



اثر افزایش قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی بر خواص طیفی حلقه کیلیدی در بتا-دی کتونها

نقیسه متولی*، سید فرامرز طیاری

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۲/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۴/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۶/۱۴

چکیده

بررسی تغییرات قدرت پیوند هیدروژنی با تغییر در خواص طیفی و مطالعه بستگی این خواص با یکدیگر در استیل استون به عنوان یک الگو صورت گرفته است. با تغییر نظری فاصله اکسیژن-اکسیژن و بهینه‌سازی هر ساختار با محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** به ازای هر فاصله مشخص، فرکانس‌های ارتعاشی و شیفت شیمیایی پروتون محاسبه شده و با رسم تغییرات هر یک از این پارامترها با فاصله اکسیژن-اکسیژن بستگی نظری آنها برحسب فاصله O...O بررسی شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی سیستم حرکت کششی آسانتر و حرکت خمشی داخل صفحه مشکل‌تر صورت می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: بستگی خواص طیفی به قدرت پیوند هیدروژنی، بهینه‌سازی، ارتعاشات مولکولی.

۱. مقدمه

پیوند هیدروژنی در بسیاری از پدیده‌های مهم طبیعی از جمله در علوم زیست‌شناسی و بیوشیمی نقش اساسی دارد. این پیوند از یک سو منجر به ایجاد ساختارهای نسبتاً بزرگ مولکولی شده و از سوی دیگر به علت خصوصیات دینامیکی پروتون، جایگاه فعالی برای شروع برهمکنش‌های شیمیایی دارد. به یقین می‌توان گفت که بدون تشکیل پیوندهای هیدروژنی حیات تشکیل نمی‌شد [۶-۱]. با پیشرفت‌های روز افزون علم اطلاعات زیادی در مورد ترکیبات مختلف به طریق‌های مختلف تجربی و محاسباتی بدست آمده که توجه این روابط می‌تواند در شناخت طبیعت ترکیبات و خواص آنها کمک زیادی کند. ترکیباتی که دارای پیوند هیدروژنی به دلیل اهمیت این پیوند از دیدگاه‌های متفاوت مورد توجه و بررسی قرار گرفته و می‌گیرند. روشهای فیزیکی متفاوتی برای مطالعه ساختار و خواص مولکولها ابداع شده‌اند. قدرت پیوند هیدروژنی را می‌توان با روشهای ترمودینامیکی، طیف سنجی و انواع پراش‌ها مورد بررسی و مطالعه قرار داد. روشهای ترمودینامیکی با کمترین عدم قطعیت با اندازه‌گیری انرژی تشکیل پیوند همراه سروکار دارند و اغلب مقدار واقعی قدرت پیوند را در اختیار می‌گذارند [۷].

*عهده‌دار مکاتبات: نقیسه متولی

نشانی: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران

تلفن: ۰۹۱۲۴۷۳۰۸۷۱ | پست الکترونیک: E-mail: na.motevali@yahoo.com

روشهای مبتنی بر پراش شامل پراش اشعه x، پراش نوترون و پراش الکترون به طور وسیعی در مطالعه پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از دو روش اول برای مطالعه پیوند هیدروژنی در بلورها و از پراش الکترونی در فاز گازی استفاده می‌شود. روشهای طیف بینی شامل طیف بینی ارتعاشی (مادون قرمز و رامان)، NMR و UV می‌شود. روشهای طیف سنجی ارتعاشی در بررسی قدرت پیوند هیدروژنی به خاطر حساسیتی که شیوه‌های ارتعاشی در گیر تشکیل پیوند هیدروژنی دارند جزو بهترین روشها هستند [۸]. شیوه‌های ارتعاشی شامل کششی متقارن vs (با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی و کاهش فاصله پیک مربوط به سمت فرکانس‌های بالاتر سوق داده می‌شود [۹])، ارتعاش کششی نامتقارن vas به شدت با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی به سمت فرکانس‌های پائین‌تر جابه‌جا می‌شوند. ارتعاش خمشی داخل صفحه δ_H معمولاً با دیگر شیوه‌های ارتعاشی مخلوط می‌شوند و اختلاط آن بستگی به میزان قدرت پیوند هیدروژنی دارد [۱۰]، ارتعاش خمشی خارج از صفحه γ_{AH} هستند. جابه‌جایی قرمز ارتعاش ν_{OH} و شدت نوار IR غالباً به عنوان معیاری برای قدرت پیوندهای هیدروژنی در نظر گرفته می‌شوند. تشکیل چنین پیوندی باعث تضعیف پیوند A-H و کاهش ثابت نیروی ارتعاش می‌شود. یکی دیگر از این ارتعاش‌ها، ارتعاش خمشی خارج از صفحه است که با افزایش قدرت برهمکنش، افزایش می‌یابد. پارامتر حساس دیگر برای سنجش قدرت پیوند هیدروژنی با روش طیف سنجی، جابه‌جایی شیمیایی پروتون δ_H است که تشکیل پیوند منجر به افزایش آن به سمت میدان‌های پایین‌تر می‌گردد.

برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی استیل استون، که ساده‌ترین β -دی کتون است، به عنوان سیستم در نظر گرفته شده که دارای پیوند هیدروژن درون مولکولی است، یعنی در آن گروه‌های دهنده و پذیرنده پروتون در یک مولکول واحد قرار گرفته‌اند. این سیستم‌ها معمولاً غیر خطی هستند و از نظر خواص طیفی و هندسی تفاوت عمده‌ای با سیستم‌های خطی که پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی معمولاً تشکیل می‌دهند دارند [۱۱-۱۳]. در این مقاله با تغییر فاصله اکسیژن-اکسیژن، که الگویی برای تاثیر اثر استریک بر روی پارامترهای هندسی و در نتیجه قدرت پیوند هیدروژنی است، تغییر در خواص طیفی یک سیستم با پیوند هیدروژنی درون مولکولی را بررسی می‌کنیم.

۲. محاسبات

تمام محاسبات با استفاده از برنامه‌های گوسین ۰۹ [۱۴] انجام شده است. بهینه‌سازی ساختار هندسی با روش تابعی چگالی در سطح B3LYP [۱۵ و ۱۶] و تابع پایه $6-311++G^{**}$ انجام شده است. با تثبیت فاصله اکسیژن-اکسیژن، در استیل استون از $2/3$ تا $2/6$ آنگستروم، با تغییر \AA $0/02$ در هر مرحله، پارامترهای ساختاری مورد نظر به طور کامل بهینه و خواص طیفی (فرکانسهای ارتعاشی و شیفت شیمیایی) محاسبه شده‌اند.

۳. نتایج و بحث

با کاهش فاصله اکسیژن-اکسیژن، که در واقع افزایش اثر فضایی در سیستم را شبیه‌سازی می‌کند، شاهد افزایش قدرت پیوند هیدروژنی خواهیم بود. به نظر می‌رسد نزدیک کردن اتمهای اکسیژن در گیر در پیوند هیدروژنی نسبت به هم در استیل استون برای بررسی پارامترهای ساختاری و طیف بینی موثر بروی قدرت پیوند هیدروژنی معیاری مناسب باشد. پارامترهای طیف بینی تحت تاثیر حرکت هیدروژن بین دو اتم اکسیژن در حلقه کیلیتی قرار دارد. طیف بینی NMR و IR برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی روشهای استاندارد محسوب می‌شوند. در NMR جابه‌جایی شیمیایی پروتون در گیر در پیوند هیدروژنی محاسبه می‌شود. تشکیل پیوند هیدروژنی تغییراتی در طیف NMR ایجاد می‌کند که این

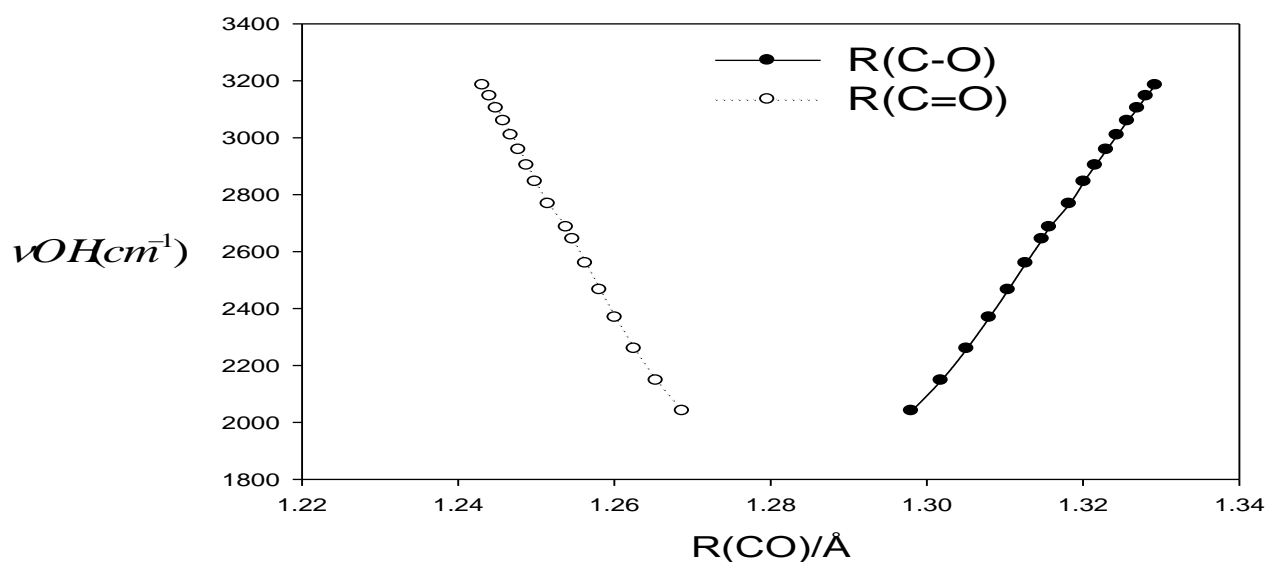
تغییرات به حالت نمونه، نوع حلال، دما، غلظت بستگی دارد. محاسبات بهینه سازی طیفی مولکولی در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G**، به طور کامل به ازای هر فاصله با تغییر 0.2 \AA در هر مرحله انجام شده است.

