c = 0.6:

$$k_{1,0}(T) = (1.96 \pm 0.07) \times 10^{-27} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-1.13} \text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{1,\infty}(T) = (8.47 \pm 0.02) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.28} \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2,0}(T) = (2.36 \pm 0.03) \times 10^{-27} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-3.78} \text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2,\infty}(T) = (9.68 \pm 0.03) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.42} \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3,0}(T) = (2.26 \pm 0.04) \times 10^{-27} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-4.99} \text{cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3,\infty}(T) = (8.47 \pm 0.04) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.45} \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

The room temperature rate coefficients, at atmospheric pressure were measured to be: k_1^{Cl}=(7.92 ± 0.04) × 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}, k_2^{Cl}=(8.75 ± 0.11) × 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}, k_3^{Cl}=(7.65 ± 0.11) × 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}, where the error limits represent the 2σ fit precision.

As far as the kinetics of OH radicals with the two isomers are concerned, the reaction rate coefficients are well represented from the Arrhenius expressions below:

$$k_5(T) = (4.54 \pm 0.08) \times 10^{-18} \times T^2 e^{\left(\frac{854 \pm 5}{T}\right)} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_6(T) = (4.43 \pm 0.10) \times 10^{-18} \times T^2 e^{\left(\frac{846 \pm 7}{T}\right)} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

The rate coefficients at room temperature and average pressure of 500 Torr were measured to be: k_5^{OH}=(7.02 ± 0.06) × 10^{-12} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} and k_6^{OH}=(6.60 ± 0.07) × 10^{-12} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}.

Regarding the end-oxidation products, the following ones were identified for each reaction: monofluoroformaldehyde (HC(O)F) and fluoroformaldehyde (FC(O)F), in reaction (1) and monofluoroformaldehyde (HC(O)F) in reactions (2)-(6).

To further investigate the reactions mechanisms, key thermodynamic and kinetic parameters were calculated using *Gaussian*16 program suite, aiming to evaluate the intermediate adducts relative stability and the potent interconversion at CCSD(T)/AUG-cc-pVDz//B3LYP/6-311++G(2df,2p) level of theory. Finally, the experimental results were used to obtain critical environmental metrics, namely the Radiative Efficiency (RE) and the Global Warming Potential (GWP), in order to assess the impact of the HFO series on air quality and climate.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο Ι:Εισαγωγή στην Ατμόσφαιρα

1.1 Εισαγωγή στην Ατμόσφαιρα 1

1.1.1. Διαστρωμάτωση της Ατμόσφαιρας 1

1.1.2 Ακτινοβολία και Ατμόσφαιρα 3

1.2 Χημεία της Ατμόσφαιρας 6

1.2.1 Στρατοσφαιρική Χημεία 7

1.2.2 Τροποσφαιρική Χημεία 8

1.3 Χλωροφθοράνθρακες και Εναλλακτικές Ενώσεις 12

1.3.1 Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ 13

1.3.2 Εναλλακτικές ενώσεις των CFCs – Κλιματική Αλλαγή 16

1.3.3 Νέες γενιές εναλλακτικών ενώσεων 17

Κεφάλαιο ΙΙ: Χημική Κινητική

2.1 Ταχύτητα Αντίδρασης 25

2.2 Νόμος Ταχύτητας - Τάξη και Μοριακότητα Αντίδρασης – Χρόνος Ζωής 25

2.3 Σύνθετες Αντιδράσεις 27

2.4 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Θερμοκρασία 28

2.5 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Πίεση 29

Κεφάλαιο ΙΙΙ: Σκοπός Εργασίας 37

Κεφάλαιο IV: Πειραματικό Μέρος

4.1 Οργανολογία TPCR-FTIR 42

4.1.1 Θερμοστατούμενος Φωτοχημικός Αντιδραστήρας 43

4.1.2 Πηγές Υπεριώδους (*UV*) Ακτινοβολίας 43

4.1.3 Ανιχνευτής: Φασματοφωτόμετρο FT-IR 46

4.1.4 Σύστημα παροχής και ασφαλής διαχείριση αερίων 49

4.2 Μέθοδος Σχετικού Συντελεστή Ταχύτητας 50

4.3 Χημικά Αντιδραστήρια 53

4.4 Παραγωγή Δραστικών Οντοτήτων 54

4.4.1 Παραγωγή Ατόμων Cl 54

4.4.2 Παραγωγή Ριζών OH 56

4.4.2.1 Σύνθεση και Παροχή HONO στο TPCR 56

4.5 Πειράματα Ελέγχου 59

4.6 Τυπικό Πείραμα Κινητικής 60

4.6.1 Κινητική Ανάλυση Δεδομένων με Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (*Normal Analysis*) 63

4.6.2 Κινητική Ανάλυση Δεδομένων με Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (*Differential Analysis*) 64

4.7 Κινητική Μελέτη Αντίδρασης Cl με το $CHF=CF_2$ 66

4.8 Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων OH και Cl με τα (*E*)-και (Z)-CHF=CHF 67

4.8.1 Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ατόμων Cl 68

4.8.2 Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH 70

4.9 Αβεβαιότητα Μετρήσεων και Ανάλυση Σφαλμάτων 75

4.10 Ποιοτικός και Ποσοτικός Προσδιορισμός Προϊόντων 76

4.11 Μοριακοί Κβαντομηχανικοί Υπολογισμοί 77

Κεφάλαιο V: Αποτελέσματα

5.1 $CHF=CF_2$: Ατμοσφαιρική Χημεία Ατόμων Cl 82

5.1.1 Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$ 82

5.1.1.1 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας της Αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$ 86

5.1.1.2 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας της Αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$ από την Πίεση . 87

5.1.2 Μηχανιστική Διερεύνηση αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$ 90

5.1.3 Μηχανιστική Διερεύνηση αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$ με Μοριακούς Κβαντομηχανικούς Υπολογισμούς 93

5.2 (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF: Ατμοσφαιρική Χημεία Ατόμων Cl και Ριζών OH 96

5.2.1 Κινητική Μελέτη των Αντιδράσεων Cl + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF 96

5.2.1.1 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση Συντελεστών Ταχύτητας των Αντιδράσεων Cl + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF 100

5.2.1.2 Εξάρτηση των Συντελεστών Ταχύτητας των Αντιδράσεων Cl + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF από την Πίεση 101

5.2.2 Μηχανιστική Διερεύνηση Αντιδράσεων Cl + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF 104

5.2.3 Μηχανιστική Διερεύνηση των αντιδράσεων Cl + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF με Μοριακούς Κβαντομηχανικούς Υπολογισμούς 107

5.2.4 Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων OH + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF 110

5.2.4.1 Εξάρτηση των Συντελεστών Ταχύτητας των Αντιδράσεων OH + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF από την Πίεση 110

5.2.4.2 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση των Συντελεστών Ταχύτητας των Αντιδράσεων OH + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF 112

5.2.5 Μηχανιστική Διερεύνηση των Αντιδράσεων OH + (*E*)-και (*Z*)-CHF=CHF 118

5.3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων- Σύγκριση με Βιβλιογραφία 122

5.3.1 Cl + C_2-HFO: Συσχέτιση Δομής – Χημικής Δραστικότητας..... 122

5.3.2 Χημεία Ριζών OH + C_2-HFO 128

5.3.3 Συνολική Αποτίμηση Χημικής Δραστικότητας των C_2-HFO έναντι Cl και OH 131

5.3.4 Ατμοσφαιρική Επίδραση C_2-HFO 134

Κεφάλαιο VI: Συμπεράσματα……140

Παράρτημα……143

Κεφάλαιο Ι
Εισαγωγή στην Ατμόσφαιρα

1.1 Εισαγωγή στην Ατμόσφαιρα

Από το σύνολο των γνωστών πλανητών μέχρι σήμερα, η Γη είναι ο μοναδικός πλανήτης που μπορεί να φιλοξενήσει και να υποστηρίξει την ύπαρξη έμβιων οργανισμών. Κυρίαρχο ρόλο σε αυτό διαδραματίζει η εγγύτητα του πλανήτη μας με τον Ήλιο, καθώς επίσης η σύσταση της ατμόσφαιρας που περιβάλλει την Γη, η οποία διασφαλίζει τις συμβατές, με την ανθρώπινη ζωή, συνθήκες στον πλανήτη. Ο όρος ατμόσφαιρα (*ατμός + σφαίρα*) χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αέρια μάζα η οποία συγκρατείται από το βαρυτικό πεδίο της Γης (*εκτείνεται έως τα 3500 km*) και περιβάλλει τον πλανήτη. Όσον αφορά στη σύστασή της, αποτελείται από 78% N_2, 20.9% O_2, ~1% Ar και ίχνη διαφόρων άλλων πτητικών ή αέριων ενώσεων, όπως CO_2, H_2O, H_2, He, Ne και NH_3 (Π.1.1).

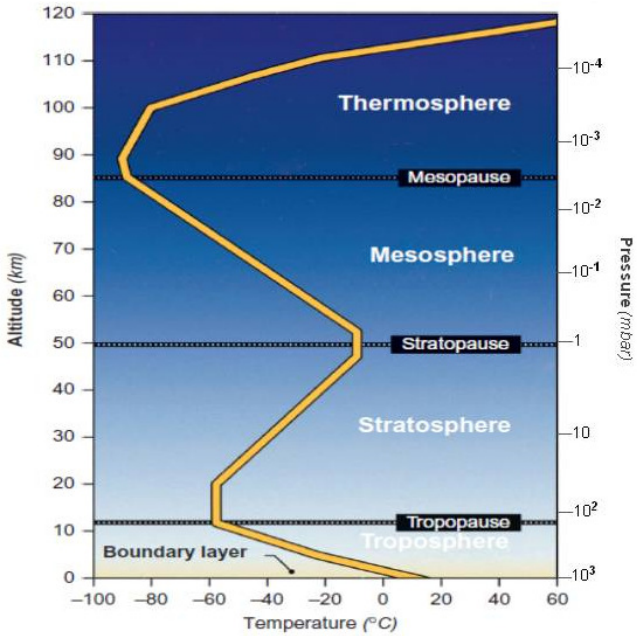
Π.1.1. Η σύσταση της ατμόσφαιρας απουσία υγρασίας για το σύνολο των αερίων που την απαρτίζουν και η μεταβολή των τριών αφθονότερων συστατικών της, N_2, O_2 και Ar, για διαφορετική επί τοις εκατό αφθονία υγρασίας.[1]

Αέριο	**Χημικός Τύπος**	**Ποσοστό (%)**			
Άζωτο (0 % H_2O)	N_2	78.084			
Οξυγόνο (0 % H_2O)	O_2	20.947			
Αργό (0 % H_2O)	Ar	0.934			
Ποσοστό Υδρατμών (% H_2O)		**1 %**	**2 %**	**3 %**	**4 %**
Άζωτο	N_2	77.30	76.52	75.74	74.96
Οξυγόνο	O_2	20.70	20.53	20.32	20.11
Αργό	Ar	0.92	0.91	0.90	0.89
Διοξείδιο του Άνθρακα	CO_2	0.035			
		Parts per Million (ppm)			
Νέον	Ne	18.182			
Ήλιο	He	5.24			
Μεθάνιο	CH_4	1.70			
Κρυπτό	Kr	1.14			
Υδρογόνο	H_2	0.53			
Υποξείδιο του Διαζώτου	N_2O	0.31			
Μονοξείδιο του Άνθρακα	CO	0.10			
Ξένο	Xe	0.09			
Όζον	O_3	0.07			
Διοξείδιο του Αζώτου	NO_2	0.02			
Ιώδιο	I_2	0.01			
Αμμωνία	NH_3	Ίχνη			

1.1.1 Διαστρωμάτωση της Ατμόσφαιρας

Η ατμόσφαιρα διαχωρίζεται σε επιμέρους στρώματα, βάσει της ανισότροπης μεταβολής της θερμοκρασίας με το υψόμετρο (*αντισειγμοειδής συμπεριφορά*), με τα σημεία αναστροφής της τάσης της θερμοκρασίας, να οριοθετούν τα επιμέρους γειτονικά στρώματα. Το πλησιέστερο στο φλοιό της γης στρώμα της ατμόσφαιρας, το αποτελεί η *Τροπόσφαιρα*, όπου συντελείται η πλειονότητα των χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα και περιέχεται περίπου το 80 % του συνόλου των αέριων ενώσεων και σχεδόν το σύνολο των υδρατμών. Ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος της γης, η τροπόσφαιρα εκτείνεται μέχρι τα 8 (*στους πόλους*) και τα 15 km (*στον Ισημερινό*), με μέσο υψομετρικό όριο τα ~12 km της ατμόσφαιρας.[2] Εξαιτίας της εγγύτητας της τροπόσφαιρας με το έδαφος, οι αέριες ενώσεις απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται

από την επιφάνεια της Γης με αποτέλεσμα, επανεκπέμποντάς την, να θερμαίνουν τον πλανήτη. Όσο όμως αυξάνεται το υψόμετρο, η αέρια πυκνότητα μειώνεται και η ισχύς της κύριας πηγής θέρμανσης της περιοχής αμβλύνεται με αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμοκρασίας με ρυθμό 5-6 K km^{-1}.[3] Λόγω της μειούμενης τάσης της θερμοκρασίας, η *Τροπόσφαιρα* χαρακτηρίζεται από έντονη κάθετη ανάμειξη του αέρα, με αποτέλεσμα οι ενώσεις να μπορούν να μεταφερθούν σε όλο το εύρος της, μέσα σε διάστημα μερικών ημερών.[4] Στο σημείο όπου παρατηρείται αναστροφή της θερμοκρασιακής τάσης και σε εύρος που η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή εκτείνεται η *Τροπόπαυση*, η οποία διαχωρίζει την *Τροπόσφαιρα* από την *Στρατόσφαιρα*. Στην *Στρατόσφαιρα*, η οποία εκτείνεται έως ~50 km, περιέχεται περίπου το 19 % του συνόλου της αέριας μάζας, ενώ η απόλυτη υγρασία είναι ελάχιστη. Η θερμοκρασία, στη συγκεκριμένη στιβάδα, αυξάνεται με την αύξηση του υψομέτρου, ως αποτέλεσμα της δέσμευσης της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας από τα μόρια οξυγόνου και όζοντος. Η αύξηση της θερμοκρασίας με το υψόμετρο εμποδίζει την κάθετη ανάμειξη των αέριων ενώσεων στην *Στρατόσφαιρα*, με αποτέλεσμα να απαιτούνται αρκετά χρόνια για την μεταφορά των ενώσεων στο στρώμα αυτό. Οι ανταλλαγές αερίων μεταξύ *Τροπόσφαιρας* και *Στρατόσφαιρας* επιτυγχάνονται μέσω ανοδικών και καθοδικών κινήσεων αερίων μαζών καθώς και 'lateral' ανταλλαγών μέσω της τροπόπαυσης η οποία βρίσκεται σε μέγιστο ύψος στις τροπικές περιοχές και σε ελάχιστο ύψος στους πόλους.

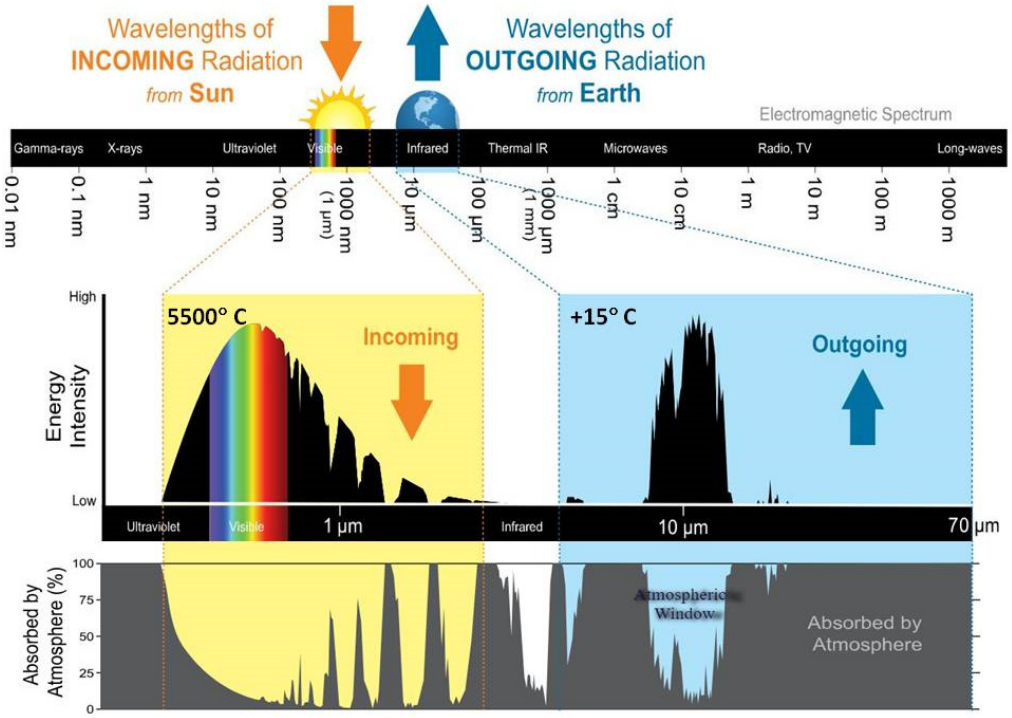


Σ.1.1. Διαχωρισμός της ατμόσφαιρας σε επιμέρους αέρια στρώματα. Στο διάγραμμα απεικονίζεται η ανισότροπη μεταβολή της θερμοκρασίας (*άξονας x*), καθώς και η σταδιακή μείωση της πίεσης (*κατοπτρικός άξονας y*), με την αύξηση του υψόμετρου (*άξονας y*).[5-6]

Στο σημείο μέγιστης θερμοκρασίας συναντάται η *Στρατόπαυση*, οριοθετώντας το τέλος της *Στρατόσφαιρας* και την απαρχή της στιβάδας της *Μεσόσφαιρας*, η οποία εκτείνεται μέχρι τα 85 km και εντός του στρώματος, παρατηρείται σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας, καθώς η πυκνότητα αερίων είναι εξαιρετικά χαμηλή. Τη *Μεσόσφαιρα* τη διαδέχεται η *Θερμόσφαιρα*, μετά τη *Μεσόπαυση* μέχρι περίπου τα 120 km. Εντός της *Θερμόσφαιρας* η

θερμοκρασία εμφανίζει θετική τάση, λόγω εγγύτητας με την πρωτογενή πηγή ακτινοβολίας του Πλανητικού συστήματος, τον Ήλιο, ενώ η σημαντική έκθεσή της σε ακτίνες X και ισχυρής υπεριώδους ακτινοβολίας (*UV μικρού μήκους κύματος*), συντελεί στον ιονισμό των συστατικών της με αποτέλεσμα μέρος της κατώτερης *Θερμόσφαιρας* να αναφέρεται επίσης ως *Ιονόσφαιρα*.[7] Πέραν της *Θερμόσφαιρας* συναντάται η *Εξώσφαιρα*, η οποία περιέχει ελάχιστα μόρια και συνήθως διαφεύγουν προς το διάστημα. Η *Εξώσφαιρα*, για πολλούς επιστήμονες, θεωρείται ως το τελικό μέτωπο της ατμόσφαιρας της Γης πριν το διάστημα. Εν τούτοις, πρόσφατη έρευνα της NASA (*SWAN/SOHO, Φεβρουάριος 2019*) υποστηρίζει πως η ατμόσφαιρα της Γης μπορεί να εκτείνεται έως και τα ~630000 km στο διάστημα, ξεπερνώντας την τροχιά της Σελήνης, καθώς στην περιοχή αυτή παρατηρήθηκε ένα νέφος ατόμων υδρογόνου η '*Γεοκορώνα*'.[8]

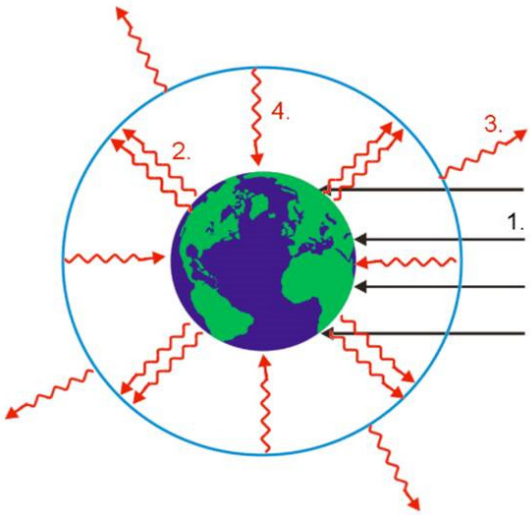
1.1.2 Ακτινοβολία και Ατμόσφαιρα



Σ.1.2 Σχηματική απεικόνιση της εκπεμπόμενης από τον Ήλιο ακτινοβολίας που φθάνει στην Γη (*εύρος ακτινοβολίας: υπεριώδης έως και την υπέρυθρη με μέγιστο στο ορατό φάσμα*) και του φάσματος εκπομπής της ακτινοβολίας της γης, με την μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας (*θερμότητας*), σε αντιπαράσταση με το συνολικό φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στο δεύτερο πάνελ παρατίθεται το επί τοις εκατό ποσοστό της δεσμευόμενης από την ατμόσφαιρα ακτινοβολίας (*εισερχόμενης και εξερχόμενης*), όπου φαίνεται το χαρακτηριστικό 'Ατμοσφαιρικό Παράθυρο' ακτινοβολίας της Ατμόσφαιρας στην περιοχή του υπέρυθρου. Τα φωτόνια που εκπέμπει η Γη στο εύρος του 'Ατμοσφαιρικού Παραθύρου' διαπερνούν την Τροπόπαυση, προς το διάστημα, λόγω της απουσίας αερίων φυσικής προέλευσης με δυνατότητα δέσμευσής τους.[9]

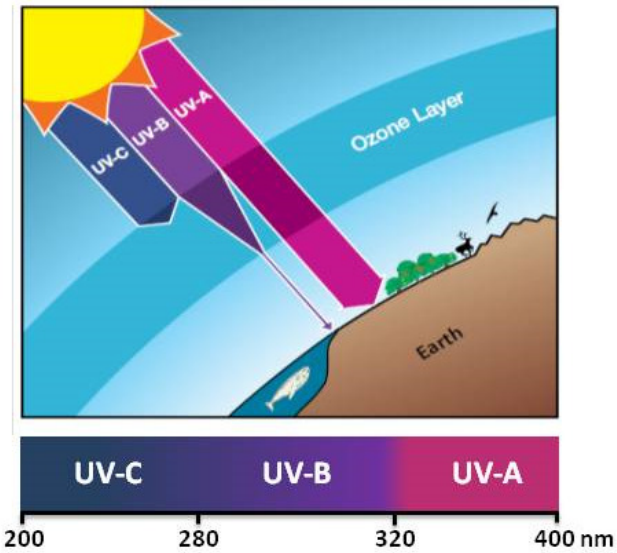
Μοναδική πηγή θέρμανσης της Γης αποτελεί ο Ήλιος, ο αστέρας του ηλιακού μας συστήματος που συμπεριφέρεται ως Μέλαν Σώμα, με επιφανειακή θερμοκρασία ~5500 °C (*T= 5780 K*). Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από τον Ήλιο κατανέμεται σχεδόν σε όλη την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, όμως η ακτινοβολία που φθάνει στην Γη,

φιλτράρεται κατά το ταξίδι, μέσα από τη γήινη ατμόσφαιρα και περιορίζεται σε μήκη κύματος υπεριώδους (*λ > 290 nm*), ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας, με το μέγιστο της έντασης να παρατηρείται στην περιοχή του ορατού. Απουσία της ατμόσφαιρας της Γης, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία από τη Γη θα διέφευγε στο διάστημα και η μέση θερμοκρασία που θα χαρακτήριζε τον πλανήτη μας θα ήταν ~ -18 °C (*T= 255 K*). Αντιθέτως, η αέρια ατμόσφαιρα δεσμεύει μέρος της εκπεμπόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας από την επιφάνεια της Γης, με ορισμένους από τους κύριους απορροφητές να είναι η υγρασία και το διοξείδιο του άνθρακα, γνωστοί ως *Αέρια του θερμοκηπίου* (*GHGs: GreenHouse Gases*).



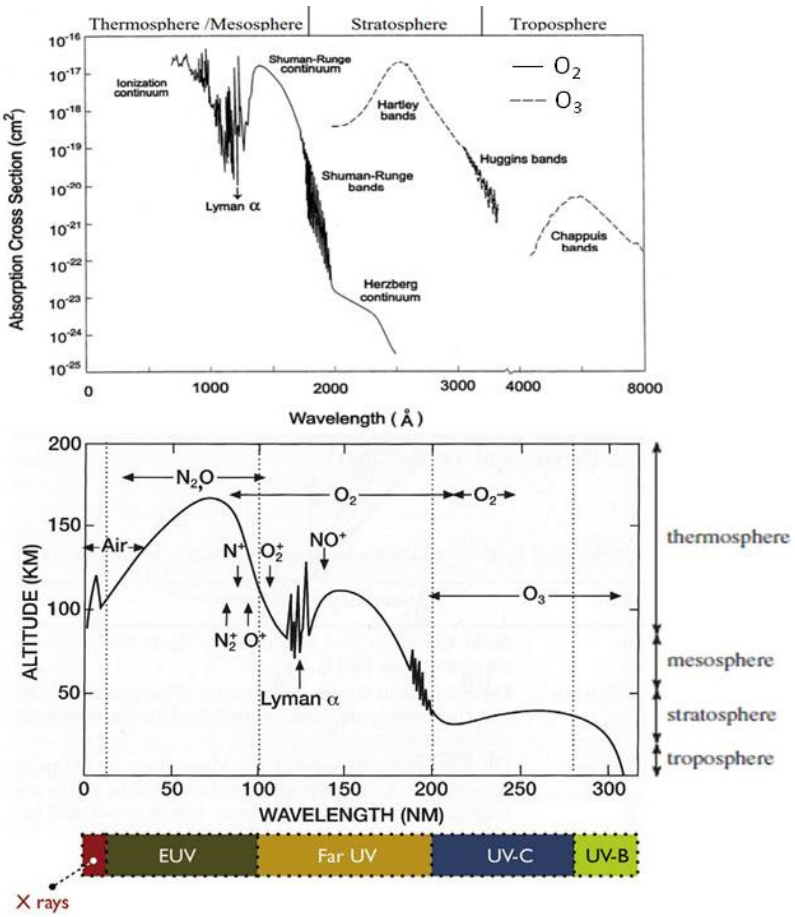
Σ.1.3 Απλοποιημένη αναπαράσταση του Φαινομένου του Θερμοκηπίου. Ο μπλε κύκλος αναπαριστά μία υποθετική ατμόσφαιρα, η οποία είναι διαπερατή στην ηλιακή ακτινοβολία και απορροφά όλη την υπέρυθρη ακτινοβολία. 1) Η ηλιακή ακτινοβολία (*μαύρα βέλη*) διαπερνά την ατμόσφαιρα της Γης και απορροφάται από την επιφάνεια της, 2) Η Γη εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία (*κόκκινα κυματιστά βέλη*), η οποία φθάνει στην ατμόσφαιρα και απορροφάται από αυτήν, 3) μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας διαφεύγει προς το διάστημα και 4) μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας εγκλωβίζεται στο εσωτερικό της ατμόσφαιρας και εκπέμπεται προς την επιφάνεια της Γης.[10]

Αποτέλεσμα της απορρόφησης και επανεκπομπής της ακτινοβολίας/θερμότητας στην ατμόσφαιρα είναι η μετατόπιση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη στους +15 °C (*T=288 K*). Σημειώνεται ότι το φάσμα εκπομπής της Γης, ως πιο ψυχρό σώμα σε σχέση με τον Ήλιο, εκτείνεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, τα οποία ανήκουν αποκλειστικά στην περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας (Σ.1.2). Η διαδικασία κατά την οποία η εγκλωβισμένη στην ατμόσφαιρα ακτινοβολία θερμαίνει την επιφάνεια του Πλανήτη μεταβάλλοντας την μέση θερμοκρασία του είναι γνωστή ως Φυσικό Φαινόμενο του Θερμοκηπίου και πρόκειται για ένα από τα σημαντικότερα φαινόμενα, που καθιστούν εφικτή την ύπαρξη ζωής στον πλανήτη Γη (Σ.1.3).



Σ.1.4. Απεικόνιση της απορρόφησης της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας από την στιβάδα του όζοντος, με την πλήρη απορρόφηση της UV-C ακτινοβολίας, την επιμέρους δέσμευση της UV-B ακτινοβολίας και την ασθενή απορρόφηση της UV-A ακτινοβολίας.[11] Επικουρικά, παρατίθεται το φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας και ο διαχωρισμός της στις επιμέρους περιοχές.

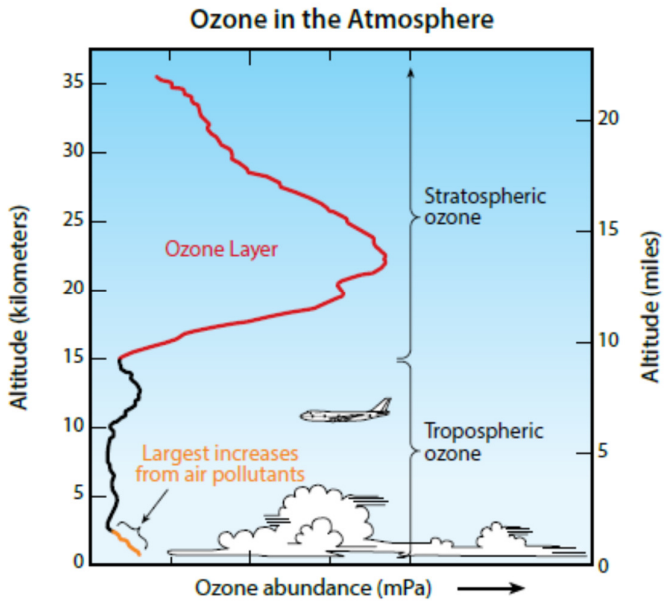
Από το σύνολο της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στην Γη, η υπεριώδης ακτινοβολία χαρακτηρίζεται ως βλαβερή, για τους έμβιους οργανισμούς, καθώς ανάλογα με την συχνότητα της, μπορεί να προκαλέσει από βλάβες στο δέρμα (*εγκαύματα*), έως και μεταλλάξεις στο DNA των οργανισμών. Το φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας εκτείνεται από 10-400 nm και διακρίνεται σε πέντε επιμέρους περιοχές: 1) το υψηλής ενέργειας UV (*Extreme UV, EUV, 10-120 nm*), 2) το μακρινό UV(*Far UV, 120-200 nm*), 3) την UV-C (*200-280 nm*), 4) την UV-B (*280-320 nm*) και 5) την UV-A (*320-400 nm*). Φθάνοντας στην ατμόσφαιρα της Γης, η UV-C ακτινοβολία απορροφάται πλήρως στα υψηλότερα στρώματα της, η UV-B ακτινοβολία απορροφάται μερικώς, ενώ η UV-A ακτινοβολία απορροφάται ασθενώς (Σ.1.4). Τα αέρια που δεσμεύουν την UV-C και μέρος της UV-B ακτινοβολίας είναι το μοριακό οξυγόνο (*απορροφά πλήρως λ<230 nm*) και το όζον (*ισχυρή απορρόφηση λ≤290 nm*), τα οποία απαντώνται, πέραν της Τροπόσφαιρας, στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Συγκεκριμένα, στην *Στρατόσφαιρα* συναντάται το μέγιστο ποσοστό του όζοντος (~90 %), το οποίο κατανέμεται ομοιόμορφα γύρω από τον πλανήτη, σχηματίζοντας την στιβάδα του όζοντος, η οποία αναφέρεται ως το 'φυσικό αντηλιακό της γης'.[12] Με βάση τα παραπάνω, η ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια της Γης είναι σε μήκη κύματος >290 nm (Σ.1.5).



Σ.1.5. Πάνω: Φάσματα μοριακού συντελεστή απορροφητικότητας υπεριώδους ακτινοβολίας για τα μόρια του οξυγόνου και του όζοντος συναρτήσει του μήκους κύματος (*1 Å = 0.1 nm*). **Κάτω**: Διείσδυση της ηλιακής ακτινοβολίας στα επιμέρους στρώματα της ατμόσφαιρας. Τα συστατικά της ατμόσφαιρας απορροφούν πλήρως την ακτινοβολία μήκους κύματος λ< 290 nm.[13-16]

1.2 Χημεία της Ατμόσφαιρας

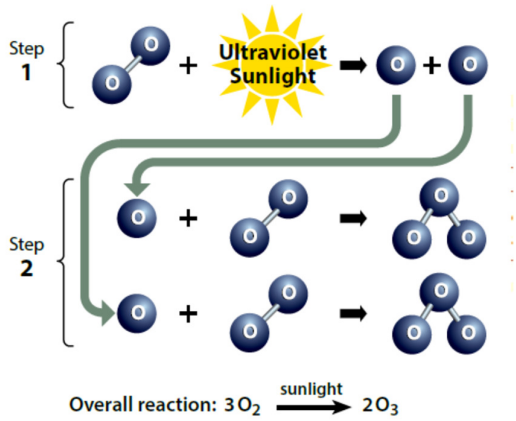
Από το σύνολο των στιβάδων της ατμόσφαιρας, η *Τροπόσφαιρα* και η *Στρατόσφαιρα* περιέχουν το 99% της μάζας της ατμόσφαιρας (*έως και τα 30 km*)[4], με αποτέλεσμα η πλειονότητα των χημικών διεργασιών που διεξάγονται στην ατμόσφαιρα να λαμβάνει χώρα σε αυτά τα δύο στρώματα και κυριότερα στην *Τροπόσφαιρα*. Σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική χημεία κατέχει το όζον, ένα αέριο φυσικής προέλευσης που συντίθεται στην Στρατόσφαιρα. Ανάλογα με την στιβάδα στην οποία συναντάται, το O_3 μπορεί να έχει θετικές ή αρνητικές επιδράσεις για τους έμβιους οργανισμούς. Το 90 % του O_3 βρίσκεται στην Στρατόσφαιρα, γνωστό ως στρώμα του όζοντος (*'καλό όζον'*), ενώ το υπόλοιπο 10 % συναντάται στην *Τροπόσφαιρα*, όπου δύναται να προκαλέσει βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα και τα φυτά, ενώ συγχρόνως πρόκειται για ένα ισχυρό θερμοκηπιακό αέριο (*'κακό όζον'*)[17] (Σ.1.6).



Σ.1.6 Η κατανομή του όζοντος στην ατμόσφαιρα. Το 90 % της συγκέντρωσής του απαντάται στην στρατόσφαιρα σχηματίζοντας την στιβάδα του όζοντος, ενώ το υπόλοιπο 10 % κατανέμεται στην τροπόσφαιρα.[11]

1.2.1 Στρατοσφαιρική Χημεία

Το "εργοστάσιο" παραγωγής του όζοντος συναντάται στην Στρατόσφαιρα, με τις πρώτες ύλες να τις αποτελούν το μοριακό οξυγόνο και η UV-C υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία, που φθάνει στην στρατόσφαιρα.[18]



Σ.1.7 Αναπαράσταση του σχηματισμού του όζοντος στην στρατόσφαιρα.[11]

Το μοριακό οξυγόνο φωτοδιασπάται, σε *λ<242 nm*, προς ατομικό οξυγόνο θεμελιώδους, $O(^3P)$ και ηλεκτρονικά διεγερμένης, $O(^1D)$, κατάστασης. Το $O(^3P)$, στις δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, συνδυάζεται ταχύτατα με το μοριακό οξυγόνο, παρουσία τρίτου σώματος, M, σχηματίζοντας το O_3 (Σ.1.7). Αντίστοιχα, το όζον απορροφώντας ακτινοβολία (*λ≤ 320 nm*) φωτοδιασπάται:

$$O_3 + h\nu \xrightarrow{\lambda \leq 320\ nm} O(^1D) + O_2 \qquad \text{A.1.1}$$

ενώ το ηλεκτρονιακά διεγερμένο $O(^1D)$ μπορεί επίσης να αντιδράσει με το όζον:

$$O(^1D) + O_3 \longrightarrow 2O_2 \qquad \text{A.1.2}$$

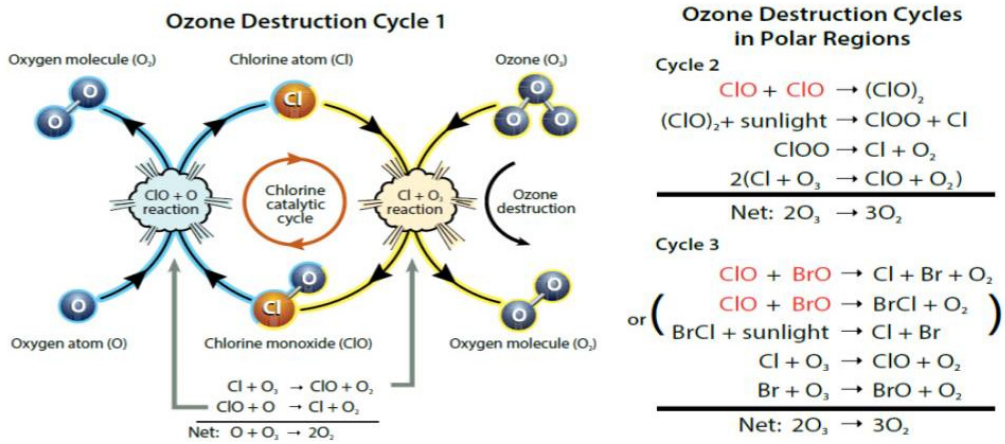
Το σύνολο των παραπάνω αντιδράσεων, όπως αρχικά προτάθηκε από τον Sydney Chapman[19] το 1930 σχηματίζει ένα μηδενικό συνολικό κύκλο αντιδράσεων και προβλέπει την συγκέντρωση του O_3 στην στρατόσφαιρα. Αρκετά χρόνια αργότερα, το 1970, μετρήσεις με την χρήση στρατοσφαιρικών μπαλονιών, κατέδειξαν ότι οι προτεινόμενες συγκεντρώσεις του O_3, με βάση το σχήμα του Chapman ήταν διπλάσιες από τις πραγματικές, αναδεικνύοντας την ύπαρξη επιπλέον διεργασιών κατανάλωσης του O_3. Παράλληλα, οι Bates και Nicolet[20] είχαν προτείνει τον παρακάτω καταλυτικό κύκλο καταστροφής του όζοντος:

$$X + O_3 \longrightarrow XO + O_2 \qquad \text{A.1.3}$$

$$O(^1D) + XO \longrightarrow O_2 + X \qquad \text{A.1.4}$$

$$\text{Συνολικά: } O(^1D) + O_3 \longrightarrow 2O_2 \qquad \text{A.1.5}$$

Με X συμβολίζονται δραστικές οντότητες, όπως τα άτομα Cl, Br, I και H, οι ρίζες υδροξυλίου, OH, και το μονοξείδιο του αζώτου, NO καθώς και τα ClO, BrO.



Σ.1.8 Συνδυαστικοί καταλυτικοί κύκλοι καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος.[11]

1.2.2 Τροποσφαιρική Χημεία

Όσον αφορά στην *Τροπόσφαιρα*, οι κυρίαρχες δραστικές οντότητες που μπορούν να επάγουν χημεία είναι: οι ρίζες υδροξυλίου, τα άτομα χλωρίου, οι νιτρικές ρίζες και το όζον. Οι δραστικές αυτές οντότητες σχηματίζονται είτε από την φωτοδιάσπαση των συστατικών της ατμόσφαιρας, με την διαθέσιμη ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην *Τροπόσφαιρα*, είτε από αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών της. Παράλληλα, ελέγχουν το οξειδωτικό δυναμικό της και αντιδρούν με τους διάφορους ρυπαντές που συναντώνται σε αυτήν, με αποτέλεσμα, συχνά, να αναφέρονται ως τα 'Απορρυπαντικά της Ατμόσφαιρας'.

Ρίζες Υδροξυλίου, OH

Το κυρίαρχο οξειδωτικό της ατμόσφαιρας, το αποτελούν οι ρίζες υδροξυλίου, αφενός λόγω της σχετικά μεγάλης τροποσφαιρικής αφθονίας τους (*~10^6 molecule cm^{-3}*)[21] και της

ικανοποιητικής τους ομογενοποίησης και αφετέρου, εξαιτίας της ικανότητάς τους να εκκινούν ταχείες αντιδράσεις, τόσο με κορεσμένες, όσο και με ακόρεστες οργανικές ενώσεις (*VOCs: Volatile Organic Compounds*). Στον κύριο μηχανισμό παραγωγής τους συμμετέχουν το τροποσφαιρικό όζον, τα μήκη κύματος ακτινοβολίας από 290 έως και 350 nm και η υγρασία. Το πρώτο στάδιο παραγωγής τους, το αποτελεί η φωτοδιάσπαση του όζοντος προς μοριακό οξυγόνο και το ηλεκτρονικά διεγερμένο ατομικό οξυγόνο, $O(^1D)$, το οποίο σε δεύτερο στάδιο αντιδρά με την υγρασία προς παραγωγή των ριζών υδροξυλίου.

$$O_3 + hv \xrightarrow{290\ nm \leq \lambda \leq 350\ nm} O(^1D) + O_2 \qquad \text{A.1.6}$$

$$O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2OH \qquad \text{A.1.7}$$

Επιπλέον, οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται μέσω φωτοδιάσπασης του νιτρώδους οξέος (HONO) και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), καθώς και μέσω των αντιδράσεων των ριζών HO_2 με το μονοξείδιο του αζώτου και το όζον.

$$HONO + hv \xrightarrow{300\ \mathrm{nm} < \lambda < 400\ nm} OH + NO \qquad \text{A.1.8}$$

$$H_2O_2 + hv \xrightarrow{\lambda < 370\ nm} 2OH \qquad \text{A.1.9}$$

$$HO_2 + NO \longrightarrow OH + NO_2 \qquad \text{A.1.10}$$

$$O_3 + HO_2 \longrightarrow OH + 2O_2 \qquad \text{A.1.11}$$

Άτομα Χλωρίου, Cl

Για την παραγωγή ατόμων χλωρίου στην ατμόσφαιρα, απαιτείται σε πρώτο στάδιο, ο σχηματισμός των πρόδρομων ενώσεων $ClNO_2$ και Cl_2. Οι ενώσεις αυτές είναι προϊόντα ετερογενών διεργασιών, οι οποίες πραγματοποιούνται στην επιφάνεια αερολυμάτων χλωριούχου νατρίου, NaCl, που συναντώνται κυρίως στις παράκτιες περιοχές, με την συμμετοχή των αερίων N_2O_5 και $ClONO_2$ ή ακόμη και $ClNO_2$.

$$N_2O_5(g) + NaCl(s) \longrightarrow ClNO_2(g) + NaNO_3(s) \qquad \text{A.1.12}$$

$$ClONO_2(g) + NaCl(s) \longrightarrow Cl_2(g) + NaNO_3(s) \qquad \text{A.1.13}$$

$$ClNO_2(g) + NaCl(s) \longrightarrow Cl_2(g) + NaNO_3(s) \qquad \text{A.1.14}$$

$$2Cl^- + O_3(g) + H_2O \longrightarrow Cl_2(g) + 2OH^- + O_2(g) \qquad \text{A.1.15}$$

Εν συνεχεία, η παραγωγή ατόμων χλωρίου επιτυγχάνεται μέσω φωτόλυσης των $ClNO_2$ και Cl_2, με τις μέγιστες συγκεντρώσεις ατόμων χλωρίου να παρατηρούνται κατά τις πρώτες πρωινές ώρες.

$$ClNO_2 + hv \xrightarrow{\lambda \leq 400\ nm} Cl + NO_2 \qquad \text{A.1.16}$$

$$Cl_2 + hv \xrightarrow{\lambda \leq 400\ nm} 2Cl \qquad \text{A.1.17}$$

Η απελευθέρωση ατόμων χλωρίου επιτυγχάνεται επίσης μέσω αντικατάστασης οξέων (*acid displacement*) στην επιφάνεια σωματιδίων που προέρχονται από παράκτιες περιοχές και περιέχουν θαλάσσια άλατα. Τα εν λόγω σωματίδια ανταλλάσουν HCl με κάποιο άλλο οξύ όπως για παράδειγμα το H_2SO_4 ή το HNO_3.[22]

Επιπλέον, άτομα χλωρίου δύναται να απελευθερώνονται μέσω της φωτοδιάσπασης οργανικών αλογονούχων ενώσεων όπως για παράδειγμα το CH_3Cl.[23]

Δευτερεύουσες πηγές ατόμων χλωρίου αποτελούν η αντίδραση ριζών υδροξυλίου με το υδροχλώριο και η φωτόλυση του HOCl.

$$OH + HCl \longrightarrow Cl + H_2O \qquad \text{A.1.18}$$

$$HOCl + hv \xrightarrow{\lambda \leq 500\ nm} Cl + OH \qquad \text{A.1.19}$$

Η μέση συγκέντρωση ατόμων χλωρίου που συναντάται στην ελεύθερη *Τροπόσφαιρα*, είναι ~10^3 molecule cm^{-3}, [24] ενώ σε παράκτιες περιοχές και σε αστικά κέντρα, όπου η ετερογενής χημεία παραγωγής τους είναι σημαντική, λόγω της παρουσίας αερολυμάτων και ρύπων, μπορεί να κυμαίνεται από 10^4 έως και 10^6 molecule cm^{-3}.[25] Επιπλέον, μεταξύ άλλων και λόγω της μεγάλης ηλεκτρονικής τους συγγένειας (*Ε.Α. Cl: 3.61 eV, OH: 1.83 eV*)[26], τα άτομα χλωρίου είναι εξαιρετικά δραστικά, με αποτέλεσμα να εκκινούν, εν γένει, ταχύτερες αντιδράσεις, σε σχέση με τις αντίστοιχες των ριζών υδροξυλίου (*10 έως 1000 φορές*)[a]. Ανάλογα με το είδος των εκπεμπόμενων ενώσεων, αλλά και με το σημείο εκπομπής τους, η χημεία των ατόμων χλωρίου δύναται να συνεισφέρει σημαντικά ή ακόμη και να κυριαρχεί στον ρυθμό απομάκρυνσης των ενώσεων από την ατμόσφαιρα, επηρεάζοντας σημαντικά τον χρόνο παραμονής τους σε αυτήν (*Ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής*).[25]

Νιτρικές Ρίζες, NO_3

Οι νιτρικές ρίζες παράγονται, κατά κύριο λόγο, μέσω της αντίδραση του διοξειδίου του αζώτου, με το όζον:

$$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2 \qquad \text{A.1.20}$$

ενώ αποτελούν επίσης προϊόν φωτόλυσης του πεντοξειδίου του διαζώτου (N_2O_5) και του υπεροξυνιτρικού οξέος (HNO_4):

$$N_2O_5 + hv \longrightarrow NO_3 + NO + O \qquad \text{A.1.21}$$

$$HO_2NO_2 + hv \longrightarrow NO_3 + OH \qquad \text{A.1.22}$$

Η δράση τους λαμβάνει χώρα κυρίως το βράδυ, καθώς κατά την διάρκεια της μέρας φωτοδιασπώνται ταχύτητα από την ηλιακή ακτινοβολία.

$$NO_3 + hv \xrightarrow{\lambda < 580\ nm} NO_2 + O(^3P) \qquad \text{A.1.23}$$

[a] **Ηλεκτρονική Συγγένεια** (Ε.Α.: Electron Affinity): Η μεταβολή της ενέργειας κατά την διαδικασία προσθήκης ενός ηλεκτρονίου σε ένα ουδέτερο άτομο που βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση και σε αέρια φάση για να σχηματιστεί ένα αρνητικό ιόν.

$$NO_3 + hv \xrightarrow{\lambda < 700\ nm} NO + O_2 \qquad \text{A.1.24}$$

Σχετικά με τις αντιδράσεις που εκκινούν οι νιτρικές ρίζες, όσο αφορά τις κορεσμένες ενώσεις, χαρακτηρίζονται ως πολύ αργές, με τους δεύτερης τάξης συντελεστές ταχύτητας να είναι $<10^{-16}$ cm^3 $molecule^{-1}s^{-1}$. Όσον αφορά όμως τις αντιδράσεις με ακόρεστες ενώσεις, η χημεία τους ενδέχεται να είναι σημαντική, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της νύχτας, όταν οι νιτρικές ρίζες βρίσκονται σε μέγιστη αφθονία (*$[NO_3]_{avg}$ ~10^8 molecule cm^{-3} σε περιοχές με ρυπασμένη ατμόσφαιρα*)[27], ενώ παράλληλα οι συγκεντρώσεις των ριζών υδροξυλίου και των ατόμων χλωρίου μειώνονται, λόγω έλλειψης της απαραίτητης, για την παραγωγή τους, ηλιακής ακτινοβολίας. Συνεπώς, η διερεύνηση της χημείας των νιτρικών ριζών με τις ακόρεστες ενώσεις καθίσταται σημαντική για την συνολική αποτίμηση της τροποσφαιρικής αποικοδόμησης τους.[28]

Όζον, O_3

Στον μηχανισμό παραγωγής του τροποσφαιρικού όζοντος συμμετέχουν το διοξείδιο του αζώτου, η ηλιακή ακτινοβολία και το ατομικό οξυγόνο, στην θεμελειώδη κατάσταση του. Η φωτοδιάσπαση του NO_2 οδηγεί στην παραγωγή του $O(^3P)$, το οποίο, σε δεύτερο στάδιο, αντιδρά παρουσία τρίτου σώματος με το μοριακό οξυγόνο, σχηματίζοντας όζον.

$$NO_2 + hv \xrightarrow{\lambda \leq 424\ nm} O(^3P) + NO \qquad \text{A.1.25}$$

$$O(^3P) + O_2 \xrightarrow{M} O_3 \qquad \text{A.1.26}$$

Τα επίπεδα συγκέντρωσης του τροποσφαιρικού όζοντος ρυθμίζονται από τα επίπεδα συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου, NO_x, που αποτελούν ρυπαντές της ατμόσφαιρας.[29] Σε μολυσμένες περιοχές, τα αυξημένα επίπεδα εκπομπών των NO_x, συμβάλλουν στην παραγωγή μονοξειδίου του αζώτου, το οποίο αντιδρώντας με υπερόξυ-ρίζες συμβάλλει στην αύξηση των επιπέδων του NO_2 και κατά συνέπεια του τροποσφαιρικού όζοντος.[28] Ως εκ τούτου, τα αυξημένα επίπεδα τροποσφαιρικού O_3 θεωρούνται δείκτης ρυπασμένης ατμόσφαιρας.

$$RO_2 + NO \longrightarrow RONO_2 \qquad \text{A.1.27}$$

$$RO_2 + NO \longrightarrow NO_2 + RO \qquad \text{A.1.28}$$

Η τροποσφαιρική αποικοδόμηση των κορεσμένων ενώσεων από το όζον δεν φαίνεται να είναι καθοριστική, παρά τα σχετικά υψηλά τους επίπεδα, $[O_3]_{avg}$ ~10^{12} molecule cm^{-3},[18] καθώς εκκινούν πολύ αργές αντιδράσεις απαγωγής ατόμων υδρογόνου. Εν τούτοις, όσον αφορά στη χημεία του όζοντος με τις ακόρεστες ενώσεις, καθώς η προσθήκη όζοντος στο διπλό δεσμό μπορεί να είναι ταχεία και τα επίπεδα του O_3 είναι τα υψηλότερα από τα τέσσερα οξειδωτικά, η ατμοσφαιρική της επίδραση θα πρέπει να διερευνηθεί.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί, ότι για τον προσδιορισμό του χρόνου ζωής μίας πτητικής οργανικής ένωσης (*VOCs: Volatile Organic Compounds*) στην ατμόσφαιρα θα πρέπει να συμπεριληφθεί το σύνολο των αντιδράσεων αποικοδόμησής της, που εκκινούν τα επιμέρους οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, καθώς επίσης οι διεργασίες φωτοδιάσπασης

των VOCs και της ετερογενούς κατανάλωσής τους (υγρή/ξηρή εναπόθεση - κατακρήμνιση). Συνεπώς, ο δραστικός ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής μίας ένωσης (τ_{eff}) ορίζεται ως το άθροισμα όλων των πιθανών διεργασιών ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης της, τόσο στην *Τροπόσφαιρα* (τ_{trop}), όσο και στην *Στρατόσφαιρα* (τ_{str}) και αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για την αποτίμηση της επίδρασης μίας ένωσης στο Κλίμα και την Ποιότητα της ατμόσφαιρας.

$$1/\tau_{eff} = 1/\tau_{str} + 1/\tau_{trop} \qquad \text{E.1.1}$$

$$1/\tau_{trop} = 1/\tau_{OH} + 1/\tau_{Cl} + 1/\tau_{NO_3} + 1/\tau_{O_3} + 1/\tau_{hv} + 1/\tau_{other} \qquad \text{E.1.2}$$

$$\text{και: } \tau_x = 1/k_x[X]_{avg} \qquad \text{E.1.3}$$

όπου k_x, ο δεύτερης τάξης συντελεστής ταχύτητας της τροποσφαιρικής αποικοδόμησης μίας ένωσης, με το αντίστοιχο οξειδωτικό, X, και $[X]_{avg}$, η μέση συγκέντρωση του οξειδωτικού στην τροπόσφαιρα, σε παγκόσμια κλίμακα.

1.3 Χλωροφθοράνθρακες και Εναλλακτικές Ενώσεις

Την δεκαετία του 1920, ο Thomas Midgley Jr. βελτίωσε τις διεργασίες σύνθεσης μίας ομάδας οργανικών ενώσεων, που περιείχαν, αποκλειστικά, άνθρακα, χλώριο και φθόριο, τους γνωστούς χλωροφθοράνθρακες (*CFCs: ChloroFluoroCarbons*), οι οποίοι αντικατέστησαν τις τοξικές ενώσεις αμμωνία, χλωρομεθάνιο και διοξείδιο του θείου, σε διάφορες ψυκτικές εφαρμογές. Τα CFCs, αποτελούσαν εξαιρετικά δελεαστικές εναλλακτικές ενώσεις, καθώς πληρούσαν τις τρεις ιδιότητες που έπρεπε να χαρακτηρίζουν ένα ψυκτικό μέσο: είχαν χαμηλό σημείο βρασμού, ήταν χημικά αδρανείς και είχαν χαμηλή τοξικότητα. Μάλιστα, ο Thomas Midgley για να αποδείξει τη χημική αδράνεια των CFCs και την χαμηλή τους τοξικότητα το 1930, έδινε δημόσιες διαλέξεις στην Αμερικανική Χημική Κοινότητα στις οποίες εισέπνεε και κατόπιν έκπνεε τα εν λόγω αέρια, πάνω σε αναμμένο κερί, ωστέ να καταδείξει επιπλέον τη χαμηλή τους ευφλεκτότητα. Στις δεκαετίες που ακολούθησαν, οι CFCs έγιναν εξαιρετικά δημοφιλείς, σε ποικίλες βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές, στις οποίες χρησιμοποιούνταν κυρίως ως προωθητικά αέρια σε φιάλες ψεκασμού, διογκωτικά και μονωτικά υλικά και διαλύτες για τον καθαρισμό ηλεκτρονικών συσκευών, ενώ μέχρι το 1970 εκτιμάται ότι η βιομηχανία παρήγαγε 1.000.000 τόνους CFCs τον χρόνο.[18]

Η εκτεταμένη χρήση των CFCs οδήγησε, αναπόφευκτα, στην απελευθέρωσή τους στην ατμόσφαιρα, όπου εξαιτίας της κύριας ιδιότητας που καθιέρωσε την ευρύτητα του πεδίου εφαρμογών τους, τη χημική τους αδράνεια δεν αποικοδομούνταν από τα Απορρυπαντικά της Ατμόσφαιρας (*δραστικές οντότητες: OH, Cl, NO_3 και O_3*), στην Τροπόσφαιρα, ενώ σε συνδυασμό με τη χαμηλή τους διαλυτότητα, μεταφέρονταν προς τα υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας. Η ύπαρξη των CFCs σε όλη την ατμόσφαιρα επιβεβαιώθηκε το 1973 από τους Lovelock, Maggs και Wade,[30] ενώ ένα χρόνο μετά, οι Stolarski και Cicerone[31] πρότειναν ότι η παρουσία του ατομικού χλωρίου στην στρατόσφαιρα είναι υπεύθυνη για την καταστροφή του όζοντος, μέσω εκκίνησης αλλεπάλληλων καταλυτικών κύκλων, κατά τους οποίους επιταχύνει την αποδόμησή του. Την ίδια χρονιά συνδυάζοντας τα συμπεράσματα των ανωτέρω εργασιών, οι Rowland και Molina[32] (*Nobel Χημείας 1995*) υπέδειξαν την πιθανή φωτοδιάσπαση των CFCs από την υπεριώδη ακτινοβολία της στρατόσφαιρας, παράγοντας άτομα χλωρίου και την επακόλουθη καταλυτική καταστροφή του όζοντος.

Σήμερα, είναι γνωστό, ότι εκτός από την φωτοδιάσπαση τους, τα CFCs αντιδρούν επίσης με τα ηλεκτρονιακά διεγερμένα άτομα οξυγόνου $O(^1D)$ που απαντώνται στην στρατόσφαιρα παράγοντας ρίζες μονοξειδίου του χλωρίου, ClO.

$$CFCl_3 + hv \xrightarrow{\lambda < 260\,nm} CFCl_2 + \mathrm{Cl} \qquad \text{A.1.29}$$

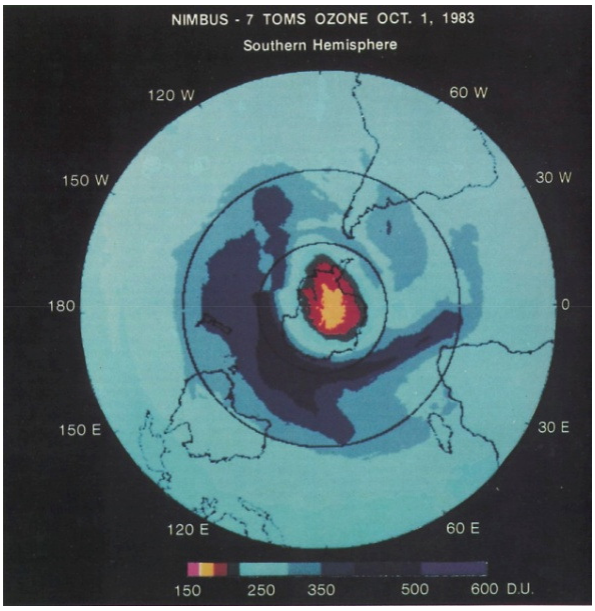
$$CF_2Cl_2 + hv \xrightarrow{\lambda < 240\,nm} CF_2Cl + \mathrm{Cl} \qquad \text{A.1.30}$$

$$CFCl_3 + O(^1D) \longrightarrow CFCl_2 + \mathrm{ClO} \qquad \text{A.1.31}$$

$$CF_2Cl_2 + O(^1D) \longrightarrow CF_2Cl + \mathrm{ClO} \qquad \text{A.1.32}$$

Τόσο τα άτομα Cl, όσο και οι ρίζες ClO, συμμετέχουν σε καταλυτικούς κύκλους καταστροφής του όζοντος και εκτιμάται ότι ένα άτομο χλωρίου δύναται να καταστρέψει έως και 100.000 μόρια όζοντος, πριν την απομάκρυνσή του με τη μορφή της σταθερής αποθήκης χλωρίου, HCl.[32]

Μία δεκαετία αργότερα, το 1983, επιβεβαιώθηκε η αραίωση της στιβάδας του όζοντος, στον Νότιο Πόλο, από τους Farman, Gardiner και Shanklin.[33]



Σ.1.9. Ο πρώτος ιστορικά χάρτης καταγραφής των επιπέδων του όζοντος, πάνω από την ήπειρο της Ανταρκτικής, όπου καταγράφεται η αραίωση της στιβάδας του όζοντος. Τα επιμέρους επίπεδα όζοντος αναπαρίστανται με διαφορετικά χρώματα και αντιστοιχίζονται σε αυτά, μέσω της χρωματιστής μπάρας στο κάτω μέρος του σχήματος. Η περιοχή με κόκκινο και κίτρινο χρώμα υποδηλώνει χαμηλά επίπεδα όζοντος.[34]

1.3.1 Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ

Η δεδομένη καταστροφική επίδραση των CFCs στην στιβάδα του όζοντος ανησύχησε την παγκόσμια ατμοσφαιρική κοινότητα, η οποία επισήμανε τις σημαντικές, δυνητικά, επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και το κλίμα, με πρωτοστάτες τον Παγκόσμιο Μετεωρολογικό Οργανισμό (*WMO: World Meteorological Organization*) και τον οργανισμό Ηνωμένων Εθνών (*UN: United Nations*). Το 1985, στην διάσκεψη της Βιέννης για την προστασία της στιβάδας του όζοντος συντάχθηκε, η γνωστή σήμερα, Σύμβαση της Βιέννης[35]

(*σε ισχύ από το 1988*), βάσει της οποίας προωθείτο η συνεργασία μεταξύ των χωρών, σε παγκόσμια κλίμακα, για την διεξαγωγή έρευνας και την αξιολόγηση των δεδομένων που θα προκύψουν σχετικά με το στρατοσφαιρικό όζον. Η εν λόγω σύμβαση, που το 2009 επικυρώθηκε καθολικά από το σύνολο των κρατών-χωρών, που αποτελούν μέλη των Ηνωμένων Εθνών (*193 κράτη*), δεν είχε ελεγκτικό ρόλο, αλλά αποτέλεσε το πλαίσιο για την δημιουργία ρυθμιστικών μέτρων, μέσω του Πρωτοκόλλου του Montreal,[36] το οποίο υπογράφηκε το 1987 και τέθηκε σε ισχύ δύο χρόνια αργότερα. Με βάση το πρωτόκολλο αυτό ελέγχονται η παραγωγή, η κατανάλωση, το εμπόριο και τα επίπεδα εκπομπών των ενώσεων που καταστρέφουν το όζον (*ODS: Ozone Depleting Substances*), συμπεριλαμβάνοντας τα CFCs και τους βρωμιωμένους υδρογονάνθρακες (*Halons*), ενώ δύναται το Πρωτόκολλο να τροποποιηθεί και να επικαιροποιηθεί, ανάλογα με τα νέα επιστημονικά δεδομένα. Η σταδιακή κατάργηση των CFCs, μέχρι το 1993, σε αναπτυγμένες χώρες, αποτέλεσε όρο του Πρωτοκόλλου, καθιστώντας επιτακτική την ανάγκη άμεσης εύρεσης εναλλακτικών ενώσεων, με παρεμφερείς ιδιότητες, οι οποίες θα αντικαθιστούσαν τα πολύτιμα, για την βιομηχανία, CFCs. Έκτοτε, το πρωτόκολλο έχει τροποποιηθεί αρκετές φορές (Π.1.2), με σκοπό την ρύθμιση όλων των πιθανών ανθρωπογενών ενώσεων που δύναται να συμβάλλουν στην αραίωση της στιβάδας του όζοντος[b], συμπεριλαμβανομένων των εναλλακτικών ενώσεων των CFCs, οι εκπομπές των οποίων αρχικώς ρυθμίζονται και σε δεύτερη φάση μειώνονται (*phase down*) με απώτερο σκοπό την πλήρη κατάργησή τους (*phase out*).

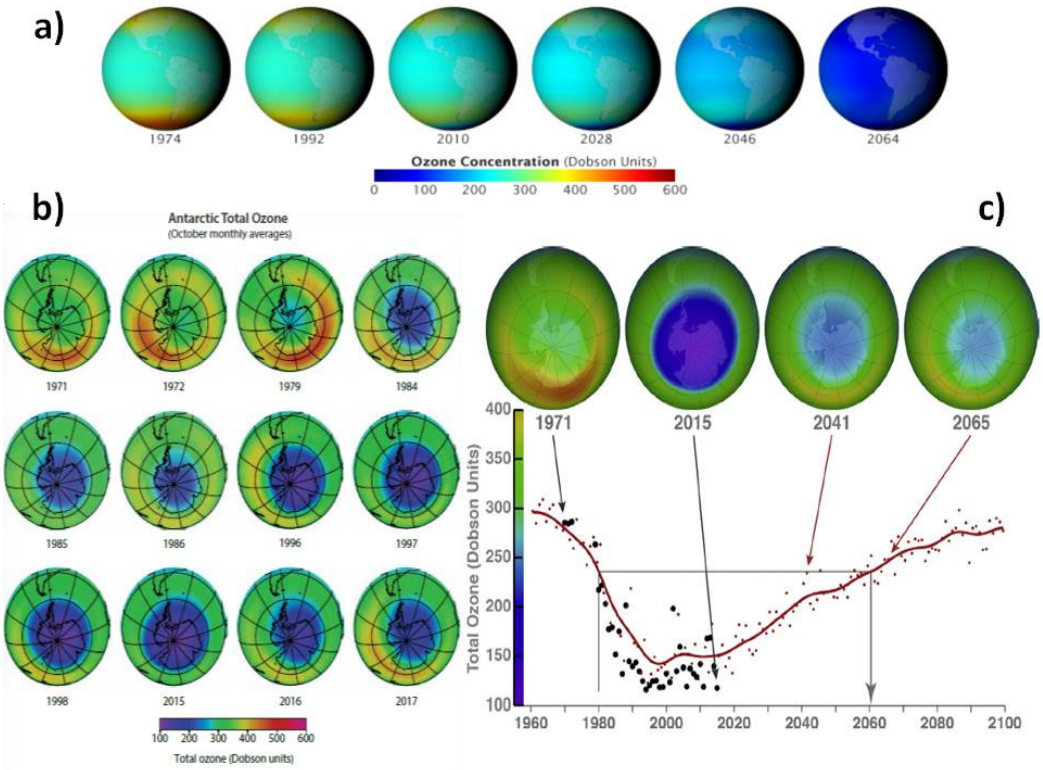
Π.1.2 Συνοπτική παρουσίαση των ρυθμίσεων του πρωτοκόλλου του Montreal, με την μορφή χρονοδιαγραμμάτων, για τις αναπτυγμένες χώρες, και των επακόλουθων τροποποιήσεών του.[37]

Τροποποίηση	Χρονοδιαγράμματα (Αναπτυγμένες Χώρες)
Πρωτόκολλο Montreal (*1987*)	Σταδιακή κατάργηση (*phase down*) των CFCs έως το **1993**
	Μείωση της κατανάλωσης των CFCs κατά 50% έως το **1998**
	Διακοπή παραγωγής και κατανάλωσης των Halons, μέχρι επαναφοράς τους στα επίπεδα του **1986**
Τρ. Λονδίνου (*1990*)	Πλήρης κατάργηση (*phase out*) των CFCs, Halons, CCl_4 έως το **2000**
	Προσθήκη CH_3CCl_3 στις ελεγχόμενες ODS και κατάργηση εκπομπών του έως το **2005**
Τρ. Κοπεγχάγης (*1992*)	Πλήρης κατάργηση (*phase out*) των CFCs, Halons, CCl_4, CH_3CCl_3 έως το **1996**
	Σταδιακή κατάργηση HCFCs από το **2004**
	Σταθεροποίηση κατανάλωσης CH_3Br στα επίπεδα του **1991**
Τρ. Μόντρεαλ (*1997*)	Πλήρης κατάργηση (*phase out*) εκπομπών και χρήσης των HCFCs έως το **2030** και του CH_3Br έως το **2005**
Τρ. Πεκίνο (*1999*)	Έλεγχος παραγωγής και εμπορίου των **HCFCs**
	Προσθήκη του CH_2BrCl, στις ελεγχόμενες ODS, και κατάργηση εκπομπών του έως το **2004**
Τρ. Κιγκάλι (*2016*)	Προσθήκη των HFCs στις ελεγχόμενες ουσίες, **2016**
	Σταδιακή μείωση εκπομπών (*phase down*) των HFCs, κατά 80-85% έως το **2035**

[b] **Ozone Depleting Potential, ODP**: $\boldsymbol{ODP_x(t)} = \frac{\{F_x\}}{\{F_{CFC-11}\}} \frac{M_{CFC-11}}{M_x} \frac{n_x}{3} \frac{\int_0^{t-t}/\tau_x dt}{\int_0^{t-t}/\tau_{CFC-11} dt}$

Δείκτης για τον έλεγχο πιθανών ODS, όπου F: κλάσμα ενώσεων που εισάγονται στην στρατόσφαιρα, M: Μοριακή μάζα, n_x: αριθμός ατόμων Cl, τ: ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής, t: χρονικό διάστημα ολοκλήρωσης του φαινομένου, $n_X/3$: ο παρανομαστής δηλώνει τον αριθμό ατόμων χλωρίου στο μόριο του CFC-11 (*ένωση αναφοράς με ODP= 1*)

Μέχρι και σήμερα, το πρωτόκολλο του Montreal, χαρακτηρίζεται ως η πιο επιτυχημένη συνθήκη στην ιστορία της ανθρωπότητας, καθώς η επίτευξη της απαιτούσε την συνεργασία όχι μόνο διαφορετικών χωρών- κρατών, σε διεθνές επίπεδο, αλλά και του συνόλου της επιστημονικής, της πολιτικής, και της οικονομικής κοινότητας, καθώς επίσης τη συνδρομή εμπορικού κόσμου της τεχνολογίας και της βιομηχανίας. Μετά από τριάντα χρόνια από την σύναψη του Πρωτοκόλλου του Montreal, τα σημάδια ανάκαμψης των επιπέδων του στρατοσφαιρικού όζοντος είναι πλέον ξεκάθαρα, ενώ έως το 2065 αναμένεται τα επίπεδα του στρατοσφαιρικού όζοντος να επανέλθουν σε αντίστοιχα με αυτά των αρχών της δεκαετίας του 1980 (Σ.1.10)[38]. Μάλιστα, πρόσφατη έρευνα (*Αύγουστος 2021*) εκτιμά ότι το Πρωτόκολλο του Montreal, σε συνδυασμό με τις Τροποποιήσεις του έχει συμβάλει στο να αποφευχθούν περίπου 443 εκατομμύρια περιπτώσεις καρκίνου του δέρματος και περίπου 2.3 εκατομμύρια θάνατοι από καρκίνο του δέρματος, μόνο στις ΗΠΑ.[39]



Σ.1.10 Η επίδραση του Πρωτοκόλλου του Montreal και των Τροποποιήσεων του στην Αραίωση της Στιβάδας του Όζοντος: Τι θα μπορούσε να είχε συμβεί, τι συνέβη στην πραγματικότητα και τι αναμένεται να συμβεί μελλοντικά. a) Η εξέλιξη των επιπέδων του όζοντος έως το 2065, αν δεν είχε λάβει χώρα καμία ρύθμιση, σχετικά με τα επίπεδα εκπομπών των CFCs, b) Καταγραφή της τάσης των επιπέδων του όζοντος, όπως εξελίχθηκαν από το 1971 έως και το 2017, βάσει των οποίων φαίνεται η ανάκαμψη των επιπέδων του όζοντος από το 2016, c) Διάγραμμα των επιπέδων του όζοντος συναρτήσει του χρόνου, όπου φαίνεται η αναμενόμενη εξέλιξη των επιπέδων του όζοντος μελλοντικά. Χάρη στο Πρωτόκολλο του Montreal, τα επίπεδα του όζοντος, σε μέσα γεωγραφικά πλάτη, αναμένεται να επανέλθουν στα επίπεδα της δεκαετίας του1980, έως το 2065.[11, 40-41]

1.3.2 Εναλλακτικές ενώσεις των CFCs – Κλιματική Αλλαγή

Η επιτακτική ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών ενώσεων των CFCs οδήγησε στον σχεδιασμό των Υδροχλωροφθορανθράκων (*HCFCs: HydroChloroFluoroCarbons*), οι οποίοι αποτέλεσαν την 1η, μεταβατική γενιά εναλλακτικών ενώσεων, με κύριο χαρακτηριστικό την παρουσία ατόμων υδρογόνου στα μόρια τους, με σκοπό την αποικοδόμησή τους στην τροπόσφαιρα και τον περιορισμό μεταφοράς ατόμων χλωρίου στη στρατόσφαιρα. Η παρουσία ενός ή περισσοτέρων ατόμων υδρογόνου στα μόρια των HCFCs, αυξάνει τη χημική τους δραστικότητα έναντι των οξειδωτικών της ατμόσφαιρας, καθώς η οξείδωσή τους, εκκινείται στην τροπόσφαιρα και συνεπώς μειώνεται ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής τους και η μεταφορά τους στην στρατόσφαιρα συμβαίνει σε μικρότερη κλίμακα. Παρά ταύτα, η παρουσία ατόμων χλωρίου στα μόρια τους (*ODP ≠ 0*), σε συνδυασμό με το γεγονός του ότι οι χρόνοι ζωής τους επαρκούν, ώστε τα HCFCs, έστω και μερικώς να μεταφερθούν στην στρατόσφαιρα, επέφερε την ρύθμιση των εκπομπών τους από μεταγενέστερες τροποποιήσεις του Πρωτοκόλλου του Montreal (*Κοπεγχάγη 1992*). Ως 2η γενιά εναλλακτικών ενώσεων προτάθηκαν οι Υδροφθοράνθρακες (*HFCs: HydroFluoroCarbons*), ενώσεις οι οποίες είναι απαλλαγμένες από άτομα χλωρίου (*ODP= 0*), και ως εκ τούτου δεν επιδρούν καταστροφικά στη στιβάδα του όζοντος.

Ωστόσο, τα CFCs και οι εναλλακτικές τους ενώσεις (*HCFCs, HFCs*) αποτελούν ισχυρά θερμοκηπιακά αέρια, GHGs, εξαιτίας των δεσμών C-F που περιέχουν στα μόρια τους, οι οποίοι τις καθιστούν ως ενώσεις ισχυρούς απορροφητές στο 'ατμοσφαιρικό παράθυρο' ακτινοβολίας της γήινης ατμόσφαιρας (*800-2000 cm^{-1}, Σ.1.2.*), δεσμεύοντας στην ατμόσφαιρα της Γης ακτινοβολία μηκών κύματος, τα οποία, απουσία φθοριωμένων ενώσεων, θα διέφευγαν προς το διάστημα. Επισημαίνεται ότι η παρουσία φθοριωμένων ενώσεων στην ατμόσφαιρα της Γης έχει αποκλειστικά ανθρωπογενή προέλευση και αποτελεί σημαντικό παράγοντα ενίσχυσης του φυσικού φαινομένου του θερμοκηπίου, οδηγώντας στην υπερθέρμανση του πλανήτη και σε ένα επίκαιρο και σύγχρονο περιβαλλοντικό πρόβλημα την Κλιματική Αλλαγή. Η Κλιματική Αλλαγή απασχολεί την παγκόσμια κοινότητα από την δεκαετία του 1990. Η πρώτη ιστορικά Σύμβαση-Πλαίσιο των Ηνωμένων Εθνών για την Κλιματική Αλλαγή (*UNFCCC: United Nations Framework Convention on Climate Change*)[42] υπογράφηκε το 1992 και τέθηκε σε ισχύ το 1994, προωθώντας την δημιουργία προγραμμάτων για περιορισμό εκπομπών αερίων που επιτείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, χωρίς να έχει δεσμευτικό ή ελεγκτικό ρόλο. Πέντε χρόνια αργότερα, το 1997, συντάχθηκε το Πρωτόκολλο του Κιότο,[43] το οποίο τέθηκε σε ισχύ από το 2005 και υποδείκνυε την μείωση των εκπομπών GHGs, στις βιομηχανικές χώρες, κατά 5.2 %, σε μέσο όρο, σε σχέση με τα επίπεδα του 1990, στην διάρκεια μίας περιόδου τεσσάρων ετών (*2008-2012*). Οι εκπομπές αερίων που συμπεριλαμβάνονται στο πρωτόκολλο του Κιότο αφορούσαν, τόσο σε ενώσεις φυσικής προέλευσης, όπως το CO_2, το CH_4 και το N_2O, οι εκπομπές των οποίων αυξάνονταν ραγδαία λόγω της εξέλιξης τη βιομηχανίας, όσο και σε ενώσεις ανθρωπογενούς προέλευσης, όπως τα HFCs και οι υπερφθοριωμένες ενώσεις: PFCs (*PerFuorinated Compounds*), SF_6 και NF_3. Η ισχύς του πρωτοκόλλου του Κιότο επεκτάθηκε έως το 2020, βάσει της Τροποποίησης της Ντόχα (*2012*). Το γεγονός όμως ότι i) οι ΗΠΑ, οι οποίες αποτελούν την δεύτερη χώρα σε παγκόσμια παραγωγή θερμοκηπιακών αερίων επέλεξαν να μην συμμετέχουν στο

Πρωτόκολλο και ii) τα εμπορικά συμφέροντα, κάθε χώρας οδήγησαν σε δυσχερείς διεθνείς διαπραγματεύσεις, κατέστησαν αδύνατη την επέκταση του Πρωτοκόλλου.

Διάδοχο του Πρωτοκόλλου του Κιότο, αποτελεί η Συμφωνία των Παρισίων για την Κλιματική Αλλαγή[44] (*2015*), που είναι σε ισχύ από το 2016 και στοχεύει στην διατήρηση της αύξησης της παγκόσμιας μέσης θερμοκρασίας, κάτω από το όριο των 2 °C, σε σχέση με τα επίπεδα της προβιομηχανικής περιόδου, προωθώντας προσπάθειες μείωσης του θερμοκρασιακού ορίου σε 1.5 °C. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ενώ οι ΗΠΑ συμμετείχαν αρχικώς στην Συμφωνία των Παρισίων, κατά την διάρκεια της διοίκησης του Προέδρου Ντόναλντ Τράμπ αποσύρθηκαν από αυτήν (*2020*), ενώ ένα χρόνο αργότερα ο νεοεκλεχθείς Πρόεδρος Τζο Μπάιντεν, την 1η μέρα της θητείας του, υπέγραψε διάταγμα για την εκ νέου αποδοχή της συμφωνίας από τις ΗΠΑ.[45]

Παράλληλα, αναγνωρίζοντας την σημαντική επίδραση των HFCs και ιδιαίτερα του HFC-23 (*GWP*[c] $_{HFC\text{-}23}$*= 12.400*)[46], σε ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά ζητήματα, παρά το γεγονός ότι δεν συμβάλλουν στην αραίωση της στιβάδας του όζοντος, από το 2016 βάσει της Τροποποίησης Κιγκάλι[47] εντάχθηκαν στα ελεγχόμενα αέρια από το Πρωτόκολλο του Montreal και υπαγορεύθηκε η εκκίνηση της σταδιακής μείωσης των εκπομπών τους από το 2019. Η συμπερίληψη των HFCs στα ελεγχόμενα αέρια μεταβάλλει τον αρχικό χαρακτήρα του πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ από αυστηρή συνθήκη για την προστασία του όζοντος, σε συνθήκη προστασίας, τόσο του όζοντος όσο και του κλίματος του πλανήτη.

