



طیف های ارتعاشی و تجزیه و تحلیل شیوه های ارتعاشی نرمال ۱،۱،۱،۳،۳،۳-هگزاکلو استون

سید فرامرز طیار، محبوبه غلامحسین پور، سعید رضا امامیان

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۹/۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۱۰/۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۱۰/۱۵

چکیده

طیف های تبدیل فوریه زیر قرمز و رامان ۱،۱،۱،۳،۳،۳-هگزاکلو استون (HCA) ثبت و به شیوه های ارتعاشی نرمال مربوطه نسبت داده شده اند. نتایج حاصل از محاسبات نظریه تابعی چگالی (B2PLYP/6-31+G(d) و B2PLYP/6-31G(d)، B3LYP/6-311+G(d)) توافقی خوبی با داده های تجربی دارند و از این سطوح محاسباتی که نشان داده شده است در توافقی خوبی با نتایج تجربی است، برای تعیین ساختار مولکول و تفسیر طیف های تجربی استفاده شد. طیف های ارتعاشی به کمک تجزیه و تحلیل شیوه های نرمال پس از بهینه سازی کامل مولکول با روش تابعی چگالی با استفاده از سطح محاسباتی B2PLYP/6-31G(d) مورد بررسی قرار گرفتند. انتساب کلیه نوارها و محاسبه PED برای کلیه شیوه های ارتعاشی نرمال انجام گرفت.

واژه های کلیدی: طیف های ارتعاشی، تجزیه و تحلیل مختصات نرمال، توزیع انرژی پتانسیل، نظریه تابعی چگالی.

۱. مقدمه

از هگزاکلو استون (HCA) در سنتز ترکیبات آلی [۷-۱] و در کشاورزی به عنوان آفت کش استفاده می شود [۸-۹]. ساختار هگزاکلو استون با استفاده از پراش الکترونی فاز گازی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۰-۱۱]. در این دو مطالعه نتایج تقریباً یکسانی حاصل شده است که در هر دو یک ساختار با تقارن C₂ و طول پیوندهای C-C، C=O، C-Cl به ترتیب برابر با ۱/۵۹۷، ۱/۲۰۱، ۱/۷۶۸ Å را نتیجه داده است. ممان دو قطبی HCA در محلول CCl₄ و در فاز مایع به ترتیب برابر ۱/۲۴ و ۱/۳۴ دبا به دست آمده است [۱۲]. این مطالعات همچنین با استفاده

*عهده دار مکاتبات: سید فرامرز طیار

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود

تلفن: ۰۹۱۵۳۱۰۳۵۳۸، پست الکترونیک: E-Mail: tayyari@um.ac.ir

از سطح محاسباتی MP2/6-311+G(2d) نشان می‌دهد که ساختار مولکول C₂ بوده و انرژی آن از ساختار C₂V فرضی ۵/۱۷ کیلوکالری بر مول کمتر است. تا جایی که ما اطلاع داریم، تاکنون هیچ گزارشی در باره طیف ارتعاشی HCA در مجلات علمی منتشر نشده است. هدف از این پروژه اندازه‌گیری طیف‌های ارتعاشی، محاسبه توزیع انرژی پتانسیل (PED)، و تجزیه و تحلیل مختصه نرمال فرکانس‌های ارتعاشی HCA است.

۲. روش‌های محاسباتی

کلید محاسبات DFT و آغازین به استفاده از نرم‌افزار گوسین ۰۹ [۱۳] انجام گرفته است. ساختار بهینه شده برای محاسبه ساختار ارتعاشی مولکول (اعداد موج، شدت نوارهای IR و رامان) مورد استفاده قرار گرفتند. از تابعی B3LYP [۱۴-۱۵]، با تابع پایه 6-311+G(d) و B2PLYP، با تابع پایه 6-31+G(d)، در محاسبات DFT برای بهینه‌سازی ساختار هندسی استفاده شد. برای محاسبه فرکانس‌های ارتعاشی هماهنگ و ناهماهنگ [۱۶-۱۷]، شدت فرکانس‌های طیف زیر قرمز و فعالیت اعداد موج رامان از سطوح B3LYP با تابع پایه 6-311+G(d) و B2PLYP با تابع پایه 6-31G(d) استفاده شده است. به منظور انتساب کامل نوارهای ارتعاشی مشاهده شده به شیوه‌های ارتعاشی نرمال در مولکول HCA یک تجزیه و تحلیل مختصات نرمال انجام گرفت. مختصات جابه‌جایی داخلی از خروجی گوسین، طبق روش قبلی [۱۸]، استخراج گردید. در این روش ۳۶ مختصه داخلی استاندارد حاوی ۱۲ مختصه اضافی، طبق جدول ۱، تعریف شد. ۲۴ مختصه تقارنی غیر اضافی، با ترکیب خطی مناسب، از این مختصات داخلی ساخته شد (جدول ۱).