جدول ۱. پارامترهای طیفی با تغییر در فاصله $O \cdots O$ ، محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**

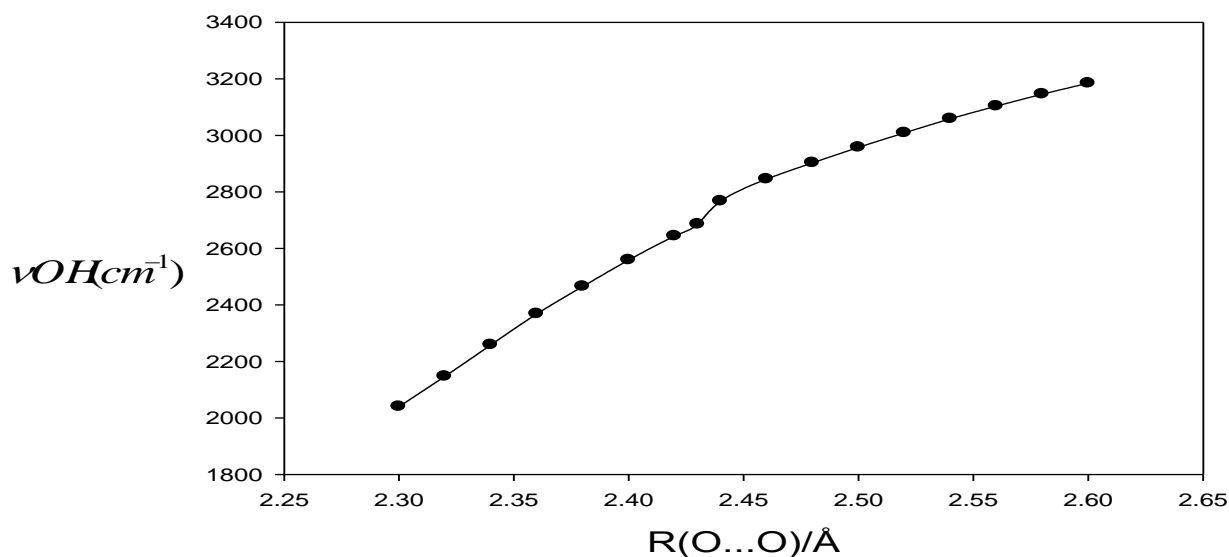
RO...O/Å	$\nu(O \cdots O)/$ cm^{-1}	$\nu(O \cdots O)/$ cm^{-1}	$\gamma(OH)/$ cm^{-1}	δ_{OH} (C=C=O)/ cm^{-1}	ν_S (C=C-C=O)/ cm^{-1}	ν_{AS} (C=C-C=O), $\delta_{OH} cm^{-1}$	$\delta H/$ ppm
۲/۳	۲۷۰	۴۳۱	۱۱۷۵	۱۳۲۵	۱۶۱۴	۲۰۴۰	۲۲/۳
۲/۲۳	۲۶۹	۴۳۳	۱۱۵۶	۱۳۱۹	۱۶۲۰	۲۱۴۷	۲۱/۵
۲/۳۴	۲۶۸	۴۳۰	۱۱۳۷	۱۲۰۱	۱۶۲۵	۲۲۵۹	۲۰/۸
۲/۳۶	۲۶۵	۴۲۴	۱۱۱۸	۱۲۴۱	۱۶۲۹	۲۳۶۸	۲۰/۱
۲/۳۸	۲۶۳	۴۱۸	۱۱۰۱	۱۳۰۷	۱۶۳۲	۲۴۶۵	۱۹/۵
۲/۴	۲۶۰	۴۱۳	۱۰۸۴	۱۳۱۹	۱۶۳۵	۲۵۵۹	۱۸/۹
۲/۴۲	۲۵۷	۴۰۹	۱۰۵۷	۱۳۲۲/۰.۳	۱۶۳۷	۲۶۴۳	۱۸/۳
۲/۴۳	۲۵۵	۴۰۸	۱۰۶۳	۱۳۲۹	۱۶۳۷	۲۶۸۶	۱۸/۰
۲/۴۴	۲۵۳	۳۹۸	۱۰۳۹	۱۲۸۷	۱۶۴۵	۲۷۶۸	۱۷/۴
۲/۴۶	۲۴۹	۳۹۳	۱۰۲۲	۱۲۸۳	۱۶۷۰	۲۸۴۵	۱۶/۸
۲/۴۸	۲۴۵	۳۸۷	۱۰۰۹	۱۲۷۹	۱۶۷۱	۲۹۰۳	۱۶/۳
۲/۵	۲۴۱	۳۸۱	۹۹۶	۱۲۷۶	۱۶۷۳	۲۹۵۸	۱۵/۹
۲/۵۲	۲۳۶	۳۷۶	۹۸۳	۱۲۷۳	۱۶۷۴	۳۰۰۹	۱۵/۴
۲/۵۴	۲۳۱	۳۷۱	۹۷۰	۱۲۶۹	۱۶۷۶	۳۰۵۹	۱۵/۰
۲/۵۶	۲۲۶	۳۶۶	۹۵۷	۱۲۶۶	۱۶۷۸	۳۱۰۴	۱۴/۶
۲/۵۸	۲۲۰	۳۶۲	۹۴۶	۱۲۶۲	۱۶۷۹	۳۱۴۶	۱۴/۲
۲/۶	۲۱۴	۳۵۸	۹۳۳	۱۲۵۹	۱۶۸۲	۳۱۸۵	۱۳/۸

