

CANALES DE MINIMA ENERGIA PARA LAS REACCIONES DEL RADICAL CCl₂ CON O₂(³Σ_g⁻) Y O₂(¹Δ_g)

MINIMUM ENERGY PATHS FOR THE REACTIONS OF THE CCl₂ RADICAL WITH O₂(³Σ_g⁻) AND O₂(¹Δ_g)

N.D. Gómez ^{a,*}, J. Codnia ^a, M.L. Azcárate ^{a,c}, C.J. Cobos ^{b,c}

a Departamento de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, CITEDEF- UNIDEF (MINDEF-CONICET) San Juan Bautista de La Salle 4397 – (B1603ALO) Villa Martelli – Prov. Buenos Aires – Argentina

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

c Carrera del Investigador de CONICET

Recibido: 16/08/18; aceptado: 18/01/19

Se realizaron cálculos mecano-cuánticos de la superficie de energía potencial de los sistemas CCl₂ + O₂(³Σ_g⁻) y CCl₂ + O₂(¹Δ_g). La geometría y energía de los reactivos, intermediarios y productos fueron caracterizadas empleando diversas formulaciones de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con la base de funciones de Pople 6-311+G(3df). La reacción CCl₂ + O₂(³Σ_g⁻) presenta una barrera promedio ΔE₀[#] = (7,1 ± 2,7) kcal mol⁻¹ y la reacción del CCl₂ con O₂(¹Δ_g) transcurre sin barrera electrónica. Se halló una región de cruce de las superficies de energía potencial correspondientes a las configuraciones de spin triplete y singlete.

Palabras clave: CCl₂, CHCl₃, C₂Cl₄, cálculos de química cuántica, teoría del funcional de la densidad.

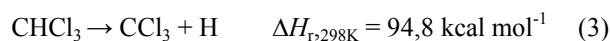
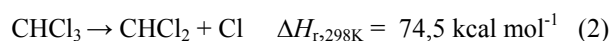
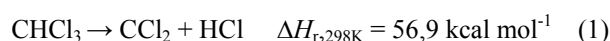
The potential energy surfaces of the reactions CCl₂ + O₂(³Σ_g⁻) and CCl₂ + O₂(¹Δ_g) were investigated by quantum-chemical calculations. The geometry and energy of the reactants, intermediates and products were characterized employing different formulations of the density functional theory (DFT), with the Pople's basis set 6-311+G(3df). The mean value of the barrier height for the reaction CCl₂ + O₂(³Σ_g⁻) is ΔE₀[#] = (7,1 ± 2,7) kcal mol⁻¹, and the reaction of the CCl₂ with O₂(¹Δ_g) proceeds without a barrier. A crossing region of the triplet and singlet potential energy surfaces was found.

Keywords: CCl₂, CHCl₃, C₂Cl₄, quantum chemical calculations, density functional theory.

I. INTRODUCCIÓN

El conocimiento de la reactividad de los radicales halocarbonados es muy importante en procesos industriales y en química atmosférica^[1]. La determinación de los parámetros cinéticos y el estudio de los mecanismos de reacción y de formación de productos es de considerable importancia en el diseño de protocolos de control y predicción. En la literatura se pueden encontrar varios estudios de la reactividad de los radicales CF₂, CFCl y CCl₂^[2-8], sin embargo poco se conoce de la reacción del radical CCl₂ con O₂^[6], siendo la misma de interés en procesos de incineración y de combustión de hidrocarburos clorados.

En nuestros estudios de la cinética de reacción del radical CCl₂ con CCl₂^[9], con HCl^[10] y con O₂^[11], el mismo se obtuvo a partir de la Disociación Multifotónica Infrarroja de CDCl₃^[12]. El cloroformo es empleado en numerosos procesos industriales como la fabricación de colorantes, pesticidas y propelentes. Grandes cantidades de este compuesto son generadas como residuos, siendo los procesos de pirólisis y de combustión los que frecuentemente se emplean para su eliminación. Los canales reactivos de descomposición de CHCl₃ son,



siendo el canal de menor entalpía de reacción el de generación de CCl₂ y HCl. Por lo tanto, la distribución final de productos en la descomposición de CHCl₃ dependerá principalmente de la cinética del radical CCl₂.