جدول ۱. مختصات تقارنی و داخلی استفاده شده برای بدست آوردن شیوه‌های ارتعاشی نرمال HFA

Internal coordinates	Symmetry coordinates	Symmetry coordinates
R1=Δ(C1-O1)	vCO=R1	δCCC=2α3-α1-α2
R2=Δ(C1-C2)	vsCC=R1+R2	δCO=α1-α2
R3=Δ(C1-C3)	vaCC=R1-R2	γCO=Φ
ri=Δ(C-Cl _i)	vsCCl ₃ =(r1+r2+r3)±(r4+r5+r6)	τCF ₃ =ω1±ω2
α1=Δ(O-C1-C2)	vaCCl ₃ =(2x r1-r2-r3)±(2xr4-r5-r6)	
α2=Δ(O-C1-C3)	va'CCl ₃ =(r2-r3)±(r5-r6)	
α3=Δ(C2-C1-C3)	δsCCl ₃ =(β1+β2+β3-γ12-γ13-γ23)± (β4+β5+β6-γ45-γ46-γ56)	
βi=Δ(C-C-Cl _i)	δaCCl ₃ =(2x γ23-γ12-γ13)±(2xγ56-γ45-γ46)	
γij=Δ(Cli-C-Clj)	δa'CCl ₃ =(γ12-γ13)±(γ45-γ46)	
Φ=Δ(OC1C2C3)	ρCCl ₃ =(β1-β2-β3)±(β4-β5-β6)	
pi=Δ(Cli-C-C-O)	πCCl ₃ (β2-β3)±(β5-β6)	

a) v, stretching; δ, deformation; τ, torsion; ρ, in-plane rocking; π, out-of-plane rocking; γ, out-of-plane bending.

سپس همه مختصات تقارنی بر روی کلید مختصات نرمال هنجار شدند. مختصات نرمال هنجار شده برای محاسبه توزیع انرژی پتانسیل (PED) برای هر یک از مختصات نرمال مورد استفاده قرار گرفتند. از کلید واژه "HPModes" برای افزایش دقت بردارهای ویژه فرکانس ارتعاشی (تا پنج رقم اعشار) استفاده شد. محاسبات تجزیه و تحلیل مختصات نرمال با استفاده از برنامه اکسل ۲۰۱۳ شرکت مایکروسافت استفاده شد. نتایج

حاصل از محاسبات PED همراه با مشاهدات نرم افزار گوس ویو [۱۹]، انتساب نوارهای ارتعاشی مشاهده شده به شیوه های ارتعاشی نرمال را با دقت کافی در اختیار می گذارد.

۳. تجربی

HCA از شرکت سیگما-آلد ریچ خریداری و بدون هرگونه خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. طیف زیر قرمز با استفاده از یک دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه Bomem B-154 در گستره $4000-450$ cm^{-1} با میانگین گیری ۱۲ اسکن و توان تفکیک 2 cm^{-1} گرفته شد. طیف زیر قرمز از یک لایه نازک مایع قرار گرفته بین دو دریچه موازی KBr تهیه شده است. طیف رامان HCA مایع نیز با استفاده از یک طیف سنج Bomem B-154 در گستره $4000-200$ cm^{-1} با میانگین گیری ۱۰۰۰ اسکن و توان تفکیک 2 cm^{-1} گرفته شد. توان لیزر برای نمونه 200 mW است. از یک مجموعه دو عددی از فیلترهای هولوگرافی برای حذف پرتو راییلی استفاده گردید.

۳-۱. ساختار مولکولی

پارامترهای ساختاری محاسبه شده و مشاهده شده در جدول ۲ نشان داده شده اند.

جدول ۲. پارامترهای ساختاری محاسبه شده و مشاهده شده HCA.