در هر مرحله مقدار مطلق پوششی پروتون در گیر در پیوند هیدروژنی در NMR محاسبه شده‌اند و TMS به عنوان مبنا در نظر گرفته با مقدار پوششی مطلق $\sigma = 31.97$ و با استفاده از رابطه $\delta_H = \sigma_{TMS} - \sigma_H$ مقدار جابه‌جایی شیمیایی پروتون در گیر در پیوند هیدروژنی نسبت به TMS محاسبه می‌شود، سپس منحنی بستگی جابه‌جایی شیمیایی به پارامترهای ساختاری رسم و بررسی شد. مقدار جابه‌جایی شیمیایی در اثر اعمال فشار

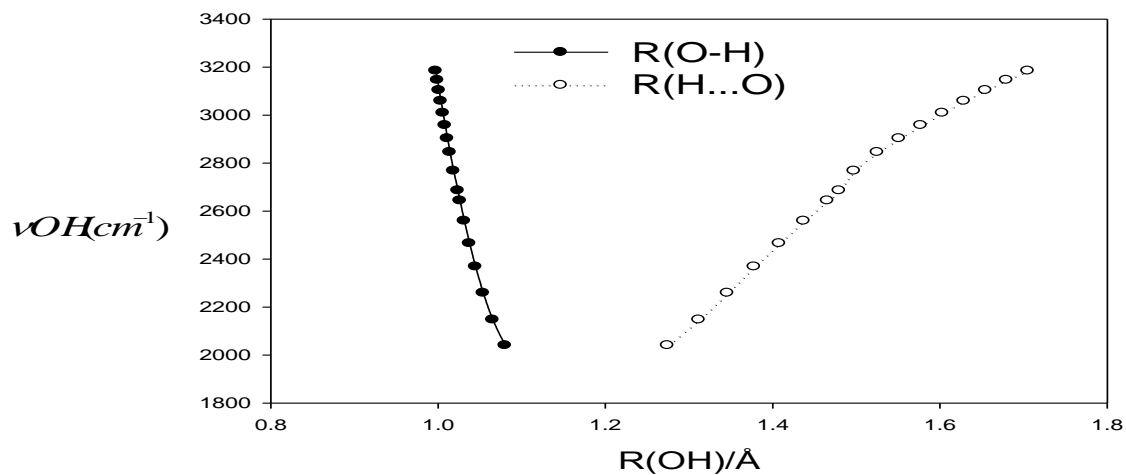
(اثر فضایی) در سطح محاسباتی مورد نظر در گستره ۱۳ تا ۲۲ ppm است. نتایج نشان‌دهنده این نکته است که با کاهش فاصله $O\cdots O$ پیوند هیدروژنی قوی‌تر می‌شود. شیوه‌های ارتعاشی شامل ارتعاش کششی پیوند $O-H$ ، ν_{OH} (با فرکانسی در ناحیه بالای 1800 cm^{-1})، ارتعاش خمشی داخل صفحه پیوند $O-H$ به علاوه ارتعاش کششی $C-C=O$ و $C=C-O$ (فرکانسی در ناحیه بین $1200-1700\text{ cm}^{-1}$)، ارتعاش خمشی خارج از صفحه γ_{OH} ، $O-H$ و ارتعاش کششی $\nu_{O\cdots O}$ ، با فرکانسی در ناحیه زیر 1200 cm^{-1} با تغییر فاصله $O\cdots O$ در سیستم که با تغییر قدرت پیوند هیدروژنی همراه است، تحت تاثیر قرار می‌گیرند. این پارامترهای طیفی مربوط به فاصله $O\cdots O$ در جدول ۱ آورده شده‌اند.