Se encuentran en la literatura diversos estudios de la reacción de recombinación entre radicales CCl₂. Kumaran et al. en su estudio de la descomposición térmica de CHCl₃^[13], reportan la constante de velocidad de formación de C₂Cl₄ en el régimen de baja presión, y de formación de C₂Cl₂. En los estudios de la descomposición térmica de CHCl₃, Won et al.^[14] y Zhu et al.^[15] presentan valores para las constantes de velocidad de la reacción de recombinación entre radicales CCl₂ para formar C₂Cl₄ y C₂Cl₃+Cl. En nuestro laboratorio hemos determinado la constante de velocidad de la reacción CCl₂ + CCl₂ → C₂Cl₄ a 298 K y presiones entre 1 y 30 Torr^[9]. En un trabajo posterior determinamos la dependencia de dicha constante con la

*ndgomez@citedef.gob.ar

temperatura y con la presión empleando los formalismos SSACM y SACM/CT de la teoría de reacciones unimoleculares^[16]. También realizamos un estudio de la energética de esta reacción discriminando los posibles canales de recombinación. Los cálculos realizados son de importancia para la interpretación de la información hallada en la literatura en diversas condiciones experimentales.

Zhu et al.^[15] y Kumaran et al.^[13] determinaron para la barrera de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{HCl}$ los valores 0,9 y 3,8 kcal mol⁻¹, respectivamente. Por otra parte, en nuestro laboratorio estudiamos por medio de la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser (LIF) la cinética de dicha reacción y obtuvimos la constante de velocidad a 298 K, $k_{\text{HCl}} = (2,7 \pm 0,1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[10].

No hallamos en la literatura resultados concluyentes respecto de la cinética de la reacción del radical CCl_2 con O_2 . En particular, Tíe et al. reportaron para la constante de velocidad un límite inferior de $k_{\text{O}_2} \leq 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[6]. En estudios de DMFIR de CDCl_3 en mezclas con O_2 , determinamos por espectrometría IR que el producto mayoritario es fosgeno, CCl_2O , evidenciando la eficiencia del canal de reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}^{(1P)}$ ^[17]. Luego, en la referencia^[11], obtuvimos el valor $k_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que resulta ser aproximadamente tres veces mayor que la cota inferior determinada por Tíe et al.^[6].

En el presente estudio se realizaron cálculos mecano-cuánticos de las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^1\Delta_g)$. Las geometrías y energías moleculares fueron calculadas empleando el programa GAUSSIAN 09 versión D.01^[18] empleando los formalismos DFT: B3LYP^[19], BMK^[20], M06-2X^[21], M05-2X^[22], B98^[23], B97-1^[24], B97-2^[25], M06-HF^[26], PBE1PBE^[27,28], mPW1PW91^[29], BH&HLYP y X3LYP^[30], combinados con la base de funciones de Pople 6-311+G(3df). Los resultados se emplearán en estudios cinéticos futuros, con el objetivo de predecir la constante de velocidad de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ en función de la temperatura, y así tratar de dilucidar las discrepancias experimentales mencionadas anteriormente.

III. RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra la energética de los mecanismos de las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3P)$ y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{O}_2(^1D)$, calculada al nivel B3LYP/6-311+G(3df). Los resultados de los cálculos de la energía electrónica en función de la longitud del enlace C-O, r_{CO} , para los métodos B3LYP, BMK y M06-2X se muestran en la Figura 2; y las entalpías de reacción calculadas a 0 K empleando los diferentes funcionales de la densidad en la Tabla 1.

De la Figura 1 puede observarse que la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3P)$ ocurre una vez sobrepasada la barrera electrónica correspondiente al estado de transición TS1.

