



تاتومری و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی پارا-کلر-بنزوئیل استون بوسیله محاسبات کوانتومی و نتایج طیف سنجی

وحیدرضا داروگر*، محمد و کیلی، حسین عشقی

گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۲/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۳/۰۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۵/۱۸

چکیده

تجزیه و تحلیل ساختار و پایداری‌های نسبی برای صورتبندی‌های پایدار سیس-انول در مولکول‌های بنزوئیل استون و کلر-بنزوئیل استون توسط نظریه تابعی چگالی (DFT)، و در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ انجام شد. در این مولکول‌ها، تنها دو فرم سیس-انول کی لیتی وجود دارند که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی O-H...O اند، که با یکدیگر در حال تعادل اند. محاسبات ما نشان می‌دهند که اختلاف بین این دو فرم در مولکول پارا کلرینزوئیل استون حدود 0.8 کیلو کالری بر مول است، که نشان دهنده آن است که هر دو فرم می‌تواند در نمونه وجود داشته باشد. قدرت پیوند هیدروژنی نیز برای صورتبندی‌های انولی پایدار این مولکول‌ها توسط نرم افزار AIM محاسبه شده و به همراه پارامترهای دیگر مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی، از جمله پارامترهای ساختاری و طیف بینی، با یکدیگر مقایسه شدند. مطابق با نتایج حاصله در مولکول‌های بنزوئیل استون و کلر-بنزوئیل استون قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در فرم ۴ بیشتر از فرم ۲ است. مقایسه این نتایج نیز نشان می‌دهند که استخلاف کلر در موقعیت پارا حلقه فیل، بر ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی تاثیری مهمی ندارد.

واژه های کلیدی: پیوند هیدروژنی درون مولکولی، اثر استخلاف، نظریه تابعی چگالی (DFT)، طیف سنجی.

۱. مقدمه

پیوند هیدروژنی درون مولکولی یک برهم کنش اختصاصی بین گروه‌های دهنده و گیرنده پروتون است که هر دو به یک مولکول تعلق دارند. پیوند هیدروژنی در بسیاری از مولکول‌های آلی و بیومولکول‌هایی نظیر قندها، هورمون‌ها، آنزیم‌ها و پروتئین

*عهده دار مکاتبات: وحیدرضا داروگر

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

پست الکترونیک: E-mail: Vahidrezadarugar@mail.um.ac.ir

تلفن: ۰۲۳۳۳۶۵۴۰۰۸

ها وجود دارد و فعالیت بسیاری از این مولکول‌ها تحت تأثیر پیوند هیدروژنی قرار دارد. این پیوند پیکربندی بسیاری از مولکول‌های نام برده را تعیین می‌کند. قدرت پیوند، یک پارامتر مهم در تقسیم بندی سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی است. این قدرت از نظر ساختاری توسط پارامترهایی نظیر فاصله بین دو اتم الکترونگاتیو $R(A...B)$ ، طول پیوند هیدروژنی $R(H...B)$ ، طول پیوند $R(A-H)$ ، و زاویه پل هیدروژنی AHB مشخص می‌گردد [۱-۲]. در یک β -دی کتون تعادل بین دو شکل کتو و انول با انتقال پروتون همراه است. شکل‌های انولی توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدار می‌شوند. با توجه به شرایط محیطی (نظیر دما، حلال و غلظت) و پارامترهای موثر بر خواص الکترونی حلقه کی لیتی که ناشی از خصوصیات الکترون دهنده‌گی و الکترون کشندگی استخلاف‌های مختلف است، تعادل‌های انول-کتو و انول-انول و قدرت پیوند هیدروژنی تحت تأثیر قرار می‌گیرند. بنابراین به نظر می‌رسد که هر پارامتری که در چگالی الکترونی حلقه کی لیتی موثر باشد می‌تواند در قدرت پیوند هیدروژنی موثر بوده و قدرت آن را تغییر دهد. تحقیقات در مورد جایگزینی در موقعیت آلفای β -دی کتون‌ها نشان می‌دهند که هرگاه یک گروه حجیم در این موقعیت قرار گیرد قدرت پیوند هیدروژنی افزایش می‌یابد [۳-۷]. همینطور هرگاه یک گروه جاننشینی الکترون کشنده در موقعیت آلفا قرار گیرد، پیوند هیدروژنی درون مولکولی را تقویت می‌کند و حجم انول را افزایش می‌دهد [۸-۱۰]. از طرفی مطالعات تجربی متعددی نشان داده‌اند که گروه‌های الکترون کشنده مثل تری فلورومتیل (CF_3)، در موقعیت بتا پیوند را ضعیف کرده در حالیکه گروه‌های تأمین‌کننده الکترون مثل فیل (C_6H_5)، قدرت پیوند هیدروژنی را افزایش داده‌اند [۱۱-۱۳].