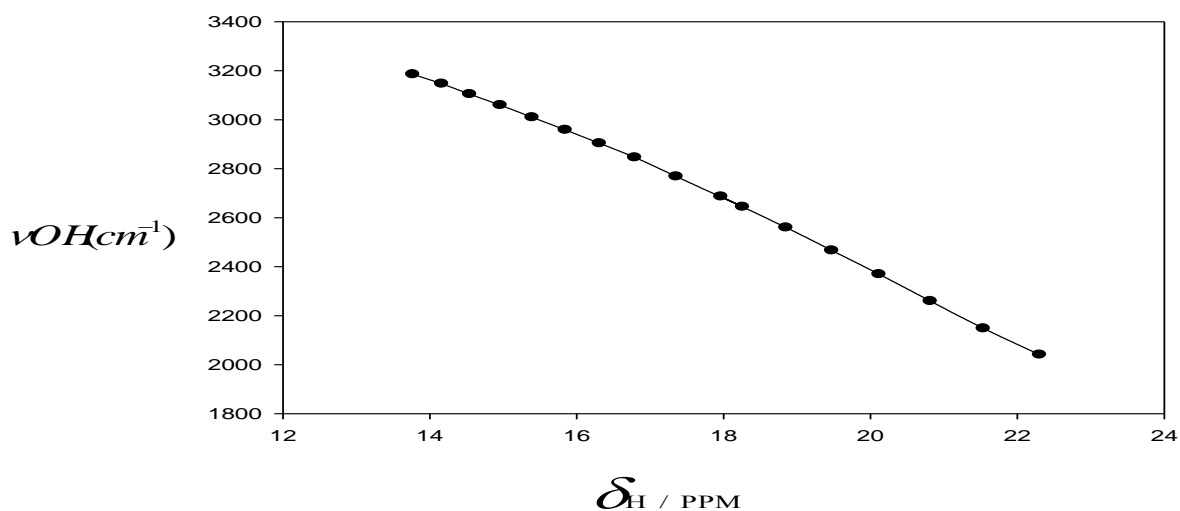
شکل ۱. منحنی بستگی ارتعاش کششی $O-H$ به طول پیوند $C=O, C-O$



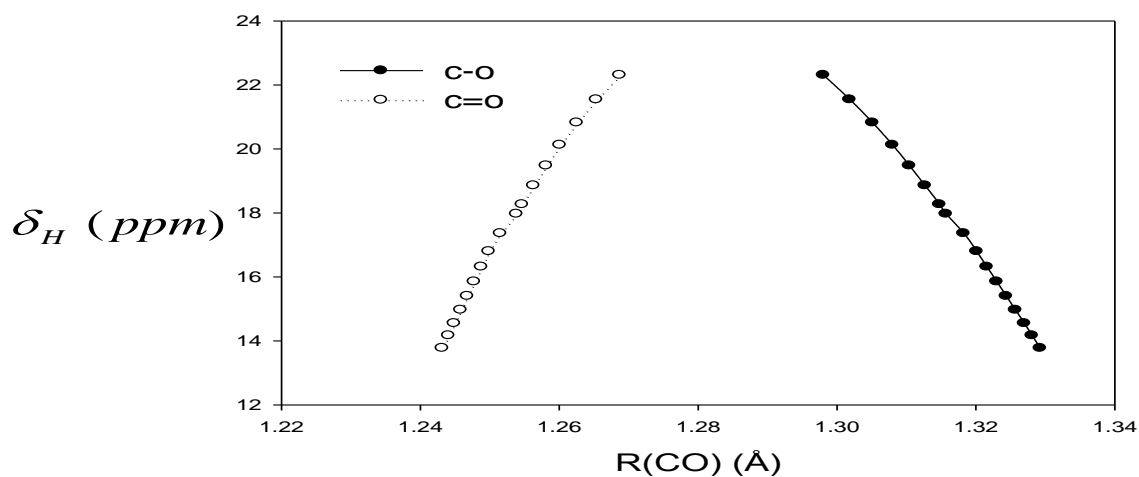
شکل ۲. منحنی بستگی ارتعاش کششی OH بر حسب فاصله $O\cdots O$