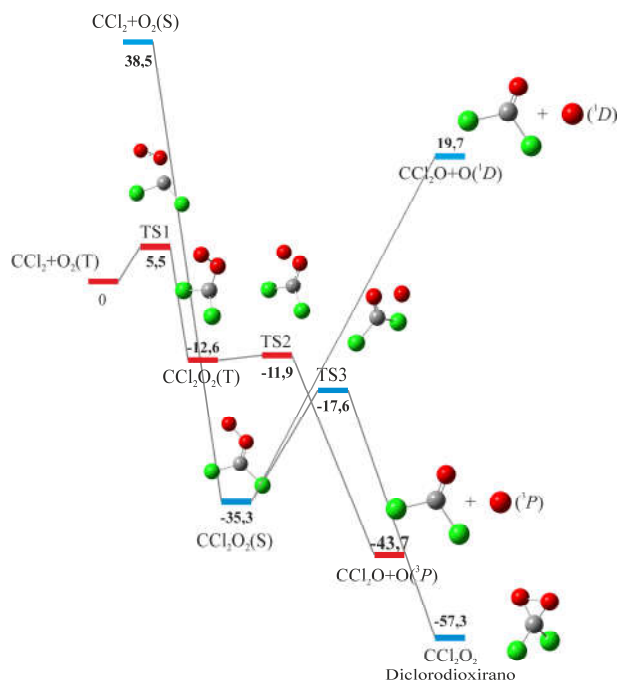


Figura 1. Energética de los mecanismos de las reacciones $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3P)$ (rojo) y $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{O}_2(^1D)$ (celeste). Los cálculos se realizaron al nivel B3LYP/6-311+G(3df).

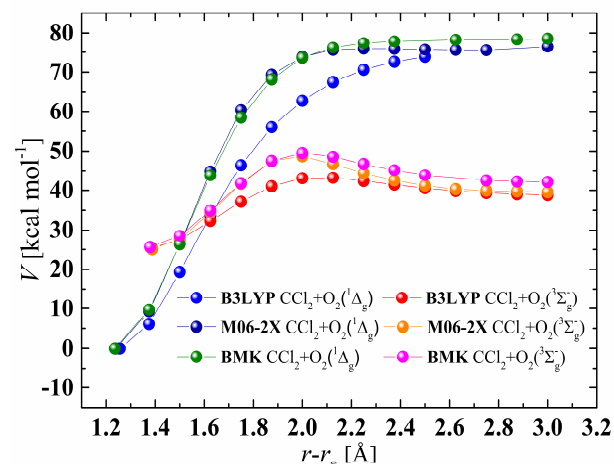


Figura 2. Energía electrónica en función de la longitud del enlace C-O, r_{CO} , calculada por medio de los métodos B3LYP, BMK y M06-2X. Se muestran las energías relativas al intermediario $\text{CCl}_2\text{O}_2(\text{S})$.

En la Figura 3 se muestra la geometría del estado de transición. Los parámetros estructurales se detallan en la Tabla 2. Las barreras de reacción obtenidas con los diferentes funcionales se muestran en la Tabla 1, resultando un valor medio de $\Delta E_0^\ddagger = (7,1 \pm 2,7) \text{ kcal mol}^{-1}$.

TABLA 1: ENTALPÍAS DE REACCIÓN EN KCAL MOL⁻¹ A 0 K RELATIVAS A CCl₂+O₂(³Σ_g⁻).