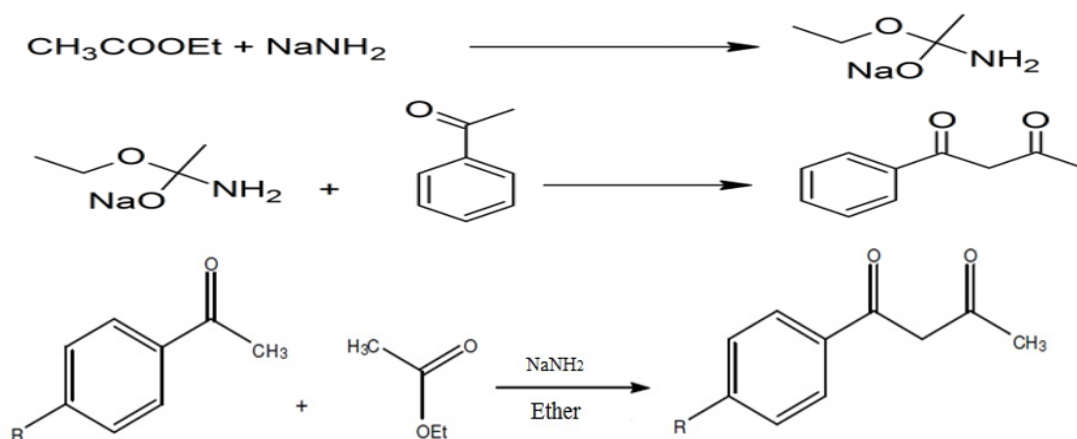
هدف از این تحقیق، بررسی ساختار مولکولی و قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول ۱-(۴-کلرفنیل)۳-بوتان دی‌اون (پارا-کلر-بنزوئیل استون)، یا (p-Cl-BA) ($(1-(4\text{-Chlorophenyl)butane-1,3-dione})$)، بوسیله محاسبات کوانتومی و روش‌های تجربی از قبیل طیف سنجی مادون قرمز و طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (1H NMR) می‌باشد. نتایج محاسباتی با نتایج تجربی مقایسه شده‌اند. نتایج نظری و تجربی بدست آمده با مولکول ۱-فنیل-۳-بوتان دی‌اون، (بنزوئیل استون) یا (BA) ($(1\text{-phenyl-1,3-butanedione})$)، به عنوان مولکول مادر، نیز مقایسه شده‌اند. این مقایسه اثر استخلاف کلر در موقعیت پارای حلقه فنیل را بر پایداری بین دو فرم و قدرت پیوند هیدروژنی آنها نشان می‌دهد.