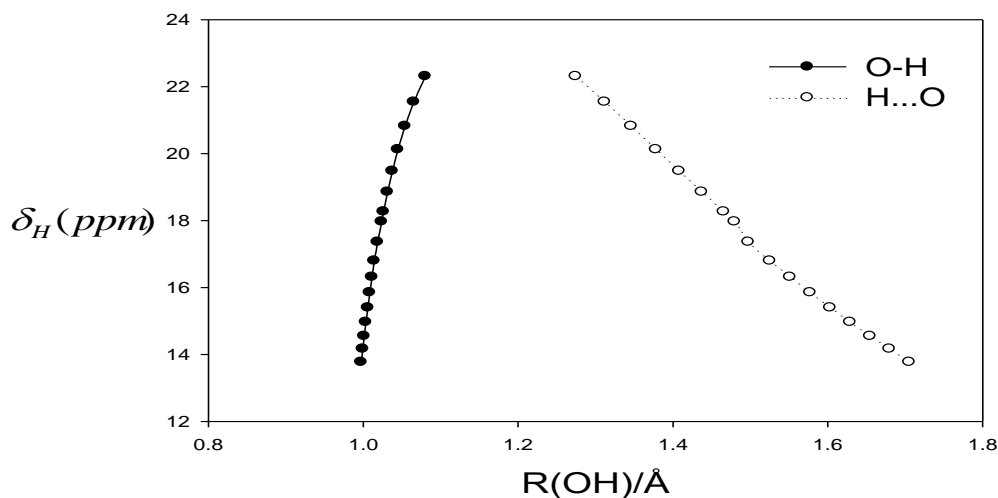
شکل ۳. منحنی بستگی ارتعاش کششی O-H به طول پیوند O-H و فاصله H...O



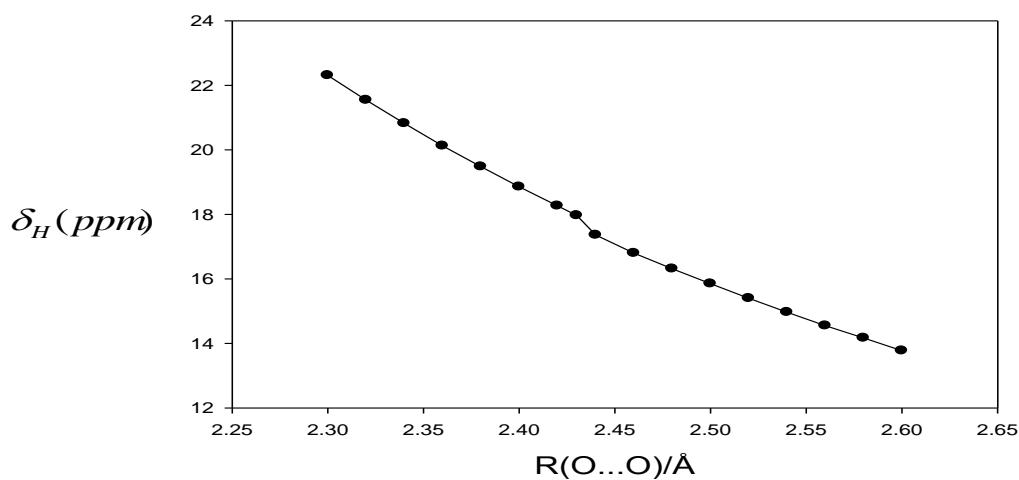
شکل ۴. منحنی بستگی ارتعاش کششی OH به جابه جایی شیمیایی



شکل ۵. منحنی بستگی جابه جایی شیمیایی به طول پیوند C=O, C-O



شکل ۶. منحنی بستگی جابه جایی شیمیایی به طول پیوند O-H، فاصله H...O



شکل ۷. منحنی جابه جایی شیمیایی بر حسب فاصله O...O

با توجه به جداول فوق با نزدیک شدن اتمهای اکسیژن از ۲/۶ تا ۲/۳ Å، فرکانس ارتعاش کششی VOH از ۳۱۸۴ به 2040 cm^{-1} کاهش می‌یابد یعنی با نزدیک شدن اتمهای اکسیژن به یکدیگر و افزایش طول پیوند OH، وابستگی اتم هیدروژن به اتم اکسیژنی که به آن پیوند دارد کمتر و حرکت کششی OH راحت‌تر انجام شده و به سمت اعداد کوچکتر سوق پیدا می‌کند، که دلیلی بر افزایش قدرت پیوند هیدروژنی است. ارتعاش کششی VOH به تغییر در طول پیوند O-H و فاصله H...O بسیار حساس است. افزایش طول پیوند O-H و کاهش فاصله H...O با کاهش فرکانس کششی OH همراه است.