Nivel de teoría	O ₂ (¹ Δ _g)	[CCl ₂ O ₂] [#] (TS1)	CCl ₂ O ₂ (T)	[CCl ₂ O--O] [#] (TS2)	CCl ₂ O+O(³ P)	CCl ₂ O ₂ (S)	[CCl ₂ --OO] [#] (TS3)	Diclorodioxirano
B3LYP	38,47	5,45	-12,60	-11,87	-43,74	-35,34	-17,60	-57,33
BMK	37,20	8,59	-15,49	-12,52	-50,94	-38,40	-19,94	-66,33
M06-2X	37,00	8,56	-15,44	-11,53	-48,66	-37,67	-19,20	-67,72
M05-2X	40,05	7,85	-16,85	-13,57	-50,32	-37,02	-18,79	-65,49
B98	38,92	5,73	-12,87	-11,54	-43,52	-35,37	-17,71	-59,60
B97-1	38,46	5,10	-12,93	-11,54	-42,37	-36,03	-18,27	-60,38
B97-2	39,80	7,01	-10,88	-9,24	-42,16	-34,40	-15,68	-59,27
M06-HF	32,42	13,07	-20,76	-15,37	-53,44	-39,80	-22,93	-72,35
PBE1PBE	40,81	3,88	-17,59	-14,96	-46,20	-38,19	-19,38	-64,11
mPW1PW91	40,69	4,71	-16,75	-14,44	-47,09	-37,04	-18,50	-62,61
BH&HLYP	42,46	10,29	-16,14	-13,48	-56,57	-30,08	-13,32	-57,04
X3LYP	38,81	5,09	-13,63	-12,72	-44,46	-35,86	-18,12	-58,21

TABLA 2: PARÁMETROS DE LA GEOMETRÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN TS1. (LONGITUDES EN Å, ÁNGULOS EN GRADOS Y ENERGÍAS EN KCAL MOL⁻¹).

Nivel de teoría	r _{CCl}	r _{OO}	r _{CO}	θ (∠ COO)	φ (∠ ClCCl)	ψ (∠ ClCOO)	ΔE ₀
B3LYP	1,71	1,22	2,06	113,16	114,58	138,72	5,4
BMK	1,70	1,22	2,06	113,07	114,64	138,81	8,6
M06-2X	1,70	1,20	1,96	112,40	113,57	139,13	8,6
M05-2X	1,70	1,20	1,98	112,36	114,06	138,32	7,9
B98	1,71	1,22	2,04	113,24	113,77	138,97	5,7
B97-1	1,71	1,22	2,05	113,12	113,64	138,02	5,1
B97-2	1,69	1,21	2,03	113,31	114,36	139,58	7,0
M06-HF	1,70	1,19	1,89	108,60	112,70	60,11	13,1
PBE1PBE	1,69	1,20	2,08	112,45	114,29	136,50	3,9
mPW1PW91	1,69	1,21	2,07	112,57	114,46	137,26	4,7
BH&HLYP	1,69	1,20	1,94	113,36	115,80	149,10	10,3
X3LYP	1,70	1,22	2,06	113,07	114,64	138,81	5,1

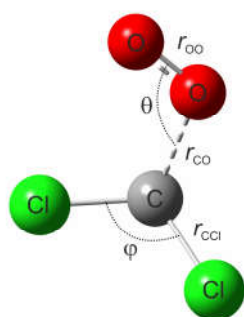


Figura 3. Geometría del estado de transición de la reacción CCl₂+O₂(³Σ_g⁻).

A diferencia de la reacción CCl₂ + O₂(³Σ_g⁻), la reacción del radical con O₂(¹Δ_g) transcurre sin barrera y, según los cálculos al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df) los reactantes en la configuración de spin singlete se encuentran a 38,5 kcal mol⁻¹ por encima de los reactantes en la configuración triplete. El intermediario CCl₂O₂(T) se encuentra a 12,6 kcal mol⁻¹ por debajo de los reactantes CCl₂ + O₂(³Σ_g⁻), formándose con un alto grado de excitación vibracional. Luego de sobrepasada la barrera de 0,7 kcal mol⁻¹ correspondiente al estado de transición TS2, el aducto se disocia rápidamente a través de un proceso de fisión simple formando los productos CCl₂O + O(³P), encontrándose a 43,7 kcal mol⁻¹ por debajo de los