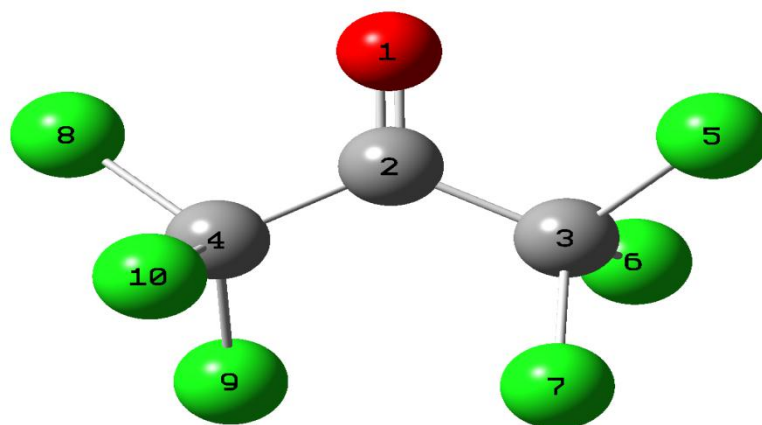
	A	B	[10]	[11]
C=O	1.189	1.201	1.202(11)	1.201(14)
C-C	1.578	1.572	1.590(10)	1.597(5)
C-Cl5	1.785	1.778		
C-Cl6	1.806	1.796		
C-Cl7	1.786	1.779		
Avgd.	1.792	1.784	1.772(3)	1.768(4)
dCCO	119.1	119.0	118.2(5)	118.3(9)
dCCC	121.9	122.0	123.5(11)	123.4(9)
dCCC15	108.4	108.3		
dCCC16	105.2	105.1		
dCCC17	114.7	114.7		
Avgd.	109.4	109.4	109.5(3)	-
Cl5-C-Cl6	109.3	109.5		
Cl5-C-Cl7	108.8	108.7		
Cl6-C-Cl7	110.4	110.5		
avgd	109.5	109.6	109.5(3)	-
t1	23.1	23.4	31.6±1.2	16.9±1.4
t2	23.1	23.4		39.5±1.8
V0			5.17*	
Symmetry	C2	C2	C2	C1
μ (Deby)	1.16	1.328	1.34 [12]	

^a A, B3LYP/6-311+G(d); B, B2PLYP/6-31G(d)

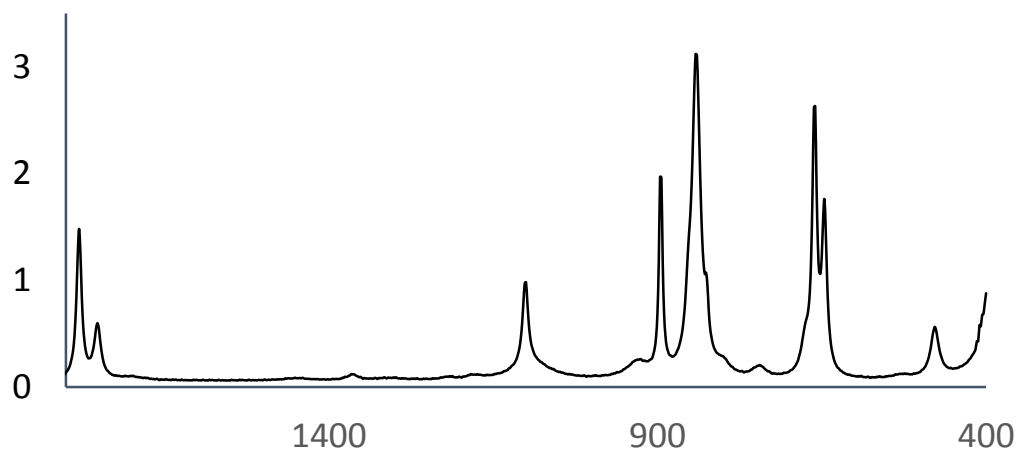
چنانکه این جدول نشان می‌دهد نتایج محاسبات ساختار هندسی در توافقی خوبی با نتایج تجربی پخش الکترونی فاز گازی جانسون و همکاران است [۱۰]. مطابق نتایج GED ساختار HCA نیز مانند هگزافلورو استون [۱۹] به تقارن C2 تعلق دارد و زاویه دو وجهی CICCO در آن برابر است با 31.6° [۱۰]. نتایج GED اندراسن و همکاران با یک ساختار تقارنی C1 سازگاری دارد [۱۱]. نتایج محاسبات در سطح تئوری B2PLYP با توابع پایه 6-31+G(d) و 6-31G(d) نیز ساختار C2 را نشان می‌دهد. اندراسن و همکاران انحراف بسیار زیادی از ساختار C2 را نتیجه گیری کردند (در حدود 23°) [۱۱]. بنابراین، با توجه به جدول ۲، نتایج GED جانسون و همکاران [۱۰] با نتایج محاسباتی ما در توافق بسیار خوبی است.

