

ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN $\text{CF}_2 + \text{CF}_2 + \text{He} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{He}$ A 296 KCaballero N. B.^{a*}, Croce A. E.^b y Cobos C. J.^b

^a Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, 1039 Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay. Teléfono: +595-21-585600 int 221. E-mail: fisicoquimica@facen.una.py

^b Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Sucursal 4, Casilla de Correo 16, 1900 La Plata, Argentina

RESUMEN: Se empleó la técnica fotólisis flash con láser-espectrofotometría de absorción para estudiar las reacciones de recombinación $\text{CF}_2 + \text{He} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{He}$, $\text{CFCl} + \text{CFCl} + \text{He} \rightarrow \text{CFCICFCl} + \text{He}$ y $\text{CF}_2 + \text{CFCl} + \text{He} \rightarrow \text{CF}_2\text{CFCl} + \text{He}$ a 296 ± 2 K. Se encontró que las dos últimas reacciones son esencialmente de segundo orden en el rango de 5 mbar a 780 mbar de mezclas de $\text{CF}_2\text{CFCl}/\text{He}$. Las constantes de velocidad en el límite de alta presión son $(3,7 \pm 0,6) \times 10^{-14}$, $(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-12}$ y $(7,7 \pm 0,3) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Un análisis en la teoría del estado de transición (TST) y el modelo de canales adiabáticos/trayectorias clásicas (SACM/CT) indican que la formación de átomos de cloro como producto primario de la fotólisis de CF_2CFCl es factible. Empleando esquemas de reacciones isodesmicas al nivel de teoría B3LY/6-311++G(d,p), se calcularon las entalpías de formación para las moléculas CFCICFCl, CF_2CF y CF_2CICFCl de $-78,3 \pm 4$, $-59,9 \pm 4$ y $127,9 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivamente.

Palabras Clave: Cinética química; Fotólisis flash con láser; Constantes de velocidad; Entalpías de formación; CF_2 ; CFCl ; CF_2CFCl ; CFCICFCl

ABSTRACT: The laser flash photolysis-absorption technique has been used to study the $\text{CF}_2 + \text{He} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{He}$, $\text{CFCl} + \text{CFCl} + \text{He} \rightarrow \text{CFCICFCl} + \text{He}$ and $\text{CF}_2 + \text{CFCl} + \text{He} \rightarrow \text{CF}_2\text{CFCl} + \text{He}$ recombination reactions at 296 ± 2 K. The latest two reactions were found to be essentially at the second-order regime from 5 mbar up to 780 mbar of mixtures of $\text{CF}_2\text{CFCl}/\text{He}$. The derived limiting high-pressure rate coefficients are $(3,7 \pm 0,6) \times 10^{-14}$, $(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-12}$ y $(7,7 \pm 0,3) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. An analysis in of the transition steady state (TST), statistical adiabatic channel model/classic trajectory (SACM/CT) indicates that the formation of chlorine atoms initially formed like a primary photoproduct of CF_2CFCl is possible. The thermochemistry of relevant molecular species via isodesmic reaction schemes with total energies computed at the B3LY/6-311++G(d,p) level of the density functional theory. In this way, heat of formation values at 298 K of $-78,3 \pm 4$, $-59,9 \pm 4$ and $127,9 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ were respectively obtained for CFCICFCl, CF_2CF and CF_2CICFCl molecules.

Keywords: Chemical kinetics; Laser flash photolysis; Rate coefficients; Enthalpies of formation; CF_2 ; CFCl ; CF_2CFCl ; CFCICFCl

INTRODUCCIÓN

La importancia de los carbenos en varias ramas de la química es bien conocida. En particular, algunos halocarbenos se forman por fotodisociación de los CFC (CF_2Cl_2 , CF_2Br_2 y CF_2ClBr) con radiación solar. Por este motivo se ha investigado su reactividad con sustancias de interés atmosférico tales como NO , NO_2 y O_2 . Los halocarbenos también pueden absorber dicha radiación pero su fotoquímica y fotofísica permanece relativamente desconocida. El radical difluorometileno, CF_2 , puede tener relevancia en la química de la troposfera