reactantes. El intermediario en la configuración de spin singlete CCl₂O₂(S) se halla a 73,8 kcal mol⁻¹ por debajo de los reactantes CCl₂ + O₂(¹Δ_g) y conduce a la formación de diclorodioxirano a través de una barrera de 17,6 kcal mol⁻¹ correspondiente al estado de transición TS3. El diclorodioxirano resulta 57,3 kcal mol⁻¹ más estable que los reactantes CCl₂ + O₂(³Σ_g⁻). De los dioxiranos conocidos el único que ha sido aislado en fase gaseosa es el difluorodioxirano, CF₂O₂^[31, 32]. En la descomposición de los mismos para formar O(³P) podría formarse ozono en presencia de una atmósfera oxidante. Por lo tanto, es de interés el conocimiento de los parámetros espectroscópicos y cinéticos de dichos compuestos. También a partir del intermediario CCl₂O₂(S), y por medio de un proceso de fisión simple, pueden obtenerse los productos CCl₂O + O(¹D), ubicándose los mismos a 19,7 kcal mol⁻¹ por encima de los reactantes CCl₂ + O₂(³Σ_g⁻), y resultando el diclorodioxirano 77 kcal mol⁻¹ más estable. Luego, el único canal que conduce a la formación de fosgeno, CCl₂O, es el de reacción del radical CCl₂ con O₂(³Σ_g⁻).

Los cálculos indican que el intermediario CCl₂O₂(S), es 22,7 kcal mol⁻¹ más estable que el intermediario triplete, CCl₂O₂(T). Se encontró que existe una región de cruce de las superficies de energía electrónica en las configuraciones de spin triplete y singlete. Para todos los niveles de teoría empleados se encontró que el cruce se produce para una longitud del enlace C-O menor a la

correspondiente al estado de transición y que el entrecruzamiento de los potenciales ocurre una vez sobrepasada la barrera de la reacción en la configuración de spin triplete. Esto podría indicar que una vez que en la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ se sobrepasa la barrera electrónica del estado triplete, podría ocurrir un cruce entre ambas superficies de energía potencial. En cuyo caso, la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{CCl}_2\text{O}_2(\text{T})$ transcurriría vía el estado de transición TS1, y cuando el sistema se aproxima al punto de cruce, se podría eventualmente producir una transición desde la superficie triplete a la singlete mediante un proceso no adiabático de ISC (Intersystem crossing). Este cruce de sistemas genera una perturbación que podría modificar la reactividad y/o eficiencia de la reacción, por ejemplo, modificando la altura de la barrera del estado de transición TS1.

Actualmente estamos realizando un estudio teórico de la constante de velocidad de reacción del radical CCl_2 con O_2 utilizando la teoría del estado de transición con los parámetros moleculares provistos por los modelos DFT utilizados. Los valores que se obtengan serán comparados con los experimentales con el fin de analizar la eventual influencia de la interacción entre las superficies de energía potencial triplete y singlete sobre la cinética del sistema.

IV. CONCLUSIONES

La información de la energética presentada en este trabajo indica que la reacción del radical CCl_2 con $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ transcurre a través de una barrera electrónica de aproximadamente 7 kcal mol^{-1} , y que el aducto vibracionalmente excitado $\text{CCl}_2\text{O}_2(\text{T})$ se disocia rápidamente formando los productos finales CCl_2O y oxígeno atómico, $\text{O}(^3P)$.

Por otra parte, la reacción del CCl_2 con $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ocurre sin barrera y conduce a la formación de diclorodioxirano. Existe una región de cruce de las superficies de energía electrónica en las configuraciones de spin triplete y singlete. La misma se produce a una longitud del enlace C-O menor a la del estado de transición triplete TS1, y el entrecruzamiento de los potenciales ocurre una vez sobrepasada la respectiva barrera de reacción.

Se espera que futuros estudios cinéticos complementados con los resultados mecano-cuánticos del presente trabajo permitan interpretar la información experimental existente en la literatura ^[6, 11] y dilucidar así el rol que desempeña en el sistema el entrecruzamiento de las superficies triplete – singlete.