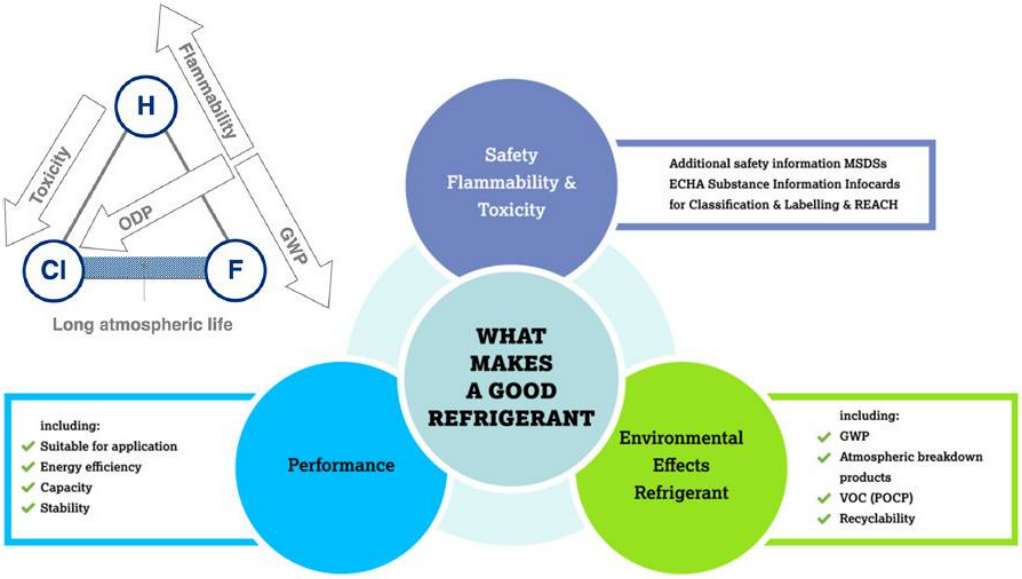
1.3.3 Νέες γενιές εναλλακτικών ενώσεων

Φτάνοντας στο σήμερα, η εύρεση κατάλληλων εναλλακτικών ενώσεων των CFCs και των HFCs, με τις επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες και με όσο το δυνατόν μικρότερη επίδραση στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα, εξακολουθεί να αποτελεί επιτακτική ανάγκη. Χρησιμοποιώντας την γνώση και τα δεδομένα από τις προηγούμενες γενιές, ως οδηγό για την σχεδίαση νέων εναλλακτικών ενώσεων, θα πρέπει οι νέες ενώσεις να έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά: i) να μην περιέχουν άτομα χλωρίου και βρωμίου στα μόρια τους, ώστε να μην συμβάλλουν στην καταστροφή του Στρατοσφαιρικού όζοντος (*ODP= 0*), ii) να χαρακτηρίζονται από όσο το δυνατόν μικρότερους χρόνους ζωής, ώστε να συνεισφέρουν λιγότερο στην Υπερθέρμανση του Πλανήτη (*μικρές τιμές GWP, θεσμοθετημένο όριο από 2015 GWP < 10*), iii) να μην παράγουν μέσω της τροποσφαιρικής τους αποικοδόμησης επιβλαβή για την ατμόσφαιρα προϊόντα (*π.χ. προϊόντα που περιέχουν χλώριο στο μόριο τους ή αλογονωμένα προϊόντα με μεγαλύτερο χρόνο ζωής από τα αντιδρώντα*) και iv) το κόστος παραγωγής τους και οι ιδιότητες τους να είναι παρόμοια με τα CFCs και να μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ει δυνατόν, στις ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες (Σ.1.11).[28] Επιπλέον, η ύπαρξη ενός ή περισσοτέρων δεσμών C-F, παρά το γεγονός ότι

[c] **Global Warming Potential, GWP:** Δείκτης που αντικατοπτρίζει το ποσό της θερμότητας που παγιδεύεται στην ατμόσφαιρα, από συγκεκριμένη ποσότητα ενός εκπεμπόμενου θερμοκηπιακού αερίου, σε συγκεκριμένο χρονικό περιθώριο, σε σχέση με το CO_2, για το οποίο εξ ορισμού ο δείκτης παγκόσμιας θέρμανσης είναι GWP_{CO2}=1

$$GWP = \frac{RF_x \times \tau_x \times \left(1 - e^{\frac{-\tau H}{\tau_x}}\right)}{RF_{CO_2} \times \tau_{CO_2} \times \left(1 - e^{\frac{-\tau H}{\tau_{CO_2}}}\right)}$$

καθιστά τα CFCs, τα HFCs και τις εναλλακτικές τους ενώσεις θερμοκηπιακά αέρια, GHGs, είναι απαραίτητη καθώς προσδίδει τις απαιτούμενες σε αυτές φυσικοχημικές ιδιότητες (*C-F σχετικά αδρανείς δεσμοί χημικά*).[48]



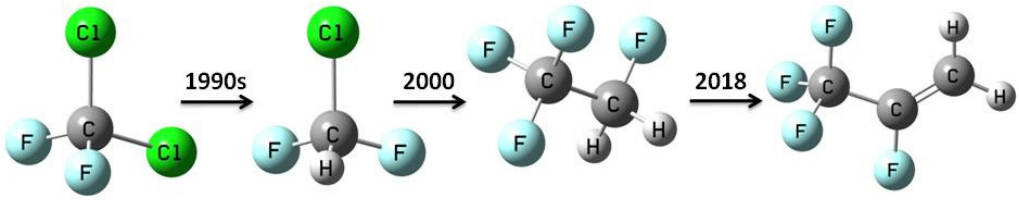
Σ.1.11 Συνοπτική παρουσίαση των διάφορων παραμέτρων που επηρεάζουν τον σχεδιασμό μίας νέας εναλλακτικής ψυκτικής ένωσης, καθώς και η επίδραση που έχει η παρουσία των ατόμων H, F και Cl στις ιδιότητες και τις παραμέτρους που χαρακτηρίζουν τις εναλλακτικές ενώσεις.[49-50]

Η 3^{η} προτεινόμενη γενιά εναλλακτικών ενώσεων θεωρείται υποκατηγορία των HFCs και συνίσταται από τους Υδροφθοροαιθέρες (*HFEs: HydroFluoroEthers*) και τις Υδροφθοροαλκοόλες (*HFAs: HydroFluoroAlcohols*), στις οποίες προστίθεται για πρώτη φορά ένα ετεροάτομο, το οξυγόνο, με σκοπό την αύξηση της δραστικότητας τους και κατά συνέπεια την μείωση του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής τους. Η παρουσία του ατόμου του οξυγόνου στο μόριο τους, συντελεί στην αύξηση της δραστικότητας των γειτονικών ατόμων υδρογόνου (*σε α-θέση*) ευνοώντας την απαγωγή τους από τα απορρυπαντικά της ατμόσφαιρας και την ταχύτερη ατμοσφαιρική τους αποικοδόμηση. Επίσης, η παρουσία υδροξυλομάδων στα μόρια των HFAs, καθιστά επιπλέον πιθανά μονοπάτια τροποσφαιρικής αποικοδόμησης, την υδρόλυση τους και την κατακρήμνισή τους κατόπιν διάλυσης τους στο νερό, μειώνοντας περαιτέρω τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής τους.[48] Ωστόσο, τόσο οι HFAs, όσο και οι HFEs χαρακτηρίζονται από GWP> 10 (*θεσμοθετημένο όριο από 2015* $GWP_{100}<10$), γεγονός που τις καθιστά μη ενδεικνυόμενες εναλλακτικές ενώσεις.[28]

Την πλέον πρόσφατη προτεινόμενη γενιά εναλλακτικών ενώσεων (*4^{η} γενιά*) την αποτελούν οι Υδροφθοροολεφίνες (*HFOs: HydroFluoroOlefins*), οι οποίες περιέχουν έναν ή παραπάνω διπλούς δεσμούς, μεταξύ των ανθράκων τους, στο μόριό τους, καθιστώντας τες, τις πρώτες προτεινόμενες ακόρεστες εναλλακτικές των CFCs και HFCs ενώσεις (*εναλλακτική ονομασία u-HFC: unsaturated HFC*). Η παρουσία του διπλού δεσμού συμβάλλει στην περαιτέρω μείωση του συνολικού χρόνου ζωής των ενώσεων, καθώς εκτός από την απευθείας απαγωγή υδρογόνου δημιουργείται ακόμη ένα μηχανιστικό μονοπάτι αντίδρασης, εκείνο της προσθήκης των δραστικών οντοτήτων στον >C=C<. Λόγω της αυξημένης δραστικότητας

των u-HFC, ως προς τα απορρυπαντικά της ατμόσφαιρας, χαρακτηρίζονται από μικρούς δείκτες GWP, ενώ η απουσία ατόμων Cl οδηγεί σε μηδενικούς δείκτες ODP. Εντούτοις, η ύπαρξη των δεσμών >C=C< συμβάλλει στην αύξηση της ευφλεκτότητας, "θυσιάζοντας" μέρος της χημικής αδράνειας, που απαιτείται ως ιδιότητα των εναλλακτικών ενώσεων.[49] Για τον λόγο αυτό η χρήση των HFO προτιμάται συνήθως υπό την μορφή μιγμάτων τους, με τα πιο αδρανή HFC (*HFC/HFO blends*). Τα HFOs αποτελούν αρκετά υποσχόμενες εναλλακτικές ενώσεις με πολλές από αυτές να έχουν ήδη αντικαταστάσει ενώσεις προηγούμενων γενιών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το HFO-1234yf ($GWP_{100}< 1$)[46], το οποίο βάσει της Οδηγίας 2006/40/EC του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου[51] έχει αντικαταστήσει πλήρως το HFC-134a ($GWP_{100}< 1360$)[46], στο σύνολο των συστημάτων κλιματισμού των μηχανοκίνητων οχημάτων από το 2018 (Σ.1.12).

Παρά το γεγονός ότι οι HFOs φέρονται ως οι πλέον υποσχόμενες εναλλακτικές ενώσεις των HFCs, το σύνολο των επιπτώσεων που μπορεί να έχουν, τόσο οι ίδιες, αλλά κυρίως τα προϊόντα της ατμοσφαιρικής τους αποικοδόμησης δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς. Παράλληλα, καθώς είναι η πιο πρόσφατα προτεινόμενη γενιά, η γενικότερη χρήση τους, αλλά και τα επίπεδα των εκπομπών τους, επί του παρόντος, δεν υπόκεινται σε καμία ρύθμιση.



CFC-12	HCFC-22	HFC-134a	HFO-1234yf
ODP			
0.73-0.81	0.019	0	0
GWP_{100}			
10.300	1780	1360	<1

Σ.1.12 Ενώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί σε συστήματα κλιματισμού μηχανοκίνητων οχημάτων από τις CFCs έως τις HFOs. Παρατηρείται η σταδιακή μετάβαση σε ενώσεις με μηδενικές τιμές ODP, καθώς επίσης η μείωση των GWP από γενιά σε γενιά, οδηγώντας σε πιο ασφαλείς ενώσεις απέναντι στο Κλίμα και την Ατμόσφαιρα.[46]

Για την εξακρίβωση των πιθανών επιπτώσεων της ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης των HFOs απαιτείται όχι μόνο ο προσδιορισμός του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής της κάθε προτεινόμενης ένωσης, αλλά επιπλέον, ο προσδιορισμός των προϊόντων του εκάστοτε μονοπατιού ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης. Η κινητική μελέτη των αντιδράσεων των HFO με τα επιμέρους οξειδωτικά της ατμόσφαιρας συμβάλλει στον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της κάθε αντίδρασης, ενώ σε συνδυασμό με την κατάλληλη τεχνική ανίχνευσης μπορεί να αποτελέσει μέσο για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής τους οξείδωσης.

Η συνδυαστική μελέτη προσδιορισμού των συντελεστών ταχύτητας αέριας φάσης των εναλλακτικών ενώσεων των CFCs με τα κυρίαρχα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, καθώς και ο

προσδιορισμός των τελικών προϊόντων οξείδωσης τους αποτελεί ένα από τα κυρίαρχα ερευνητικά αντικείμενα που απασχολεί το Εργαστήριο Φωτοχημείας και Κινητικής (LAPKIN), τις τελευταίες δύο δεκαετίες.[18, 25, 28, 48, 52-58] Μέρος του έργου αυτού αποτελεί και η παρούσα εργασία, αντικείμενο της οποίας αποτελεί η κινητική και μηχανιστική διερεύνηση των αντιδράσεων τριών εκ των απλούστερων Υδροφθοροολεφινών, με τα άτομα χλωρίου και τις ρίζες υδροξυλίου, με στόχο i) την κατανόηση του μηχανισμού αποικοδόμησης του συνόλου των HFOs, ii) τη διευκρίνιση των καθοριστικών δομικών παραγόντων που συντελούν στην ατμοσφαιρική τους δραστικότητα και κατά επέκταση στην επίδραση τους στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα και iii) την βέλτιστη σχεδίαση νέων εναλλακτικών ενώσεων, μέσω αξιοποίησης του συνόλου των πληροφοριών που θα προκύψουν από την παρούσα μελέτη. Στο κεφάλαιο που ακολουθεί παρατίθενται οι βασικές έννοιες της Χημικής Κινητικής.

Βιβλιογραφία

1. The Atmosphere. https://www.weather.gov/jetstream/atmos_intro (accessed 02/01/2022).
2. Buis, A. Earth's Atmosphere: A Multi-layered Cake. https://climate.nasa.gov/news/2919/earths-atmosphere-a-multi-layered-cake/ (accessed 08/01/2022).
3. Ibanez, J. G.; Hernandez-Esparza, M.; Doria-Serrano, C.; Fregoso-Infante, A.; Singh, M. M., *Περιβαλλοντική Χημεία Θεμελειώδεις Έννοιες*. Πρώτη ed.; Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης: 2016.
4. Wayne, R. P., *Chemistry of Atmospheres*. 2nd ed.; Oxford University Press Inc.: New York, 1991.
5. Brusseau, M. L.; Matthias, A. D.; Musil, S. A.; Bohn, H. L., Physical-Chemical Characteristics of the Atmosphere. 2019; pp 47-59.
6. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Second ed.; John Wiley & Sons: 2006.
7. Layers of Earth's Atmosphere. https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/layers-earths-atmosphere (accessed 02/01/2022).
8. Baliukin, I. I.; Bertaux, J.-L.; Quémerais, E.; Izmodenov, V. V.; Schmidt, W., SWAN/SOHO Lyman-α Mapping: The Hydrogen Geocorona Extends Well Beyond the Moon. *Journal of Geophysical Research: Space Physics* **2019,** *124* (2), 861-885.
9. The Atmospheric Window. https://www.weather.gov/jetstream/absorb (accessed 30/12/2021).
10. Tans, P.; Dlugokencky, E.; Miller, B. THE POWER OF GREENHOUSE GASES. https://gml.noaa.gov/ccgg/ghgpower/ (accessed 30/12/2021).
11. Salawitch, R. J.; Fahey, D. W.; Hegglin, M. I.; McBride, L. A.; Tribett, W. R.; Doherty, S. J., Twenty Questions and Answers About the Ozone Layer: 2018 Update, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018. World Meteorological Organization: Geneva, Switzerland, 2019.
12. A Story of Ozone: Earth's Natural Sunscreen. https://www.nasa.gov/content/goddard/a-story-of-ozone-earths-natural-sunscreen (accessed 05/01/2022).
13. Lecture 6. Absorption by atmospheric gases in the IR, visible and UV spectral regions. http://irina.eas.gatech.edu/EAS8803_Fall2009/Lec6.pdf (accessed 07/01/2022).
14. Brasseur, G.; Solomon, S., *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*. 2005.
15. Stamnes, K.; Thomas, G. E.; Stamnes, J. J., *Radiative Transfer in the Atmosphere and Ocean*. 2 ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2017.
16. Robert, C., Investigation of noctilucent cloud properties and their connection with solar activity. *http://elib.suub.uni-bremen.de/edocs/00101757-1.pdf* **2010**.
17. Ζάρας, Α. Μ. Η Επίδραση του Σχηματισμού Ενδιαμέσων Προϊόντων Πρόσθεσης Ατόμων Χλωρίου και Ριζών Υδροξυλίου στην Κινητική των Αντιδράσεων τους με Κεκορεσμένες Πτητικές Οργανικές Ενώσεις. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2005.
18. Παπαδημητρίου, Β. Χ. Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με Σειρά Φθοριωμένων Αλκοολών, στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση του Μηχανισμού Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησης τους. Δ.Δ., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2005.
19. Chapman, A. S., Theory of Upper-Atmosphere Ozone. *Mem.Roy.Meteorol.* **1930,** *3* (103).
20. Bates, D. R.; Nicolet, M., The photochemistry of atmospheric water vapor. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)* **1950,** *55* (3), 301-327.

21. Arsene, C.; Bougiatioti, A.; Kanakidou, M.; Bonsang, B.; Mihalopoulos, N., Tropospheric OH and Cl levels deduced from non-methane hydrocarbon measurements in a marine site. *Atmos. Chem. Phys.* **2007,** *7* (17), 4661-4673.
22. von Glasow, R., Pollution meets sea salt. *Nature Geoscience* **2008,** *1* (5), 292-293.
23. Platt, U.; Moortgat, G. K., Heterogeneous and Homogeneous Chemistry of Reactive Halogen Compounds in the Lower Troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1999,** *34* (1), 1-8.
24. Graedel, T. E.; Keene, W. C., Tropospheric budget of reactive chlorine. *Global Biogeochemical Cycles* **1995,** *9* (1), 47-77.
25. Αντωνοπούλου, Γ. Κινητική και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης Ατόμων Cl, με τις Απλούστερες Φθοριωμένες Ολεφίνες, CH_2=CFX (X: H, F), στην Αέρια Φάση. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2019.
26. Smith, I. W. M.; Ravishankara, A. R., Role of Hydrogen-Bonded Intermediates in the Bimolecular Reactions of the Hydroxyl Radical. *J. Phys. Chem. A* **2002,** *106* (19), 4798-4807.
27. Allan, B. J.; Plane, J. M. C.; Coe, H.; Shillito, J., Observations of NO3 concentration profiles in the troposphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2002,** *107* (D21), ACH 11-1-ACH 11-14.
28. Αγγελάκη, Μ. Ε. Ατμοσφαιρική Επίδραση (*E*)-$(CF_3)_2$CFCH=CHF: Κινητική, *k*(T,P), και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης με Άτομα Cl και Ταυτοποίηση Τελικών Προϊόντων Τροποσφαιρικής Οξείδωσης. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2017.
29. Παπαναστασίου, Δ. Κ. Κινητική και Μηχανιστική Μελέτη των Αντιδράσεων Ριζών Υδροξυλίου και Ατόμων Χλωρίου με Επιλεγμένη Σειρά Φθοριωμένων Αλδεΰδων στην Αέρια Φάση. Δ.Δ., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο Κρήτης, 2007.
30. Lovelock, J. E.; Maggs, R. J.; Wade, R. J., Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic. *Nature* **1973,** *241* (5386), 194-196.
31. Stolarski, R. S.; Cicerone, R. J., Stratospheric Chlorine: a Possible Sink for Ozone. *Canadian Journal of Chemistry* **1974,** *52* (8), 1610-1615.
32. Molina, M. J.; Rowland, F. S., Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature* **1974,** *249* (5460), 810-812.
33. Farman, J. C.; Gardiner, B. G.; Shanklin, J. D., Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction. *Nature* **1985,** *315* (6016), 207-210.
34. Bhartia, P. K.; McPeters, R. D., The discovery of the Antarctic Ozone Hole. *Comptes Rendus Geoscience* **2018,** *350* (7), 335-340.
35. United Nations, Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer, Treaty Series , vol. 1513, p. 293. https://treaties.un.org/doc/Treaties/1988/09/19880922%2003-14%20AM/Ch_XXVII_02p.pdf (accessed 10/01/2022).
36. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer (with annex). Concluded at Montreal on 16 September 1987. https://treaties.un.org/doc/publication/unts/volume%201522/volume-1522-i-26369-english.pdf (accessed 08/01/2022).
37. International Treaties and Cooperation about the Protection of the Stratospheric Ozone Layer. https://www.epa.gov/ozone-layer-protection/international-treaties-and-cooperation-about-protection-stratospheric-ozone (accessed 09/01/2022).
38. Kigali: A Huge Step Forward for Climate. https://earthobservatory.nasa.gov/blogs/earthmatters/2016/10/27/kigali-a-huge-step-forward-for-climate/ (accessed 09/01/2022).
39. Madronich, S.; Lee-Taylor, J. M.; Wagner, M.; Kyle, J.; Hu, Z.; Landolfi, R., Estimation of Skin and Ocular Damage Avoided in the United States through Implementation of the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. *ACS Earth and Space Chemistry* **2021,** *5* (8), 1876-1888.

40. What might have been. https://earthobservatory.nasa.gov/features/WorldWithoutOzone/page2.php (accessed 07/01/2022).
41. Newman, P. A., The way forward for Montreal Protocol science. *Comptes Rendus Geoscience* **2018,** *350* (7), 442-447.
42. UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. https://unfccc.int/files/essential_background/background_publications_htmlpdf/application/pdf/conveng.pdf (accessed 09/01/2022).
43. UNITED NATIONS, KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. https://unfccc.int/sites/default/files/resource/docs/cop3/l07a01.pdf (accessed 10/01/2022).
44. UNITED NATIONS, PARIS AGREEMENT. https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf (accessed 10/01/2022).
45. Paris Climate Agreement, 20/01/2021. https://www.whitehouse.gov/briefing-room/statements-releases/2021/01/20/paris-climate-agreement/ (accessed 09/01/2022).
46. WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 58 Geneva, Switzerland, 2018; p. 442.
47. UNITED NATIONS, AMENDMENT TO THE MONTREAL PROTOCOL ON SUBSTANCES THAT DEPLETE THE OZONE LAYER KIGALI, 15 OCTOBER 2016. https://treaties.un.org/doc/Treaties/2016/10/20161015%2003-23%20PM/Ch_XXVII-2.f-English%20and%20French.pdf (accessed 10/01/2022).
48. Σπιτιέρη, Χ. Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με το $(CF_3)_2C{=}CH_2$, στην Αέρια Φάση και Διερεύνση της Επίδρασης του στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο 2014.
49. Sicard, A. J.; Baker, R. T., Fluorocarbon Refrigerants and their Syntheses: Past to Present. *Chemical Reviews* **2020,** *120* (17), 9164-9303.
50. What makes a good refrigerant? https://www.fluorocarbons.org/hfcs-hfos-hcfos/what-makes-a-good-refrigerant/ (accessed 09/01/2022).
51. Official Journal of the European Union, DIRECTIVE 2006/40/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 17 May 2006 relating to emissions from air-conditioning systems in motor vehicles and amending Council Directive 70/156/EEC. https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:161:0012:0018:en:PDF (accessed 10/01/2022).
52. Καλούδης, Ν. Μελέτη της Ατμοσφαιρικής Επίδρασης του CF_3CH_2F (HFC-134a) και των Προϊόντων Αποικοδόμησης του, μέσω της Αντίδρασης του με Άτομα Cl. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2018.
53. Papadimitriou, V. C.; Burkholder, J. B., OH Radical Reaction Rate Coefficients, Infrared Spectrum, and Global Warming Potential of $(CF_3)_2CFCH{=}CHF$ (HFO-1438ezy(E)). *J. Phys. Chem. A* **2016,** *120* (33), 6618-6628.
54. Papadimitriou, V. C.; Lazarou, Y. G.; Talukdar, R. K.; Burkholder, J. B., Atmospheric Chemistry of $CF_3CF{=}CH_2$ and (Z)-$CF_3CF{=}CHF$: Cl and NO_3 Rate Coefficients, Cl Reaction Product Yields, and Thermochemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2011,** *115*, 167–181.
55. Baasandorj, M.; Knight, G.; Papadimitriou, V. C.; Talukdar, R. K.; Ravishankara, A. R.; Burkholder, J. B., Rate Coefficients for the Gas-Phase Reaction of the Hydroxyl Radical with CH2═CHF and CH2═CF2. *J. Phys. Chem. A* **2010,** *114* (13), 4619-4633.
56. Papadimitriou, V. C.; Talukdar, R. K.; Portmann, R. W.; Ravishankara, A. R.; Burkholder, J. B., CF3CF=CH2 and (Z)-CF3CF=CHF: temperature dependent OH rate coefficients and global warming potentials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008,** *10* (6), 808-820.

57. Papadimitriou, V. C.; Kambanis, K. G.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos, P., Kinetic Study for the Reactions of Several Hydrofluoroethers with Chlorine Atoms. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004,** *108* (14), 2666-2674.

58. Papadimitriou, V. C.; Prosmitis, A. V.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos, P., Absolute Reaction Rates of Chlorine Atoms with CF3CH2OH, CHF2CH2OH, and CH2FCH2OH. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003,** *107* (19), 3733-3740.

Κεφάλαιο ΙΙ
Χημική Κινητική

Μεταξύ των πλέον χαρακτηριστικών ιδιοτήτων ενός χημικού συστήματος, είναι η ικανότητα του να μεταβάλλει τη χημική του σύσταση με την πάροδο του χρόνου. Ο κλάδος της Φυσικοχημείας που ασχολείται με την μελέτη του ρυθμού μεταβολής της χημικής σύστασης ενός συστήματος και του μηχανισμού, μέσω του οποίου τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα, ονομάζεται Χημική Κινητική. Τα μελετώμενα συστήματα μπορούν να περιλαμβάνουν ενώσεις που βρίσκονται στην αέρια, την υγρή ή την στερεή κατάσταση. Η αλληλεπίδραση μεταξύ ενώσεων ίδιας φυσικής κατάστασης ονομάζεται ομογενής αντίδραση, ενώ στην περίπτωση που τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετικές φυσικές καταστάσεις, η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως ετερογενής.[1]

2.1 Ταχύτητα Αντίδρασης

Μία χημική μεταβολή, περιγράφεται από την γενική στοιχειομετρική έκφραση:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad \text{A.2.1}$$

όπου οι συντελεστές a, b, c, d περιγράφουν την στοιχειομετρία της αντίδρασης, με τα A, B και C, D να αποτελούν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης, αντίστοιχα. Ως στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης (*u*), ορίζεται ο ρυθμός μεταβολής (*αύξησης ή ελάττωσης*) των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων ή των προϊόντων [X] επί το αντίστροφο της στοιχειομετρικής παραμέτρου της εκάστοτε ένωσης (*1/x*).

$$u = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \qquad \text{E.2.1}$$

Το αρνητικό πρόσημο στην έκφραση της ταχύτητας των αντιδρώντων A και B έχει φυσική σημασία και δηλώνει την ελάττωση της συγκέντρωσης των ενώσεων αυτών με την πάροδο του χρόνου, ενώ αντίστοιχα το θετικό πρόσημο των προϊόντων C και D περιγράφει την αύξηση της συγκέντρωσής τους, κατά την πορεία της αντίδρασης. Οι διαστάσεις της ταχύτητας, *u*, είναι [συγκέντρωση]×[χρόνος]$^{-1}$ και οι μονάδες μέτρησης της ταχύτητας στο διεθνές σύστημα μονάδων (S.I.) είναι mol dm^{-3} s^{-1}. Εντούτοις, για αντιδράσεις που συντελούνται στην αέρια φάση οι πιο εύχρηστες μονάδες και αυτές που συναντώνται στην βιβλιογραφία είναι οι molecule cm^{-3} s^{-1}.[2]

2.2 Νόμος Ταχύτητας - Τάξη και Μοριακότητα Αντίδρασης – Χρόνος Ζωής

Ως Νόμος Ταχύτητας αντίδρασης ορίζεται η μαθηματική έκφραση, η οποία συνδέει την στιγμιαία ταχύτητα ενός αντιδρώντος ή προϊόντος και το γινόμενο των συγκεντρώσεων αντιδρώντων ή/και προϊόντων, υψωμένα σε κάποια δύναμη, με τον συντελεστή αναλογίας, *k*. Στην απλούστερη μορφή του ένας νόμος ταχύτητας συσχετίζει την στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης, με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων:

$$u = k\,[A]^n[B]^m \qquad \text{E.2.2}$$

Ο συντελεστής αναλογίας, *k* ονομάζεται συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης και εξαρτάται από την θερμοκρασία, στην οποία συντελείται η χημική αντίδραση, *k*(T), ενώ ανάλογα με την πολυπλοκότητα του μηχανισμού της εκάστοτε αντίδρασης μπορεί να εμφανίζει, επιπλέον, εξάρτηση και από την πίεση του συστήματος, *k*(T, P). Ο συντελεστής ταχύτητας μίας αντίδρασης, αποτελεί εγγενή ιδιότητα του εκάστοτε συστήματος, προσδιορίζεται πειραματικά και εκφράζει την πιθανότητα που έχουν τα αντιδρώντα μόρια,

αφότου "συγκρουστούν", να οδηγήσουν στον σχηματισμό προϊόντων. Η τιμή του συντελεστή ταχύτητας μίας αντίδρασης αποτελεί την κρίσιμη παράμετρο ώστε η διεργασία να χαρακτηριστεί ταχεία ή βραδεία.[3]

Οι εκθέτες n και m ορίζουν την τάξη της αντίδρασης, για τα επιμέρους συστατικά της, ενώ στην περίπτωση που ο νόμος ταχύτητας εκφράζεται ως ευθύ γινόμενο των συγκεντρώσεων αντιδρώντων ή/και προϊόντων, τότε, το άθροισμα όλων των εκθετών ορίζει την συνολική τάξη της αντίδρασης. Για παράδειγμα, βάσει της έκφρασης Ε.2.2, η τάξη της αντίδρασης για το συστατικό Α είναι $\tau_A = n$, για το συστατικό Β είναι $\tau_B = m$, ενώ καθόσον ο νόμος ταχύτητας είναι ευθύ γινόμενο ορίζεται η συνολική τάξη της αντίδρασης ως $\tau_R = n + m$. Η τάξη της αντίδρασης δεν έχει κάποια φυσική σημασία, και μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή, θετική ή αρνητική, ακέραια ή μη, με πιο συνήθεις τις τιμές 0-4.

Ο νόμος ταχύτητας προσδιορίζεται συνήθως εμπειρικά και μπορεί να περιλαμβάνει ακόμη και συγκεντρώσεις προϊόντων στην έκφραση του ενώ σε σύνθετες διεργασίες δεν είναι απαραίτητη η σύνδεσή του με την στοιχειομετρία της αντίδρασης. Μοναδική περίπτωση, κατά την οποία δύναται να προσδιοριστεί ο νόμος ταχύτητας χωρίς την διεξαγωγή πειράματος, αποτελούν οι στοιχειώδεις διεργασίες, δηλαδή οι διεργασίες, οι οποίες ολοκληρώνονται σε ένα στάδιο/κρούση. Στις στοιχειώδεις αντιδράσεις, τα αντιδρώντα θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από κατάλληλο ενεργειακό περιεχόμενο και προσανατολισμό, ώστε η κρούση τους να οδηγήσει απευθείας σε προϊόντα. Υπό αυτές τις συνθήκες, ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης αποτελεί ευθύ γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και η συνολική τάξη της αντίδρασης ταυτίζεται με τους εκθέτες της στοιχειομετρίας της και συμπίπτει με την μοριακότητα της αντίδρασης. Η έννοια της *μοριακότητας* ορίζεται μόνο στην περίπτωση των στοιχειωδών αντιδράσεων και δηλώνει τον αριθμό των μορίων που συμμετέχουν σε μία χημική διεργασία. Κατά συνέπεια, η μοριακότητα λαμβάνει ακέραιες τιμές, από 1 έως 3 και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ως *μονομοριακές, διμοριακές* ή *τριμοριακές*, αντίστοιχα, καθώς η πιθανότητα να βρεθούν ταυτόχρονα στον ίδιο χώρο περισσότερα από 3 άτομα/μόρια, με κατάλληλο προσανατολισμό και ενεργειακό περιεχόμενο, στην αέρια φάση, είναι εξαιρετικά μικρή. Παρά ταύτα μία απλή μορφή νόμου ταχύτητας δεν δηλώνει απαραίτητα στοιχειώδη διεργασία, καθώς ακόμη και σύνθετες αντιδράσεις δύναται να χαρακτηρίζονται από απλούς νόμους ταχύτητας αντίδρασης.

Η κινητική μελέτη αντιδράσεων στηρίζεται στην καταγραφή της μεταβολής των συγκεντρώσεων αντιδρώντων ή προϊόντων συναρτήσει του χρόνου. Ο διαχωρισμός των αντιδράσεων βάσει της τάξης τους, διευκολύνει την εξαγωγή απλών μαθηματικών εκφράσεων που συσχετίζουν την μεταβολή των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων με τον χρόνο.[4-5]

Η γνώση της μεταβολής της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος, σε συνάρτηση με τον χρόνο, χρησιμεύει επίσης στον προσδιορισμό του χρόνου ζωής της ένωσης αυτής. Ως χρόνος ζωής μίας ένωσης, τ, ορίζεται το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωσή της στο 1/e της αρχικής της τιμής. Αντίστοιχα, ως χρόνος ημιζωής, $\tau_{1/2}$, ορίζεται το χρονικό διάστημα που απαιτείται, ώστε η συγκέντρωση της ένωσης να μειωθεί στο μισό της (Π.2.1).

Π.2.1 Μαθηματικές εκφράσεις συσχέτισης της μεταβολής της συγκέντρωσης των αντιδρώντων με τον χρόνο, και εκφράσεις του χρόνου ημιζωής ($\tau_{1/2}$) ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης.[6]

Αντίδραση	Τάξη	Έκφραση	$\tau^{A}_{1/2}$
$\longrightarrow$ P	0	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$\frac{[A]_0}{2k}$
A $\longrightarrow$ P	1	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$	$\frac{(ln2)}{k}$
A + B $\longrightarrow$ P	2	$([A]_0 - [B]_0)^{-1} \ln\{([B]_0[A]_t)([A]_0 - [B]_t)^{-1}\} = kt$	$\frac{1}{(k[A]_0)}$
nA $\longrightarrow$ P (n ≠1)	N	$([A]_t^{n-1})^{-1} - ([A]_0^{n-1})^{-1} = n(n-1)kt$	$\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)(A_0)^{n-1}}$

2.3 Σύνθετες Αντιδράσεις

Ως σύνθετες αντιδράσεις χαρακτηρίζονται οι διεργασίες, οι οποίες συντελούνται σε παραπάνω από ένα στάδια. Το σύνολο των σταδίων συνθέτουν τον μηχανισμό της αντίδρασης και κάθε ένα στάδιο αποτελεί στοιχειώδη διεργασία. Οι σύνθετες αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τις διαδοχικές και τις παράλληλες αντιδράσεις.

Ως διαδοχικές χαρακτηρίζονται αντιδράσεις που εξελίσσονται χρονικά επάλληλα και το προϊόν της πρώτης αντίδρασης αποτελεί αντιδρών της δεύτερης. Πιο συγκεκριμένα, το αντιδρών A μετατρέπεται στο προϊόν B με ένα συντελεστή ταχύτητας k_α και το B, στη συνέχεια, μετατρέπεται στο προϊόν C με ένα συντελεστή k_b.

$$A \overset{k_a}{\rightarrow} B \overset{k_b}{\rightarrow} C \qquad \text{A.2.2}$$

Ο νόμος ταχύτητας για τις δύο διαδοχικές αντιδράσεις όσον αφορά το ενδιάμεσο προϊόν B είναι:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k_b[B] \qquad \text{E.2.3}$$

Στις διαδοχικές αντιδράσεις ανήκουν και οι αντιστρεπτές διεργασίες, όπως για παράδειγμα η παρακάτω αντίδραση:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad \text{A.2.3}$$

Στην περίπτωση των παράλληλων αντιδράσεων, ένα κοινό αντιδρών καταναλώνεται, συγχρόνως, με περισσότερους από έναν τρόπους, παράγοντας διαφορετικά προϊόντα (*παράλληλα μονοπάτια*):

$$A \overset{k_1}{\rightarrow} B \qquad \text{A.2.4}$$

$$A \overset{k_2}{\rightarrow} C \qquad \text{A.2.5}$$

$$A \overset{k_3}{\rightarrow} D \qquad \text{A.2.6}$$

2.4 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Θερμοκρασία

Όπως αναφέρθηκε, ο συντελεστής ταχύτητας μίας αντίδρασης εξαρτάται από την θερμοκρασία, στην οποία συντελείται η διεργασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα χημικό σύστημα στην αέρια φάση οδηγεί στην αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα κρούσεων μεταξύ τους στον χώρο. Στην περίπτωση των στοιχειωδών διεργασιών η αύξηση των αριθμών των κρούσεων συνεπάγεται την αύξηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, καθώς αυξάνεται η πιθανότητα να βρεθούν ταυτόχρονα στον ίδιο χώρο άτομα/μόρια με κατάλληλο ενεργειακό περιεχόμενο και γεωμετρικό προσανατολισμό, ώστε η κρούση τους να οδηγήσει σε προϊόντα. Το 1889 ο Svante Arrhenius[7] συνδυάζοντας δεδομένα προηγούμενων εργασιών[8] πρότεινε την ομώνυμη εμπειρική έκφραση, βάσει της οποίας περιγράφεται η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία:

$$k = Ae^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)} \qquad \text{E.2.4}$$

Η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα μία διεργασία υπεισέρχεται ως παράμετρος στον εκθετικό όρο της έκφρασης, μέσω του οποίου εκφράζεται η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Στον εκθετικό όρο περιέχονται επίσης η Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a και η παγκόσμια σταθερά των αερίων, R = 8.3145 J $K^{-}1mol^{-1}$. Η Ενέργεια Ενεργοποίησης χαρακτηρίζεται ως το *κινητικό κριτήριο* για την διεξαγωγή η όχι μίας χημικής αντίδρασης, καθώς περιγράφει την ελάχιστη μεταφορική ενέργεια που απαιτείται (*κατανομή Maxwell-Boltzmann*), για να υπερνικηθούν οι ηλεκτρονιακές απώσεις μεταξύ των αντιδρώντων ατόμων/μορίων, κατά την προσανατολισμένη κρούση τους, ώστε να σχηματιστούν προϊόντα, μέσω διάσπασης και δημιουργίας χημικών δεσμών.

Ο προεκθετικός παράγοντας ή παράγοντας συχνοτήτων, *A*, αφορά στις απαραίτητες γεωμετρικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται, προκειμένου μία κρούση να είναι αποτελεσματική και να οδηγήσει στον σχηματισμό προϊόντων.

Και οι δύο παράγοντες, E_a και *A*, προσδιορίζονται πειραματικά, μέσω μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας σε εύρος θερμοκρασιών, *k*(T). Συγκεκριμένα, μέσω κατασκευής διαγραμμάτων lnk vs (1/T), και κατάλληλης προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσδιορίζεται από την κλίση της ευθείας, E_a/R, η E_a εκφραζόμενη συνήθως σε μονάδες KJ mol^{-1}. Από την τεταγμένη επί τον άξονα y προσδιορίζεται ο παράγοντας συχνοτήτων, *A*, οι μονάδες του οποίου είναι ίδιες με αυτές του συντελεστή ταχύτητας.

Το σύνολο των στοιχειωδών διεργασιών ακολουθεί *Arrhenius* συμπεριφορά, δηλαδή η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται την αύξηση του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης και η διεργασία χαρακτηρίζεται από θετική Ενέργεια Ενεργοποίησης ($E_a \geq 0$). Οποιαδήποτε απόκλιση από την Arrhenius συμπεριφορά δηλώνει σύνθετο μηχανισμό αντίδρασης και η Ενέργεια Ενεργοποίησης της συνολικής διεργασίας (E_{eff}) προκύπτει ως το άθροισμα των E_a που χαρακτηρίζουν τα επιμέρους στάδια του μηχανισμού. Η πειραματικά προσδιοριζόμενη E_{eff} μπορεί να είναι θετική, αρνητική ή μηδέν και συνεπώς οποιαδήποτε θετική ενέργεια ενεργοποίησης δεν δηλώνει απαραίτητα στοιχειώδη διεργασία. Ως εκ τούτου, η E_a αποτελεί ένα κρίσιμο μέγεθος, μέσω του οποίου μπορούν να εξαχθούν σημαντικές πληροφορίες για το είδος του μηχανισμού μίας αντίδρασης.

Πρόσφατες έρευνες που ασχολούνται με την κινητική αντιδράσεων και την εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας από την θερμοκρασία αναφέρουν την εμφάνιση καμπύλωσης στα πειραματικά δεδομένα, και ως εκ τούτου την απόκλιση τους από την αναμενόμενη, κατά *Arrhenius*, συμπεριφορά.[9-11] Η καμπύλωση των πειραματικών δεδομένων μπορεί να οφείλεται σε αρκετούς παράγοντες όπως i) την πραγματοποίηση της αντίδρασης μέσω πολλαπλών, παράλληλων ή/και διαδοχικών καναλιών ii) την ύπαρξη των αντιδρώντων σε διάφορες ισομερείς μορφές και iii) τη συνεισφορά του φαινομένου σήραγγος (*tunneling effect*), όταν πειράματα διεξάγονται σε εκτενές θερμοκρασιακό εύρος.[12] Για την πληρέστερη αντιπροσώπευση της πειραματικής τάσης των σημείων έχει χρησιμοποιηθεί μία τροποποιημένη έκφραση *Arrhenius*, στην οποία η θερμοκρασία υπεισέρχεται και στον παράγοντα των συχνοτήτων, υποδεικνύοντας την εξάρτηση του προεκθετικού παράγοντα από την θερμοκρασία.

$$k = \alpha T^n e^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)} \qquad \text{E.2.5}$$

Για την πλήρη μηχανιστική διερεύνηση ενός σύνθετου μηχανισμού αντίδρασης κρίνεται απαραίτητη η επιπλέον μελέτη της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από την πίεση του συστήματος.

2.5 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Πίεση

Οι σύνθετες αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από περίπλοκους μηχανισμούς, οι οποίοι συντελούνται συχνά μέσω σχηματισμού ενός ενεργειακά διεγερμένου ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης (*Adduct*). Στην προσπάθεια του να εξηγήσει τον μηχανισμό αντιδράσεων, με οιωνεί μοριακότητα 1, A→ B, ο Lindemann (*1922*)[13] πρότεινε το παρακάτω μηχανιστικό σχήμα:

$$A + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^* + M \qquad \text{A.2.7}$$

$$A^* \overset{k_2}{\rightarrow} B \qquad \text{A.2.8}$$

Βάσει της παραπάνω μηχανιστικής πορείας, το αντιδρών A διεγείρεται ενεργειακά προς A^*, μέσω κρούσεων με ένα τρίτο σώμα [M] (*He, Ar, N_2, SF_6: κατανομή Maxwell*), το οποίο μεταφέρει ενέργεια και είναι χημικά αδρανές. Σε δεύτερο στάδιο η διεγερμένη οντότητα A^* μπορεί, είτε να αποδιεγερθεί, μέσω κρούσεων, με ένα συντελεστή ταχύτητας k_{-1}, είτε να αυτοδιαχειριστεί την περίσσεια ενέργειας, ανακατανέμοντας την στους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας της, οδηγώντας στην παραγωγή του B, με ένα συντελεστή ταχύτητας k_2.

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] \qquad \text{E.2.6}$$

Ο νόμος ταχύτητας για τον σχηματισμό του προϊόντος B περιλαμβάνει το A^*, το οποίο χαρακτηρίζεται ως ενδιάμεσο προϊόν, καθώς συμμετέχει σε δύο παράλληλες συναγωνιστικές αντιδράσεις, χωρίς να συσσωρεύεται με αποτέλεσμα να μπορεί να εφαρμοστεί για το συγκεκριμένο ενδιάμεσο η προσέγγιση στάσιμης κατάστασης (*S.S.A.: Steady State Approximation, $d[X]/dt \cong 0$*). Μέσω της S.S.A. και τους επιμέρους νόμους

ταχύτητας, για τις στοιχειώδεις διεργασίες, προκύπτει μία μαθηματική έκφραση για το [A*], η οποία αντικαθίσταται στον νόμο ταχύτητας της εξίσωσης Ε.2.6.

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] \cong 0 \qquad \text{E.2.7}$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_2 + k_{-1}[M]} \qquad \text{E.2.8}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_2 k_1[A][M]}{k_2 + k_{-1}[M]} \qquad \text{E.2.9}$$

Παρατηρείται, ότι ο νόμος ταχύτητας που προκύπτει από την Ε.2.9, είναι σύνθετος και δεν καθίσταται δυνατός ο ορισμός της συνολικής τάξης της εν λόγω αντίδρασης. Ωστόσο, λόγω συμμετοχής του τρίτου σώματος στην έκφραση του νόμου ταχύτητας είναι δυνατή η περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού, βάσει της συγκέντρωσης του [M], η οποία ταυτίζεται με την συνολική πίεση στην οποία διεξάγεται η αντίδραση. Λαμβάνοντας υπόψη δύο ακραίες περιπτώσεις α) την παρουσία άπειρης αφθονίας τρίτου σώματος ($P \rightarrow \infty$) και β) την πλήρη απουσία τρίτου σώματος ($P \rightarrow 0$), ο νόμος ταχύτητας μεταβάλλεται ως εξής:

Στην περίπτωση άπειρης αφθονίας τρίτου σώματος, η τιμή του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, k_2 έχει αμελητέα συνεισφορά στην έκφραση (k_{-1}[M]>>> k_2) και η αντίδραση ακολουθεί κινητική 1ης τάξης:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_2 k_1[A]}{k_{-1}} \qquad \text{E.2.10}$$

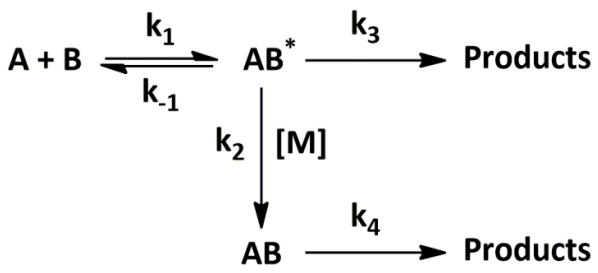
Αντίθετα, στην περίπτωση πλήρους απουσίας τρίτου σώματος, ο όρος k_{-1}[M] μπορεί να παραλειφθεί (k_2>>> k_{-1}[M]) και η αντίδραση ακολουθεί κινητική 2ης τάξης:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][M] \qquad \text{E.2.11}$$

Συνοπτικά, για 'μονομοριακές' αντιδράσεις, ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης περιγράφεται από την έκφραση Ε.2.12:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{uni}[A] \quad \text{όπου:} \; k_{uni} = \frac{k_2 k_1[M]}{k_2 + k_{-1}[M]} \qquad \text{E.2.12}$$

Το συγκεκριμένο μοντέλο εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση μπορεί να επεκταθεί και σε "τριμοριακές" αντιδράσεις επανασχηματισμού ριζών ή προσθήκης δραστικών οντοτήτων (*μόρια ανοιχτής στιβάδας, άτομα χλωρίου/ ρίζες υδροξυλίου*) σε μόρια που περιέχουν διπλούς δεσμούς (*μόρια κλειστής στιβάδας*), όπως οι μελετώμενες αντιδράσεις της παρούσας εργασίας (Σ.2.1).



Σ.2.1 Προτεινόμενο μηχανιστικό σχήμα για μια σύνθετη αντίδραση συνδυασμού δύο μορίων A και B, η οποία περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός ενεργειακά διεγερμένου ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης (AB*, *Adduct*). Στο σχήμα συμπεριλαμβάνονται οι δύο παράλληλες συναγωνιστικές διεργασίες: η σταθεροποίηση του adduct μέσω κρούσεων με το τρίτο σώμα, [M] (k_2) και η διάσπαση του προς τα αρχικά αντιδρώντα (k_{-1}). Το κινητικό σχήμα της συνολικής διεργασίας περιγράφεται από την έκφραση Troe. Επιπλέον, στο σχήμα, αποτυπώνεται η διάσπαση του adduct προς διαφορετικά προϊόντα, μέσω ενός παράλληλου συναγωνιστικού μονοπατιού, η οποία ακολουθεί κινητική 2ης τάξης (k_3) και περιγράφεται από τον Μηχανισμό Χημικής Ενεργοποίησης (*CAM: Chemical Activation Mechanism*).[14]

Κατά την αντίδραση προσθήκης δραστικών οντοτήτων, *B*, στον διπλό δεσμό μορίων κλειστής στιβάδας, *A*, σχηματίζεται ένα δονητικο-περιστροφικά διεγερμένο ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης (*Adduct*, AB^*), με ένα συντελεστή ταχύτητας k_1. Ο σχηματισμός του adduct μπορεί να έπεται ή/και να προηγείται χρονικά της μεταβατικής κατάστασης (*$TS^{\ddagger}$: Transition State*), αλλά σίγουρα διαφοροποιείται πλήρως από το σύμπλοκο της μεταβατικής κατάστασης, ενώ επιπλέον το adduct θεωρείται απομονώσιμη χημική οντότητα, λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής που το χαρακτηρίζει.[12] Εφόσον σχηματιστεί το adduct, δύναται να συμμετέχει σε τρεις παράλληλες συναγωνιστικές διεργασίες κατανάλωσης, ανάλογα με την πίεση στην οποία διεξάγεται η αντίδραση (*Πίεση= Συγκέντρωση Τρίτου Σώματος [M]*). Άλλες παράμετροι που καθορίζουν το γίγνεσθαι του adduct είναι η φύση του τρίτου σώματος, το μέγεθος των ατόμων που εμπλέκονται στο σχηματισμό του adduct, οι δονητικοί και οι περιστροφικοί του βαθμοί ελευθερίας, καθώς επίσης ηλεκτρονικοί παράγοντες που θα καθορίσουν τη σταθεροποίησή του. Συνεπώς, για δεδομένες συνθήκες, το adduct μπορεί να σταθεροποιηθεί, μέσω απαγωγής της περίσσειας της ενέργειας τους από το τρίτο σώμα (k_2), να διασπαστεί προς τα αρχικά αντιδρώντα (k_{-1}) ή/και να μετασχηματιστεί σε διαφορετικά προϊόντα (k_3), μέσω μιάς παράλληλης διεργασίας, ως προς τη σταθεροποίησή του. Το τρίτο σώμα είναι και σε αυτή την περίπτωση ένα χημικά αδρανές άτομο ή μόριο το οποίο απάγει την περίσσεια ενέργειας από το adduct, μέσω κρούσεων, με το ίδιο να απομακρύνεται μεταφορικά διεγερμένο. Η φύση του *M* η σφοδρότητα και το είδος (μαλακή ή σκληρή) της κρούσης καθορίζουν την ικανότητα του *M* να απάγει την περίσσεια ενέργειας (*third body efficiency*) επηρεάζοντας έτσι, σημαντικά, την σταθεροποίηση του adduct και κατά συνέπεια τον συνολικό συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης.[14]

Λαμβάνοντας υπόψη δύο από τις συναγωνιστικές διεργασίες: α) την σταθεροποίηση του adduct μέσω κρούσεων με το [M] (*φυσική διεργασία*) και β) την διάσπαση του σε αρχικά αντιδρώντα (*χημική διεργασία*), ο νόμος ταχύτητας που προκύπτει για το AB είναι:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2[AB^*][M] \qquad \text{E.2.13}$$

Σε πλήρη αναλογία με τον μηχανισμό Lindemann-Hinselwood για την διερεύνηση του μηχανισμού και με εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης για το διεγερμένο ενδιάμεσο:

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[AB^*] - k_2[AB^*][M] \cong 0 \qquad \text{E.2.14}$$

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1}+k_2[M]} \qquad \text{E.2.15}$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2[M]\frac{k_1[A][B]}{k_{-1}+k_2[M]} \qquad \text{E.2.16}$$

Όπου για τις δύο οριακές περιπτώσεις πίεσης, ο νόμος τροποποιείται περαιτέρω:

$$P \longrightarrow \infty : \; k_2[M] \gg k_{-1}, \quad \frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B], \quad k_\infty = k_1 \qquad \text{E.2.17}$$

$$P \longrightarrow 0 : \; k_{-1} \gg k_2[M], \quad \frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}[A][B][M], \quad k_0 = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} \qquad \text{E.2.18}$$

Η αλλαγή στην τάξη της αντίδρασης με την αύξηση της πίεσης υποδηλώνει ως καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης τον σχηματισμό του διεγερμένου ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης, AB^*.

Οι καταχρηστικά αναφερόμενες ως 'τριμοριακές αντιδράσεις' (*καταχρηστικά καθώς δεν πρόκειται για στοιχειώδεις διεργασίες*), που συντελούνται μέσω του παραπάνω μηχανισμού και η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία και την πίεση, περιγράφονται μέσω της έκφρασης Troe:

$$k_{ter}(T,M) = \left(\frac{k_\infty(T)k_0[M]}{k_0(T)[M]+k_\infty(T)}\right) F_c^{\left\{1+\left[\log_{10}\left(\frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)}\right)\right]^2\right\}^{-1}} \qquad \text{E.2.19}$$

όπου

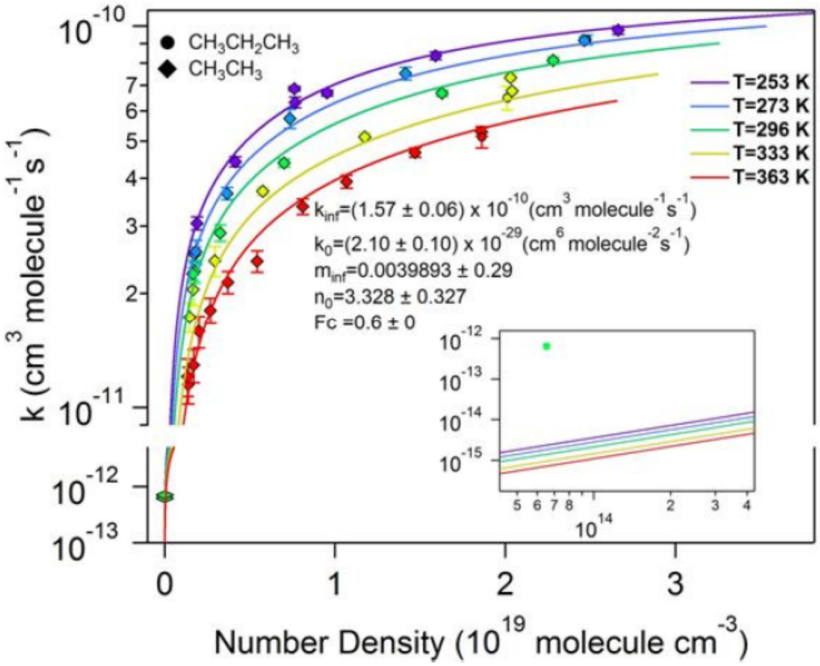
$$k_0(T) = k_0(298\,K) \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-n} \qquad \text{E.2.20}$$

$$k_\infty(T) = k_\infty(298\,K) \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-m} \qquad \text{E.2.21}$$

Η παράμετρος διεύρυνσης F_c (*F_c: Center Broadening Factor*) σχετίζεται με την διεύρυνση των ενεργειακών καταστάσεων, την μεταφορά ενέργειας μεταξύ των μορίων και την σφοδρότητα της κρούσης.[4] Ανάλογα με το είδος των ενώσεων που συμμετέχουν στην κρούση (*άτομα ή μόρια και γραμμικά ή μη μόρια*) η παράμετρος F_c παίρνει τιμές από 0.35-0.53,[15] με περιπτώσεις αντιδράσεων που η τιμή του μπορεί να φτάνει μέχρι και 1.3. Ωστόσο, για αντιδράσεις ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος η επιτροπή αποτίμησης φωτοχημικών διεργασιών της ατμόσφαιρας, NASA/JPL[12] συστήνει την χρήση της τιμής 0.6, καθώς αναπαριστά ικανοποιητικά την πλειονότητα των πειραματικών δεδομένων, που αφορούν σε ατμοσφαιρικές διεργασίες. Αξίζει να αναφερθεί ότι η παράμετρος F_c δύναται να μεταβάλλεται ανάλογα με την φύση των μελετώμενων μορίων, αλλά και την θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Επιπλέον οι εκθέτες n, m

υποδεικνύουν την θερμοκρασιακή εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης στις ακραίες οριακές συνθήκες πίεσης, k_0 και k_∞, αντίστοιχα.

Η έκφραση Troe χρησιμοποιείται για την προσαρμογή της μειούμενης τάσης (*fall-off curve*) του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, από το μέγιστο όριο του k_∞, που παρατηρείται με την μείωση της συνολικής πίεσης και συμπεριλαμβάνει την αλλαγή τάξης της διεργασίας.[15] Για τον βέλτιστο προσδιορισμό των παραμέτρων k_0, k_∞, n και m απαιτούνται πειραματικές μετρήσεις του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ενδιαφέροντος, σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών, k(T,P) (Σ.2.2).



Σ.2.2 Παράδειγμα χρήσης της έκφρασης Troe για την προσαρμογή της μειούμενης τάσης του συντελεστή ταχύτητας (*fall off curve*) της αντίδρασης Cl + CH_2=CHF.[4] Στο διάγραμμα απεικονίζονται οι πειραματικές μετρήσεις του συνολικού συντελεστή ταχύτητας k_{ter} (*άξονας y*) σε δεδομένο εύρος πιέσεων (*Αριθμητική Πυκνότητα: Συνολική πίεση, εκφρασμένη σε molecule cm^{-3}, άξονας x*) και θερμοκρασιών (*διαφορετικά χρώματα*). Οι χρωματιστές καμπύλες αποτελούν την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με την έκφρασης Troe, από την οποία προκύπτουν οι παράμετροι k_∞(k_{inf}), k_0, *m* και *n* (ένθετα στο διάγραμμα), με την παράμετρο F_c να διατηρείται σταθερή, F_c=0.6. Στο ένθετο διάγραμμα αποτυπώνεται η σημαντική απόκλιση της προσαρμογής από τον μετρούμενο συντελεστή ταχύτητας στο όριο μηδενικής πίεσης.

Κινητικές και μηχανιστικές μελέτες[14, 16-17] σύνθετων αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται μέσω σχηματισμού adduct έχουν οδηγήσει στην ταυτοποίηση προϊόντων, τα οποία δεν προκύπτουν από την σταθεροποίηση του adduct μέσω κρούσεων, αλλά από την επακόλουθη διάσπαση του, μέσω ενός παράλληλου μονοπατιού αντίδρασης (k_3). Η δεύτερης τάξης κινητική αυτή διεργασία (k_3) συναγωνίζεται την 'τριμοριακή' σταθεροποίηση του adduct, μέσω κρούσεων (k_2) και την διάσπαση του προς τα αρχικά αντιδρώντα (k_{-1}). Ο σχηματισμός των προϊόντων, μέσω μίας παράλληλης συναγωνιστικής διεργασίας (k_3), προϋποθέτει τον σχηματισμό του adduct και ο εν λόγω μηχανισμός

χαρακτηρίζεται ως 'Μηχανισμός Χημικής Ενεργοποίησης' (*CAM: Chemical Activation Mechanism*).

Ο προσδιορισμός του συνολικού συντελεστή ταχύτητας k_{eff}, απαιτεί την συμπερίληψη όλων των επιμέρους σταδίων του μηχανισμού (k_1, k_{-1}, k_2 και k_3), η οποία περιγράφεται βάσει της προτεινόμενης από τους Tyndall *et al.*[16] έκφρασης:

$$k_{eff}(T,M) = k_{ter}(T,M) + k_{bi}(T,M) \qquad \text{E.2.22}$$

όπου k_{bi} ο συντελεστής ταχύτητας της παράλληλης διεργασίας:

$$k_{bi}(T,M) = k_{int}\left(1 - \frac{k_{ter}(T,M)}{k_{\infty}(T)}\right) \qquad \text{E.2.23}$$

και k_{int} ο συντελεστής ταχύτητας της διεργασίας όταν το τρίτο σώμα λαμβάνει την οριακή τιμή μηδέν (*[M]=0*), ο οποίος περιγράφεται από την έκφραση Arrhenius:

$$k_{int} = Ae^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)} \qquad \text{E.2.24}$$

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα επιμέρους στάδια του μηχανισμού, ο νόμος ταχύτητας για τον σχηματισμό του σταθεροποιημένου adduct τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[AB^*] - k_2[AB^*][M] - k_3[AB^*] \cong 0 \qquad \text{E.2.25}$$

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1}+k_2[M]+k_3} \qquad \text{E.2.26}$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2[M]\frac{k_1[A][B]}{k_{-1}+k_2[M]+k_3} \qquad \text{E.2.27}$$

όπου για τις δύο οριακές περιπτώσεις πίεσης, προκύπτει:

$$P \longrightarrow \infty : \; k_2[M] \gg k_{-1} + k_3, \; \frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B], \; k_{\infty} = k_1 \qquad \text{E.2.28}$$

$$P \longrightarrow 0 : \; k_{-1} + k_3 \gg k_2[M], \; \frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_2k_1}{k_{-1}+k_3}[A][B][M], \; k_0 = \frac{k_2k_1}{k_{-1}+k_3} \qquad \text{E.2.29}$$

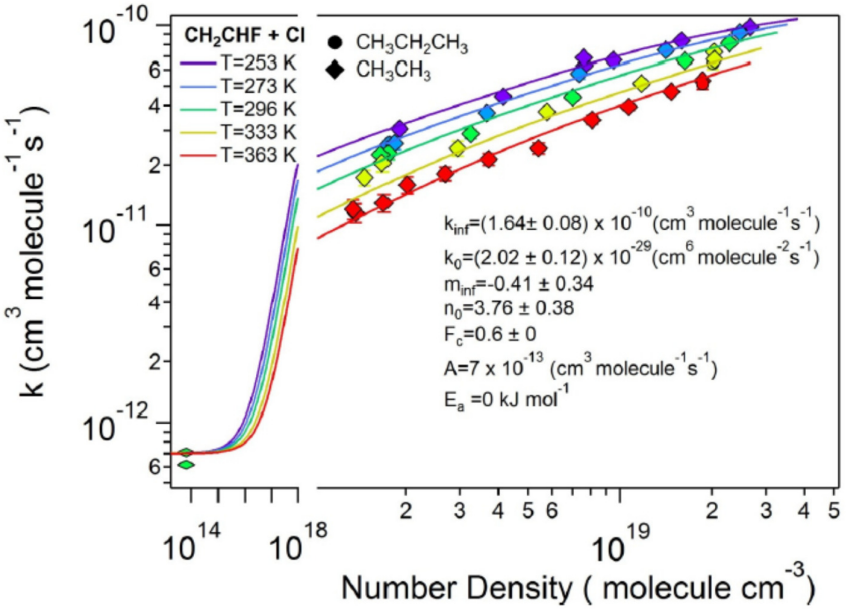
Τέλος, με αντίστοιχη διερεύνηση για τον συντελεστή της δεύτερης τάξης, παράλληλης, κινητικής διεργασίας προκύπτει:

$$\frac{d[Products]}{dt} = k_3[AB^*] = k_3\frac{k_1[A][B]}{k_{-1}+k_2[M]+k_3} \qquad \text{E.2.30}$$

$$P \longrightarrow 0 : \; k_{-1} + k_3 \gg k_2[M], \; \frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_3k_1}{k_{-1}+k_3}[A][B], \; k_{int} = \frac{k_3k_1}{k_{-1}+k_3} \qquad \text{E.2.31}$$

Για τον προσδιορισμό της συνεισφοράς του εν λόγω συντελεστή 2^{ης} τάξης στον συνολικό συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, k_{eff}, απαιτείται η, εν γένει δύσκολη, διεξαγωγή πειραμάτων κινητικής στο όριο μηδενικής πίεσης και εάν είναι εφικτό, ο προσδιορισμός της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, στο συγκεκριμένο όριο, από τη θερμοκρασία.

Η διεξαγωγή κινητικών μετρήσεων σε εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων συμπεριλαμβάνοντας το όριο μηδενικής πίεσης και η προσαρμογή της τάσης των πειραματικών σημείων με την εξίσωση Ε.2.22, καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό των παραμέτρων k_0, k_∞, n, m, A και E_{eff}, που αντιπροσωπεύουν το μελετώμενο σύστημα.



Σ.2.3 Παράδειγμα προσαρμογής πειραματικών δεδομένων, που περιγράφουν τη μειούμενη τάση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH_2=CHF συμπεριλαμβάνοντας ενδεχόμενα παράλληλα μονοπάτια αντίδρασης, με την χρήση του μηχανιστικού μοντέλου CAM.[4] Στο διάγραμμα απεικονίζονται οι πειραματικές μετρήσεις του συνολικού συντελεστή ταχύτητας k_{eff} (*άξονας y*), σε δεδομένο εύρος πιέσεων (*Αριθμητική Πυκνότητα= Πίεση, άξονας x*) και θερμοκρασιών (*διαφορετικά χρώματα*). Οι χρωματιστές καμπύλες αποτελούν την προσαρμογή των πειραματικών σημείων βάσει της έκφρασης k_{eff} (έκφραση Troe και μηχανιστικό μοντέλο CAM), από την οποία προκύπτουν οι παράμετροι k_∞(k_{inf}), k_0, m, n, A, E_α. (ένθετα στο διάγραμμα),με την παράμετρο F_c να διατηρείται σταθερή, F_c=0.6.

Στην παρούσα μελέτη και για το εύρος πιέσεων που διεξήχθησαν τα κινητικά πειράματα η έκφραση Troe προσαρμόζει ικανοποιητικά το σύνολο των πειραματικών δεδομένων και ήταν αυτή που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία τους.

Βιβλιογραφία

1. Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L.; Hase, W. L., *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall: 1999.
2. Atkins, P.; de Paula, J., *Atkins' Physical Chemistry*. OUP Oxford: 2010.
3. Αγγελάκη, Μ. Ε. Ατμοσφαιρική Αποικοδόμηση και Επίδραση στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και την Κλιματική Αλλαγή Προϊόντων Καύσης Βιομάζας με Βάση το Φουράνιο: Κινητική και Μηχανιστική Διερεύνηση. Δ.Δ, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2021.
4. Αντωνοπούλου, Γ. Κινητική και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης Ατόμων Cl, με τις Απλούστερες Φθοριωμένες Ολεφίνες, CH_2=CFX (X: H, F), στην Αέρια Φάση. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2019.
5. Σπιτιέρη, Χ. Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με το $(CF_3)_2C=CH_2$, στην Αέρια Φάση και Διερεύνση της Επίδρασης του στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο 2014.
6. Pilling, M. J.; Seakins, P. W., *Reaction Kinetics*. University Press: 1999.
7. Arrhenius, S., Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889,** *4U* (1), 226-248.
8. Jacobus H. van 't Hoff Biographical. https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1901/hoff/biographical/ (accessed 10/01/2022).
9. Zellner, R., Non-Arrhenius behavior in bimolecular reactions of the hydroxyl radical. *Journal of Physical Chemistry* **1979,** *83* (1), 18-23.
10. Tully, F.; Ravishankara, A., Flash photolysis-resonance fluorescence kinetic study of the reactions hydroxyl+ molecular hydrogen. fwdarw. water+ atomic hydrogen and hydroxyl+ methane. fwdarw. water+ methyl from 298 to 1020 K. *The Journal of Physical Chemistry* **1980,** *84* (23), 3126-3130.
11. Papadimitriou, V. C.; Burkholder, J. B., OH Radical Reaction Rate Coefficients, Infrared Spectrum, and Global Warming Potential of (CF3)2CFCH═CHF (HFO-1438ezy(E)). *The Journal of Physical Chemistry A* **2016,** *120* (33), 6618-6628.
12. Burkholder, J. B.; Sander, S. P.; Abbatt, J.; Barker, J. R.; Cappa, C.; Crounse, J. D.; Dibble, T. S.; Huie, R. E.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; Orkin, V. L.; Percival, C. J.; Wilmouth, D. M.; H.;, W. P., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19. JPL Publication 19-5. Jet Propulsion Laboratory: Pasadena, 2019. http://jpldataeval.jpl.nasa.gov.
13. Lindemann, F. A.; Arrhenius, S.; Langmuir, I.; Dhar, N. R.; Perrin, J.; McC. Lewis, W. C., Discussion on "the radiation theory of chemical action". *Transactions of the Faraday Society* **1922,** *17* (0), 598-606.
14. Papadimitriou, V. C.; Karafas, E. S.; Gierczak, T.; Burkholder, J. B., CH3CO + O2 + M (M = He, N2) Reaction Rate Coefficient Measurements and Implications for the OH Radical Product Yield. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015,** *119* (28), 7481-7497.
15. Troe, J., Toward a Quantitative Analysis of Association Reactions in the Atmosphere. *Chemical Reviews* **2003,** *103* (12), 4565-4576.
16. Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D., Pressure dependence of the rate coefficients and product yields for the reaction of CH3CO radicals with O2. *International Journal of Chemical Kinetics* **1997,** *29* (9), 655-663.
17. Larson, C. W.; Stewart, P. H.; Golden, D. M., Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. An approach for combustion and atmospheric chemistry modelers. Application to HO + CO ' [HOCO] ' H + CO2. *International Journal of Chemical Kinetics* **1988,** *20*, 27-40.

Κεφάλαιο ΙΙΙ
Σκοπός Εργασίας

Σκοπός της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η μελέτη της επίδρασης του βαθμού και της θέσης φθορίωσης των απλούστερων ακόρεστων φθοριωμένων αιθυλενίων $CHX=CX_2$ (X: H,F): τριφθορο-αιθυλένιο ($CHF=CF_2$) και cis/trans-1,2-δι-φθορο-αιθυλένιο ((*E*)-/(Z)-CHF=CHF), ως προς την δραστικότητα τους έναντι των κυρίαρχων οξειδωτικών της ατμόσφαιρας (*άτομα Cl και ρίζες OH*), καθώς επίσης ο ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων ατμοσφαρικής τους οξείδωσης.

Οι εν λόγω ενώσεις, ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των υδροφθοροολεφινών (*HFO, HydroFluoroOlefins*), οι οποίες πρόσφατα (*2016, EU, Kigali*)[1-2] προτάθηκαν και κατά το παρόν αποτελούν τις επικρατέστερες ενώσεις ως εναλλακτικές των υδροφθοροανθράκων (*HFC, Hydrofluorocarbons*), σε πλειάδα βιομηχανικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Σε αντίθεση με όλες τις προηγούμενες γενιές εναλλακτικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων αυτών των χλωροφθορανθράκων (*CFC, ChloroFluoroCarbons*), τα HFO, αποτελούν την πρώτη γενιά στην οποία η αύξηση της χημικής τους δραστικότητας και ως εκ τούτου η μείωση του ατμοσφαιρικού τους χρόνου ζωής, επιχειρείται μέσω παρουσίας ακόρεστων δεσμών μεταξύ των ανθράκων τους και ενεργοποίησης του μηχανιστικού μονοπατιού προθήκης των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών, για την ταχύτερη απομάκρυνσή τους από την Τροπόσφαιρα. Ο μειωμένος ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των HFO, σε σχέση με τους προκατόχους τους, HFC,[3] στις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται, αναμένεται να οδηγήσει σε μειωμένη επίδραση στην υπερθέρμανση του πλανήτη και την Κλιματική Αλλαγή, καθιστώντας, τις HFO, ελκυστική επιλογή ως εναλλακτικές ενώσεις με ήδη αρκετές υπαρκτές, ευρείας κλίμακας, εφαρμογές,[4] με το εύρος τους να επεκτείνεται. Επισημαίνεται ότι ως μέτρο ελέγχου της επίδρασης των πτητικών ενώσεων στην υπερθέρμανση του πλανήτη χρησιμοποιείται ο δείκτης παγκόσμιας θέρμανσης (*GWP*)[a],[5] η τιμή του οποίου εξαρτάται από την ικανότητα των ενώσεων να απορροφούν και να εκπέμπουν υπέρυθρη ακτινοβολία (*RE, Radiation Efficiency*) και από το χρονικό παράθυρο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα. Το RE για όλες τις φθοριωμένες ενώσεις είναι σημαντικά υψηλό, καθώς οι δεσμοί C-F είναι ισχυροί απορροφητές υπερύθρου στο "παράθυρο" ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας, αλλά συγχρόνως η ύπαρξη τους είναι απαραίτητη στα συγκεκριμένα μόρια, καθώς προσδίδουν τις απαραίτητες φυσικοχημικές ιδιότητες στις ενώσεις, για τις εφαρμογές που προορίζονται. Από τις ενώσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, το τρίφθορο-αιθυλένιο έχει προταθεί ως εναλλακτικό ενώσεων με μεγάλο GWP που χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά,[6] ενώ αντίστοιχα από τις δύο ισομερείς ενώσεις, το (*E*)-1,2-δίφθορο-αιθυλένιο έχει προταθεί ως εναλλακτικό της ένωσης φρέον R-410A (*μίγμα CH_2F_2 (50 wt %)/CF_3CHF_2 (50 wt %)*)[7], που επίσης χρησιμοποιείται ως ψυκτικό μέσο.

Εν τούτοις, ο μικρότερος ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των HFO σε σχέση με προηγούμενες γενιές εναλλακτικών των CFC, δεν αποτελεί το μόνο κριτήριο καταλληλότητάς τους και δεν τις καθιστά απαραίτητα ασφαλείς ως προς την επίδρασή τους στο περιβάλλον κατά τη

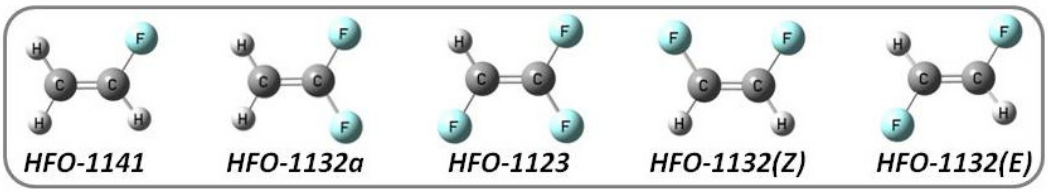
[a] **Global Warming Potential, GWP:** Παράμετρος που αντικατοπτρίζει το ποσό της θερμότητας που παγιδεύεται στην ατμόσφαιρα από συγκεκριμένη ποσότητα ενός εκπεμπόμενου θερμοκηπιακού αερίου σε συγκεκριμένο χρονικό περιθώριο, σε σύγκριση με το CO_2, για το οποίο εξ ορισμού $GWP_{CO2}=1$

$$GWP = \frac{RF_x \times \tau_x \times \left(1 - e^{\frac{-\tau H}{\tau_x}}\right)}{RF_{CO_2} \times \tau_{CO_2} \times \left(1 - e^{\frac{-\tau H}{\tau_{CO_2}}}\right)}$$

χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα. Πριν την ευρεία χρήση τους, είναι απαραίτητη η ενδελεχής μελέτη των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής τους οξείδωσης και ακολούθως της επίδρασης αυτών στο Περιβάλλον και το Κλίμα, η οποία επίσης θα αποκαλύψει πληροφορίες που θα συνδράμουν στην κατανόηση του μηχανισμού αντίδρασής τους με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας και την ενημερωμένη σχεδίαση εναλλακτικών, κατά περίπτωση. Η ύπαρξη δεσμών >C=C< στα μόρια των HFO οδηγεί σε νέα μονοπάτια αντιδράσεων, τα οποία, κατά το παρόν, δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς, με αποτέλεσμα η συνολική αποτίμηση της επίδρασής τους στο Κλίμα, ειδικά αυξανομένης της περιπλοκότητας των χημικών ενώσεων που σχεδιάζονται, να περιέχει πολλές άγνωστες μεταβλητές, που πρέπει να διερευνηθούν, αρχικά ως προς την προέλευσή τους και ακολούθως ως προς την ανάγκη μελέτης τους κατά περίπτωση προτεινόμενης ένωσης. Παρά το γεγονός ότι οι μεγαλύτερες βιομηχανικές περιοχές του Πλανήτη είναι εγκατεστημένες απομακρυσμένα από τα αστικά κέντρα η αέρια κυκλοφορία αναμένεται να μεταφέρει τόσο τις ίδιες, όσο και τα προϊόντα αποικοδόμησής τους, σε μητροπολιτικές περιοχές, ανάλογα με τον χρόνο παραμονής τους στην Ατμόσφαιρα. Επιπρόσθετα, η αποικοδόμηση των HFO ενδέχεται να οδηγεί στην παραγωγή επιβλαβών ενώσεων για την Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και τον άνθρωπο, καθώς επίσης, σε σταθερότερα προϊόντα από τις ίδιες τις HFO που επιτείνουν σημαντικά την υπερθέρμανση του Πλανήτη. Επιπλέον, η προσθήκη ατόμων χλωρίου στο διπλό δεσμό, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό χλωριωμένων υδροφθορανθράκων (*HCFC, HydroChloroFluoroCarbons*), οι οποίοι, δυνητικά, επιδρούν στην αραίωση της στοιβάδας του Στρατοσφαιρικού Όζοντος, ένα πρόβλημα που πλέον έχει τεθεί σε ύφεση. Γίνεται αντιληπτό, ότι η πρόβλεψη και ο χαρακτηρισμός των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξείδωσης των HFO αποτελεί ένα μείζονος σημασίας ζήτημα και για ενώσεις που αποικοδομούνται στην Ατμόσφαιρα, μέσω προσθήκης και όχι απαγωγής ατόμων, τα διαθέσιμα δεδομένα είναι ελάχιστα, όπως επίσης ιδιαίτερα περιορισμένη είναι γνώση μας σχετικά με τη συσχέτιση δομής-δραστικότητας. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα κρίσιμο, καθώς η γνώση της επίδρασης του βαθμού και της θέσης φθορίωσης των HFO στη χημική τους δραστικότητα θα συνδράμει με θετικό πρόσημο στην πιο ενημερωμένη σχεδίαση εναλλακτικών ενώσεων με μικρή συνολική επίδραση στην Ατμόσφαιρα και θα μειώσει σημαντικά τις άγνωστες παραμέτρους κατά τη διαδικασία επιλογής τους, με σημαντικό, πέραν των υπολοίπων, οικονομικό όφελος για τη Βιομηχανία.

Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, κατά την παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση του βαθμού και της θέσης φθορίωσης στην δραστικότητα και τον μηχανισμό αντίδρασης των απλούστερων HFO, με τις ρίζες υδροξυλίου και τα άτομα χλωρίου, που αποτελούν δύο από τα σημαντικότερα ατμοσφαιρικά οξειδωτικά. Η οικογένεια των απλούστερων HFO σχηματίζεται με σταδιακή φθορίωση του αιθυλενίου. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν τα μόνο- ($CHF=CH_2$), δι- ($C_2H_2F_2$) και τρι-φθορο ($CHF=CF_2$) αιθυλένια, με τα δι-φθορο αιθυλένια να έχουν τρία μέλη, το 1,1-διφθορο ($CH_2=CF_2$) και τα ισομερή (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF (Σ.3.1). Από το σύνολο των οξειδωτικών της ατμόσφαιρας (*ρίζες OH και NO_3, άτομα Cl και O_3*), μελετήθηκε η κινητική που εκκινούν οι ρίζες OH και τα άτομα Cl, με κύριους γνώμονες α) ότι οι ρίζες OH εκκινούν γενικά ταχείες αντιδράσεις και ο συνδυασμός αυτού με την χωρική και ημερήσια ομογενοποιημένη κατανομή τους, τις καθιστά το κυρίαρχο οξειδωτικό της ατμόσφαιρας για την πλειονότητα των οργανικών πτητικών ενώσεων και β) ότι η συγκριτικά μεγαλύτερη χημική δραστικότητα των ατόμων Cl, από το σύνολο των δραστικών

οξειδωτικών της ατμόσφαιρας σε συνδυασμό με τα αυξημένα επίπεδά τους σε παράκτιες περιοχές, όπου αναμένονται οι σημαντικότερες εκπομπές των HFO μπορεί να καταστήσει τη Χημεία τους σημαντική, ειδικά για ενώσεις που θα χαρακτηρίζονται από μικρούς χρόνους ζωής και τα τοπικά χαρακτηριστικά θα καθορίσουν την απομάκρυνσή τους από την Τροπόσφαιρα. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι ιδιαίτερο ενδιαφέρον, πέρα από την κινητική τους, εμφανίζουν τα τελικά προϊόντα αποικοδόμησης, καθώς επιβάλλεται να διερευνηθεί ο σχηματισμός χημικά σταθερών HFC, καθώς επίσης το ενδεχόμενο σχηματισμού HCFC ή/και CFC.



Σ.3.1 Απεικόνιση της σειράς των απλούστερων υδροφθοροαιθυλενίων (*C_2-HFO*). Η εν λόγω σειρά ενώσεων επιλέχθηκε για την μελέτη της επίδρασης του βαθμού και της θέσης φθορίωσης στην δραστικότητα των ενώσεων έναντι των δύο κυριότερων οξειδωτικών της ατμόσφαιρας: τις ρίζες υδροξυλίου και τα άτομα χλωρίου.

Κατά το παρόν, η κινητική των αντιδράσεων των ριζών OH με το 1-φθόρο-αιθυλένιο (*CH_2=CHF, HFO-1141*), 1,1-δίφθορο-αιθυλένιο (*CH_2=CF_2, HFO-1132a*) και τρίφθορο-αιθυλένιο (*CHF=CF_2, HFO-1123*) έχει μελετηθεί από τους συνεργάτες Baasandorj *et al.*[3, 6], ενώ οι Chen *et al.*[8] και Tokuhashi *et al* [7, 9-10] έχουν μελετήσει όλη τη σειρά. Αντίστοιχα, για την κινητική των ατόμων χλωρίου, το 1-φθόρο-αιθυλένιο (*CH_2=CHF, HFO-1141*) και 1,1-δίφθορο-αιθυλένιο (*CH_2=CF_2, HFO-1132a*) έχουν μελετηθεί στο εργαστήριό μας[11] και καθόσον γνωρίζουμε δεν υπάρχουν διαθέσιμες εργασίες στην βιβλιογραφία για τις ενώσεις της παρούσας διατριβής. Κριτήριο επιλογής των HFO για την εν λόγω εργασία, αποτέλεσε η συμπλήρωση της σειράς των μελετώμενων από την ερευνητική μας ομάδα και τους συνεργάτες μας, κινητικών παραμέτρων με τα άτομα Cl και τις ρίζες OH, με σκοπό την αποσαφήνιση των μηχανισμών αντίδρασης των δύο οξειδωτικών και την σύγκριση μεταξύ τους, από την οποία θα προκύψουν σημαντικές πληροφορίες που θα αξιοποιηθούν σε μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας HFO.

Συγκεκριμένα στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκε η εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων αέριας φάσης ατόμων Cl με τις CHF=CF_2, (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF και ριζών OH με τα ισομερή (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF σε εύρος θερμοκρασιών 223 – 363 K και σε πιέσεις μεταξύ 30 και 700 Torr. Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκαν πειράματα ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των τελικών προϊόντων οξείδωσης. Βάσει της εξάρτησης των κινητικών παραμέτρων αλλά και της ταυτοποίησης των τελικών προϊόντων, προτάθηκαν οι μηχανισμοί τροποσφαιρικής αποικοδόμησης των εν λόγω ενώσεων. Επικουρικά, πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί με σκοπό τον προσδιορισμό α) των θερμοχημικών παραμέτρων των αντιδράσεων ενδιαφέροντος και β) των ενεργειών των ενδιαμέσων προϊόντων προσθήκης και των αντίστοιχων μεταβατικών καταστάσεων, που δύνανται, σε συνδυασμό με τα πειραματικά αποτελέσματα να αποκαλύψουν χρήσιμες πληροφορίες για το μηχανισμό των αντιδράσεων προσθήκης, που μελετιούνται στην παρούσα εργασία.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και η σύγκριση τους με την σχετική βιβλιογραφία, αναμένεται να συνδράμουν στην βέλτιστη κατανόηση των φαινομένων που επηρεάζουν την δραστικότητα και τον μηχανισμό των απλούστερων φθοριωμένων αιθυλενίων (*C_2-HFO*) και να αξιοποιηθούν στη σχεδίαση και την αποτίμηση της επίδρασης χρήσης HFO μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας, ως εναλλακτικών των HFC. Πιο συγκεκριμένα, ο συναγωνισμός επαγωγικών (*-I*) και ανωμερικών (*+R*) φαινομένων σε συνδυασμό με τις στερεοχημικές παρεμποδίσεις που αναπτύσσονται κατά την υποκατάσταση των αιθυλενίων με τα πιο ογκώδη, σε σχέση με τα υδρογόνα, άτομα φθορίου, καθώς και η επίδραση που μπορεί να έχει η φύση των δραστικών οντοτήτων στην τοπολογία της δυναμικής επιφάνειας των αντιδράσεων, πρόκειται να συζητηθούν. Απώτερο σκοπό της παρούσας εργασίας, αποτελεί η συνδρομή των πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων συνδυαστικά, στην ανάπτυξη δομών συσχέτισης δομής-δραστικότητας (*Structure and Activity Relationship, SAR*) όσο αφορά τα HFO, με μελλοντικό στόχο την σχεδίαση εναλλακτικών ενώσεων, οι οποίες θα χαρακτηρίζονται από τις επιθυμητές ιδιότητες για χρήση στην βιομηχανία, χωρίς όμως οι ίδιες ή προϊόντα τους να επιδεινώνουν σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την αραίωση της στοιβάδας του όζοντος.

Βιβλιογραφία

1. UNITED NATIONS, AMENDMENT TO THE MONTREAL PROTOCOL ON SUBSTANCES THAT DEPLETE THE OZONE LAYER KIGALI, 15 OCTOBER 2016. https://treaties.un.org/doc/Treaties/2016/10/20161015%2003-23%20PM/Ch_XXVII-2.f-English%20and%20French.pdf (accessed 10/01/2022).

2. Official Journal of the European Union, DIRECTIVE 2006/40/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 17 May 2006 relating to emissions from air-conditioning systems in motor vehicles and amending Council Directive 70/156/EEC. https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:161:0012:0018:en:PDF (accessed 10/01/2022).

3. Baasandorj, M.; Knight, G.; Papadimitriou, V. C.; Talukdar, R. K.; Ravishankara, A. R.; Burkholder, J. B., Rate Coefficients for the Gas-Phase Reaction of the Hydroxyl Radical with CH2═CHF and CH2═CF2. *J. Phys. Chem. A* **2010,** *114* (13), 4619-4633.

4. Blumberg, K.; Isenstadt, A.; Taddonio, K. N.; Andersen, S. O.; Sherman, N. J., Mobile Air Conditioning: The life-cycle costs and greenhouse-gas benefits of switching to alternative refrigerants and improving system efficiencies. *WHITE PAPER* **2019**.

5. WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 58 Geneva, Switzerland, 2018; p. 442.

6. Baasandorj, M.; Burkholder, J. B., Rate Coefficient for the Gas-Phase OH + CHF=CF2 Reaction between 212 and 375 K. *International Journal of Chemical Kinetics* **2016,** *48* (11), 714-723.

7. Tokuhashi, K.; Takizawa, K.; Kondo, S., Rate Constants for the Reactions of OH Radicals with Fluorinated Ethenes: Kinetic Measurements and Correlation between Structure and Reactivity. *J. Phys. Chem. A* **2018,** *122*, 4593−4600.

8. Chen, L.; Uchimaru, T.; Kutsuna, S.; Tokuhashi, K.; Sekiya, A., Kinetics of the gas-phase reactions of CHX=CFX (X = H, F) with OH (253–328 K) and NO3 (298 K) radicals and O3 (236–308 K). *International Journal of Chemical Kinetics* **2010,** *42* (10), 619-628.

9. Tokuhashi, K.; Uchimaru, T.; Takizawa, K.; Kondo, S., Correction to "Rate Constants for the Reactions of OH Radicals with Fluorinated Ethenes: Kinetic Measurements and Correlation between Structure and Reactivity". *J. Phys. Chem. A* **2019,** *123*, 382−383.

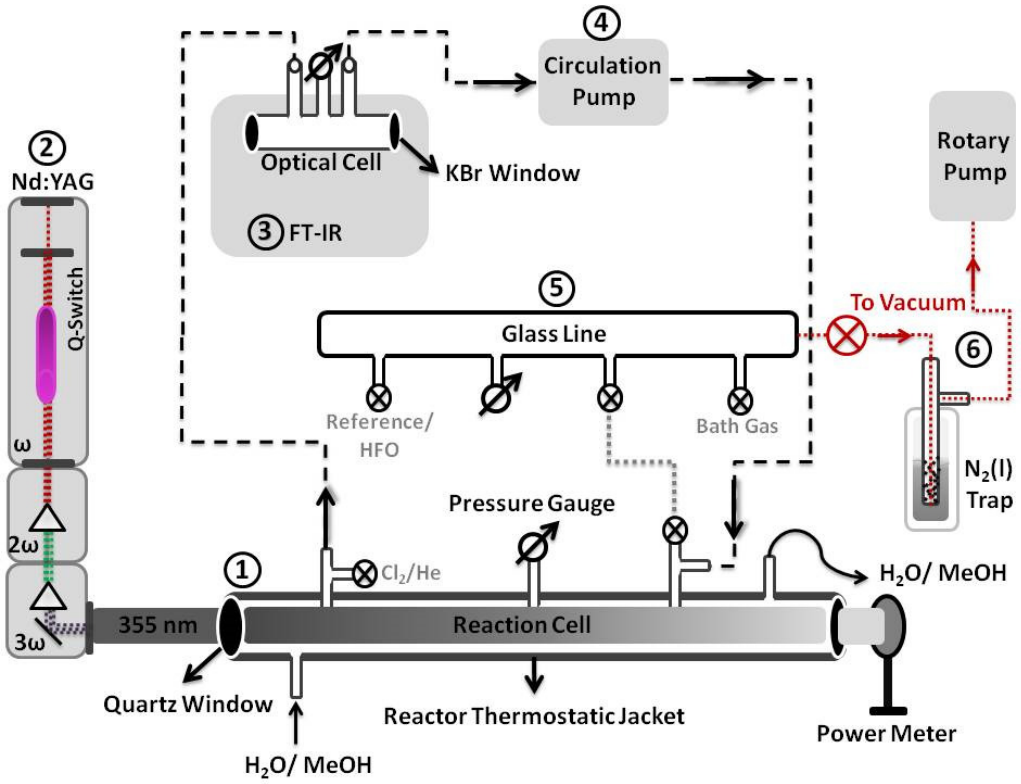
10. Tokuhashi, K.; Uchimaru, T.; Takizawa, K.; Kondo, S., Rate Constants for the Reactions of OH Radicals with the (E)/(Z) Isomers of CFCl=CFCl and (E)-CHF=CHF. *J. Phys. Chem. A* **2019,** *123*, 4834−4843.

11. Antonopoulou, G. Atmospheric Reactivity and Fluorination Impact of Unsaturated Compounds: Kinetic and Mechanistic Study for the Gas-Phase Reaction of Cl Atoms, with the Simplest Fluorinated Olefins, CH2=CFX (X: H,F). MSc, University of Crete, 2019.

Κεφάλαιο IV
Πειραματικό Μέρος

4.1 Οργανολογία TPCR-FTIR

Για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων ατόμων χλωρίου με το τριφθοροαιθυλένιο, $Cl^{\bullet}$ + $CHF{=}CF_2$, και ατόμων χλωρίου και ριζών υδροξυλίου (*X•: Cl, OH*) με τα (*E*)- και (*Z*)- ισομερή του διφθοροαιθυλενίου, $X^{\bullet}$ + (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF, καθώς επίσης για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξείδωσης των ανωτέρω υδροφθορο-ολεφινών (*HydroFluoroOlefins, HFO*) χρησιμοποιήθηκε η στατική τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα, συζευγμένη με Μετασχηματιζόμενη κατά Fourier Φασματοσκοπία Υπερύθρου (***TPCR-FTIR****: Thermostated PhotoChemical Reactor- Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*). Η συγκεκριμένη τεχνική έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριό μας και έχει χρησιμοποιηθεί, κατά το παρελθόν, για τη μέτρηση συντελεστών ταχύτητας αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl και της εξάρτησής τους από τη θερμοκρασία και την πίεση.[1] Τα κύρια μέρη της διάταξης TPCR-FTIR, σχήμα Σ.4.1, καθώς επίσης οι αρχές λειτουργίας των επιμέρους οργάνων/διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν, περιγράφονται αναλυτικά στις υποενότητες 4.1.1 – 4.1.4.



Σ.4.1. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης TPCR-FTIR. Τα κυριότερα μέρη της διάταξης, όπως φαίνονται στο σχήμα είναι: 1. ο Θερμοστατούμενος Φωτοχημικός Αντιδραστήρας, **Reaction Cell**, 2. η Πηγή Υπεριώδους Ακτινοβολίας: **Nd:YAG** laser εφοδιασμένο με δύο μη γραμμικούς κρυστάλλους για την γένεση της 3ης αρμονικής (*3ω, 355 nm, 1 – 10 Hz*), 3. το Φασματοφωτόμετρο **FT-IR,** με κατάλληλα προσαρτημένο οπτικό κελί 16.3 cm, 4. μία διαφραγματική αντλία ανακύκλωσης (*teflon-pump*), για την ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος στους χώρους αντίδρασης και ανίχνευσης, 5. η βοηθητική 'γραμμή' παροχής αερίων, **Glass Line** και 6. το σύστημα εκκένωσης (*περιστροφική αντλία με προσαρτημένη παγίδα υγρού αζώτου*).

4.1.1 Θερμοστατούμενος Φωτοχημικός Αντιδραστήρας

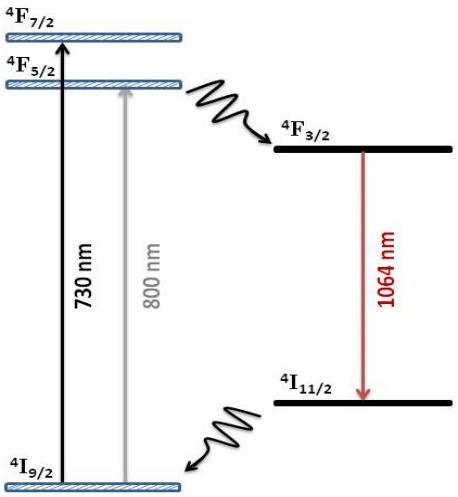
Το βασικότερο τμήμα της διάταξης TPCR-FTIR, το αποτελεί ένας γυάλινος, κυλινδρικός, διπλότοιχος σωλήνας, μήκους 84 cm, εσωτερικής διαμέτρου i.d. = 4 cm και όγκου 1.06 L. Το διπλό τοίχωμα, καθώς και το υλικό κατασκευής, επιτρέπει την κυκλοφορία συγκεκριμένων υγρών ενώσεων εξωτερικά του αντιδραστήρα, η θερμοκρασία των οποίων ορίζεται και ελέγχεται μέσω μίας εξωτερικής μονάδας θερμοστάτησης (*Haake D8 Circulation Pump, Ταχύτητα Ροής = 12 L* min^{-1}), με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η ρύθμιση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του (*θερμοστατούμενος αντιδραστήρας*). Για την βέλτιστη διατήρηση της θερμοκρασίας του ρέοντος υγρού και κατά συνέπεια του αντιδραστήρα, έχει τοποθετηθεί στο εξωτερικό του, θερμομονωτικό υλικό (*AF/ARMAFLEX*), με σκοπό την μείωση θερμικών απωλειών, σε πειράματα που διεξάγονται σε θερμοκρασίες διαφορετικές από αυτή του περιβάλλοντος. Η ανακύκλωση του υγρού μεταξύ αντιδραστήρα και θερμοστάτη, επιτυγχάνεται μέσω της διασύνδεσής τους, με δύο εύκαμπτους σωλήνες Tygon, που επιτρέπουν τη δημιουργία κλειστού κυκλώματος ροής. Η επιλογή του υγρού εξαρτάται από την επιθυμητή θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων. Η κινητική μελέτη των αντιδράσεων της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε σε εύρος θερμοκρασιών 223 – 363 K, με χρήση απιονισμένου νερού ως κυκλοφοριτικού υγρού, όταν τα πειράματα διεξάγονται σε θερμοκρασίες ίσες ή μεγαλύτερες της θερμοκρασίας δωματίου (*≥ 296 K*) και μεθανόλης, καθαρότητας ≥ 99.98 %, για την κινητική μελέτη αντιδράσεων σε θερμοκρασίες μικρότερες των 296 K (*σημείο τήξης MeOH: -98 °C)*[2]. Επιπλέον, τα εσωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα είναι επιστρωμένα με λεπτό υμένιο φθοροπολυμερούς (*Teflon® FEP121A*), με σκοπό την μείωση της δραστικότητας τους και τον περιορισμό ετερογενών διεργασιών. Τρεις γυάλινες, κυλινδρικές και απομονώσιμες είσοδοι, με ρυθμιστικές ή ON/OFF βαλβίδες (στρόφιγγες), τοποθετημένες στα άκρα και το μέσο του αντιδραστήρα, επιτρέπουν την παροχή αερίων και τη μέτρηση της πίεσης, στο εσωτερικό του. Τέλος, στα δύο άκρα του αντιδραστήρα έχουν προσαρτηθεί οπτικά παράθυρα χαλαζία, διαπερατά στην υπεριώδη ακτινοβολία, η οποία χρησιμοποιείται για την φωτοδιάσπαση των πρόδρομων ενώσεων (Cl_2, *HONO*) των δραστικών οντοτήτων και την *in-situ* φωτοχημική παραγωγή ατόμων Cl και ριζών OH (*φωτοχημικός αντιδραστήρας*).

4.1.2 Πηγές Υπεριώδους (*UV*) Ακτινοβολίας

Ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας, για την φωτοχημική παραγωγή δραστικών οντοτήτων χρησιμοποιήθηκε, κυρίως, η τρίτη αρμονική (*3ω, 355 nm, 1 – 10 Hz*) δύο παλμικών, Q-switched Nd:YAG *laser*, Quantel Brilliant BW (*t: 5.6 ns*) και Continuum Minilite (*1-20 Hz, t= 4 –6 ns*). Επιπλέον σε επιλεγμένα πειράματα ελέγχου χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ακτινοβολίας μία λυχνία Xe (λ_{max} *= 365 nm*), με συνεχές φάσμα εκπομπής, υψηλής, ρυθμιζόμενης έντασης (*300 W, MegaCeraX10*), εφοδιασμένη με φίλτρο υπερύθρου, ώστε να αποτρέπεται η μεταφορά θερμότητας στον αντιδραστήρα. Στις περιπτώσεις χρήσης των laser, η εκάστοτε μονοχρωματική δέσμη (*355 nm*) ευθυγραμμίζεται καταλλήλως, ώστε η ενεργός διατομή του παλμού, κατά μήκος του αντιδραστήρα, να είναι η μέγιστη και η ισχύς της μετριέται τόσο πριν την είσοδο, όσο και μετά την έξοδό της από τον αντιδραστήρα, με τη χρήση ενός φορητού, βαθμονομημένου πυροηλεκτρικού μετρητή ενέργειας, καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Με δεδομένη την, ως επί το πλείστον, χρήση των διατάξεων laser, για τη

φωτοδιάσπαση των πρόδρομων ενώσεων των δραστικών οντοτήτων, ακολουθεί η σύντομη περιγραφή και ο τρόπος λειτουργίας του *laser Νεοδυμίου*.

Τα laser Nd:YAG αποτελούν τα πιο δημοφιλή laser στερεής κατάστασης και ανήκουν στην κατηγορία των laser τεσσάρων επιπέδων, με ευρεία χρήση στην έρευνα, την εφαρμοσμένη ιατρική αλλά και σε στρατιωτικές εφαρμογές. Τα κυριότερα μέρη που απαρτίζουν ένα σύστημα laser είναι α) το ενεργό μέσο β) το σύστημα οπτικής άντλησης και γ) η οπτική κοιλότητα. Το ενεργό μέσο σε ένα Nd:YAG laser το αποτελεί ένας συνθετικός κρύσταλλος $Y_3Al_5O_{12}$ (*YAG: Yttrium Aluminum Garnet*) εμπλουτισμένος με τρισθενή ιόντα Νεοδυμίου (Nd^{+3}), τα οποία υποκαθιστούν, αντίστοιχα τρισθενή, ιόντα Υτρίου (Y^{+3}), σε ποσοστό περίπου ~1 %. Ο εμπλουτισμός του ημιδιαφανούς κρυστάλλου YAG με ιόντα Νεοδυμίου, προσδίδει στον κρύσταλλο μία απαλή ιώδη χρώση, λόγω της απορρόφησης ορατής ακτινοβολίας από τα ιόντα Νεοδυμίου στην περιοχή του ερυθρού.[3]



Σ.4.2 Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση των τεσσάρων ενεργειακών επιπέδων του Nd:YAG *laser* που συμμετέχουν στην δημιουργία lasing ακτινοβολίας λ=1064 nm. Απεικονίζονται οι δύο πιθανές μεταβάσεις άντλησης, με ακτινοβολία μήκους κύματος λ=730 nm (*μαύρο χρώμα*) και λ=800 nm (*γκρι χρώμα*) αντίστοιχα, οι δύο μη ακτινοβολούσες μεταπτώσεις και η εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας *laser* μήκους κύματος λ=1064 nm (*κόκκινο χρώμα*).

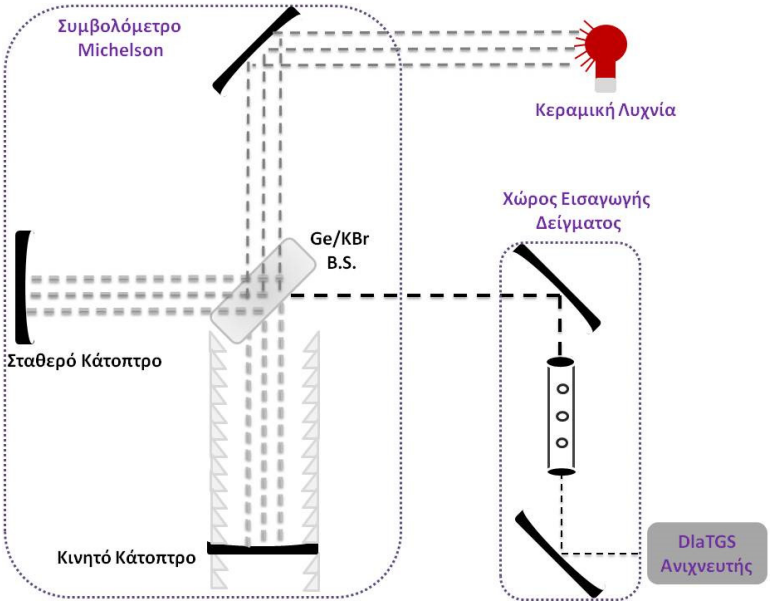
Το σύστημα οπτικής άντλησης το αποτελούν δύο λυχνίες έκλαμψης Ξένου (*Xe flashlamps*), στις οποίες εφαρμόζεται παλμός υψηλής τάσης, με σκοπό την ηλεκτρική τους εκκένωση, και την έντονη έκλαμψη φωτός. Οι παλμικές εκλάμψεις, λόγω εγγύτητας των λυχνιών Xe στο ενεργό μέσο τροφοδοτούν με ενέργεια τον κρύσταλλο, προκαλώντας την άντληση του ενεργού υλικού, δηλαδή την ηλεκτρονική διέγερση πληθυσμού από την θεμελιώδη κατάσταση $^4I_{9/2}$, στις διεγερμένες στάθμες $^4F_{7/2}$ ή $^4F_{5/2}$. Και οι δύο διεγερμένες καταστάσεις είναι συζευγμένες με μία ταχεία, μη ακτινοβολούσα αποδιέγερση, στο μετασταθές ενεργειακό επίπεδο $^4F_{3/2}$ ($\tau \sim 250\ \mu s$), που αποτελεί την άνω ενεργειακή κατάσταση της μετάβασης Laser. Ακολούθως, μέσω εξαναγκασμένης εκπομπής, ο πληθυσμός μεταφέρεται στην κατώτερη ενεργειακή κατάσταση της μετάβασης Laser, $^4I_{11/2}$, η οποία αρχικά δεν φιλοξενεί πληθυσμό και χαρακτηρίζεται από μικρό μέσο χρόνο ζωής $\sim 30\ \mu s$, ώστε να διασφαλίζεται η ταχεία αποπλήθυνσή της. Η διαδικασία κατά την οποία η ενεργειακά

υψηλότερη Laser κατάσταση είναι υπερπληθυσμένη σε σχέση με την αντίστοιχη χαμηλότερης ενέργειας ονομάζεται αναστροφή πληθυσμών και είναι ικανή και αναγκαία συνθήκη για να επιτευχθεί το φαινόμενο της δράσης Laser. Επισημαίνεται ότι κρίσιμη παράμετρος για την επίτευξη της αναστροφής πληθυσμών μεταξύ των δύο laser καταστάσεων αποτελεί ο χρόνος ζωής του συνόλου των εμπλεκόμενων ενεργειακών σταθμών. Ο πληθυσμός που μεταβαίνει στην υψηλής ενέργειας Laser κατάσταση, $^4F_{3/2}$, πρέπει να παραμένει σημαντικά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, σε σχέση με την παραμονή του στην χαμηλή laser στάθμη, $^4I_{9/2}$.[4] Συνοπτικά, το φαινόμενο lasing στο Nd:YAG laser είναι το συνδυαστικό αποτέλεσμα της οπτικής άντλησης του πληθυσμού του ενεργού μέσου σε υψηλής ενέργειας καταστάσεις (*$^4F_{5/2}$ και $^4F_{7/2}$*), της ταχύτατης αυθόρμητης αποδιέγερσής του, σε προηγουμένως μη κατειλημμένο ενεργειακό επίπεδο (*$^4I_{9/2}$ → $^4F_{5/2}$*), του μεγαλύτερου χρόνου ζωής της κατάστασης $^4F_{3/2}$ (*ανώτερο laser επίπεδο*) από τον αντίστοιχο της $^4I_{11/2}$ (*χαμηλότερο laser επίπεδο*) και της ταχύτατης μη ακτινοβολούσας αποδιέγερσης στην θεμελειώδη κατάσταση ($^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), διασφαλίζοντας την απαιτούμενη αναστροφή πληθυσμού και την επαγόμενη εκπομπή laser ακτινοβολίας λ = 1064 nm, με την συμμετοχή τεσσάρων ενεργειακών επιπέδων (Σ.4.2).

Η παραγωγή ακτινοβολίας *laser* απαιτεί τη χρήση κατάλληλων οπτικών και κρυστάλλων, τα οποία σε συνδυασμό με το ενεργό μέσο και τις λυχνίες έκλαμψης συνθέτουν την οπτική κοιλότητα ενός συστήματος *laser*. Πιο συγκεκριμένα, η οπτική κοιλότητα απαρτίζεται από ένα κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας στα 1064 nm, το σύστημα Q-μετατροπής που περιλαμβάνει μία συστοιχία κρυστάλλων φωσφωρικού δι-δευτεριούχου καλίου, KD*P, ένα ηλεκτρικά ελεγχόμενο πλακίδιο καθυστέρησης (Κυψελίδα Pockels), έναν κυκλικό (quarter wave plate, λ/4) και έναν διηλεκτρικό πολωτή, το ενεργό μέσο, σε σύζευξη με τις λυχνίες έκλαμψης, ένα ακόμη κυκλικό πολωτή και ένα κάτοπτρο εξόδου. Ακολούθως, ένας μη γραμμικός κρύσταλλος KD*P, χρησιμοποιείται για την γένεση της δεύτερης αρμονικής (*Secondary Harmonic Generation, SHG*). Με την παρεμβολή του συστήματος Q-μετατροπής, διαμέσου της οπτικής κοιλότητας, επιτυγχάνεται η παλμική λειτουργία του Nd:YAG *laser.* Ως Q-μετατροπέας χαρακτηρίζεται ένα ηλεκτρο-οπτικό διάφραγμα, το οποίο με εφαρμογή υψηλής τάσης (*στον κρύσταλλο του μετατροπέα*)παρεμποδίζει τη δράση laser, καθιστώντας την οπτική κοιλότητα ανενεργή, έως ότου επιτευχθεί ικανοποιητική αναστροφή πληθυσμού. Στη συνέχεια, με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού χρονοδιακόπτη *TTL* ανοιγοκλείνει ταχύτατα (*~ 25 μs*) δημιουργώντας παλμούς *laser* μικρής διάρκειας (*λίγα ns*) και άρα υψηλής έντασης ισχύος, στα 1064 nm. Οι παλμοί αυτοί οδηγούνται σε κατάλληλα προσαρτημένους μη γραμμικούς κρυστάλλους, οι οποίοι απαρτίζονται από αναπτυσσόμενη αλληλουχία κρυστάλλων φωσφορικού δι-δευτεριούχου καλίου, KD*P, για την γένεση της $2^{ης}$ και της $3^{ης}$ αρμονικής της θεμελιώδους laser ακτινοβολίας. Για την γένεση της $2^{ης}$ αρμονικής χρησιμοποιείται μη γραμμικός κρύσταλλος διπλασιασμού συχνοτήτων, στον οποίο με συνδυασμό δύο φωτονίων της θεμελειώδους μετάπτωσης, 1064 nm, προκύπτει ένα φωτόνιο 532 nm, 2ω. Ακολούθως, συνδυάζονται δύο φωτόνια διαφορετικών συχνοτήτων, ένα φωτόνιο 1064 nm και ένα φωτόνιο 532 nm, για την γένεση της $3^{ης}$ αρμονικής ακτινοβολίας στα 355 nm, 3ω. Οι παλμοί της $3^{ης}$ αρμονικής με κατάλληλα οπτικά κατευθύνονται στον αντιδραστήρα, όπου συντελείται η φωτοχημική διάσπαση των πρόδρομων ενώσεων Cl_2 και HONO, για την παραγωγή ατόμων Cl και ριζών OH αντίστοιχα, οι οποίες εκκινούν τις χημικές διεργασίες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

4.1.3 Ανιχνευτής: Φασματοφωτόμετρο FT-IR

Η παρακολούθηση της εξέλιξης των μελετώμενων αντιδράσεων επιτυγχάνεται με την χρήση ενός φασματοφωτομέτρου υπερύθρου (*JASCO FT/IR-6300*), Σ.4.3, τα τεχνικά χαρακτηριστικά του οποίου παρατίθενται στον Πίνακα Π.4.1. Ο χώρος εισαγωγής δείγματος του φασματοφωτομέτρου έχει εφοδιαστεί με κατάλληλα κατασκευασμένη βάση, για να φιλοξενεί ένα γυάλινο κυλινδρικό οπτικό κελί ανάλυσης αερίων δειγμάτων. Η οπτική διαδρομή του οπτικού κελιού είναι 16.31 cm και ο όγκος του V=115 cm^3 (*~10 φορές μικρότερος από αυτόν του αντιδραστήρα*). Στα άκρα του αντιδραστήρα είναι προσαρτημένα οπτικά παράθυρα KBr, υψηλής διαπερατότητας στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Κατά μήκος του κυλινδρικού κελιού υπάρχουν τρεις είσοδοι, με τις δύο, οι οποίες βρίσκονται στα άκρα του, να χρησιμοποιούνται για τη διασύνδεσή του με τον αντιδραστήρα. Στην τρίτη είσοδο, στο κέντρο του οπτικού κελιού, είναι προσαρτημένος ένας μετρητής πίεσης. Η διασύνδεση του οπτικού κελιού IR με τον χώρο του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με την χρήση αποσπώμενων εύκαμπτων πολυμερών σωλήνων (*Teflon Tubes ¼"*). Η ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος (*αντιδρώντα/προϊόντα*), μεταξύ χώρου αντίδρασης και ανίχνευσης διασφαλίζεται με την παρεμβολή αντλίας ανακύκλωσης TEFLON, δύο σταδίων (*KNF – N820.3FT.40.18, ταχύτητα ροής = 20 L min^{-1}, εύρος λειτουργίας P= 10-1013 mbar*), μεταξύ της διασύνδεσης αντιδραστήρα–κελιού, σχηματίζοντας ένα κλειστό κύκλωμα ανακύκλωσης του αέριου μίγματος. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται εφικτή η ανάλυση της σύστασης του μίγματος, με φασματοσκοπία IR και η παρακολούθηση της προόδου της αντίδρασης, μετά από διαδοχικές ακτινοβολήσεις .



Σ.4.3 Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση της διάταξης του φασματοφωτομέτρου υπερύθρου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Τα κυριότερα μέρη που απαρτίζουν το φασματοφωτόμετρο είναι α) μία κεραμική λυχνία πυρακτώσεως ως πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, β) το συμβολόμετρο Michelson, μέσω του οποίου συντελείται η σάρωση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, γ) ο χώρος εισαγωγής του δείγματος, όπου η υπέρυθρη ακτινοβολία αλληλεπιδρά με το προς μελέτη δείγμα και δ) ο ανιχνευτής DLaTGS, για την καταγραφή της έντασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας που διαπερνά το δείγμα.

Π.4.1. Τεχνικά Χαρακτηριστικά του Φασματοφωτομέτρου JASCO FT/IR-6300 που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Measurement Wavenumber Range	7800 – 350 cm^{-1}
Resolution	0.07 cm^{-1}
Optical System	Single Beam
Interferometer	28° Michelson Interferometer
Mirror Coating	Gold
Rapid Scan	20 Hz
Beam Splitter	Ge/KBr
Light Source	High Intensity Ceramic Source
Detector	DLaTGS
Signal to Noise Ratio	50000:1

Η πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι μία κεραμική λυχνία πυρακτώσεως με συνεχές φάσμα εκπομπής στην περιοχή του υπερύθρου (*350-7800* cm^{-1}). Με κατάλληλα οπτικά η υπέρυθρη ακτινοβολία κατευθύνεται στο συμβολόμετρο Michelson, το οποίο απαρτίζεται από ένα ημιδιαπερατό διαχωριστή δέσμης (*Ge/ KBr Beam Splitter, BS 45°*) και δύο κάτοπτρα, κάθετα τοποθετημένα ως προς τον BS, με το ένα να είναι σταθερό και το δεύτερο, να είναι δυνατόν να κινηθεί, ηλεκτρονικά ελεγχόμενο, σε διακριτές θέσεις. Η εκάστοτε θέση του κινητού κατόπτρου ελέγχεται με τη χρήση ενός *laser* He-Ne (*λ= 632.8 nm*), του οποίου η δέσμη διαδίδεται μεταξύ του κινητού κατόπτρου και του ανιχνευτή. Η πρόσπτωση της δέσμης στον ημιδιαπερατό διαχωριστή έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία δύο πανομοιότυπων κάθετων δεσμών, με τη μία δέσμη να κινείται συγγραμμικά με την αρχική και εφόσον διαπεράσει τον BS να συναντά το κινητό κάτοπτρο, όπου ανακλάται ολικώς. Η δεύτερη παραγόμενη δέσμη ανακλάται σε κάθετη διεύθυνση, σε σχέση με την αρχική και κατευθύνεται σε ένα σταθερό κάτοπτρο, όπου επίσης ανακλάται ολικώς. Οι δύο δέσμες επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης, με αποτέλεσμα την επανάληψη της διαδικασίας. Οι δύο από τις δέσμες, που πλέον κινούνται στην ίδια διεύθυνση συμβάλλουν ανάλογα με την διαφορά φάσης, όπως προκύπτει από την εκάστοτε θέση του κινητού κατόπτρου, είτε ενισχυτικά (*συμφασικές δέσμες*) είτε αποσβεστικά (*διαφορετικές φάσεις*). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η σάρωση του φάσματος εκπομπής της λυχνίας υπερύθρου, κατά την μετακίνηση του κινητού κατόπτρου σε όλο το επιτρεπόμενο μήκος του.[5] Η παραγόμενη, διακριτών μηκών κύματος, υπέρυθρη ακτινοβολία εξέρχεται από το συμβολόμετρο Michelson και κατευθύνεται προς τον χώρο εισαγωγής δείγματος, ο οποίος περιέχει το οπτικό κελί, κατάλληλα ευθυγραμμισμένο ως προς την δέσμη. Η δέσμη της ακτινοβολίας διαπερνά το οπτικό κελί του IR, αλληλεπιδρώντας με το μίγμα των αέριων ενώσεων πριν την καταγραφή της έντασης της από έναν ανιχνευτή DLaTGS (*Deuterated Lauthanum α-Alanine doped TriGlycine Sulphate*). Η ανιχνευόμενη ένταση της ακτινοβολίας συναρτήσει του χρόνου αποτελεί το λεγόμενο συμβολογράφημα, *I*(t). Μέσω μετασχηματισμού Fourier καθίσταται δυνατή η μετατροπή του φασικού χώρου του χρόνου, σε χώρο συχνοτήτων *I*(ν) και παράγεται τελικώς το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου A(cm^{-1}), του μελετώμενου μίγματος αερίων.[6] Η επιλογή καταγραφής της απορροφητικότητας, *A*, των αέριων μιγμάτων έναντι της διαπερατότητας, *T*, έγκειται στην γραμμική συσχέτιση της απορροφητικότητας με την συγκέντρωση των αέριων ενώσεων, *[M]*, εκφρασμένης σε μονάδες αριθμητικής πυκνότητας (*molecule* cm^{-3}), όπως προκύπτει από τον νόμο των Beer – Lambert:

$$A = \sigma(\lambda, T) \times l \times [M] \qquad \text{E.4.1}$$

Όπου *l*, η οπτική διαδρομή σε cm, η οποία εκφράζει την απόσταση, που διανύει η δέσμη αλληλεπιδρώντας με το δείγμα και *σ*(λ, T), η ενεργός διατομή απορρόφησης (*cross section, cm^2 molecule^{-1}*), η οποία περιγράφει την πιθανότητα απορρόφησης ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος και αποτελεί εγγενή ιδιότητα κάθε μορίου.

Η ένταση της απορρόφησης (*απορροφητικότητα, A*) προκύπτει ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος του λόγου της έντασης που διαπερνά το οπτικό κελί όταν περιέχει το αντιδρών μίγμα και φτάνει στον ανιχνευτή, *I*, και της αντίστοιχης έντασης, όταν το κελί περιέχει N_2, συνθετικό αέρα ή καθαρό O_2 (*αέριος διαλύτης, bath gas*), ίσης πίεσης, I_0. Η συγκεκριμένη ιδιότητα είναι η διαπερατότητα και όπως και η απορροφητικότητα είναι αδιάστατο μέγεθος.

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \qquad \text{E.4.2}$$

Η επιλογή της φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου για την ανίχνευση των προς μελέτη ενώσεων βασίζεται σε δύο βασικές ιδιότητες της που θεμελιώνουν και τα βασικά της πλεονεκτήματα. Πρώτον, η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μία μη καταστρεπτική τεχνική, καθώς η ενέργεια των φωτονίων της κυμαίνεται μεταξύ ~0.1 – 167 KJ mol^{-1} και είναι σημαντικά χαμηλότερη από την ενέργεια διάσπασης των περισσότερων δεσμών που απαντώνται στην φύση (*τυπική Ενέργεια Δεσμού C-C: ~400 KJ mol^{-1}*). Ως εκ τούτου, η υπέρυθρη ακτινοβολία δεν αποδομεί τις μελετώμενες ενώσεις και μπορεί να συζευχθεί ασφαλώς με στατικές τεχνικές, καθώς δεν μεταβάλλει τη συγκέντρωση των προς μελέτη χημικών ενώσεων. Δεύτερον, το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου μίας ένωσης, ειδικά στην αέρια φάση, όπου συχνά αποτυπώνεται η λεπτή περιστροφική υφή της κάθε δόνησης, παρέχει τη δυνατότητα αποτελεσματικής διάκρισης μορίων, που εμφανίζουν εξαιρετικά παρεμφερή δομικά χαρακτηριστικά, όπως ισομερείς ενώσεις που έχουν την ίδια μάζα ή περιέχουν ίδιες χαρακτηριστικές ομάδες, αλλά διαφέρουν ως προς το υπόλοιπο περιβάλλον τους, αρκεί κατά τη δόνηση ενδιαφέροντος να μεταβάλλεται η διπολική ροπή του μορίου (*IR ενεργές δονήσεις*). Η συγκεκριμένη δυναμική της φασματοσκοπίας υπερύθρου είναι αποτέλεσμα του είδους των μεταβάσεων (*δονητικές διεγέρσεις*), που αποτυπώνονται και των παραμέτρων από τις οποίες εξαρτάται η θέση και η ένταση της εκάστοτε κορυφής. Συγκεκριμένα, στη φασματοσκοπία IR οι κορυφές που προκύπτουν αφορούν σε δονητικές διεγέρσεις του συνόλου των IR ενεργών δονητικών βαθμών ελευθερίας των μορίων, κατά την αλληλεπίδραση τους με την υπέρυθρη ακτινοβολία. Οι κύριες παράμετροι που καθορίζουν τις κορυφές απορρόφησης είναι η συχνότητα δόνησης του κάθε δεσμού, η ηλεκτρονιακή κατανομή των δεσμών (*διπολική ροπή*), αλλά και η κίνηση των ατόμων κατά τη δόνηση ενός δεσμού (*έκταση – κάμψη*), που πρέπει να μεταβάλλει τη διπολική ροπή του μορίου. Συνεπώς, παράγοντες όπως α) η ισχύς του δεσμού, β) η ανηγμένη μάζα των ατόμων που συμμετέχουν στον δεσμό, γ) οι χαρακτηριστικές ομάδες με τις οποίες δεσμεύονται τα άτομα που απαρτίζουν τον δεσμό, αλλά και τα γειτονικά τους άτομα, δ) τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του μορίου, στο οποίο περιέχεται ο δεσμός καθώς και ε) ο προσανατολισμός των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο σε σχέση με τον δεσμό μπορούν να συνδράμουν στην αποτελεσματική διάκριση παρεμφερών μορίων. Για παράδειγμα, οι χαρακτηριστικές ομάδες που συνδέονται με τα

άτομα άνθρακα δύο απλών δεσμών C-C μπορεί να αλλάξουν τόσο την ισχύ του δεσμού, όσο και την ηλεκτρονιακή κατανομή του μορίου και να τροποποιήσουν τόσο την απαιτούμενη ενέργεια διέγερσης της δόνησής τους, όσο και την ένταση, ανάλογα με το μέγεθος της μεταβολής της διπολικής ροπής, κατά τη δόνηση. Ιδιαίτερα στην αέρια φάση, όπου αποτυπώνεται, επιπλέον, η περιστροφική υφή του φάσματος (*δονητικοπεριστροφικές διεγέρσεις*), τα φάσματα γίνονται πλουσιότερα σε αξιοποιήσιμη πληροφορία από τον αναλυτή και μπορεί να χρησιμοποιήσει ως κριτήριο για την απόδοση των χαρακτηριστικών κορυφών ενός μορίου, τις σχετικές αποστάσεις των περιστροφικών διεγέρσεων που περιέχονται σε μία δόνηση και εν γένει το σύνολο των πληροφοριών από τη λεπτή, περιστροφική υφή κάθε IR-ενεργούς δόνησης. Είναι χαρακτηριστικό, ότι εξαιτίας της λεπτομερούς πληροφορίας που περιέχεται σε ένα φάσμα απορρόφησης υπερύθρου, συχνά αναφέρεται ως το «δακτυλικό αποτύπωμα» της κάθε ένωσης.[7] Επισημαίνεται, ότι σημαντικό πλεονέκτημα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας αποτελεί επίσης η γραμμική συσχέτιση της απορροφητικότητας με τη συγκέντρωση, που είναι κομβικό σημείο για την ποσοτικοποίηση φαινομένων, όπως απαιτείται τόσο στην κινητική όσο και στη μελέτη μηχανισμών αντιδράσεων και απόδοσης παραγωγής προϊόντων, τα οποία αποτελούν αντικείμενα της παρούσας εργασίας.

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή δύναται να καταγράψει, ευαίσθητα, φάσματα υπερύθρου στην περιοχή του IR, που καλείται μέσο υπέρυθρο (*400 – 4000 cm^{-1}, mid-IR*). Για την επέκταση της δυναμικής του στο άπω (*20 – 400 cm^{-1}, Far-IR*), και εγγύς (*4000 – 12500 cm^{-1}, near-IR*) υπέρυθρο απαιτούνται τροποποιήσεις του οργάνου σε κεντρικά τμήματά του, όπως την πηγή ακτινοβολίας, τα οπτικά και τον ανιχνευτή της διάταξης. Στο μέσο υπέρυθρο παρατηρούνται θεμελιώδεις δονητικές διεγέρσεις των μορίων, στις οποίες, στην αέρια φάση, συχνά διακρίνεται η περιστροφική τους υφή. Συγχρόνως, στο mid-IR εμπεριέχεται το φασματικό εύρος με έντονο ατμοσφαιρικό ενδιαφέρον, καθώς καλύπτει το φάσμα της γήινης ακτινοβολίας, της οποίας η αλληλεπίδραση με ατμοσφαιρικούς ρύπους συνδέεται με τα πλέον σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα.

4.1.4 Σύστημα παροχής και ασφαλής διαχείριση αερίων

Για την πραγματοποίηση κινητικών πειραμάτων αέριας φάσης, κρίσιμη παράμετρο αποτελεί η ασφαλής διαχείριση των αερίων ενώσεων που μελετώνται, η οποία συμπεριλαμβάνει την τροφοδοσία τους από φιάλες υπερπίεσης (*200 bar*) ή αποθηκευτικούς όγκους φύλαξης μιγμάτων αερίων, που παρασκευάζονται στο σύστημα διαχείρισης αερίων (*gas handling system*), προς τον αντιδραστήρα. Η εισαγωγή αλλά και η εκκένωση των αερίων ενώσεων στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται με τη χρήσης μίας βοηθητικής γυάλινης διάταξης κυλινδρικού σχήματος (*glass line*), μήκους 90 cm και όγκου ~0.90 L, η οποία συνδέεται, μέσω ON/OFF βαλβίδων και teflon tubes με α) τις εκάστοτε φιάλες αερίων (*υπερπίεσης ή μη*), β) τον αντιδραστήρα και γ) μία περιστροφική αντλία κενού (*βέλτιστο κενό ~10^{-3} Torr*). Μεταξύ της περιστροφικής αντλίας κενού και της βοηθητικής γραμμής, παρεμβάλλεται μία μεταλλική παγίδα εμβαπτισμένη σε υγρό αζώτου (*Σημείο ζέσης N_2(l): 77 K*), για την δέσμευση διαβρωτικών/τοξικών ενώσεων, μέσω συμπύκνωσής τους, στον όγκο της παγίδας και την βέλτιστη προστασία της περιστροφικής αντλίας. Η περιστροφική αντλία επιτρέπει την εκκένωση όλων των διασυνδεδεμένων

χώρων του συστήματος (*αντλία–βοηθητική γραμμή–αντιδραστήρας–κελί*) και συγχρόνως επιτρέπει την παροχή αερίων ενώσεων, προς το σύστημα αντιδραστήρα-κελιού, η οποία συντελείται μέσω εκτόνωσης από την υψηλότερη πίεση προς τη χαμηλότερη. Οι επιθυμητές ποσότητες των ενώσεων εκτονώνονται αρχικά προς την βοηθητική γραμμή και εν συνεχεία, ελεγχόμενα, προς τον αντιδραστήρα (*διαδοχικές εκτονώσεις αερίων*), όπου απομονώνονται με τη χρήση βαλβίδων ON/OFF. Με τον τρόπο αυτό, είναι εφικτή η ασφαλής εκκένωση της περίσσειας πίεσης της ένωσης από τη glass-line και η εκ νέου παροχή διαφορετικής αέριας ένωσης στον χώρο της βοηθητικής γραμμής, πριν την διαδοχική της εκτόνωση προς τον αντιδραστήρα. Η ρύθμιση και παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των ενώσεων κατά την εισαγωγή τους, αλλά και κατά την διάρκεια του πειράματος, επιτυγχάνεται μέσω καταγραφής των επί μέρους πιέσεων στους διαφορετικούς χώρους της διάταξης (*βοηθητική γραμμή-αντιδραστήρας-κελί*) με τρεις βαθμονομημένες διαφραγματικές μεμβράνες (*Validyne*), οι οποίες λειτουργούν ως διαφορικοί μεταλλάκτες πίεσης. Η μία πλευρά της μεμβράνης, στον κάθε μεταλλάκτη συνδέεται απευθείας με την αντλία και απουσία αερίων, ορίζεται η μηδενική διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών των μεμβρανών. Η εισαγωγή αερίων στο σύστημα επάγει την παραμόρφωσή τους, λόγω διαφοράς πίεσης στις δύο πλευρές των μεμβρανών, η οποία καταγράφεται ως τάση και μετατρέπεται τελικώς σε πίεση. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν στην εν λόγω διάταξη, χαρακτηρίζονται από εύρος απόκρισης 0 έως 100 Torr, για την βοηθητική γραμμή και το κελί και από 0 έως 760 Torr για τον αντιδραστήρα. Επισημαίνεται ότι η βοηθητική γραμμή είναι επίσης εφοδιασμένη με κεφαλή μέτρησης απόλυτης πίεσης, με εύρος απόκρισης 0 – 760 Torr, για την ασφαλή μεταφορά αερίων μεγαλύτερης πίεσης προς τον αντιδραστήρα.

Συνοψίζοντας, η πειραματική διάταξη TPCR/FTIR επιτρέπει την κινητική μελέτη αντιδράσεων αέριας φάσης, με σύγχρονη ρύθμιση θερμοκρασίας και πίεσης. Το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων εντός των οποίων μπορούν να μελετηθούν χημικές διεργασίες, με τη συγκεκριμένη τεχνική είναι 203 – 363 K και 50 έως 700 Torr, αντίστοιχα, υπερκαλύπτοντας τις αντίστοιχες Τροποσφαιρικές συνθήκες. Επιπρόσθετα, μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου επιτυγχάνεται επιπλέον της παρακολούθησης της εξέλιξης μίας αντίδρασης, η ανίχνευση των τελικών προϊόντων οξείδωσης των μελετούμενων αντιδράσεων, μέσω των οποίων, συνδυαστικά, μπορούν να εξαχθούν σημαντικές μηχανιστικές πληροφορίες. Τέλος, τα δεδομένα που προέκυψαν τόσο από την κινητική μελέτη των αντιδράσεων ατόμων Cl και ριζών OH με τα HFO, όσο και κατά τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των τελικών προϊόντων οξείδωσης τους, με τη συγκεκριμένη τεχνική και μέθοδο αναμένεται να συνδράμουν σημαντικά στην κατανόηση του μηχανισμού ατμοσφαιρικής οξείδωσης των απλούστερων HFO και να αποτελέσουν οδηγό για τη σχεδίαση κατάλληλων εναλλακτικών των υδροφθορανθράκων (*HFC*), με μειωμένη περιβαλλοντική επίδραση.

4.2 Μέθοδος Σχετικού Συντελεστή Ταχύτητας

Για τον προσδιορισμό συντελεστών ταχυτήτας αντιδράσεων αέριας φάσης, δύο είναι οι πιο διαδεδομένοι μέθοδοι μέτρησης: i) η μέθοδος απόλυτης μέτρησης συντελεστή ταχύτητας (*Absolute Rate Method*), κατά την οποία παρακολουθείται η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος, για δεδομένες συγκεντρώσεις του άλλου αντιδρώντος

και ii) η μέθοδος προσδιορισμού συντελεστή σχετικής ταχύτητας (*Relative Rate Method, RR*)[8], που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, βάσει της οποίας παρακολουθούνται ταυτόχρονα οι συναγωνιστικές αντιδράσεις δύο ενώσεων, της ένωσης ενδιαφέροντος HFO (*Cmpd*) και μίας ένωσης αναφοράς (*Reference*), με τη δραστική οντότητα ($X^{\bullet}$).

$$Cmpd + X^{\bullet} \xrightarrow{k_1} Products \qquad \text{A.4.1}$$

$$Reference + X^{\bullet} \xrightarrow{k_2} Products \qquad \text{A.4.2}$$

Οι κινητικές εξισώσεις των δύο αντιδράσεων αυτών μπορούν να γραφτούν ως εξής:

$$\frac{d[Cmpd]}{dt} = -k_1[Cmpd][X^{\bullet}] \qquad \text{E.4.3}$$

και

$$\frac{d[Ref]}{dt} = -k_2[Ref][X^{\bullet}] \qquad \text{E.4.4}$$

Με κατάλληλο μετασχηματισμό των εξισώσεων E.4.3 και E.4.4 προκύπτει:

$$\int_{[Cmpd]_0}^{[Cmpd]_t} \frac{d[Cmpd]}{[Cmpd]} = -\int_0^t k_1[X^{\bullet}]dt \qquad \text{E.4.5}$$

$$\int_{[Ref]_0}^{[Ref]_t} \frac{d[Ref]}{[Ref]} = -\int_0^t k_2[X^{\bullet}]dt \qquad \text{E.4.6}$$

και

$$\ln\left(\frac{[Cmpd]_t}{[Cmpd]_0}\right) = -k_1[X^{\bullet}](t_t - t_0) \qquad \text{E.4.7}$$

$$\ln\left(\frac{[Ref]_t}{[Ref]_0}\right) = -k_2[X^{\bullet}](t_t - t_0) \qquad \text{E.4.8}$$

ενώ με διαίρεση κατά μέλη των εξισώσεων E.4.7 και E.4.8 προκύπτει η έκφραση E.4.9, μέσω της οποίας προσδιορίζεται ο συντελεστής ταχύτητας της μελετώμενης αντίδρασης, με τη μέθοδο του σχετικού συντελεστή ταχύτητας.

$$\ln\left(\frac{[Cmpd]_0}{[Cmpd]_t}\right) = \frac{k_1}{k_2}\ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right) \qquad \text{E.4.9}$$

Ο λόγος των δύο συντελεστών ταχύτητας, της αντίδρασης ενδιαφέροντος, Cmpd (k_1) και της αντίδρασης αναφοράς, Ref (k_2) αποτελεί συντελεστή αναλογίας μεταξύ των φυσικών λογαρίθμων του λόγου της αρχικής συγκέντρωσης, προς την αντίστοιχη συγκέντρωση σε μία χρονική στιγμή t των αντιδρώντων. Κατά συνέπεια, μέσω προσδιορισμού των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων σε διακριτά χρονικά διαστήματα επιτυγχάνεται και ο προσδιορισμός του λόγου των δύο συντελεστών ταχύτητας.

Σε αντίθεση με τις απόλυτες μεθόδους προσδιορισμού, όπου συχνά παρακολουθείται η μεταβολή της συγκέντρωσης της δραστικής οντότητας που εκκινεί την αντίδραση για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, με την μέθοδο του σχετικού συντελεστή ταχύτητας καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός συντελεστή ταχύτητας, μέσω

παρακολούθησης της μεταβολής των συγκεντρώσεων σταθερών ενώσεων (*μόρια κλειστής στοιβάδας*), καθώς η διαθέσιμη συγκέντρωση της δραστικής οντότητας είναι ίδια και για τις δύο ενώσεις, Cmpd και Ref, με αποτέλεσμα να απαλείφεται και να μην επηρεάζει την τελική μαθηματική έκφραση της μεθόδου. Κατά συνέπεια, η μέθοδος σχετικού συντελεστή ταχύτητας πλεονεκτεί, σε σχέση με απόλυτες τεχνικές, κυρίως λόγω της μικρότερης επίδρασης δευτερογενών διεργασιών, καθώς i) προσδιορίζονται οι λόγοι των συγκεντρώσεων και όχι οι απόλυτες τιμές τους, στις οποίες συχνά εμπεριέχονται σφάλματα και ii) δεν είναι απαραίτητη η παρακολούθηση της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας, η οποία μπορεί να καταναλώνεται μέσω δευτερογενών ή και ετερογενών αντιδράσεων εισάγοντας σφάλματα στις μετρήσεις.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή της μεθόδου RR αποτελεί η αξιόπιστη γνώση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης αναφοράς (k_2), στο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων που διεξάγεται η μελέτη, που πρακτικά σημαίνει ότι θα πρέπει να είναι διαθέσιμος βιβλιογραφικά και να χαρακτηρίζεται από όσο το δυνατόν μικρότερη αβεβαιότητα.[4] Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τρεις αντιδράσεις αναφοράς. Συγκεκριμένα, όσον αφορά στην κινητική μελέτη των αντιδράσεων ατόμων Cl με το $CHF{=}CF_2$ και το μίγμα (*E*)-/(Z)-CHF=CHF, επιλέχθηκαν οι αντιδράσεις του αιθανίου (C_2H_6) και του προπανίου (C_3H_8), ενώ αντίστοιχα για την κινητική των αντιδράσεων των ριζών OH με το μίγμα (*E*)-/(Z)-CHF=CHF επιλέχθηκε η αντίδραση του τριφθοροαιθυλενίου ($CHF{=}CF_2$). Οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας για τις αντιδράσεις αναφοράς ελήφθησαν από την βάση φωτοχημικών και κινητικών δεδομένων σε ατμοσφαιρικές διεργασίες (*Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies – NASA-JPL*)[9]. Η βάση αυτή συντάσσεται και επιθεωρείται ανά τακτά χρονικά διαστήματα από επιστημονική επιτροπή, η οποία αξιολογεί όλες τις διαθέσιμες βιβλιογραφικές πηγές και ανάλογα με την αξιοπιστία των μετρήσεων, τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν και την αβεβαιότητά τους, εξάγουν τις προτεινόμενες εκφράσεις ή επικαιροποιούν τις παλαιότερες εκφράσεις που αντιπροσωπεύουν τα κινητικά/φωτοχημικά δεδομένα. Οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων αναφοράς στο εύρος των θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα εξήχθησαν από τις ακόλουθες εκφράσεις:

Για την αντίδραση Cl + C_2H_6:

$$k_{C_2H_6}(T) = 7.2 \times 10^{-11} e^{\left(-\frac{70}{T}\right)} \qquad \text{E.4.10}$$

Για την αντίδραση Cl + C_3H_8:

$$k_{C_3H_8}(T) = 6.54 \times 10^{-11} e^{\left(\frac{60}{T}\right)} + 8.12 \times 10^{-11} e^{\left(-\frac{90}{T}\right)} \qquad \text{E.4.11}$$

Για την αντίδραση OH + $CHF{=}CF_2$:

$$k_{CHF=CF_2}(T) = 2.96 \times 10^{-12} e^{\left(-\frac{300}{T}\right)} \qquad \text{E.4.12}$$

Σε κάθε σύστημα αντιδράσεων που επιλέγεται κατά την κινητική μελέτη μίας αντίδρασης, με τη μέθοδο του σχετικού συντελεστή ταχύτητας θα πρέπει να πληρούνται οι εξής προϋποθέσεις[10]:

1) Οι καταναλώσεις των αντιδρώντων μορίων θα πρέπει να οφείλονται αποκλειστικά στην δραστική οντότητα.

2) Τα αντιδρώντα δεν θα πρέπει να επανασχηματίζονται, μέσω δευτερογενών διεργασιών.

Στην περίπτωση που τα αντιδρώντα καταναλώνονται μέσω δευτερογενών ή και ετερογενών διεργασιών, τότε θα πρέπει να ποσοτικοποιηθεί η συνεισφορά των εν λόγω διεργασίων (k_{loss}) και να συμπεριληφθεί στην ανάλυση των δεδομένων (Ε.4.13).[6, 11]

$$\left[\frac{1}{(t-t_0)} \times \ln\left(\frac{[Cmpd]_0}{[Cmpd]_t}\right)\right] - k_{loss_HFO} = \frac{k_1}{k_2} \times \left[\frac{1}{(t-t_0)} \times \ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right)\right] - k_{loss_Ref} \quad \text{E.4.13}$$

3) Δεδομένου ότι στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η υπέρυθρη φασματοσκοπία, ως τεχνική ανίχνευσης, ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων κάθε αντιδρώντος, κατά την διάρκεια του πειράματος, ανάγεται στον προσδιορισμό της μεταβολής της απορροφητικότητας του εκάστοτε αντιδρώντος, όπως καταγράφεται στις κορυφές απορρόφησής του. Απαιτείται λοιπόν προσοχή στην επιλογή των προς ανάλυση κορυφών απορρόφησης, καθώς δεν θα πρέπει στην ίδια περιοχή κυματαρίθμων να υπάρχει συνεισφορά από τις υπόλοιπες ενώσεις (*αντιδρώντα/ προϊόντα*), που χρησιμοποιούνται ή παράγονται κατά το πείραμα.

Επιπροσθέτως, συνίσταται η χρήση τουλάχιστον δύο διαφορετικών αντιδράσεων αναφοράς, για την βελτίωση της αξιοπιστίας της μέτρησης και τη μείωση τυχόν συστηματικών σφαλμάτων, που μπορεί να εμπεριέχονται στις μετρήσεις των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων αναφοράς.[7] Τέλος, επιπλέον κριτήριο για την επιλογή των αντιδράσεων αναφοράς αποτελεί η ίδια η τιμή του συντελεστή ταχύτητάς της, καθώς όσο πλησιέστερη είναι με την αντίστοιχη τιμή της αντίδρασης ενδιαφέροντος, τόσο μεγαλύτερη είναι η ευαισθησία των μετρήσεων. Όπως γίνεται αντιληπτό, η εκπλήρωση του τελευταίου κριτηρίου εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα αξιόπιστων κινητικών δεδομένων στη βιβλιογραφία.[12]

4.3 Χημικά Αντιδραστήρια

Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας ήταν οι εξής: τρίφθοροαιθυλένιο, CHF=CF_2 (*98 %, Synquest Labs*), μίγμα (*E*)-/(*Z*)-1,2-δίφθοροαιθυλένιο, (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF (*18.6 % E- ισομερούς, 27.2 % Z- ισομερούς και 54.1 % ClCF=CH_2, Synquest Labs*), CH_3CH_3 (*99%, Linde),* $CH_3CH_2CH_3$ (*99.95%, Linde*), Cl_2 *(>99%, Merck*), O_2 *(>99.5%, Δοξαστάκης Αέρια Κρήτης*), Συνθετικός Αέρας (*79.1% N_2/20.9% O_2, Δοξαστάκης Αέρια Κρήτης*), He (*99.99%, Δοξαστάκης Αέρια Κρήτης*). Κατά την διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν μίγματα κατάλληλης περιεκτικότητας των αέριων ενώσεων, σε αέριο "διαλύτη" He. Πριν την παρασκευή των μιγμάτων, οι ενώσεις μεταφέρθηκαν σε κατάλληλους αποθηκευτικούς όγκους (*bulbs*) και απαερώθηκαν (*degassing*) με στόχο την απομάκρυνση N_2, O_2 και πτητικών προσμίξεων. Η απαέρωση επιτυγχάνεται μέσω επαναλαμβανόμενων κύκλων *freeze-pump-thaw*, οι οποίοι περιλαμβάνουν: i) την εμβάπτιση των bulbs σε δοχείο υγρού αζώτου (*Σημείο ζέσης N_2(l): 77 K*), με σκοπό την συμπύκνωση των ενώσεων (*freeze*), ii) την απαέρωση του υπερκείμενου αέρα (*pump*) και iii) την επαναφορά του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου (*thaw*). Στο τελευταίο στάδιο, οι διαλυμένες ποσότητες πτητικών ενώσεων αποκαθιστούν εκ νέου την

κατάσταση ισορροπίας (*τάση ατμών*), με αποτέλεσμα τη σταδιακή απομάκρυνσή τους, μέσω επαναλαμβανόμενων κύκλων. Ο αριθμός των κύκλων που απαιτούνται για την ικανοποιητική απομάκρυνση διαλυτοποιημένου αέρα και πτητικών ενώσεων προσδιορίζεται πειραματικά από το σημείο ελαχιστοποίησης ή σταθεροποίησης (*τάση ατμών της ένωσης στους 77 K*) της πίεσης που καταγράφεται μανομετρικά κατά το βήμα ii). Εν συνεχεία, παρασκευάζονται με την μέθοδο τυρβώδους ανάμειξης μίγματα των αέριων ενώσεων ενδιαφέροντος σε He, με την πίεση κάθε αερίου να ελέγχεται και να παρακολουθείται μανομετρικά. Η περιεκτικότητα των μιγμάτων, Cmpd/He, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: τρίφθοροαιθυλένιο, 20.34 % και 3.75 %, (*E*)-/(Z)-1,2-δίφθοροαιθυλένιο, 29.04 % και χλώριο από 5.85 % έως 5.95 %. Επισημαίνεται ότι η παρασκευή μιγμάτων πραγματοποιείται τόσο για την ακριβέστερη μέτρηση της πίεσης των αερίων που εισάγονται στο σύστημα, ειδικότερα όταν απαιτείται η εισαγωγή μικρής συγκέντρωσης, όσο και για την επίτευξη, κατά το δυνατόν, ασφαλέστερων συνθηκών, κατά την χρήση τοξικών/διαβρωτικών ενώσεων, όπως το μοριακό χλώριο. Τέλος, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν επίσης θειϊκό οξύ, H_2SO_4 (*95-97 %, Fluka*), και νιτρώδες νάτριο, $NaNO_2$ (*98 %, Fluka*), κατά την *in-situ* σύνθεση ατμών νιτρώδους οξέος, HONO (g), που αποτέλεσε την πρόδρομη ένωση για την φωτοχημική παραγωγή ριζών υδροξυλίου.

4.4 Παραγωγή Δραστικών Οντοτήτων

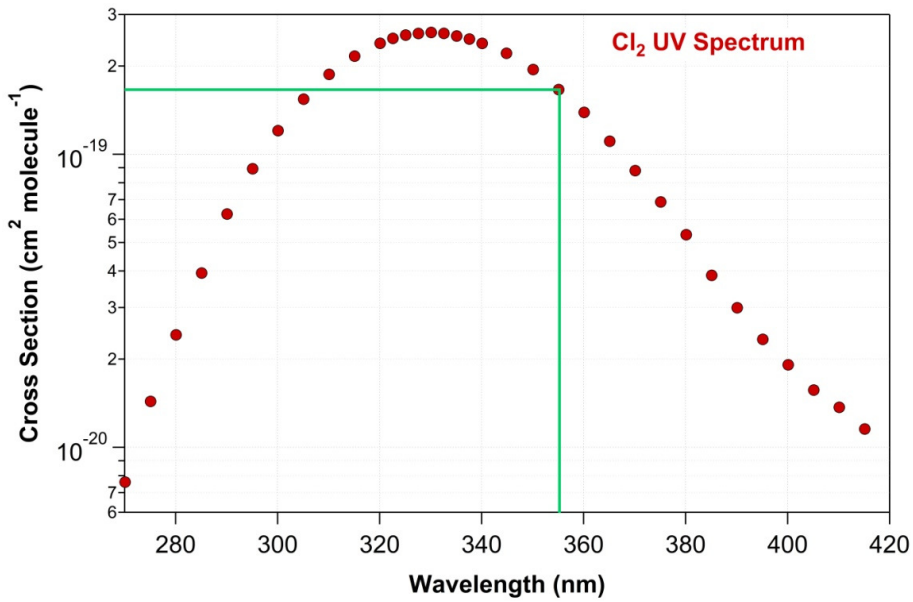
Για την διεξαγωγή των πειραμάτων κινητικής των αντιδράσεων ατόμων χλωρίου με το τρίφθοροαιθυλένιο και το μίγμα (*E*)-/(*Z*)-1,2-δίφθοροαιθυλένιο και ριζών υδροξυλίου με το (*E*)-/(*Z*)-1,2-δίφθοροαιθυλένιο, ήταν απαραίτητη η φωτοχημική παραγωγή των δραστικών οντοτήτων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (*in-situ*), από κατάλληλες πρόδρομες ενώσεις. Η επιλογή των πρόδρομων ενώσεων βασίστηκε στην ικανοποιητική απόδοση της φωτοδιάσπασης τους, στο επιλεγμένο μήκος κύματος ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε, λ = 355 nm.

4.4.1 Παραγωγή Ατόμων Cl

Ως πρόδρομη ένωση για τα άτομα χλωρίου, επιλέχθηκε το μοριακό χλώριο με συντελεστή ενεργού διατομής $\sigma_{355\ nm} = 1.66 \times 10^{-19}$ cm^2 molecule^{-1} (Δ.4.1)[13]. Ακτινοβολία μήκους κύματος *355 nm* προκαλεί την ηλεκτρονιακή διέγερση του μοριακού χλωρίου και την συνακόλουθη διάσπαση του σε άτομα χλωρίου με κβαντική απόδοση $\Phi = 2$.[14] Σημειώνεται ότι ως κβαντική απόδοση φωτοδιάσπασης ορίζεται ο λόγος του αριθμού των ατόμων/ μορίων που παράγονται κατά την φωτοδιάσπαση, ως προς τον αριθμό των φωτονιών που απορροφούνται.

$$Cl_2 \xrightarrow{\lambda = 355\ nm} 2Cl \qquad \text{A.4.3}$$

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων κινητικής, δύναται να εκτιμηθεί η αρχική συγκέντρωση των ατόμων χλωρίου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα $[Cl]_0$ (*molecules cm^{-3} pulse^{-1}*) χρησιμοποιώντας την μανομετρικά προσδιοριζόμενη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης που περιέχει ο αντιδραστήρας $[Cl_2]$ (*molecules cm^{-3}*), την ενεργό διατομή απορρόφησης της ένωσης στο επιλεγμένο μήκος κύματος σ_{355nm} (*cm^2 molecule^{-1}*), την κβαντική απόδοση *Φ*, και την ροή φωτονίων *F* (*photons cm^2 pulse^{-1}*).



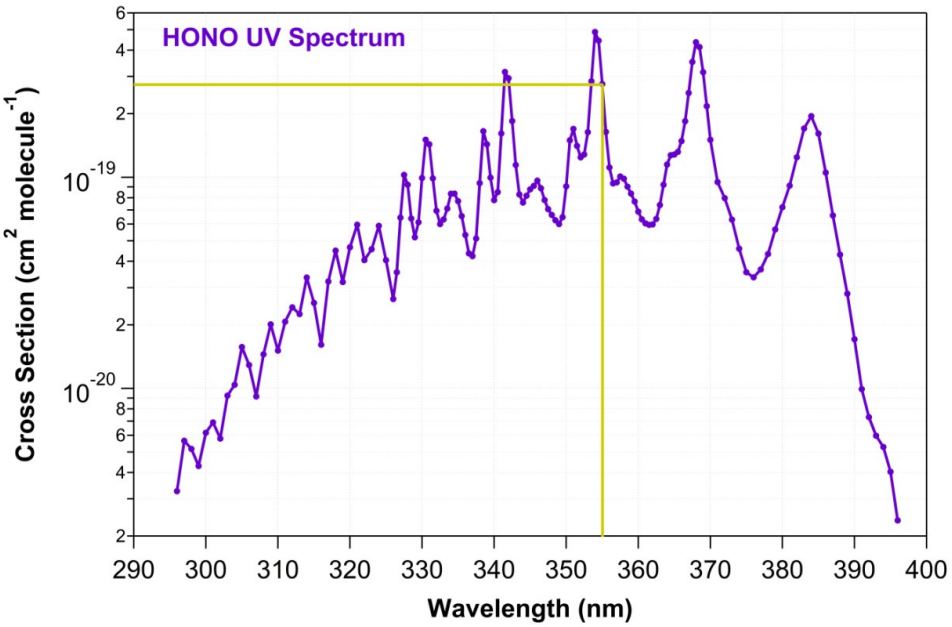
Δ.4.1 Φάσμα ενεργού διατομής απορρόφησης του μοριακού χλωρίου στην περιοχή του υπεριώδους. Με πράσινο χρώμα υποδικνύεται η ενεργός διατομή απορρόφησης σε μήκος κύματος 355 nm που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, η οποία ισούται με $\sigma_{355\ nm}$= 1.66 × 10^{-19} cm^2 $molecule^{-1}$.[13]

$$[Cl]_0 = [Cl_2] \times \sigma_{Cl_2,355\ nm} \times \Phi \times F \qquad \text{E.4.14}$$

Η ροή φωτονίων *F*, προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας την μέση ένταση της δέσμης του laser, $\frac{I_0 + I_f}{2}$, όπου I_0 η ένταση της δέσμης που φτάνει στον πυροηλεκτρικό μετρητή έντασης αφού εξέλθει από τον άδειο αντιδραστήρα και I_f η ένταση της δέσμης που καταγράφεται αντιστοίχως όταν περιέχεται η πρόδρομη ένωση στον αντιδραστήρα.[6] Επισημαίνεται ότι η ένταση έχει προσαυξηθεί, και στις δύο περιπτώσεις, κατά 10 %, λόγω των απωλειών που προκαλεί το δεύτερο, σε σειρά, οπτικό παράθυρο του αντιδραστήρα. Σε ένα τυπικό πείραμα κινητικής (*T= 296 K, P= 700 Torr*), η αρχική συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης είναι περίπου $[Cl_2]$ = 1.5 × 10^{17} molecules cm^{-3} και ανάλογα με την ροή φωτονίων που παρέχει η κάθε πηγή ακτινοβολίας λ = 355 nm αντιστοιχεί σε αρχική συγκέντρωση ατόμων χλωρίου, ανά παλμό laser, ίση με $[Cl]_0$ = 4.53 × 10^{14} molecules cm^{-3} (*Quantel Brilliant BW*) και $[Cl]_0$ = 1.4 × 10^{14} molecules cm^{-3} (*Continuum Minilite*). Μέσω εκτίμησης της αρχικής συγκέντρωσης των ατόμων χλωρίου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα μπορεί ο αναλυτής να προσδιορίσει το χρονικό διάστημα της ακτινοβόλησης που απαιτείται, ώστε να καταναλωθούν τα αντιδρώντα κατά περίπου 10 %. Με τον τρόπο αυτό και εφόσον ελεγχθεί πειραματικά, επιτυγχάνεται η καταγραφή πειραματικών σημείων, τα οποία ισαπέχουν, κατά το δυνατόν, μεταξύ τους και οδηγούν στην βέλτιστη γραμμική προσαρμογή μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Σημειώνεται ότι η ακριβής μέτρηση της συγκέντρωσης των ατόμων Cl δεν είναι απαραίτητη για την εξαγωγή του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, καθώς δεν χρησιμοποιείται στην κινητική ανάλυση.

4.4.2 Παραγωγή Ριζών OH

Ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου επιλέχθηκε το νιτρώδες οξύ, HNO_2 (HONO) με συντελεστή ενεργού διατομής απορρόφησης, $\sigma_{355\ nm}$= 2.76 × 10^{-19} cm^2 $molecule^{-1}$ (Δ.4.2) και κβαντική απόδοση φωτοδιάσπασης $\Phi_{(365 \pm 5)\ nm}$ = (0.92 ± 0.16)[15].



Δ.4.2 Φάσμα του συντελεστή ενεργού διατομής απορρόφησης, στην περιοχή του υπεριώδους για το νιτρώδες οξύ. Στο φάσμα, με κίτρινη γραμμή, παρουσιάζεται η τιμή του συντελεστή ενεργού διατομής απορρόφησης, σε μήκος κύματος *λ=355 nm* που χρησιμοποιήθηκε για την φωτοδιάσπαση του και την παραγωγή ριζών υδροξυλίου $\sigma_{355\ nm}$= 2.76 × 10^{-19} cm^2 $molecule^{-1}$. [16]

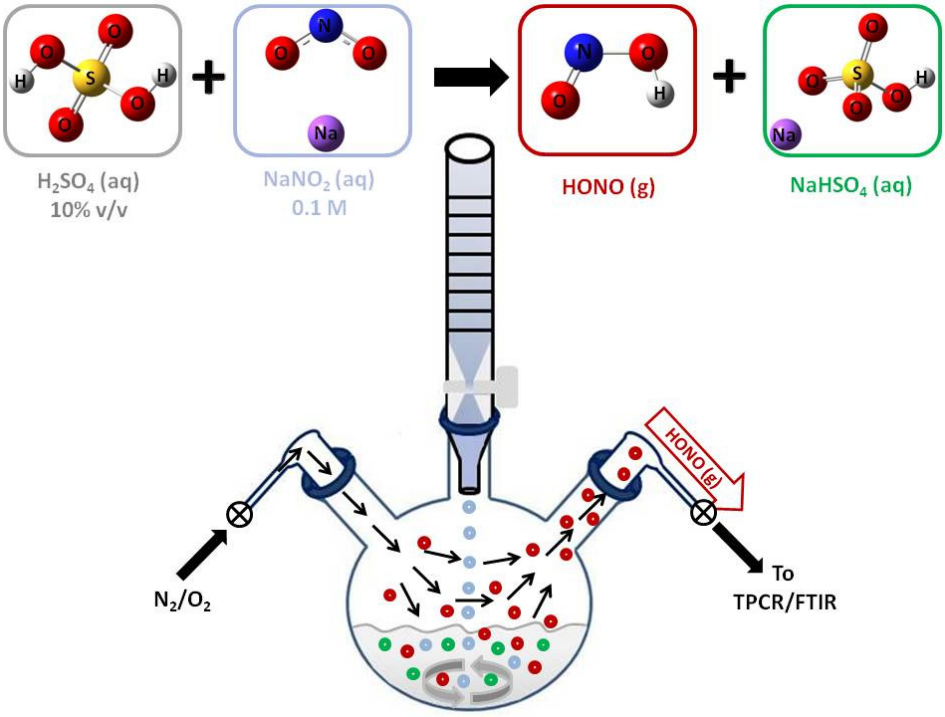
$$HONO \xrightarrow{\lambda = 355\ nm} OH + NO \qquad \text{A.4.4}$$

Για την in-situ παραγωγή των ριζών υδροξυλίου, το νιτρώδες οξύ εισέρχεται υπό συνεχή ροή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, κατόπιν σύνθεσής του, χρησιμοποιώντας ως φέρον αέριο συνθετικό αέρα.