۲-۳. فرکانس‌های هماهنگ و ناهماهنگ ارتعاشی

طیف زیر قرمز در گستره $450-1800 \text{ cm}^{-1}$ و طیف رامان HCA در گستره $100-1800 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نمایش داده شده‌اند.



شکل ۱. ساختار و شماره گذاری اتمی هگزاکلرواستون

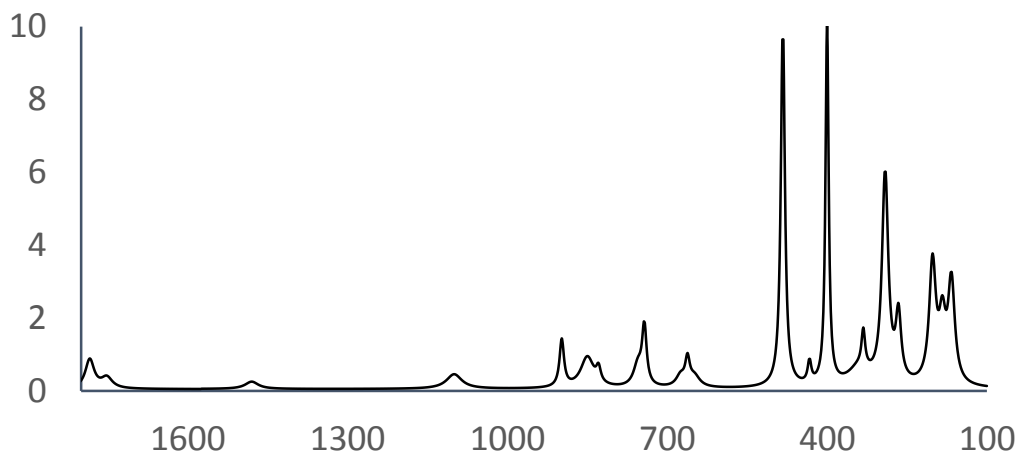


شکل ۲. طیف زیر قرمز هگزاکلرواستون مایع

به منظور ارائه انتساب نوارهای ارتعاشی مشاهده شده به شیوه های ارتعاشی نرمال دقیق، مجموعه ای از فرکانس های ارتعاشی هماهنگ و ناهماهنگ با استفاده از نظریه تابعی چگالی محاسبه شد. فرکانس های ارتعاشی هماهنگ و ناهماهنگ محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311+G(d) و B2PLYP/6-31G(d) همراه با نتایج تجربی زیر قرمز رامن HCA مایع در جدول ۳ نشان داده شده اند. چنانکه جدول ۳ نشان می دهد توافقی نسبتاً خوبی بین فرکانس های ارتعاشی هماهنگ و شدت های زیر قرمز نتایج تجربی و نظری وجود دارد. با این وصف، چنانکه جدول ۳ نشان می دهد، نتایج حاصل از محاسبات در سطح B2PLYP با تابع شکافته ظرفیتی 6-31G(d) توافق فوق العاده خوبی با نتایج تجربی را نشان می دهد.

۳-۳. ارتعاش های گروه C=O

طیف زیر قرمز HCA دو نوار در 1780 و 1750 cm^{-1} نشان می دهد که اولی قوی و دومی دارای شدت میانه است (شکل ۲). طیف رامن نیز وجود این دو نوار را تایید می کند ولی با شدت بسیار اندک (شکل ۳).