۲. روش‌های محاسباتی

تمام محاسبات برای بدست آوردن ساختار مولکولی، قدرت پیوند هیدروژنی و انرژی‌های نقطه صفر (ZPE)، با نرم افزار گوسین ۰۹ [۱۴] و نرم افزار AIM۲۰۰۰ [۱۵]، در سطح محاسباتی $B3LYP/6-311++G^{**}$ [۱۶] در فاز گازی انجام شده‌اند. طبق روش سنتز ارائه شده در شکل ۱، ۲۵ میلی‌مول اتیل استات و ۲۵ میلی‌مول از استوفنون و مشتقات آن (کلر) در ۲۰۰ میلی‌لیتر اتر بی‌آب حل می‌شود. به محلول فوق به آرامی و تحت خنک‌کننده ملایم ۵۰ میلی‌مول از پودر سدیم آمید اضافه شده است و به واکنش، ۲۴ ساعت زمان داده تا کامل شود. زمانی که نمک سدیم ترکیب تهیه شد آن را در مخلوطی از آب و یخ به طور کامل حل

¹ Atoms In Molecules

کرده و با استفاده از دکانتور فاز آلی از فاز آبی جدا شده است. اتر اضافی موجود در فاز آبی از طریق عبور هوا حذف می‌شود. در این مرحله قطره قطره اسید استیک اضافه شده است تا محلول اسیدی شود که در نتیجه فرم دی کتو بنزوئیل استون و مشتقات آن رسوب کرده است. رسوب حاصل را صاف کرده و با آب مقطر شستشو داده شده است. در مرحله آخر جهت بهینه کردن خلوص محصول، رسوب حاصله در حلال آب-متانول ری کریستالیزه شده است. بهره نظری % ۷۵ (۱ گرم، بلورهای بی رنگ، نامحلول در آب با نقطه ذوب ۵۵ °C).

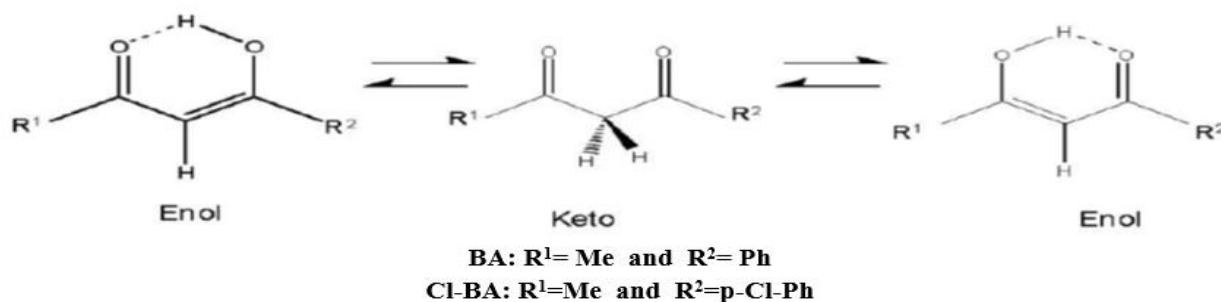


شکل ۱. روش سنتز ترکیب پارا-کلر-بنزوئیل استون.

طیف مادرون قرمز (IR) در ناحیه ۸۰۰-۱۷۰۰، با استفاده از دستگاه تبدیل فوریه Bomem MB-۱۵۴ در حلال CCl_4 با قدرت تفکیک 2 cm^{-1} و میانگین ۲۰ اسکن تهیه شده است.