4.4.2.1 Σύνθεση και Παροχή HONO στο TPCR

Για την σύνθεση των ατμών νιτρώδους οξέος, HONO, επιλέχθηκε η αντίδραση θειϊκού οξέος (H_2SO_4) και νιτρώδους νατρίου ($NaNO_2$)[17]. Η εν λόγω αντίδραση πραγματοποιούνταν κατά την διάρκεια κάθε πειράματος, εντός κατάλληλα διαμορφωμένης διάταξης (Σ.4.4), η οποία συνδεόταν με τον αντιδραστήρα της διάταξης TPCR-FTIR, μέσω αποσπώμενων συνδέσεων, με teflon tubes. Αρχικά, παρασκευάστηκαν τα απαιτούμενα υδατικά διαλύματα θειικού οξέος και νιτρώδους νατρίου. Όσον αφορά το θειικό οξύ, πραγματοποιήθηκε αραίωση του διαθέσιμου διαλύματος πυκνού θειικού οξέος, 95-97 %, προς διάλυμα 20 % v/v (*Stock Solution*), το οποίο, εν συνεχεία, αραιώθηκε μέχρι περιεκτικότητα 10 % v/v (*Working Solution*), πριν από κάθε πείραμα. Η διαδικασία παρασκευής του Stock διαλύματος πραγματοποιήθηκε με σκοπό την ασφαλή αποθήκευση και διαχείριση του θειικού οξέος, το οποίο είναι ένα από τα πιο ισχυρά οξέα, ιδιαίτερα όταν είναι διαθέσιμο σε ποσοστό

καθαρότητας 95-97 %. Η διάλυση του πυκνού θειικού οξέος πραγματοποιήθηκε σε απαγωγό με χρήση κατάλληλης προστατευτικής ενδυμασίας, καθώς οι ατμοί του θειικού οξέος, όταν αυτό βρίσκεται σε τόσο μεγάλο ποσοστό καθαρότητας (*fuming gas*) είναι εξαιρετικά διαβρωτικοί και μπορεί να προκαλέσουν εγκαύματα. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε ώστε i) ο αναλυτής να μην έρθει σε επαφή με τους ατμούς ή το διάλυμα του πυκνού θειικού οξέος, ii) να μην έρθουν σε επαφή οι ατμοί/διάλυμα του πυκνού οξέος με σταγόνες νερού και iii) να μην προκληθεί φωτιά κατά τον καθαρισμό της επιφάνειας εργασίας όταν το οξύ ερχόταν σε επαφή με χαρτί. Η αραίωση του πυκνού οξέος πραγματοποιήθηκε τμηματικά με χρήση στεγνών γυάλινων σκευών με το πυκνό οξύ να προστίθεται αργά σε περίσσεια νερού. Η διάλυση οξέος είναι μία αρκετά εξώθερμη διεργασία και ως εκ τούτου προτιμάται η διάλυση μικρής ποσότητας οξέος σε περίσσεια νερού, καθώς το νερό λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του μπορεί να διαχειριστεί την παραγόμενη θερμότητα. Όσον αφορά το νιτρώδες νάτριο, για την αντίδραση παραγωγής HONO παρασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα, συγκέντρωσης 0.1 M.



Σ.4.4 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την *in-situ* σύνθεση των ατμών νιτρώδους οξέος, μέσω της αντίδρασης υδατικών διαλυμάτων θειικού οξέος 10 % v/v και νιτρώδους νατρίου 0.1 M. Το διάλυμα θειικού οξέος τοποθετείται στο εσωτερικό τρίλαιμης σφαιρικής φιάλης στην οποία προσαρτάται κάθετα προχοΐδα, για την στάγδην προσθήκη του διαλύματος νιτρώδους νατρίου, υπό ανάδευση. Οι υπόλοιπες είσοδοι/'λαιμοί' της φιάλης χρησιμοποιούνται, η μία για την εισαγωγή ροής αέρα στην φιάλη, με σκοπό τη μηχανική μεταφορά των ατμών νιτρώδους οξέος που παράγονται, προς τον δεύτερο 'λαιμό' της φιάλης, ο οποίος διασυνδέεται με τον αντιδραστήρα του TPCR.

Για την *in-situ* σύνθεση του νιτρώδους οξέος χρησιμοποιήθηκε μία τρίλαιμη εσμυρισμένη σφαιρική φιάλη, με όγκο 250 ml, η οποία διασυνδέθηκε με i) μία προχοΐδα, ii) με αποσπώμενη σύνδεση για την εκκένωση της ατμοσφαιρικής πίεσης της φιάλης (*σύνδεση*

by-pass με την περιστροφική αντλία του συστήματος TPCR) καθώς και την εκ νέου εισαγωγή ελεγχόμενης ροής αέρα απαλλαγμένου από υγρασία, στο εσωτερικό της φιάλης και iii) με αποσπώμενη σύνδεση για την διασύνδεση της διάταξης με τον αντιδραστήρα του TPCR. Τόσο η προχοΐδα, όσο και οι αποσπώμενες συνδέσεις διέθεταν βαλβίδες ON/OFF, για την ελεγχόμενη έναρξη/λήξη της αντίδρασης και την σύνδεση ή απομόνωση της διάταξης με τον αντιδραστήρα του TPCR.

Πριν την έναρξη ενός τυπικού πειράματος κινητικής ριζών υδροξυλίου, τοποθετούνταν στο εσωτερικό της φιάλης 50 ml από το working solution του θειικού οξέος, ενώ η προχοΐδα συμπληρωνόταν με περίπου 100 ml υδατικού διαλύματος νιτρώδους νατρίου 0.1 M. Ακολουθούσε η προσάρτηση της προχοΐδας και των αποσπώμενων συνδέσεων teflon tubes στους διαθέσιμους εσμυρισμένους λαιμούς της φιάλης. Σε κάθε εσμυρισμένη διασύνδεση της φιάλης χρησιμοποιήθηκε Dow Corning® grease, για την μείωση, κατά το δυνατόν, διαρροών προς το σύστημα κενού της φιάλης και κατά συνέπεια του αντιδραστήρα του TPCR. Πριν την έναρξη της αντίδρασης ο περιεχόμενος ατμοσφαιρικός αέρας της φιάλης εκκενωνόταν, μέσω της by-pass σύνδεσης με την περιστροφική αντλία κενού και πραγματοποιούνταν εκ νέου εισαγωγή αέρα απαλλαγμένου από υγρασία, ώστε να διασφαλίζεται η ροή των ατμών HONO από την τρίλαιμη φιάλη προς τον αντιδραστήρα (*μικρή διαφορά πίεσης*). Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται η μικρότερη κατά το δυνατόν αύξηση της πίεσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, κατά την διάρκεια του πειράματος. Για την έναρξη της αντίδρασης, εκκινούνταν η στάγδην προσθήκη του υδατικού διαλύματος νιτρώδους νατρίου στο όξινο περιβάλλον του θειικού οξέος. Σημειώνεται ότι το διάλυμα, στο εσωτερικό της φιάλης, βρισκόταν διαρκώς υπό ανάδευση για την βέλτιστη διάχυση της παραγόμενης θερμότητας από την αντίδραση (*προσθήκη υδατικού διαλύματος σε οξύ*). Ταυτόχρονα, για την εισαγωγή των παραγόμενων ατμών νιτρώδους οξέος στον αντιδραστήρα του TPCR χρησιμοποιήθηκε ελεγχόμενη ροή αέρα, Flow-Rate= 0.73 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), η οποία παρέσυρε τους παραγόμενους ατμούς, προς την έξοδο της φιάλης και τον αντιδραστήρα του TPCR. Η έξοδος της τρίλαιμης φιάλης συνδέεται με είσοδο του αντιδραστήρα, στην οποία επίσης συνδέεται. παράλληλα, η αντλία ανακύκλωσης, ώστε να υποβοηθάται η εισαγωγή του HONO στο σύστημα. Καθ' όλη την χρονική διάρκεια παροχής του νιτρώδους οξέος στον αντιδραστήρα, το αντιδρών μίγμα ακτινοβολείτο (*λ=355 nm*). Η ταυτόχρονη παροχή και ακτινοβόληση πραγματοποιούνταν με σκοπό την μείωση τυχόν δευτερογενών και κυρίως ετερογενών διεργασιών του νιτρώδους οξέος με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

$$HONO + OH \xrightarrow{k_1} H_2O + NO_2 \qquad \text{A.4.5}$$

$$HONO + OH \xrightarrow{k_{het}} NO + NO_2 + H_2O + .. + \qquad \text{A.4.6}$$

Επισημαίνεται ότι η στάθμη του διαλύματος μέσα στην τρίλαιμη φιάλη πρέπει να παραμένει πάντα χαμηλότερα από το ύψος των 'λαιμών' της, για την αποφυγή εισαγωγής διαλύματος στις αποσπώμενες συνδέσεις και τον αντιδραστήρα. Κατά συνέπεια, στην διάρκεια ενός τυπικού πειράματος απαιτούνταν η ανανέωση του διαλύματος θειικού οξέος στο εσωτερικό της φιάλης, τουλάχιστον μία φορά, με αποτέλεσμα να απαιτούνται συνήθως 100 ml του Stock διαλύματος θειικού και περίπου 110 ml νιτρώδους νατρίου 0.1 M. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανανέωση του διαλύματος του θειικού οξέος συντελούσε επίσης στην

αποφυγή ροής ατμών θειικών, νιτρικών και νιτρώδων ενώσεων προς τον αντιδραστήρα, η συγκέντρωση των οποίων αυξανόταν με την πάροδο του χρόνου. Μάλιστα, μία ακόμη ένδειξη για την ανάγκη ανανέωσης του διαλύματος θειικού οξέος ήταν η καταγραφή χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης στο φάσμα υπερύθρου, που αντιστοιχούσαν σε θειικές και νιτρικές ενώσεις. Πέραν των επιπλοκών λόγω ενδεχόμενης δευτερογένειας,, τα πολυπλοκότερα φάσματα υπέρυθρης απορρόφησης δυσχέραιναν την ανάλυση των δεδομένων.

4.5 Πειράματα Ελέγχου

Όπως γίνεται αντιληπτό από τις βασικές αρχές που πρέπει να πληρούνται για τη διεξαγωγή κινητικών μετρήσεων με τη μέθοδο του συντελεστή ταχύτητας σχετικής μέτρησης (§4.2), πριν την διεξαγωγή πειραμάτων κινητικής, είναι απαραίτητος ο έλεγχος της δευτερογενούς και ετερογενούς κατανάλωσης του συνόλου των προς μελέτη ενώσεων, αέριας φάσης. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιείται μέσω διεξαγωγής πειραμάτων, κατά τα οποία διερευνάται η κατανάλωση των αντιδρώντων απουσία δραστικών οντοτήτων. Πιο συγκεκριμένα εισάγονται στον αντιδραστήρα του TPCR οι επιθυμητές πιέσεις των μορίων της φθοριωμένης ολεφίνης (*HFO*), της ένωσης αναφοράς και της πρόδρομης ένωσης των δραστικών οντοτήτων. Αρχικά, το αντιδρών μίγμα ομογενοποιείται, μέσω ανακύκλωσης του αέριου μίγματος σε όλο τον χώρο του συστήματος (*αντιδραστήρας-κελί IR*) με την βοήθεια της αντλίας ανακύκλωσης, για περίπου μισή ώρα. Συγχρόνως, καταγράφονται φάσματα υπέρυθρης απορρόφησης σε τακτά χρονικά διαστήματα και παρακολουθούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε κάθε αέριο. Τα καταγραφόμενα φάσματα και συγκεκριμένα οι τιμές απορροφητικότητας στις κορυφές ενδιαφέροντος συγκρίνονται έως ότου να διαφέρουν λιγότερο από 1 % (*dA< 0.01*), όριο που αποτελεί το τυχαίο σφάλμα μέτρησης, κατά τη μέτρηση της απορροφητικότητας με το συγκεκριμένο όργανο. Στο χρονικό αυτό σημείο, έχει επιτευχθεί η ομογενοποίηση και ανάμιξη του αντιδρώντος μίγματος και στην περίπτωση που δεν καταναλώνονται οι ενώσεις δευτερογενώς η ένταση των κορυφών παραμένει σταθερή. Αντιθέτως, στην περίπτωση που παρατηρείται κάποια συστηματική μείωση στην καταγραφόμενη απορροφητικότητα, τότε ενδέχεται η ένωση να συμμετέχει σε ετερογενείς διεργασίες, οι οποίες ποσοτικοποιούνται πριν από κάθε πείραμα και συμπεριλαμβάνονται στην ανάλυση(§4.2, Ε.4.13).

Σε δεύτερο στάδιο ελέγχου, εισάγονται στον αντιδραστήρα μόνο το HFO και η ένωση αναφοράς και πραγματοποιείται ακτινοβόληση του αέριου μίγματος, ώστε να ελεγχθεί το ενδεχόμενο φωτόλυσης των ενώσεων. Αντίστοιχα, μέσω καταγραφής φασμάτων υπερύθρου παρακολουθείται η ενδεχόμενη μεταβολή στην απορροφητικότητα των ενώσεων, η οποία εάν συμβαίνει σηματοδοτεί την φωτοδιάσπαση των προς μελέτη ενώσεων στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ακτινοβολίας.

Το τελευταίο πείραμα ελέγχου το αποτελεί η πιθανή δευτερογενής κατανάλωση των αντιδρώντων από τα προϊόντα των αντιδράσεων. Τα κύρια πρωτογενή προϊόντα των αντιδράσεων είναι άλκυλο-ρίζες ($R^{\bullet}$), οι οποίες ως δραστικές οντότητες δύνανται να καταναλώσουν τα αρχικά αντιδρώντα. Στην περίπτωση αυτή δημιουργείται ένα πρόσθετο μονοπάτι κατανάλωσής τους, επιπλέον της αντίδρασής τους με τη δραστική οντότητα ενδιαφέροντος, Cl ή OH, με αποτέλεσμα οι νόμοι ταχύτητας που θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν να είναι πιο περίπλοκοι και να περιλαμβάνουν συγκεντρώσεις

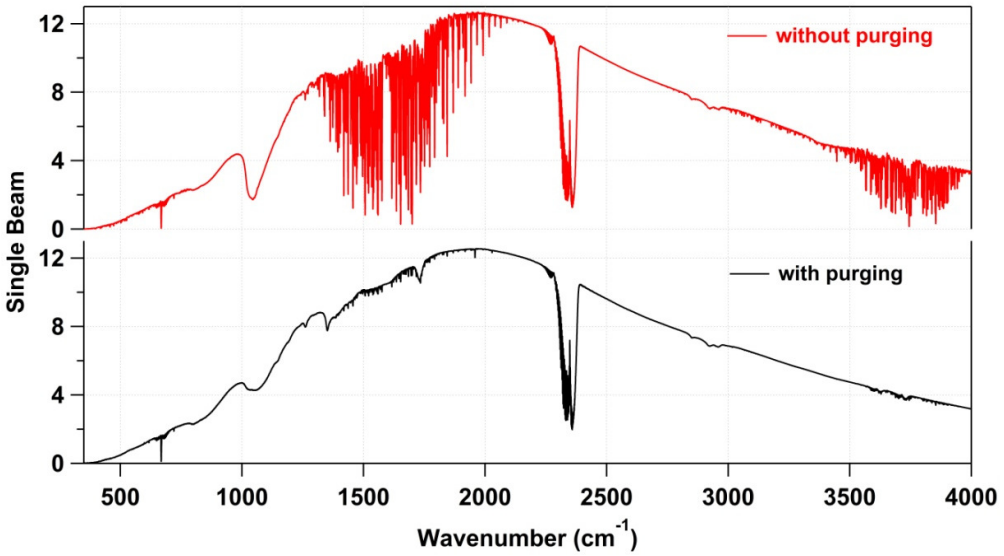
αντιδρώντων, των οποίων η ποσοτικοποίηση δεν αποτελεί εύκολο πειραματικό εγχείρημα. Προκειμένου να ελεγχθεί το συγκεκριμένο ενδεχόμενο, διεξάγονται πειράματα, στα οποία το αντιδρών μίγμα περιέχει διαφορετικές συγκεντρώσεις μίας ένωσης απομάκρυνσης των αλκυλ-ριζών (*radical scavenger*), η οποία αντιδρά ταχύτατα και συναγωνιστικά με τις άλκυλ-ρίζες, περιορίζοντας την δευτερογενή κατανάλωση των αντιδρώντων.[6] Στα πειράματα της παρούσας εργασίας ως scavenger χρησιμοποιήθηκε το μοριακό οξυγόνο, το οποίο αντιδρά με τις αλκυλ-ρίζες με ένα συντελεστή ταχύτητας της τάξης του 10^{-12} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1},[18] και προσδιορίζεται ο συντελεστής ταχύτητας της μετρούμενης αντίδρασης, για τις διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις O_2. Η απουσία καμπυλότητας στη συμπεριφορά των σημείων κατά τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης και η μη εξάρτησή του από την ποσότητα O_2 που προστίθεται αρχικά ($k[O_2]$), ορίζουν την ελάχιστη απαιτούμενη πίεση του scavenger που πρέπει να χρησιμοποιηθεί, ώστε να εξαχθούν αξιόπιστα κινητικά δεδομένα. Τα συγκεκριμένα πειράματα διεξάγονται σε κάθε πίεση και θερμοκρασία που μετριέται ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης και περιλαμβάνουν κινητικές μετρήσεις αρχικά, με αέριο διαλύτη (*bath gas*) καθαρό N_2, εν συνεχεία με διαφορετική, σταδιακά αυξανόμενη συγκέντρωση οξυγόνου και συνθετικό αέρα N_2/O_2. Όσον αφορά στις ενώσεις της παρούσας εργασίας, έχει αποδειχτεί από προηγούμενη έρευνα του εργαστηρίου ότι η παρουσία ή όχι οξυγόνου στο κινητικό σύστημα των C_2-HFO δεν επηρεάζει τους μετρούμενους συντελεστές ταχύτητας (*εντός των ορίων των τυχαίων σφαλμάτων των πειραματικών μετρήσεων*).[6] Ωστόσο, το σύνολο των πειραμάτων κινητικής της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε παρουσία περίσσειας οξυγόνου, προκειμένου να προσομοιωθούν οι ατμοσφαιρικές συνθήκες.

4.6 Τυπικό Πείραμα Κινητικής

Μία τυπική μέρα διεξαγωγής κινητικού πειράματος ξεκινά με την εκκένωση όλων των διασυνδεδεμένων χώρων του συστήματος TPCR και την βαθμονόμηση των διαφραγματικών μεμβρανών. Όσον αφορά στο φασματοφωτόμετρο του IR, ελέγχεται η ένταση εκπομπής της λυχνίας υπερύθρου, καθώς επίσης η βέλτιστη ευθυγράμμιση των κάτοπτρων στο εσωτερικό του συμβολόμετρου (*Autoalignment*), που διασφαλίζει τη μέγιστη ευαισθησία των μετρήσεων. Εν συνεχεία επιλέγονται οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης στις οποίες θα διεξαχθεί το πείραμα και εκκινείται η θερμοστάτηση του αντιδραστήρα. Μόλις σταθεροποιηθεί η επιθυμητή θερμοκρασία, εισάγεται, μέσω της βοηθητικής γραμμής παροχής αερίων, πίεση συνθετικού αέρα ή οξυγόνου (*bath gas*), ίση με αυτή που θα διεξαχθεί το κινητικό πείραμα, στον αντιδραστήρα και καταγράφεται το φάσμα υποβάθρου. Επισημαίνεται ότι η πίεση του bath gas είναι ίση με την συνολική πίεση στην οποία θα διεξαχθεί το πείραμα, προκειμένου η διεύρυνση των κορυφών υποβάθρου (*H_2O και CO_2*) να είναι ίδια και η απαλοιφή τους κατά τον προσδιορισμό της διαπερατότητας και της απορροφητικότητας να είναι η, κατά το δυνατόν, αποτελεσματικότερη.

Στο φάσμα υποβάθρου (*background spectrum*), Δ.4.3, καταγράφεται η ένταση της ακτινοβολίας της λυχνίας υπερύθρου που φτάνει στον ανιχνευτή, μετά τη διέλευσή της από το οπτικό κελί IR που περιέχει το bath gas. Πριν φτάσει στον ανιχνευτή όμως η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας διανύει το εσωτερικό του συμβολόμετρου και του χώρου εισαγωγής του δείγματος αλληλεπιδρώντας με τον περιβάλλοντα αέρα. Κατά συνέπεια στο φάσμα υποβάθρου καταγράφονται επίσης οι ταινίες απορρόφησης του διοξειδίου του

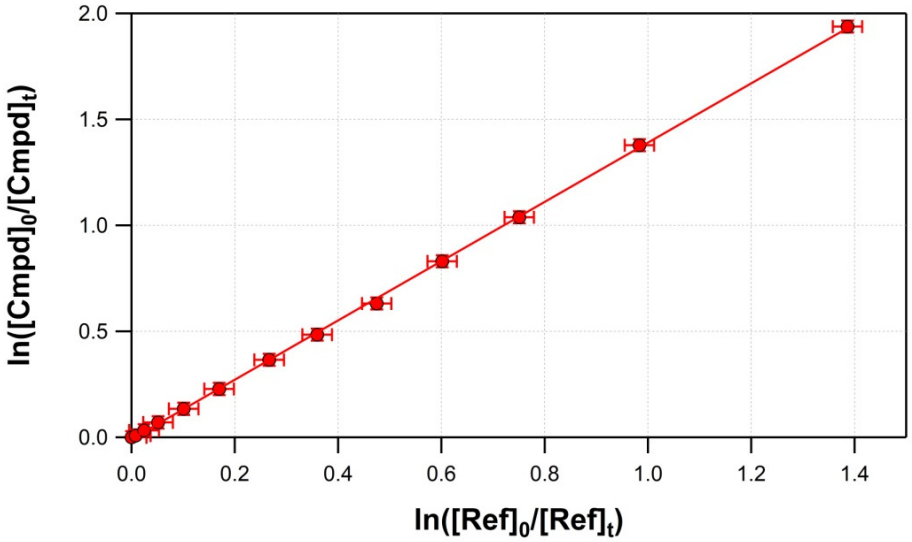
άνθρακα και της υγρασίας, τα οποία αποτελούν συστατικά του αέρα. Οι εν λόγω κορυφές απορρόφησης μπορούν να μειωθούν ή και να εξαλειφθούν μέσω ροής υπερκάθαρου N_2 (*purging*) στους εσωτερικούς χώρους του φασματοφωτομέτρου. Στην διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων κινητικής της παρούσας εργασίας, προσαρτήθηκε σύνδεση συνεχούς ροής συμπιεσμένου αέρα, απαλλαγμένου από υγρασία, σε όλα τα διαμερίσματα του φασματοφωτόμετρου IR. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται ευκολότερη η παρακολούθηση της μεταβολής της απορροφητικότητας σε μπάντες απορρόφησης στην περιοχή των 1500-2000 cm^{-1}, όπου εμφανίζονται συνήθως εκτάσεις διπλών δεσμών C=C, που εμπεριέχονται στα μόρια των HFO. Αξίζει να σημειωθεί ότι με την προσάρτηση κατάλληλου φίλτρου μπορεί να παραχθεί αέρας απαλλαγμένος, τόσο από την υγρασία, όσο και το διοξείδιο του άνθρακα, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η παρακολούθηση παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα ως προϊόντος της αντίδρασης. Εναλλακτικά, κατά το purging μπορεί να χρησιμοποιηθεί N_2 υψηλής καθαρότητας, το οποίο ωστόσο αποτελεί μία δαπανηρή λύση.



Δ.4.3 Σύγκριση των φασμάτων υποβάθρου που καταγράφονται σε θερμοκρασία T= 296 K και πίεση P=700 Torr, με διακριτική ικανότητα R= 1 cm^{-1}: i) χωρίς την ροή υπερκάθαρου αέρα στους εσωτερικούς χώρους του φασματοφωτομέτρου (*κόκκινο φάσμα, without purging*) στο οποίο καταγράφονται οι κορυφές απορρόφησης της υγρασίας (*κάμψη 1200-2100 cm^{-1} και έκταση 3400-4000 cm^{-1}*) και του διοξειδίου του άνθρακα (*κάμψη 640-700 cm^{-1} και ασύμμετρη έκταση 2250-2400 cm^{-1}*) και ii) με ροή αέρα απαλλαγμένου από υγρασία (*μαύρο φάσμα, with purging*) στο οποίο έχουν σχεδόν εξαλειφθεί οι μπάντες απορρόφησης της υγρασίας.

Κατόπιν λήψης του φάσματος υποβάθρου πραγματοποιείται η εκκένωση του αντιδραστήρα και του κελιού, με σκοπό την εισαγωγή των αέριων ενώσεων που απαιτούνται για την διεξαγωγή του κινητικού πειράματος. Η ρύθμιση της επιθυμητής πίεσης στον αντιδραστήρα γίνεται με την προσθήκη συνθετικού αέρα ή καθαρού οξυγόνου (*bath gas*). Εν συνεχεία, το αέριο μίγμα ομογενοποιείται για περίπου 30 λεπτά, με την βοήθεια της αντλίας ανακύκλωσης, ενώ συγχρόνως, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, λαμβάνονται διαδοχικά φάσματα υπερύθρου, μέχρι σταθεροποίησης των κορυφών του φάσματος (*μεταβολή μικρότερη από 1 %*). Στο σημείο αυτό επιλέγεται ο επιθυμητός τρόπος ανάλυσης, για το εκάστοτε πείραμα, που μπορεί να γίνει i) μέσω παρακολούθησης της μείωσης των

κορυφών των αντιδρώντων λόγω αντίδρασής τους με τη δραστική οντότητα (*Normal analysis*) και ii) μέσω διάκρισης της φασματικής περιοχής σε αντιδρώντα (*αρνητική περιοχή*) και προϊόντα (*θετική περιοχή*) (*Differential analysis*), εφόσον αρχικά ληφθεί νέο φάσμα υποβάθρου, πριν ξεκινήσει η ακτινοβόληση, με όλα τα αντιδρώντα να έχουν εισαχθεί στον αντιδραστήρα. Σε κάθε περίπτωση, αμέσως μετά, το αντιδρών μίγμα ακτινοβολείται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα με σκοπό την παραγωγή των δραστικών οντοτήτων και κατά συνέπεια την έναρξη της αντίδρασης. Με την παύση της ακτινοβόλησης καταγράφεται εκ νέου φάσμα υπερύθρου. Η διαδικασία ακτινοβόλησης- καταγραφής φάσματος συνεχίζεται με σκοπό την κατανάλωση των αντιδρώντων σε ποσοστό περίπου 80 %. Με το πέρας του πειράματος i) εκκενώνεται ο χώρος αντιδραστήρα-κελιού IR, ii) παύει η θερμοστάτηση του αντιδραστήρα με το κυκλοφορικό υγρό να επαναφέρεται σταδιακά στη θερμοκρασία δωματίου και iii) εκκινείται η συνεχομένη ροή αέρα απαλλαγμένου από υγρασία στο εσωτερικό του συστήματος κελί IR-αντιδραστήρας (*flushing*), η οποία διατηρείται overnight, με σκοπό τον καθαρισμό του συστήματος από ενώσεις, οι οποίες πιθανώς, να έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια των εσωτερικών τοιχωμάτων.



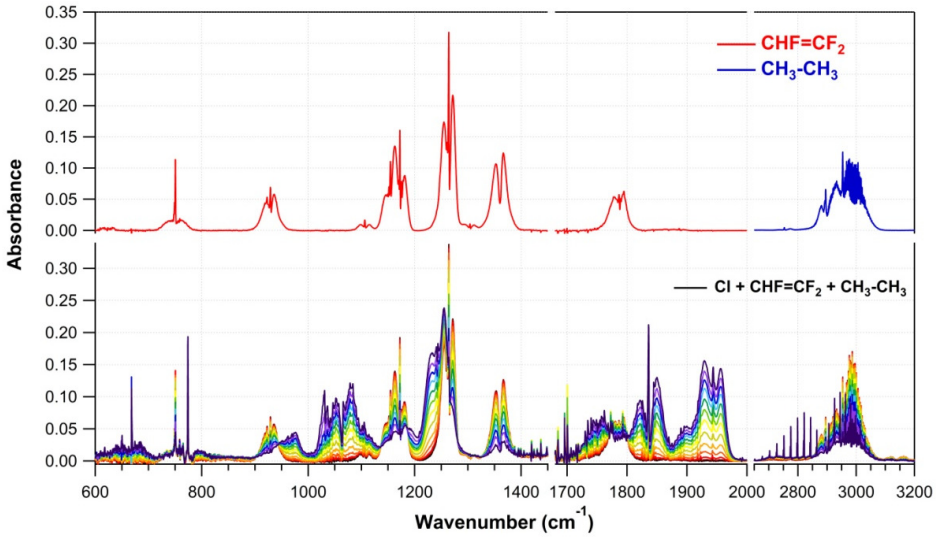
Δ.4.4 Διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας (*Relative Rate*). Η κλίση της ευθείας αντιστοιχεί στον λόγο των συντελεστών ταχύτητας των δύο συναγωνιστικών αντιδράσεων (k_1/k_{Ref}).

Κατά την διάρκεια του πειράματος συγκρίνονται οι απορροφήσεις στις κορυφές των μετρούμενων φασμάτων, σε σχέση με το αρχικό φάσμα, με την μέθοδο αφαίρεσης φασμάτων (*subtraction*), με αποτέλεσμα να προκύπτει η μεταβολή της απορροφητικότητας του HFO και της ένωσης αναφοράς, η οποία μεταφράζεται σε μεταβολή συγκέντρωσης, μέσω του νόμου των Beer-Lambert. Ακολουθεί ο προσδιορισμός των φυσικών λογαρίθμων του λόγου της αρχικής συγκέντρωσης προς την συγκέντρωση σε χρόνο *t* για το HFO και την ένωση αναφοράς και κατασκευάζονται τα διαγράμματα Relative Rate. Βάσει της έκφρασης Ε.4.2.7, τα πειραματικά σημεία θα πρέπει να προσαρμόζονται γραμμικά και η ευθεία να διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Αυτά τα δύο στοιχεία αποτελούν το πρώτο μέτρου ελέγχου της ποιότητας των πειραματικών δεδομένων. Μέσω της κλίσης, από την γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσδιορίζεται ο συντελεστής ταχύτητας της

αντίδρασης της δραστικής οντότητας με την μελετώμενη ένωση HFO, για τις εκάστοτε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (Δ.4.4). Αξίζει να σημειωθεί ότι για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έχουν αναπτυχθεί κατάλληλα λογισμικά προγράμματα αφαίρεσης φασμάτων, εσωτερικής κατασκευής του εργαστήριου LAPKIN, με την βοήθεια του προγράμματος σχεδίασης γραφικών παραστάσεων Wavemetrics – Igor Pro, v.6.37. Η χρήση των προγραμμάτων αυτών επιτρέπει την σύγχρονη παρατήρηση των φασμάτων υπερύθρου και των μεταβολών που συντελούνται σε αυτά, σε όλο το εύρος του φάσματος, καθώς επίσης την αφαίρεση πρότυπων φασμάτων προϊόντων, αν αυτό κρίνεται απαραίτητο, κατά την ανάλυση.

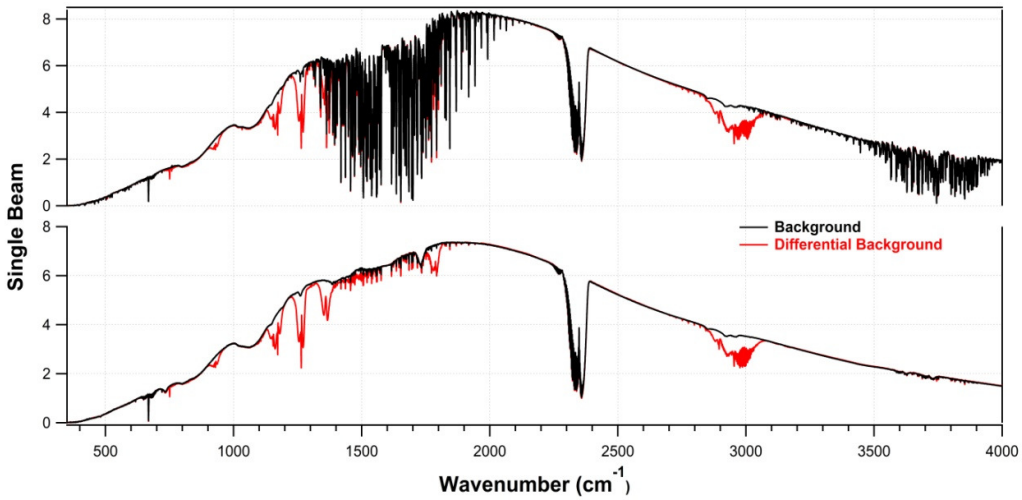
4.6.1 Κινητική Ανάλυση Δεδομένων με Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (*Normal Analysis*)

Κατά την κινητική ανάλυση των δεδομένων με τη μέθοδο normal analysis καταγράφονται φάσματα υπερύθρου, στα οποία περιέχονται τόσο οι κορυφές απορρόφησης των αντιδρώντων, όσο και των σταθερών προϊόντων των αντιδράσεων (Δ.4.5). Στα διαδοχικά φάσματα παρατηρείται η μείωση της απορροφητικότητας στις κορυφές που αντιστοιχούν στα αντιδρώντα, ενώ σταδιακά σχηματίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στα προϊόντα της αντίδρασης. Συχνά, εξαιτίας των παρεμφερών δεσμών που περιέχονται μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων παρατηρούνται αλληλεπικαλύψεις μεταξύ των κορυφών, οδηγώντας σε πολύπλοκα φάσματα υπερύθρου, γεγονός που δυσχεραίνει την ποσοτική αφαίρεσή τους και την ανάλυση του πειράματος.



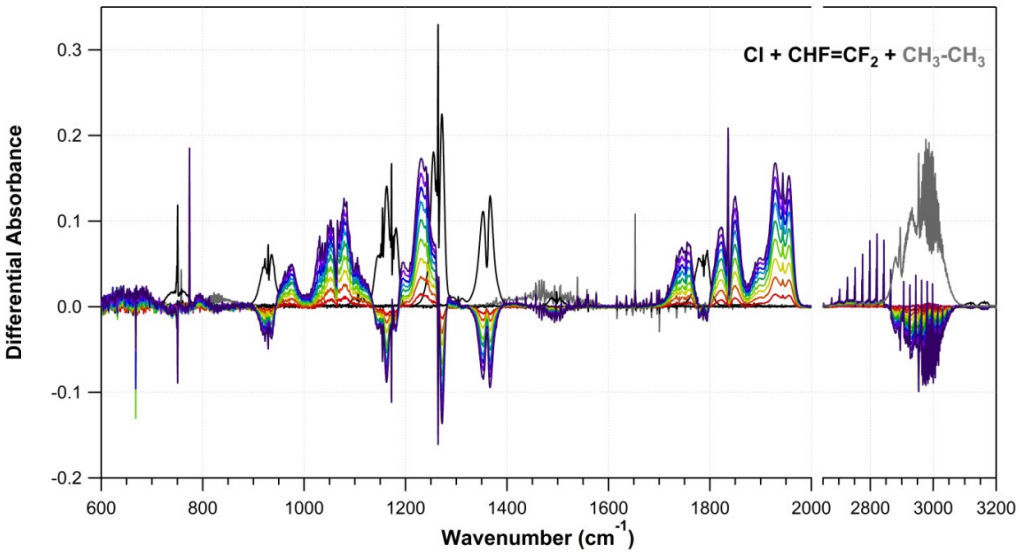
Δ.4.5 Φάσματα υπερύθρου, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr με διακριτική ικανότητα R = 1 cm^{-1}, i) των αντιδρώντων, HFO: $CHF=CF_2$ και Ref: CH_3CH_3 (*πάνω πάνελ*) και ii) κατά την πορεία των αντιδράσεων Cl + $CHF=CF_2$ και Cl + CH_3CH_3, όπου παρατηρείται η κατανάλωση των αντιδρώντων και η εμφάνιση νέων κορυφών που αντιστοιχούν στα προϊόντα (*κάτω πάνελ, τα διαφορετικά χρώματα στα φάσματα δηλώνουν διαφορετική πρόοδο της αντίδρασης*).

4.6.2 Κινητική Ανάλυση Δεδομένων με Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (*Differential Analysis*)



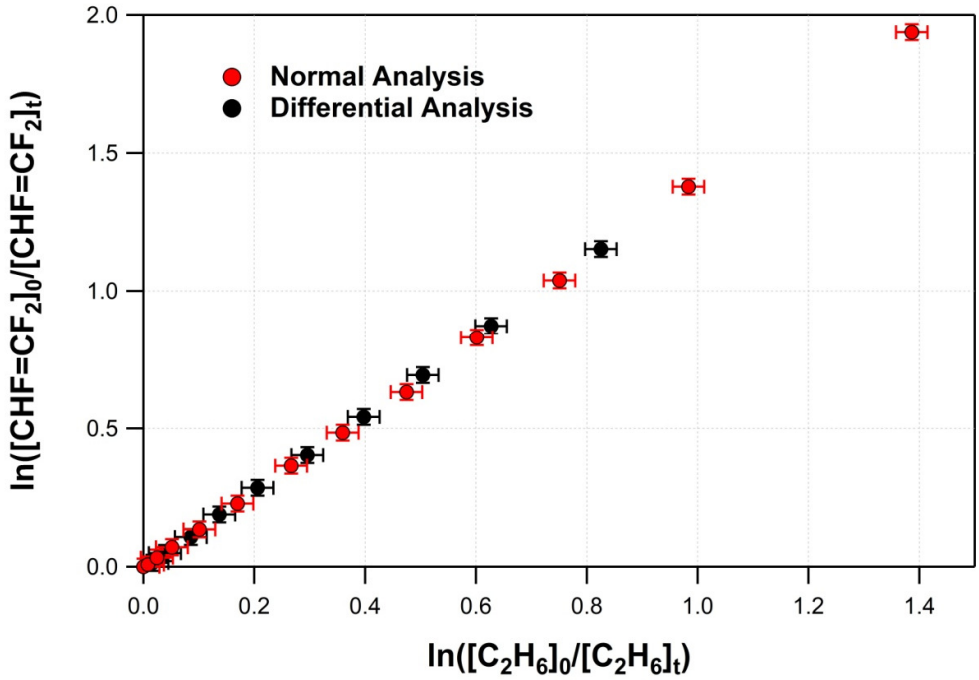
Δ.4.6 Φάσματα υποβάθρου πριν την εισαγωγή των αέριων ενώσεων (*μαύρο χρώμα*) και μετά την εισαγωγή των προς μελέτη ενώσεων (*κόκκινο χρώμα*), με τον χώρο του φασματοφωτομέτρου να βρίσκεται i) σε συνθήκες εργαστηριακού ατμοσφαιρικού αέρα (*πάνω πάνελ, no purging*) και ii) υπό συνεχόμενη ροή N_2 (*κάτω πάνελ, purging*), όπου είναι πλέον εφικτή η παρακολούθηση των κορυφών που αντιστοιχούν στην έκταση C-F (*1320-1400 cm*$^{-1}$) και C=C (*1740-1825 cm*$^{-1}$), του $CHF=CF_2$.

Στην περίπτωση εφαρμογής της μεθόδου διαφορικής φασματοσκοπίας υπερύθρου (*differential analysis*), κατόπιν ομογενοποίησης του αέριου μίγματος καταγράφεται εκ νέου φάσμα υποβάθρου (*Differential Background Spectrum*). Στο νέο φάσμα υποβάθρου συμπεριλαμβάνονται πλέον οι κορυφές απορρόφησης όλων των αέριων συστατικών του αντιδραστήρα (Δ.4.6). Στη συνέχεια, καταγράφεται φάσμα υπερύθρου, t = 0, στο οποίο όλες οι κορυφές έχουν πλέον μηδενιστεί (*Zero Spectrum*). Ακολούθως το αντιδρών μίγμα ακτινοβολείται και καταγράφονται διαδοχικά φάσματα υπερύθρου, όπως ακριβώς περιγράφεται στην υποπαράγραφο 4.7.1. Η διαφορά μεταξύ των δύο τρόπων ανάλυσης, έγκειται στην καταγραφή του δεύτερου φάσματος υποβάθρου, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται ο φασικός διαχωρισμός αντιδρώντων (*αρνητικός φασματικός χώρος*) και προϊόντων (*θετικός φασματικός χώρος*), κατά την πρόοδο της αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, εφόσον οι αρχικές τιμές απορροφητικότητας έχουν μηδενιστεί, η κατανάλωση των αντιδρώντων θα εμφανίζεται στον αρνητικό άξονα της απορροφητικότητας, ΔA< 0, ενώ τα παραγόμενα προϊόντα θα εμφανίζονται στον θετικό άξονα της απορροφητικότητας, ΔA> 0 (Δ.4.7). Η χρήση του αρνητικού άξονα της απορροφητικότητας συντελεί στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό των αντιδρώντων και των προϊόντων μίας αντίδρασης, καθιστώντας ευκολότερη την ανάλυση πολύπλοκων συστημάτων, στα οποία παρατηρούνται αλληλεπικαλύψεις μεταξύ των κορυφών των αντιδρώντων και των προϊόντων.



Δ.4.7 Τεχνική Διαφορικής Φασματοσκοπίας υπερύθρου, σε συνθήκες T= 296 K, και P= 500 Torr, με R = 1 cm^{-1} για την κινητική μελέτη της αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$, χρησιμοποιώντας ως αντίδραση αναφοράς την Cl + CH_3CH_3. Με χρώματα παρουσιάζονται τα φάσματα που λαμβάνονται κατά την εξέλιξη της αντίδρασης, με τις μπάντες των αντιδρώντων να εμφανίζονται στην αρνητική περιοχή του φασικού χώρου του φάσματος και των προϊόντων στην θετική περιοχή.

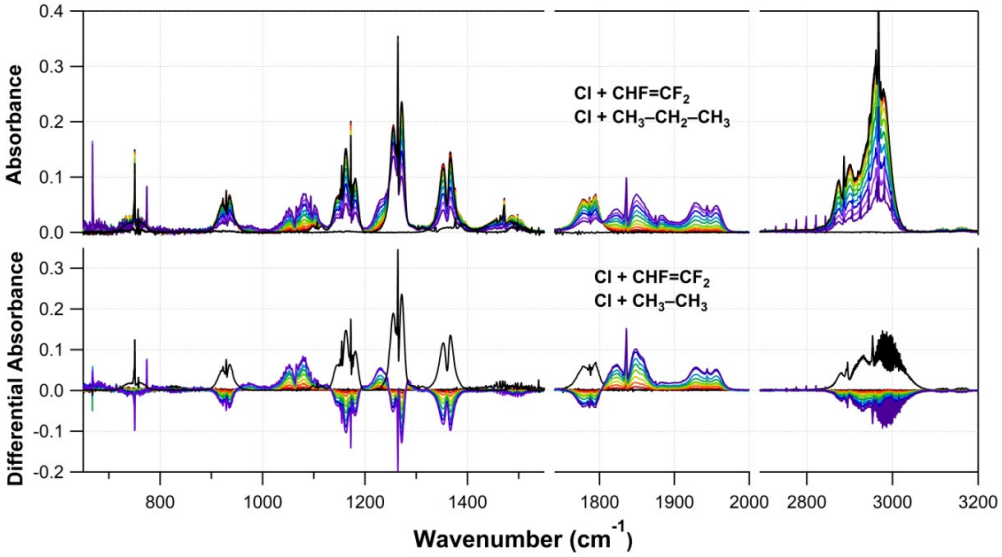
Για την διερεύνηση της αναπαραγωγισιμότητας των προσδιοριζόμενων συντελεστών ταχύτητας, με τους δύο τρόπους ανάλυσης, διεξήχθησαν κινητικές μετρήσεις για την αντίδραση ατόμων Cl με το $CHF=CF_2$, σε ίδιες συνθήκες, σε όλο το διαθέσιμο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων, και με τους δύο τρόπους ανάλυσης. Η διακύμανση της απόκλισης μεταξύ των προσδιοριζόμενων συντελεστών ταχύτητας για την αντίδραση ατόμων Cl με το $CHF=CF_2$ ήταν μεταξύ 0.5 και 3.8 %, για το σύνολο των μετρήσεων, χωρίς να παρατηρείται μονοπρόσημη συμπεριφορά απόκλισης του ενός τρόπου ανάλυσης από τον άλλο. Βάσει των συγκεκριμένων παρατηρήσεων προσδιορίστηκε η συνιστώσα των τυχαίων σφαλμάτων της συνολικής αβεβαιότητας $\pm$4 % και συμπεριλαμβάνει τόσο την επαναληψιμότητα, όσο και την αναπαραγωγισιμότητα των μετρήσεων.



Δ.4.8 Διάγραμμα προσδιορισμού συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$ σε συνθήκες T= 296 K και P=700 Torr, χρησιμοποιώντας ως ένωση αναφοράς το αιθάνιο, με τις δύο μεθόδους κινητικής ανάλυσης των δεδομένων. Με κόκκινους συμπαγείς κύκλους παρατίθενται τα αποτελέσματα της μεθόδου *Normal Analysis*, ενώ με μαύρους κύκλους, τα αντίστοιχα που προέκυψαν με τη μέθοδο *Differential Analysis*.

4.7 Κινητική Μελέτη Αντίδρασης Cl με το $CHF=CF_2$

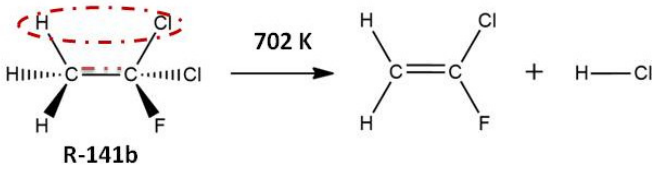
Για τα πειράματα της κινητικής μελέτης της αντίδρασης ατόμων Cl με το $CHF=CF_2$ παρασκευάστηκε μίγμα $CHF=CF_2$/He περιεκτικότητας 20.34 %. Αρχικά το $CHF=CF_2$ υποβλήθηκε σε διαδοχικούς κύκλους freeze/pump/thaw, προκειμένου να απομακρυνθούν ενδεχόμενες πτητικές προσμίξεις και καταγράφηκε πρότυπο φάσμα της ένωσης. Τα πειράματα κινητικής, για την αντίδραση ατόμων χλωρίου με το $CHF=CF_2$, πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 223 -363 K και πιέσεων 30 -700 Torr, με χρήση δύο αντιδράσεων αναφοράς: i) την αντίδραση ατόμων χλωρίου με το αιθάνιο (C_2H_6) και ii) την αντίδραση ατόμων χλωρίου με το προπάνιο (C_3H_8). Για την ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε τόσο η κανονική, όσο και η διαφορική φασματοσκοπία απορρόφησης (Δ.4.9). Όπως προέκυψε από τα πειράματα ελέγχου, το $CHF=CF_2$ και οι ενώσεις αναφοράς ήταν σταθερές σε όλες τις συνθήκες που διεξήχθησαν πειράματα, δεν φωτοδιασπώνται σε μήκος κύματος λ = 355 nm, δεν καταναλώνονται ετερογενώς και δεν εμπλέκονται σε άλλες δευτερογενείς διεργασίες.



Δ.4.9 Συνοπτική παρουσίαση ενδεικτικών πειραμάτων κινητικής για την αντίδραση Cl + $CHF=CF_2$ σε συνθήκες T= 223 K και P= 700 Torr. Παρατίθενται στο πάνω πάνελ: κινητικό πείραμα με αντίδραση αναφοράς την Cl + $CH_3CH_2CH_3$ και χρήση κανονικής φασματοσκοπίας υπερύθρου και στο κάτω πάνελ: κινητικό πείραμα με αντίδραση αναφοράς την Cl + CH_3CH_3 και χρήση διαφορικής φασματοσκοπίας υπερύθρου.

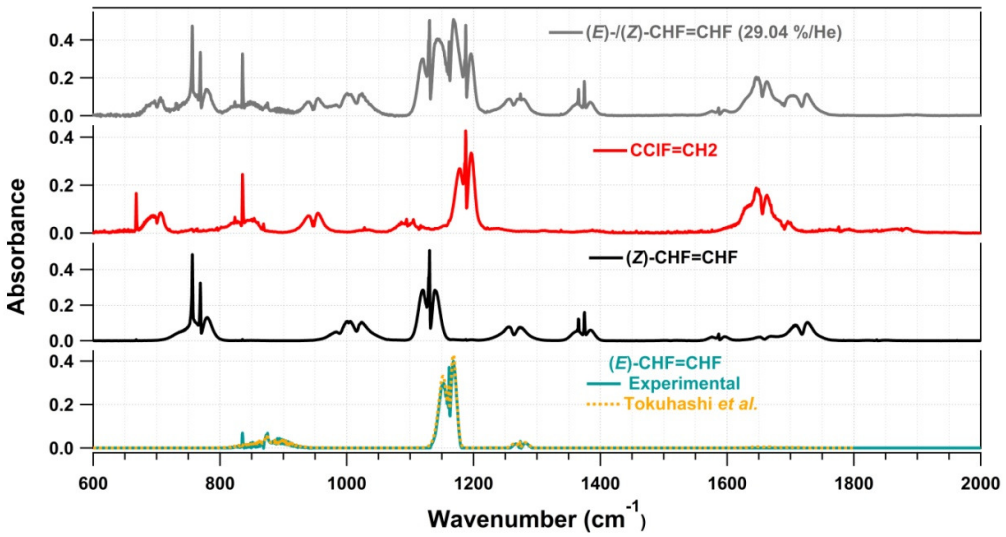
4.8 Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων OH και Cl με τα (*E*)-και (Z)-CHF=CHF

Δεδομένου ότι τα δύο ισομερή της ένωσης CHF=CHF ήταν συστατικά του ίδιου μίγματος, το οποίο περιείχε επιπλέον μία αλογονωμένη ακόρεστη ένωση, την $ClCF=CH_2$, ήταν αναγκαία η καταγραφή πρότυπων φασμάτων υπερύθρου κάθε ενός συστατικού για την διεξαγωγή πειραμάτων κινητικής. Η ένωση $ClCF=CH_2$ συντέθηκε μέσω πυρόλυσης της ένωσης 1,1-διχλωρο-1-φθοροαιθάνιο (*Cl_2CFCH_3, R-141b*) στους 702 K, κατά την οποία συντελείται απόσπαση τεσσάρων κέντρων προς σχηματισμό HCl και $ClCF=CH_2$ (Σ.4.5). Τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα της αντίδρασης καταγράφονταν με φασματοσκοπία υπερύθρου, ενώ το πρότυπο φάσμα υπερύθρου της $ClCF=CH_2$ προέκυψε κατόπιν αφαίρεσης (*subtraction*) των φασμάτων της εναπομένουσας ένωσης R-141b και του HCl. Όσον αφορά τις δύο ισομερείς ενώσεις, το φάσμα του (*Z*)-CHF=CHF ισομερούς μετρήθηκε από καθαρό δείγμα της ένωσης, ενώ το φάσμα του (*E*)-CHF=CHF ισομερούς λήφθηκε μέσω αφαίρεσης των πρότυπων φασμάτων των υπόλοιπων ενώσεων του μίγματος, καθώς δεν ήταν διαθέσιμο καθαρό δείγμα της ένωσης.



Σ.4.5 Σύνθεση της ένωσης $ClCF=CH_2$ μέσω πυρόλυσης της ένωσης R-141b στους 702 K. Κατά την πυρόλυση συντελείται απόσπαση τεσσάρων κέντρων μέσω της οποίας δημιουργείται διπλός δεσμός μεταξύ των 2 ατόμων άνθρακα προς σχηματισμό $ClCF=CH_2$ και HCl.

Πιο συγκεκριμένα κατόπιν καταγραφής το πρότυπου φάσματος υπερύθρου του διαθέσιμου μίγματος αερίων (*E*)-/(Z)-CHF=CHF 29.04 %/He αφαιρέθηκαν διαδοχικά τα πρότυπα φάσματα της ένωσης $ClCF=CH_2$ και του (*Z*)- ισομερούς του CHF=CHF. Το φάσμα που προέκυψε περιείχε μόνο τις κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν στο (*E*)-CHF=CHF ισομερές. Μάλιστα, το φάσμα συγκρίθηκε με το μοναδικό διαθέσιμο βιβλιογραφικό φάσμα από την εργασία των Tokuhashi *et al.*, επιβεβαιώνοντας την εγκυρότητα του προκύπτοντος φάσματος.[19]



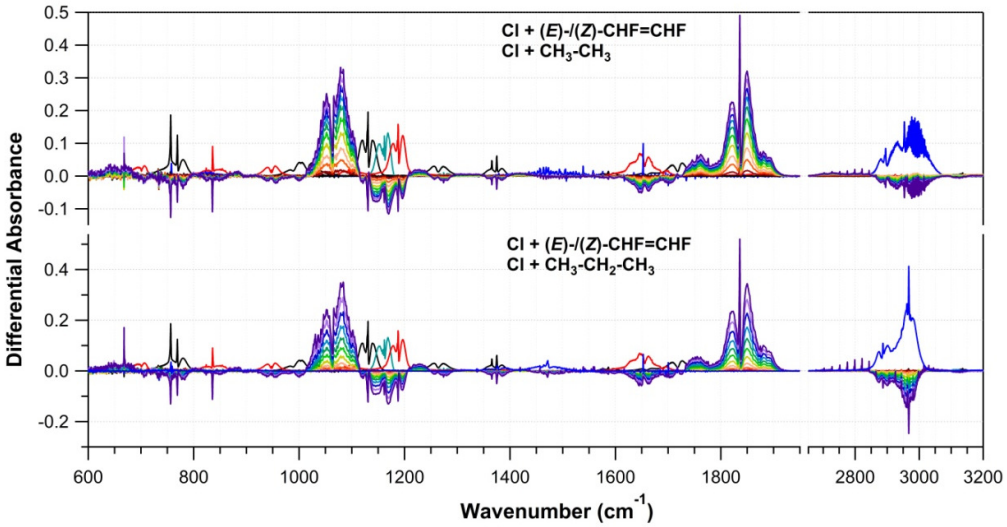
Δ.4.10 Παρουσίαση των πρότυπων φασμάτων υπερύθρου που καταγράφηκαν για την διεξαγωγή κινητικών πειραμάτων του μίγματος (*E*)-/(Z)-CHF=CHF. Με γκρί χρώμα παρατίθεται το φάσμα του διαθέσιμου μίγματος, ενώ με κόκκινο χρώμα το φάσμα του $ClCF=CH_2$ και με μαύρο χρώμα το φάσμα του (*Z*)-CHF=CHF ισομερούς. Με τιρκουάζ χρώμα παρατίθεται το προκύπτον φάσμα του (*E*)-CHF=CHF ισομερούς, μέσω subtraction των δύο λοιπών συστατικών του μίγματος από το αρχικό φάσμα του. Ενδεικτικά, με πορτοκαλί χρώμα και διακεκομμένη γραμμή παρατίθεται το βιβλιογραφικό φάσμα της εν λόγω ένωσης.[19]

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων για τα (*E*)-/(Z)-CHF=CHF ισομερή πραγματοποιήθηκαν τροποποιήσεις στο εσωτερικό πρόγραμμα ανάλυσης του LAPKIN το οποίο προσαρμόστηκε με τρόπο που κατέστησε εφικτή τη σύγχρονη κινητική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και για τις τρεις ενώσεις που περιέχονταν στο μίγμα.

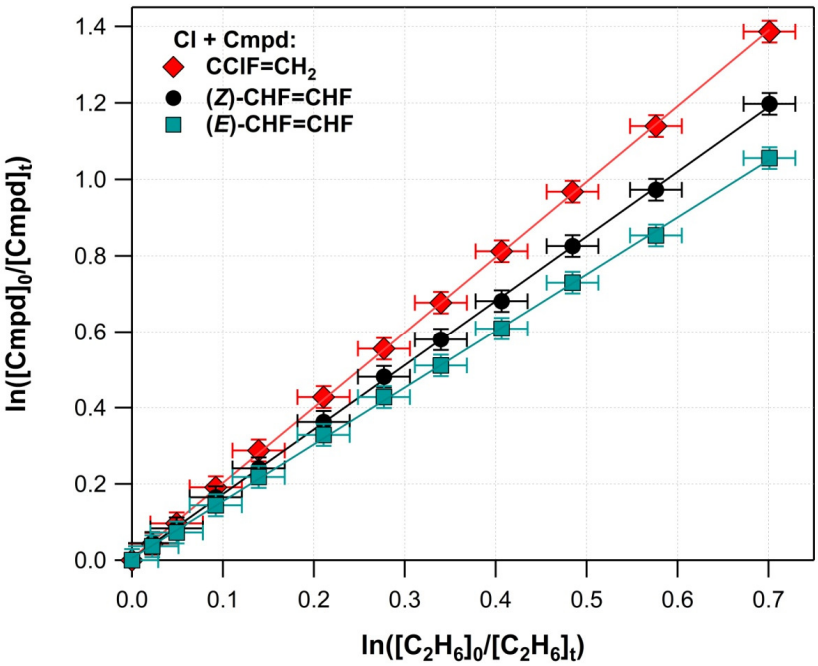
4.8.1 Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ατόμων Cl

Τα πειράματα κινητικής ατόμων χλωρίου με το μίγμα (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF, πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 223 –363 K και πιέσεων 30 –700 Torr, ενώ χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδράσεις αναφοράς: α) η αντίδραση ατόμων χλωρίου με το αιθάνιο (C_2H_6) και β) η αντίδραση ατόμων χλωρίου με το προπάνιο (C_3H_8,) (Δ.4.11). Από τις δύο μεθόδους ανάλυσης, *Normal* και *Differential*, χρησιμοποιήθηκε, ως επί το πλείστον, η *Differential Analysis*, καθώς το φάσμα υπερύθρου του αντιδρώντος μίγματος ήταν, εξ αρχής, πολύπλοκο, ενώ η εμφάνιση των προϊόντων καθιστούσε ακόμη δυσκολότερη την κινητική ανάλυση των δεδομένων, στην περίπτωση της *Normal Analysis*. Η κινητική

ανάλυση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιούνταν ταυτοχρόνως, για το σύνολο των τριών συστατικών του μίγματος (Δ.4.12). Τέλος, για τα συστατικά του μίγματος δεν παρατηρήθηκε φωτοδιάσπασή τους, σε μήκος κύματος λ = 355 nm ή συμμετοχή τους σε οποιαδήποτε δευτερογενή διεργασία, συμπεριλαμβανομένης της ετερογενούς τους κατανάλωσης.



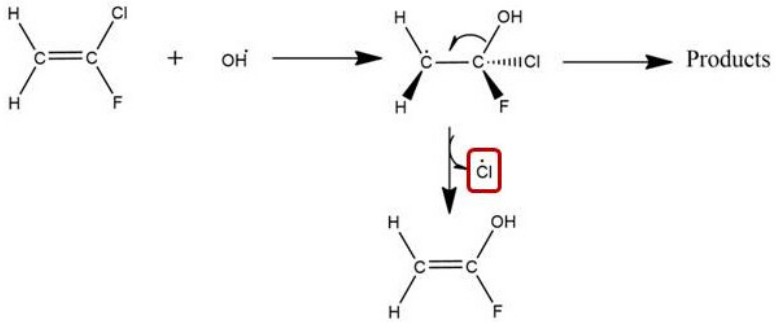
Δ.4.11 Ενδεικτικά πειράματα κινητικής της αντίδρασης Cl + (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF σε συνθήκες T= 296 K και P= 700 Torr, με χρήση της διαφορικής υπέρυθρης φασματοσκοπίας και δύο αντιδράσεις αναφοράς: α) αντίδραση Cl + CH_3CH_3 (*πάνω πάνελ*) και β) αντίδραση Cl + $CH_3CH_2CH_3$ (*κάτω πάνελ*).



Δ.4.12 Κινητικό διάγραμμα Relative Rate για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό και σύγκριση των προσδιοριζόμενων συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων ατόμων χλωρίου με τα τρία συστατικά του μίγματος (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF σε συνθήκες T= 253 K και P= 700 Torr: $ClCF=CH_2$ (*κόκκινοι ρόμβοι*), *Z*-CHF=CHF (*μαύροι κύκλοι*) και *E*-CHF=CHF (*τιρκουάζ τετράγωνα*).

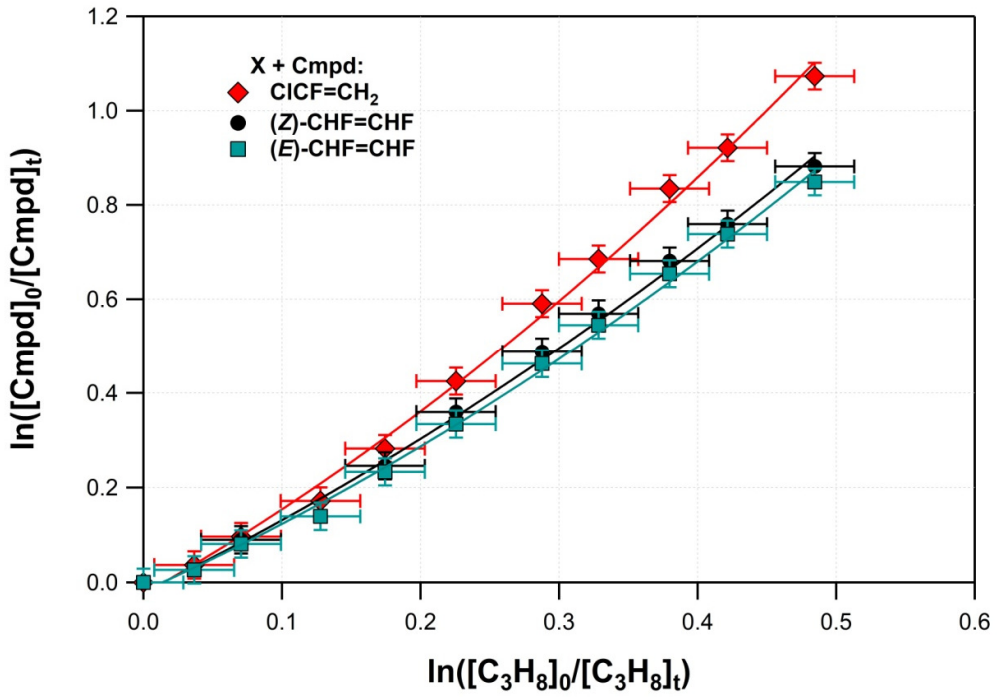
4.8.2 Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH

Πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων κινητικής ριζών υδροξυλίου με το μίγμα των δύο ισομερών ενώσεων (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα ελέγχου, με σκοπό τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών διεξαγωγής των πειραμάτων. Σε πρώτο στάδιο, ελέγχθηκε η ενδεχόμενη, παράλληλη παραγωγή ατόμων χλωρίου από την χλωριωμένη ένωση του μίγματος, $ClCF=CH_2$ (Σ.4.6), κατά την αντίδρασή της με τις ρίζες OH. Η συγκεκριμένη διεργασία θα είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακά αυξανόμενη συγκέντρωση ατόμων Cl στον αντιδραστήρα και την επαγόμενη παράλληλη κατανάλωση των ενώσεων, επιπλέον της αντίδρασής τους με τις ρίζες OH και μέσω της αντίστοιχης αντίδρασης με τα άτομα Cl.



Σ.4.6 Μηχανισμός παραγωγής ατόμων χλωρίου μέσω της αντίδρασης της ένωσης $ClCF=CH_2$ με τις ρίζες υδροξυλίου. Ένα πιθανό μονοπάτι αντίδρασης αποτελεί η προσθήκη ριζών υδροξυλίου στον διπλό δεσμό και συγκεκριμένα στον άνθρακα που είναι συνδεδεμένος με τα αλογόνα και η συνακόλουθη διάσπαση του δεσμού C-Cl για τον εκ νέου σχηματισμό του διπλού δεσμού, $CF(OH)=CH_2$.

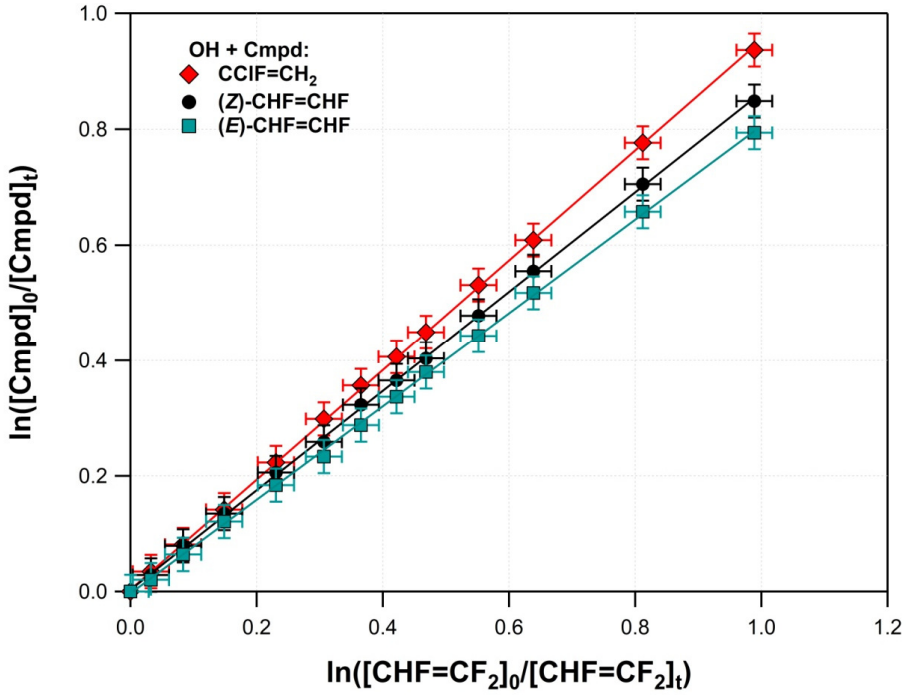
Για τον έλεγχο αυτό πραγματοποιήθηκε πείραμα κινητικής με το μίγμα των δύο ισομερών, χρησιμοποιώντας ως αντίδραση αναφοράς την αντίδραση OH + $CH_3CH_2CH_3$ → Products. Η επιλογή του προπανίου ως μόριο αναφοράς, έγκειται α) στον συντελεστή ταχύτητας για την αντίδρασή του με τις ρίζες υδροξυλίου, ο οποίος είναι της ίδιας τάξης ($k_{prop}(296\ K)$= (1.09 ± 0.03) $\times 10^{-12}\ cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1}$) με τους προσδιοριζόμενους, για το μίγμα, συντελεστές και δεν εμφανίζει εξάρτηση από την πίεση β) στην τιμή του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασής του με τα άτομα χλωρίου που είναι i) κατά δύο τάξεις μεγέθους γρηγορότερος ($k_{prop}(296\ K)$= (1.40 ± 0.11) $\times 10^{-10}\ cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1}$) σε σχέση με τον αντίστοιχο για την αντίδραση με τις ρίζες υδροξυλίου και ii) είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τους προσδιοριζόμενους συντελεστές ταχύτητας αντίδρασης των συστατικών του μίγματος με τα άτομα χλωρίου. Κατά συνέπεια, στην περίπτωση παραγωγής ατόμων χλωρίου από την $ClCF=CH_2$, αυτά θα είχαν μεγαλύτερη πιθανότητα να καταναλωθούν μέσω αντίδρασης με το προπάνιο έναντι όλων των υπόλοιπων συστατικών του πειράματος. Επιπλέον, καθώς το προπάνιο χρησιμοποιείται ως ένωση αναφοράς, η οποιαδήποτε κατανάλωση του που δεν οφείλεται στις ρίζες υδροξυλίου θα οδηγούσε στην μη γραμμική συμπεριφορά των πειραματικών δεδομένων. Πράγματι, τα δεδομένα των εν λόγω κινητικών πειραμάτων εμφάνισαν μη γραμμική συμπεριφορά, γεγονός που επιβεβαίωσε την δευτερογενή παραγωγή ατόμων χλωρίου στο σύστημα (Δ.4.13).



Δ.4.13 Διάγραμμα Κινητικής των αντιδράσεων ριζών υδροξυλίου με το μίγμα (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF και το προπάνιο, ως ένωση αναφοράς, σε συνθήκες θερμοκρασίας 296 K και μέσης πίεσης 454 Torr. Η μη γραμμική συμπεριφορά των πειραματικών σημείων οφείλεται στο επιπλέον μονοπάτι κατανάλωσης των αντιδρώντων από τα δευτερογενώς παραγόμενα άτομα χλωρίου.

Η δευτερογενής παραγωγή ατόμων χλωρίου αποτέλεσε το μεγαλύτερο πρόβλημα για την διεξαγωγή αξιόπιστων κινητικών μετρήσεων με τις ρίζες υδροξυλίου. Για την επίλυση του προβλήματος ήταν απαραίτητη η χρήση μίας ένωσης απομάκρυνσης των παράλληλα παραγόμενων ατόμων χλωρίου (*scavenger*), η οποία i) θα χαρακτηριζόταν από μεγάλο συντελεστή ταχύτητας όσον αφορά στην αντίδρασή του με τα άτομα Cl, ώστε να τα καταναλώνει επαρκώς, ii) θα χαρακτηριζόταν από μικρό συντελεστή ταχύτητας για την αντίδρασή του με τις ρίζες υδροξυλίου και συνεπώς θα κατανάλωνε όσο το δυνατόν λιγότερο τις διαθέσιμες ρίζες υδροξυλίου, iii) θα ήταν αδρανής προς τα υπόλοιπα συστατικά του μελετώμενου μίγματος αερίων και iv) θα ήταν ένα σχετικά φθηνό αντιδραστήριο, καθώς απαιτούνταν η χρήση επαρκούς πίεσης – περίσσεια, προκειμένου να είναι πιθανότερη η κατανάλωση των ατόμων χλωρίου από αυτήν την ένωση έναντι όλων των υπολοίπων συστατικών. Η ένωση που επιλέχθηκε ως scavenger των ατόμων χλωρίου ήταν το αιθάνιο το οποίο χαρακτηρίζεται από τους εξής συντελεστές ταχύτητας: για την αντίδρασή του με τα άτομα χλωρίου: k(296 K)= (5.68 ± 0.40)× 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} και για την αντίστοιχη αντίδρασή του με τις ρίζες υδροξυλίου: k(296 K)= (2.44 ± 0.12)× 10^{-13} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} (*δύο τάξεις μεγέθους μικρότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο για τα άτομα χλωρίου*). Η πιθανότητα αντίδρασης μίας ένωσης με μία δραστική οντότητα εξαρτάται από το γινόμενο του συντελεστή ταχύτητας που χαρακτηρίζει την αντίδραση αυτή με τις συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων (k_{cmpd}×[Cmpd]×[$X^{\bullet}$]), που συμμετέχουν στην αντίδραση. Συνεπώς, σε ένα σύστημα πολλών συστατικών, όπως αυτό του προς μελέτη μίγματος, οι δραστικές οντότητες θα καταναλώνονται ανάλογα με τους εκάστοτε συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεών τους και τις συγκεντρώσεις των συστατικών που

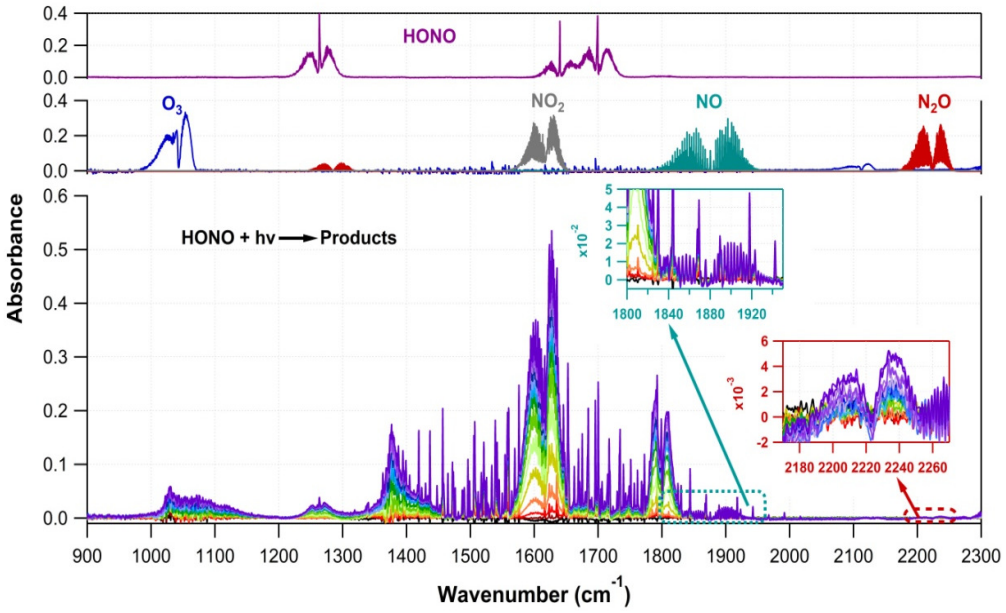
βρίσκονται στον αντιδραστήρα. Για την αποτελεσματική κατανάλωση των παραγόμενων ατόμων χλωρίου, αποκλειστικά από τα μόρια του αιθανίου, κριτήριο για την επιλογή της πίεσης C_2H_6 που πρέπει να χρησιμοποιηθεί αποτέλεσε η σύγκριση του γινομένου k_{ethane}×[Ethane]×[Cl•] με το σύνολο των στιγμιαίων ταχυτήτων όλων των υπόλοιπων συστατικών του μίγματος, $\sum(k_{cmpd}\times[Cmpd]\times[Cl^{\bullet}])$, με το πρώτο γινόμενο να πρέπει να είναι επαρκώς μεγαλύτερο. Επιπλέον, για να μειωθεί κατά το δυνατόν η παραγωγή ατόμων χλωρίου, χρησιμοποιήθηκε η ελάχιστη δυνατή ποσότητα από το αέριο μίγμα (*E*)-/(Z)-CHF=CHF. Οι πιέσεις των αερίων που χρησιμοποιούνταν σε μία τυπική μέτρηση κινητικής μελέτης των αντιδράσεων που εκκινούν οι ρίζες υδροξυλίου (Δ.4.14) ήταν 50 Torr καθαρού αιθανίου (*ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα 40 Torr*), 1.5 Torr καθαρών ενώσεων από το μίγμα (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF και 1 Torr καθαρής ένωσης αναφοράς.



Δ.4.14 Τυπικό πείραμα κινητικής ριζών υδροξυλίου με το μίγμα (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF, σε συνθήκες T= 296 K και P= 528 Torr με χρήση 50 Torr αιθανίου ως scavenger ατόμων χλωρίου.

Ως ένωση αναφοράς επιλέχθηκε το τρίφθοροαιθυλένιο, καθώς χαρακτηρίζεται από παρόμοιο συντελεστή ταχύτητας, k(296 K)= (8.15 ± 0.57)× 10^{-12} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}, με τις μελετώμενες αντιδράσεις και δεν εμφανίζει εξάρτηση από την πίεση, για το εύρος των πιέσεων στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι κινητικές μετρήσεις.[20] Τελικό πείραμα ελέγχου αποτέλεσε το κινητικό πείραμα με εισαγωγή νέου δείγματος μετά από κάθε ακτινοβόληση (*fresh sample*), στις ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας (*μέγιστη θερμοκρασία: 363 K*) και πίεσης (*ελάχιστη δυνατή μέση πίεση: ~120 Torr*). Η συνεχόμενη ροή HONO προς το σύστημα οδηγούσε σταδιακά στην αύξηση της πίεσης εσωτερικά του συστήματος, γεγονός που καθιστούσε δύσκολη την μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας σε χαμηλή πίεση. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν 7 κινητικά πειράματα με μέση πίεση τα 120 Torr, με το κάθε ένα να αντιστοιχεί σε διαφορετική κατανάλωση του αντιδρώντος μίγματος, μεταξύ 15

και 60 %. Τα πειραματικά σημεία των μέγιστων καταναλώσεων κάθε πειράματος χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ενός διαγράμματος κινητικής με 7 σημεία, μέσω του οποίου προσδιορίστηκαν τελικώς οι συντελεστές ταχύτητας του αέριου μίγματος στα 120 Torr. Σκοπός του πειράματος αυτού ήταν η τελική εξακρίβωση της συνεισφοράς ή όχι της αντίδρασης ατόμων χλωρίου με τα συστατικά του μίγματος, στους μετρούμενους συντελεστές για την αντίδρασή τους με τις ρίζες OH. Οι αντιδράσεις ατόμων χλωρίου για τα HFO της παρούσας εργασίας εμφανίζουν εξάρτηση από την πίεση, με την μέγιστη μεταβολή στον συντελεστή ταχύτητας να εμφανίζεται στην μεγαλύτερη θερμοκρασία, 363 K, και στην μικρότερη συγκέντρωση τρίτου σώματος, δηλαδή την ελάχιστη δυνατή πίεση. Κατά συνέπεια, στην περίπτωση συνεισφοράς αντιδράσεων χλωρίου, ο λόγος των μετρούμενων συντελεστών ταχύτητας για θερμοκρασία 363 K και πιέσεις 700 και 120 Torr ($k_{120\ Torr}/\ k_{760\ Torr}$) για κάθε συστατικό του μίγματος θα έπρεπε να είναι ίδιος με τον αντίστοιχο λόγο συντελεστών που προσδιορίστηκε από την κινητική ατόμων Cl, κάτι το οποίο αποκλείστηκε πειραματικά και ως εκ τούτου προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες και ασφαλείς συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, για τη μέτρηση αποκλειστικά των αντιδράσεων που εκκινούν οι ρίζες OH.



Δ.4.15 Πείραμα ποιοτικής ταυτοποίησης προϊόντων διάσπασης νιτρώδους οξέος σε συνθήκες 296 K και 500 Torr. Στο πρώτο πάνελ παρατίθεται πρότυπο φάσμα του HONO, ενώ στο δεύτερο, τα πρότυπα φάσματα των πιθανών προϊόντων O_3, NO_2, NO και N_2O. Στο τρίτο πάνελ παρατίθενται τα πειραματικά φάσματα προϊόντων που καταγράφηκαν, τόσο κατά την αποκλειστική παροχή (*dark loss*), καθώς και κατά την ταυτόχρονη παροχή και φωτόλυση του HONO στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ως ετερογενή προϊόντα ταυτοποιήθηκαν τα NO_2, NO (*ένθετο τιρκουάζ φάσμα με εστίαση στα 1800-1950 cm^{-1}*) και N_2O (*ένθετο κόκκινο φάσμα με εστίαση στα 2160-2280 cm^{-1}*), ενώ με την ταυτόχρονη φωτόλυση του HONO παρατηρήθηκε αύξηση στην παραγωγή του N_2O. Σημειώνεται ότι α) δεν παρατηρήθηκε παραγωγή O_3 και β) δεν ήταν δυνατή η ταυτοποίηση του προϊόντος στην περιοχή 1760-1840 cm^{-1}.