donde se forma por fotodisociación UV de los freones arriba mencionados (Sharpe et al., 1987; Hack et al., 1995). El CF_2 está también presente en llamas de mezclas de CH_4 - C_2F_6 y C_2F_4 - O_2 y reduce la velocidad de propagación de las mismas porque reacciona con átomos de H y radicales HO (Douglass et al., 1995). Recientemente, el espectro de fluorescencia inducido por láser del CF_2 ha sido detectado entre 250 y 314 nm en llamas de difusión atmosféricas premezcladas con CClF_2H (HCFC-22) y CF_3CFH (HFC-134a) (Su et al., 1998). En este contexto, se han estudiado en los laboratorios

del INIFTA las reacciones de recombinación del carbeno CFCl con CF₂ y con CFCl (Caballero et al. 1999). En este trabajo se presentan los resultados de un estudio de la reacción CF₂ + CF₂ + He → C₂F₄ + He a 296 K. Por otra parte se reevaluó el mecanismo de reacción de la fotólisis de CF₂CFCl a 193 nm considerando explícitamente la formación de un canal disociativo que genera átomos de Cl (Lee et al., 2000). Se realizaron cálculos mecanocuánticos que utilizan la teoría del funcional de la densidad y el modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM-CT) (Troe, 1983; Brouwer et al., 1987) para elucidar la posibilidad de formación de átomos de Cl en estas reacciones.

MATERIALES Y MÉTODOS

La parte experimental de este trabajo se realizó en los laboratorios de la División Cinética Química y Fotoquímica del Instituto de Investigaciones Teóricas y Aplicadas, INIFTA y los cálculos en el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UNA. Los radicales CF₂ se generaron a partir de la fotólisis de C₂F₄ y de CF₂CFCl en presencia de He a 193 nm. Para ello se empleó un láser de excímeros (Lambda Physik EMG 101 MSC) operando en la transición ArF. La evolución temporal del radical CF₂ (la única especie del sistema que absorbe a 258 nm) se siguió mediante espectrofotometría de absorción resuelta en el tiempo usando una lámpara de arco de xenón (Hanovia, 150 W). Luego de pasar por el reactor cilíndrico de cuarzo de 3,5 cm de diámetro, 5 cm de longitud y 2,4 cm de camino óptico, el haz de análisis se enfocó en la rendija del monocromador (PTI, 1200 líneas mm⁻¹) y luego esta pasó a un tubo fotomultiplicador (RCA, 1P28). Las señales de absorción se registraron y promediaron (típicamente 30 pulsos del láser) en un osciloscopio (LeCroy, 9400). El láser y el osciloscopio fueron sincronizados con un generador de retardo (Stanford Research System, DG535). Las señales se almacenaron y analizaron en una computadora. Se empleó un detector piroeléctrico (Gentec ED-500) para determinar las intensidades del pulso del láser

incidente sobre la celda de reacción. La presión de C₂F₄ se varió entre 8,0 y 27,6 mbar, la de CF₂CFCl entre 5,1 y 7,9 mbar y la de He entre 150 y 600 mbar. Todos los experimentos se realizaron a 296 ± 2 K.

Los gases fueron manipulados en un sistema de vacío convencional, y las presiones medidas con un transductor de presión calibrado (MKS Baratron, tipo 310 CA) con una espiral sensible de cuarzo. El CF₂CFCl (PRC, 99,0%) se enfrió a la temperatura del nitrógeno líquido, destilado a 187 K para eliminar el inhibidor tributilamina y posteriormente fue purificado mediante una destilación trampa a trampa a bajas temperaturas. La pureza fue verificada por espectrofotometría IR. El He (Union Carbide, 99,999%) se pasó a través de una trampa enfriada a 150 K y almacenada en un balón de Pyrex.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a la gran resolución espectral empleada en los presentes experimentos ($\Delta\lambda_{\text{FWHM}}=1.9$ nm), se midió una sección eficaz efectiva de absorción para el CF₂ para obtener las concentraciones absolutas de este radical a partir de las medidas de absorbancia resueltas en el tiempo. Los radicales CF₂ se formaron por fotólisis flash con láser a 193 nm de C₂F₄ diluido en He. Se sabe que los radicales CF₂ se forman a esta longitud de onda con una eficiencia cuántica de 2 (Sharpe et al., 1987). Se forma una pequeña fracción de CF₂(³B₁) electrónicamente excitado (Minton et al., 1989) que sufre una rápida desactivación colisional (Koda, 1979) y de esa manera no interfiere con la recombinación del CF₂. En la Figura 1 se muestra una señal típica de absorbancia ($\log_{10}(I_0/I_t)$, donde I₀ e I_t son las intensidades de luz incidente y transmitida) para el decaimiento del CF₂. La figura interna muestra que el decaimiento de los radicales CF₂ sigue estrictamente una ley de segundo orden debido exclusivamente a la reacción de recombinación CF₂ + CF₂ + He → C₂F₄ + He.