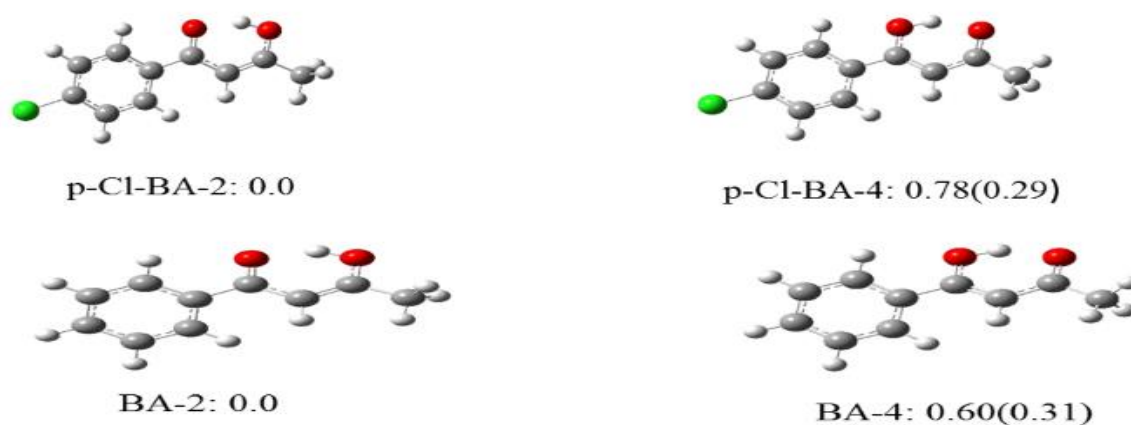
۳. نتایج و بحث

یک ترکیب β -دی کتون غالباً در شکل سیس-انول خود قرار می‌گیرد، زیرا در این حالت توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی پایدار می‌شود. دو ایزومر متفاوت مربوط به شکل های سیس-انول در β -دی کتون‌های غیر نامتقارن در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همانطور که ملاحظه می‌شود پروتون انولی از یک اتم اکسیژن به اتم اکسیژن دیگر منتقل می‌شود.



شکل ۲. تاتومری انول-کتو و انول-انول در بتا-دی کتون نامتقارن.

صورت بندی‌های سیس-انول مولکول‌های BA، و Cl-BA، به همراه انرژی نسبی و انرژی نقطه صفر آنها در سطح B3LYP/6-311++G** بر حسب kcal/mol در فاز گازی، در شکل ۳ نشان داده شده اند. طبق نام گذاری حلقه فنیل در صورت بندی X-BA-2، نزدیک به گروه کربونیل و در صورت بندی X-BA-4، نزدیک به گروه هیدروکسیل است. همانطور که در این شکل دیده می شود در BA، اختلاف انرژی بین صورت بندی‌های پایدار سیس-انول نسبت به پایدارترین صورت بندی برابر با ۰/۶۰ کیلو کالری بر مول است در حالیکه این اختلاف در Cl-BA برابر ۰/۷۸ کیلو کالری بر مول است. چنین اختلاف کمی بین انرژی صورت بندی‌های سیس-انول می تواند تأیید کننده این باشد که در ترکیبات فوق فرم های سیس-انول به طور همزمان وجود دارند [۱۷-۱۸]. در هر دو مولکول ذکر شده صورت بندی ۲ نسبت به صورت بندی ۴ از پایداری بیشتری برخوردار است. انرژی‌های نسبی پس از در نظر گرفتن انرژی‌های نقطه صفر بدون بکاربردن ضریب مقیاس پذیری به ترتیب به ۰/۳۱ و ۰/۲۹ کاهش می یابد.



شکل ۳. صورت بندی‌های سیس-انول کی لیتی در مولکول‌های BA و Cl-BA به همراه انرژی نسبی و نقطه صفر (داخل پرانتز) آنها.

محاسبات بهینه سازی هندسه مولکولی در سطح نظری B3LYP/6-311++G**، به طور کامل برای هر دو صورت بندی انولی پایدار مولکول‌های مورد بررسی انجام شده است. پارامترهای ساختاری مهم حلقه کی لیتی در جدول ۱ آورده شده است. پارامترهای توپولوژیکی AIM مربوط به دو اتم مجاور در محیط شیمیایی به ماهیت نقطه بحرانی بین آنها بستگی دارد و ماهیت پیوندهای شیمیایی در یک مولکول به چگالی الکترونی در این نقطه بحرانی بستگی دارد. چگالی، $\rho(r)$ و کمیت لاپلاسی مربوط به آن، $\nabla^2\rho$ (R)، دو پارامتر مهم نقطه بحرانی است. برای تعیین قدرت IHB، یافتن نقاط بحرانی پیوند هیدروژنی (BCP) ضروری است. مقادیر کمی $\rho(r)$ و $\nabla^2\rho$ (R) برای پیوند هیدروژنی در BCP، میتواند ماهیت IHB را به نمایش گذارد. قدرت پیوند هیدروژنی، E_{IHB} ، با رابطه زیر تعریف می شود:

$$E_{IHB} = -\frac{1}{2} V(R)$$

مقادیر پارامترهای توپولوژیکی مرتبط با نقطه بحرانی در پیوند هیدروژنی مولکول‌های مورد مطالعه نیز در جدول ۱ گزارش شده اند. همچنین پارامترهای نظری و تجربی (طیف بینی رزونانس مغناطیس هسته و مادون قرمز) وابسته به پیوند هیدروژنی (نظیر جابجایی

شیمیایی پروتون انولی δOH ، فرکانس کششی νOH ، و خمش خارج از صفحه γOH برای ترکیبات بنزوئیل استون و پاراکلرو-بنزوئیل استون نیز در جدول ۱ ارائه شده اند.

طول پیوند O-H و زاویه OHO و همچنین فواصل O...O، O...H، نیز از جمله پارامترهایی هستند که برای مقایسه پیوند هیدروژنی در ترکیبات β -دی کتون به کار می‌روند. هرچه قدرت پیوند هیدروژنی یک ترکیب بیشتر شود فواصل O...O، و O...H کوتاهتر اما طول پیوند O-H و زاویه پل هیدروژنی OHO افزایش می‌یابد. طبق جدول ۱، در اثر قراردادن استخلاف کلر در موقعیت پارا حلقه فنیل، پارامترهای ساختاری حلقه کی لیتی شامل طول های پیوندی O-H، C-C، C=C، C-O، C=O و فاصله های پیوندی O...O، O...H، و زاویه OHO تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرده اند. شایان ذکر است که در بررسی پارامترهای نظری و تجربی طیف بینی NMR و IR وابسته به پیوند هیدروژنی، با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی مقادیر جابجایی شیمیایی پروتون انولی (δOH)، به سمت میدان‌های پایین‌تر و فرکانس های کششی و خارج از صفحه OH، به ترتیب به عددهای موجی پایین‌تر و بالاتر جابجا می‌شوند.

جدول ۱. مقایسه پارامترهای ساختاری، توپولوژیکی و طیف سنجی وابسته به پیوند هیدروژنی برای دو فرم سیس انول پایدار مولکول های BA و Cl-BA.