Σε δεύτερο στάδιο, πραγματοποιήθηκε πείραμα ελέγχου για τον πιθανό δευτερογενή σχηματισμό επιπλέον δραστικών οντοτήτων, κατά τη χρήση του νιτρώδους οξέως ως

πρόδρομης ένωσης για την παραγωγή ριζών OH. Στο πλαίσιο αυτό ταυτοποιήθηκαν τα προϊόντα του νιτρώδους οξέος (Δ.4.15), κατόπιν εισαγωγής του στον αντιδραστήρα, απουσία και παρουσία ακτινοβολίας. Η χρήση του νιτρώδους οξέος ως πρόδρομης ένωσης για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, οδηγεί αναπόφευκτα στην παραγωγή οξειδίων του αζώτου (NO_x) τα οποία ενδέχεται να συντελέσουν στην δευτερογενή παραγωγή δραστικών οντοτήτων, που μπορούν να προσβάλουν τον C=C, όπως το $O(^3P)$, το O_3 και οι νιτρικές ρίζες NO_3 (αντιδράσεις Α.4.7 – Α.4.10).

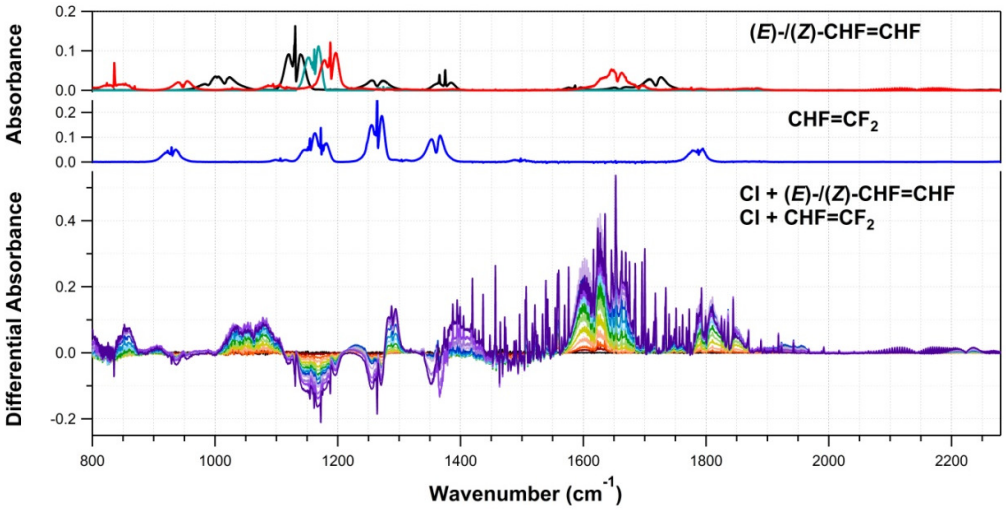
$$NO \xrightarrow{k_3} NO_2 \qquad \text{A.4.7}$$

$$NO_2 \xrightarrow{355\ nm} NO + O(^3P) \qquad \text{A.4.8}$$

$$O(^3P) + O_2 \xrightarrow{M} O_3 \qquad \text{A.4.9}$$

$$O_3 + NO, NO_2, \ldots, \xrightarrow{k_4} N_2O_5 \xrightarrow{k_5} NO_3 \qquad \text{A.4.10}$$

Για την διεξαγωγή του πειράματος σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 500 Torr, πραγματοποιήθηκε, αρχικά, πείραμα συνεχούς παροχής HONO προς τον αντιδραστήρα χωρίς ακτινοβόληση, προκειμένου να χαρακτηριστούν πιθανά παραγόμενα προϊόντα , μέσω ετερογενών διεργασιών ή λόγω θερμικής αστάθειας της ένωσης (*Products Formation under Dark Conditions*). Εν συνεχεία, το εσωτερικό του αντιδραστήρα εκτέθηκε σε ακτινοβολία λ = 355 nm, υπό συνεχή ροή HONO. Μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου ταυτοποιήθηκαν ως προϊόντα τα NO, NO_2 και N_2O με την παραγωγή του τελευταίου να αυξάνεται κατά την ταυτόχρονη φωτόλυση του HONO. Μέσω του πειράματος αυτού δεν παρατηρήθηκε παραγωγή O_3 γεγονός που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι δεν πραγματοποιούνταν δευτερογενής παραγωγή δραστικών οντοτήτων, σε επίπεδα που μπορούν να περιπλέξουν την κινητική των μελετούμενων αντιδράσεων.



Δ.4.16 Παράθεση φασμάτων υπερύθρου που αντιστοιχούν σε ένα τυπικό πείραμα αντίδρασης ριζών υδροξυλίου με το μίγμα (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF σε θερμοκρασία 296 K και μέση πίεση 528 Torr, παρουσία 50 Torr αιθανίου ως scavenger ατόμων Cl. Στο πρώτο πάνελ παρατίθενται τα πρότυπα φάσματα του μίγματος (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF, στο δεύτερο το πρότυπο φάσμα της ένωσης αναφοράς $CHF=CF_2$ και στο τρίτο τα πειραματικά φάσματα με χρήση διαφορικής φασματοσκοπίας.

Με το πέρας τον πειραμάτων ελέγχου, πραγματοποιήθηκαν οι κινητικές μετρήσεις σε εύρος θερμοκρασιών 223-363 K και μέσης πίεσης 500 Torr, χρησιμοποιώντας αποκλειστικά τη μέθοδο της διαφορικής φασματοσκοπίας υπερύθρου, ως μέθοδο κινητικής ανάλυσης, λόγω της αυξημένης πολυπλοκότητας των πειραματικών φασμάτων (Δ.4.16).

4.9 Αβεβαιότητα Μετρήσεων και Ανάλυση Σφαλμάτων

Κάθε πειραματική διάταξη και μέθοδος ανάλυσης ενδέχεται να εισάγει αβεβαιότητες ως προς τον προσδιορισμό συγκεκριμένων παραμέτρων. Για την αξιολόγηση της αξιοπιστίας των μετρούμενων συντελεστών ταχύτητας, απαραίτητος είναι ο προσδιορισμός τόσο των τυχαίων όσο και των συστηματικών σφαλμάτων που μπορεί να εμπεριέχουν οι μετρήσεις. Όσον αφορά την πειραματική διάταξη του TPCR-FTIR, η κύρια παράμετρος στην οποία μπορεί να εμπεριέχονται σφάλματα είναι η μέτρηση της πίεσης, βάσει της οποίας προσδιορίζεται είτε η συγκέντρωση είτε οι συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας των μελετώμενων ενώσεων. Για την ελαχιστοποίηση της αβεβαιότητας στην μέτρηση της πίεσης, πραγματοποιούνται συχνά βαθμονομήσεις των διαφραγματικών μεμβρανών, σε όλο το εύρος απόκρισης τους, με χρήση στηλών υδραργύρου και ελαίου, ως πρότυπα. Ως εκ τούτου, η μέτρηση της πίεσης χαρακτηρίζεται από αβεβαιότητα dP = ± 0.5 % (*0.5 Torr σε ένδειξη 100 Torr*). Επιπλέον, κυριότερο παράγοντα εισαγωγής συστηματικού σφάλματος στην μέθοδο Relative Rate αποτελεί η χρησιμοποιούμενη τιμή του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης της ένωσης αναφοράς με τη δραστική οντότητα. Για την ελαχιστοποίηση της συνεισφοράς ενδεχόμενων συστηματικών σφαλμάτων του k_{Ref} στον προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας, απαιτείται η χρήση δύο, τουλάχιστον, αντιδράσεων αναφοράς.

Όσον αφορά τα τυχαία σφάλματα που χαρακτηρίζουν τους προσδιοριζόμενους συντελεστές ταχύτητας των προς μελέτη αντιδράσεων, αυτά προσδιορίζονται κατά την γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων και στην παρούσα εργασία αναφέρονται σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95.4 %, 2σ, εκτός αν δηλώνεται διαφορετικά. Μέσω διάδοσης των τυχαίων σφαλμάτων προσδιορίζεται η πιστότητα (*Precision*) των μετρήσεων, ενώ κατά τη συμπερίληψη των συστηματικών σφαλμάτων (*Systematic*), όταν η αβεβαιότητα των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων αναφοράς δεν είναι γνωστή, χρησιμοποιείται το όριο του 7 % κάθε προσδιοριζόμενης παραμέτρου.

$$dk_{Total} = \sqrt{Precision^2 + Systematic^2} \qquad \text{E.4.15}$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την διάρκεια διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων, ελέγχεται η γραμμική συμπεριφορά και η διασπορά των πειραματικών σημείων, μέσω κατασκευής υπολειμματικών διαγραμμάτων (*Residual Plots*), για κάθε γραμμική συνάρτηση προσαρμογής ($y= a +bx$). Μέσω των διαγραμμάτων αυτών ($R\ \%(x)$) ελέγχεται η % απόκλιση κάθε πειραματικού σημείου ($R\ \%$), από την βέλτιστη συνάρτηση προσαρμογής.

$$R(\%) = \frac{\left(\frac{y-a}{x}\right) - b}{\left|\left(\frac{y-a}{x}\right)\right|} \times 100 \qquad \text{E.4.16}$$

4.10 Ποιοτικός και Ποσοτικός Προσδιορισμός Προϊόντων

Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των τελικών προϊόντων οξείδωσης των αντιδράσεων των δραστικών οντοτήτων με τα HFO ($CHF=CF_2$ και (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF), πραγματοποιήθηκε, επίσης, μέσω χρήσης της φασματοσκοπίας υπερύθρου. Τα συγκεκριμένα πειράματα διεξάγονται με παρεμφερή τρόπο με αυτά της Κινητικής, απουσία όμως των ενώσεων αναφοράς. Συγκεκριμένα, το σύστημα αντιδραστήρας – κελί IR τροφοδοτείται με επαρκή πίεση της πρόδρομης ένωσης της δραστικής οντότητας, της μελετώμενης ένωσης HFO και του αέριου "διαλύτη" (N_2/O_2). Ακολούθως, το αντιδρών μίγμα ομογενοποιείται και εκκινείται η ακτινοβόληση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (λ = 355 nm). Οι παραγόμενες δραστικές οντότητες αντιδρούν με το HFO σχηματίζοντας σταδιακά τα τελικά προϊόντα οξείδωσης της εκάστοτε ένωσης, τα οποία καταγράφονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα μέσω λήψης φασμάτων υπερύθρου. Το πείραμα συνεχίζεται έως την πλήρη κατανάλωση των αντιδρώντων ενώσεων. Παράλληλα, πραγματοποιείται η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων για τον προσδιορισμό της επί τοις εκατό απόδοσης παραγωγής των προϊόντων (*Product Yield*). Η απόδοση παραγωγής του εκάστοτε προϊόντος (*Y*) ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής της συγκέντρωσης του προϊόντος, ως προς την μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος:

$$Y = \frac{\Delta[Product]}{\Delta[Cmpd]} \times 100 \qquad \text{E.4.17}$$

Η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων γίνεται με χρήση του νόμου των Beer-Lambert χρησιμοποιώντας μετρούμενους ή βιβλιογραφικά διαθέσιμους συντελεστές ενεργού διατομής απορρόφησης, για τις χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης αντιδρώντων και προϊόντων. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε πείραμα *Product Yield* για την αντίδραση ατόμων χλωρίου με το $CHF=CF_2$ και ταυτοποιήθηκαν ως προϊόντα η μονοφθοριωμένη φορμαλδεϋδη HC(O)F και η υπερφθοριωμένη φορμαλδεύδη FC(O)F. Οι συντελεστές ενεργού διατομής που χρησιμοποιήθηκαν, με λογαριθμική βάση το φυσικό αριθμό (*base e*), ήταν: για το τρίφθοροαιθυλένιο, σ(1210-1440 cm^{-1})= (55.7 ± 0.14) × 10^{-18} cm^2 $molecule^{-1}$ cm^{-1},[20] για το HC(O)F, σ(1850 cm^{-1})= 9.50 × 10^{-19} cm^2 $molecule^{-1}$ και για το FC(O)F, σ(1955.5 cm^{-1})= 2.50 × 10^{-18} cm^2 $molecule^{-1}$.[21] Σημειώνεται ότι δεν πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχα πειράματα ποσοτικού προσδιορισμού προϊόντων για τα ισομερή (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF, καθώς δεν ήταν δυνατή η διάκριση των προϊόντων που προέρχονται από το κάθε συστατικό του μίγματος που χρησιμοποιήθηκε. Ωστόσο, για την αντίδραση ατόμων Cl με το μίγμα (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF ταυτοποιήθηκε ως τελικό προϊόν η μονοφθοριωμένη φορμαλδεϋδη HC(O)F, ενώ τα προϊόντα της αντίδρασης ριζών υδροξυλίου δεν ταυτοποιήθηκαν.

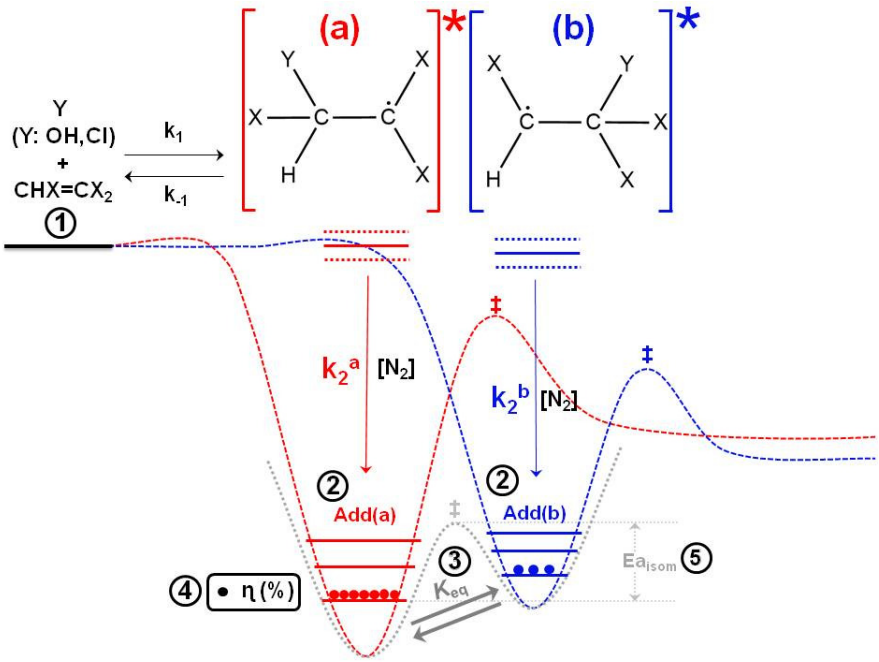
Τόσο ο ποιοτικός, όσο και ο ποσοτικός προσδιορισμός των τελικών προϊόντων οξείδωσης μίας αντίδρασης παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τον μηχανισμό μίας σύνθετης αντίδρασης, όπως οι μελετώμενες αντιδράσεις των δραστικών οντοτήτων με τα HFO. Επιπλέον, παρέχουν σημαντικές πληροφορίες που σχετίζονται με τη συνολική επίδραση των προς μελέτη ενώσεων στην Ατμόσφαιρα, κατά τον πλήρη κύκλο ζωής τους. Μέσω ποιοτικής ταυτοποίησης των προϊόντων δύναται να εξαχθεί ένας προτεινόμενος μηχανισμός ατμοσφαιρικής οξείδωσης, ενώ η απόδοση παραγωγής κάθε προϊόντος, πέρα από την ποσοτική πληροφορία ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος, παρέχει επίσης

πληροφορίες σχετικά με την προτίμηση της εκάστοτε δραστικής οντότητας να προστεθεί στον ένα από τους δύο, χημικά διαφορετικούς άνθρακες του διπλού δεσμού των C_2-HFO. Οι συγκεκριμένες πληροφορίες βασικής έρευνας δύναται να αξιοποιηθούν κατά τη σχεδίαση εναλλακτικών ενώσεων των HFC, στοχεύοντας στην πρόληψη της Ποιότητας της Ατμόσφαιρας και του Κλίματος, πριν την εκτεταμένη χρήση των προτεινόμενων εναλλακτικών, σε διάφορες βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές.

4.11 Μοριακοί Κβαντομηχανικοί Υπολογισμοί

Τελικό στάδιο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η επικουρική διεξαγωγή μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών, με την βοήθεια του λογισμικού πακέτου *Gaussian03*[22] και της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (*Density Functional Theory, DFT*). Οι συγκεκριμένοι θεωρητικοί υπολογισμοί "χτίζουν" το μοριακό κόσμο από 'πρώτες αρχές' (*ab initio calculations*), δηλαδή από τα αρχικά συνιστώντα τους σωματίδια, πρωτόνια και ηλεκτρόνια, χρησιμοποιώντας βασικές αρχές της Κβαντομηχανικής, οι οποίες διέπουν τον μικρόκοσμο. Κατά τη διεξαγωγή τους συνδυάζουν θεωρίες για την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger (*μέθοδοι*) και αναπτύγματα ατομικών τροχιακών, για την περιγραφή των μοριακών τροχιακών του εκάστοτε μοριακού συστήματος (*βάσεις*). Ο συνδυασμός μεθόδου και βάσης αποτελεί το Επίπεδο θεωρίας (*Level of Theory*) ενός υπολογισμού και παρουσιάζεται ως εξής: **Μέθοδος/ Βάση.**[23]

Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης i) του βαθμού και της θέσης φθορίωσης και ii) της δραστικής οντότητας στην θερμοχημεία των σχηματιζόμενων ενδιαμέσων προσθήκης, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για τις αντιδράσεις ριζών υδροξυλίου και ατόμων χλωρίου, με το σύνολο της σειράς των ενώσεων C_2-HFO. Για τον προσδιορισμό των θερμοχημικών παραμέτρων της εκάστοτε αντίδρασης, υπολογίστηκαν, σε πρώτο στάδιο, οι βέλτιστες γεωμετρίες (*ελάχιστης ενέργειας*) και συχνότητες των αντιδρώντων CHX=CX_2 (X: H, F) και των προϊόντων-adduct Y•••CHX—CX_2 και CHX—CX_2•••Y (Y: OH, Cl), με χρήση της υβριδικής μεθόδου B3LYP και το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή και του συμπαγούς στροφέα, σε συνδυασμό με συναρτήσεις βάσης τριπλής ακρίβειας, 6-311, εμπλουτισμένες με συναρτήσεις διάχυσης στα βαριά άτομα και το υδρογόνο και με συναρτήσεις πόλωσης 2df στα βαριά άτομα και 2p στο υδρογόνο, *B3LYP/6-311++G*(*2df,2p*). Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες αποτέλεσαν, σε δεύτερο στάδιο, τα δεδομένα για την διεξαγωγή υψηλής ποιότητας υπολογισμών ενέργειας μοναδικού σημείου (*single point calculations*), μέσω σημαντικά υψηλότερου επιπέδου θεωρίας, χρησιμοποιώντας την θεωρία συζευγμένου σμήνους (*Coupled-Cluster*), συμπεριλαμβάνοντας απλές, διπλές και τριπλές διεγέρσεις, CCSD(T), σε συνδυασμό με συναρτήσεις βάσης διπλής ακρίβειας, συνεπείς ως προς τη συσχέτιση, εμπλουτισμένες με συναρτήσεις πόλωσης και διάχυσης, AUG-cc-pVDz (augmented correlation-consisted polarized valence-only double zeta), *CCSD*(*T*)*/AUG-cc-pVDz*. Ο συνδυασμός των προσδιοριζόμενων μέσω DFT συχνοτήτων με ένα αρκετά υψηλό επίπεδο θεωρίας για τον επακόλουθο υπολογισμό ενέργειας μοναδικού σημείου (*CCSD*(*T*)*/AUG-cc-pVDz||B3LYP/6-311++G*(*2df,2p*)) παρέχει μία υψηλής ακρίβειας μεθοδολογία για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων, με σημαντικά μικρότερο υπολογιστικό κόστος (*cpu time*).[6]



Σ.4.7 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού σύνθετων αντιδράσεων προσθήκης Y(Y: OH, Cl) με τα C_2-HFO της παρούσας διατριβής. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί συνέβαλαν στον υπολογισμό: 1) των βέλτιστων γεωμετριών και των συχνοτήτων των αντιδρώντων και 2) των αντίστοιχων σταθεροποιημένων ενδιαμέσων προϊόντων προσθήκης- adduct, 3) της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας μεταξύ των δύο Adduct (K_{eq}), 4) του πληθυσμού % που δύναται να καταλαμβάνει το κάθε πηγάδι δυναμικού (η %) και 5) της μεταβατικής κατάστασης ($TS^{\ddagger}$) ισομερισμού των δύο adduct και κατά συνέπεια της ενέργειας ενεργοποίησης ισομερισμού (Ea_{isom}).

Οι θερμοχημικές παράμετροι που υπολογίστηκαν ($\Delta_r H$, $\Delta_r G$, $\Delta_r S$), χρησιμοποιήθηκαν αρχικά για την σύγκριση των σταθεροποιημένων ενδιαμέσων προϊόντων προσθήκης Y•••CHX—CX_2 και CHX—CX_2•••Y (Y: OH, Cl) και την εύρεση του σταθερότερου – στατιστικά προτιμητέου ενδιαμέσου, μεταξύ των δύο. Στην περίπτωση που οι δύο άνθρακες του υδροφθοροαιθυλενίου είναι χημικά διαφορετικοί μεταξύ τους, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του CHF=CF_2, ο προσδιορισμός του σταθερότερου adduct παρείχε πληροφορίες σχετικά με την προτίμηση της εκάστοτε δραστικής οντότητας να προστεθεί στον κάθε άνθρακα. Στη συνέχεια, η υπολογιζόμενη ελεύθερη ενέργεια Gibbs, $\Delta_r G$, χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας ισομερισμού, μεταξύ των δύο σταθεροποιημένων adduct (K_{eq}). Επιπλέον, για τις περιπτώσεις στις οποίες το κινητικό ενεργειακό φράγμα μεταξύ των δύο adduct ήταν χαμηλό με αποτέλεσμα να επικοινωνούν τα δύο πηγάδια, υπολογίστηκε, μέσω της κατανομής Boltzmann, το ποσοστό του πληθυσμού των μορίων που δύναται να κατανέμεται στο κάθε πηγάδι δυναμικού (n %).

$$K_{eq}(T) = e^{\left[-\left(\frac{\Delta G_r^1 - \Delta G_r^2}{R \times T}\right)\right]} \qquad \text{E.4.18}$$

$$n\ (\%) = 100 \times \frac{n_i}{n_j} = 100\ \times e^{\left(\frac{E_1 - E_2}{k_B \times T}\right)} \qquad \text{E.4.19}$$

Τέλος, έγινε προσπάθεια προσδιορισμού της μεταβατικής κατάστασης (*Transition State, TS*‡) μεταξύ των δύο adduct, με σκοπό τον υπολογισμό του κινητικού ενεργειακού φράγματος μεταξύ των δύο δομών (E_a*: Ενέργεια Ενεργοποίησης*). Η ενέργεια ενεργοποίησης μεταξύ των δύο adduct πρόκειται να καθορίσει την δυνατότητα ή όχι ισομερισμού τους. Στην περίπτωση όπου είναι δυνατός ο ισομερισμός μεταξύ των δύο adduct, αυτός δύναται να επηρεάσει την τελική απόδοση παραγωγής προϊόντων. Τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών χρησιμοποιήθηκαν, επικουρικά, για την κατανόηση σύνθετων μηχανιστικών μονοπατιών αντιδράσεων και την ερμηνεία των πειραματικών παρατηρήσεων, ενώ παρείχαν επίσης δεδομένα, στις περιπτώσεις που δεν ήταν δυνατή η διεξαγωγή πειραμάτων.

Βιβλιογραφία

1. Romanias, M. N.; Stefanopoulos, V. G.; Papanastasiou, D. K.; Papadimitriou, V. C.; Papagiannakopoulos, P., Temperature-dependent rate coefficients and mechanism for the gas-phase reaction of chlorine atoms with acetone. *International Journal of Chemical Kinetics* **2010,** *42* (12), 724-734.

2. Lide, D. R., *'Physical Constants of Organic Compounds", in CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. CRC Press: Boca Raton, FL, 2005; p 481.

3. Svelto, O., *Principles of Lasers*. Fifth ed.; Springer New York Dordrecht Heidelberg London: 2010.

4. Παπαδημητρίου, Β. Χ. Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με Σειρά Φθοριωμένων Αλκοολών, στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση του Μηχανισμού Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησης τους. Δ.Δ., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2005.

5. Σπιτιέρη, Χ. Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με το $(CF_3)_2C{=}CH_2$, στην Αέρια Φάση και Διερεύνση της Επίδρασης του στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο 2014.

6. Αντωνοπούλου, Γ. Κινητική και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης Ατόμων Cl, με τις Απλούστερες Φθοριωμένες Ολεφίνες, $CH_2{=}CFX$ (X: H, F), στην Αέρια Φάση. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2019.

7. Αγγελάκη, Μ. Ε. Ατμοσφαιρική Επίδραση (*E*)-$(CF_3)_2CFCH{=}CHF$: Κινητική, *k*(T,P), και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης με Άτομα Cl και Ταυτοποίηση Τελικών Προϊόντων Τροποσφαιρικής Οξείδωσης. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2017.

8. King, M., The relative-rate technique for determining rate constants. *ECG Bulletin* **2016,** (ECG Environmental Briefs ECGEB No 13), 25-26.

9. Burkholder, J. B.; Sander, S. P.; Abbatt, J.; Barker, J. R.; Cappa, C.; Crounse, J. D.; Dibble, T. S.; Huie, R. E.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; Orkin, V. L.; Percival, C. J.; Wilmouth, D. M.; H.;, W. P., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19. JPL Publication 19-5. Jet Propulsion Laboratory: Pasadena, 2019. http://jpldataeval.jpl.nasa.gov.

10. Στεφανόπουλος, Β. Γ. Κινητική και Μηχανιστική Μελέτη Αντιδράσεων Ατόμων Χλωρίου, Cl και Ριζών Υδροξυλίου, OH, με Σειρά Ακόρεστων Υδρογονανθράκων στην Αέρια Φάση. Δ.Δ., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2009.

11. Atkinson, R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chemical Reviews* **1986,** *86* (1), 69-201.

12. Καλούδης, Ν. Μελέτη της Ατμοσφαιρικής Επίδρασης του CF_3CH_2F (HFC-134a) και των Προϊόντων Αποικοδόμησης του, μέσω της Αντίδρασης του με Άτομα Cl. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2018.

13. Burkholder, J. B.; Bair, E. J., Potential energy parameters and shapes of the vibrational components of the 345-nm system of chlorine. *The Journal of Physical Chemistry* **1983,** *87* (11), 1859-1863.

14. Booth, J.; Azamoum, Y.; Sirse, N.; Chabert, P., Absolute atomic chlorine densities in a Cl2 inductively coupled plasma determined by two-photon laser-induced fluorescence with a new calibration method. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2012,** *45* (19), 195201.

15. Cox, R. A.; Derwent, R. G., The ultra-violet absorption spectrum of gaseous nitrous acid. *Journal of Photochemistry* **1976,** *6* (1), 23-34.

16. Sander, S. P.; Abbatt, J.; Barker, J. R.; Burkholder, J. B.; Friedl, R.; D.M.;, G.; Huie, R. E.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; G.K.;, M.; Orkin, V. L.; H.;, W. P., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 17. JPL Publication 10-6. Jet Propulsion Laboratory: Pasadena, 2011. http://jpldataeval.jpl.nasa.gov.

17. Burkholder, J. B.; Mellouki, A.; Talukdar, R.; Ravishankara, A. R., Rate coefficients for the reaction of OH with HONO between 298 and 373 K. *International Journal of Chemical Kinetics* **1992,** *24* (8), 711-725.
18. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Jr., R. F. H.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J., Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1997,** *26* (3), 521-1011.
19. Tokuhashi, K.; Uchimaru, T.; Takizawa, K.; Kondo, S., Rate Constants for the Reactions of OH Radicals with the (E)/(Z) Isomers of CFCl=CFCl and (E)-CHF=CHF. *J. Phys. Chem. A* **2019,** *123*, 4834−4843.
20. Baasandorj, M.; Burkholder, J. B., Rate Coefficient for the Gas-Phase OH + CHF=CF2 Reaction between 212 and 375 K. *International Journal of Chemical Kinetics* **2016,** *48* (11), 714-723.
21. Papadimitriou, V. C.; Burkholder, J. B., OH Radical Reaction Rate Coefficients, Infrared Spectrum, and Global Warming Potential of $(CF_3)_2CFCH=CHF$ (HFO-1438ezy(E)). *J. Phys. Chem. A* **2016,** *120* (33), 6618-6628.
22. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 03*, Wallingford, CT, 2003.
23. Ζάρας, Α. Μ. Η Επίδραση του Σχηματισμού Ενδιαμέσων Προϊόντων Πρόσθεσης Ατόμων Χλωρίου και Ριζών Υδροξυλίου στην Κινητική των Αντιδράσεων τους με Κεκορεσμένες Πτητικές Οργανικές Ενώσεις. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2005.

Κεφάλαιο V
Αποτελέσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής και μηχανιστικής μελέτης των αντιδράσεων Cl + $CHF=CF_2$ και $X^\bullet$ (*$X^\bullet$:Cl, OH*) + (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF, στην αέρια φάση. Όσον αφορά στην κινητική ατόμων χλωρίου, το σύνολο των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 223-363 K και πιέσεων 30-700 Torr, με στόχο την διερεύνηση της εξάρτησης του εκάστοτε συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων από την θερμοκρασία και την πίεση *k*(T,P). Αντίστοιχα, η μελέτη της κινητικής των ριζών υδροξυλίου πραγματοποιήθηκε στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών, 223-363 K, με την μέση πίεση της πλειονότητας των πειραμάτων να είναι ≅500 Torr. Το σύνολο των πειραμάτων κινητικής πραγματοποιήθηκε στην διάταξη TPCR-FTIR με τη μέθοδο του συντελεστή σχετικής ταχύτητας (§4.1 και §4.2 αντίστοιχα).

Κατά την μηχανιστική μελέτη των εν λόγω αντιδράσεων, προσδιορίστηκαν ποιοτικά, και σε όποιες περιπτώσεις ήταν εφικτό, και ποσοτικά, τα τελικά προϊόντα οξείδωσης για όλες τις αντιδράσεις. Ακολούθως και βάσει των προϊόντων που προσδιορίστηκαν προτείνονται απλοποιημένα μηχανιστικά σχήματα της τροποσφαιρικής αποικοδόμησης των μελετώμενων C_2-HFO. Επίσης, με στόχο την περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού των αντιδράσεων των $X^\bullet$ (*$X^\bullet$: Cl, OH*) με τα C_2-HFO και ειδικότερα, της επίδρασης του βαθμού και της θέσης φθορίωσης, στην χημική δραστικότητα των C_2-HFO, διεξήχθησαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί, μέσω των οποίων υπολογίστηκαν οι βέλτιστες γεωμετρίες του συνόλου των εμπλεκόμενων οντοτήτων, οι συχνότητες τους και οι θερμοχημικές παράμετροι σχηματισμού των σταθεροποιημένων ενδιαμέσων προϊόντων προσθήκης (*adducts*). Τέλος, συγκρίθηκε η δραστικότητα των C_2-HFO έναντι των δύο οξειδωτικών της ατμόσφαιρας, ρίζες OH και άτομα Cl, συνδυάζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα, με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς.

5.1 CHF=CF₂: Ατμοσφαιρική Χημεία Ατόμων Cl

Στην ενότητα αυτή περιγράφεται i. η κινητική μελέτη της αντίδρασης ατόμων Cl με το τριφθοροαιθυλένιο ($CHF=CF_2$), *k*(T,P), στην αέρια φάση, ii. ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξείδωσης του $CHF=CF_2$, εκκινούμενος από άτομα Cl και iii. η διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης, συνδυάζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα με μοριακούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.

5.1.1 Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης Cl + CHF=CF₂

Στον πίνακα Π.5.1, παρατίθενται συγκεντρωτικά τα πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$, k_1(T,P), συναρτήσει της θερμοκρασίας, 223-363 K και της πίεσης, 30-700 Torr, καθώς επίσης, οι πειραματικές συνθήκες του εκάστοτε πειράματος.

Π.5.1 Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση Cl + CHF=CF$_2$, στην αέρια φάση.

T (K)	Πίεση (Torr O_2)[a]	Αριθμητική Πυκνότητα [b]	$[Cl_2]_0$[c]	$[HFO]_0$[c]	$[Ref]_0$[c]	$k_1/k_{Ref} \pm 2\sigma$[d]	[e,f] $k_1 \pm 2\sigma$[d]
223	**Reference Reaction: Cl + $CH_3CH_2CH_3$, k_{223K} = (13.98 ± 1.39) × 10^{-11} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$**						
	705	30.53	24.40	2.78	8.36	0.66 ± 0.01	9.18 ± 0.09
	120 (78)	5.20	23.82	2.54	4.86	0.63 ± 0.00	8.85 ± 0.04
	Reference Reaction: Cl + CH_3CH_3, k_{223K} = (5.26 ± 0.50) × 10^{-11} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$						
	719	31.14	24.65	2.60	6.12	1.68 ± 0.02	8.86 ± 0.08
	56 (26)	2.42	23.82	2.73	6.88	1.70 ± 0.02	8.94 ± 0.10
253	**Reference Reaction: Cl + $CH_3CH_2CH_3$, k_{253K} = (13.98 ± 1.23) × 10^{-11} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$**						
	707	26.99	19.92	2.29	7.61	0.59 ± 0.01	8.31 ± 0.08
	Reference Reaction: Cl + CH_3CH_3, k_{253K} = (5.46 ± 0.45) × 10^{-11} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$						
	720.5	27.50	20.37	2.29	6.93	1.48 ± 0.02	8.11 ± 0.09
	221.5	8.45	21.96	2.49	5.83	1.48 ± 0.01	8.11 ± 0.06
	155.5 (132)	5.94	22.90	2.63	7.13	1.44 ± 0.02	7.88 ± 0.10
	101 (71)	3.85	22.90	2.56	6.28	1.45 ± 0.01	7.92 ± 0.07
	53 (16)	2.02	22.90	2.56	6.49	1.40 ± 0.02	7.62 ± 0.08
296	**Reference Reaction: Cl + $CH_3CH_2CH_3$, k_{296K} = (14.00 ± 1.06) × 10^{-11} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$**						
	715	23.33	19.22	3.84	5.73	0.57 ± 0.01	8.02 ± 0.09
	Reference Reaction: Cl + CH_3CH_3, k_{296K} = (5.68 ± 0.40) × 10^{-11} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$						
	700	22.83	16.31	6.01	13.72	1.42 ± 0.01	8.06 ± 0.05
	695	22.68	11.75	5.15	14.34	1.40 ± 0.01	7.93 ± 0.08
	709	23.69	14.71	2.65	5.60	1.40 ± 0.01	7.95 ± 0.08
	718	23.91	13.67	3.09	7.99	1.40 ± 0.01	7.94 ± 0.07
	740	24.06	17.03	5.00	10.22	1.41 ± 0.01	8.01 ± 0.04
	701	22.80	15.09	3.43	7.99	1.39 ± 0.01	7.93 ± 0.06
	Global fit: k(711 T): 7.92 ± 0.04						
	516	16.84	17.39	3.68	8.98	1.40 ± 0.01	7.94 ± 0.08
	518	16.90	17.08	2.88	8.12	1.41 ± 0.01	7.99 ± 0.03
	Global fit: k(517 T): 7.98 ± 0.06						
	250 (160)	8.33	15.85	2.75	4.81	1.38 ± 0.01	7.87 ± 0.08
	253 (173)	8.97	13.97	2.90	5.20	1.34 ± 0.01	7.63 ± 0.05
	Global fit: k(251.5 T): 7.69 ± 0.08						

	156 (37)	5.09	17.41	3.41	8.35	1.33 ± 0.04	7.57 ± 0.25
	130 (50)	4.33	15.85	2.52	8.93	1.37 ± 0.01	7.77 ± 0.04
	130 (40)	4.28	15.69	2.08	4.97	1.31 ± 0.01	7.46 ± 0.07
	Global fit: k(130 T): 7.70 ± 0.08						
	111 (81)	3.62	16.31	3.81	6.30	1.34 ± 0.03	7.63 ± 0.17
	74 (32)	2.41	14.36	2.57	5.16	1.25 ± 0.04	7.08 ± 0.23
	65 (20)	2.21	16.31	3.08	10.82	1.28 ± 0.01	7.25 ± 0.09
	31 (18)	1.01	11.34	3.31	10.18	1.17 ± 0.01	6.64 ± 0.03
	30 (12)	0.97	19.44	2.69	8.30	1.21 ± 0.00	6.88 ± 0.03
	Global fit: k(30.5 T): 6.74 ±0.09						
363	**Reference Reaction: Cl + $CH_3CH_2CH_3$, k_{363K} = (14.05 ± 1.24) × 10^{-11} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$**						
	691.5	18.40	14.99	3.07	5.53	0.52 ± 0.00	7.29 ± 0.06
	Reference Reaction: Cl + CH_3CH_3, k_{363K} = (5.94 ± 0.49) × 10^{-11} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$						
	701	18.65	14.51	3.02	9.58	1.24 ± 0.02	7.35 ± 0.09
	304.5	8.10	14.20	2.60	6.13	1.24 ± 0.02	7.34 ± 0.11
	206.5	5.49	14.99	2.44	6.86	1.24 ± 0.02	7.33 ± 0.10
	175	4.66	13.30	2.54	10.90	1.19 ± 0.02	7.09 ± 0.14
	103.5 (73)	2.75	13.30	2.96	7.59	1.17 ± 0.03	6.97 ± 0.20
	84 (53)	2.24	15.96	1.99	6.66	1.17 ± 0.03	6.95 ± 0.19
	63 (23)	1.68	15.96	2.79	8.55	1.11 ± 0.01	6.60 ± 0.08
	54 (20)	1.44	13.30	2.39	6.86	1.11 ± 0.02	6.56 ± 0.10

[a] Συνολική πίεση του συστήματος ρυθμιζόμενη με συνθετικό αέρα (80% N_2-20% O_2) ή καθαρό οξυγόνο (*η πίεση του καθαρού οξυγόνου στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε, αναφέρεται σε παρένθεση*) ως αέριο διαλύτη (*bath gas*). Μονάδες πίεσης: Torr

[b] Μονάδες αριθμητικής πυκνότητας: 10^{18} molecules cm^{-3}.

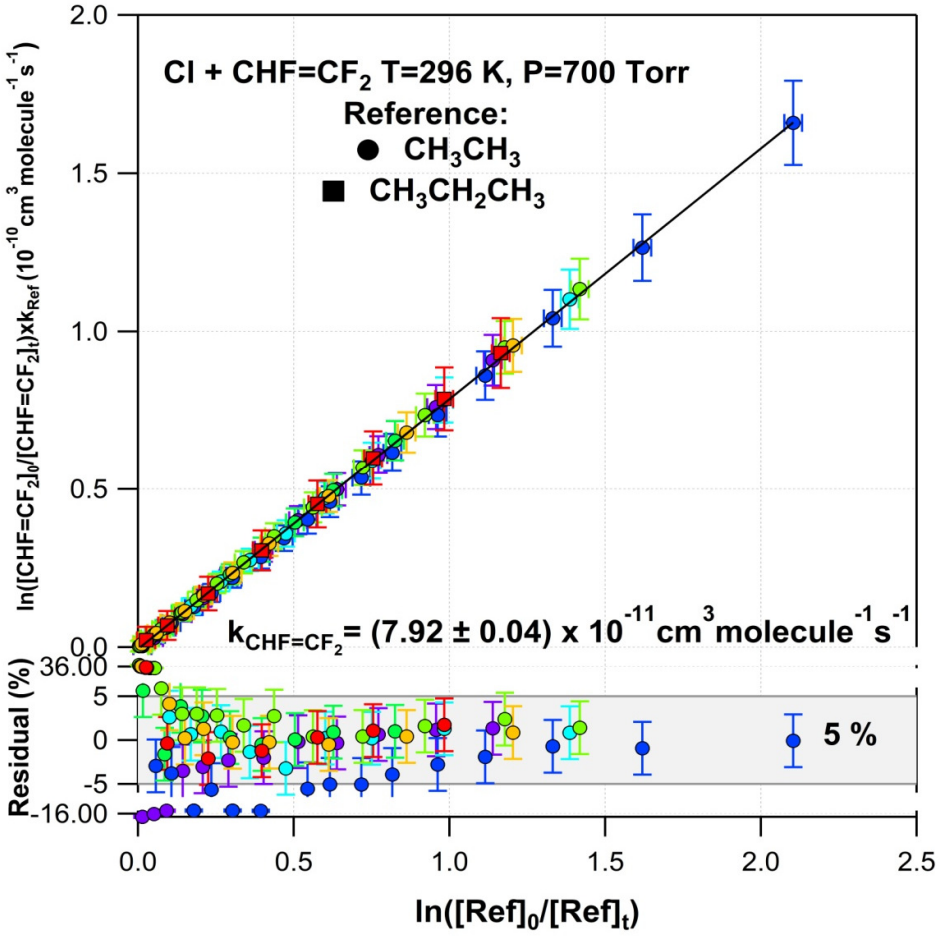
[c] Μονάδες συγκέντρωσης: 10^{16} molecules cm^{-3}.

[d] Η αβεβαιότητα δίνεται με 95 % όριο εμπιστοσύνης, συμπεριλαμβανομένων όλων των τυχαίων σφαλμάτων μέτρησης.

[e] Μονάδες συντελεστή ταχύτητας: 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}.

[f] Τυπική συγκέντρωση [Cl] ανά παλμό: ~10^{14} molecule cm^{-3}

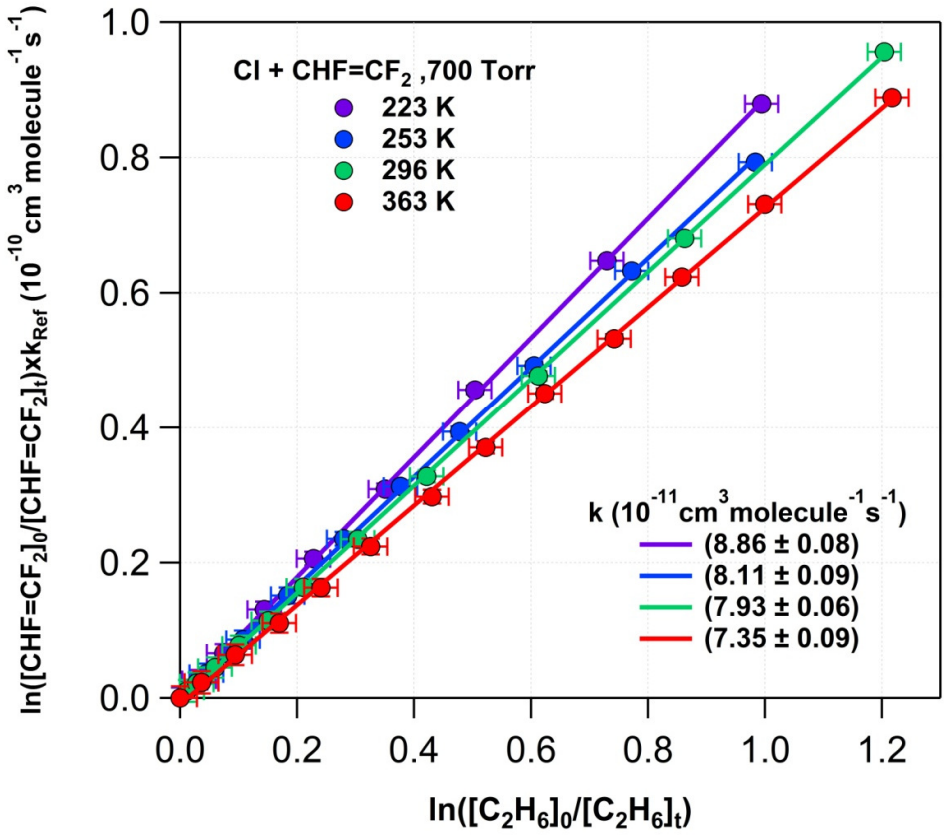
Για τον προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας k_1(T,P), που παρατίθενται στον πίνακα Π.5.1 κατασκευάστηκαν, για κάθε πείραμα, κινητικά διαγράμματα βάσει της έκφρασης RR, Ε.4.9, (*Relative Rate*). Κάθε κινητικό διάγραμμα συνοδευόταν από το αντίστοιχο υπολειμματικό διάγραμμα διασποράς για την αξιολόγηση της ποιότητας αναπαράστασης των πειραματικών δεδομένων από τη γραμμική τους προσαρμογή. Στο διάγραμμα Δ.5.1 παρατίθενται ενδεικτικά το σύνολο των πειραματικών δεδομένων που διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr, τα οποία πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας α) δύο αντιδράσεις αναφοράς (*Cl + C_2H_6 και Cl + C_3H_8*) και β) δύο διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης (*Normal και Differential Analysis*), προκειμένου να διερευνηθεί, τόσο η επαναληψιμότητα των μετρήσεων, όσο και η αναπαραγωγισιμότητά τους. Η πιστότητα (*precision*) των μετρήσεων ήταν εξαιρετική και τα τυχαία σφάλματα δεν υπερέβησαν ποτέ το 2 %, σε όριο εμπιστοσύνης 95 % (*2σ = 1.6 %*).



Δ.5.1 Διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CHF=CF_2 (k_1), σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr. Με διαφορετικά χρώματα αναπαρίστανται τα διαφορετικά πειράματα, με δύο διαφορετικές αντιδράσεις αναφοράς (*Cl + C_2H_6 και Cl + C_3H_8*). Ο άξονας y είναι πολλαπλασιασμένος με τον συντελεστή ταχύτητας της εκάστοτε αντίδρασης αναφοράς, ώστε η κλίση της προσαρμογής να παράγει απευθείας τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης (*ένθετα στο διάγραμμα*). Στο δεύτερο πάνελ παρατίθεται το διάγραμμα της επί τοις εκατό υπολειμματικής διασποράς η οποία δηλώνει την απόκλιση κάθε πειραματικού σημείου από την βέλτιστη γραμμική προσαρμογή του συνόλου τους (*Residual (%)*).

5.1.1.1 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας της Αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$

Στο διάγραμμα Δ.5.2 παρατίθενται οι συντελεστές ταχύτητας που μετρήθηκαν, για την αντίδραση Cl + $CHF=CF_2$, σε πίεση 700 Torr (N_2/O_2) και θερμοκρασιακό εύρος 223 – 363 K.



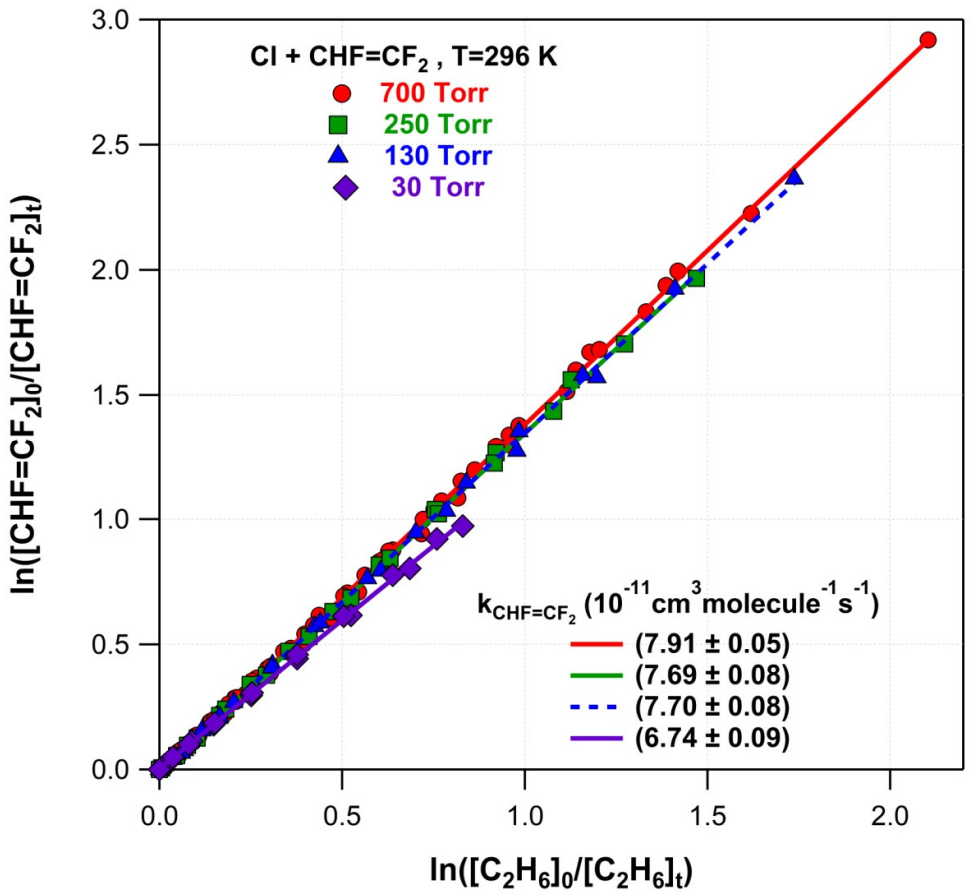
Δ.5.2 Κινητικό διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$ από την θερμοκρασία, *k*(T, 700 Torr). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε εύρος θερμοκρασιών 223 - 363 K και πίεση 700 Torr (*διαφορετικά χρώματα*) με τις προσδιοριζόμενες τιμές συντελεστών ταχύτητας να παρατίθενται ένθετα. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ο συντελεστής ταχύτητας μειώνεται, αναδεικνύοντας την αντίστροφη εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία και την σύνθετη φύση του μηχανισμού της μελετώμενης αντίδρασης.

Όπως παρατηρείται, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, γεγονός που δηλώνει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της διεργασίας, *E*a, είναι αρνητική και συνεπώς πρόκειται για σύνθετη αντίδραση (*δεν συμβαίνει σε ένα στάδιο*). Καθώς η ύπαρξη ακόρεστου δεσμού στο μόριο του $CHF=CF_2$ ευνοεί την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη, η παρατηρούμενη τάση είναι συνεπής με το μηχανιστικό σχήμα που περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός δονητικοπεριστροφικά διεγερμένου ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης (*excited adduct*), το οποίο, κατόπιν σχηματισμού του μπορεί είτε να επαναδιασπαστεί, προς τα αρχικά αντιδρώντα, είτε να σταθεροποιηθεί και στη συνέχεια να οξειδωθεί προς μόρια κλειστής στιβάδας. Το προτεινόμενο σχήμα της αντίδρασης δεν αποκλείει την ύπαρξη παράλληλων μονοπατιών διάσπασης/μετατροπής του διεγερμένου

adduct προς άλλα προϊόντα, μηχανισμός γνωστός ως μηχανισμός χημικής ενεργοποίησης (*Chemical Activation Mechanism, CAM, §2.5*). Η σταθεροποίηση του διεγερμένου adduct, σε ένα απλοποιημένο σχήμα, μπορεί να συμβεί είτε με ανακατανομή της περίσσειας της ενέργειας, που αρχικά εντοπίζεται στον δεσμό που σχηματίζεται, στους υπόλοιπους βαθμούς ελευθερίας του μορίου, είτε μέσω μεταφοράς της, μέσω κρούσεων, με μόρια του περιβάλλοντος (*τρίτο σώμα – χημικά αδρανής οντότητα, bath gas*) και τη μετατροπή της, συνήθως, σε μεταφορική ενέργεια. Στην περίπτωση που σχηματίζεται διεγερμένο adduct, συχνά, ο δραστικός συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης – αποτέλεσμα όλων των συναγωνιστικών, επί μέρους, μονοπατιών – εμφανίζει εξάρτηση από την πίεση, που συμβαίνει η αντίδραση και η συγκεκριμένη παρατήρηση αποτελεί μέσο επιβεβαίωσής του. Συνεπώς, προκειμένου να ελεγχθεί η εγκυρότητα του προτεινόμενου μηχανισμού, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, μετρήθηκε η ενδεχόμενη εξάρτηση του δραστικού συντελεστή ταχύτητας, της εν λόγω αντίδρασης, από την πίεση, μέσω διεξαγωγής κινητικών πειραμάτων σε εύρος πιέσεων 30 έως 700 Torr, για κάθε θερμοκρασία, *k*(T,P).

5.1.1.2 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας της Αντίδρασης Cl + CHF=CF_2 από την Πίεση

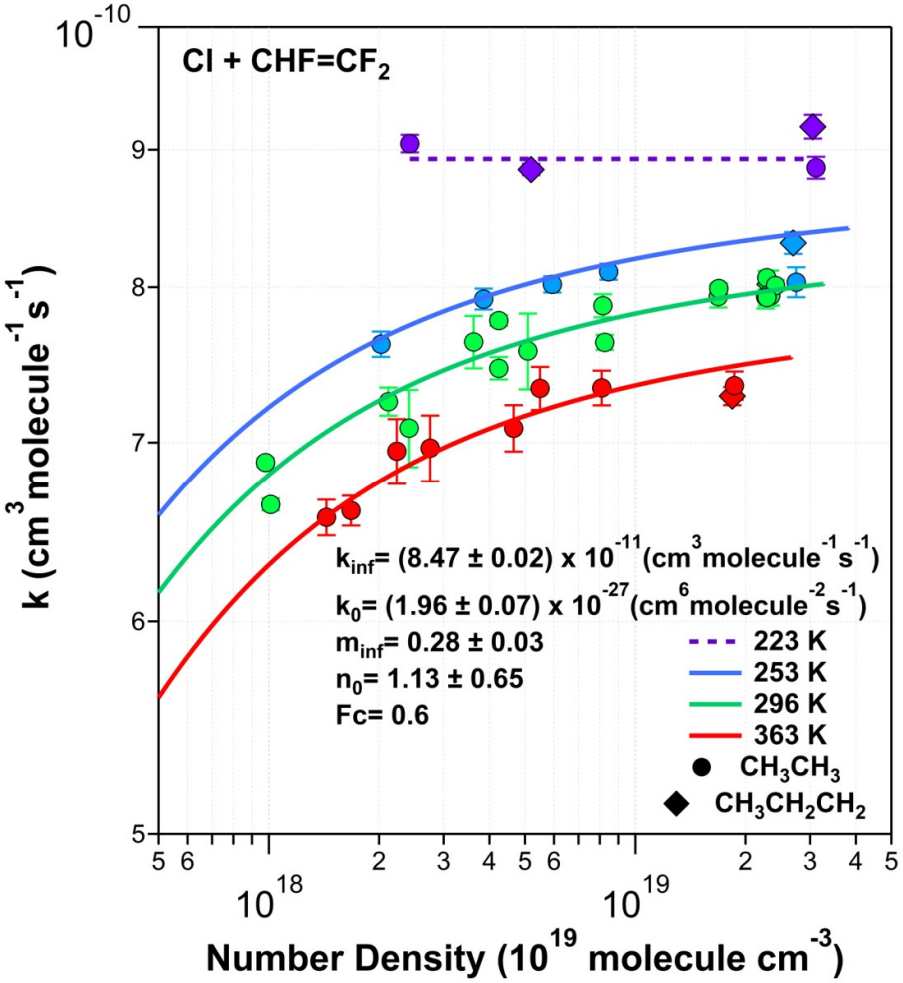
Στο διάγραμμα Δ.5.3 παρουσιάζονται αποτελέσματα από ενδεικτικά πειράματα, τα οποία διεξήχθησαν στην θερμοκρασία δωματίου, 296 K, σε εύρος πιέσεων 30 – 700 Torr. Όπως παρατηρείται, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης αυξάνεται, με σύγχρονη αύξηση της πίεσης του συστήματος αντίδρασης (N_2/O_2), η οποία περιγράφει την αριθμητική πυκνότητα του τρίτου σώματος, [M]. Αξίζει να σημειωθεί, ότι η μεταβολή του συντελεστή ταχύτητας μεταξύ των ακραίων τιμών πίεσης (*30 και 700 Torr*) είναι μόλις 15 %, γεγονός που δηλώνει ότι το σχηματιζόμενο διεγερμένο ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης του τριφθοραιθυλενίου με το χλώριο (*adduct: Cl•••CHF-CF_2 ή CHF-CF_2••• Cl*) είναι ικανό να αυτοδιαχειριστεί μέρος της περίσσειας της ενέργειας, μέσω ανακατανομής της στους διαθέσιμους βαθμούς ελευθερίας του μορίου, με αποτέλεσμα να μην εμφανίζει σημαντική εξάρτηση από την πίεση. Επισημαίνεται, ότι η συγκεκριμένη τάση ενδεικνύει δύο διαφορετικούς τρόπους σταθεροποίησης του ενδιαμέσου (*κρούσεις και αυτοδιαχείριση ενέργειας*), οι οποίοι μεταξύ τους διαφοροποιούνται, ως προς την κινητική τους.



Δ.5.3 Κινητικό διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CHF=CF_2 από την πίεση σε εύρος 30 έως 700 Torr (*διαφορετικά χρώματα*) και θερμοκρασία 296 K, *k*(296 K, P). Παρατηρείται ότι με την αύξηση της συνολικής πίεσης του συστήματος αυξάνεται και ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης (*ένθετα στο διάγραμμα*), γεγονός που υποδηλώνει την πραγματοποίηση της αντίδρασης μέσω σύνθετου μηχανισμού και ακόμη την εξάρτηση του συντελεστή από την πίεση του τρίτου σώματος [M] του συστήματος.

Για την αναπαράσταση της συνολικής κινητικής του αντιδρώντος συστήματος κατασκευάστηκε τριμεταβλητό διάγραμμα (Δ.5.4), που περιγράφει την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CHF=CF_2, τόσο από τη θερμοκρασία, όσο από την πίεση ή αριθμητική πυκνότητα, *k*(T,P). Για την προσαρμογή των σημείων του τριμεταβλητού διαγράμματος χρησιμοποιήθηκε η έκφραση Troe[1], Ε.2.19, για "τριμοριακές" αντιδράσεις:

$$k_{ter}(T,M) = \left(\frac{k_\infty(T)k_0[M]}{k_0(T)[M]+k_\infty(T)}\right)F_c^{\left\{1+\left[\log_{10}\left(\frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)}\right)\right]^2\right\}^{-1}}$$



Δ.5.4 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$ από την θερμοκρασία και την πίεση (αριθμητική πυκνότητα), *k*(T,P). Οι θερμοκρασίες που διεξήχθησαν τα πειράματα παρατίθενται ένθετα, με διαφορετικά χρώματα. Με κύκλους αναπαρίστανται τα πειράματα στα οποία ως αντίδραση αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η Cl + C_2H_6 και με ρόμβους, αντίστοιχα, η Cl + C_3H_8. Η προσαρμογή των δεδομένων πραγματοποιήθηκε βάσει της έκφρασης Troe, με τις αντίστοιχες παραμέτρους να εμφανίζονται ένθετα στο διάγραμμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειραματικά σημεία που αντιστοιχούν στην θερμοκρασία 223 K δεν συμπεριλήφθηκαν στην τριμεταβλητή προσαρμογή.

Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων εξάγονται οι εκφράσεις εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης, από τη θερμοκρασία, για τις δύο οριακές τιμές πίεσης, δηλαδή στο όριο μηδενικής και άπειρης πίεσης:

$$k_{1,0}(T) = (1.96 \pm 0.07) \times 10^{-27} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-1.13} \qquad \text{E.5.1}$$

$$k_{1,\infty}(T) = (8.47 \pm 0.02) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.28} \qquad \text{E.5.2}$$

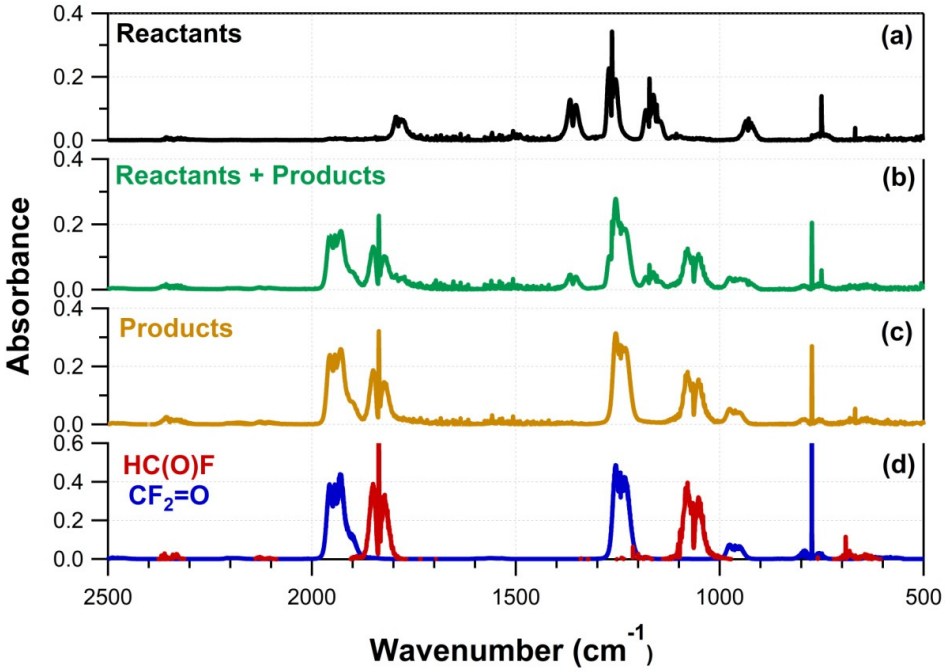
Οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης που μετρήθηκαν στη θερμοκρασία 223 K, δεν συμπεριλήφθηκαν κατά την προσαρμογή των δεδομένων με την έκφραση Troe, καθώς ο

συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης που μετρήθηκε σε εύρος πιέσεων 56 - 705 Torr, ήταν ανεξάρτητος από την πίεση, (± 3.6 %) και εντός των ορίων των τυχαίων σφαλμάτων (± 4 %, §4.6.2). Ως εκ τούτου, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης, για τη θερμοκρασία των 223 K, προσδιορίστηκε ως η μέση τιμή των μετρήσεων, για τις διαφορετικές πιέσεις, $k(223\ K) = (8.93 \pm 0.06) \times 10^{-11}\ cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$. Η συγκεκριμένη παρατήρηση υποδηλώνει, ότι καθώς το ενεργειακό περιεχόμενο του διεγερμένου adduct μειώνεται, με σύγχρονη μείωση της θερμοκρασίας ($^3/_2\, kT$), η απαίτηση της σταθεροποίησης μέσω κρούσεων, ικανοποιείται πλήρως, ακόμα και σε πίεση 50 Torr, για την περίπτωση των 223 K.

Σημειώνεται, ότι η κινητική μελέτη της εν λόγω αντίδρασης πειραματικά πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά στην παρούσα εργασία και ελλείψει διαθέσιμων βιβλιογραφικών δεδομένων δεν είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων με άλλες εργασίες.

5.1.2 Μηχανιστική Διερεύνηση αντίδρασης Cl + CHF=CF₂

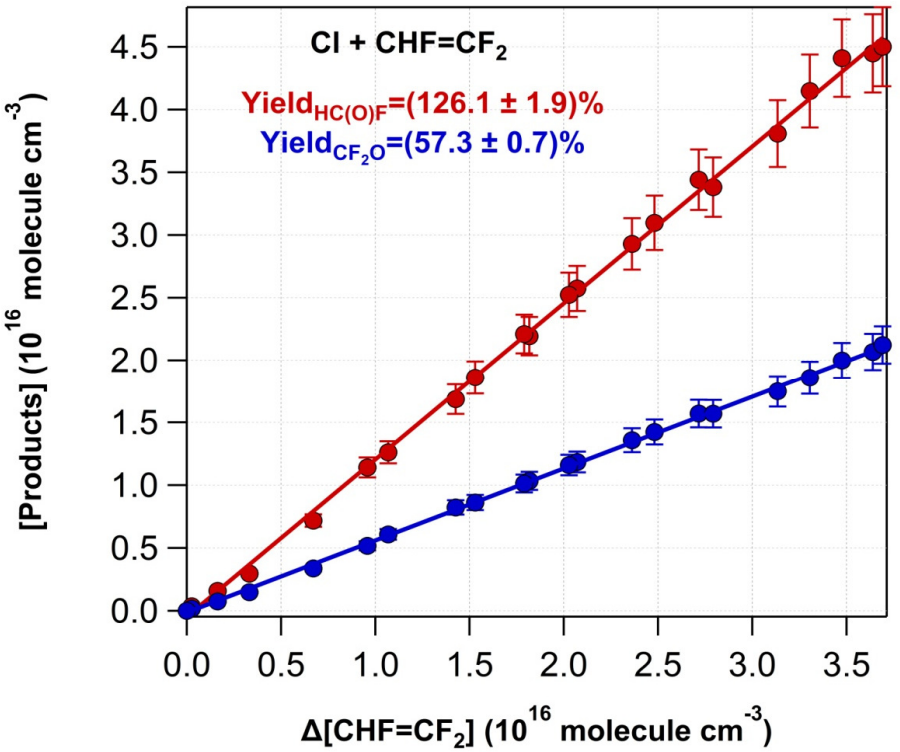
Στο πλαίσιο της μηχανιστικής διερεύνησης της αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$, προσδιορίστηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας IR, τόσο ποιοτικά, όσο και ποσοτικά, τα τελικά προϊόντα οξείδωσης, παρουσία περίσσειας μοριακού O_2 (§4.10). Για το χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων συγκρίθηκαν τα πειραματικά φάσματα IR, κατά την πρόοδο της αντίδρασης, με αντίστοιχα πρότυπα φάσματα, λαμβάνοντας υπόψη το προτεινόμενο μηχανιστικό σχήμα της αντίδρασης, προκειμένου να εντοπιστούν αναμενόμενα προϊόντα, και τη θέση εμφάνισης νέων κορυφών, που είναι δυνατόν να αποτελέσει ένδειξη για συγκεκριμένες ομάδες που φέρουν τα προϊόντα στο μόριό τους.



Δ.5.5 Συγκριτικά φάσματα (a) αντιδρώντων (*$CHF=CF_2$ και Cl_2*), (b) αντιδρώντων και προϊόντων κατά την πρόοδο της αντίδρασης, (c) τελικών προϊόντων κατόπιν πλήρους κατανάλωσης των αντιδρώντων και (d) αναφοράς για κάθε προϊόν, για την αντιστοίχιση των τελικών προϊόντων οξείδωσης, με πρότυπα φάσματα αναφοράς[2] των HC(O)F και CF_2O, R=1 cm^{-1}.

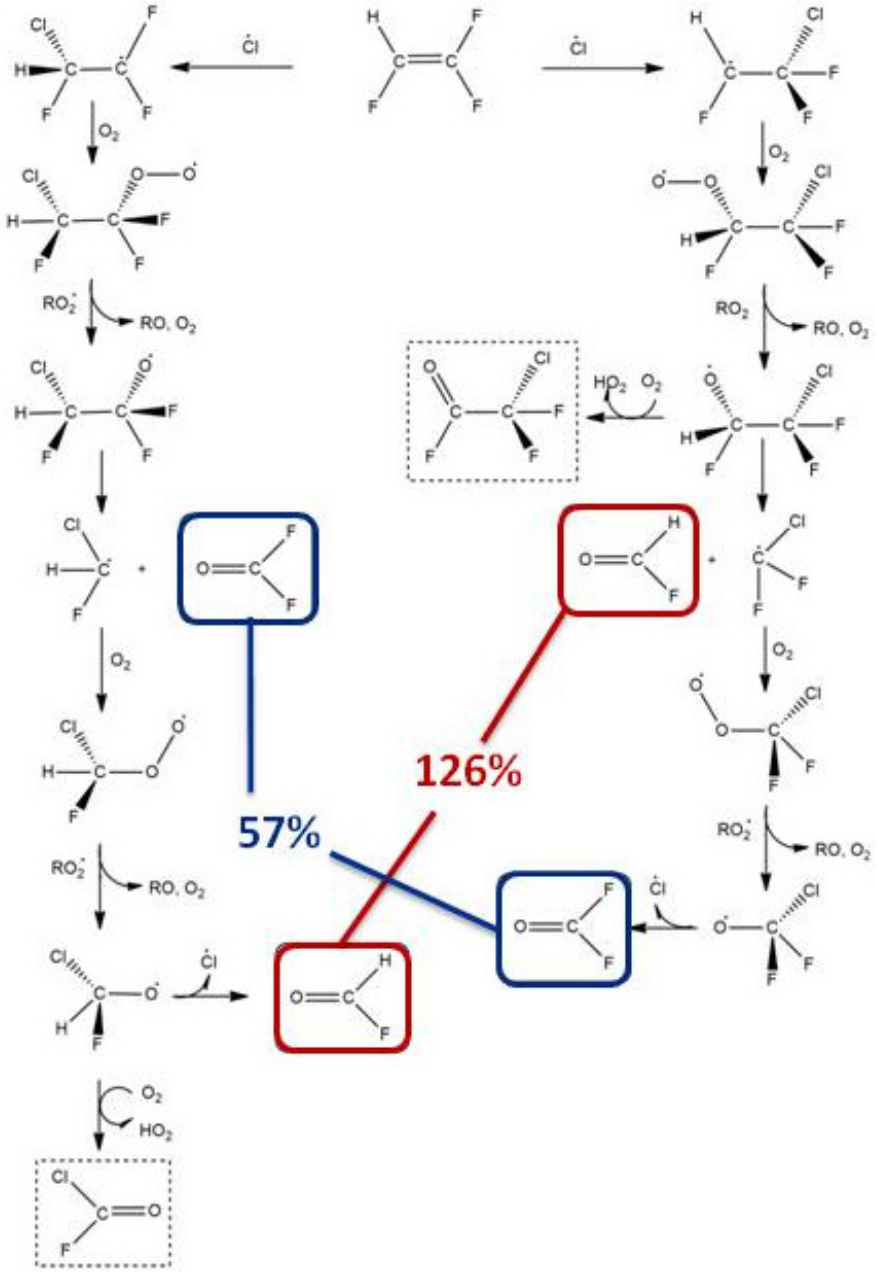
Από τη συγκεκριμένη ανάλυση, η μονοφθοριωμένη φορμαλδεϋδη, HC(O)F και η υπερφθοριωμένη φορμαλδεΰδη, FC(O)F (Δ.5.5) ταυτοποιήθηκαν ως τελικά προϊόντα, ενώ, συγχρόνως, ο σχηματισμός άλλων προϊόντων, σε συγκεντρώσεις μικρότερες από το όριο ανίχνευσης της τεχνικής ανίχνευσης, δεν αποκλείεται.

Για την ποσοτική ανάλυση των προϊόντων πραγματοποιήθηκε αντίστοιχο πείραμα με αυτό της κινητικής μελέτης, απουσία της ένωσης αναφοράς. Στα συγκεκριμένα πειράματα καταγράφηκε η μείωση των κορυφών που αντιστοιχούν σε αντιδρώντα, συγχρόνως με την παραγωγή των προϊόντων. Για τη συσχέτιση της απορροφητικότητας με τη συγκέντρωση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε ο νόμος Beer-Lambert και για τις ενώσεις που δεν μετρήθηκαν οι τιμές της ενεργού διατομής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα. Οι τιμές ενεργού διατομής απορρόφησης ή της ισχύος εύρους κυματαρίθμων (*Band Strength*), που χρησιμοποιήθηκαν, με λογαριθμική βάση το φυσικό αριθμό (*base e*), ήταν: για το τρίφθοροαιθυλένιο, σ(1210-1440 cm^{-1}) = (55.7 ± 0.14) × 10^{-18} cm^2 $molecule^{-1}$ cm^{-1},[3] το HC(O)F, σ(1850 cm^{-1})= 9.50 × 10^{-19} cm^2 $molecule^{-1}$ και το FC(O)F, σ(1955.5 cm^{-1})= 2.50 × 10^{-18} cm^2 $molecule^{-1}$.[4] Σημειώνεται ότι για τον προσδιορισμό της επί τοις εκατό απόδοσης συμπεριλήφθηκε η δευτερογενής κατανάλωση των προϊόντων. Όπως προέκυψε, η επί τοις εκατό απόδοση των προϊόντων για το HC(O)F ήταν (126 ± 1.9) % και για το FC(O)F, (57.3 ± 0.7) % (Δ.5.6).



Δ.5.6 Πείραμα προσδιορισμού απόδοσης τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξείδωσης της αντίδρασης Cl + $CHF=CF_2$ σε θερμοκρασία 296 K και 703 Torr με αέριο διαλύτη N_2/O_2. Τα κύρια προϊόντα αποτελούν το HC(O)F και το CF_2O με επί τοις εκατό απόδοση (126.1 ± 1.9) και (57.3 ± 0.7) % αντίστοιχα με τις αβεβαιότητες να αντιστοιχούν σε όριο εμπιστοσύνης 2σ. Σημειώνεται ότι στις αποδόσεις συμπεριλαμβάνεται διόρθωση για δευτερογενείς διεργασίες (*dark loss*).

Βάσει των τελικών προϊόντων που προσδιορίστηκαν προτείνεται το μηχανιστικό σχήμα τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του $CHF=CF_2$ που εκκινείται από άτομα Cl, το οποίο παρατίθεται στο σχήμα Σ.5.1.



Σ.5.1 Απλοποιημένος προτεινόμενος μηχανισμός ατμοσφαιρικής οξείδωσης του $CHF=CF_2$, εκκινούμενος από άτομα Cl. Τα κύρια προϊόντα που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται σε τετράγωνα πλαίσια με συνεχή γραμμη, ενώ σε πλαίσια με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται αντίστοιχα προϊόντα, τα οποία δεν ανιχνεύθηκαν, με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου. Ένθετα, παρατίθενται οι επί τοις εκατό αποδόσεις παραγωγής των τελικών προϊόντων, όπως προσδιορίστηκαν πειραματικά.

Όπως φαίνεται, και τα δύο προϊόντα που ανιχνεύθηκαν σχηματίζονται και από τα δύο μονοπάτια προσθήκης του Cl στους δύο χημικά διαφορετικούς άνθρακες του διπλού δεσμού. Ως εκ τούτου, τα δύο προϊόντα θα αναμενόταν να χαρακτηρίζονται από μοναδιαία απόδοση, γεγονός που δεν επιβεβαιώνεται πειραματικά. Η αιτία της ασυμφωνίας των πειραματικών αποτελεσμάτων με τον προτεινόμενο μηχανισμό, με την απόδοση του FC(O)F να είναι υποδιπλάσια από την αναμενόμενη, κατά το παρόν δεν έχει προσδιοριστεί. Πιθανώς, η υποτίμηση της απόδοσης του FC(O)F οφείλεται σε μη προσδιορισμένες δευτερογενείς διεργασίες κατανάλωσής του, που μπορεί να περιλαμβάνουν τη μετατροπή του σε HC(O)F, πάνω στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και εν μέρει να ερμηνεύουν την υψηλότερη απόδοση που μετρήθηκε για την μονοφθοριωμένη φορμαλδεΰδη. Σημειώνεται, ότι τα συγκεκριμένα αποτελέσματα είχαν υψηλή επαναληψιμότητα και για την επίλυση του συγκεκριμένου ζητήματος απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση, με ειδικά σχεδιασμένα πειράματα.

5.1.3 Μηχανιστική Διερεύνηση αντίδρασης Cl + CHF=CF_2 με Μοριακούς Κβαντομηχανικούς Υπολογισμούς

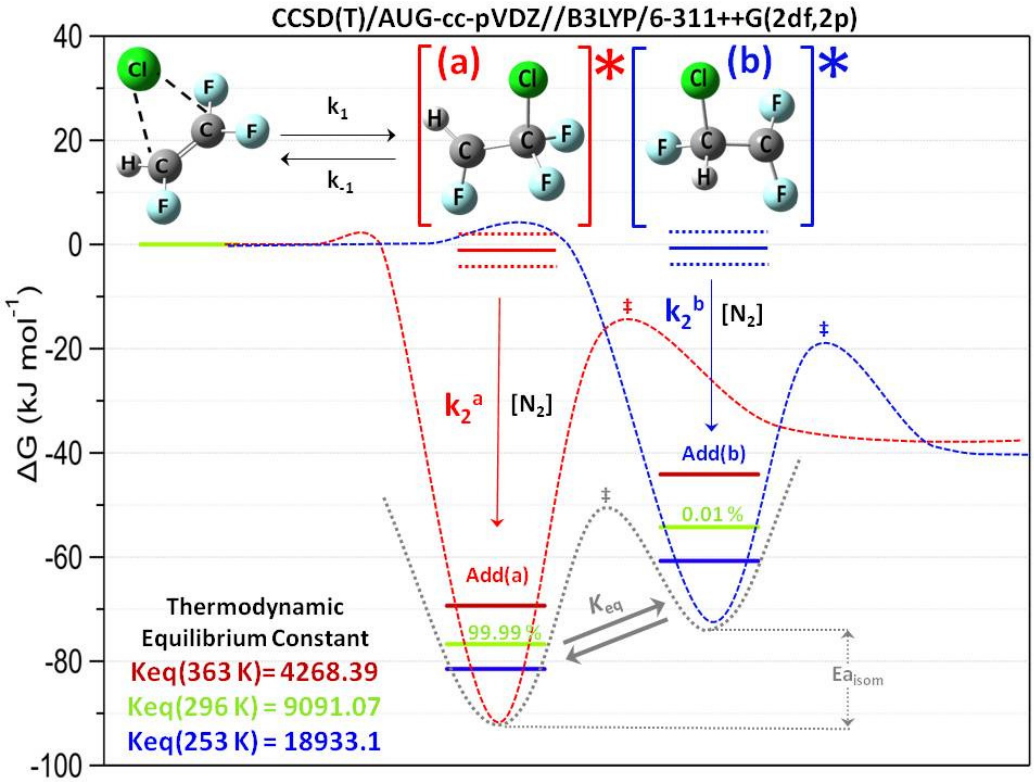
Με στόχο την βέλτιστη κατανόηση της μηχανιστικής πορείας της αντίδρασης Cl + CHF=CF_2, πραγματοποιήθηκαν, επικουρικά, μοριακοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί για τον προσδιορισμό, i) των βελτιστοποιημένων γεωμετριών και των συχνοτήτων των αντιδρώντων και των δύο θερμικά σταθεροποιημένων ενδιαμέσων προϊόντων προσθήκης και της μεταβατικής κατάστασης που τα συνδέει σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-311++G(2df,2p), ii) της βελτιστοποιημένης ηλεκτρονιακής ενέργειας μέσω υπολογισμού μοναδικού σημείου (*single point calculation, SP*) σε υψηλότερο επίπεδο θεωρίας, CCSD(T)/AUG-cc-pVDz και iii) των θερμοχημικών και κινητικών παραμέτρων της αλληλομετατροπής τους. Στο διάγραμμα Δ.5.7 παρουσιάζεται σχηματικά το ενεργειακό διάγραμμα που περιγράφει το μηχανισμό της διεργασίας και συμπεριλαμβάνει τη θερμοχημεία σχηματισμού των δύο θερμικά σταθεροποιημένων adduct, CHF—CF_2•••Cl και Cl•••CHF—CF_2 και την κινητική αλληλομετατροπής τους.