La disminución de la concentración de CF₂ en función del tiempo se obtiene de la señal de la Figura 1. A partir del modelado de la misma se determinó la constante de velocidad de asociación de los

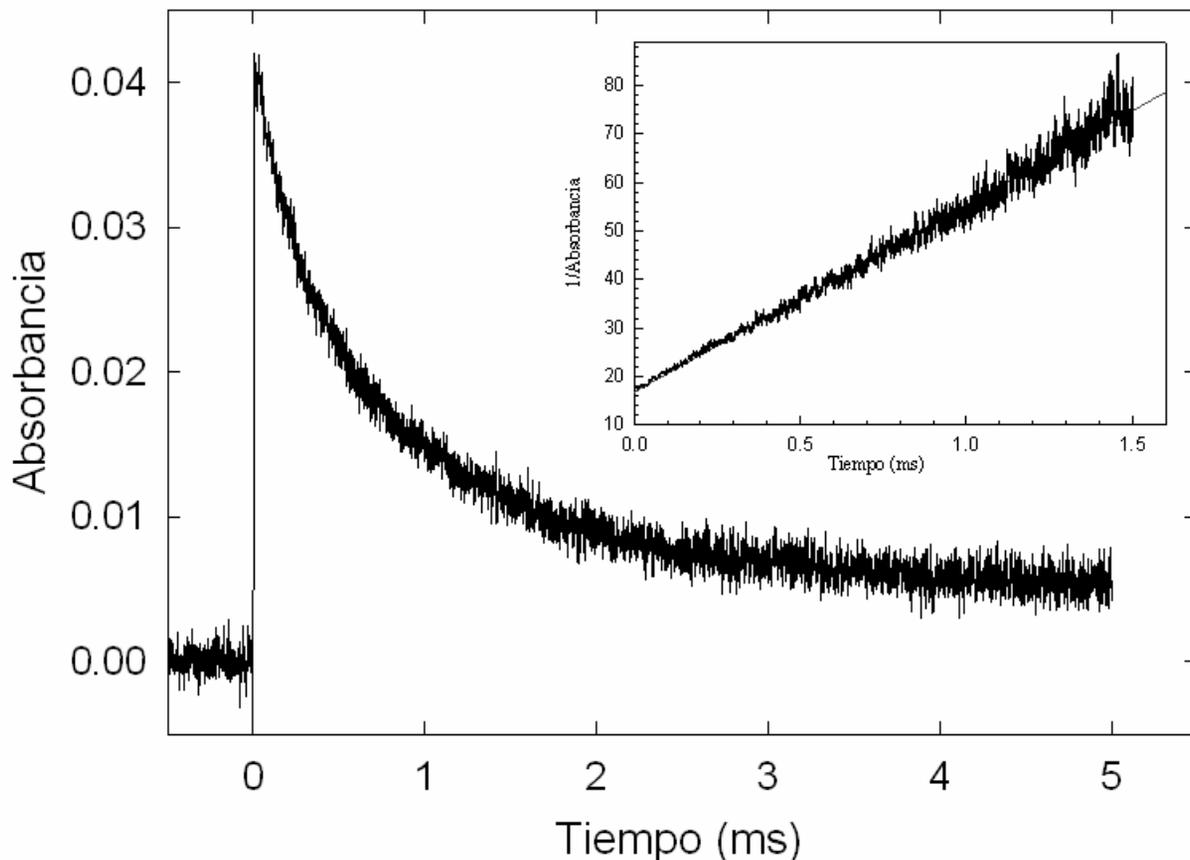
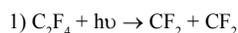


Figura 1. Absorbancia de CF_2 detectada a 258 nm. $\text{C}_2\text{F}_4=12,1$ mbar, $\text{He}=627,2$ mbar. La línea roja es el resultado del ajuste realizado con el mecanismo adjunto.

radicales CF_2 , k_2 , y la sección eficaz de absorción de los mismos a 258 nm. Los valores promedio obtenidos a partir de 10 ensayos con diferentes presiones de C_2F_4 e intensidades incidentes de láser son $k_2=(3,9\pm 0,3)\times 10^{-14}$ cm^3 molécula $^{-1}$ s^{-1} y $\sigma(\text{CF}_2, \lambda=258 \text{ nm})=(1,5\pm 0,2)\times 10^{-18}$ cm^2 molécula $^{-1}$.