در شکل ۱ بستگی فرکانس کششی و طول پیوندهای C-O و C=O نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی طول C-O کم و طول پیوند C=O افزایش می‌یابد که البته این امر به افزایش رزونانس در حلقه کلیتی به دلیل افزایش قدرت پیوند هیدروژنی مربوط می‌شود.

شکل ۲ بستگی فرکانس کششی OH را با فاصله O...O را نشان می‌دهد. چنان‌که در این شکل نشان داده شده‌است، با افزایش فاصله O...O یعنی با کاهش قدرت پیوند هیدروژنی فرکانس کششی OH افزایش می‌یابد. در بازه مورد بررسی این فرکانس در گستره ۳۱۸۴ تا حدود ۲۰۴۰ cm^{-1} تغییر می‌کند. در اینجا یک نکته جالب وجود دارد و آن عبارت است از این‌که با وجود کاهش طول پیوند O...O تا ۲/۳ Å فرکانس کششی OH از ۲۰۴۰ cm^{-1} کمتر نمی‌شود. در حالی‌که در سیستمهای OHO خطی این فرکانس به کمتر از ۵۰۰ cm^{-1} می‌رسد [۱۷]. آنچه که به طور تجربی مشاهده شده است آن است که در سیستمهای b-دی کتونها با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی فرکانس کششی OH از حدود ۳۰۰۰ cm^{-1} (در هگزافلورو استیل استون [۱۸]) تا ۲۶۰۰ cm^{-1} (در دی بنزویل متان [۱۹])، ضمن پهن شدگی بسیار زیاد، کاهش می‌یابد. این پهن شدن در پیوندهای قویتر گاهی به حدی زیاد است که تشخیص موقعیت فرکانس عملاً غیر ممکن می‌شود. این کاهش شدت غیر عادی از پهن شدن شدید ناشی می‌شود، زیرا شدت واقعی یک نوار جذبی مادون قرمز عبارت است از مساحت سطح زیر نوار. در شکل ۲ یک شکستگی در ۴۲/۲ Å مشاهده می‌شود. این شکستگی از آنجا ناشی می‌شود که در بالاتر از این فاصله گروه CH_3 نسبت به گروه هیدروکسی در حالت آشکار قرار دارد. در حدود ۴۲/۲ Å گروه CH_3 می‌چرخد و نسبت به گروه هیدروکسی وضعیت پوشیده به خود می‌گیرد که باعث می‌شود اثر استریک را اندکی افزایش دهد. این شکستگی در کلیه نمودار در همین فاصله وجود دارد.

در شکل ۳ تغییرات فرکانس کششی OH با تغییر در طولهای O-H و O...H نشان داده شده‌است. هر دو نمودار بستگی خوبی بین این خواص را نشان می‌دهند. در فواصل کمتر، یک بستگی خطی بین فرکانس کششی OH و فاصله O...H به چشم می‌خورد. این بستگی خطی در فرکانس‌های بالاتر بین فرکانس کششی و طول پیوند O-H ایجاد می‌شود. یک بستگی خطی بین O-H و فرکانس کششی به طور تجربی بوسیله نواک برای سیستمهای خطی گزارش شده است [۱۷].

بستگی بسیار جالبی نیز بین فرکانس کششی OH و جابه‌جایی شیمیایی نیز مشاهده می‌شود که در شکل ۴ نشان داده شده‌است. این بستگی ثابت می‌کند که هر دو کمیت فرکانس کششی OH و جابه‌جایی شیمیایی کمیتهای مناسبی برای تخمین قدرت پیوند هیدروژنی هستند و می‌توان از آنها برای تشخیص قدرت پیوند استفاده نمود. اهمیت جابه‌جایی شیمیایی در تخمین قدرت پیوند هیدروژنی و میزان رزونانس در حلقه کلیتی را می‌توان در شکل ۶ مشاهده کرد. در شکل ۶ بستگی جابه‌جایی شیمیایی با طول پیوندهای C=O و C-O نشان داده شده‌است. سرانجام در شکل ۷ بستگی جابه‌جایی شیمیایی با فاصله O...O نشان داده شده‌است. در این شکل نیز تغییرات جابه‌جایی شیمیایی با قدرت پیوند هیدروژنی نیز به خوبی مشاهده می‌شود. در فاصله ۲/۳ Å جابه‌جایی شیمیایی به حدود ۲۲ ppm می‌رسد.