Όπως αποτυπώνεται στο διάγραμμα Δ.5.7, η προσθήκη των ατόμων Cl φέρεται, θερμοδυναμικά, να ευνοείται στον πιο φθορο-υποκατεστημένο άνθρακα του τριφθοροαιθυλενίου, καθώς η εν λόγω αντίδραση είναι πιο εξώθερμη κατά ~10 KJ mol^{-1}.

Cl + CHF=CF_2 ⟶ Cl•••CHF—CF_2 ΔH_r(296 K)= -98.98 kJ mol^{-1}

Cl + CHF=CF_2 ⟶ CHF—CF_2•••Cl ΔH_r(296 K)= -109.38 kJ mol^{-1}

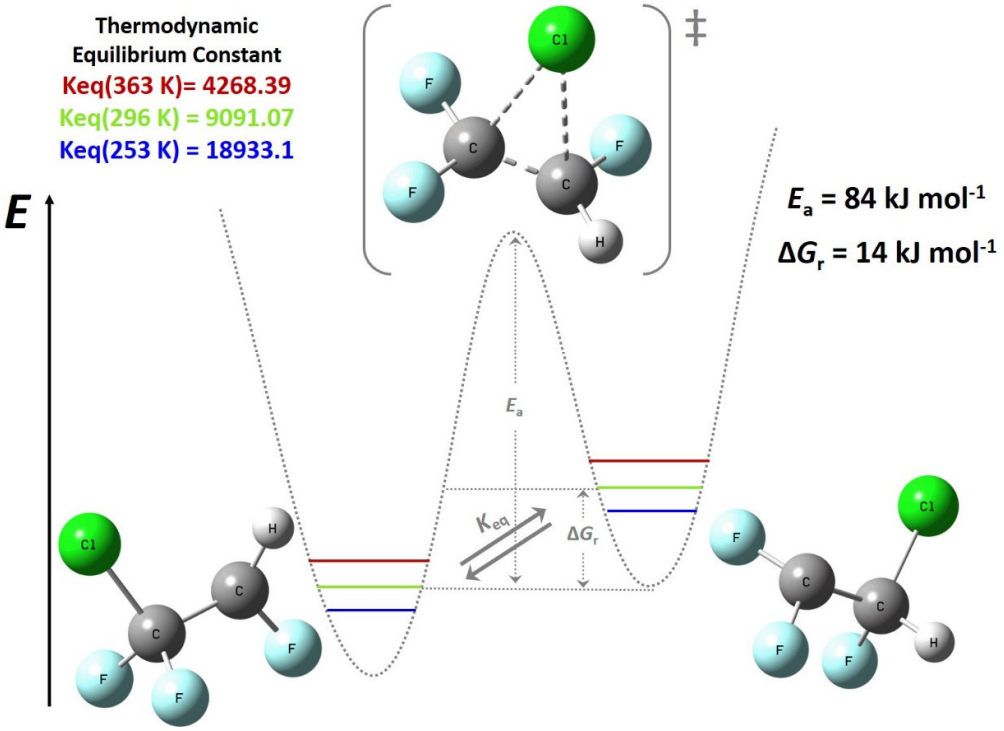
Επιπλέον, υπολογίστηκε η ελεύθερη ενέργεια Gibbs και για θερμοκρασίες που καλύπτουν το εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων εξήχθησαν οι θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας K_{eq} αλληλομετατροπής των δύο adduct (§4.11, Ε.4.18). Επιπρόσθετα, θεωρώντας την ισορροπία των δύο adduct και την πληθυσμιακή κατανομή Boltzmann, στις δύο αντίστοιχες καταστάσεις υπολογίστηκε το επί τοις εκατό ποσοστό του πληθυσμού των μορίων, που αναμένεται να κατανέμεται στο εκάστοτε πηγάδι δυναμικού. Όπως προέκυψε, σε θερμοκρασία δωματίου, το 99.99 % του πληθυσμού, σε κατάσταση ισορροπίας κατανέμεται στο ενεργειακό πηγάδι του CHF—CF_2•••Cl.



Δ.5.7 Αναπαράσταση του σύνθετου μηχανισμού ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης ατόμων Cl στο $CHF=CF_2$, όπου απεικονίζονται οι βελτιστοποιημένες δομές αντιδρώντων και προϊόντων (*θερμικά σταθεροποιημένα ενδιάμεσα προϊόντα προσθήκης, δομές a και b*) καθώς και οι τιμές της Ελεύθερης Ενέργειας Gibbs, σε εύρος θερμοκρασιών 253 έως 363 K (*διαφορετικά χρώματα*), σε επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/AUG-cc-pVDZ//B3LYP/6-311++G(2df,2p). Ένθετα παρατίθενται οι υπολογισμένες σταθερές ισορροπίας, K_{eq} και η αντίστοιχη επί τοις εκατό κατανομή του πληθυσμού στα δύο πιθανά adduct. Οι διακεκομμένες καμπύλες αναπαριστούν ποιοτικά τη μορφολογία της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας της αντίδρασης. Παρατηρείται ότι η προσθήκη των ατόμων Cl, στον πιο φθορο-υποκατεστημένο άνθρακα, οδηγεί στον σχηματισμό σταθερότερου adduct.

Η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας, καθώς και η κατανομή Boltzmann αποτελούν στατιστικοθερμοδυναμικές παραμέτρους, μέσω των οποίων μπορεί να προβλεφθεί η κατανομή των μορίων στις δύο διαφορετικές καταστάσεις των δύο adduct σε κατάσταση ισορροπίας, αγνοώντας την κινητική της αλληλομετατροπής τους, η οποία αποτελεί τον ισχυρότερο περιοριστικό παράγοντα. Ο κινητικός περιορισμός τίθεται από την ενέργεια ενεργοποίησης, E_a, μετατροπής του ενός adduct, προς το άλλο και κατά τη μηχανιστική διερεύνηση, ο υπολογισμός της αποτελεί θέσφατο για την πλήρη αποκωδικοποίηση της πορείας της αντίδρασης και την ερμηνεία της πειραματικά μετρούμενης κατανομής των τελικών προϊόντων οξείδωσης. Ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης αλληλομετατροπής των δύο adduct προσεγγίστηκε υπολογιστικά, αρχικά με την οιονεί-Νευτώνεια μέθοδο της σύγχρονης καθοδηγούμενης μετάβασης (*Synchronous Transit-guided Quasi-Newton method, STQN*) και συγκεκριμένα την μέθοδο *QST2*, κατά την οποία, σταδιακά, με γνωστές τις βελτιστοποιημένες γεωμετρίες αντιδρώντων και προϊόντων, εντοπίζει το σύμπλοκο της Μεταβατικής Κατάστασης (*$TS^{\ddagger}$: Transition State*), με μονοσήμαντο χαρακτηριστικό του μία αρνητική συχνότητα, η οποία περιγράφει την δόνηση

του τρόπου διάσπασης/σχηματισμού του δεσμού, κατά την χημική μετατροπή. Ο συγκεκριμένος υπολογισμός διεξήχθη σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-311++G(2df,2p), όπως και η χαρτογράφηση της εγγενούς συντεταγμένης της αντίδρασης (*Intrinsic Reaction Coordinate*, *IRC*), που επιβεβαίωσε ότι πρόκειται για το ενεργοποιημένο σύμπλοκο που συνδέει αντιδρώντα και προϊόντα, μέσω της διαδρομής ελάχιστης ενέργειας της αντίδρασης. Τέλος, η ηλεκτρονιακή ενέργεια του μεταβατικού συμπλόκου βελτιστοποιήθηκε στο υψηλότερο επίπεδο θεωρίας, CCSD(T)/AUG-cc-pVDZ, με *SP* υπολογισμό.



Δ.5.8 Σχηματική αναπαράσταση της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας μετατροπής του σταθεροποιημένου χλωριωμένου adduct, που προκύπτει από την προσθήκη των ατόμων Cl στον υπερφθοριωμένο άνθρακα του διπλού δεσμού προς το αντίστοιχο, που σχηματίζεται όταν το Cl προσβάλλει τον μονοφθοριωμένο άνθρακα. Με διακεκομμένη γραμμή φαίνονται ποιοτικά τα δύο πηγάδια των δύο adduct. Η κινητική παράμετρος της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a, και η θερμοδυναμική της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, $\Delta_r G$, έχουν υπολογιστεί σε επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/AUG-cc-pVDZ//B3LYP/6-311++G(2df,2p).

Όπως προαναφέρθηκε, η πιθανότητα μετατροπής του ενός adduct στο άλλο, κατόπιν σχηματισμού του πρώτου, είναι σαφές ότι θα επηρεάζει, επίσης, την κατανομή των τελικών προϊόντων και η πειραματικά προσδιοριζόμενη απόδοση παραγωγής τους δεν θα περιγράφει το ποσοστό προτίμησης των ατόμων Cl στους δύο άνθρακες. Ωστόσο, από το διάγραμμα Δ.5.8 γίνεται σαφές, ότι παρά το γεγονός ότι η μετατροπή του Cl•••$CHFCF_2$, προς το $CHFCF_2$•••Cl δεν αποκλείεται θερμοδυναμικά, το κινητικό ενεργειακό φράγμα, των ~70 kJ mol^{-1} απαγορεύει τη διεργασία. Ως εκ τούτου, είναι σαφές ότι τα τελικά προϊόντα των αντιδράσεων, εφόσον μπορούν να διαχωριστούν είναι ενδεικτικά της προτίμησης των ατόμων Cl στους χημικά διαφορετικούς άνθρακες του διπλού δεσμού.

Εν τούτοις, στην περίπτωση της αντίδρασης των ατόμων χλωρίου με το τριφθορο-αιθυλένιο, τα κανάλια προσθήκης της δραστικής οντότητας στους δύο άνθρακες του διπλού δεσμού οδηγούν στην παραγωγή ταυτόσημων τελικών προϊόντων οξείδωσης (Σ.5.1) και ο διαχωρισμός των δύο καναλιών με τη συγκεκριμένη πειραματική προσέγγιση, δεν είναι εφικτός. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι οι θεωρητικοί υπολογισμοί που διεξήχθησαν στην παρούσα μελέτη ενδεικνύουν ότι τα άτομα Cl προτιμούν να προστεθούν στον υπερφθοριωμένο άνθρακα του διπλού δεσμού, έναντι του μονοφθοριωμένου, καθώς το αντίστοιχο adduct, στη θεμελιώδη του κατάσταση είναι σταθερότερο. Επιπλέον, η πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων στη δονητικοπεριστροφικά διεγερμένη κατάσταση του συγκεκριμένου adduct αναμένεται να είναι μεγαλύτερη, καθώς η παρουσία δύο ατόμων F, στον άνθρακα που συντελείται η προσθήκη, προσαυξάνει την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων, λόγω της μεγαλύτερης ροπής αδράνειας (*μεγαλύτερη ανηγμένη μάζα*). Συνεπώς, η διαδικασία μεταφοράς ενέργειας (*energy transfer*), μέσω κρούσεων, είναι αποτελεσματικότερη. Η ποσοτικοποίηση της προτίμησης των ατόμων Cl στους διαφορετικούς άνθρακες απαιτεί τον υπολογισμό των ανεξάρτητων μεταβατικών καταστάσεων και, ιδανικά, τη χαρτογράφηση της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας, κατά την εξέλιξη της αντίδρασης, με προηγμένους υπολογισμούς μοριακής δυναμικής, σε συστήματα μακριά από την ισορροπία, οι οποίοι δεν αποτελούν αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Τέλος, οι θεωρητικοί υπολογισμοί που διεξήχθησαν στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν, επίσης, για τη σύγκριση της σταθερότητας των adduct που σχηματίζουν τα άτομα Cl, με τα αντίστοιχα των ριζών OH και εν γένει τη διερεύνηση του ρόλου της θέσης και του βαθμού φθορίωσης των ανθράκων ακόρεστων δεσμών, στις δύο διαφορετικές, ως προς τη φύση τους, ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις, και εν τέλει στην επίδρασή τους στην χημική τους δραστικότητα και την Χημεία της ατμόσφαιρας.

5.2 (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF: Ατμοσφαιρική Χημεία Ατόμων Cl και Ριζών OH

Για την περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης του βαθμού και της θέσης φθορίωσης στην δραστικότητα των φθοροαιθυλενίων μελετήθηκε η κινητική των αντιδράσεων ατόμων Cl και ριζών υδροξυλίου, με τις δύο ισομερείς ενώσεις διφθοροαιθυλενίου, (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF. Επισημαίνεται ότι τα δύο ισομερή, όπως παραλήφθηκαν από τον προμηθευτή, ήταν σε τρισυστατικό μίγμα, μαζί με το $ClCF=CH_2$ (HCFO). Ως εκ τούτου, η μέθοδος σχετικής ταχύτητας προσαρμόστηκε, προκειμένου να προσδιοριστούν οι κινητικές παράμετροι για το σύνολο των ενώσεων που περιέχονταν στο μίγμα. Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης των αντιδράσεων ατόμων Cl και ριζών OH και για τα τρία συστατικά του μίγματος.

5.2.1 Κινητική Μελέτη των Αντιδράσεων Cl + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF

Στον πίνακα Π.5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης των αντιδράσεων ατόμων Cl, με τα (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF, καθώς επίσης για το $ClCF=CH_2$, σε εύρος θερμοκρασιών 223 – 363 K και πιέσεων 30 – 700 Torr, αντίστοιχα. Η κινητική μελέτη των αντιδράσεων Cl + (*Z*)-CHF=CHF (k_2), Cl + (*E*)-CHF=CHF (k_3) και Cl + $ClCF=CH_2$ (k_4) πραγματοποιήθηκε με την χρήση δύο αντιδράσεων αναφοράς, ενώ, λόγω περιπλοκότητας των φασμάτων κατά την πρόοδο της αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκε, αποκλειστικά, ως τρόπος ανάλυσης των δεδομένων η μέθοδος της διαφορικής ανάλυσης (*Differential Analysis*).

Π.5.2 Συγκεντρωτικός πίνακας παράθεσης των πειραματικών συνθηκών και των προσδιοριζόμενων συντελεστών ταχύτητας που αφορούν στα πειράματα κινητικής αέριας φάσης των αντιδράσεων ατόμων χλωρίου με τα μόρια (*Z*)-CHF=CHF (k_2), (*E*)- CHF=CHF (k_3, παρουσιάζεται με τιρκουάζ χρώμα)και $ClCF=CH_2$ (k_4, παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα).

T (K)	Πίεση (Torr O_2)[a]	Αριθμητική Πυκνότητα [b]	$[Cl_2]_0$[c]	$[(Z)\text{-HFO}]_0$[c]	$[(E)\text{-HFO}]_0$[c]	$[ClCF=CH_2]_0$[c]	$[Ref]_0$[c]	$k_2/k_r \pm 2\sigma$[d]	[e,f] $k_2 \pm 2\sigma$[d]	$k_3/k_r \pm 2\sigma$[d]	[e,f] $k_3 \pm 2\sigma$[d]	$k_4/k_r \pm 2\sigma$[d]	[e,f] $k_4 \pm 2\sigma$[d]
223	**Reference Reaction: Cl + CH_3CH_3, $k_{223K} = (5.26 \pm 0.50) \times 10^{-11}$ $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$**												
	690.5	29.90	25.34	4.17	2.85	8.30	6.89	1.90 ± 0.03	**9.97 ± 0.16**	1.70 ± 0.02	**8.95 ± 0.11**	2.27 ± 002	**11.92 ±0.11**
	197	8.53	25.34	4.61	3.15	9.16	5.20	1.87 ± 0.03	**9.83 ± 0.15**	1.60 ± 0.02	**8.43 ± 0.12**	2.14 ± 0.03	**11.26 ± 0.15**
	36 (10)	1.56	25.12	3.90	2.66	7.75	8.25	1.51 ± 0.02	**7.96 ± 0.08**	1.38 ± 0.02	**7.26 ± 0.09**	1.72 ± 0.02	**9.07 ± 0.09**
253	**Reference Reaction: Cl + $CH_3CH_2CH_3$, $k_{253\,K} = (13.98 \pm 1.23) \times 10^{-11}$ $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$**												
	716	27.33	26.72	3.33	2.28	6.62	8.46	0.65 ± 0.01	**9.08 ± 0.09**	0.56 ± 0.01	**7.88 ± 0.12**	0.77 ± 0.01	**10.75 ± 0.10**
	Reference Reaction: Cl + CH_3CH_3, $k_{253K} = (5.46 \pm 0.45) \times 10^{-11}$ $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$												
	727.5	27.77	30.54	4.21	2.88	8.37	9.10	1.69 ± 0.02	**9.24 ± 0.08**	1.49 ± 0.02	**8.14 ± 0.09**	1.98 ± 0.01	**10.79 ± 0.08**
	400	15.27	20.32	3.03	2.07	6.03	5.64	1.60 ± 0.02	**8.71 ± 0.10**	1.48 ± 0.01	**8.10 ± 0.08**	1.93 ± 0.02	**10.53 ± 0.10**
	104.5 (78)	3.99	22.14	2.40	1.64	4.77	6.52	1.51 ± 0.02	**8.26 ± 0.10**	1.38 ± 0.02	**7.51 ± 0.10**	1.64 ± 0.02	**8.94 ± 0.10**
	56.5 (27)	2.16	22.14	3.51	2.40	6.98	6.32	1.27 ± 0.01	**6.93 ± 0.05**	1.21 ± 0.01	**6.63 ± 0.05**	1.38 ± 0.01	**7.56 ± 0.05**
	36 (10)	1.37	22.14	4.50	3.08	8.96	4.33	1.19 ± 0.01	**6.69 ± 0.09**	1.11 ± 0.01	**6.36 ± 0.09**	1.34 ± 0.01	**6.90 ± 0.12**
296	**Reference Reaction: Cl + $CH_3CH_2CH_3$, $k_{296K} = (14.0 \pm 1.0) \times 10^{-11}$ $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$**												
	718	23.43	22.84	3.75	2.56	7.45	7.00	0.62 ± 0.01	**8.68 ± 0.13**	0.55 ± 0.01	**7.64 ± 0.18**	0.74 ± 0.01	**10.34 ± 0.16**
	54 (22)	1.76	19.58	4.56	3.12	9.07	7.08	0.37 ± 0.00	**5.20 ± 0.05**	0.34 ± 0.00	**4.76 ± 0.05**	0.40 ± 0.00	**5.58 ± 0.05**
	Reference Reaction: Cl + CH_3CH_3, $k_{296K} = (5.68 \pm 0.40) \times 10^{-11}$ $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$												
	708	23.10	22.84	2.86	1.95	5.68	7.39	1.56 ± 0.01	**8.85 ± 0.06**	1.36 ± 0.01	**7.72 ± 0.06**	1.81 ± 0.01	**10.30 ± 0.05**
	495	16.15	21.00	4.23	2.89	8.41	9.87	1.40 ± 0.01	**7.97 ± 0.05**	1.26 ± 0.01	**7.19 ± 0.06**	1.72 ±0.01	**9.80 ± 0.04**
	344	11.22	20.81	5.80	3.97	11.54	7.46	1.40 ± 0.01	**7.93 ± 0.06**	1.24 ± 0.02	**7.08 ± 0.09**	1.69 ± 0.01	**9.61 ± 0.08**
	197.5	6.44	18.32	3.48	2.38	6.92	6.88	1.29 ± 0.01	**7.36 ± 0.06**	1.13 ± 0.01	**6.43 ± 0.04**	1.49 ± 0.01	**8.47 ± 0.05**
	128 (12)	4.18	22.84	3.86	2.64	7.68	5.95	1.21 ± 0.01	**6.88 ± 0.05**	1.07 ± 0.01	**6.10 ± 0.06**	1.38 ± 0.01	**7.86 ± 0.06**
	94.5 (60)	3.08	19.58	4.13	2.83	8.22	6.15	1.12 ± 0.02	**6.34 ± 0.09**	1.02 ± 0.01	**5.79 ± 0.08**	1.28 ± 0.01	**7.29 ± 0.06**
	73 (43)	2.38	21.21	4.75	3.25	9.46	6.46	1.06 ± 0.01	**6.02 ± 0.06**	0.97 ± 0.01	**5.52 ± 0.05**	1.17 ± 0.01	**6.64 ± 0.07**
	52 (22)	1.70	19.58	4.26	2.91	8.47	7.12	0.93 ± 0.01	**5.28 ± 0.05**	0.86 ± 0.01	**4.89 ± 0.07**	0.97 ± 0.01	**5.51 ± 0.08**
	36 (10)	1.17	19.58	4.31	2.94	8.57	6.01	0.84 ± 0.01	**4.78 ± 0.06**	0.77 ± 0.01	**4.39 ± 0.07**	0.88 ± 0.01	**5.00 ± 0.05**
363	**Reference Reaction: Cl + $CH_3CH_2CH_3$, $k_{363K} = (14.0 \pm 1.2) \times 10^{-11}$ $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$**												
	696.5	18.53	18.62	3.80	2.60	7.57	8.26	0.52 ± 0.01	**7.32 ± 0.13**	0.46 ± 0.01	**6.42 ± 0.09**	0.59 ± 0.02	**8.31 ± 0.22**
	Reference Reaction: Cl + CH_3CH_3, $k_{363K} = (5.94 \pm 0.49) \times 10^{-11}$ $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$												
	710	18.89	21.28	4.10	2.80	8.15	9.10	1.23 ± 0.02	**7.31 ± 0.10**	1.09 ± 0.02	**6.47 ± 0.11**	1.43 ± 0.01	**8.48 ± 0.08**
	591	15.72	15.41	4.76	3.26	9.47	8.76	1.18 ± 0.01	**7.03 ± 0.07**	1.03 ± 0.01	**6.13 ± 0.09**	1.32 ± 0.01	**7.85 ± 0.08**

	409	10.88	15.72	3.20	2.19	6.36	5.30	1.11 ± 0.01	**6.59 ± 0.07**	0.95 ± 0.01	**5.64 ± 0.08**	1.21 ± 0.02	**7.17 ± 0.10**
	231	6.14	15.56	3.47	2.37	6.90	8.93	0.99 ± 0.01	**5.90 ± 0.04**	0.83 ± 0.01	**4.91 ± 0.04**	1.06 ± 0.01	**6.32 ± 0.05**
	153 (32)	4.07	15.56	4.04	2.77	8.04	5.32	0.89 ± 0.01	**5.31 ± 0.05**	0.76 ± 0.01	**4.54 ± 0.03**	0.88 ± 0.01	**5.22 ± 0.08**
	114	3.03	15.43	4.24	2.90	8.44	7.54	0.83 ± 0.01	**4.98 ± 0.06**	0.67 ± 0.01	**4.00 ± 0.08**	0.79 ± 0.01	**4.71 ± 0.07**
	74 (44)	1.97	15.43	3.79	2.59	7.54	6.41	0.67 ± 0.01	**3.99 ± 0.06**	0.58 ± 0.01	**3.47 ± 0.04**	0.66 ± 0.01	**3.92 ± 0.04**
	54 (22)	1.44	15.96	3.75	2.56	7.45	7.21	0.61 ± 0.00	**3.61 ± 0.03**	0.51 ± 0.01	**3.01 ± 0.07**	0.55 ± 0.01	**3.30 ± 0.05**
	38.5 (10)	1.02	15.96	2.58	1.77	5.14	5.45	0.52 ± 0.01	**3.07 ± 0.06**	0.44 ± 0.00	**2.62 ± 0.03**	0.47 ± 0.01	**2.81 ± 0.04**

[a] Συνολική πίεση του συστήματος ρυθμιζόμενη με συνθετικό αέρα (80% N_2-20% O_2) ή καθαρό οξυγόνο (*η πίεση του καθαρού οξυγόνου στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται μέσα σε παρένθεση*) ως αέριο διαλύτη. Μονάδες πίεσης: Torr

[b] Μονάδες αριθμητικής πυκνότητας: 10^{18} molecules cm^{-3}.

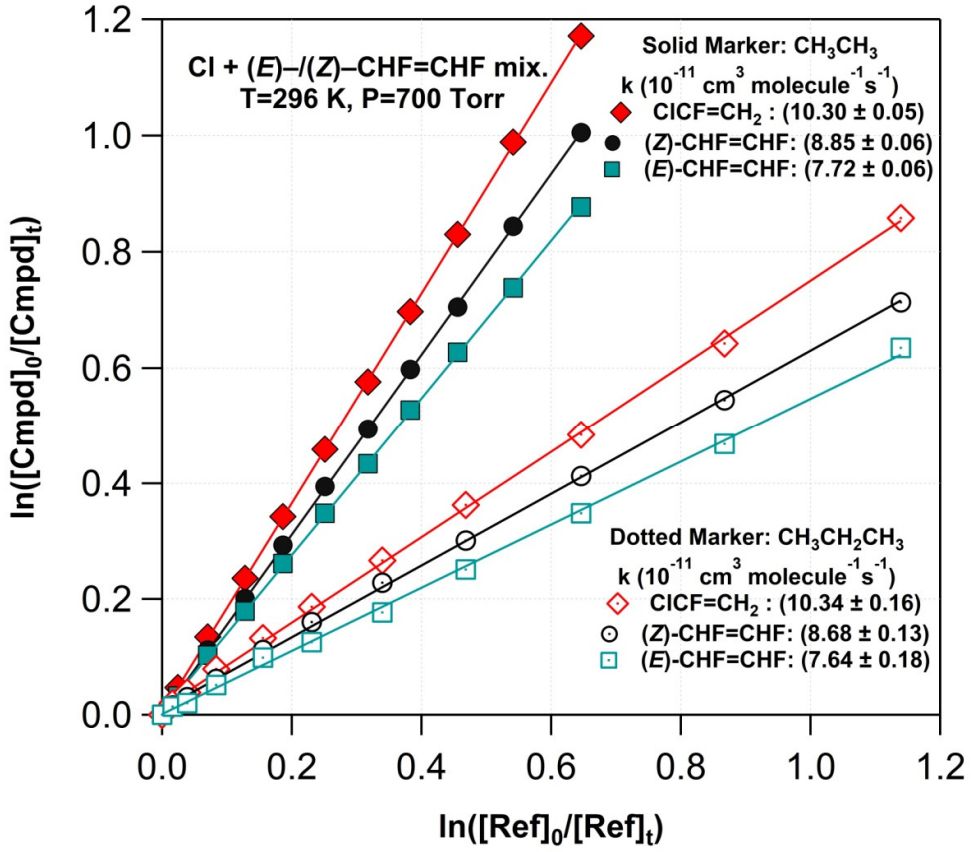
[c] Μονάδες συγκέντρωσης: 10^{16} molecules cm^{-3}.

[d] Η αβεβαιότητα δίνεται με 95 % όριο εμπιστοσύνης, συμπεριλαμβανομένων όλων των τυχαίων σφαλμάτων μέτρησης.

[e] Μονάδες συντελεστή ταχύτητας: 10^{-11} $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$.

[f] Τυπική συγκέντρωση [Cl] ανά παλμό: ~10^{14} molecule cm^{-3}

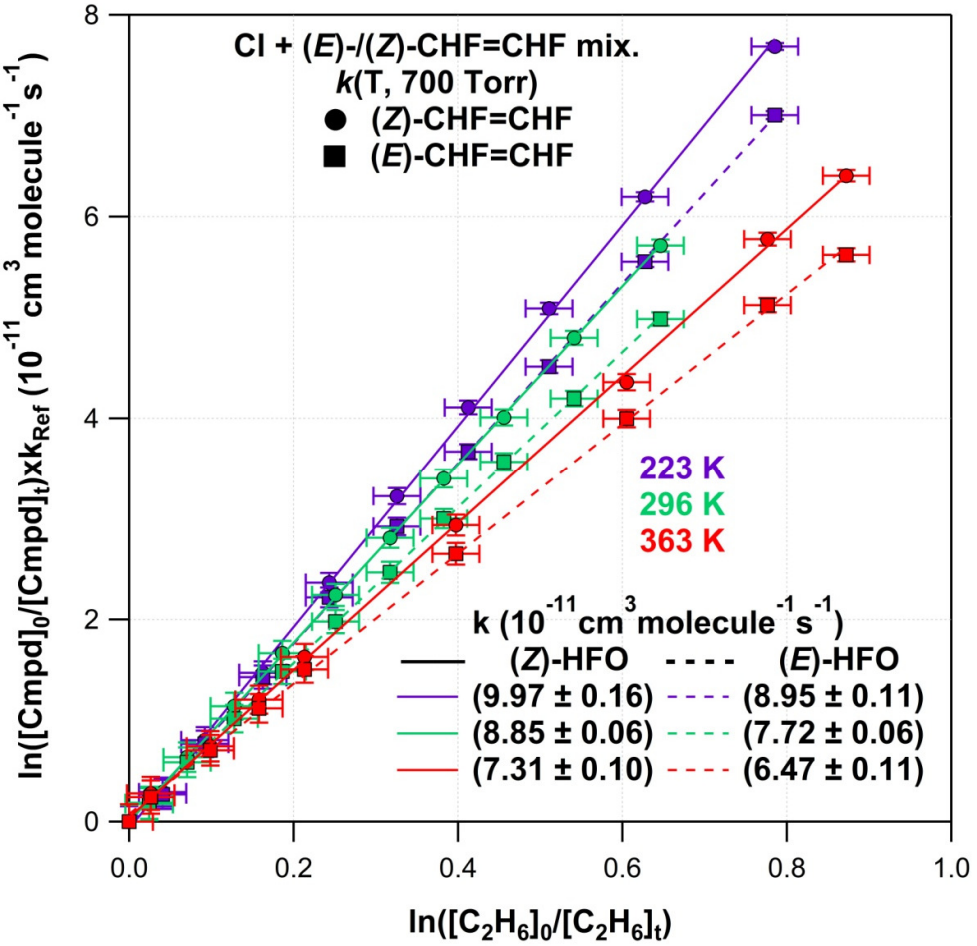
Στο διάγραμμα Δ.5.9 αναπαρίστανται οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων Cl με τα (*E*)- και (*Z*)-ισομερή και το $ClCF=CH_2$, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr και για τις δύο αντιδράσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη. Συνοπτικά, οι συντελεστές ταχύτητας των συγκεκριμένων αντιδράσεων μετρήθηκαν: k_2= (8.75 ± 0.11) × 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}, k_3= (7.65 ± 0.11) × 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} και k_4= (10.37 ± 0.14) × 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}, με τις αβεβαιότητες να συμπεριλαμβάνουν το σύνολο των τυχαίων σφαλμάτων (*επαναληψιμότητα και αναπαραγωγισιμότητα*), σε όριο εμπιστοσύνης 95 %. Σημειώνεται ότι η απόκλιση των προσδιοριζόμενων συντελεστών ταχύτητας με την χρήση διαφορετικών αντιδράσεων αναφοράς ήταν, σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερη του 2 %. Σημαντική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι το (*Z*)-ισομερές ήταν ~15 % πιο δραστικό από το (*E*)-CHF=CHF.



Δ.5.9 Κινητικό διάγραμμα προσδιορισμού σχετικού συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων ατόμων χλωρίου με τα μόρια του μίγματος (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδράσεις αναφοράς, εκείνη του αιθανίου (*γεμάτα σύμβολα, solid markers*) και εκείνη του προπανίου (*σύμβολα με τελεία, dotted marker*). Ένθετα στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι συντελεστές ταχύτητας που προκύπτουν από κάθε γραμμική προσαρμογή, ενώ οι συνολικοί συντελεστές των μορίων k_{Cmpd} (296 K,700 Torr) είναι: a) $k_{(Z)\text{-}CHF=CHF}$ = (8.75 ± 0.11) x 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}, b) $k_{(E)\text{-}CHF=CHF}$ = (7.65 ± 0.11) x 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1} και c) $k_{ClCF=CH2}$ = (10.37 ± 0.14) x 10^{-11} cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}. Η αβεβαιότητα δίνεται με 95 % όριο εμπιστοσύνης και συμπεριλαμβάνει το σύνολο των τυχαίων σφαλμάτων.

5.2.1.1 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση Συντελεστών Ταχύτητας των Αντιδράσεων Cl + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF

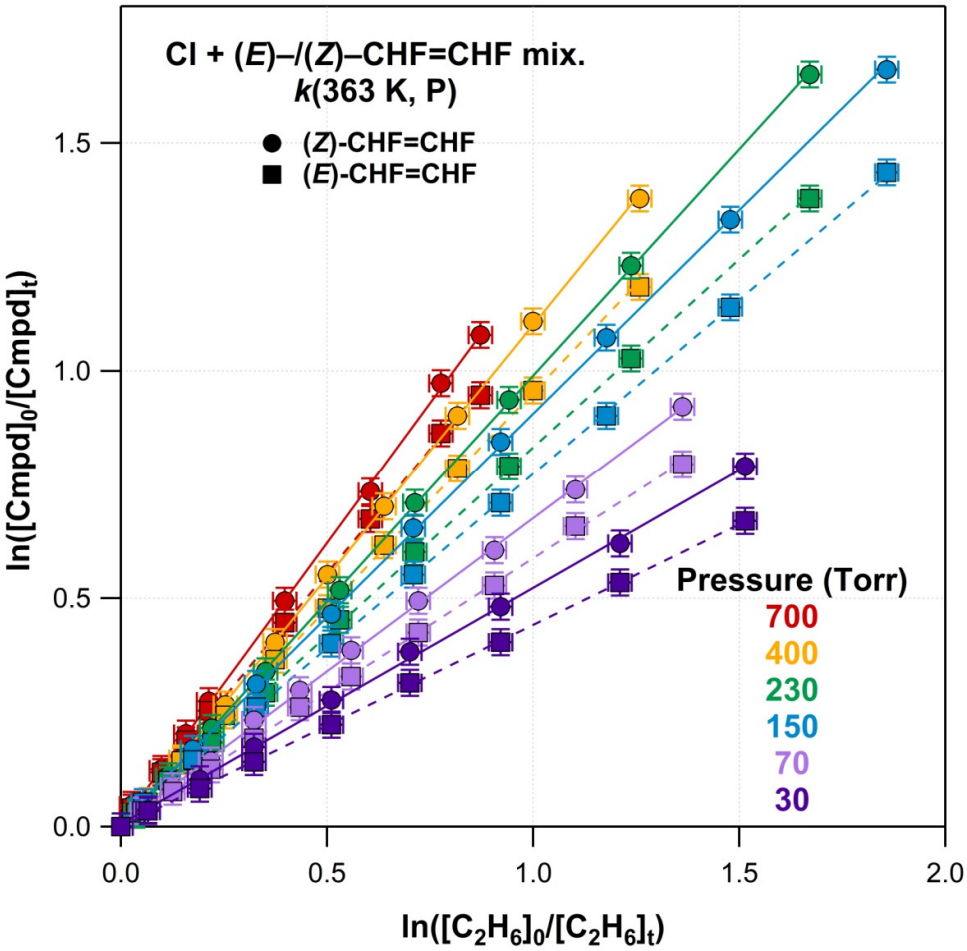
Στο διάγραμμα Δ.5.10 αποτυπώνεται η εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας αντίδρασης των ατόμων Cl με τα δύο ισομερή, σε εύρος 223 έως 363 K, σε πίεση 700 Torr. Για λόγους ευκρίνειας παραλείπεται η παράθεση των κινητικών αποτελεσμάτων της αντίδρασης Cl + $ClCF=CH_2$, καθώς αποτέλεσε παράπλευρο αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας. Όπως παρατηρείται, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση των μετρούμενων συντελεστών ταχύτητας, k_2 και k_3 ($E_a < 0$), αναδεικνύοντας, και σε αυτήν την περίπτωση, τη σύνθετη φύση των μηχανισμών και για τα δύο ισομερή. Αντίστοιχες ήταν οι παρατηρήσεις και στην περίπτωση της αντίδρασης Cl + $ClCF=CH_2$ (*αύξηση k_4, με μείωση της T*).



Δ.5.10 Διάγραμμα εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων Cl + (*Z*)-CHF=CHF (*κύκλοι*) και Cl + (*E*)-CHF=CHF (*τετράγωνα*) από την θερμοκρασία (*διαφορετικά χρώματα*). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πίεση 700 Torr με ένωση αναφοράς το αιθάνιο. Ο άξονας y είναι πολλαπλασιασμένος με τον αντίστοιχο συντελεστή ταχύτητας της ένωσης αναφοράς, k_{Ref}, ώστε η κλίση της γραμμικής προσαρμογής των σημείων να ταυτίζεται με τον συντελεστή ταχύτητας (*ένθετα στο διάγραμμα*). Οι αβεβαιότητες στον άξονα y είναι αντιπροσωπευτικές της ακρίβειας των μετρήσεων (*precision*) και δεν συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα, ενώ οι αβεβαιότητες στις τιμές των *k*, αντιστοιχούν σε όριο εμπιστοσύνης 95%. Παρατηρείται η αντίστροφη εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία και για τα δύο μελετώμενα μόρια.

5.2.1.2 Εξάρτηση των Συντελεστών Ταχύτητας των Αντιδράσεων Cl + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF από την Πίεση

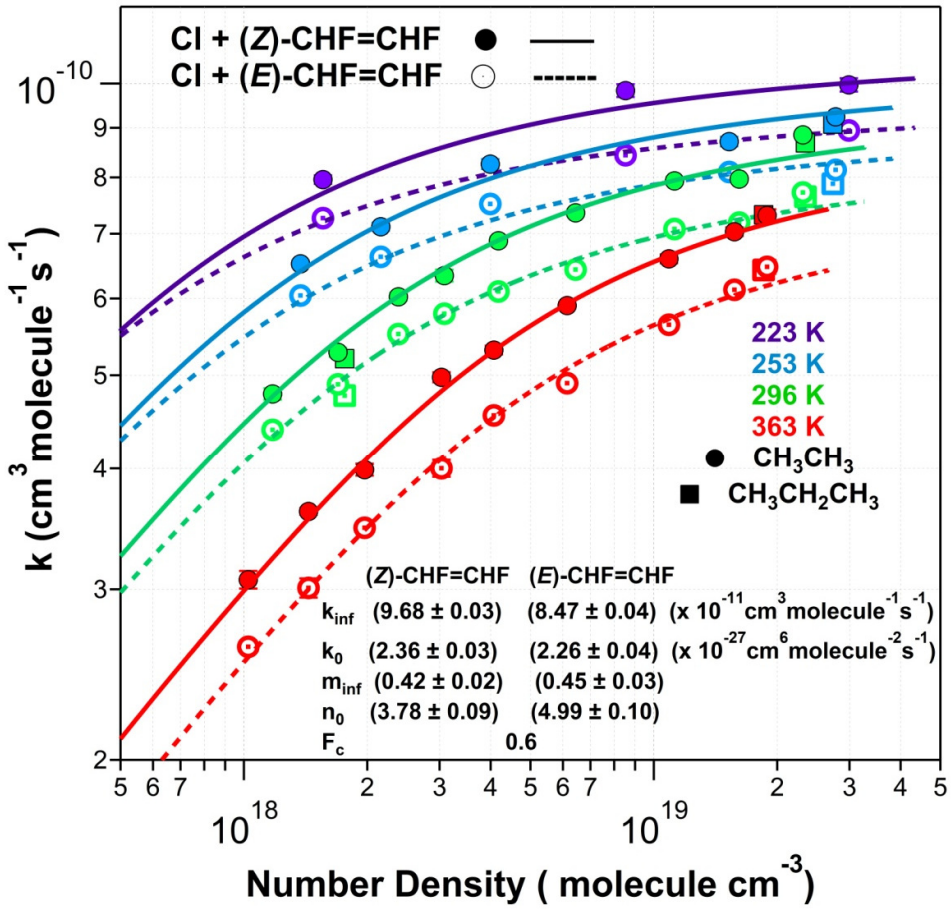
Δεδομένου ότι πρόκειται για διεργασίες που συμβαίνουν με σύνθετο μηχανισμό αντίδρασης, *E*a<0, στο επόμενο στάδιο της μελέτης διερευνήθηκε η εξάρτηση των δραστικών συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων από την πίεση. Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, διεξήχθησαν κινητικά πειράματα, για το σύνολο των θερμοκρασιών, σε εύρος πιέσεων μεταξύ 30 και 700 Torr (N_2/O_2), k_X(T,P) (*X: 2, 3, 4*). Στο διάγραμμα Δ.5.11 παρατίθενται ενδεικτικά αποτελέσματα μετρήσεων από ορισμένα πειράματα, σε θερμοκρασία 363 K, *k*(363 K, P), όπου αναμένεται η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων να αποτυπώνεται πιο ευαίσθητα.



Δ.5.11 Διάγραμμα εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων Cl + (*Z*)-CHF=CHF (*κύκλοι*) και Cl + (*E*)-CHF=CHF (*τετράγωνα*) από την πίεση (*διαφορετικά χρώματα*). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 363 K και εύρος πιέσεων από 30 έως 700 Torr με την αντίδραση Cl + C_2H_6 ως αντίδραση αναφοράς. Παρατηρείται η αύξηση των προσδιοριζόμενων συντελεστών ταχύτητας με αύξηση της συνολικής πίεσης, γεγονός που αναδεικνύει την εξάρτηση των *k* από την συγκέντρωση του τρίτου σώματος, [M], και την εξέλιξη των αντιδράσεων μέσω σύνθετων μηχανισμών.

Όπως φαίνεται, οι συντελεστές ταχύτητας, για το σύνολο των αντιδράσεων, αυξάνονται, με σύγχρονη αύξηση της συνολικής πίεσης (*αντίστοιχες παρατηρήσεις για το* k_4). Πρέπει να επισημανθεί ότι και για τα δύο ισομερή, η αύξηση της πίεσης από 30 – 700 Torr επέφερε αύξηση στο συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων των δύο ισομερών με το Cl ~60 %.

Σε αντιστοιχία με την περίπτωση της αντίδρασης ατόμων Cl με το $CHF=CF_2$, για την περαιτέρω διερεύνηση των μηχανισμών των αντιδράσεων κατασκευάστηκαν τριμεταβλητά διαγράμματα, *k*(T,P), Δ.5.12 και Δ.5.13, τα δεδομένα των οποίων προσαρμόστηκαν με την έκφραση Troe (Ε.2.5.14), για κάθε μόριο.



Δ.5.12 Τριμεταβλητό διάγραμμα εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων Cl + (*Z*)-CHF=CHF (*γεμάτοι κύκλοι*) και Cl + (*E*)-CHF=CHF (*κενοί κύκλοι με τελεία*) από την θερμοκρασία (*διαφορετικά χρώματα*) και την πίεση (*εκφρασμένη σε αριθμητική πυκνότητα*), ***k*(T,P)**. Οι συντελεστές ταχύτητας δεύτερης τάξης μετρήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 223 έως 363 K και πιέσεων 30 έως 700 Torr με την χρήση δύο αντιδράσεων αναφοράς: του αιθανίου και του προπανίου. Για την προσαρμογή των σημείων χρησιμοποιήθηκε η έκφραση Troe, με τις προκύπτουσες παραμέτρους να δίνονται ένθετα στο διάγραμμα.

Οι εκφράσεις της εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων Cl + (*Z*)-CHF=CHF, k_2(T,P) και Cl + (*E*)-CHF=CHF, k_3(T,P), από τη θερμοκρασία, στα όρια μηδενικής και άπειρης πίεσης, όπως προέκυψαν από την προσαρμογή, παρατίθενται ακολούθως:

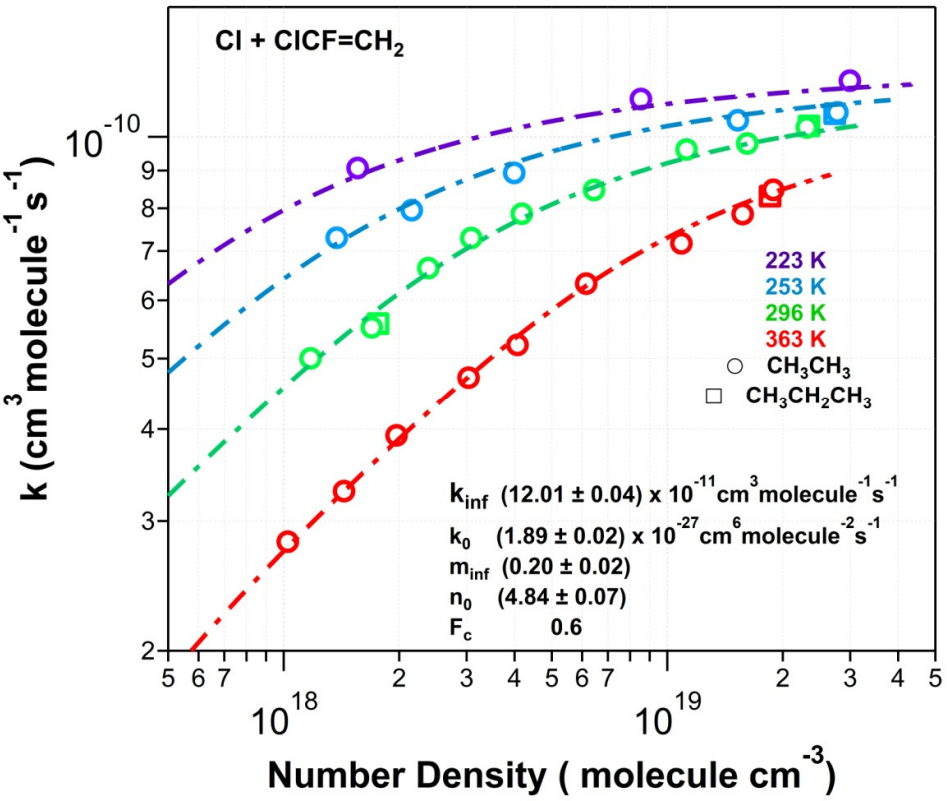
$$k_{2,0}(T) = (2.36 \pm 0.03) \times 10^{-27} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-3.78} \quad \text{E.5.3}$$

$$k_{2,\infty}(T) = (9.68 \pm 0.03) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.42} \quad \text{E.5.4}$$

$$k_{3,0}(T) = (2.26 \pm 0.04) \times 10^{-27} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-4.99} \quad \text{E.5.5}$$

$$k_{3,\infty}(T) = (8.47 \pm 0.04) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.45} \quad \text{E.5.6}$$

Επιπρόσθετα, ως μέρος της παρούσας εργασίας, κατασκευάστηκαν αντίστοιχα διαγράμματα Troe, για την αντίδραση ατόμων Cl με το τρίτο συστατικό του μίγματος, $ClCF{=}CH_2$.



Δ.5.13 Εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + $ClCF{=}CH_2$, από την θερμοκρασία και την πίεση (*άξονας x, αριθμητική πυκνότητα*). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών (*παρουσιάζονται με διαφορετικά χρώματα*) και πιέσεων, 223 – 363 K και 30 – 700 Torr αντίστοιχα, με την χρήση δύο αντιδράσεων αναφοράς, του αιθανίου και του προπανίου (*κενά τετράγωνα*). Για την προσαρμογή των σημείων χρησιμοποιήθηκε η τριμεταβλητή έκφραση Troe, με τις αντίστοιχες προσδιοριζόμενες παραμέτρους να παρατίθενται ένθετα στο διάγραμμα.

Οι αντίστοιχες εκφράσεις εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας, της εν λόγω αντίδρασης, από τη θερμοκρασία, στα όρια μηδενικής και άπειρης πίεσης μετρήθηκαν:

$$k_{4,0}(T) = (1.89 \pm 0.02) \times 10^{-27} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-4.84} \quad \text{E.5.7}$$

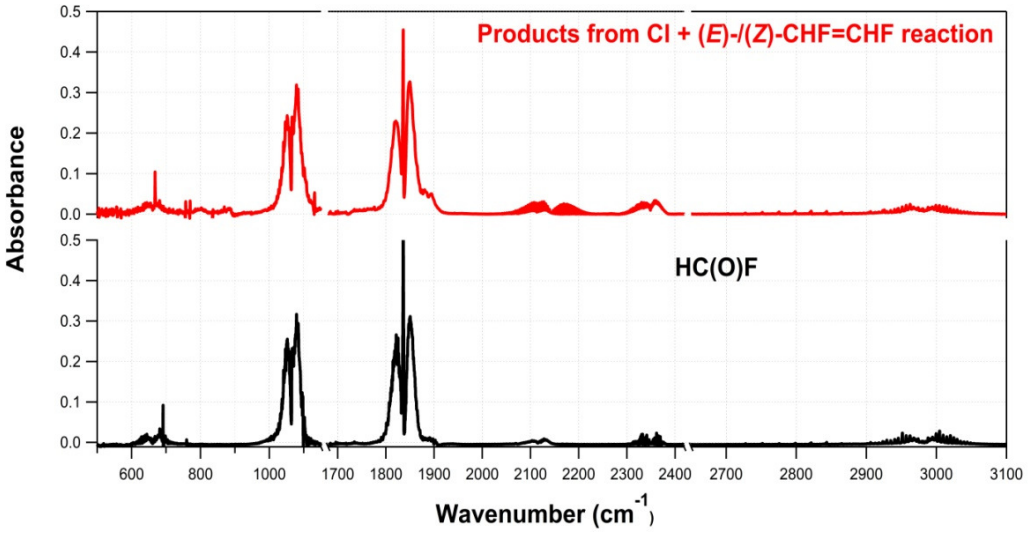
$$k_{4,\infty}(T) = (12.01 \pm 0.04) \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{298}\right)^{-0.20} \quad \text{E.5.8}$$

Όσον αφορά στις δύο ισομερείς ενώσεις, παρατηρείται, ότι η εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας στο όριο της άπειρης πίεσης, k_∞, από την θερμοκρασία (*παράμετρος* m_∞) συμπεριλαμβάνοντας τις αβεβαιότητες των τιμών είναι περίπου η ίδια. Αντίθετα η εξάρτηση του k στο όριο της μηδενικής πίεσης, k_0, από την θερμοκρασία, διαφέρει σημαντικά μεταξύ των δύο ισομερών. Συγκεκριμένα, το (*E*)-ισομερές εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερη εξάρτηση, ~32 %, σε σχέση με το (*Z*)-ισομερές, γεγονός που ενδεικνύει ότι έχει εντονότερη την ανάγκη της παρουσίας του τρίτου σώματος και ότι το διεγερμένο ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης είναι λιγότερο σταθερό. Η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι συνεπής με τη χαμηλότερη δραστικότητα του (*E*)-ισομερούς, όπως μετρήθηκε, συστηματικά, σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων και επιβεβαιώνεται από τους θεωρητικούς υπολογισμούς που παρουσιάζονται στην παράγραφο §5.2.3.

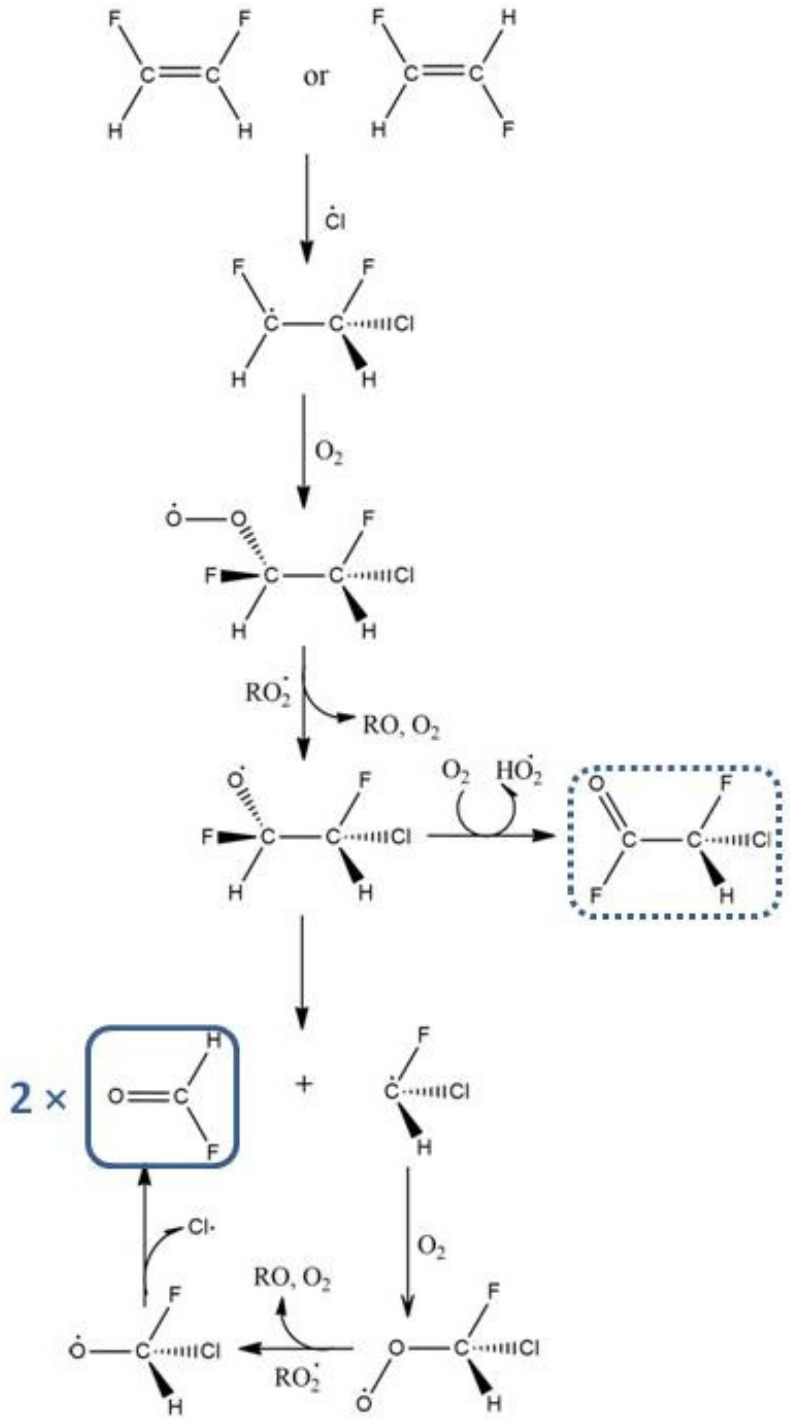
Αξίζει να σημειωθεί ότι για το σύνολο των τριών αντιδράσεων που μελετήθηκαν, η παρούσα εργασία αποτελεί την πρώτη κινητική μελέτη και ως εκ τούτου δεν είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία.

5.2.2 Μηχανιστική Διερεύνηση Αντιδράσεων Cl + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των τελικών προϊόντων οξείδωσης των αντιδράσεων ατόμων Cl με τα συστατικά του μίγματος (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF, πραγματοποιήθηκε μέσω σύγκρισης πειραματικών φασμάτων που λήφθηκαν, κατά την πρόοδο της αντίδρασης και απουσία της ένωσης αναφοράς, με βιβλιογραφικά διαθέσιμα φάσματα για τα πιθανά προϊόντα.

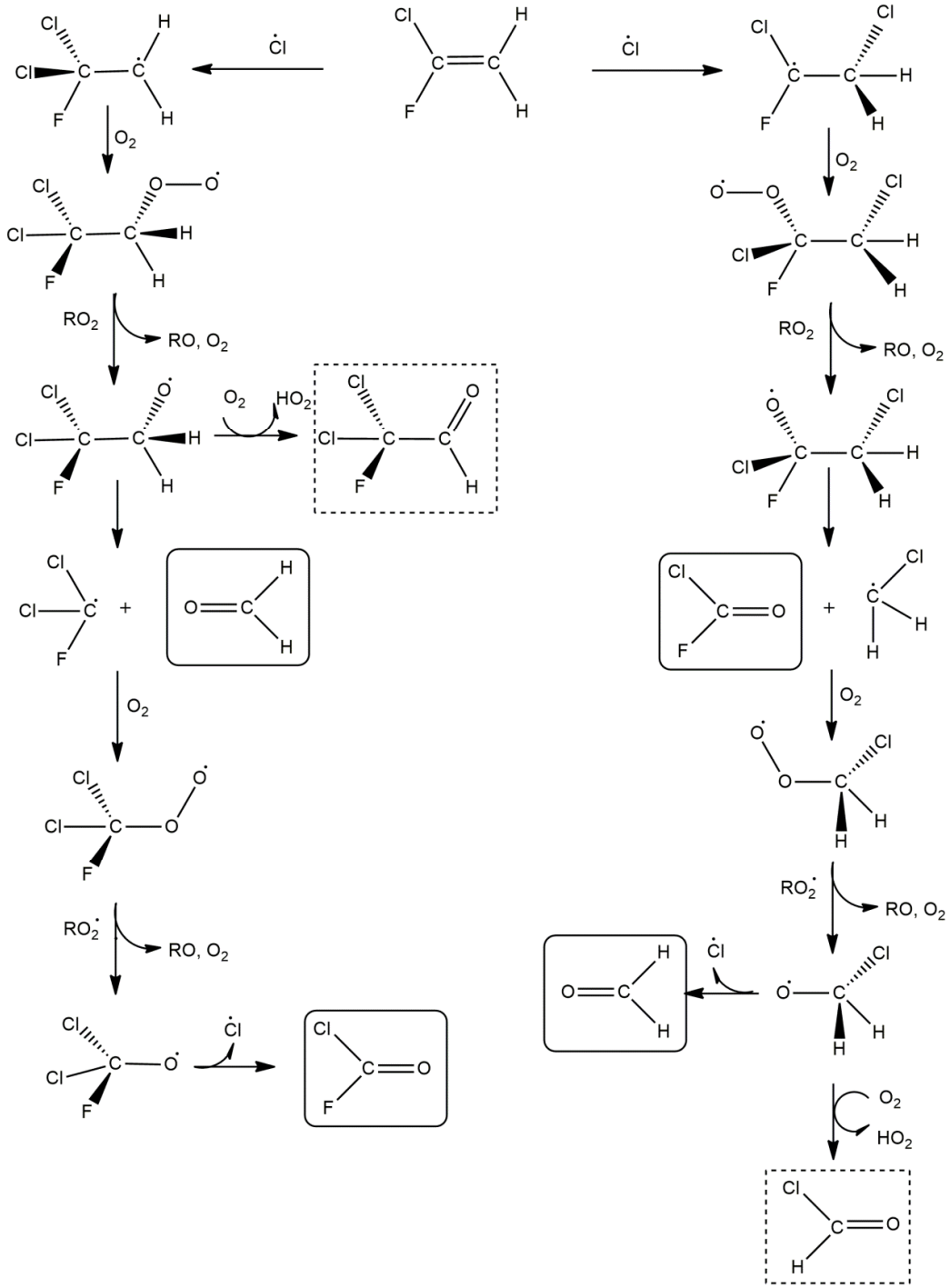


Δ.5.14 Ποιοτικό διάγραμμα προσδιορισμού των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξείδωσης των αντιδράσεων Cl + (*E*)-CHF=CHF, Cl + (*Z*)-CHF=CHF και Cl + ClCF=CH_2. Το κυρίαρχο προϊόν που ταυτοποιήθηκε μέσω σύγκρισης του πειραματικού φάσματος (*κόκκινο φάσμα*) με βιβλιογραφικά διαθέσιμο φάσμα (*μαύρο φάσμα*) ήταν η μονοφθοριωμένη φορμαλδεΰδη, HC(O)F.



Σ.5.2 Προτεινόμενος μηχανισμός ατμοσφαιρικής οξείδωσης των αντιδράσεων ατόμων Cl με τις δύο ισομερείς ενώσεις (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF. Το μοναδικό τελικό προϊόν οξείδωσης, που ανιχνεύθηκε μέσω φασματοσκοπίας IR, αποτελεί η μονοφθοριωμένη φορμαλδεϋδη, HC(O)F (*μπλε πλαίσιο*), η οποία σχηματίζεται με απόδοση 2:1.

Όσον αφορά στην αντίδραση της πρόσμιξης του μίγματος, $ClCF=CH_2$, βάσει του προτεινόμενου μηχανισμού του σχήματος Σ.5.3, τα τελικά προϊόντα οξείδωσης είναι η φορμαλδεΰδη, HC(O)H, η μονοχλωριωμένη φορμαλδεΰδη, HC(O)Cl και η φθορο-χλώρο-φορμαλδεΰδη, FC(O)Cl.



Σ.5.3 Προτεινόμενος μηχανισμός ατμοσφαιρικής οξείδωσης της αντίδρασης Cl + $ClCF=CH_2$. Από το σύνολο των προτεινόμενων τελικών προϊόντων οξείδωσης, δεν ανιχνεύθηκε κανένα μέσω φασματοσκοπίας IR.

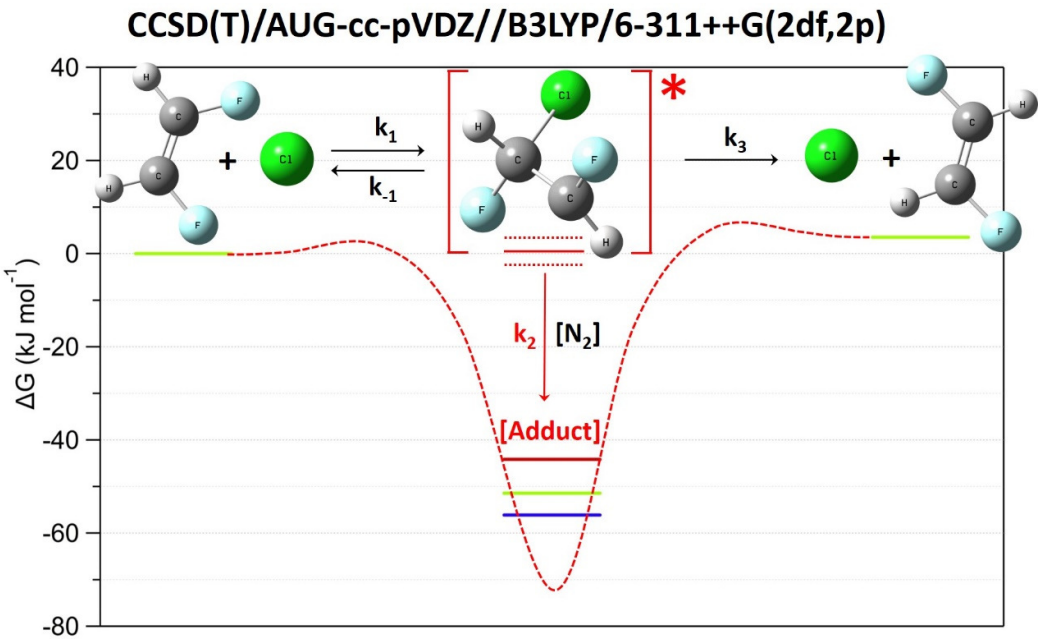
Ως μοναδικό προϊόν, για το σύνολο των ενώσεων, ταυτοποιήθηκε η μονοφθοριωμένη φορμαλδεΰδη, HC(O)F, η οποία όπως φαίνεται από τον προτεινόμενο μηχανισμό του σχήματος Σ.5.2, εφόσον οι δύο άνθρακες των (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF είναι χημικά ισοδύναμοι, η προσθήκη των ατόμων Cl, σε οποιονδήποτε άνθρακα θα οδηγήσει στο σχηματισμό των ίδιων προϊόντων. Για κάθε μόριο CHF=CHF που αντιδρά με τα άτομα Cl αναμένεται η παραγωγή δύο μορίων HC(O)F, με αποτέλεσμα η συνολική απόδοση παραγωγής της HC(O)F και για τις δύο ισομερείς ενώσεις να είναι 400 %.

Η HC(O)H είναι μία θερμικά ασταθής ένωση, η οποία πολυμερίζεται και ετερογενώς υδρολύεται, παράγοντας μονοξείδιο του άνθρακα, CO, το οποίο και ανιχνεύθηκε ως προϊόν (*κορυφή απορρόφησης 2000-2250 cm^{-1}*, Δ.5.14). Το HC(O)Cl, όπως φαίνεται από τον προτεινόμενο μηχανισμό δύναται να σχηματιστεί μέσω ενός παράλληλου μονοπατιού, το οποίο συναγωνίζεται τον σχηματισμό της HC(O)H. Εντούτοις, το HC(O)Cl δεν ανιχνεύθηκε μεταξύ των προϊόντων, γεγονός που δηλώνει ότι προτιμάται το μονοπάτι παραγωγής του HC(O)H. Τέλος, στην περίπτωση του FC(O)Cl, ελλείψει διαθέσιμου βιβλιογραφικού φάσματος, δεν επετεύχθη ταυτοποίησή του. Επισημαίνεται ότι η σύγκριση των πειραματικών φασμάτων με τα αντίστοιχα θεωρητικά που υπολογίστηκαν μέσω διεξαγωγής μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών συναρτησιακής πυκνότητας, χρησιμοποιώντας ως προσέγγιση τον υπολογισμό αναρμονικών συχνοτήτων (Anharmonic DFT) παρέχουν ενδείξεις για το σχηματισμό του (Παράρτημα, ΔΠ. 1 και ΔΠ.2).

5.2.3 Μηχανιστική Διερεύνηση των αντιδράσεων Cl + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF με Μοριακούς Κβαντομηχανικούς Υπολογισμούς

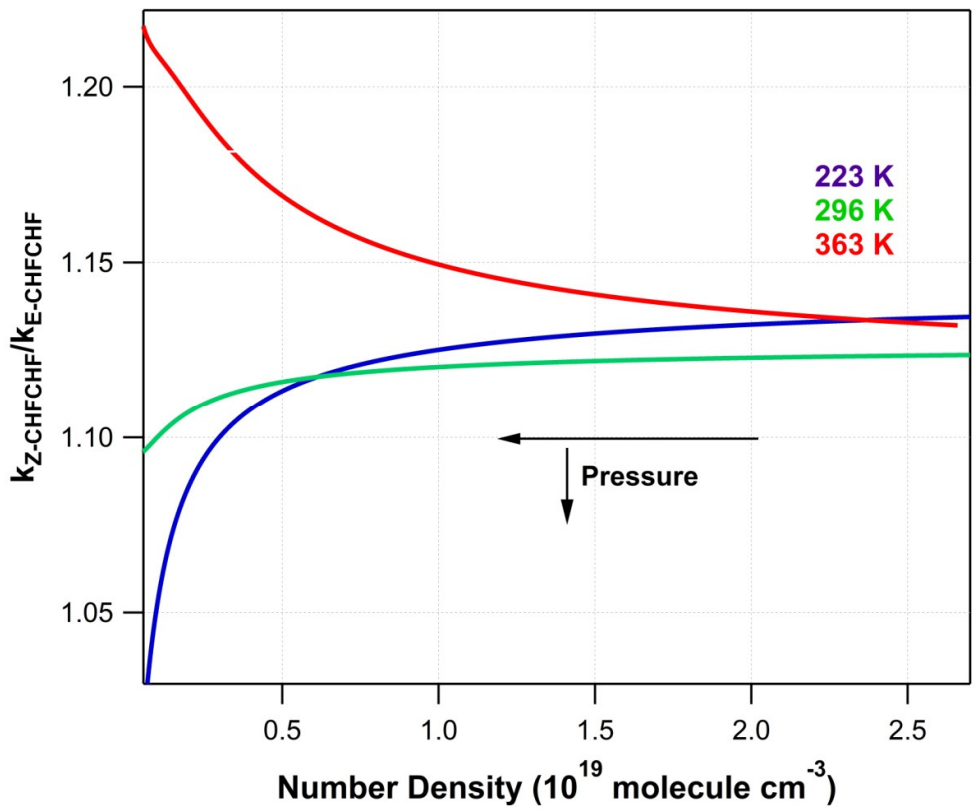
Σε αντιστοιχία με την αντίδραση Cl + CHF=CF_2 πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί και για την περίπτωση των αντιδράσεων ατόμων Cl με τα ισομερή (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF. Στο συγκεκριμένο πλαίσιο υπολογίστηκαν οι βέλτιστες γεωμετρίες και οι συχνότητες των δύο ισομερών, μέσω αρμονικών και αναρμονικών υπολογισμών συναρτησιακής πυκνότητας αντιδρώντων και ενδιαμέσων προϊόντων προσθήκης, καθώς επίσης οι θερμοδυναμικές παράμετροι τους με επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/AUG-cc-pVDZ//B3LYP/6-311++G(2df,2p). Μεταξύ των δύο ισομερών ενώσεων, το (*Z*)- ισομερές είναι σταθερότερο κατά 3.5 KJ mol^{-1}, ενώ όσον αφορά το ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης, το οποίο είναι κοινό για τα δύο ισομερή, υπολογίστηκαν δύο διαστερεομερείς μορφές τους (*conformers*), που διαφοροποιούνται μεταξύ τους κατά ~1.5 KJ mol^{-1}. Στο Δ.5.15 παρουσιάζονται οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των δύο ισομερών ενώσεων και η ενέργεια σταθεροποίησης του σταθερότερου εκ των δύο conformers του adduct.

Όπως αναμένεται, η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη των ατόμων Cl, σε οποιοδήποτε άνθρακα του διπλού δεσμού των (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF, οδηγεί στον σχηματισμό του ίδιου ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης, καθώς κατόπιν ανοίγματος του διπλού δεσμού, επιτρέπεται η ελεύθερη περιστροφή του, η οποία συμβαίνει ταχύτατα, σε κλίμακα picosecond (10^{-12} s). Ως εκ τούτου, τα τελικά προϊόντα οξείδωσης, και για τα δύο ισομερή είναι ταυτόσημα (Σ.5.3) και η ποσοτικοποίηση της προτίμησης προσθήκης των ατόμων χλωρίου στους δύο διαφορετικούς άνθρακες, δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου.



Δ.5.15 Αναπαράσταση του σύνθετου μηχανισμού ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης της αντίδρασης ατόμων Cl με τα ισομερή (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF. Παρατίθενται οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες αντιδρώντων και προϊόντων, συνδυαστικά με τις τιμές Ελεύθερης Ενέργειας Gibbs, που αντιστοιχούν σε κάθε μόριο, όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/AUG-cc-pVDZ//B3LYP/6-311++G(2df,2p). Η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη ατόμων Cl στον διπλό δεσμό των >C=C< του CHF=CHF οδηγεί, κατά το άνοιγμα του διπλού δεσμού, στον σχηματισμό ενός ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης, που είναι ταυτόσημο για τα δύο ισομερή. Το διεγερμένο adduct, εκτός από την σταθεροποίηση του μέσω κρούσεων με το τρίτο σώμα, k_2, και την διάσπαση του προς τα αρχικά αντιδρώντα, k_{-1}, ενδέχεται να μετασχηματίζεται στο έτερο ισομερές, σε ένα παράλληλο μονοπάτι, k_3.

Σημειώνεται ότι χρήσιμες, ποιοτικές πληροφορίες για την προτίμηση της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης των ατόμων Cl στους διαφορετικούς άνθρακες μπορούν να εξαχθούν από την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο διπλό δεσμό των δύο ισομερών, κατά την προσέγγιση των ατόμων Cl στα δύο ισομερή. Δεδομένου ότι υπάρχουν δύο ισομερείς ενώσεις του μορίου CHF=CHF, (*E*)- και (*Z*)-, ενδέχεται να συμβαίνει ο χημικά επαγόμενος ισομερισμός τους, κατόπιν σχηματισμού του δονητικοπεριστροφικά διγερμένου adduct. Πιο συγκεκριμένα, κατόπιν δημιουργίας του ενεργοποιημένου adduct, εκτός της σταθεροποίησής του, μέσω κρούσεων με το τρίτο σώμα, k_2 και της διάσπασής του στα αρχικά αντιδρώντα, k_{-1}, μπορεί, σε ένα στάδιο, k_3, να σχηματίζεται η έτερη ισομερής μορφή του CHF=CHF, ελευθερώνοντας ατομικό χλώριο. Εφόσον το (*Z*)- ισομερές είναι πιο σταθερό ενεργειακά, την πιθανότερη διεργασία την αποτελεί η μετατροπή του (*E*)- ισομερούς σε (*Z*)-. Για τον έλεγχο της πραγματοποίησης ή μη της παραπάνω διαδικασίας και συνεπώς της εγκυρότητας των κινητικών αποτελεσμάτων κατασκευάστηκε το διάγραμμα Δ.5.16, στο οποίο παρουσιάζεται ο λόγος των πειραματικά προσδιοριζόμενων συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων των ατόμων Cl με τα δύο ισομερή, k_Z/k_E, συναρτήσει της συνολικής πίεσης του συστήματος, με την μορφή αριθμητικής πυκνότητας, για τις δύο ακραίες θερμοκρασίες 223 και 363 K, καθώς επίσης για την θερμοκρασία δωματίου.



Δ.5.16 Απεικόνιση του λόγου των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH με τα δύο ισομερή του CHF=CHF, $k_{(Z)\text{-}CHFCHF}$/ $k_{(E)\text{-}CHFCHF}$, συναρτήσει της συνολικής πίεσης διεξαγωγής των πειραμάτων, εκφρασμένη σε αριθμητική πυκνότητα, για τις δύο ακραίες θερμοκρασίες (*223 και 363 K αντίστοιχα*) και την θερμοκρασία δωματίου.

Ο εν λόγω ισομερισμός από το (*E*)- στο (*Z*)- ισομερές με τον ενδιάμεσο σχηματισμό adduct, είναι μία διαδικασία, η οποία ευνοείται όσο μειώνεται η συνολική πίεση του συστήματος – η πίεση του τρίτου σώματος- και αυξάνει η θερμοκρασία, καθώς η διαδικασία σταθεροποίησης του ενεργοποιημένου ενδιαμέσου, μέσω κρούσεων έχει μειωμένη συνεισφορά και επικρατούν τα μονοπάτια επαναδιάσπασης των δεσμών C-Cl, είτε προς τα αρχικά προϊόντα (*δηλαδή το* (*E*)-*ισομερές*), είτε προς το σχηματισμό του (*Z*)-ισομερούς. Ο συναγωνισμός μεταξύ των δύο αυτών μονοπατιών, k_{-1} και k_3, εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ του adduct και των επιμέρους προϊόντων. Ο χημικά επαγόμενος ισομερισμός του (*E*)- προς το (*Z*)-ισομερές, ως διαδοχικό μονοπάτι του σχηματισμού του ενεργοποιημένου ενδιαμέσου, στο κινητικό πείραμα, όπου συνυπάρχουν, εξ αρχής τα δύο ισομερή, θα οδηγούσε σε αύξηση της συγκέντρωσης του (Z)- και συνεπώς στην υποτίμηση της μεταβολής της συγκέντρωσης του μορίου και την υποτίμηση του προσδιοριζόμενου δραστικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης των ατόμων Cl με το (*Z*)-ισομερές. Ως εκ τούτου, ιδιαίτερα στην ακραία θερμοκρασία των 363 K, όπου η κατανομή της ενέργειας στο διεγερμένο adduct είναι ευρύτερη και το φαινόμενο του ισομερισμού θα αποτυπώνεται πιο ευαίσθητα, η ύπαρξή του θα οδηγούσε σε μείωση του λόγου k_Z/k_E, γεγονός που δεν επιβεβαιώθηκε πειραματικά. Συγκεκριμένα, για την θερμοκρασία των 363 K παρατηρείται ότι η μείωση της πίεσης οδηγεί στην αύξηση του λόγου των δύο συντελεστών,

ενδεικνύοντας ότι ακόμη και στην περίπτωση που ο ισομερισμός πραγματοποιείται, πραγματοποιείται σε τόσο μικρό ποσοστό που δεν επηρεάζει τις κινητικές μετρήσεις. Συγκρίνοντας την εξάρτηση του λόγου στα δύο ακραία όρια των πιέσεων, παρατηρείται ότι η τιμή του μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας στο όριο μηδενικής πίεσης, ενώ στο όριο άπειρης πίεσης, από την τάση της συμπεριφοράς των καμπυλών, καθώς δεν έχουν διεξαχθεί πειράματα σε πιέσεις μεγαλύτερες των 760 Torr και τα κινητικά δεδομένα δεν έχουν προσεγγίσει το πλατώ, φαίνεται να αντιστρέφεται η τάση τους. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα είναι συνεπή με την μειωμένη απαίτηση της παρουσίας τρίτου σώματος για το πιο σταθερό (*Z*)-ισομερές, σε χαμηλές πιέσεις, ενώ στις υψηλές πιέσεις που υπάρχει περίσσεια τρίτου σώματος και η διάσπαση του σχηματιζόμενου C-Cl δεν συμβαίνει, η πορεία της αντίδρασης και η κινητική συμπεριφορά αναμένεται να καθορίζεται αποκλειστικά από την τοπολογία και τις ιδιαιτερότητες της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας των δύο αντιδράσεων (*entrance barriers, ρυθμός μείωσης της δυναμικής ενέργειας κατά την πρόοδο της κάθε αντίδρασης, τοπικά δυναμικά ελάχιστα*).