I. Mecanismo de reacción de la fotólisis de C_2F_4 y constantes de velocidad (en cm^3 molécula $^{-1}$ s^{-1})



El CF_2CFCl absorbe fuertemente a longitudes de onda mayores que la correspondiente a su límite de disociación del enlace $\text{C}=\text{C}$. Por otro lado, no presenta una absorción apreciable a la longitud de

onda de análisis de 258 nm (Nee et al., 1987), tampoco el radical CFCl presenta absorción a esta longitud de onda (Schlachta et al., 1991).

En la Figura 2 se observa una señal obtenida luego de fotolizar una muestra conteniendo 7,8 mbar de CF_2CFCl y 776,2 mbar de He en las mismas condiciones experimentales de la fotólisis de C_2F_4 . En estos experimentos se promediaron con el osciloscopio entre 10 y 30 pulsos de radiación de 193 nm. Como se observa en la figura mencionada, la traza registrada muestra un pronunciado decaimiento de la absorbancia del radical CF_2 a lo largo de los primeros 300 μs después de la fotodisociación, seguido por un decaimiento menos pronunciado, que puede verse en la Figura 2. Esta zona de la señal se asignó a la concurrencia simultánea de los procesos de recombinación entre los radicales CF_2 y CFCl para regenerar el CF_2CFCl y

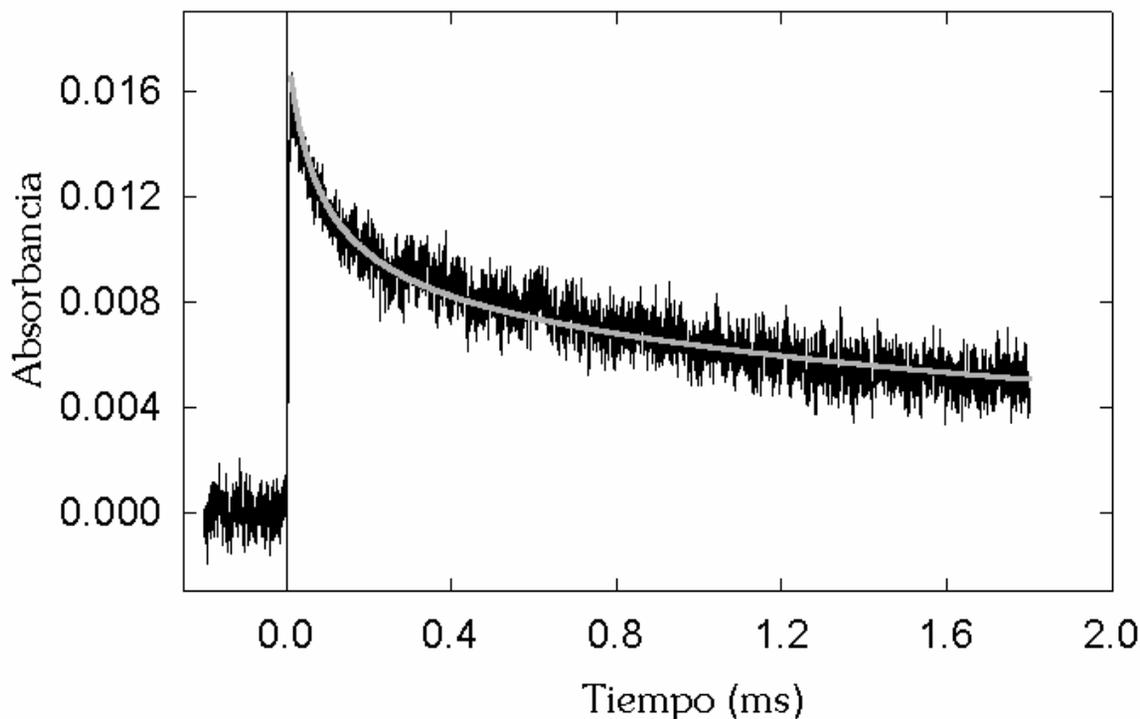


Figura 2. Absorbancia de CF_2 detectada a 258 nm. CF_2CFCl =7,8 mbar, He=776,2 mbar. La línea celeste es el resultado del ajuste realizado con el mecanismo adjunto.