۴. نتیجه گیری

بررسی نمودارهای مربوط به وابستگی پارامترهای طیفی به فاصله O...O نشان دهنده این موضوع است که با افزایش فشار در سیستم حرکت کششی آسانتر و حرکت خمشی داخل صفحه به سختی صورت می‌گیرند که دلیل این ادعا افزایش فرکانس خمشی داخل صفحه و کاهش فرکانس کششی OH می‌باشد. با توجه به اینکه پیوند C-O به علت تغییرات گشتاور دو قطبی بیشتر دارای شدت‌های بیشتری نسبت به شدت نوارهای C=O می‌باشد بنابراین با قوی تر شدن پیوند هیدروژنی انتظار افزایش شدت نوارهای منتسب به C=O نیز می‌رود. علاوه بر این اثر تغییر فاصله O...O بر روی شدت نوارهای محاسباتی IR قابل ملاحظه می‌باشد. با قوی تر شدن پیوند هیدروژنی درون مولکولی گشتاور دو قطبی پیوند O-H افزایش می‌یابد و بنابراین انتظار می‌رود که شدت نوار IR مربوط به فرکانس کششی این پیوند افزایش یابد.

۵. مراجع

- [1] Speakman, J.C. *The hydrogen bond and other intermolecular forces*. Chemical Society. (1975).
- [2] Wasserman, H.H. and Prowse, K.S. The synthesis of (\pm)-pyrenolide C using the oxazole-singlet oxygen reaction. Assignment of stereochemistry. *Tetrahedron letters*, 33(37) (1992) 5423-5426.
- [3] Speakman, J.C. *The hydrogen bond and other intermolecular forces*. Chemical Society. (1975)
- [4] Jeffrey, G.A. and Saenger, W. *Hydrogen bonding in biological structures*. Springer Science & Business Media. (2012).
- [5] Tayyari, S.F., Moosavi-Tekyeh, Z., Soltanpour, M., Berenji, A.R. and Sammelson, R.E. Structure and vibrational assignment of 3-nitro-2, 4-pentanedione: A density functional theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 892(1) (2008) 32-38.
- [6] Tayyari, S.F., Vakili, M., Nekoei, A.R., Rahemi, H. and Wang, Y.A. Vibrational assignment and structure of trifluorobenzoylacetone: A density functional theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(3) (2007) 626-636.
- [7] M.D. Joesten and J. Schaad, *The Hydrogen bonding*, (1979).
- [8] Rogers, M.T. and Burdett, J.L., Keto-enol tautomerism in β -dicarbonyls studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy: ii. solvent effects on proton chemical shifts and on equilibrium constants. *Canadian Journal of Chemistry*, 43(5) (1965) 1516-1526.
- [9] Hamilton, W.C. and Ibers, J.A., *Hydrogen bonding in solids; methods of molecular structure determination*, (1968).
- [10] Derissen, J.L., A reinvestigation of the molecular structure of acetic acid monomer and dimer by gas electron diffraction. *Journal of Molecular Structure*, 7(1) (1971) 67-80.
- [11] Tayyari, S.F., Zeegers-Huyskens, T. and Wood, J.L. Spectroscopic study of hydrogen bonding in the enol form of β -diketones—I. Vibrational assignment and strength of the bond. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 35(11) (1979) 1265-1276.
- [12] Tayyari, S.F., Zeegers-Huyskens, T. and Wood, J.L. Spectroscopic study of hydrogen bonding in the enol form of β -diketones—II. Symmetry of the hydrogen bond. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 35(12) (1979) 1289-1295.
- [13] Pour, A.N., Housaindokht, M.R., Tayyari, S.F. and Zarkesh, J. Effect of nano-particle size on product distribution and kinetic parameters of Fe/Cu/La catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19(2) (2010) 107-116.
- [14] Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O. Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., and Fox, D.J., *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, (2009).
- [15] Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7) (1993) 5648-5652.
- [16] Becke, A.D.,. Basis-set-free density-functional quantum chemistry. *International Journal of Quantum Chemistry*, 36(S23) (1989) 599-609.

- [17] Novak, A. Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data. In *Large Molecules*. Springer Berlin Heidelberg. (1974).
- [18] Tayyari, S.F., Milani-Nejad, F. and Rahemi, H. Structure and vibrational spectra of the enol form of hexafluoro-acetylacetone. A density functional theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(8) (2002) 1669-1679.
- [19] Tayyari, S.F., Rahemi, H., Nekoei, A.R., Zahedi-Tabrizi, M. and Wang, Y.A. Vibrational assignment and structure of dibenzoylmethane: A density functional theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(2) (2007) 394-404.