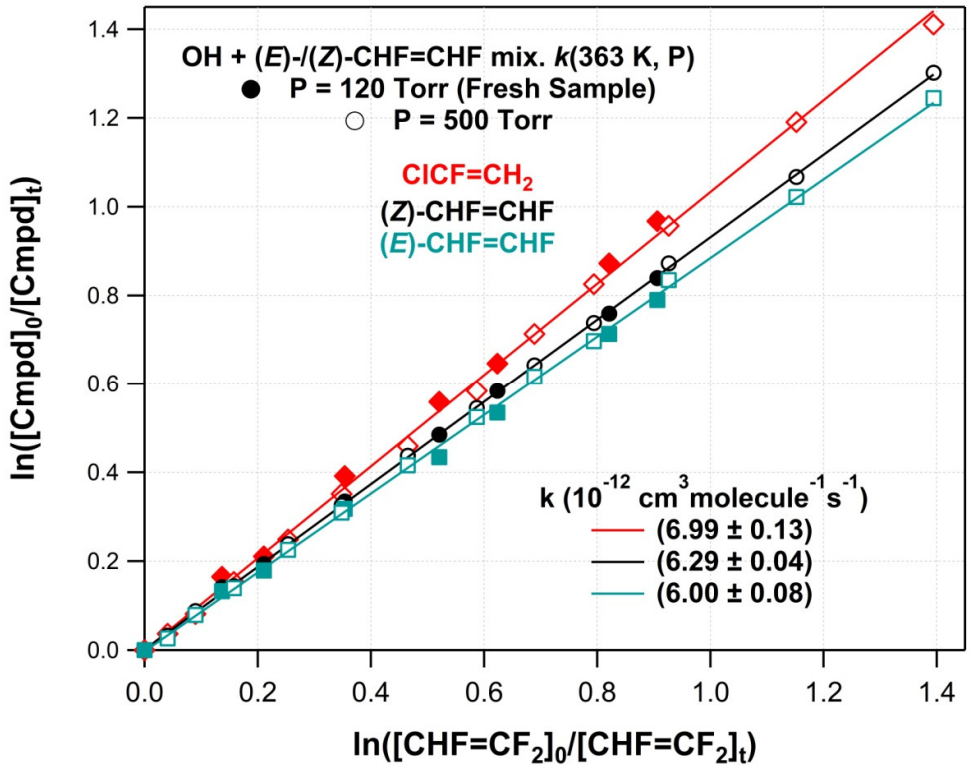
5.2.4 Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων OH + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF

Η κινητική μελέτη των ριζών υδροξυλίου με το μίγμα ενώσεων (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF, στην αέρια φάση, διεξήχθη σε εύρος θερμοκρασιών 223-363 K, ενώ η πλειονότητα των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε μέση πίεση ≅ 500 Torr. Όπως προαναφέρθηκε, το μίγμα των δύο ισομερών περιείχε επιπρόσθετα, εξ αρχής, την ένωση $ClCF=CH_2$, η οποία επίσης αντιδρά μέσω ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης με τις ρίζες OH και ενδεχόμενα, κατά την οξείδωσή της παράγει άτομα Cl, που δυνητικά μπορούν να περιπλέξουν το κινητικό σχήμα των προς μελέτη αντιδράσεων, λόγω της μεγαλύτερης δραστικότητάς τους, συγκριτικά με την αντίστοιχη των ριζών OH. Η αποτελεσματική απομάκρυνση των ατόμων Cl από το σύστημα αντίδρασης είναι συνάρτηση της σχετικής δραστικότητας ατόμων Cl και ριζών OH έναντι της κάθε ένωσης ενδιαφέροντος και αυτής που θα χρησιμοποιηθεί με στόχο την ταχεία απομάκρυνση των ατόμων Cl (*scavenger*), μέσω της χημικής τους αντίδρασης και των σχετικών συγκεντρώσεων των συστατικών. Στα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν ως scavenger το προπάνιο και το αιθάνιο, που αντιδρούν, περίπου, μία τάξη μεγέθους ταχύτερα με τα άτομα Cl, από ότι με τις ρίζες OH, ενώ στα πειράματα ελέγχου μεταβλήθηκε συστηματικά η συγκέντρωσή τους μέχρι να προσδιοριστεί η ελάχιστη απαιτούμενη, ώστε να κυριαρχήσει και να "απομονωθεί", κατά την κινητική μελέτη, η χημεία των ριζών OH (§ 4.8.2). Σημειώνεται ότι το προπάνιο χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά στα πειράματα ελέγχου της επίδρασης του φαινομένου και ως εκ τούτου, στα κινητικά αποτελέσματα του πίνακα Π.5.3 δεν συμπεριλαμβάνονται τα συγκεκριμένα αποτελέσματα.

5.2.4.1 Εξάρτηση των Συντελεστών Ταχύτητας των Αντιδράσεων OH + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF από την Πίεση

Κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας των ισομερών (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF, στη θερμοκρασία που αναμένεται η μεγαλύτερη ευαισθησία του δραστικού συντελεστή ταχύτητάς των αντιδράσεών τους με τις ρίζες OH από την πίεση, 363 K, δεν παρατηρήθηκε καμία εξάρτηση του *k*(363 K, P), σε εύρος 120-500 Torr. Η διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων, ειδικά σε χαμηλή πίεση αποτέλεσε δύσκολο εγχείρημα, λόγω της σταδιακής αύξησης της συνολικής πίεσης στο χώρο αντίδρασης, κατά την

συνεχόμενη παροχή HONO στο σύστημα. Εντούτοις, τα εν λόγω πειράματα ήταν διττά κρίσιμα, καθώς i) απέδειξαν ότι για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες τα άτομα Cl απομακρύνονται αποτελεσματικά και η παρουσία και η χημεία τους δεν επηρεάζει τους μετρούμενους συντελεστές ταχύτητας αντίδρασης των ριζών OH (§4.8.2) και ii) σε δεύτερο στάδιο εξακριβώθηκε ότι οι συντελεστές ταχύτητας k_2- k_4 δεν εμφανίζουν εξάρτηση από την πίεση, στο εύρος 120 έως 500 Torr, υποδεικνύοντας ότι τα adduct που σχηματίζουν τα ισομερή με τις ρίζες OH είναι σταθερότερα από τα αντίστοιχα που σχηματίζουν με τα άτομα Cl. Στο διάγραμμα Δ.5.17 παρατίθενται με συμπαγή και ανοιχτά σύμβολα τα πειράματα που διεξήχθησαν σε μέση πίεση 120 Torr (101 – 138 Torr) και 500 Torr (322 – 682 Torr), αντίστοιχα. Τα συγκεκριμένα πειράματα διεξήχθησαν με τη μέθοδο εισαγωγής φρέσκου δείγματος, για την μέτρηση κάθε σημείου και διαφορετικό χρονικό διάστημα ακτινοβόλησης για το κάθε αντιδρών μίγμα. Όπως φαίνεται, δεν παρατηρείται καμία συστηματική συμπεριφορά για καμία από τις ενώσεις και ως εκ τούτου τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται ικανοποιητικά, μέσω κοινής γραμμικής προσαρμογής, για κάθε μόριο. Οι επιμέρους συντελεστές ταχύτητας των πειραμάτων σε χαμηλή και υψηλή πίεση εμφανίζουν αποκλίσεις από 1.4 έως 3.6 %, οι οποίες εμπίπτουν στα όρια αβεβαιότητας των μετρήσεων. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί, ότι όπως προσδιορίστηκε κατά την κινητική μελέτη των ατόμων Cl, και στην περίπτωση της χημείας των ριζών OH, το (*Z*)-CHF=CHF είναι πιο δραστικό, συγκριτικά με το (*E*)-CHF=CHF ισομερές. Η βασική διαφορά στη χημεία που εκκινούν οι ρίζες OH είναι ότι οι τιμές του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεών του, στην θερμοκρασία με την ευρύτερη κατανομή ενέργειας, 363 K – πιο ευαίσθητο σύστημα όσον αφορά στην επίδρασης της πίεσης στον δραστικό συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης– δεν εμφάνισαν εξάρτηση από την αφθονία του τρίτου σώματος και συνεπώς, το σύνολο των κινητικών πειραμάτων, στις υπόλοιπες θερμοκρασίες διεξήχθησαν σε μέση πίεση 500 Torr. Η συγκεκριμένη παρατήρηση μπορεί, μερικώς, να αποδοθεί στην επιπλέον σταθεροποίηση του ενεργοποιημένου adduct, μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων του δίπολου $^{\delta-}$O-H$^{\delta+}$, με τα φθόρια του άνθρακα στο οποίον προστίθεται, $^{\delta+}$C-F$^{\delta-}$ (*τύπος "δεσμού" υδρογόνου*) και την μειωμένη απαίτηση της παρουσίας του τρίτου σώματος, για τη σταθεροποίησή του. Επισημαίνεται ότι η συγκεκριμένη ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση επικουρεί επίσης τον προσανατολισμό των ριζών OH, με το άτομο του οξυγόνου προς την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού, που αποτελεί γεωμετρική απαίτηση για την εξέλιξη της αντίδρασης.



Δ.5.17 Κινητικό διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας k_2- k_4, από την πίεση. Τα εν λόγω πειράματα αφορούν σε συνθήκες θερμοκρασίας 363 K (*μέγιστη θερμοκρασία*) και δύο ακραίων πιέσεων 120 (*συμπαγή σύμβολα*) και 500 Torr (*ανοιχτά σύμβολα*). Στο συγκεκριμένο εύρος πιέσεων, οι συντελεστές ταχύτητας, *k*(363 K), δεν εμφανίζουν εξάρτηση από την πίεση.

5.2.4.2 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση των Συντελεστών Ταχύτητας των Αντιδράσεων OH + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF

Στον πίνακα Π.5.3 παρατίθενται συγκεντρωτικά οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH με τα τρία ακόρεστα αιθυλένια, (*Z*)-CHF=CHF, k_5, (*E*)-CHF=CHF, k_6 και ClCF=CH_2, k_7, και οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων. Η εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας των εν λόγω αντιδράσεων από την θερμοκρασία μετρήθηκε σε εύρος 223 έως 363 K.

Π.5.3 Συγκεντρωτικός πίνακας παράθεσης των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών υδροξυλίου με τα μόρια (*Z*)-CHF=CHF (k_5), (*E*)- CHF=CHF (k_6, *τιρκουάζ χρώμα*) και $ClCF=CH_2$ (k_7, *κόκκινο χρώμα*) και των συνθηκών των κινητικών πειραμάτων.

T (K)	Πίεση (Torr)[a]	Αριθμητική Πυκνότητα[b]	$[(Z)\text{-HFO}]_0$[c]	$[(E)\text{-HFO}]_0$[c]	$[ClCF=CH_2]_0$[c]	$[Ref]_0$[c,d]	$k_5/k_r \pm 2\sigma$[e]	[f,g] $k_5 \pm 2\sigma$[e]	$k_6/k_r \pm 2\sigma$[e]	[f,g] $k_6 \pm 2\sigma$[e]	$k_7/k_r \pm 2\sigma$[e]	[f,g] $k_7 \pm 2\sigma$[e]
223	**Reference Reaction: OH + CHF=CF$_2$, k_{223K} = (11.36 ± 1.07) × 10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}**											
	528	22.87	2.62	1.79	5.21	2.22	0.90 ± 0.01	**10.29 ± 0.08**	0.87 ± 0.01	**9.86 ± 0.12**	0.94 ± 0.01	**10.73 ± 0.16**
238	**Reference Reaction: OH + CHF=CF$_2$, $k_{238\,K}$ = (10.44 ± 0.92) × 10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}**											
	533.5	21.65	2.31	1.58	4.60	2.70	0.90 ± 0.01	**9.45 ± 0.06**	0.86 ± 0.01	**9.01 ± 0.10**	0.92 ± 0.01	**9.64 ± 0.13**
253	**Reference Reaction: OH + CHF=CF$_2$, k_{253K} = (9.69 ± 0.80) × 10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}**											
	550	21.00	2.39	1.63	4.75	2.84	0.88 ± 0.01	**8.55 ± 0.09**	0.80 ± 0.01	**7.71 ± 0.11**	0.93 ± 0.01	**9.00 ± 0.07**
274.5	**Reference Reaction: OH + CHF=CF$_2$, $k_{274.5K}$ = (8.83 ± 0.67) × 10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}**											
	526.5	18.52	2.54	1.74	5.06	2.50	0.88 ± 0.01	**7.78 ± 0.08**	0.82 ± 0.01	**7.24 ± 0.11**	0.95 ± 0.02	**8.36 ± 0.21**
296	**Reference Reaction: OH + CHF=CF$_2$, k_{296K} = (8.16 ± 0.57) × 10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}**											
	528	17.23	2.47	1.69	4.91	2.05	0.86 ± 0.01	**7.02 ± 0.06**	0.81 ± 0.01	**6.60 ± 0.07**	0.95 ± 0.01	**7.75 ± 0.05**
330	**Reference Reaction: OH + CHF=CF$_2$, k_{330K} = (7.35 ± 0.57) × 10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}**											
	532	15.57	2.47	1.69	4.91	2.73	0.91 ± 0.01	**6.66 ± 0.08**	0.87 ± 0.01	**6.38 ± 0.09**	0.99 ± 0.01	**7.25 ± 0.07**
363	**Reference Reaction: OH + CHF=CF$_2$, k_{363K} = (6.76 ± 0.56) × 10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}**											
	502	13.35	2.39	1.63	4.75	2.73	0.93 ± 0.01	**6.31 ± 0.04**	0.89 ± 0.01	**6.04 ± 0.05**	1.03 ± 0.01	**6.97 ± 0.10**
	121	3.22	2.24	1.53	4.45	2.56	0.92 ± 0.01	**6.22 ± 0.10**	0.86 ± 0.03	**5.82 ± 0.20**	1.05 ± 0.03	**7.14 ± 0.21**

[a] Συνολική πίεση του συστήματος ρυθμιζόμενη με συνθετικό αέρα (80% N_2-20% O_2) ως αέριο διαλύτη (*bath gas*). Μονάδες πίεσης: Torr

[b] Μονάδες αριθμητικής πυκνότητας: 10^{18} molecules cm^{-3}.

[c] Μονάδες συγκέντρωσης: 10^{16} molecules cm^{-3}.

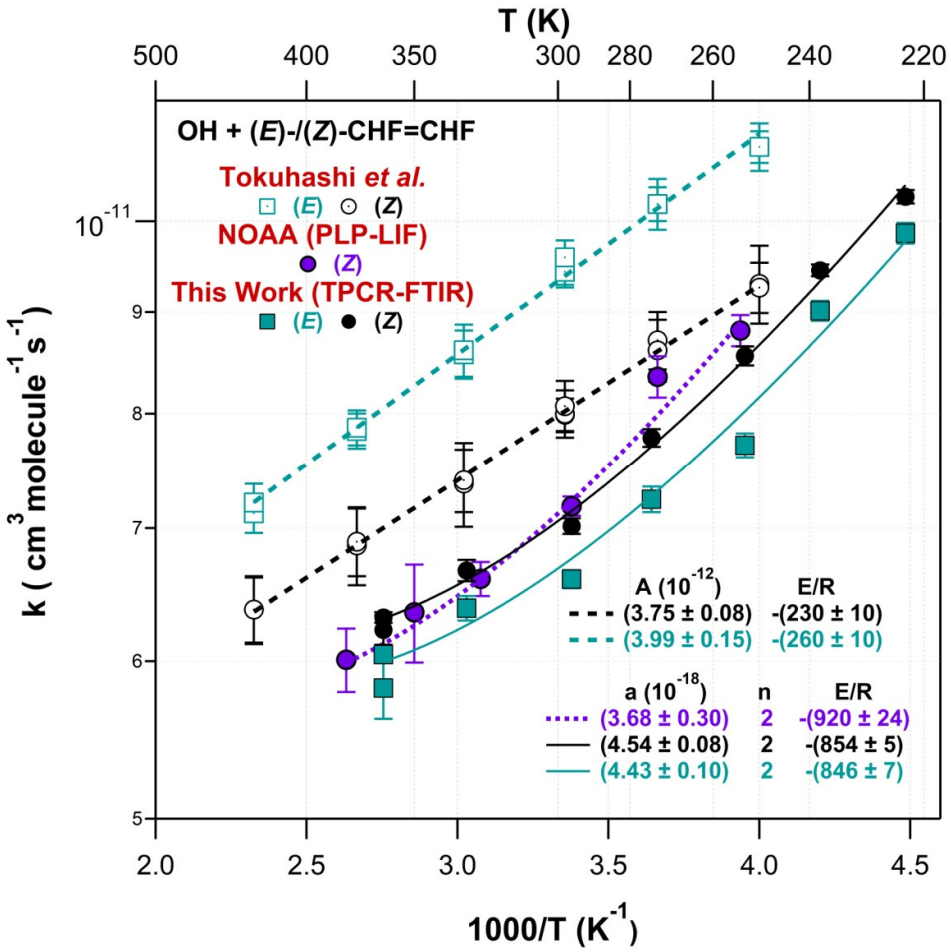
[d] Μόριο Αναφοράς: CHF=CF$_2$.

[e] Η αβεβαιότητα δίνεται με 95 % όριο εμπιστοσύνης, συμπεριλαμβανομένων όλων των τυχαίων σφαλμάτων μέτρησης.

[f] Μονάδες συντελεστή ταχύτητας: 10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}.

[g] Τυπική συγκέντρωση [OH] ανά παλμό: ~10^{14} molecule cm^{-3}

Επιπλέον, στον πίνακα Π.5.3 συμπεριλαμβάνονται τα δεδομένα, όπου ως ένωση αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το $CHF=CF_2$ και ως scavenger των ατόμων Cl, 50 Torr αιθανίου. Δεδομένου ότι η μεταβλητή της πίεσης δεν επηρεάζει τα προς μελέτη συστήματα των τριών αντιδράσεων, καθίσταται δυνατή η κατασκευή διαγραμμάτων Arrhenius. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα Δ.5.18 αναπαρίσταται η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH με τα (*E*)- και (*Z*)-ισομερή διφθοροαιθυλένια, συγκριτικά με το σύνολο των διαθέσιμων βιβλιογραφικών δεδομένων.



Δ.5.18 Συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius για τις αντιδράσεις OH + (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF. Με συμπαγή σύμβολα (τιρκουάζ τετράγωνα και μαύροι κύκλοι) φαίνονται τα αποτελέσματα παρούσας εργασίας. Τα κινητικά αποτελέσματα της εργασίας των Tokuhashi *et al.*[5-7] παρατίθενται με κενά σύμβολα και τα αντίστοιχα της ερευνητικής ομάδας του NOAA με μωβ συμπαγείς κύκλους. Τα δεδομένα των Tokuhashi *et al.* έχουν προσαρμοστεί με την κλασσική έκφραση Arrhenius, $k(T)=A\exp(-E_a/RT)$, ενώ για τα δεδομένα των NOAA και της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε η τροποποιημένη έκφραση Arrhenius, $k(T)=aT^n\exp(-Ea/RT)$ με n=2, λαμβάνοντας υπόψη τις αβεβαιότητες των επιμέρους σημείων (*error weighted*). Οι παράμετροι Arrhenius παρατίθενται, για κάθε περίπτωση, με τα αντίστοιχα χρώματα, ένθετα στο διάγραμμα.

Όπως παρατηρείται στο Δ.5.18, οι συντελεστές ταχύτητας αντίδρασης και για τα δύο ισομερή, k_5 και k_6, αυξάνονται με την μείωση της θερμοκρασίας, γεγονός που δηλώνει την

σύνθετη φύση των μηχανισμών ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης των ριζών OH, μέσω των οποίων διεξάγονται οι αντιδράσεις (*E*a < 0). Η ευκρινής αυξητική τάση καμπύλωσης των πειραματικών δεδομένων (*τα κοίλα της προσαρμογής προς τα άνω*), στις μικρότερες θερμοκρασίες ερμηνεύεται ως το αποτέλεσμα της μείωσης του συνολικού ενεργειακού περιεχομένου του διεγερμένου ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης και της συρρίκνωσης της ενεργειακής του κατανομής, που οδηγεί στην αποτελεσματικότερη αυτοδιαχείριση της περίσσειας της ενέργειας του συστήματος και συγχρόνως την αποδοτικότερη απαγωγή της, μέσω κρούσεων (*φυσική διαδικασία*), από το τρίτο σώμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι προκειμένου να αποτυπωθεί η συγκεκριμένη τάση του δραστικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης (k_{eff}), πειραματικά, απαιτούνται πειράματα υψηλής επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας, ώστε να μην απολεσθεί η πληροφορία στα τυχαία σφάλματα των μετρήσεων.

Για την βέλτιστη προσαρμογή της τάσης καμπύλωσης των πειραματικών σημείων χρησιμοποιήθηκε η τροποποιημένη έκφραση Arrhenius (§2.5, E.2.5), με την παράμετρο *n* να διατηρείται σταθερή (*n=2*) και να εκφράζει την εξάρτηση του προεκθετικού παράγοντα Arrhenius από την θερμοκρασία. Συνεπώς, οι τροποποιημένες εκφράσεις Arrhenius, για τους συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων των ριζών OH με τα (*Z*)- και (*E*)-ισομερή, όπως προέκυψαν από τις προσαρμογές των δεδομένων με την έκφραση E.2.5 και τα αναπαριστούν εξαιρετικά ήταν:

$$k_5(T) = (4.54 \pm 0.08) \times 10^{-18} \times T^2 e^{\left(\frac{854 \pm 5}{T}\right)} \qquad \text{E.5.9}$$

$$k_6(T) = (4.43 \pm 0.10) \times 10^{-18} \times T^2 e^{\left(\frac{846 \pm 7}{T}\right)} \qquad \text{E.5.10}$$

Επισημαίνεται ότι τα δεδομένα που αφορούν στην κινητική της αντίδρασης OH + (*Z*)-CHF=CHF και μετρήθηκαν με την τεχνική PLP-LIF (*Pulsed Laser Photolysis/Laser Induced Fluorescence, NOAA, Boulder, CO, USA*), η οποία αποτελεί μία κινητική μέθοδο προσδιορισμού του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας σε πραγματικό χρόνο (real-time, Δ.5.18), μετρήθηκαν επίσης από την ερευνητική μας ομάδα[8], και χρησιμοποιήθηκε δείγμα που περιείχε αποκλειστικά το ισομερές (*Z*)-CHF=CHF, αναγραφόμενης καθαρότητας >95.0 % (Synquest Labs).

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα Δ.5.18 τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας για το (*Z*)-ισομερές είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με τα αντίστοιχα, της εργασίας των Papadimitriou *et al*., με τις όποιες αποκλίσεις να εμφανίζονται σε θερμοκρασίες μακριά από τη θερμοκρασία δωματίου και να μην υπερβαίνουν το 6.8 %, σε καμία περίπτωση. Επιπλέον, και στις δύο εργασίες παρατηρείται η καμπυλότητα της συμπεριφοράς των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης με τις τιμές τους στις χαμηλές θερμοκρασίες να αυξάνονται. Σχετικά πρόσφατα, οι Tokuhashi *et al*.,[5-7] μελέτησαν τις αντιδράσεις των ριζών OH τόσο με το (*E*)-, όσο και το (*Z*)-CHF=CHF, σε εύρος θερμοκρασιών 250 έως 430 K και πιέσεων 5 έως 200 Torr, με την χρήση δύο συνδυαστικών τεχνικών την FP/LIF (*Flash Photolysis/ Laser Induced Fluorescence*) και την LP/LIF (*Laser Photolysis/ Laser Induced Fluorescence*), οι οποίες επίσης χρησιμοποιούν τη μέθοδο προσδιορισμού του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας σε πραγματικό χρόνο. Οι πειραματικές μετρήσεις διεξήχθησαν υπό συνθήκες ψευδοπρώτης τάξης με την συγκέντρωση των φθοροαιθυλενίων να βρίσκεται σε

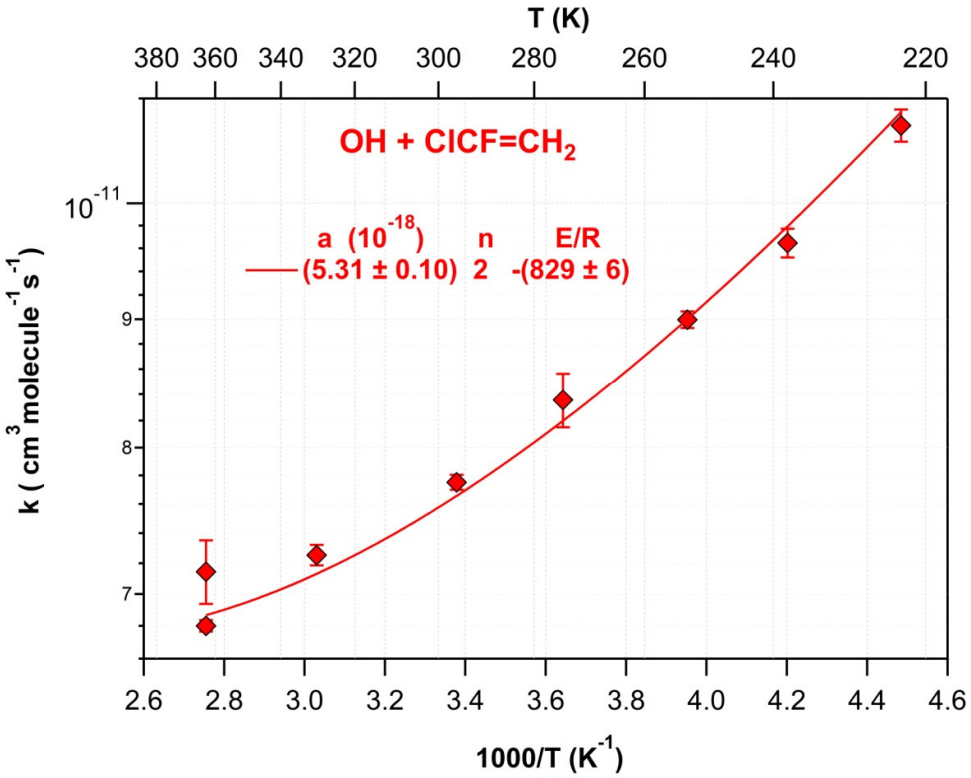
μεγάλη περίσσεια, σε σχέση με την αντίστοιχη των ριζών υδροξυλίου. Για την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις το H_2O, FP(H_2O) και LP(H_2O), και το CH_4, LP(CH_4). Στην περίπτωση της FP μεθόδου, πραγματοποιήθηκε φωτόλυση των υδρατμών με την χρήση παλμικής ακτινοβολίας της λυχνίας έκλαμψης Xe (*λ≥180 nm*), ενώ αντίστοιχα στην περίπτωση της LP μεθόδου χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση των πρόδρομων ενώσεων με ηλεκτρονικά διεγερμένα άτομα οξυγόνου O(^{1}D), τα οποία παράχθηκαν μέσω φωτοδιάσπασης του N_2O, με την χρήση ενός ArF excimer laser (*λ = 193 nm*). Επιπλέον, τα αέρια δείγματα των φθοροαιθυλενίων ήταν καθαρότητας 99.74 % και 99.96 % για τα ισομερή (*E*)-CHF=CHF και (*Z*)-CHF=CHF, αντίστοιχα. Αρχικά, οι Tokuhashi *et al*., σε συμπληρωματικό εύρος πιέσεων με αυτό της παρούσας εργασίας, κατέληξαν ότι οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων δεν εξαρτώνται από την πίεση, σε πλήρη συμφωνία με τις δικές μας παρατηρήσεις. Εν τούτοις, όπως παρατηρείται στο διάγραμμα Δ.5.18 υπάρχει σημαντική απόκλιση μεταξύ των απόλυτων τιμών των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων, με εντονότερη την περίπτωση της αντίδραση OH + (*E*)-CHF=CHF (Π.5.4). Συγκεκριμένα, οι τιμές *k*(296 K) των Tokuhashi *et al.*, αποκλίνουν από τις αντίστοιχες τιμές της παρούσας εργασίας κατά +14 % για το (*Z*)-CHF=CHF και +31 % για το (*E*)-CHF=CHF. Αντιθέτως τα βιβλιογραφικά δεδομένα του NOAA για το (*Z*)-CHF=CHF εμφανίζουν μόλις +2.3 % απόκλιση από την τιμή της παρούσας εργασίας, η οποία εμπίπτει στα όρια αβεβαιότητας των μετρήσεων. Πέραν της απόκλισης των τιμών, παρατηρείται επιπλέον διαφορά στην τάση των πειραματικών δεδομένων, καθώς οι πειραματικές τιμές του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης των ριζών OH με το (*Z*)-ισομερές, τόσο της παρούσας εργασίας, όσο και οι αντίστοιχες της ερευνητικής ομάδας του NOAA, εμφανίζουν καμπύλωση στις μικρότερες θερμοκρασίες, ενώ τα δεδομένα των Tokuhashi *et al*. χαρακτηρίζονται από γραμμική συμπεριφορά, στο λογαριθμικό χώρο. Το ενδεχόμενο η παρατηρούμενη διαφορά στην τάση των σημείων, μερικώς, να οφείλεται στο διαφορετικό εύρος θερμοκρασιών, στο οποίο έχουν διεξαχθεί οι μετρήσεις, καθώς η καμπύλωση των δεδομένων γίνεται πιο έντονη με την περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας, δεν φαίνεται ως αιτία του προβλήματος, καθώς παρά το γεγονός ότι η παρούσα εργασία είναι η μόνη που έχει επεκταθεί σε όλο εύρος της Τροπόσφαιρας (*έως 223 K*), ενώ στις άλλες δύο μελέτες η ελάχιστη θερμοκρασία που διεξήχθησαν μετρήσεις *ήταν* ~250 K, τα κινητικά δεδομένα του NOAA εμφανίζουν καμπύλωση. Το γεγονός αυτό αποτελεί μία πρώτη ένδειξη της περιορισμένης ακρίβειας των μετρήσεων των Tokuhashi *et al*., η οποία μπορεί να έχει αρκετές πηγές, όπως το είδος των προσμίξεων, η επάρκεια της γραμμικής ταχύτητας ροής του αντιδρώντος μίγματος, ώστε να ανανεώνεται, σε κάθε έκθεσή του στην παλμική ακτινοβολία και ακόμα και η μέθοδος παραγωγής των ριζών OH και η ενδεχόμενη διέγερση των αντιδρώντων σε ακτινοβολία 193 nm, αλλά η περιγραφή των πειραματικών συνθηκών και η αποτύπωση των δεδομένων τους δεν επαρκεί για να προσδιοριστεί το πρόβλημα με σαφήνεια. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συμφωνία των δεδομένων της παρούσας εργασίας και αυτών του NOAA, εμπίπτει στα όρια των αβεβαιοτήτων των μετρούμενων συντελεστών ταχύτητας, παρά το γεγονός ότι διεξήχθησαν με την χρήση διαφορετικών α) μεθόδων ανάλυσης (*Relative και Absolute Rate Method αντίστοιχα*), β) διατάξεων (*TPCR/FTIR και PLP/LIF αντίστοιχα*), γ) αναλυτών και δ) αέριων μιγμάτων της ένωσης (*Z*)-CHF=CHF (*μίγμα τριών ενώσεων και καθαρή ένωση αντίστοιχα*). Μάλιστα, τα κινητικά δεδομένα της παρούσας μελέτης και τα αντίστοιχα του NOAA, δύνανται να προσαρμοστούν συνολικά και η προκύπτουσα έκφραση Arrhenius να περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά τους. Το

σύνολο των παρατηρήσεων, καθώς και ο αρχικός αντίστροφος χαρακτηρισμός των δύο ισομερών από την ομάδα των Tokuhashi *et al.*[6] μπορεί να ερμηνεύει και την αντίστροφη τάση της δραστικότητας των δύο ισομερών έναντι των ριζών OH, σε σχέση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Π.5.4 Σύγκριση κινητικών δεδομένων της παρούσας εργασίας, για τις αντιδράσεις ριζών υδροξυλίου με τις ισομερείς ενώσεις (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF, με τα αντίστοιχα των Tokuhashi *et al.* και Papadimitriou *et al.*. Σε παρένθεση παρατίθενται οι επί τοις εκατό αποκλίσεις των βιβλιογραφικών τιμών από τις πειραματικές μετρήσεις της παρούσας εργασίας.

Αντίδραση	**Συντελεστής Ταχύτητας, *k* (x 10^{-12} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$)**		
	Tokuhashi *et al.*[5-7]	**NOAA[8]**	**This Work**
OH + (*Z*)-CHF=CHF	8.16 ± 0.24 **(+ 14 %)**	7.18 ± 0.08 **(+ 2.3%)**	7.02 ± 0.06
OH + (*E*)-CHF=CHF	9.60 ± 0.19 **(+ 31 %)**	-	6.60 ± 0.07

Στο διάγραμμα Δ.5.19, αποτυπώνεται η αντίστοιχη εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ριζών OH με το $ClCF=CH_2$, από την θερμοκρασία, k_7(T).



Δ.5.19 Διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης OH + $ClCF=CH_2$. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με την τροποποιημένη έκφραση Arrhenius, $k(T)=aT^n\exp(-Ea/RT)$ με n=2, λαμβάνοντας υπόψη τις αβεβαιότητες των πειραματικών σημείων, με στόχο την βέλτιστη απεικόνιση της καμπύλωσης των πειραματικών μετρήσεων, σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι παράμετροι Arrhenius, όπως προέκυψαν από την προσαρμογή, παρατίθενται ένθετα στο διάγραμμα.

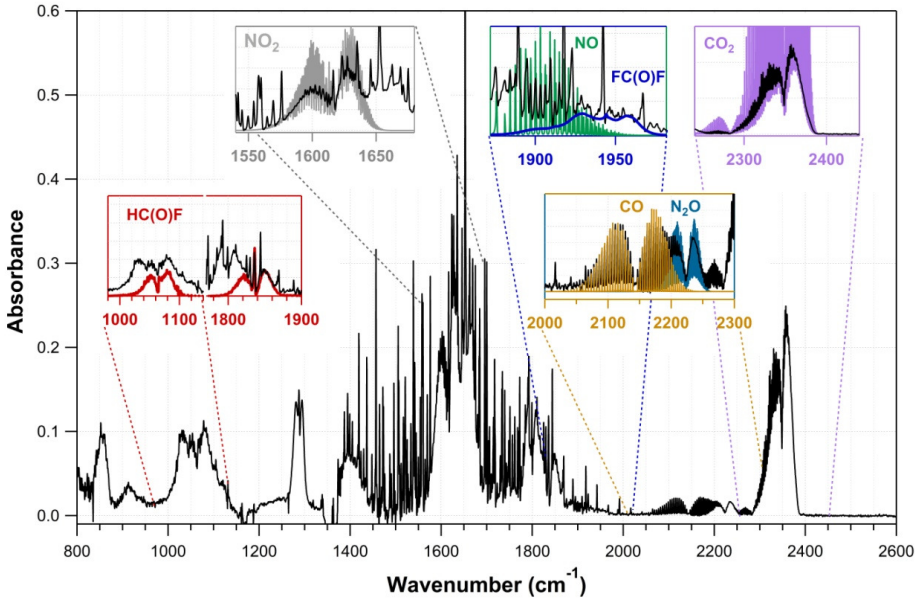
Ελλείψει διαθέσιμων βιβλιογραφικών δεδομένων, η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων της παρούσας εργασίας δεν κατέστη δυνατή. Σε αντιστοιχία με τα δύο ισομερή

διφθοροαιθυλένια, η τροποποιημένη έκφραση Arrhenius που προέκυψε για την αντίδραση ριζών OH με το $ClCF=CH_2$, από την προσαρμογή των κινητικών δεδομένων, για τις διαφορετικές θερμοκρασίες που διεξήχθησαν μετρήσεις, ήταν:

$$k_7(T) = (5.31 \pm 0.10) \times 10^{-18} \times T^2 e^{\left(\frac{829 \pm 6}{T}\right)} \qquad \text{E.5.11}$$

5.2.5 Μηχανιστική Διερεύνηση των Αντιδράσεων OH + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF

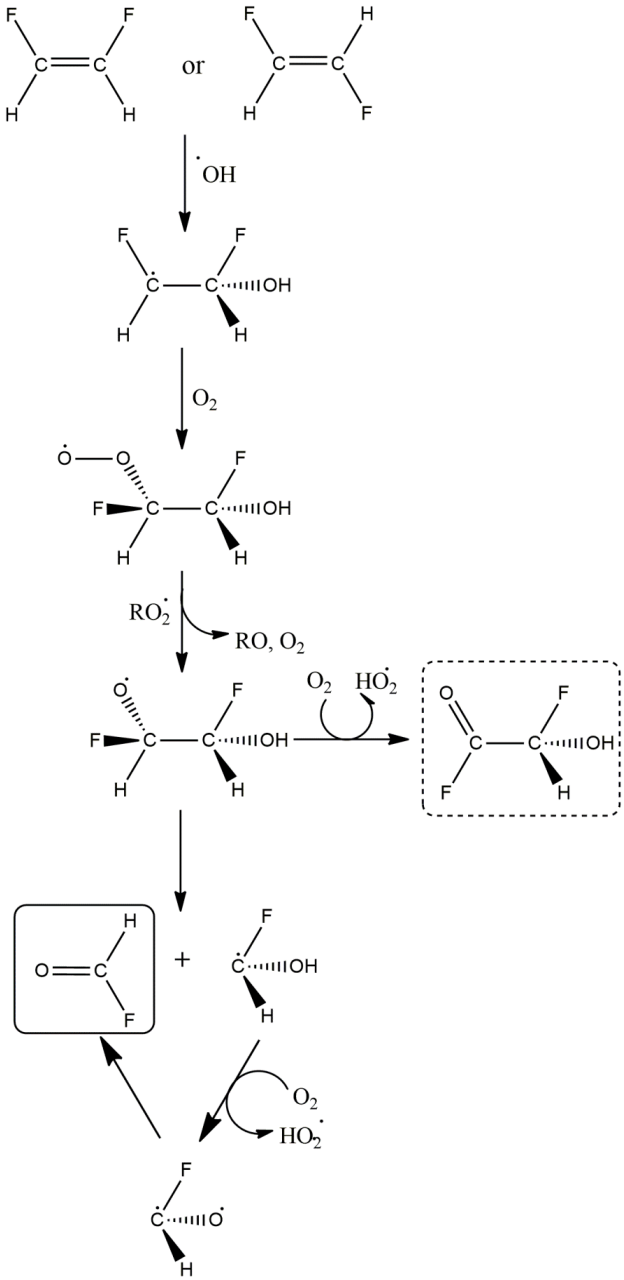
Για την περαιτέρω διερεύνηση της ατμοσφαιρικής οξείδωσης των (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF, αποπειράθηκε η ποιοτική ταυτοποίηση των τελικών προϊόντων οξείδωσης των αντιδράσεών τους με τις ρίζες OH. Σημειώνεται ότι λόγω της παρουσίας και των δύο ισομερών ενώσεων στο μίγμα, του $ClCF=CH_2$ και της απαίτησης της απομάκρυνσης των ατόμων Cl με τη μορφή HCl, ώστε να μην ληφθούν συνδυαστικά προϊόντα και της χημείας χλωρίου, τα φάσματα υπέρυθρου ήταν εξ αρχής ιδιαίτερα πολύπλοκα. Αν συνεκτιμηθεί επίσης η παρουσία NO_x στον αντιδραστήρα, από την συνεχή παροχή HONO στο σύστημα, γίνεται αντιληπτό ότι ο ποσοτικός προσδιορισμός των αποδόσεων παραγωγής των τελικών προϊόντων οξείδωσης, για τα δύο ισομερή, ήταν ανέφικτος. Στο διάγραμμα Δ.5.20 παρουσιάζονται τα τελικά προϊόντα οξείδωσης, όπως ταυτοποιήθηκαν σε ένα τυπικό πείραμα κινητικής ριζών υδροξυλίου, σε συνθήκες θερμοκρασίας 296 K και πίεσης ≅ 500 Torr, με το μίγμα των τριών συστατικών.



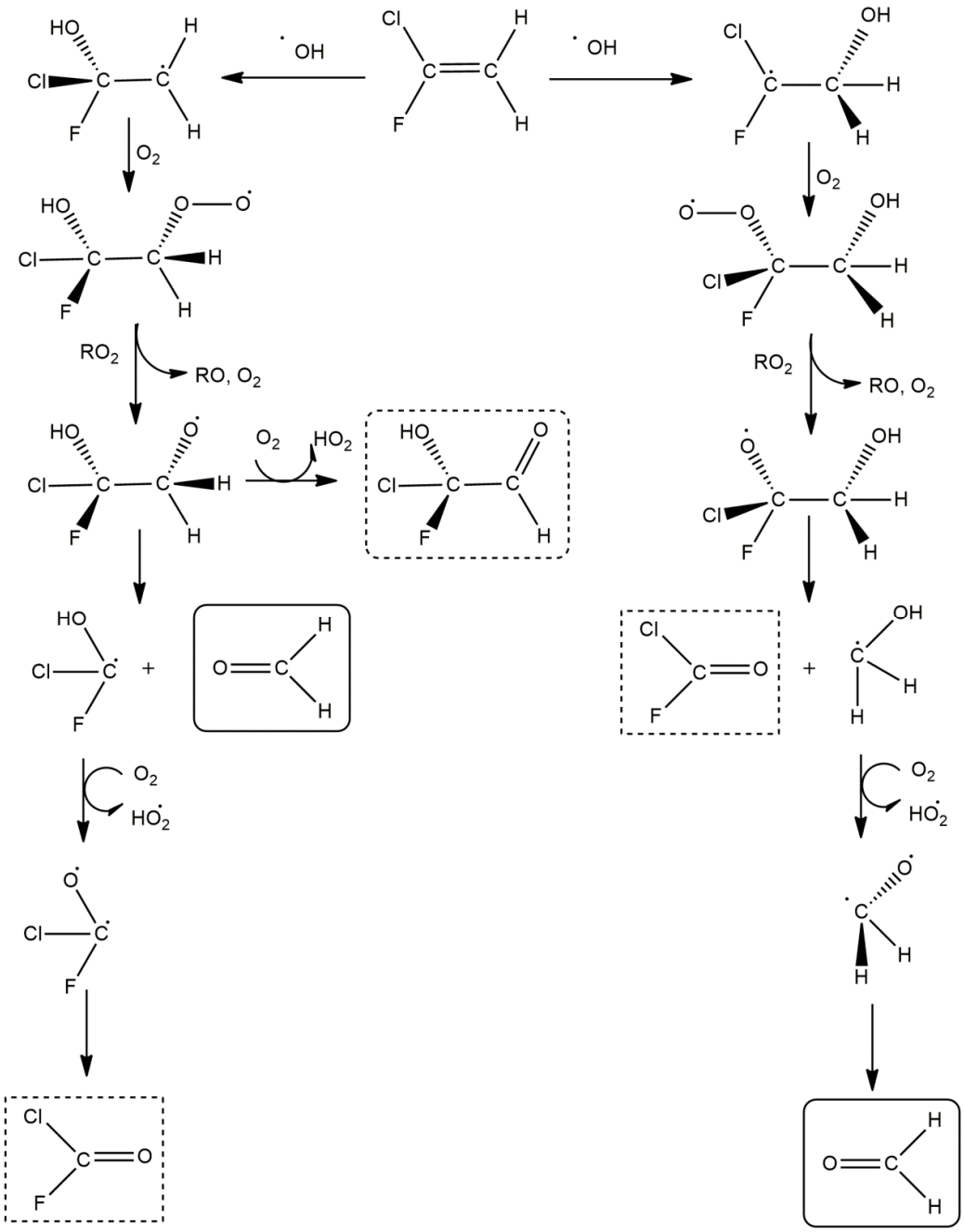
Δ.5.20 Ποιοτικός χαρακτηρισμός τελικών προϊόντων οξείδωσης των αντιδράσεων ριζών υδροξυλίου με το μίγμα (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF και την ένωση αναφοράς $CHF=CF_2$. Η σύγκριση του πειραματικού φάσματος με βιβλιογραφικά διαθέσιμα φάσματα παρατίθεται σε ξεχωριστά, ένθετα διαγράμματα. Ως τελικά προϊόντα ταυτοποιήθηκαν τα HC(O)F, FC(O)F, CO και CO_2, με τα NO_2, NO και N_2O να αποδίδονται σε χημεία που επάγει η παρουσία του HONO. Οι κορυφές που εμφανίζονται στις περιοχές 830-950, 1245-1320, 1365-1450 ,1640-1690 και 1770-1830 cm^{-1}, δεν ταυτοποιήθηκαν.

Στο εν λόγω διάγραμμα αποτυπώνονται τα προϊόντα των αντιδράσεων ριζών υδροξυλίου που αφορούν: α) στα τρία συστατικά του μίγματος (ισομερή (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF και $ClCF=CH_2$), β) στο μόριο αναφοράς $CHF=CF_2$, και γ) το αιθάνιο, παρουσία NO_x, που είναι

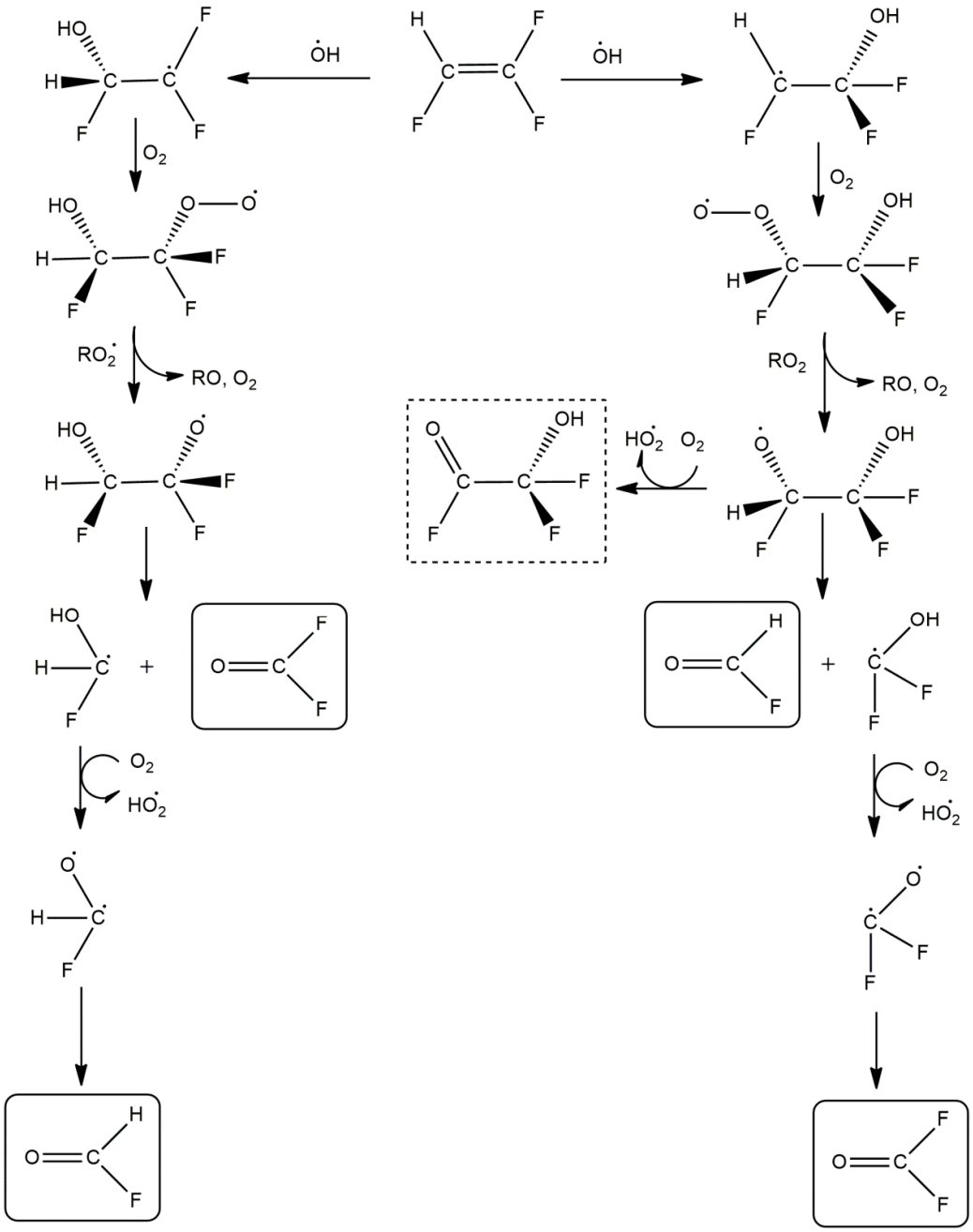
αντιπροσωπευτικές συνθήκες αστικών κέντρων και μολυσμένου περιβάλλοντος. Στα σχήματα 5.4 – 5.6 περιγράφεται το απλοποιημένο μηχανιστικό σχήμα ατμοσφαιρικής οξείδωσης των τριών υδροφθορο-ολεφινών του αντιδρώντος μίγματος ((*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF και $CHF=CF_2$), εκκινούμενης μέσω της αντίδρασής τους με τις ρίζες OH.



Σ.5.4 Απλοποιημένος προτεινόμενος μηχανισμός ατμοσφαιρικής οξείδωσης των ισομερών (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF, εκκινούμενος από ρίζες υδροξυλίου. Το μοναδικό τελικό προϊόν οξείδωσης, που ανιχνεύθηκε μέσω φασματοσκοπίας IR ήταν η μονοφθοριωμένη φορμαλδεΰδη, HC(O)F, η οποία σχηματίζεται με απόδοση 2:1 (*τετράγωνο πλαίσιο με συνεχή γραμμή*).



Σ.5.5 Απλοποιημένος προτεινόμενος μηχανισμός ατμοσφαιρικής οξείδωσης του $ClCF=CH_2$, εκκινούμενος από ρίζες υδροξυλίου. Το μοναδικό τελικό προϊόν οξείδωσης, που ανιχνεύθηκε μέσω φασματοσκοπίας IR ήταν η φορμαλδεΰδη, HC(O)H, η οποία σχηματίζεται με απόδοση 2:1 (*τετράγωνο, με συνεχή γραμμή πλαίσιο*), με τα υπόλοιπα πιθανά σχηματιζόμενα προϊόντα, τα οποία δεν ανιχνεύθηκαν, μέσω φασματοσκοπίας IR, να παρατίθενται σε διακεκομμένα πλαίσια.



Σ.5.6 Απλοποιημένος προτεινόμενος μηχανισμός ατμοσφαιρικής οξείδωσης του $CHF=CF_2$, εκκινούμενος από ρίζες υδροξυλίου. Τα κύρια προϊόντα που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται σε τετράγωνα πλαίσια με συνεχή γραμμή, ενώ σε πλαίσια με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται αντίστοιχα προϊόντα, τα οποία δεν ανιχνεύθηκαν, με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου.

Από το σύνολο των προϊόντων που ταυτοποιήθηκαν, μέσω σύγκρισης με διαθέσιμα βιβλιογραφικά φάσματα υπέρυθρου και βάσει των προτεινόμενων μηχανισμών για τις ενώσεις του μίγματος (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF και του $CHF=CF_2$ (Σ.5.4 έως Σ.5.6), συμπεραίνεται ότι: i) η μοφθοριωμένη φορμαλδεΰδη αποτελεί τελικό προϊόν της οξείδωσης των δύο ισομερών ενώσεων και του $CHF=CF_2$, ii) το FC(O)F αποτελεί αποκλειστικό προϊόν της οξείδωσης του $CHF=CF_2$, iii) η παρουσία CO ενδεχομένως να οφείλεται στην ετερογενή

υδρόλυση του HC(O)H, που αποτελεί προϊόν του $ClCF=CH_2$, iv) η παρουσία του CO_2 ενδεχομένως να προέρχεται από την διάσπαση ασταθών προϊόντων και v) τα οξείδια του αζώτου NO_2, NO και N_2O προέρχονται από την πρόδρομη ένωση HONO (§4.8.2, Δ.4.15). Σημειώνεται ότι υπάρχουν αρκετές μπάντες στο πειραματικό φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης, η ταυτοποίηση των οποίων δεν κατέστη δυνατή. Αξίζει να επισημανθεί ότι και τα δύο ισομερή αναμένεται να καταλήξουν στα ίδια τελικά προϊόντα οξείδωσης, καθώς κατά τον σχηματισμό του ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης, ο διπλός δεσμό ανοίγει και το σύστημα περιστρέφεται ελεύθερα, αποκαθιστώντας την ισορροπία στην ενεργειακή κατανομή των περιστροφικών βαθμών ελευθερίας ταχύτατα (10^{-12} s).

5.3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων- Σύγκριση με Βιβλιογραφία

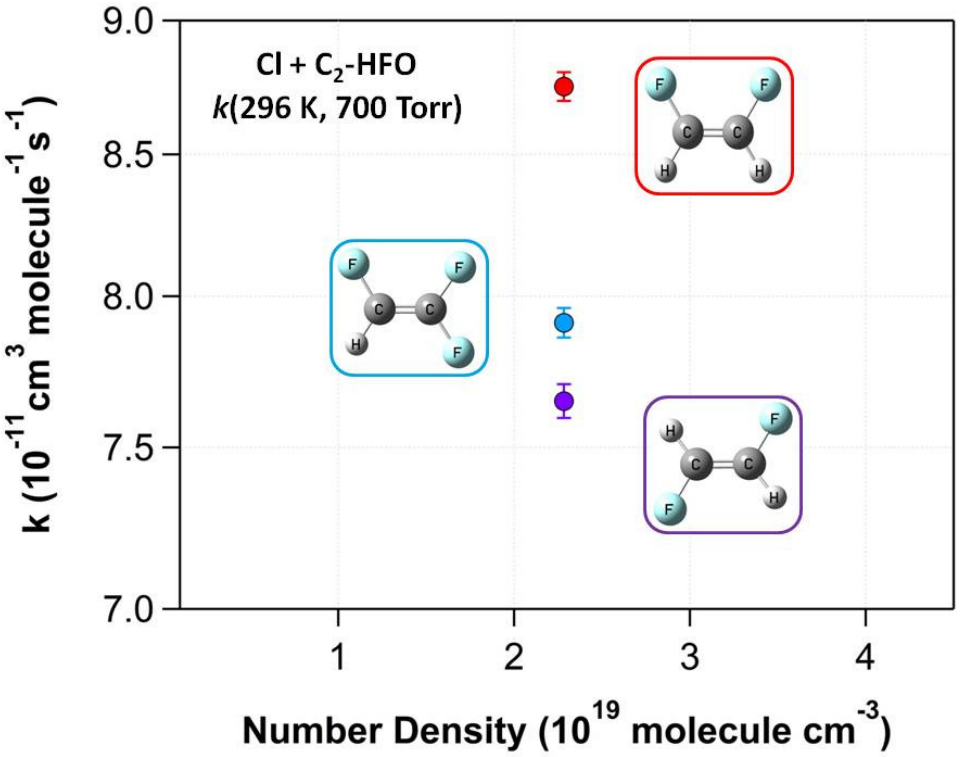
Η παρούσα εργασία στοχεύει στην διερεύνηση της επίδρασης του βαθμού και της θέσης φθορίωσης στην χημική δραστικότητα των υδροφθοροολεφινών (*HFO*), έναντι των κυρίαρχων οξειδωτικών της Τροπόσφαιρας, τις ρίζες OH και τα άτομα Cl. Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, ως ενώσεις-πρότυπα (*role model*) χρησιμοποιήθηκαν η πλήρης σειρά των απλούστερων HFO, τα φθοροϋποκατεστημένα αιθυλένια. Συγκεκριμένα, με την κινητική μελέτη των αντιδράσεων των ριζών OH και των ατόμων Cl με τα (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF και το $CHF=CF_2$ ολοκληρώνεται το σύνολο των C_2-HFO, που έχουν μελετηθεί στην ολότητά τους στο εργαστήριο μας[9] και από τους συνεργάτες μας.[3, 10] Τα κινητικά αποτελέσματα αναμένεται να χρησιμοποιηθούν για την κατανόηση της επίδρασης των ομολόγων των HFO ενώσεων, με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα. Καθόσον γνωρίζουμε, η παρούσα κινητική και μηχανιστική διερεύνηση των αντιδράσεων ατόμων Cl με το τριφθοροαιθυλένιο, και τα (*E*)- και (*Z*)- δίφθοροαιθυλένια αποτελούν την πρώτη διεξοδική μελέτη στη βιβλιογραφία και ως εκ τούτου δεν είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα. Όσον αφορά στην κινητική των ριζών υδροξυλίου με τις δύο ισομερείς ενώσεις (*E*)- και (*Z*)-1,1,-δίφθοροαιθυλένιο, όπως αναφέρθηκε και αναλύθηκε στην §5.2.3.2, η μοναδική διαθέσιμη μελέτη προέρχεται από την ομάδα των Tokuhashi *et al.*,[5-7] με τα αποτελέσματά τους να εμφανίζουν σημαντικές αποκλίσεις, από τα αντίστοιχα της παρούσας εργασίας. Στις παραγράφους που ακολουθούν σχολιάζονται, συγκριτικά, τα αποτελέσματα που αφορούν: i. στην κινητική των αντιδράσεων ατόμων Cl με το $CHF=CF_2$ και τα (*E*)- και (*Z*)- CHF=CHF, ii. στην κινητική των αντίστοιχων αντιδράσεων, που εκκινούν οι ρίζες OH, iii. στις τάσεις της χημικής δραστικότητας των C_2-HFO, έναντι των ατόμων Cl και των ριζών OH, καθώς επίσης στη συσχέτισή τους, με τη δομή των μορίων (*θέση και βαθμός φθορίωσης*) και τα ηλεκτρονιακά (*επαγωγικό και ανωμερικό φαινόμενο*) και στερεοχημικά φαινόμενα που την καθορίζουν και iv. στην ατμοσφαιρική επίδραση των C_2-HFO, μέσω εξαγωγής κρίσιμων ατμοσφαιρικών δεικτών (*ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής, RE και GWP*), χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, που αποτελούν θεσμοθετημένα μέτρα ελέγχου χρήσης των προτεινόμενων εναλλακτικών των HFC, βάσει παγκόσμιων συμφωνιών και πρωτοκόλλων (*Montreal Protocol, Kyoto Protocol, Kigali Amendment*).

5.3.1 Cl + C_2-HFO: Συσχέτιση Δομής – Χημικής Δραστικότητας

Στο διάγραμμα Δ.5.21 παρατίθενται, συγκριτικά, οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων των ατόμων Cl, με το σύνολο των C_2-HFO, k_1- k_3, σε θερμοκρασία 296 K και

πίεση 700 Torr. Όπως φαίνεται, το (*Z*)-CHF=CHF εμφανίζει τη μεγαλύτερη δραστικότητα, με το έτερο ισομερές, (*E*)-CHF=CHF, να είναι το λιγότερο δραστικό και το C_2-HFO, με τη μέγιστη φθορίωση, CHF=CF_2, να βρίσκεται ενδιάμεσα των δύο. Όπως έχει συζητηθεί, ο μηχανισμός της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης κυριαρχεί της απαγωγής ατόμων υδρογόνου, όσον αφορά στην ατμοσφαιρική οξείδωση ακόρεστων φθοριωμένων ενώσεων. Λαμβάνοντας δε υπόψη ότι πρόκειται για μία σύνθετη χημική διεργασία (*εξελίσσεται σε περισσότερα του ενός στάδια*) γίνεται άμεσα αντιληπτό ότι η αποκωδικοποίηση του ρόλου του βαθμού και της θέσης φθορίωσης των HFO, στη χημική τους δραστικότητα, αποτελεί ένα πολυπαραμετρικό πρόβλημα, με πολλές ανεξάρτητες συνιστώσες. Αρχικά, δεδομένου ότι τα άτομα Cl "αναζητούν" ηλεκτρονιακή πυκνότητα, αναμένεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και η χωρική κατανομή της στο διπλό δεσμό να διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο. Η χωρική διαμόρφωση των ηλεκτρονίων στα C_2-HFO καθορίζεται από τον αριθμό των φθορίων που περιέχει ο κάθε άνθρακας του διπλού δεσμού, καθώς λόγω την μεγαλύτερης ηλεκτραρνητικότητάς τους, αναμένεται να έλκουν προς το μέρος τους, μέσω σ-δεσμών (*-I: επαγωγικό φαινόμενο*), ηλεκτρονιακή πυκνότητα, παραμορφώνοντας το ηλεκτρονιακό νέφος και μειώνοντας την πυκνότητά του στην περιοχή όπου συμβαίνει η προσθήκη (*μείωση δραστικότητας*). Ταυτόχρονα, όμως, εξ αιτίας της παραπλήσιας ενέργειας που χαρακτηρίζουν τα *p* τροχιακά του άνθρακα και του φθορίου και της ικανής χωρικής απόστασης, μεταξύ των ατόμων φθορίου και του άνθρακα (~ 1.34 Å) είναι δυνατή η αποτελεσματική επιστροφή μέρους της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, μέσω *p-p* αλληλεπίδρασης, από το ηλεκτρονιακά "πλούσιο" φθόριο, προς τον άνθρακα, (*π-τύπου δεσμός επαναφοράς, ανωμερικό φαινόμενο*), προσαυξάνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στην περιοχή του διπλού δεσμού και συνακόλουθα, την δραστικότητα της ένωσης, έναντι των ηλεκτρονιόφιλων ατόμων Cl. Σημειώνεται ότι, κάθε άνθρακας των C_2-HFO διαθέτει μονάχα ένα κενό *p*-τροχιακό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δεξαμενή e^-, με αποτέλεσμα στην περίπτωση, που όταν ένας εκ των ανθράκων του διπλού δεσμού είναι υπερφθοριωμένος (F_2C=), να μπορεί μόνο το ένα άτομο F να λειτουργήσει ηλεκτρονιοδοτικά. Επιπλέον, η υποκατάσταση ατόμων υδρογόνου από το πιο ογκώδες άτομο F, θα έχει ως αποτέλεσμα η προσέγγιση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του διπλού δεσμού από τα άτομα Cl να γίνεται δυσχερέστερη (*στερική παρεμπόδιση – μείωση στερεής γωνίας αποτελεσματικής προσέγγισης*), φαινόμενο που θα γίνεται μονοπρόσημα εντονότερο, με την αύξηση του βαθμού φθορίωσης. Τέλος, κρίσιμο ρόλο αναμένεται να έχει η συμμετρία των μορίων, ιδιαίτερα στην περίπτωση των (*E*)- και (*Z*)-ισομερών, καθώς θα επιδράσει στην κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο διπλό δεσμό, ανάλογα με το αν ευνοείται το ανωμερικό φαινόμενο (p^+-p^+, p^--p^-) ή όχι (p^+-p^-). Ένας ποιοτικός τρόπος αποτύπωσης της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, στο διπλό δεσμό μπορεί να αναπαρασταθεί από τα φυσικά δεσμικά τροχιακά (*Natural Bonding Orbitals, NBO*), που θεωρούνται ενδιάμεσα, κατά την ακολουθία της δημιουργίας των μοριακών τροχιακών (*Molecular Orbitals, MO*), από ατομικά τροχιακά (*Atomic Orbitals, AO*). Τα NBO αναπαριστούν τα δεσμικά τροχιακά μέγιστης ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Με βάση τα ανωτέρω, στην περίπτωση των δύο ισομερών ενώσεων, (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF, η διαφορά δραστικότητας εντοπίζεται στη συμμετρία των μορίων, που όπως φαίνεται η (*Z*)-διαμόρφωση ευνοεί το ανωμερικό φαινόμενο και η δραστικότητα του συγκεκριμένου ισομερούς αναμένεται να είναι μεγαλύτερη. Η υποκατάσταση ενός ακόμα ατόμου υδρογόνου, από ένα άτομο φθορίου, στο (*E*)-ισομερές, θα απενεργοποιήσει περαιτέρω την δραστικότητα, μέσω του *-I* επαγωγικού φαινομένου και των προσαυξημένων

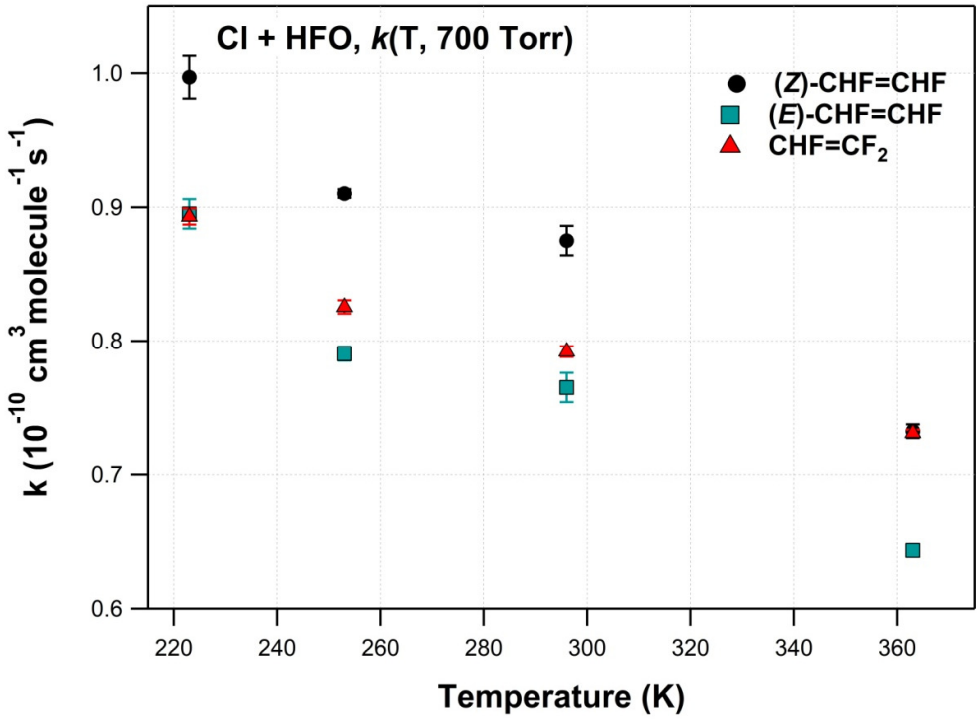
παρεμποδίσεων, κατά την προσέγγιση των ατόμων Cl στο διπλό δεσμό. Συγχρόνως, όμως, το ανωμερικό φαινόμενο θα έχει το αντίθετο αποτέλεσμα, καθώς η επιστροφή ηλεκτρονιακής πυκνότητας προς τον άνθρακα θα εμπλουτίσει το εντοπισμένο ηλεκτρονιακό νέφος του διπλού δεσμού. Το τελευταίο φαινόμενο φαίνεται να υπερτερεί των άλλων δύο ανταγωνιστικών του, συνολικά, καθώς η δραστικότητα του CHF=CF_2 είναι μεγαλύτερη από αυτήν του (*E*)-CHF=CHF. Συγκριτικά με το (*Z*)-ισομερές, όπου το κέρδος στη δραστικότητα, λόγω του ανωμερικού φαινομένου είναι το ίδιο, η παρουσία ενός επιπλέον φθορίου, στο CHF=CF_2 λειτουργεί ανασταλτικά ως προς τη δραστικότητα και όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ.5.21, η δραστικότητα του τελευταίου, έναντι των ατόμων Cl είναι μικρότερη.



Δ.5.21 Συγκριτική αποτύπωση της επίδρασης του βαθμού και της θέσης φθορίωσης στην χημική δραστικότητα των C_2-HFO, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, έναντι των ατόμων Cl. Οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων (*συμπαγείς κύκλοι*) αναφέρονται σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr, με τη χρωματική κωδικοποίησή τους να αντιστοιχεί στο εκάστοτε HFO, που παρατίθεται ένθετα στο διάγραμμα, εντός πλαισίου αντίστοιχου χρώματος.

Πέραν των ηλεκτρονιακών και στερεοχημικών φαινομένων, όπως αναλύθηκε διεξοδικά στις προηγούμενες παραγράφους, η συνολική δραστικότητα των HFOs εξαρτάται επιπλέον από όλες τις συνθήκες στις οποίες συντελείται η διεργασία. Δεδομένου ότι οι αντιδράσεις των ατόμων Cl με τα HFO συμβαίνουν μέσω σχηματισμού ενός δονητικοπεριστροφικά διεγερμένου ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης, κρίνεται αναγκαία η συμπερίληψη της επίδρασης της θερμοκρασίας και της πίεσης του συστήματος, στην συνολική δραστικότητα των ενώσεων. Στο διάγραμμα Δ.5.22 αναπαρίστανται, συγκριτικά, οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων των ατόμων Cl με τα τρία HFO που μελετήθηκαν, συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε πίεση 700 Torr, η οποία προσεγγίζει το όριο άπειρης πίεσης. Για το

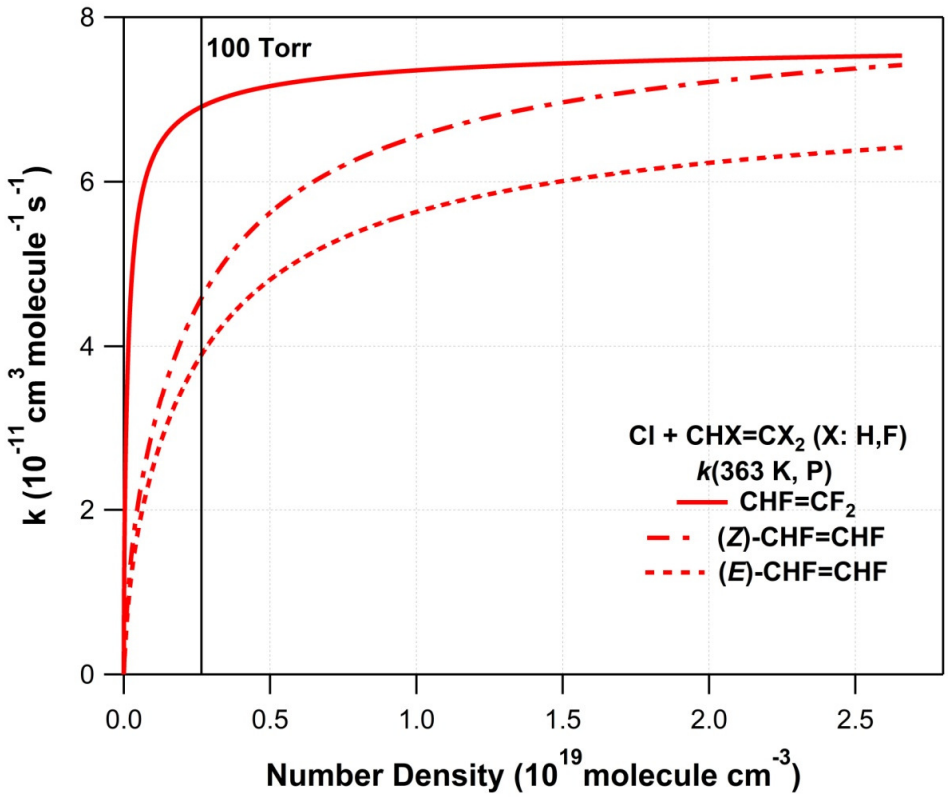
σύνολο των αντιδράσεων ο συντελεστής ταχύτητάς τους εμφάνισε μικρή, αλλά συστηματικά αντίστροφη τάση, ως προς τη θερμοκρασία, με την αντίδραση Cl + CHF=CF_2 να εμφανίζει την μικρότερη μεταβολή. Όσον αφορά στις αντίστοιχες αντιδράσεις για τις δύο ισομερείς ενώσεις, οι συντελεστές ταχύτητάς τους εμφάνισαν παρεμφερή εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Σημειώνεται ότι η θερμοκρασία ως παράμετρος της αντίδρασης καθορίζει το θερμικό περιεχόμενο του συστήματος και επιδρά στο εύρος κατανομής του μεταξύ των δονητικοπεριστροφικών επιπέδων του ασταθούς διεγερμένου adduct (*πυκνές ενεργειακές καταστάσεις*). Το τελευταίο διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο για την αποτελεσματική σταθεροποίηση της στατιστικής κατανομής του διεγερμένου ενδιαμέσου, μέσω κρούσεων (*φυσική διαδικασία μεταφοράς ενέργειας*) και αποτυπώνεται στην εξάρτηση του δραστικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από την πίεση.



Δ.5.22 Διάγραμμα εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας των τριών αντιδράσεων ατόμων Cl με τα C_2-HFO, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε πίεση 700 Torr, *k*(T,700 Torr). Τα HFO παρατίθενται ένθετα και αντιστοιχίζονται στα πειραματικά δεδομένα με χρωματική κωδικοποίηση.

Στο διάγραμμα Δ.5.23 φαίνονται οι προσαρμογές των πειραματικά μετρούμενων συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων των ατόμων Cl με τα τρία C_2-HFO, όπως προέκυψαν κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων στους 363 K, συναρτήσει της πίεσης. Οι 363 K επιλέχθηκαν ως πιο αντιπροσωπευτική αναπαράσταση του φαινομένου, καθώς πρόκειται για τη θερμοκρασία, στην οποία η μεταβολή των *k*(363 K, P) καταγράφεται πιο ευαίσθητα, για το εύρος των πειραματικών πιέσεων. Όπως φαίνεται, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης για το τριφθοροαιθυλένιο εμφανίζει την μικρότερη εξάρτηση από την πίεση με την τιμή του να μεταβάλλεται ελάχιστα όσον αφορά στις πιέσεις που απαντώνται στην Τροπόσφαιρα (*>100 Torr*). Η αντίστοιχη μεταβολή του, σε μικρότερες θερμοκρασίες, για το

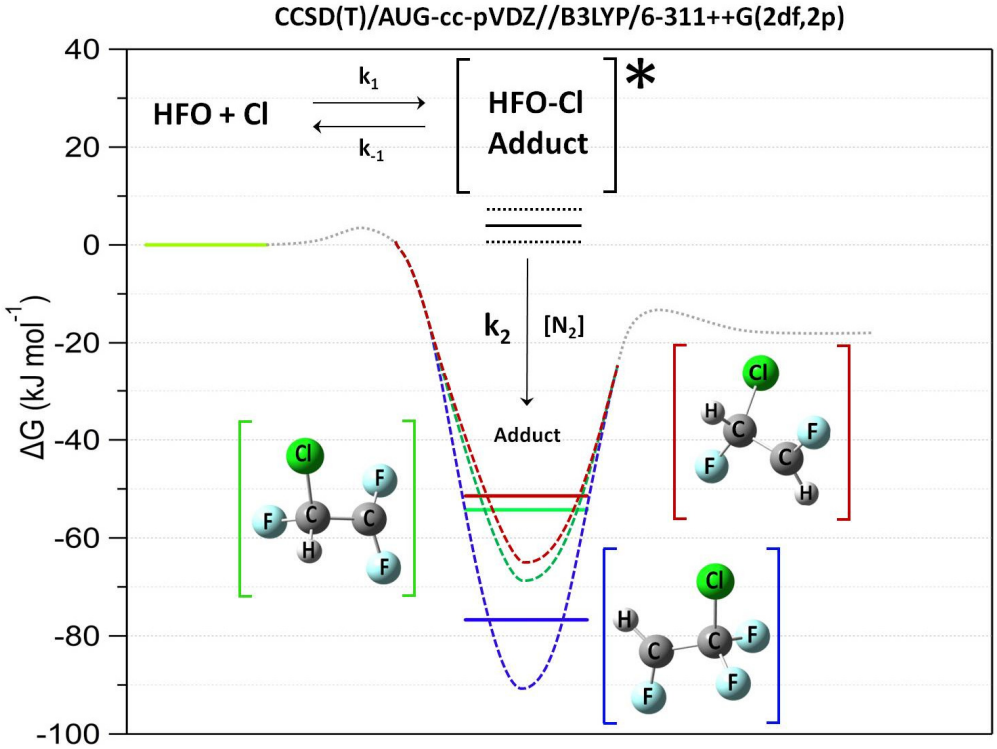
ίδιο εύρος πιέσεων, αναμένεται να είναι ακόμα μικρότερη και συνεπώς για τον τροποσφαιρικό χρόνο ζωής της συγκεκριμένης ένωσης, η εξάρτησή του από την πίεση δεν χρειάζεται να συμπεριληφθεί σε μοντέλα προσομοίωσης της ατμόσφαιρας. Αντίθετα, οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων των ατόμων Cl με τα δύο ισομερή φθοροαιθυλένια εμφανίζουν αξιοσημείωτη εξάρτηση από την πίεση, γεγονός που καταδεικνύει, πως το κοινό διεγερμένο ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης που σχηματίζουν είναι σημαντικά πιο ασταθές.



Δ.5.23 Διάγραμμα εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων Cl + C_2-HFO από την πίεση στην θερμοκρασία των 363 K, *k*(363 K, P). Παρατηρείται ότι ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CHF=CF_2, σε πιέσεις που συναντώνται στην τροπόσφαιρα (*άνω των 100 Torr*) δεν εμφανίζει σημαντική εξάρτηση από την πίεση.

Συνδυάζοντας τα δεδομένα της εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας από την θερμοκρασία και την πίεση, παρατηρείται ότι η παρουσία τριών ατόμων φθορίου στο μόριο των HFO (*τριφθοροαιθυλένιο*) προσαυξάνει σημαντικά τη σταθερότητα του ενεργοποιημένου ενδιαμέσου (*excited adduct*), γεγονός που αποδίδεται στην προσαυξημένη πυκνότητα των δονητικοπεριστροφικών καταστάσεων του excited adduct. Συγκεκριμένα, η υποκατάσταση ενός ακόμα υδρογόνου από το μεγαλύτερο F, οδηγεί στην αύξηση της ανηγμένης μάζας του μορίου και κατά συνέπεια της ροπής αδράνειας, *I* ($I = \mu r^2$), μειώνοντας την περιστροφική σταθερά B ($B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$). Ως εκ τούτου, η ενεργειακή απόσταση μεταξύ των περιστροφικών επιπέδων ($\Delta E = 2B(J+1)$) μειώνεται και η περιστροφική συνάρτηση κατανομής μεγαλώνει, καθιστώντας τη μεταφορά ενέργειας, μέσω κρούσεων πιο αποτελεσματική. Το τελευταίο είναι σε πλήρη συνέπεια με τα

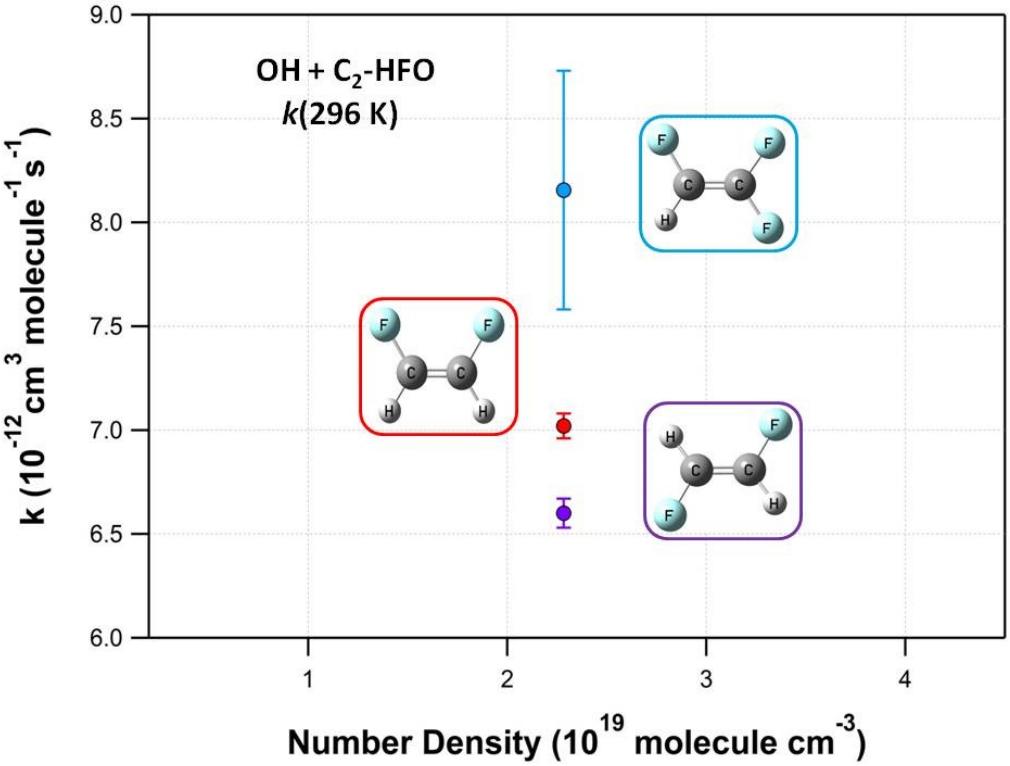
αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών, όπου όπως αποτυπώνεται στο διάγραμμα Δ.5.24, το θερμικά σταθεροποιημένο adduct του CHF=CF_2, είναι μακράν το σταθερότερο. Επιπλέον φαίνεται ότι και τα δύο διαφορετικά adduct που δύνανται να σχηματιστούν κατά την προσθήκη των ατόμων Cl στους χημικά διαφορετικούς άνθρακες του διπλού δεσμού του CHF=CF_2 είναι σταθερότερα, συγκριτικά με το μοναδικό adduct που σχηματίζεται για τις δύο ισομερείς ενώσεις (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF. Αξίζει να επισημανθεί, ότι μεταξύ των δύο adduct Cl•••CHF-CF_2 και CHF-CF_2•••Cl, το σταθερότερο είναι αυτό που περιγράφει την προσθήκη των ατόμων χλωρίου στον υπερφθοριωμένο άνθρακα, ενώ συγκρίνοντας τα adducts Cl•••CHF-CF_2 και Cl•••CHF-CHF, σταθερότερο είναι το πρώτο, γεγονός που παρέχει επιπλέον ενδείξεις για το ρόλο ενός επιπλέον φθορίου στο μόριο. Συνεπώς, όσον αφορά στην επίδραση του βαθμού φθορίωσης, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει σε αντιδράσεις απευθείας απαγωγής ατόμων υδρογόνου, κυρίαρχος μηχανισμός αποικοδόμησης κορεσμένων ενώσεων, κατά την προσθήκη, μπορεί να οδηγήσει σε προσαύξηση της χημικής δραστικότητας. Πρέπει, εν τούτοις, να επισημανθεί, ότι καθώς πρόκειται για ένα πολυπαραγοντικό πρόβλημα, κάθε ένωση αποτελεί μία ανεξάρτητη περίπτωση. Ιδιαίτερα χρήσιμη βοήθεια, στην προσπάθεια κατανόησης του συνόλου των φαινομένων που επηρεάζουν τη χημική δραστικότητα, παρέχουν οι στοχευμένοι και σωστά σχεδιασμένοι μοριακοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί, συνδυαστικά με τα πειραματικά αποτελέσματα, που δύνανται να χαρτογραφήσουν πλήρως την πορεία της αντίδρασης, τουλάχιστον ποιοτικά.