la recombinación entre dos radicales CFCl para formar el dímero CFCICFCI . A tiempos más largos la señal sigue una ley de segundo orden similar a la que se observó en la fotólisis del C_2F_4 . Esta parte de la señal se puede atribuir exclusivamente a la recombinación de CF_2 porque, dentro de los límites de error, la representación lineal conduce a los mismos valores para la relación k/σ_{CF_2} en los experimentos realizados con C_2F_4 y CF_2CFCl . Los átomos de Cl reaccionan cuantitativamente con el CF_2CFCl con una constante de velocidad similar a la de la reacción entre Cl y C_2Cl_4 (Affely et al., 2003). Por otra parte, los radicales CF_2CF y CF_2CICFCI formados en el proceso primario y en la reacción (5) (Hargis y Kushner, 1982), respectivamente, se dimerizan. Los valores de las constantes de velocidad se obtuvieron a partir de la simulación numérica del mecanismo de reacción II. Estos valores resultan razonables cuando se los compara con aquellos de otras reacciones de asociación de radicales (Affely et al., 2003; Baulch et al., 2005).

II. Mecanismo de reacción de la fotólisis de CF_2CFCl y constantes de velocidad (en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)

- | | |
|--|-----------------------|
| 1) $\text{CF}_2\text{CFCl} + h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{CF} + \text{Cl}$ | |
| $\rightarrow \text{CF}_2 + \text{CFCl}$ | |
| 2) $\text{CF}_2 + \text{CF}_2 + \text{He} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{He}$ | $3,6 \times 10^{-14}$ |
| 3) $\text{CFCl} + \text{CFCl} + \text{He} \rightarrow \text{CFCICFCI} + \text{He}$ | $1,2 \times 10^{-12}$ |
| 4) $\text{CF}_2 + \text{CFCl} + \text{He} \rightarrow \text{CF}_2\text{CFCl} + \text{He}$ | $8,6 \times 10^{-13}$ |
| 5) $\text{CF}_2\text{CFCl} + \text{Cl} + \text{He} \rightarrow \text{CF}_2\text{CICFCI} + \text{He}$ | $4,0 \times 10^{-11}$ |

CÁLCULOS *AB INITIO*, TST Y SACM/CT

Las reacciones (2)-(4) se analizaron empleando la teoría del estado de transición (TST) y el modelo de canales adiabáticos/trayectorias clásicas (SACM/CT) (Maergoiz et al., 1998; Maergoiz et al., 2002). Los potenciales electrónicos se calcularon con el modelo *ab initio* G3(MP2)B3 (Baboul et al., 1999; M.J. Frisch et al., 2004). Las estructuras moleculares y las frecuencias vibracionales se

estimaron al nivel B3LYP/6-311+G(3df). Se encontró que la reacción (2) presenta una pequeña barrera en su potencial electrónico de aproximadamente 0,5 kcal mol⁻¹ ubicada a $r_{C-C} \sim 2,4$ Å. Por consiguiente, se la analizó teóricamente con la TST. El valor predicho de $k_{\infty(2)} = 2,3 \times 10^{-14}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ está en razonable acuerdo con el experimental. De acuerdo con el SACM (Cobos y Troe, 1985), cuando las contribuciones angulares del potencial se desprecian se obtiene la constante de velocidad máxima de alta presión (límite del espacio de las fases). Los valores derivados con los potenciales de la Figura 3 para las reacciones (3) y (4) son: $k_{\infty, PST}(3) = 2,9 \times 10^{-10}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ y $k_{\infty, PST}(4) = 2,4 \times 10^{-10}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. La anisotropía de la superficie de energía potencial reduce estos valores, y esto lo contempla el factor de rigidez $f_{rigid} = k_{exp} / k_{PST}$ (Cobos y Troe, 1985). Los valores resultantes estimados con el SACM/CT son: $f_{rigid}(3) = 0,0027$ y $f_{rigid}(4) = 0,0058$. Estos son consistentes con los parámetros de anisotropía $\alpha/\beta = 0,46$ y 0,34. El primero de ellos es normal para este tipo de reacciones (Cobos y Troe, 1985). Por otra parte, el bajo valor de f_{rigid} obtenido para la reacción de asociación los radicales CF₂ y CFCl indica que las fuerzas angulares que surgen de la marcada influencia de los grados de libertad ortogonales a la coordenada de la reacción ejercen un papel relevante en este proceso.