	p-Cl-BA			BA		
	۲	۴	Avg(Exp.)	۲	۴	Avg(Exp.)
$\delta\text{OH}(\text{in ppm})$	۱۶/۵۲	۱۶/۷۴	۱۶/۶۳(۱۶/۴۱) ^a	۱۶/۵۰	۱۶/۷۱	۱۶/۶۰(۱۶/۵۰) ^a
$\nu\text{OH}(\text{in cm}^{-1})$	۳۰۲۲	۲۹۳۴	۲۹۷۸(۲۶۵۲) ^a	۳۰۱۰	۲۹۳۹	۲۹۷۵(۲۶۵۰) ^a
$\gamma\text{OH}(\text{in cm}^{-1})$	۹۷۱	۹۸۳	۹۷۷(۹۵۵) ^a	۹۳۸	۹۹۰	۹۸۷(۹۵۶) ^a
RO...O (in Å)	۲/۵۲۲	۲/۵۱۳	۲/۵۱۷	۲/۵۲۲	۲/۵۱۵	۲/۵۱۸
RO...H (in Å)	۱/۶۰۸	۱/۵۸۵	۱/۵۹۷	۱/۶۰۶	۱/۵۷۸	۱/۵۹۶
RO-H (in Å)	۱/۰۰۱	۱/۰۱۰	۱/۰۰۵	۱/۰۰۶	۱/۰۰۹	۱/۰۰۸
RC-C (in Å)	۱/۴۴۲	۱/۴۴۰	۱/۴۴۱	۱/۴۴۳	۱/۴۳۹	۱/۴۴۱
RC=C (in Å)	۱/۳۷۳	۱/۳۷۷	۱/۳۷۵	۱/۳۷۲	۱/۳۷۸	۱/۳۷۵
RC-O (in Å)	۱/۳۲۳	۱/۳۲۶	۱/۳۲۵	۱/۳۲۴	۱/۳۲۶	۱/۳۲۵
RC=O (in Å)	۱/۲۵۲	۱/۲۴۹	۱/۲۵۱	۱/۲۵۲	۱/۲۴۹	۱/۲۵۱
$\angle\text{OHO}(\text{in }^\circ)$	۱۴۸/۷	۱۵۰/۳	۱۴۹/۵	۱۴۸/۹	۱۵۰/۴	۱۴۹/۷
$E_{\text{HB}}(\text{in kcal/mol})$	۱۹/۸	۲۱/۲	۲۰/۵	۱۹/۹	۲۱/۱	۲۰/۵
$\rho_{\text{BCP}}(\text{in au}^{-3})$	۰/۰۶۱	۰/۰۶۴	۰/۰۶۳	۰/۰۶۱	۰/۰۶۴	۰/۰۶۳
$\nabla^2\rho_{\text{BCP}}(\text{in au}^{-5})$	-۰/۱۵۱۵	-۰/۱۵۱۸	-۰/۱۵۱۷	-۰/۱۵۱۴	-۰/۱۵۱۷	-۰/۱۵۱۶

^aمقادیر جابجایی شیمیایی و فرکانس های ارتعاشی تجربی داخل پرانتز گزارش شده اند. و مقدار جابجایی شیمیایی δOH از مرجع [19] گزارش شده اند.

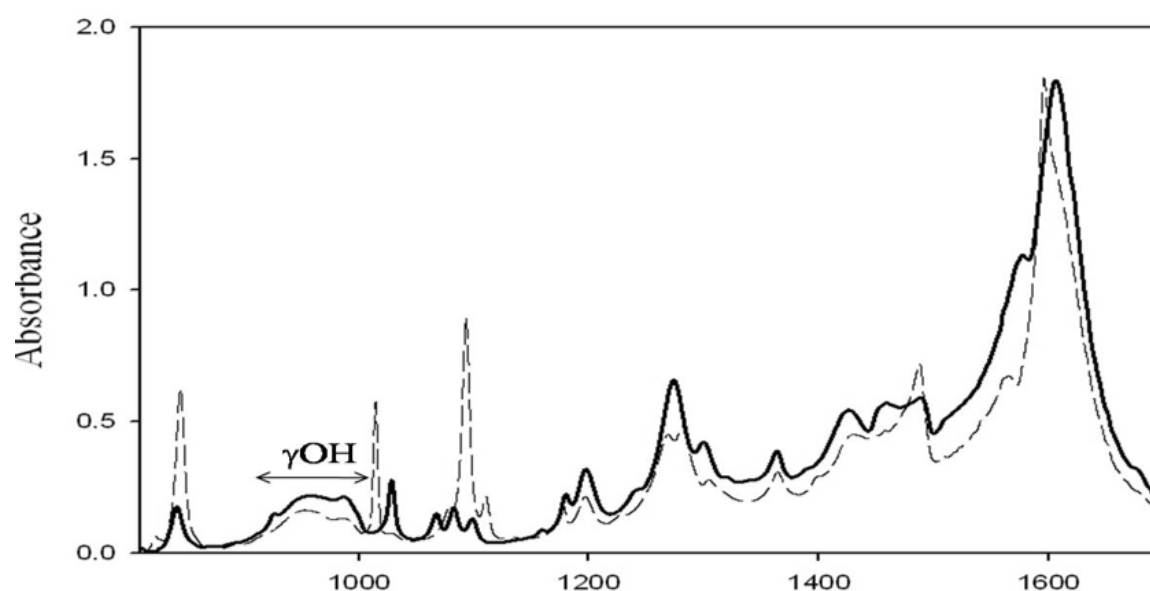
از بررسی و مقایسه این پارامترها در جدول ۱ می‌توان به وضوح نتیجه گرفت که ترتیب قدرت پیوند هیدروژنی برای دو صورتبندی سیس-انول پایدار مولکول‌های بنزوئیل استون و کلر-بنزوئیل استون به صورت ذیل است:



همچنین نتیجه می‌شود که بوسیله قرار دادن استخلاف کلر در موقعیت پارا حلقه فنیل در مولکول کلر-بنزوئیل استون نسبت به بنزوئیل استون، قدرت پیوند هیدروژنی تغییر بسیار جزئی داشته و مقادیر آنها از ترتیب زیر پیروی می‌نماید:



مشاهدات تجربی جابجایی شیمیایی پروتون انولی در طیف‌سنجی NMR در حلال $CDCl_3$ ، برای مولکول‌های BA و Cl-BA، مقدار δ_{OH} را بر حسب ppm به ترتیب برابر با ۱۶/۵۰ و ۱۶/۴۱ گزارش شده‌اند [۱۹]. بر طبق جدول ۱، مشاهدات نظری و تجربی فرکانس‌های کششی OH و خمش خارج از صفحه آن برای مولکول‌های مذکور نشان می‌دهند که قدرت پیوند هیدروژنی در اثر قرار گرفتن استخلاف کلر در موقعیت پارا حلقه فنیل به صورت نظری و تجربی تغییر مهمی ندارد. طیف IR دو ترکیب BA و p-Cl-BA در ناحیه $800-1700 \text{ cm}^{-1}$ در حلال CCl_4 ، با نگاه ویژه به نوار مربوط به خمش خارج از صفحه OH در شکل ۴ به نمایش گذاشته شده است. نوارهای طیف‌سنجی کششی (ν_{OH}) و خمش خارج از صفحه (γ_{OH}) به صورت نظری و تجربی نقش مهمی در مشخص کردن ماهیت قدرت پیوند هیدروژنی دارد. علاوه بر این بر طبق مشاهدات نظری با نرم افزار گوس و یو ۵، موقعیت نوار در ناحیه 1600 cm^{-1} برای فرم‌های انولی با مدهای ارتعاشی $C=C$ ، δ_{OH} ، $\delta_{CH\alpha}$ ، جفت شده است، این نوار که مربوط به $\nu_{C=O}$ ، همچنین می‌تواند برای قدرت پیوند هیدروژنی استفاده شود. جابجایی جزئی موقعیت این نوار در ترکیب Cl-BA نسبت به BA، به سمت قرمز می‌تواند به کاهش جزئی قدرت پیوند هیدروژنی مربوط باشد.



شکل ۴. طیف IR دو ترکیب BA و p-Cl-BA در ناحیه $800-1700 \text{ cm}^{-1}$ در حلال CCl_4 .

۴. نتیجه گیری

اختلاف کم انرژی‌های محاسباتی برای صورتبندی‌های پایدار سیس-انولی مولکول‌های BA و Cl-BA می‌تواند در فاز گازی احتمال حضور همزمان آنها در نمونه ترکیبات مذکور را تأیید نماید. استخلاف کلر در موقعیت پارا حلقه فنیل سبب افزایش ناچیز انرژی نسبی بین دو صورتبندی سیس-انولی شده است. طبق محاسبات نظری و نتایج طیف‌سنجی، قدرت پیوند هیدروژنی کلر-بنزوئیل استون در حد بنزوئیل استون است.