Δ.5.24 Συγκριτικό διάγραμμα της κανονικοποιημένης Ελεύθερης Ενέργειας Gibbs, ως προς τα αντιδρώντα των διεργασιών, για τα τρία χαρακτηρισμένα adduct του μηχανισμού, όπως προσδιορίστηκε, μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών, σε επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/AUG-cc-pVDz//B3LYP/6-311++G(2df,2p). Επισημαίνεται ότι οι γεωμετρίες των adduct, οι ποιοτικές καμπύλες δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας και οι ενέργειες μηδενικής στάθμης, παρατίθενται ένθετα με χρωματική κωδικοποίηση.

5.3.2 Χημεία Ριζών OH + C_2-HFO

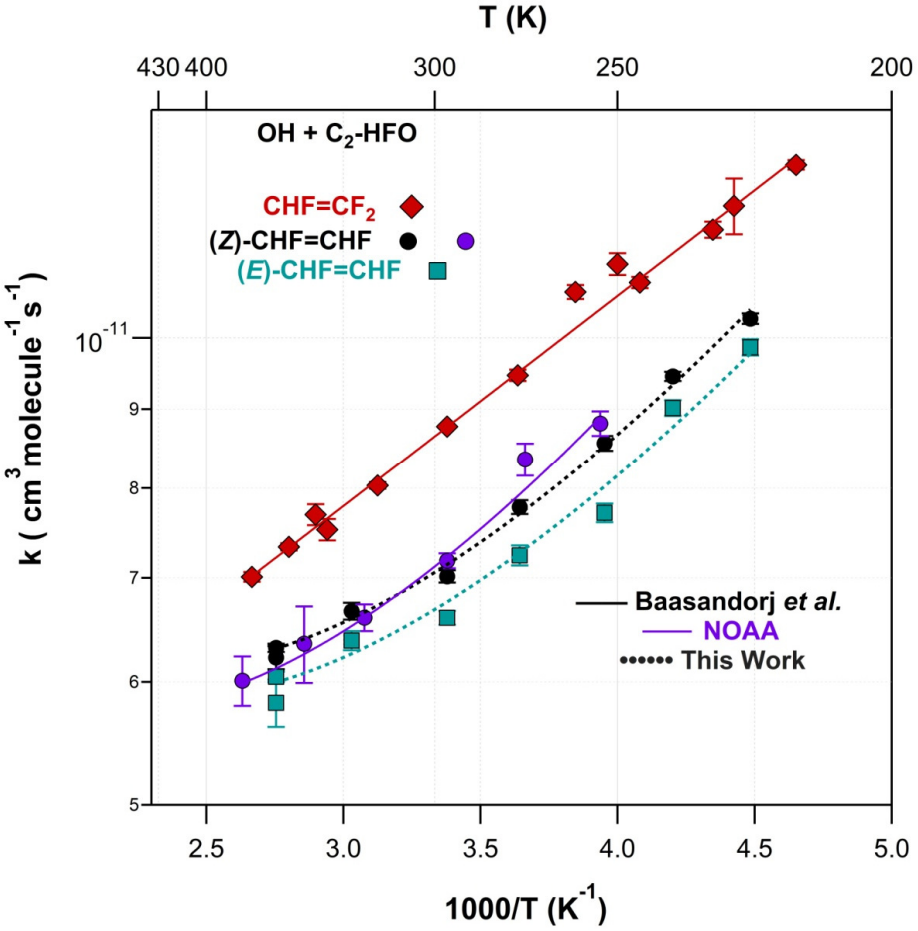
Στο διάγραμμα Δ.5.25 παρατίθενται, συγκριτικά, οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH με τις C_2-HFO ενώσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Όπως παρατηρείται, η τάση της δραστικότητας των τριών ενώσεων διαφοροποιείται σε σχέση με εκείνη των ατόμων Cl (Δ.5.21), με τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης OH + $CHF=CF_2$ να είναι, σε αυτή την περίπτωση, ο μεγαλύτερος από τους αντίστοιχους, που αφορούν στις ισομερείς ενώσεις (*E*)-και (*Z*)-CHF=CHF. Όσον αφορά στη δραστικότητα των ισομερών ενώσεων, και στην περίπτωση των αντιδράσεων που εκκινούν οι ρίζες υδροξυλίου, το (*Z*)-ισομερές εξακολουθεί να είναι πιο δραστικό, γεγονός που ενδεικνύει ότι η μηχανιστική πορεία που ακολουθούν οι αντιδράσεις ατόμων Cl και ριζών υδροξυλίου είναι παρεμφερείς. Η βασική διαφορά τους αφορά στη φύση της δραστικής οντότητας, καθώς οι ρίζες υδροξυλίου, ως δίπολα, $^{\delta-}O\text{-}H^{\delta+}$, ευνοούν αλληλεπιδράσεις τύπου δεσμού υδρογόνου (-C-F---H-O-), με τα φθόρια των HFO και με τον τρόπο αυτό a. προσανατολίζουν το οξυγόνο προς το διπλό δεσμό και b. μειώνουν το θερμικό περιεχόμενο του συστήματος, σταθεροποιώντας περισσότερο το σχηματιζόμενο δονητικοπεριστροφικά διεγερμένο ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης.



Δ.5.25 Συγκριτικό διάγραμμα των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH με τα C_2-HFO της παρούσας εργασίας, σε θερμοκρασία δωματίου, 296 K. Οι συντελεστές ταχύτητας που αφορούν στις δύο ισομερείς ενώσεις προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία, ενώ ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης OH + $CHF=CF_2$ αντλήθηκε από την βιβλιογραφία.[11]

Βάσει των ανωτέρω, η παρουσία περισσότερων φθορίων στον ίδιο άνθρακα του διπλού δεσμού αναμένεται να ενισχύσει τη δραστικότητα των HFO, όπως ακριβώς παρατηρείται στην περίπτωση του $CHF=CF_2$.

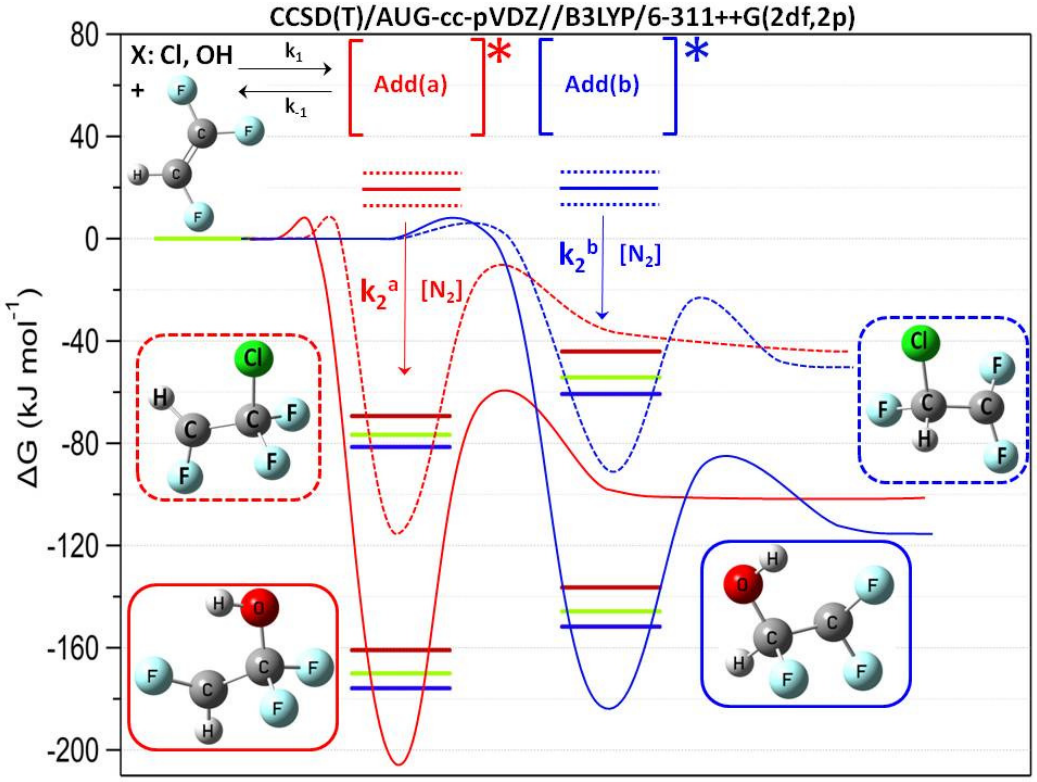
Η τάση της δραστικότητας των C_2-HFO, όπως αποτυπώνεται στο διάγραμμα Δ.5.25 διατηρείται σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών, για τις οποίες μετρήθηκαν οι συντελεστές ταχύτητας των τριών αντιδράσεων (Δ.5.26). Η μεγαλύτερη σταθεροποίηση των excited adduct που σχηματίζουν οι ρίζες OH, επιβεβαιώνεται επίσης από το γεγονός, ότι για το σύνολο των τριών αντιδράσεων που μελετήθηκαν, οι προσδιοριζόμενοι συντελεστές ταχύτητας μετρήθηκαν ανεξάρτητοι από την πίεση στο εύρος που διεξήχθησαν πειράματα, και καλύπτουν υψομετρικά όλη την Τροπόσφαιρα.



Δ.5.26 Συγκεντρωτικό διάγραμμα Arrhenius της εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων OH + C_2-HFO από την θερμοκρασία, σε εύρος 223 – 363 K. Με διακεκομμένη καμπύλη παρατίθενται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, για τις δύο ισομερείς ενώσεις (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF, ενώ με συνεχείς καμπύλες τα αντίστοιχα δεδομένα που μετρήθηκαν από συνεργάτες του εργαστηρίου μας, και αφορούν στις αντιδράσεις OH + (*Z*)-CHF=CHF[8] και $CHF=CF_2$.[3]

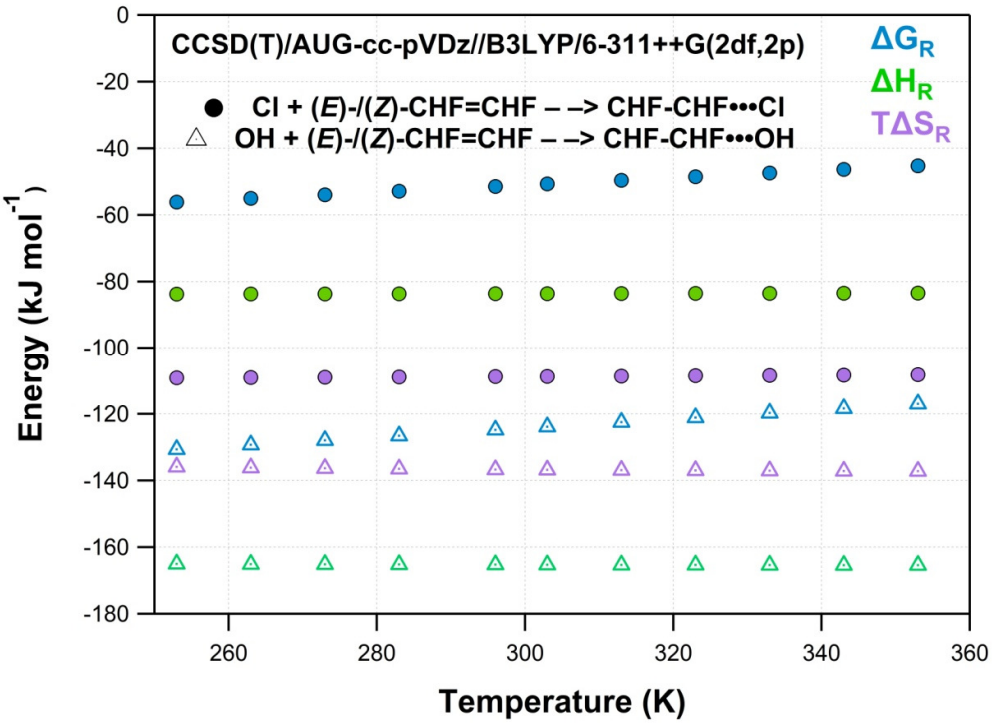
Επικουρικά των πειραματικών παρατηρήσεων, το φαινόμενο της αυξημένης σταθεροποίησης των ενδιαμέσων προϊόντων προσθήκης, στην περίπτωση των αντιδράσεων των ριζών OH, διερευνήθηκε μέσω μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών, κατά τους

οποίους υπολογίστηκε η θερμοχημεία σχηματισμού τους, για το σύνολο των αντιδράσεων της παρούσας μελέτης. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα Δ.5.27 παρουσιάζονται, συγκριτικά, οι τιμές της Ελεύθερης Ενέργειας Gibbs, ΔG_r, που υπολογίστηκαν για τον σχηματισμό των σταθεροποιημένων adduct, τόσο για τις αντιδράσεις ατόμων Cl, όσο και για τις αντίστοιχες των ριζών OH, με το CHF=CF_2. Αντίστοιχα στο διάγραμμα Δ.5.28 αποτυπώνονται οι θερμοχημικές παράμετροι που υπολογίστηκαν για τις αντιδράσεις των $X^{\bullet}$ (X: Cl, OH), με τις δύο ισομερείς ενώσεις (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF, με τα αντίστοιχα δεδομένα για το σύνολο των ενώσεων να παρατίθενται αναλυτικά στους πίνακες του Παραρτήματος ΠΠ.1 και ΠΠ.2. Όπως φαίνεται, οι αντιδράσεις των ριζών OH οδηγούν σε θερμικά σταθεροποιήμενα adduct μεγαλύτερης σταθερότητας, σε σχέση με τα αντίστοιχα που παράγονται κατά τις αντιδράσεις ατόμων χλωρίου, γεγονός που επιβεβαίωνει το επιπλέον όφελος σταθεροποίησης που προσδίδει στο σύστημα η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση του υδρογόνου των ριζών OH, με γειτνιάζοντα άτομα F. Στο ίδιο ακριβώς συμπέρασμα μπορεί να οδηγηθεί κάποιος, παρατηρώντας τη βελτιστοποιημένη γεωμετρία των adduct, όπου παρατηρείται ο προσανατολισμός "άγκιστρου" στα OH-adducts. Επισημαίνεται ότι όσο απομακρύνονται τα άτομα φθορίου από το χώρο προσέγγισης των ριζών OH, το φαινόμενο εξασθενεί.



Δ.5.27 Συγκριτικό ενεργειακό διάγραμμα του σχηματισμού των θερμικά σταθεροποιημένων adduct, των αντιδράσεων $X^{\bullet}$ (X: Cl, OH) + CHF=CF_2. Οι βελτιστοποιημένες δομές των adduct (ένθετα με χρωματική κωδικοποίηση) και οι τιμές της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG_r, υπολογίστηκαν σε επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/AUG-cc-pVDZ//B3LYP/6-311++G(2df,2p). Οι δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες που διακρίνονται με συνεχείς ή διακεκομμένες γραμμές είναι προσεγγιστικές και δεν πρόκειται για προϊόν υπολογισμών. Τα adduct που σχηματίζονται από την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη των ριζών υδροξυλίου είναι σημαντικά σταθερότερα, σε σχέση με τα αντίστοιχα των ατόμων Cl.

Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί, ότι όσον αφορά στην επίδραση των στερικών παρεμποδίσεων, στις αντιδράσεις των ατόμων Cl και των ριζών OH, αναμένεται να είναι παρόμοια, καθώς, αν για λόγους απλότητας θεωρηθούν ως σφαίρες, η ενεργός διατομή των δύο οντοτήτων είναι παρεμφερής. Βασική διαφορά, βέβαια, αποτελεί η αξίωση προσανατολισμού, όπου σε μια απλουστευμένη προσέγγιση, από το στατιστικό σύνολο των ριζών OH που πληρούν τις ενεργειακές απαιτήσεις και αγνοώντας, προς το παρόν, τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου μεταξύ $^{\delta-}O\text{-}H^{\delta+}\text{---}F^{\delta-}C$, μόνο οι μισές προσβολές θα είχαν το οξυγόνο στραμμένο προς την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού.

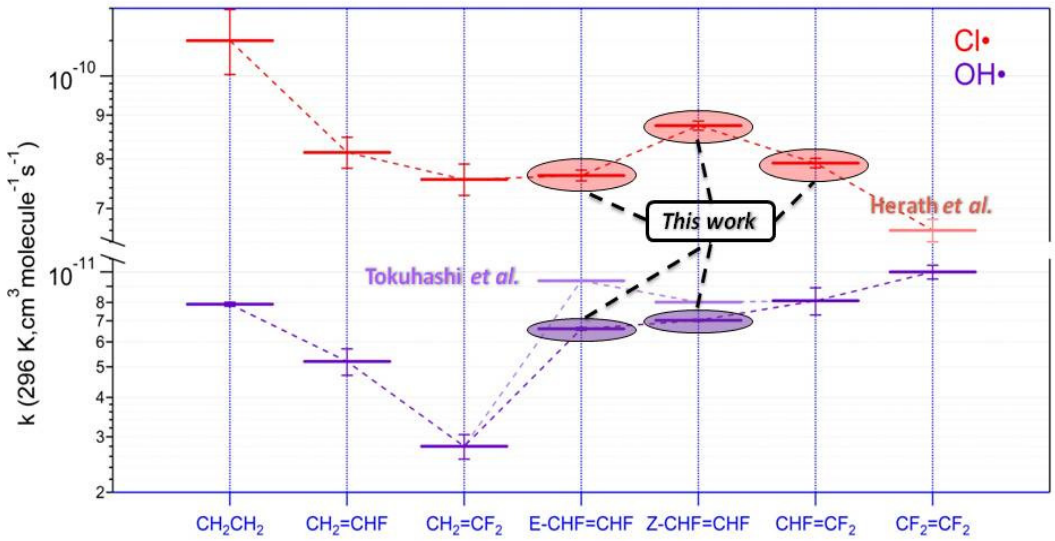


Δ.5.28 Απεικόνιση της εξάρτησης των θερμοχημικών παραμέτρων, που αφορούν στις αντιδράσεις $X^{\bullet}$ (X: Cl, OH) + (*E*)-/(*Z*)-CHF=CHF, από την θερμοκρασία, όπως υπολογίστηκαν σε επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/AUG-cc-pVDZ//B3LYP/6-311++G(2df,2p).

5.3.3 Συνολική Αποτίμηση Χημικής Δραστικότητας των C_2-HFO έναντι Cl και OH

Για την ενδελεχή και συγκριτική διερεύνηση της τάσης της δραστικότητας των C_2-HFO έναντι ριζών υδροξυλίου και ατόμων χλωρίου, κατασκευάστηκε διάγραμμα όπου συγκρίνονται, κατά αντιπαράσταση, οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων και των δύο δραστικών οντοτήτων με το σύνολο της σειράς των C_2-HFO, στους 296 K. Στο διάγραμμα Δ.5.29 συμπεριλαμβάνονται επίσης, για λόγους σύγκρισης, το αιθυλένιο και το υπερφθοριωμένο αιθυλένιο, προκειμένου να αναπαρασταθεί πλήρως η επίδραση του βαθμού και της θέσης φθορίωσης στην απλούστερη σειρά των HFO. Όπως παρατηρείται, η μεταβολή των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων που εκκινούν οι δύο δραστικές οντότητες είναι παρόμοια, με εξαίρεση την περίπτωση του $CHF=CF_2$, η οποία αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Επιπλέον, οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων των

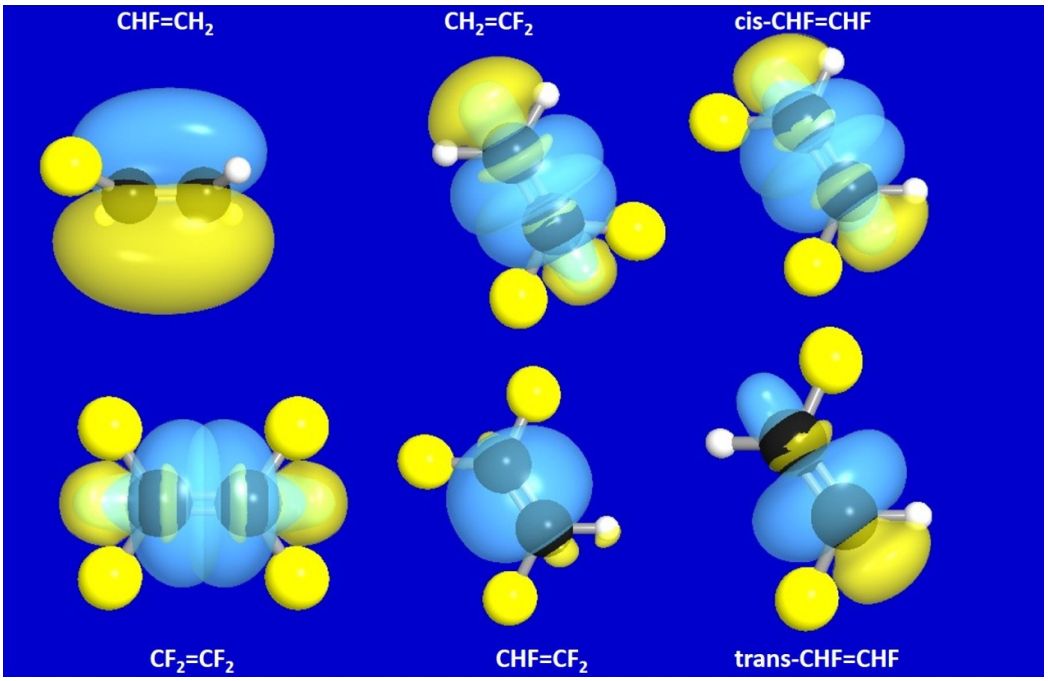
ατόμων Cl είναι περίπου μία τάξη μεγέθους μεγαλύτεροι (*~10^{-11} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$*), σε σχέση με τους αντίστοιχους των ριζών υδροξυλίου (*~10^{-12} $cm^3molecule^{-1}s^{-1}$*). Η διαφορά αυτή μπορεί ποιοτικά να ερμηνευτεί από την σημαντικά μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή συγγένεια των ατόμων Cl έναντι της αντίστοιχης των ριζών OH (*OH: 1.38 eV, Cl: 3.61 eV*).[12] Τα άτομα Cl, πλησιάζοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού φέρονται να μπορούν να διαχειριστούν καλύτερα τις απωστικές αλληλεπιδράσεις (*αυξημένη ικανότητα να προσλάβουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα*), με αποτέλεσμα η δυναμική ενεργειακή επιφάνεια της αντίδρασης να αναμένεται να ευνοεί τη χημεία χλωρίου. Μία επίσης σημαντική διαφορά, η οποία αναλύθηκε νωρίτερα, αφορά στη χαμηλότερη σταθερότητα των σχηματιζόμενων adduct κατά την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη των ατόμων Cl. Επισημαίνεται ωστόσο, ότι ακόμα και για την περίπτωση των C_2-HFO, όπου το φαινόμενο αναμένεται να είναι εντονότερο, σε εύρος πιέσεων σχετικών με την τροπόσφαιρα, >100 Torr, η επίδραση του φαινομένου στη συγκριτική δραστικότητα ατόμων Cl και ριζών OH είναι αμελητέα, για την πλειονότητα των μελών της σειράς, με τη λιγότερο φθοριωμένη ένωση να εμφανίζει τη μεγαλύτερη εξάρτηση.



Δ.5.29 Συγκεντρωτικό διάγραμμα των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων X• (X: Cl, OH) με το σύνολο της σειράς των ενώσεων C_2-HFO. Για την βέλτιστη αναπαράσταση της τάσης της δραστικότητας της εν λόγω σειράς ανάλογα με τον βαθμό και την θέση φθορίωσης, συμπεριλαμβάνονται οι αντίστοιχοι συντελεστές ταχύτητας των ενώσεων $CH_2=CH_2$ και $CF_2=CF_2$. Οι συντελεστές ταχύτητας που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται σε πλαίσια, με τους υπόλοιπους συντελεστές να αντλούνται από διαθέσιμες βιβλιογραφίες.[5-7, 11, 13]

Ένα ιδιαίτερα σημαντικό συμπέρασμα που εξάγεται από το διάγραμμα Δ.5.29 είναι ότι η χημεία χλωρίου, η οποία αποτελεί ένα λιγότερο περίπλοκο εργαστηριακό εγχείρημα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οδηγός για την πρόβλεψη της τάσης της δραστικότητας του κυρίαρχου ατμοσφαιρικού οξειδωτικού, τις ρίζες υδροξυλίου, καθώς η εν γένει συμπεριφορά τους κατά την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη είναι παρεμφερής. Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται και στις δύο περιπτώσεις συγκρίνοντας την τάση των συντελεστών ταχύτητας των ριζών OH με τα $CH_2=CH_2$, $CHF=CH_2$, $CF_2=CH_2$, $CHF=CF_2$ και $CF_2=CF_2$ φαίνεται, ότι ενώ αρχικά η εισαγωγή ενός ατόμου φθορίου στο αιθυλένιο οδηγεί σε μείωση της

δραστικότητας, η περαιτέρω, σταδιακή φθορίωση, με εξαίρεση την εισαγωγή του δεύτερου φθορίου στον ίδιο άνθρακα, οδηγεί σε συστηματική αύξηση του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων, γεγονός που ποιοτικά μπορεί να προσεγγιστεί εξετάζοντας την επίδραση του βαθμού φθορίωσης στη χωρική κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, στην περιοχή του διπλού δεσμού. Όπως συζητήθηκε στην παράγραφο §5.3.1 η μέγιστη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στην περιοχή του διπλού δεσμού μπορεί προσεγγιστικά να υπολογιστεί μέσω υπολογισμού των NBO, για το κάθε HFO. Στο σχήμα Σ.5.7 φαίνονται τα NBO όπως υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας συνδυαστικά DFT υπολογισμούς που διεξήχθησαν με τη χρήση του λογισμικού πακέτου *Gaussian*16[14] και το NBO 6.0 analysis program.



Σ.5.7 Απεικόνιση των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων των δεσμών >C=C< για όλες τις ενώσεις της σειράς C_2-HFO και για το CF_2=CF_2, οι οποίες υπολογίστηκαν με την χρήση NBO (*Natural Bond Orbitals*) υπολογισμών.

Στο σχήμα φαίνεται με γαλάζιο χρώμα η χωρική κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για όλα τα HFO και δύο από τις σημαντικότερες παρατηρήσεις είναι 1. η δραστικότητα του (*E*)-ισομερούς της σειράς, κατά την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη ριζών OH ή ατόμων Cl αναμένεται να είναι μικρότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη του (*Z*)-CHF=CHF, ενώ συγχρόνως, φαίνεται ότι αυξανομένης της φθορίωσης η ηλεκτρονιακή πυκνότητα εντοπίζεται στο διπλό δεσμό. Και οι δύο παρατηρήσεις είναι πλήρως συνεπείς με τα κινητικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και ειδικά για την περίπτωση των (*E*)- και (*Z*)-ισομερών, όπου παρατηρήθηκε αντίστροφη τάση, συγκριτικά με την εργασία των Tokuhashi *et al.*[5-7], παρέχεται μία ακόμα ένδειξη της εγκυρότητας των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας. Τέλος, παρά το γεγονός ότι δεν μπορούν να εξαχθούν ποσοτικά δεδομένα, η απλή αναπαράσταση των NBO παρέχει μία ποιοτική ένδειξη για τη διαφοροποίηση στην ηλεκτρονιακή κατανομή, πλησίον της περιοχής των χημικά διαφορετικών ανθράκων του διπλού δεσμού και ως εκ τούτου της διαφορετικής προτίμησης των δραστικών ανθράκων, όσον αφορά στην κατανομή της ηλεκτρονιακής

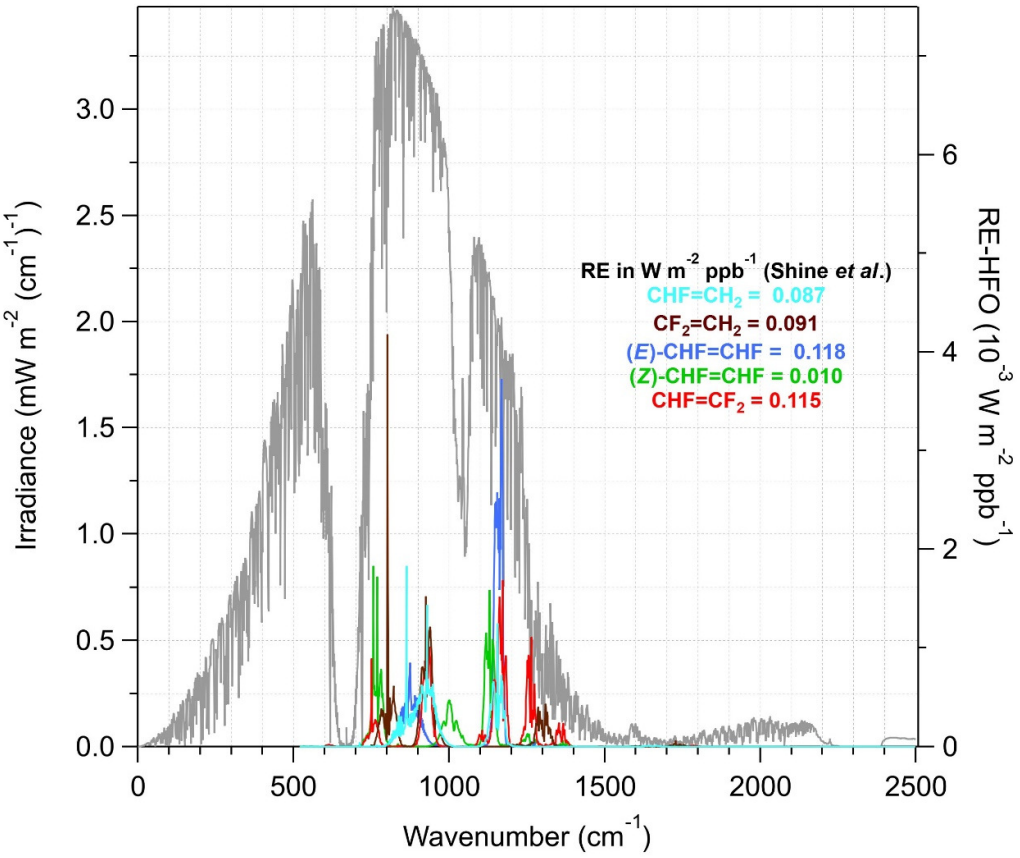
πυκνότητας. Όπως προαναφέρθηκε, αν και τα ηλεκτρονιακά φαινόμενα διαδραματίζουν σημαίνοντα ρόλο για την εκτίμηση της δραστικότητας των ενώσεων, η ορθή προσέγγιση απαιτεί τη συμπερίληψη του συνόλου των παραμέτρων που επιδρούν στην κινητική των αντιδράσεων και έχουν αναλυθεί στις προηγούμενες παραγράφους. Ένα τέτοιο εγχείρημα προϋποθέτει την πλήρη χαρτογράφηση του μηχανισμού των αντιδράσεων και απαιτεί εξαιρετικά προηγμένους θεωρητικούς υπολογισμούς, κατά τους οποίους, μεταξύ άλλων θα πρέπει να υπολογιστεί η δυναμική ενεργειακή επιφάνεια που περιγράφει την εκάστοτε αντίδραση και η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων, όλων των ενδιαμέσων προϊόντων και των μεταβατικών καταστάσεων. Το συγκεκριμένο αντικείμενο ήταν πέρα από το σκοπό της παρούσας εργασίας.

5.3.4 Ατμοσφαιρική Επίδραση C_2-HFO

Η απομάκρυνση των HFO από την τροπόσφαιρα αναμένεται να συμβεί, σχεδόν κατά αποκλειστικότητα, μέσω της χημικής τους απομάκρυνσης με τα κυρίαρχα οξειδωτικά της Τροπόσφαιρας, καθώς δεν φωτολύονται σε ακτινικά μήκη κύματος (>320 nm) και η κατανομή τους στο σωματιδιακό φορτίο της ατμόσφαιρας, μέσω υγρής ή στερεής εναπόθεσης, όπως και η υδρόλυσή τους αναμένεται να έχουν αμελητέα συνεισφορά.[15] Οι δύο κρισιμότερες παράμετροι που απαιτούνται προκειμένου να εξεταστεί η καταλληλότητα χρήσης τους στις ποικίλες τεχνολογικές και βιομηχανικές εφαρμογές, για τις οποίες προορίζονται να χρησιμοποιηθούν είναι ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των ενώσεων (*τ*) και η ικανότητα ακτινοβόλησής τους (*Radiative Efficiency, RE*). Τα απαραίτητα πειραματικά δεδομένα για τον προσδιορισμό των συγκεκριμένων δεικτών, στην περίπτωση των HFO, είναι 1. οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεών τους με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, ρίζες OH, άτομα Cl, ρίζες NO_3 και O_3, καθώς και η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία και την πίεση, αν αυτή υφίσταται, προκειμένου να μοντελοποιηθεί σε πραγματικιστικές ατμοσφαιρικές συνθήκες και 2. τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των ενώσεων (*ενεργός διατομή απορρόφησης*, *σ*), τα οποία αποτελούν τα δεδομένα από τα οποία, συνδυαστικά με τα διαθέσιμα φωτόνια και το μήκος κύματός τους στην περιοχή της ατμόσφαιρας, όπου θα κατανεμηθούν οι ενώσεις, προκύπτει η ικανότητα ακτινοβόλησης. Αν αγνοηθεί ο χρόνος ζωής των ενώσεων, τότε προκύπτει η στιγμιαία ικανότητα ακτινοβόλησης (*Instantaneous Radiative Efficiency, iRE*) της ένωσης, ενώ αν συμπεριληφθεί στον υπολογισμό ο *τ*, τότε προκύπτει το πιο χρήσιμο μέτρο, RE. Ο χρόνος ζωής και η RE χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό του δείκτη παγκόσμιας θέρμανσης (Global Warming Potential, GWP), που αποτελεί τον θεσμοθετημένο δείκτη-κριτήριο καταλληλότητας των ανθρωπογενούς προέλευσης και του συνόλου των ελεγχόμενων ενώσεων, με την μέγιστη αποδεκτή τιμή του για τις ενώσεις σε γραμμή παραγωγής, όπως έχει τεθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, το πρωτόκολλο του Montreal (*Kigali Amendment*) και την Παγκόσμια Βιομηχανία, να είναι $GWP_{100} < 10$. Στη συγκεκριμένη εργασία μετρήθηκαν οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων των δύο σημαντικότερων οξειδωτικών της ατμόσφαιρας (*OH και Cl*), *k*(T,P), με τρία από τα μέλη των C_2-HFO, ολοκληρώνοντας, στην πληρότητά της, τη σειρά των απλούστερων HFO. Οι ρίζες NO_3, αν και εν γένει αποτελούν σημαντική δεξαμενή για ενώσεις με ακόρεστους δεσμούς, στην περίπτωση των HFO, είναι γνωστό ότι η συνδρομή τους στην απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα είναι πρακτικά αμελητέα.[16-17] Το ίδιο συμβαίνει και με το O_3, που παρά τη μεγάλη του ατμοσφαιρική αφθονία, εκκινεί πολύ αργές αντιδράσεις με τα HFO.

Ως μέρος της συνολικής μελέτης, μετρήθηκαν επίσης τα φάσματα της ενεργού διατομής απορρόφησης υπέρυθρου, και για τις πέντε C_2-HFO ενώσεις. Επιπλέον, από τα κινητικά δεδομένα της παρούσας εργασίας εξήχθη ο χρόνος ζωής των ενώσεων χρησιμοποιώντας ως, μέση ημερήσια συγκέντρωση για τις ρίζες OH, $[OH]_{avg} = 10^6$ molecule cm^{-3} και για τα άτομα Cl, $[Cl]_{avg} = 10^4$ molecule cm^{-3}, χρησιμοποιώντας τις εκφράσεις E-1.1-E.1.3.

Στο διάγραμμα Δ.5.30 φαίνεται το φάσμα ακτινοβολίας της Γης (*ροή φωτονίων που εξέρχονται από την τροπόσφαιρα, Irradiance*), όπως πρόσφατα τροποποιήθηκε από τους Shine *et al*., προκειμένου να συμπεριληφθεί, πέρα από την επίδραση των σταγονιδίων των σύννεφων[18], μέσω της οποίας αναβαθμίστηκε η αρχική έκδοση του μοντέλου υπολογισμού του RE,[19] και η διακύμανση της θερμοκρασίας της Στρατόσφαιρας.[20] Η επικάλυψη των φασμάτων απορρόφησης κάθε ένωσης, με το φάσμα ακτινοβολίας της Γης καθορίζει τη διαταραχή του ισοζυγίου της ακτινοβολίας που επιφέρει η κάθε ένωση, στο χρονικό παράθυρο που θα παραμείνει στην ατμόσφαιρα. Με κατάλληλο μετασχηματισμό μονάδων και πολλαπλασιασμό των δύο φασμάτων ($\sigma \times$ Irradiance), προκύπτει η RE κάθε ένωσης, οι οποίες διακρίνονται επίσης στο Δ.5.30. Επισημαίνεται ότι όσο πιο ισχυρά απορροφάει μία ένωση στην περιοχή του φάσματος της Irradiance που η ένταση είναι μέγιστη, τόσο εντονότερη είναι η επίδρασή της στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου.



Δ.5.30. Διάγραμμα της ικανότητας ακτινοβόλησης, RE, του συνόλου των C_2-HFO. Με γκρι γραμμή αποτυπώνεται το φάσμα ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας, ενώ ένθετα και με χρωματική κωδικοποίηση φαίνεται η αντιστοιχία των φασμάτων RE των ενώσεων (*κατοπτικός Y άξονας*), με τις τιμές τους για κάθε μία από αυτές.

Τα βυθίσματα στο φάσμα της Irradiance αναπαριστούν φυσικά θερμοκηπιακά αέρια που αλληλεπιδρούν και απορροφούν την εξερχόμενη από τη γη ακτινοβολία, μέχρι να διαφύγει στη Στρατόσφαιρα, όπως το CO_2, το H_2O και το O_3. Όπως φαίνεται στο Δ.5.30, όλες οι HFO απορροφούν ισχυρά στο παράθυρο ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας (*περιοχή του φάσματος με μεγάλη εξερχόμενη ροή φωτονίων, 800 – 2000 cm^{-1}*) και ακόμα και για μικρές ενώσεις με, επίσης μικρό, βαθμό φθορίωσης, η ικανότητα ακτινοβόλησής τους είναι σημαντική. Όπως επίσης φαίνεται στο φάσμα, πέρα από το βαθμό φθορίωσης, σημαντικό ρόλο για την επικάλυψη του φάσματος των ενώσεων με περιοχές υψηλής ροής φωτονίων της Irradiance, διαδραματίζει επίσης η θέση φθορίωσης και η συμμετρία του μορίου. Στον πίνακα Π.5.5 συνοψίζονται οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής των ενώσεων, οι τιμές της ικανότητας ακτινοβόλησής τους και οι δείκτες GWP, σε χρονικό ορίζοντα 20 και 100 ετών, συγκριτικά με το HFC-134a (CH_2FCF_3), που μέχρι πρόσφατα χρησιμοποιείτο εκτενώς, μεταξύ άλλων, σε όλες τις μονάδες κλιματισμού και ψύξης. Αξίζει να σημειωθεί ότι πλέον, από το 2019, έχει απαγορευτεί η χρήση του στις μονάδες κλιματισμού μηχανοκίνητων οχημάτων και έχει αντικατασταθεί από το HFO-1234yf ($CF_3CF{=}CH_2$). Όπως φαίνεται στον πίνακα, παρά το γεγονός ότι οι συγκεκριμένες ενώσεις απορροφούν ισχυρά στο παράθυρο ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας, ο καθοριστικός παράγοντας για την επίδρασή τους στην ατμόσφαιρα είναι ο χρόνος ζωής. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι ακόμα και στην περίπτωση που δεν διορθωθεί η RE, ανάλογα με το χρόνο ζωής των ενώσεων, η διάρκεια ζωής των C_2-HFO είναι στην κλίμακα της μίας ημέρας και συνεπώς η τιμή του GWP θα είναι σημαντικά μικρότερη από το επιτρεπόμενο όριο του 10.

Π.5.5 Ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής, τ_{OH} και τ_{Cl}, RE και GWP_{20} και GWP_{100}, για το σύνολο των C_2-HFO. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται οι αντίστοιχοι δείκτες για το HFC-134a.

HFO	[a]τ_{OH} (days)	[b]τ_{Cl} (days)	[c]*i*-RE (W $m^{-2}ppb^{-1}$)	[d]GWP_{20}	[d]GWP_{100}
CH_2=CHF	2.2	1.9	0.087	2.6 (0.07)	0.70 (0.02)
CH_2=CF_2	4.1	3.2	0.091	3.7 (0.16)	1.00 (0.04)
(*Z*)-CHF=CHF	1.6	1.5	0.010	1.6 (0.03)	0.46 (0.01)
(*E*)-CHF=CHF	1.8	1.6	0.118	2.0 (0.04)	0.57 (0.01)
CHF=CF_2	1.4	1.3	0.115	1.2 (0.02)	0.36 (0.01)
HFC-134a[21]	2679.18	2670.41	0.16	3810	1360

[a] $[OH]_{avg} = 10^6$ molecule cm^{-3}
[b] $[Cl]_{avg} = 10^4$ molecule cm^{-3}
[c] *i*-RE (*instantaneous RE*): Η στιγμιαία ικανότητα ακτινοβόλησης των ενώσεων – δεν περιλαμβάνει διόρθωση, βάσει του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής των ενώσεων.
[d] Σε παρένθεση δίνεται ο GWP χρησιμοποιώντας τη διορθωμένη έκφραση του RE, βάσει του χρόνου ζωής της ένωσης.

Συνεπώς, συνάγεται ότι η πιο κρίσιμη παράμετρος για την αποτίμηση των επιπτώσεων, κατά την εκπομπή μίας ένωσης στην ατμόσφαιρα και συγχρόνως για το σχεδιασμό νέων ενώσεων, με μικρή επίδραση στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα αποτελεί η χημική δραστικότητά τους. Εν τούτοις, όπως εκτενώς αναλύθηκε σε όλο το κεφάλαιο των αποτελεσμάτων, η συσχέτισή της με τη δομή των ενώσεων για αντιδράσεις προσθήκης αποτελεί ένα εξαιρετικά δύσκολο εγχείρημα. Μία ακόμα σημαντική παρατήρηση που εξάγεται από τον πίνακα είναι ότι η χημεία χλωρίου, σε αντίθεση με ό,τι συνέβαινε στις κορεσμένες ενώσεις, στην περίπτωση των HFO ενδέχεται να είναι ισοσήμαντη και σε περιοχές με υψηλά επίπεδα ατόμων χλωρίου (*παράκτιες και αστικές περιοχές*), ακόμα και κυρίαρχη. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε ακόμα μικρότερους χρόνους ζωής, αλλά όσον αφορά

στα προϊόντα των αντιδράσεών τους, μπορεί να έχουν εξαιρετικά δυσμενείς συνέπειες για το Κλίμα και όπως αναλύεται ακολούθως, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή, κατά τη μελέτη τους. Τέλος, πριν την ευρεία χρήση των HFO, μία ακόμα σημαντική παράμετρος που θα πρέπει να διερευνηθεί σε case-by-case βάση, είναι τα προϊόντα της ατμοσφαιρικής τους οξείδωσης, καθώς η προσθήκη είναι ένα μηχανιστικό μονοπάτι, που οι κορεσμένες προγενέστερες εναλλακτικές ενώσεις, δεν διέθεταν. Αξίζει να επισημανθεί, ότι ο νέος αυτός μηχανισμός προσθήκης στο πεδίο των εναλλακτικών των CFC σηματοδοτεί την επιτακτική ανάγκη δύο βασικών ελέγχων στις ενώσεις πριν την ευρεία παραγωγή τους: i. να μην παράγονται σταθερές χλωριωμένες ενώσεις, που μπορούν να μεταφερθούν στην Στρατόσφαιρα και θα επιτείνουν ένα πρόβλημα, που αν και συνεχίζει να μας επηρεάζει, κατά το παρόν θεωρείται λυμένο, ιδιαίτερα δεδομένου ότι η χημεία ατόμων χλωρίου έχει σημαντική συνεισφορά και ii. να μην παράγουν σταθερότερες φθοριωμένες ενώσεις στον κύκλο της ατμοσφαιρικής τους ζωής, που εν τέλει θα αποτελέσουν ισχυρά θερμοκηπιακά αέρια.

Βιβλιογραφία

1. Troe, J., Toward a Quantitative Analysis of Association Reactions in the Atmosphere. *Chemical Reviews* **2003,** *103* (12), 4565-4576.

2. Brauer, C.; Johnson, T.; Blake, T.; Sharpe, S.; Sams, R.; Tonkyn, R., *The Northwest Infrared (NWIR) gas-phase spectral database of industrial and environmental chemicals: recent updates*. SPIE: 2014; Vol. 9106.

3. Baasandorj, M.; Burkholder, J. B., Rate Coefficient for the Gas-Phase OH + CHF=CF2 Reaction between 212 and 375 K. *International Journal of Chemical Kinetics* **2016,** *48* (11), 714-723.

4. Papadimitriou, V. C.; Burkholder, J. B., OH Radical Reaction Rate Coefficients, Infrared Spectrum, and Global Warming Potential of (CF3)2CFCH═CHF (HFO-1438ezy(E)). *The Journal of Physical Chemistry A* **2016,** *120* (33), 6618-6628.

5. Tokuhashi, K.; Takizawa, K.; Kondo, S., Rate Constants for the Reactions of OH Radicals with Fluorinated Ethenes: Kinetic Measurements and Correlation between Structure and Reactivity. *J. Phys. Chem. A* **2018,** *122*, 4593−4600.

6. Tokuhashi, K.; Uchimaru, T.; Takizawa, K.; Kondo, S., Correction to "Rate Constants for the Reactions of OH Radicals with Fluorinated Ethenes: Kinetic Measurements and Correlation between Structure and Reactivity". *J. Phys. Chem. A* **2019,** *123*, 382−383.

7. Tokuhashi, K.; Uchimaru, T.; Takizawa, K.; Kondo, S., Rate Constants for the Reactions of OH Radicals with the (E)/(Z) Isomers of CFCl=CFCl and (E)-CHF=CHF. *J. Phys. Chem. A* **2019,** *123*, 4834−4843.

8. Papadimitriou, V. C.; Spanoudaki, M.-A. I.; Burkholder, J. B., OH and Cl kinetics: Impact of fluorination on the simplest HFO isomers reactivity. *selected for Journal of Phys. Chem. A special issue* **2022**.

9. Αντωνοπούλου, Γ. Κινητική και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης Ατόμων Cl, με τις Απλούστερες Φθοριωμένες Ολεφίνες, CH_2=CFX (X: H, F), στην Αέρια Φάση. Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2019.

10. Baasandorj, M.; Knight, G.; Papadimitriou, V. C.; Talukdar, R. K.; Ravishankara, A. R.; Burkholder, J. B., Rate Coefficients for the Gas-Phase Reaction of the Hydroxyl Radical with CH2═CHF and CH2═CF2. *J. Phys. Chem. A* **2010,** *114* (13), 4619-4633.

11. Burkholder, J. B.; Sander, S. P.; Abbatt, J.; Barker, J. R.; Cappa, C.; Crounse, J. D.; Dibble, T. S.; Huie, R. E.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; Orkin, V. L.; Percival, C. J.; Wilmouth, D. M.; H.;, W. P., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19. JPL Publication 19-5. Jet Propulsion Laboratory: Pasadena, 2019. http://jpldataeval.jpl.nasa.gov.

12. Smith, I. W. M.; Ravishankara, A. R., Role of Hydrogen-Bonded Intermediates in the Bimolecular Reactions of the Hydroxyl Radical. *J. Phys. Chem. A* **2002,** *106* (19), 4798-4807.

13. Herath, T. N.; Clinch, E. C.; Orozco, I.; Raign, E. L.; Marshall, P., Relative Rate and Product Studies of the Reactions of Atomic Chlorine with Tetrafluoroethylene, 1,2-Dichloro-1,2-difluoroethylene, 1,1-Dichloro-2,2-difluoroethylene, and Hexafluoro-1,3-butadiene in the Presence of Oxygen. *J. Phys. Chem. A* **2016,** *120*, 7311−7319.

14. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin,

R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16 Rev. C.01*, Wallingford, CT, 2016.

15. Papadimitriou, V. C.; Talukdar, R. K.; Portmann, R. W.; Ravishankara, A. R.; Burkholder, J. B., CF3CF=CH2 and (Z)-CF3CF=CHF: temperature dependent OH rate coefficients and global warming potentials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008,** *10* (6), 808-820.

16. Papadimitriou, V. C.; Lazarou, Y. G.; Talukdar, R. K.; Burkholder, J. B., Atmospheric Chemistry of $CF_3CF=CH_2$ and (Z)-$CF_3CF=CHF$: Cl and NO_3 Rate Coefficients, Cl Reaction Product Yields, and Thermochemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2011,** *115*, 167–181.

17. Papadimitriou, V. C.; Spitieri, C. S.; Papagiannakopoulos, P.; Cazaunau, M.; Lendar, M.; Daële, V.; Mellouki, A., Atmospheric chemistry of $(CF3)_2C=CH2$: OH radicals, Cl atoms and O_3 rate coefficients, oxidation end-products and IR spectra. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015,** *17* (38), 25607-25620.

18. Hodnebrog, Ø.; Etminan, M.; Fuglestvedt, J. S.; Marston, G.; Myhre, G.; Nielsen, C. J.; Shine, K. P.; Wallington, T. J., Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review. *Reviews of Geophysics* **2013,** *51* (2), 300-378.

19. Pinnock, S.; Hurley, M.; Shine, K.; Wallington, T.; Smyth, T., Radiative forcing of climate by hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons. *Journal of Geophysical Research* **1995,** *100*, 23227-23238.

20. Shine, K. P.; Myhre, G., The Spectral Nature of Stratospheric Temperature Adjustment and its Application to Halocarbon Radiative Forcing. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems* **2020,** *12* (3), e2019MS001951.

21. WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 58 Geneva, Switzerland, 2018; p. 442.

Κεφάλαιο VI
Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν η κινητική, k(T,P) και ο μηχανισμός των αντιδράσεων ατόμων Cl, με τις ενώσεις $CHF=CF_2$(k_1) και (Z)- (k_2) και (E)-CHF=CHF (k_3) και ριζών OH με τα δύο ισομερή αιθυλένια (Z)- (k_5)και (E)-CHF=CHF (k_6), με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης του βαθμού και της θέσης φθορίωσης στην δραστικότητα της πλήρους σειράς των απλούστερων υδροφθορο-ολεφινών (HFO), τα υδροφθοροαιθυλένια (C_2-HFO). Στο πλαίσιο της μηχανιστικής μελέτης των αντιδράσεων, χαρακτηρίστηκαν, ποιοτικά, τα τελικά προϊόντα ατμοσφαιρκής οξείδωσης, με φασματοσκοπία υπέρυθρου και σε όποιες περιπτώσεις ήταν εφικτό ποσοτικοποιήθηκε η αποδοση παραγωγής τους προκειμένου να μελετηθεί η προτίμηση προσθήκης των δραστικών οντοτήτων, στους χημικά διαφορετικούς άνθρακες του διπλού δεσμού. Στο ίδιο πλαίσιο, διεξήχθησαν, επικουρικά, μοριακοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί και προσδιορίστηκε η σταθερότητα των διαφορετικών ενδιαμέσων προϊόντων προσθήκης (*adducts*), καθώς επίσης τα κινητικά ενεργειακά φράγματα αλληλομετατροπής τους στις περιπτώσεις που σχηματίζονταν περισσότερα από ένα adducts.

Η κινητική μελέτη των εν λόγω αντιδράσεων, k(T,P), κατέδειξε ότι το σύνολο των χημικών διεργασιών που μελετήθηκαν χαρακτηρίζονται από αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης ($E_a<0$), γεγονός συνεπές με σύνθετο μηχανισμό αντίδρασης. Επιπρόσθετα, οι συντελεστές ταχύτητας που προσδιορίστηκαν πειραματικά για τις αντιδράσεις που εκκινούν τα άτομα Cl εμφάνισαν εξάρτηση από την πίεση, η οποία γινόταν ασθενέστερη αυξανομένου του βαθμού φθορίωσης των HFO. Οι αντίστοιχοι συντελεστές ταχύτητα των ριζών υδροξυλίου ήταν ανεξάρτητοι από την πίεση στο εύρος πιέσεων που διεξήχθησαν μετρήσεις. Η εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων Cl από την πίεση δηλώνει ότι εξελίσσονται μέσω σχηματισμού ενός ασταθούς, δονητικοπεριστροφικά διεγερμένου, ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης, το οποίο, εφόσον σχηματιστεί αν δεν του απαχθεί η περίσσεια της ενέργειας μέσω κρούσεων (*φυσική διεργασία – Πίεση*), επαναδιασπάται προς τα αρχικά αντιδρώντα. Ο συναγωνισμός των δύο αυτών διεργασιών, οδηγεί στην μετρούμενη εξάρτηση του δραστικού συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων, από την πίεση. Όσον αφορά στα τελικά προϊόντα ατμοσφαιρικής οξείδωσης των HFO, είτε αυτή εκκινείται από άτομα Cl, είτε από ρίζες OH, φέρονται να είναι μερικώς φθοριωμένες ή υπερφθοριωμένες αλδεΰδες, ενώ, αξίζει να σημειωθεί ότι δεν ανιχνεύθηκαν χλωριωμένα προϊόντα, τα οποία, εν δυνάμει, αποτελούν καταστροφικές, για το στρατοσφαιρικό όζον, ενώσεις *(Ozone Depleting Substances, ODSs*). Εντούτοις, η πιθανότητα παραγωγής χλωριωμένων προϊόντων ποικίλλει ανάλογα με την ένωση και ως εκ τούτου, είναι απαραίτητη η διεξοδική μηχανιστική μελέτη των προτεινόμενων HFO, ως εναλλακτικά των υδροφθορανθράκων (HFC), σε διάφορες βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές, ανά περίπτωση (*case-by-case basis*) ένωσης, πριν την ευρεία παραγωγή και χρήση τους.

Επιπρόσθετα, συνδυάζοντας τα κινητικά αποτελέσματα, με τα πειράματα χαρακτηρισμού των τελικών προϊόντων και τους μοριακούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς αποπειράθηκε η συσχέτιση της δομής των C_2-HFO, με τη χημική τους δραστικότητα. Οι HFO αποτελούν την πρώτη προτεινόμενη γενιά εναλλακτικών ενώσεων των χωλροφθορανθράκων (CFC) και των HFC, που περιέχουν ακόρεστο δεσμό στο μόριό τους και, συνεπώς, οι πληροφορίες που θα εξαχθούν από την παρούσα μελέτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σχεδίαση εναλλακτικών μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας, με, κατά το δυνατόν, μικρότερη επίδραση στην ποιότητα της ατμόσφαιρας και το Κλίμα. Οι δύο

καθοριστικοί παράγοντες για τη δραστικότητα της σειράς των HFO, έναντι των ατόμων Cl και των ριζών OH είναι a. η χωρική κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στον ακόρεστο δεσμό των υδροφθοροαιθυλενίων και η παραμόρφωσή που επιφέρουν σε αυτήν, τα ηλεκτραρνητικά άτομα φθορίου και b. η στερεοχημική παρεμπόδιση, κατά την υποκατάσταση ατόμων υδρογόνου από τα πιο ογκώδη φθόρια, που περιορίζουν τη στερεά γωνία προσέγγισης του ακόρεστου δεσμού από τις ηλεκτρονιόφιλες δραστικές οντότητες $X^{\bullet}$ (X: OH, Cl). Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του εκάστοτε ακόρεστου >C=C< δεσμού επηρεάζεται τόσο από τον βαθμό, όσο και την θέση της φθορίωσης, στα μόρια των HFO, μέσω των ανταγωνιστικών *–I* επαγωγικών και *+R* ανωμερικών φαινομένων που προκαλούν τα άτομα F. Τα ηλεκτραρνητικά άτομα F,έλκουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα προς το μέρος τους, μέσω σ-δεσμών (-*I*) απεντοπίζοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού και, συνεπώς, μειώνουν τη δραστικότητα των HFO. Ταυτόχρονα όμως, λόγω της ενεργειακής και χωρικής εγγύτητας των *p*-τροχιακών των C – F, η παρουσία ενός φθορίου απευθείας συνδεδεμένου στον άνθρακα του διπλού δεσμού, μπορεί να επιστρέψει ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο μοναδικό κενό *p*-τροχιακό του άνθρακα, μέσω π-τύπου δεσμού επαναφοράς (+*R*) και να καταστήσει πιο αποτελεσματική την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη. Όπως φαίνεται, μεταξύ των δύο φαινομένων υπερτερεί το +*R* φαινόμενο, όταν ο άνθρακας του διπλού δεσμού φέρει ένα άτομο F, ενώ κατά την υποκατάσταση και του έτερου υδρογόνου, ο συνδυασμός των επαγωγικών φαινομένων από τα δύο φθόρια φαίνεται να κυριαρχεί, τουλάχιστον όσον αφορά στις αντιδράσεις ατόμων Cl. Πρέπει να επισημανθεί βέβαια, ότι κατά κανόνα, η σταδιακή φθοροϋποκατάσταση των HFO, αυξάνει και μάλιστα μονοπρόσημα τη στερεοχημική παρεμπόδιση, κατά την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη των ατόμων Cl και συνεπώς μειώνει την ατμοσφαιρική δραστικότητα των ενώσεων. Ωστόσο, αυτό δεν είναι απαραίτητο να συμβαίνει στις αντιδράσεις που εκκινούν οι ρίζες OH, καθώς η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση του $^{\delta+}$H- του υδροξυλίου με το $F^{\delta-}$, ευνοεί τη σταθεροποίηση του ενδιαμέσου προϊόντος προσθήκης, προσανατολίζει το -O, προς την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού και προσαυξάνει, εν τέλει, τη χημική δραστικότητα των HFO. Γίνεται σαφές, ότι τόσο η θέση, όσο και ο βαθμός φθορίωσης των HFO θα καθορίσει το μέγεθος του τυπικού φορτίου του $F^{\delta-}$, την ισχύ της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης και συνακόλουθα τη χημική δραστικότητα της ένωσης. Ιδιαίτερα χρήσιμες πληροφορίες που μπορούν να αξιοποιηθούν στο σχεδιασμό μελλοντικά προτεινόμενων HFO μπορούν να προκύψουν από σχετικά οικονομικούς μοριακούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, όπου μπορεί να προβλεφθεί η κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (NBO) και των φορτίων εσωτερικά των μορίων, καθώς επίσης η σταθερότητα των ενδιαμέσων προϊόντων προσθήκης σε όλες τις περιπτώσεις, που συνδυαστικά δύνανται να παρέχουν ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο προληπτικής αποτίμησης της επίδρασης των προτεινόμενων εναλλακτικών στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα.

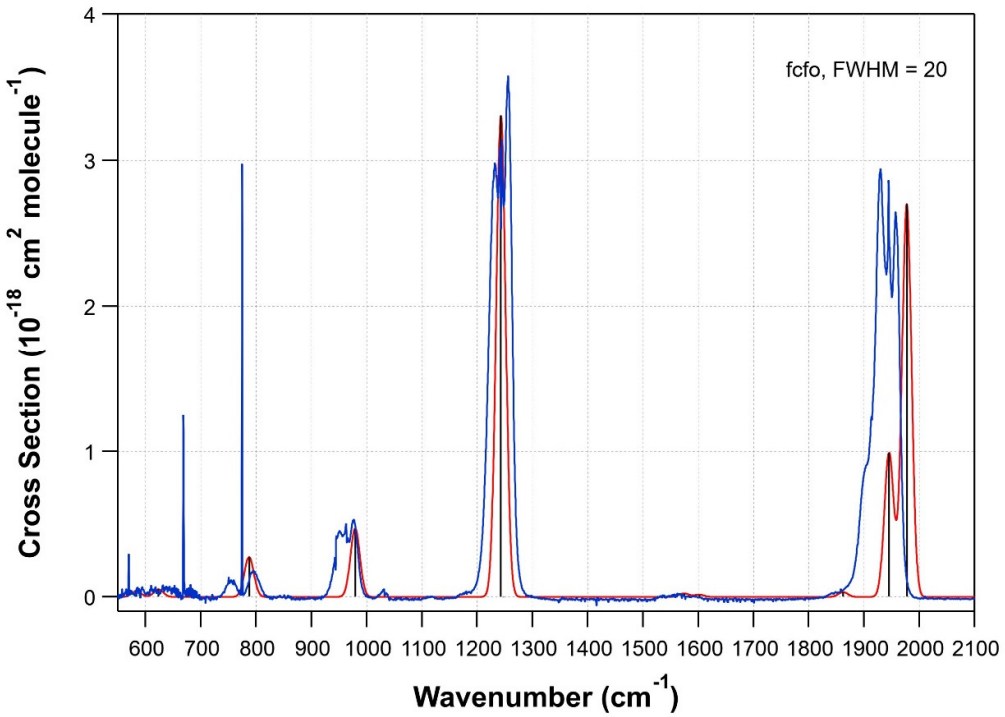
Μία ακόμα σημαντική παρατήρηση, που προκύπτει από την μελέτη της παρούσας εργασίας, είναι η διαφορετική δραστικότητα ισομερών ενώσεων και η σύνδεσή της πέρα από τα ηλεκτρονιακά και στερικά φαινόμενα, με τη συμμετρία των μορίων. Στην συγκεκριμένη εργασία προσδιορίστηκε ότι το (*E*)- ισομερές ήταν λιγότερο δραστικό από το (*Z*)-, το οποίο μπορεί να ποικίλλει ανά περίπτωση. Η διαφορετική δραστικότητα ισομερών ενώσεων είναι μία κρίσιμη παράμετρος κατά την διαδικασία παραγωγής τους και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, όσον αφορά στην σχετική περιεκτικότητά τους σε μίγματα ευρείας

χρήσης, καθώς πολλές φορές είναι δύσκολος ο διαχωρισμός τους και συγχρόνως η επίδραση του κάθε ενός από αυτά στην ατμόσφαιρα και το Κλίμα είναι διαφορετική.

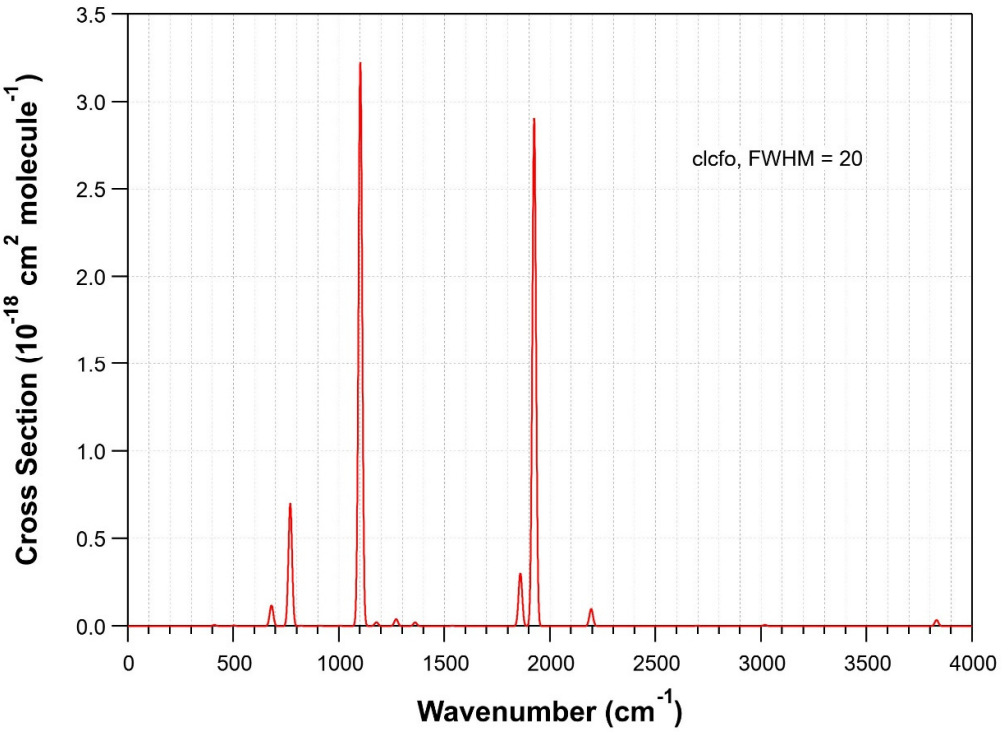
Ειδικά για τη σειρά των C_2-HFO και την επίδραση του βαθμού και θέσης φθορίωσης στην δραστικότητα των ενώσεων, παρατηρείται ότι η υποκατάσταση ενός ατόμου *H*, στο μόριο του CH_2=CH_2 με ένα άτομο *F* οδηγεί στην μείωση της δραστικότητας, ως αποτέλεσμα, κυρίως, των στερικών παρεμποδίσεων. Η προσθήκη ενός επιπλέον ατόμου *F*, ωστόσο, οδηγεί σε ποικίλα σενάρια, ανάλογα με τη θέση της φθορίωσης. Συγκεκριμένα η φθορίωση στον ίδιο άνθρακα (=CF_2) οδηγεί σε περαιτέρω μείωση της δραστικότητας, καθώς πλέον, πέρα από την προσαυξημένη στερική παρεμπόδιση, προστίθεται και ένα δεύτερο -*I* επαγωγικό φαινόμενο, που λειτουργεί ανασταλτικά. Αν το δεύτερο φθόριο προστεθεί στον δεύτερο διαθέσιμο άνθρακα (CHF=CHF), η δραστικότητα των ενώσεων αυξάνει, καθώς η παραμόρφωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι πλέον συμμετρική και, επιπρόσθετα μπορεί να συνυπάρχουν δύο +*R* φαινόμενα, καθώς τα φθόρια είναι σε διαφορετικούς άνθρακες. Οι δύο πιθανές διαμορφώσεις (*E*)- και (*Z*)- διαφοροποιούνται περαιτέρω μεταξύ τους ως προς την δραστικότητα. με τη (*Z*)-διαμόρφωση να είναι δραστικότερη, γεγονός που σχετίζεται με τη συμμετρία των φυσικών δεσμικών τροχιακών. Η προσθήκη ενός ακόμα φθορίου (CHF=CF_2) οδηγεί σε διαφορετικά αποτελέσματα, ανάλογα με τη δραστική οντότητα. Καθώς οι ρίζες OH θα αξιοποιήσουν τα περισσότερα φθόρια ($^{\delta+}$H - - - F$^{\delta-}$), για να σχηματίσουν σταθερότερα adduct, η δραστικότητα σε αυτή την περίπτωση αυξάνει, ενώ στην περίπτωση των ατόμων Cl, ο συναγωνισμός ηλεκτρονιακών και στερικών φαινομένων οδηγεί τη συγκεκριμένη ένωση να έχει μία ενδιάμεση δραστικότητα σε σχέση με τα δύο ισομερή. Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων που εκκινούν τα άτομα Cl είναι περίπου μία τάξη μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους των ριζών OH, γεγονός που καθιστά την ατμοσφαιρική τους χημεία σημαντική, ιδιαίτερα όσον αφορά τα προϊόντα των αντιδράσεων τους, και την κινητική και μηχανιστική τους μελέτη επιτακτική. Είναι χαρακτηριστικό, ότι για πιο περίπλοκα μόρια HFO, που υπάρχουν κινητικά δεδομένα, τόσο για ρίζες OH, όσο και για άτομα Cl, υπάρχουν περιπτώσεις που η δραστικότητά τους έναντι των ατόμων Cl μπορεί να είναι μέχρι και 70 φορές μεγαλύτερη (Papadimitriou *et al*., PCCP, *10*, **2008,** 808; Papadimitriou *et al*., JPCA, *115,* **2011**, 167), αντισταθμίζοντας, σε πολλές περιπτώσεις, ιδιαίτερα σε παράκτιες και αστικές περιοχές, τη μεγαλύτερη σχετική αφθονία των ριζών OH στην ατμόσφαιρα.

Τέλος, όσον αφορά στην ατμοσφαιρική επίδραση των C_2-HFO, από τα κινητικά δεδομένα που μετρήθηκαν και τα φάσματά υπερύθρου τους, προσδιορίστηκαν οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής και η ικανότητα ακτινοβόλησής τους (*διαταραχή στο ισοζύγιο ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας λόγω απορρόφησης*). Εν συνεχεία, υπολογίστηκε ο δείκτης παγκόσμιας θέρμανσης (GWP), ο οποίος αποτελεί το μέτρο ελέγχου (GWP_{100} < 10) καταλληλότητας παραγωγής και χρήσης των προτεινόμενων εναλλακτικών των HFC. Παρά το γεγονός ότι λόγω της παρουσίας του δεσμού C-F στο μόριό τους, οι HFO είναι ισχυροί απορροφητές υπέρυθρης ακτινοβολίας, η πολύ αυξημένη χημική τους δραστικότητα οδηγεί σε πολύ μικρούς δείκτες GWP. Το γεγονός αυτό επισημαίνει την αξία συσχέτισης της δομής των προτεινόμενων εναλλακτικών με τη δραστικότητά τους και αυτή της αξιόπιστης μέτρησης κινητικών δεδομένων, καθώς αποτελούν τον βασικό οδηγό για την μελλοντική σχεδίαση εναλλακτικών των HFC, με ελεγχόμενη επίδραση στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα.

Παράρτημα



ΔΠ.1 Σύγκριση πειραματικού φάσματος υπέρυθρου, για το FC(O)F (*μπλε γραμμή*) με το αντίστοιχο θεωρητικό (*κόκκινη γραμμή*), που υπολογίστηκε με τη μέθοδο αναρμονικών συχνοτήτων (*Freq = Anharmonic, VibRot*), σε επίπεδο θεωρίας LC-wB97XD//AUG-cc-pVTz. Για την διαπλάτυνση των κορυφών χρησιμοποιήθηκε συνάρτηση διεύρυνση τύπου gaussian, με FWHM = 20 cm^{-1}.



ΔΠ.2 Θεωρητικό φάσμα για το FC(O)Cl, που υπολογίστηκε με τη μέθοδο αναρμονικών συχνοτήτων (Freq = Anharmonic, VibRot), σε επίπεδο θεωρίας LC-wB97XD//AUG-cc-pVTz. Για την διαπλάτυνση των κορυφών χρησιμοποιήθηκε συνάρτηση διεύρυνση τύπου gaussian, με FWHM = 20 cm^{-1}.

ΠΠ.1 Συγκεντρωτικός πίνακας της θερμοκρασιακής εξάρτησης (253-363 K) των μεταβολών Ελεύθερης Ενέργειας Gibbs, $\Delta_r G$, Ενθαλπίας, $\Delta_r H$, και Εντροπίας, $\Delta_r S$, για τις αντιδράσεις $X^{\bullet}$ (X: OH,Cl) + $CHF{=}CF_2$, οι οποίες υπολογίστηκαν σε επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/AUG-cc-pVDZ//B3LYP/6-311G(2df,2p). Οι θερμοδυναμικές παράμετροι που αφορούν στο adduct X•••CHF—CF_2 έχουν επισημανθεί με μπλε φόντο, ενώ οι αντίστοιχες παράμετροι για το adduct CHF—CF_2•••X με μωβ.

T (K)	[a,#] $\Delta_r G$	[a,&] $\Delta_r G$	[a,#] $\Delta_r H$	[a,&] $\Delta_r H$	[b,#] $\Delta_r S$	[b,&] $\Delta_r S$
Cl-Adducts						
253	-60.747132	-81.464233	-98.687014	-109.512114	-149.959923	-110.861334
263	-59.246132	-80.356133	-98.759814	-109.486314	-150.242415	-110.761405
273	-57.742342	-79.249043	-98.830434	-109.457434	-150.505935	-110.653518
283	-56.236032	-78.143033	-98.898844	-109.425644	-150.751727	-110.53896
296	-54.274362	-76.707063	-98.984124	-109.380124	-151.046625	-110.381836
303	-53.216392	-75.934693	-99.028454	-109.353754	-151.19462	-110.294038
313	-51.703532	-74.832433	-99.089764	-109.314164	-151.393765	-110.165409
323	-50.188622	-73.731423	-99.148774	-109.272274	-151.579295	-110.033633
333	-48.671952	-72.631653	-99.205424	-109.228224	-151.752074	-109.899321
343	-47.153622	-71.533423	-99.259754	-109.182054	-151.912918	-109.763008
353	-45.633712	-70.436413	-99.311824	-109.134124	-152.062594	-109.625167
363	-44.112412	-69.340913	-99.361754	-109.084454	-152.201826	-109.486217
OH-Adducts						
253	-151.725006	-175.823107	-186.563497	-209.917898	-137.701569	-134.761987
263	-150.346026	-174.474527	-186.661607	-209.962808	-138.081897	-134.936393
273	-148.963496	-173.124497	-186.755027	-210.002028	-138.430732	-135.082771
283	-147.577576	-171.772977	-186.843847	-210.035648	-138.750262	-135.203678
296	-145.771336	-170.014536	-186.952337	-210.071138	-139.125066	-135.32649
303	-144.796806	-169.067006	-187.007467	-210.086568	-139.309128	-135.377941
313	-143.402415	-167.713016	-187.082187	-210.104188	-139.551905	-135.435165
323	-142.005865	-166.358366	-187.152307	-210.116708	-139.772309	-135.474716
333	-140.607055	-165.003556	-187.217667	-210.124368	-139.971749	-135.4981
343	-139.206435	-163.648536	-187.278397	-210.127298	-140.151533	-135.506686
353	-137.804155	-162.293456	-187.334587	-210.125588	-140.312887	-135.501729
363	-136.400245	-160.938546	-187.386127	-210.119328	-140.456956	-135.484376

[a] Μονάδες: kJ mol^{-1}; [b] Μονάδες: J K^{-1} mol^{-1}; [#] X•••CHF—CF_2; [&] CHF—CF_2•••X, X: Cl ή OH

ΠΠ.2 Συγκεντρωτικός πίνακας της θερμοκρασιακής εξάρτησης (253-363 K) των μεταβολών Ελεύθερης Ενέργειας Gibbs, $\Delta_r G$, Ενθαλπίας, $\Delta_r H$, και Εντροπίας, $\Delta_r S$, για τις αντιδράσεις Cl + (*E*)- και (*Z*)-CHF=CHF, οι οποίες υπολογίστηκαν σε επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/AUG-cc-pVDZ//B3LYP/6-311G(2df,2p).

T (K)	[a,#] $\Delta_r G$	[a,#] $\Delta_r H$	[b,#] $\Delta_r S$
Cl + (*Z*)-CHF=CHF ⟶ (*E*)-/(*Z*)-CHF—CHF ••• Cl			
253	-56.892242	-84.532923	-109.251812
263	-55.799542	-84.543803	-109.294035
273	-54.706402	-84.551203	-109.321717
283	-53.613092	-84.555423	-109.336602
296	-52.191732	-84.556133	-109.339307
303	-51.426312	-84.554493	-109.333899
313	-50.333132	-84.549873	-109.31883
323	-49.240042	-84.542643	-109.296048
333	-48.147102	-84.532923	-109.26647
343	-47.054762	-84.520823	-109.230909
353	-45.962532	-84.506623	-109.190086
363	-44.870932	-84.490423	-109.144642
OH + (*Z*)-CHF=CHF ⟶ (*E*)-/(*Z*)-CHF—CHF ••• OH			
253	-130.657545	-165.044386	-135.916379
263	-129.297225	-165.102686	-136.142381
273	-127.934805	-165.155766	-136.340574
283	-126.570515	-165.203876	-136.513685
296	-124.794545	-165.259246	-136.705077
303	-123.837295	-165.285806	-136.793805
313	-122.468795	-165.319946	-136.904678
323	-121.099255	-165.349706	-136.998293
333	-119.728875	-165.375206	-137.076069
343	-118.357785	-165.396556	-137.139278
353	-116.986134	-165.413876	-137.189066
363	-115.614044	-165.427256	-137.226469

[a] Μονάδες: kJ mol^{-1}; [b] Μονάδες: J K^{-1} mol^{-1}; [#]CHF—CHF ••• X, X: Cl ή OH