La Función de Morse modificada empleada para el cálculo:

$$V = D_e \{1 - \exp[-\beta(r - r_e)]\}^2 \text{ con } \beta(r) = \beta_0 + \beta_1(r - r_e) + \beta_2(r - r_e)^2$$

Molécula	$\beta_0 / \text{Å}^{-1}$	$\beta_1 / \text{Å}^{-2}$	$\beta_2 / \text{Å}^{-3}$	$r_e / \text{Å}$	$D_e / \text{kcal mol}^{-1}$
C ₂ F ₄	4,244	-3,451	5,729	1,326	70,2
CF ₂ CFCl	3,281	-0,6931	2,257	1,330	84,0
CFCICFCI	2,722	0,2091	1,083	1,334	97,3

Tabla 1. Parámetros correspondientes a las moléculas C₂F₄, CF₂CFCl y CFCICFCI para calcular la función de Morse.

TERMOQUÍMICA

La termoquímica de algunas de las especies relevantes en el mecanismo II se obtuvo a partir de

esquemas de reacciones isodésmicas e isogíricas al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) (Frisch et al, 2004). En esta clase de reacciones los reactivos y productos contienen el mismo número y tipo de enlaces (Hehre et al., 1986). Por esto, el número de enlaces disociados y formados se conservan, y puede decirse que los errores debido a defectos en la base y la energía electrónica de correlación se cancelan. Todos los cálculos se realizaron con el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). Para un grupo dado de moléculas son posibles muchas opciones diferentes de reacciones. La entalpía de reacción

$\Delta_r H_{298}^o$ se calcula sumando a la energía total de cada molécula, la energía del punto cero y la corrección térmica de la energía interna (298 K, 1 atm). Luego se calcula la entalpía de formación de la molécula de interés, $\Delta_f H^o$ empleando para las otras moléculas que forman la reacción, valores experimentales de entalpías de formación bien conocidos. Se han seleccionado las reacciones presentadas en la Tabla 2 y las siguientes entalpías de formación experimentales estándares para analizarlas: -58 (CHF₂), -15 (CHCIF), -120,8 (C₂ClF₃), -67 (CClF₂), -22 (CCl₂F), -112 (CF₃), -166,8 (CHF₃), -8 (CH₂F), 30 (CHF), -124 (C₂H₂F₃), -17,9 (CH₄), -17 (C₂H₄F), -19,6 (CH₃Cl), -71 (C₂H₃F₂) y 29 kcal mol⁻¹ (CH₂Cl). El valor de la Ref. (Erastov, 1982) se usa para el CF₂CFCl y el de la Ref. (Chase, 1998) se emplea para CHF. Todas las otras entalpías se tomaron de la Ref. (DeMore et al., 1997). Si las energías de enlace fueran estrictamente aditivas, los valores de $\Delta_r H_{298}^o$ deberían ser cero. Algunas de las reacciones empleadas y sus correspondientes cambios de entalpía a 298 K son las siguientes:

Reacción	$\Delta_r H_{298}^o / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{298}^o / \text{kcal mol}^{-1}$
CFCICFCI + CHF ₂ → CHCIF + CF ₂ CFCl	1,1	-78,9 (CFCICFCI)
CFCICFCI + CClF ₂ → CCl ₂ F + CF ₂ CFCl	2,8	-78,6 (CFCICFCI)
C ₂ CF + CH ₄ → CHF + C ₂ H ₃ F ₂	35,6	-58,7 (CF ₂ CF)
C ₂ CF + CH ₃ F + CH ₃ Cl → CClF ₂ + CHF + C ₂ H ₄ F	33,2	-59,6 (CF ₂ CF)
CF ₃ + CH ₃ CCl ₃ → C ₂ F ₃ Cl ₂ + CH ₃ Cl	-1,47	-127,8 (C ₂ F ₃ Cl ₂)
CH ₂ F + CF ₂ Cl + CH ₃ CCl ₃ → C ₂ F ₃ Cl ₂ + CH ₃ Cl + CH ₂ Cl	-10,41	-127,7 (C ₂ F ₃ Cl ₂)

Tabla 2. Entalpías de reacciones isodésmicas y entalpías de formación de CFCICFCI, CF₂CF y C₂F₃Cl₂ (kcal mol⁻¹).