IV. AGRADECIMIENTOS

Este proyecto de investigación fue financiado por la Universidad Nacional de La Plata, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y el Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa.

V. REFERENCIAS

- 1 - Tsang, W., "Mechanisms for the Formation and Destruction of Chlorinated Organic Products of Incomplete Combustion", *Combust. Sci. Technol.*, **14**, 99-116 (1990).
- 2 - Kable, S.H., Reid, A.S., Sears, T.J., "The Halocarbenes: Model Systems for Understanding the Spectroscopy, Dynamics and Chemistry of Carbenes", *Int. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 435-480 (2009).
- 3 - Caballero, N.B., Castellano, E., Cobos, C.J., Croce, A.E., Pino, G.A., "Kinetics of the Recombination Reactions of CClF with CF_2 and with CClF", *Chem. Phys.*, **246**, 157-166 (1999).
- 4 - Cobos, C.J., Croce, A.E., Luther, K., Sölter, L., Tellbach, E., Troe, J., "Experimental and Modeling Study of the Reaction $\text{C}_2\text{F}_4 (+\text{M}) \leftrightarrow \text{CF}_2 + \text{CF}_2 (+\text{M})$ ", *J. Phys. Chem. A*, **117**, 11420-11429 (2013).
- 5 - Merelas, I., Fernández, J.A., Puyuelo, P., Sánchez Rayo, M.N., Husain, D., Castaño, F., "The Collisional Removal of the Carbene $\text{CCl}_2(\text{X}(0,0,0))$ and $\text{CCl}_2(\text{A}^1\text{B}_1(0,7,0))$ by Rare Gases and Simple Molecules", *Chem. Phys.*, **254**, 77-88 (2000).
- 6 - Tsee, J.J., Wampler, F.B., Rice Jr., W.W., "Reactions of CCl, CCl_2 and CClF Radicals", *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 519-521 (1980).
- 7 - Liu, Y., Xin, Y., Pei, L., Chen, Y., Chen, C., "Chloroform Infrared Multiphoton Dissociation in the Presence of O_2 and NO_2 ", *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 314-318 (2004).
- 8 - Kostina, S.A., Shestov, A.A., Knyazev, V.D., "Kinetics of the Reaction of the CCl_2 Biradical with Molecular Chlorine", *J. Phys. Chem.*, **107**, 10292-10295 (2003).
- 9 - Gómez, N.D., D'Accurso, V., Freytes, V.M., Manzano, F.A., Codnia, J., Azcárate, M.L., "Kinetic Study of the CCl_2 Radical Recombination Reaction by Laser-Induced Fluorescence Technique", *Int. J. Chem Kinet.*, **45**, 306-313 (2013).
- 10 - Gómez, N.D., D'Accurso V., Manzano, F.A., Codnia, J., Azcárate, M.L., "Determination of the Rate Constant of the Reaction of CCl_2 with HCl", *Int. J. Chem Kinet.*, **46**, 1-7 (2014).
- 11 - Gómez, N.D., Freytes, V.M., Codnia, J., Manzano, F.A., Azcárate, M.L., "Estudio de la Cinética de reacción del Radical CCl_2 por medio de la Técnica de Fluorescencia Inducida por Láser", *Anales de la Asociación Física Argentina*, **22**, 19-22 (2010).
- 12 - Gómez, N.D., D'Accurso, V., Codnia, J., Manzano, F.A., Azcárate, M.L., "Direct Determination of the Dissociation Probability in Highly Focused IR Multiple Photon Dissociation", *Applied Physics B*, **106**, 921-926 (2012).
- 13 - Kumaran, S.S., Su, M.C., Lim, K.P., Michael, J.V., Klippenstein, S.J., DiFelice J., Mudipalli, P.S., Kiefer, J.H., Dixon, D.A., Peterson, K.A., "Experiments and Theory on the Thermal Decomposition of CHCl_3 and the Reactions of CCl_2 ", *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8653-8661 (1997).
- 14 - Won, Y.S., Bozzelli, J.W., "Chloroform Pyrolysis: Experiment and Detailed Reaction Model", *Combust. Sci. and Tech.*, **85**, 345-373 (1992).
- 15 - Zhu, L., Bozzelli, J.W., "Kinetics and Mechanism for the Thermal Chlorination of Chloroform in the Gas Phase: Inclusion of HCl Elimination from CHCl_3 ", *Int. J. Chem Kinet.*, **35**, 647-660 (2003).