۵. مراجع

- [1] Boese, R., Antipin, M.Y., Bläser, D. and Lyssenko, K.A., Molecular crystal structure of acetylacetone at 210 and 110 K: Is the crystal disorder static or dynamic?. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(44) (1998) 8654-8660.
- [2] Rappoport, Z., (Ed.), *The Chemistry of Enols*, John and Wiley, New York, (1990).
- [3] Emsley, J., Ma, L.Y., Bates, P.A., Motevalli, M. and Hursthouse, M.B., 1989. β -Diketone interactions. Part 8. The hydrogen bonding of the enol tautomers of some 3-substituted pentane-2, 4-diones. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (5) (1989) 527-533.
- [4] Emsley, J., Ma, L.Y., Nyburg, S.C. and Parkins, A.W., β -Diketone interactions Part 12. The structure and properties of 3-(3', 4', 5'-trimethylphenyl)-pentane-2, 4-dione, C₁₄H₁₈O₂; the hydrogen-bond energy of the enol tautomers of β -diketones. *Journal of molecular structure*, 240 (1990) 59-67.
- [5] Emsley, J., Ma, L.Y., Karaulov, S.A., Motevalli, M. and Hursthouse, M.B., β -diketone interactions: Part 10. The structure and properties of 3-(2', 4'-dimethoxyphenyl) pentane-2, 4-dione; enol ring symmetry and other hydrogen bond parameters. *Journal of molecular structure*, 216 (1990) 143-152.
- [6] Emsley, J., Freeman, N.J. and Bates, P.A., α , β -Diketone Interactions. Part 6: X-ray Molecular Structure of 3-(4-methoxyphenyl) pentane-2, 4-dione, α , β -Diketone Enol Tautomer with a Very Strong Hydrogen Bond. *J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1* (1988) 297-299.
- [7] Buemi, G.I.U.S.E.P.P.E. and Zuccarello, F.E.L.I.C.E., Importance of steric effect on the hydrogen bond strength of malondialdehyde and acetylacetone 3-substituted derivatives. An ab initio study. *Electronic Journal of Theoretical Chemistry*, 2(1) (1997) 302-314.
- [8] Yoshida, Z., Ogoshi, H. and Tokumitsu, T., Intramolecular hydrogen bond in enol form of 3-substituted-2, 4-pentanedione. *Tetrahedron.*, 26 (1970) 5691-5699.
- [9] Tayyari, S.F., Reissi, H., Milani-Nejad, F. and Butler, I.S., Vibrational assignment of α -cyanoacetylacetone. *Vibrational Spectroscopy*, 26(2) (2001) 187-199.

- [10] Tayyari, S.F., Zeegers-Huyskens, Th., and Wood J.L., Spectroscopic study of hydrogen bonding in the enol form of β -diketones—I. Vibrational assignment and strength of the bond, *Spectrochim. Acta, Part A*, 35 (1979)1265-1273.
- [11] Sardella, D.J., Hainert, D.H. and Shuoiro, B.L., Nuclear magnetic resonance studies of enol-enol and keto-enol equilibria in substituted benzoylacetones, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2817-2826.
- [12] Reiser, A., Hadiz, D., and Thompson, H.W., (Eds), Hydrogen Bonding, Pergamon Press (1959).
- [13] Lintvedt, R.L., and Holtzclaw, H.F., Proton magnetic resonance spectra and electronic effects in substituted 1, 3-diketones, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2713-2722.
- [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] Bader, R.F.W., *Atoms in Molecules*, Wiley Online Library, (1990).
- [16] Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2) (1988) 785.
- [17] 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.
- [18] Tayyari, S.F., Emampour, J.S., Vakili, M., Nekoei, A.R., Eshghi, H., Salemi, S. and Hassanpour, M., Vibrational assignment and structure of benzoylacetone: A density functional theoretical study. *Journal of molecular structure*, 794(1) (2006) 204-214.
- [19] Borisov, E.V., Skorodumov, E.V., Pachevskaya, V.M. and Hansen, P.E., Variable-temperature NMR study of the enol forms of benzoylacetones. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 43(12) (2005) 992-998.