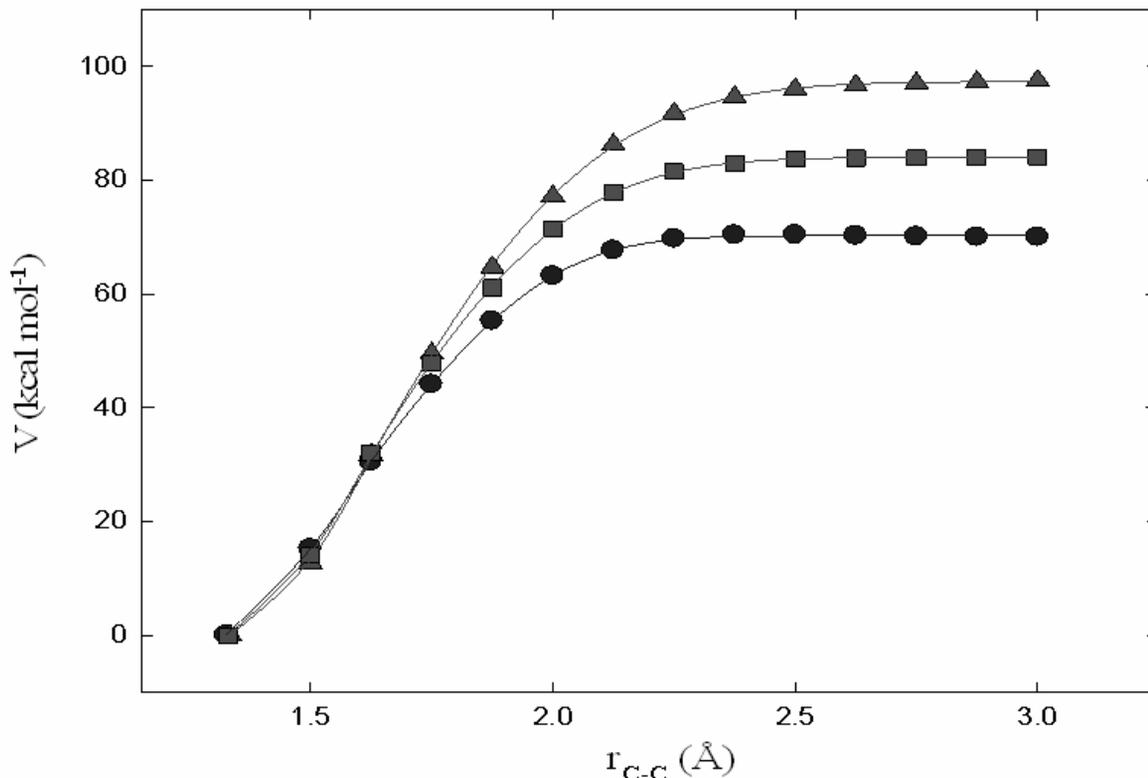


Figura 3. Curvas de energía potencial para $C_2F_4 \rightarrow CF_2 + CF_2$ (círculos), $CF_2CFCF1 \rightarrow CF_2 + CFCF1$ (cuadrados) y $CFCF1CFCF1 \rightarrow CFCF1 + CFCF1$ (triángulos) calculadas al nivel G3(MP2)B3. Las líneas llenas se calcularon con una función de Morse modificada.

CONCLUSIONES

Tal como se expresó en el mecanismo II, el comportamiento observado al analizar las señales obtenidas experimentalmente se interpreta con el siguiente mecanismo:

- 1) $CF_2CFCF1 + hv \rightarrow CF_2CF + Cl$
 $\quad \quad \quad \rightarrow CF_2 + CFCF1$
- 2) $CF_2 + CF_2 + He \rightarrow C_2F_4 + He$
- 3) $CFCF1 + CFCF1 + He \rightarrow CFCF1CFCF1 + He$
- 4) $CF_2 + CFCF1 + He \rightarrow CF_2CFCF1 + He$
- 5) $CF_2CFCF1 + Cl + He \rightarrow CF_2CFCF1 + He$

Tras la integración numérica del mismo, se obtuvieron los valores para las constantes de velocidad de las reacciones (2), (3) y (4) a temperatura ambiente:

$k_2 = (3,7 \pm 0,6) \times 10^{-14}$	$cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$
$k_3 = (1,4 \pm 0,5) \times 10^{-12}$	$cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$
$k_4 = (7,7 \pm 0,3) \times 10^{-13}$	$cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$

La constante de velocidad para la reacción (4) se compara muy bien con el valor estimado por Tyerman (1969) de $(1,0 \pm 0,8) \times 10^{-12} cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$. Por otro lado, k_3 es casi un orden de magnitud más grande que la obtenida por extrapolación de concentraciones iniciales de CFCF1 elevadas en experimentos de descarga en sistemas de flujo a una presión total de 1,54 Torr, $1,3 \times 10^{-13} cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$ (Nee et al., 1987). Esta diferencia sólo podría explicarse si se asume que la reacción (3) está en la región de presiones intermedias entre el límite de baja y de alta presión (en el falloff).