- 16 - Gómez, N.D., Codnia, J., Azcárate, M.L., Cobos, C.J., "Quantum Chemical and Kinetic Study of the CCl_2 Self-Recombination Reaction", *Comp. Theo. Chem.*, **1121**, 1-10 (2017).
- 17 - Freytes, V.M., Codnia, J., Azcárate, M.L., "Chloroform Infrared Multiphoton Dissociation in the Presence of O_2 and NO_2 ", *Photochem. Photobiol.*, **81**, 789-792 (2005).
- 18 - M.J. Frisch, et al., Gaussian 09. Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT. 2009.
- 19 - Beck, A.D., "Density-functional Thermochemistry. III. The role of Exact Exchange", *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648-5652 (1993).
- 20 - Boese, A.D., Martin, J.M.L., "Development of Density Functionals for Thermochemical Kinetics", *J. Chem. Phys.*, **121**, 3405-3416 (2004).
- 21 - Zhao, Y., Truhlar D. G., "Comparative DFT Study of Van der Waals Complexes: Rare-Gas dimers, Alkaline-Earth dimers, Zinc dimer, and Zinc-Rare-Gas Dimers", *J. Phys. Chem.*, **110**, 5121-5129 (2006).
- 22 - Zhao, Y., Schultz, N. E.; Truhlar, D. G., "Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions", *J. Chem. Theory Comput.* **2** 364 (2006).
- 23 - Schmider, H.L., Becke, A.D., "Optimization Density Functionals from the Extended G2 Test Set", *J. Chem. Phys.*, **108**, 9624-9631 (1998).
- 24 - Hamprecht, F.A., Cohen, A., Tozer, D.J., Handy, N.C., "Development and Assessment of New Exchange-Correlation Functionals", *J. Chem. Phys.*, **109**, 6264-6271 (1998).
- 25 - Wilson, P.J., Bradley, T.J., Tozer, D.J., "Hybrid Exchange-Correlation Functional Determined from Thermochemical Data and Ab Initio Potentials", *J. Chem. Phys.*, **115**, 9233-9242 (2001).
- 26 - Zhao, Y., Truhlar, D.G., "The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 other Functionals", *Theor. Chem. Acc.*, **120**, 215-241 (2008).
- 27 - Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., "Generalized Gradient Approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868 (1996).
- 28 - Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., "Errata: Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1396 (1997).
- 29 - Adamo C., Barone V., "Exchange Functionals with Improved long-range Behavior and Adiabatic Connection Methods without Adjustable Parameters: The mPW and mPW1PW Models", *J. Chem. Phys.*, **108**, 664-675 (1998).
- 30 - Xu, X., W. A. Goddard III, "The X3LYP Extended Density Functional for Accurate Descriptions of Nonbond Interactions, Spin States, and Thermochemical Properties", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 2673-2677 (2004).
- 31 - Russo, A., DesMarteau, D.D., "Difluorodioxiran", *Angew. Chem.*, **105**, 956-958 (1993).
- 32 - Bernd, C., Dines, C., Hans-Georg, M., Heinz, O., Gustavo, A.A., Bernd, J., Marc, K., Helge, W., "Electron Diffraction and Vibrational Spectra of Difluorodioxirane, CF_2O_2 ", *J. Phys. Chem.*, **100**(10), 3983-3988 (1996).