Por otro lado, los cálculos de química cuántica realizados para justificar las reacciones asociativas propuestas (3), (4) y (5) frente a otros procesos, se

puede concluir que tomando en cuenta los errores inherentes en las entalpías de formación calculadas los valores promedio de $\Delta_f H_{298}^\circ$ para las moléculas CFCICFCI, CF_2CF y CF_2CICFCI de -78,3, -59,9 y 127,9 kcal mol⁻¹ se estima que tienen una precisión de ± 4 kcal mol⁻¹. El valor correspondiente al CF_2CF está en buen acuerdo con el obtenido en experimentos de disociación multifotónica infrarroja de C_3F_6 , (Longfellow, 1997) $-60,8 \pm 2,5$ kcal mol⁻¹. No se conocen datos para las otras especies calculadas.

LITERATURA CITADA

- Affèly H. Y., Liebman J. F., Stein S. E. *NIST Chemistry WebBook, Reference Database Number 69, March 2003*. <http://webbook.nist.gov/>.
- Baboul A.G., Curtiss L.A., Redfern P.C. 1999. *J. Chem. Phys.* **110**: 7650.
- Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J., Cox R.A., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker J., Warnatz J. 2005. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**: 757.
- Brouwer L., Cobos C.J., Troe J., Duñbal H.R., Crim F.F. 1987. *J. Chem. Phys.* **86**: 6171.
- Caballero N.B., Castellano E., Cobos C.J., Croce A.E., Pino G.A. 1999. *Chem. Phys.* **246**: 157.
- Chase M. W. 1998. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograf.* **9**: 1.
- Cobos C.J., Troe J. 1985. *J. Chem. Phys.* **83**: 1010.
- DeMore W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E., Molina M. J. 1997. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, Evaluation Number 12, JPL Publication 97-4.
- Douglass C.H., Ladouceur H.D., Shamamian V.A., McDonald J.R. 1995 *Combust. Flame* **100**: 529.
- Erastov P. A., Kolesov V. P. 1982. *J. Chem. Thermodyn.* **14**: 103.
- Frisch M.J. et al., 2004. *Gaussian 03, revision C.02; Gaussian, Inc., Pittsburg, PA*.
- Hack W., Wagner M., Hoyermann K. 1995. *J. Phys. Chem.* **99**: 10847.
- Hargis P.J., Kushner M.J. 1982. *Appl. Phys. Lett.* **40**: 779.
- Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. V. R., Pople J. A. 1986. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York.
- Koda S. 1979. *J. Phys. Chem.* **83**: 2065.
- Lee, Y.R., Wang L.D., Lee Y.T., Lin S.M. 2000. *J. Chem. Phys.* **113**: 6107.
- Longfellow C. A., Smoliar L. A., Lee Y. T., Lee Y. R., Yeh C. Y., Lin S. M. 1997. *J. Phys. Chem. A*, **101**: 338.
- Maergoiz A.I., Nikitin E.E., Troe J., Ushakov V.G. 1998. *J. Chem. Phys.* **108**: 9987.
- Maergoiz A.I., Nikitin E.E., Troe J., Ushakov V.G. 2002. *J. Chem. Phys.* **117**: 4201.
- Minton T.K., Felder P., Scales R.C., Huber J.R. 1989. *Chem. Phys.* **164**: 113.
- Nee B., Wang X., Suto M. y Lee L. C. 1987. *Chem. Phys.*, **113**: 265.
- Schlachta R., Lask G. M., Bondybey V. E. 1991. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** : 2407.
- Sharpe S., Hartnett B., Sethi H.S., Sethi D.S. 1987. *J. Photochem.* **38**: 1.
- Su Y., Gu Y., Reck G.P., Rothe E.W., Francisco J.S. 1998. *Combust. Flame* **113**: 236.
- Troe J. 1983. *J. Chem. Phys.* **79**: 6017.
- Tyerman W. J. R. 1969. *Trans. Faraday Soc.*, **65**: 1118.