شکل ۳. طیف رامن هگزا فلورو استون مایع

نوار اول را به نوار اختصاصی گروه کربنیل نسبت می دهیم. ولی نوار دوم را می توان به اورتون نوار حدود 880 cm^{-1} نسبت داد که با نوار گروه کربنیل در یک تشدید فرمی بسیار قوی است. چنانکه جدول ۵ نشان می دهد، این نوار عمدتاً شامل ارتعاش کششی گروه C=O است. با این وصف، حرکت های کششی متقارن C-C، خمشی C-C-C، و کششی گروه CCl_3 نیز سهم مهمی در این شیوه نرمال ارتعاشی دارند. این انتساب تا حدودی مشابه با توصیفی است که برای هگزا فلورو استون ارائه شد [۲۰]. چون کشش C=O باعث جابه جایی عمده ای در موقعیت اتم C می شود طول پیوندهای C-C نیز تغییر می کند و بنابراین این شیوه ارتعاشی بایستی حاوی سهم عمده ای از حرکت کششی متقارن C-C و حرکت های خمشی متقارن C-C-C و تغییر شکل CCl_3 باشد. بنابراین تشدید فرمی این نوار با اورتون نوار 880 cm^{-1} که عمدتاً از حرکت های کششی متقارن C-C و خمشی C-C-C تشکیل شده است، طبیعی به نظر می رسد. حرکت کششی C=O نیز سهمی در شیوه های نرمال ν_3 ، ν_5 ، ν_7 ، ν_9 و ν_{16} دارد. چندین نوار، ν_3 ، ν_9 ، ν_{12} و ν_{16} درگیر شیوه خمشی داخل صفحه C=O، δCO ، هستند. این شیوه ارتعاشی بالاترین سهم در شیوه نرمال ν_{12} داشته که با کشش نامتقارن C-C و شیوه های تغییر شکل CCl_3 ارتباط دارد. حرکت خارج از صفحه C=O، ν_{10} ، ν_{17} ، ν_{22} در ارتعاش های ν_6 ، ν_7 ، ν_{10} ، ν_{17} و ν_{22} شرکت دارد که بالاترین سهم آن در ν_{10} است، 647 cm^{-1} .

۳-۴. ارتعاش های گروه های CCl₃

جدول ۳. فرکانس های ارتعاشی مشاهده شده و محاسبه شده همراه تجزیه و تحلیل شیوه های ارتعاشی نرمال.^a

IR	I	R	I	F1	F2	F2	I _{IR}	A _R	PED%
1780	vs	1785	w	1825	1812	1838	91	13	vC=O(42), δCCC(16), vsC-C(13), va'CCl ₃ (11)
1750	w	1750	vw						2x895=1790
1098	s	1100	w	1111	1047	1066	33	3	vaC-C(34), δC=O(15), ρCCl ₃ (13)
895	sh	895	m	910	862	880	76	8	vsCC(13), vsCCl ₃ (17), δCC(13), ρCCl ₃ (13), va'CCl ₃ (13)
840	vs	850	w	865	816	831	133	2	vaCCl ₃ (25), vsCC(11), δsCCl ₃ (15), δaCCl ₃ (14)
825	sh	829	vw	859	816	829	154	4	va'CCl ₃ (19), πCCl ₃ (18), γCO(20)
745	vw	743	m	835	793	803	19	3	vaCCl ₃ (16), γC=O(14), δCO(12), δaCCl ₃ (10)
675	sh	680	sh	746	682	697	1	11	va'CCl ₃ (29), vaCCl ₃ (11), δa'CCl ₃ (16), πCCl ₃ (14)
663	vs	662	w	673	642	652	167	3	vaCCl ₃ (20), vsCCl ₃ (13), δC=O(14), δsCCl ₃ (13),
647	s	650	sh	645	609	621	120	1	γC=O(23), va'CCl ₃ (21), δa'CCl ₃ (13)
475	m	483	vs	476	459	462	14	17	vsCCl ₃ (21), vaCCl ₃ (18), vsCC(12), ρCCl ₃ (10)
		430	vw	432	417	422	2	0	vsCCl ₃ (26), δC=O(21), vaCC(16), va'CCl ₃ (14)
		400	vs	405	390	394	1	15	δsCCl ₃ (27), vsCCl ₃ (21), va'CCl ₃ (11), vaCCl ₃ (16)
		332	w	341	331	335	0	1	δsCCl ₃ (24), δC=O(16)
		291	s	299	289	292	0	5	δa'CCl ₃ (36), va'CCl ₃ (17)
				290	279	282	1	5	δaCCl ₃ (22), δa'CCl ₃ (18), vaCCl ₃ (10)
				280	271	274	0	1	δa'CCl ₃ (33), γC=O(13), δaCCl ₃ (21)
		266	m	270	262	265	0	2	δaCCl ₃ (32), δa'CCl ₃ (18), δsCCl ₃ (14)
		201	m	206	199	201	0	3	δaCCl ₃ (18), πCCl ₃ (16), ρCCl ₃ (14), vsCC(11), vaCCl ₃ (10)
		184	w	183	177	179	2	2	ρCCl ₃ (21), vaCC(15), δaCCl ₃ (13), πCCl ₃ (11), δsCCl ₃ (12)
				164	158	160	0	2	πCCl ₃ (39), δa'CCl ₃ (41), ρCCl ₃ (11),
		167	m	159	157	159	2	1	πCCl ₃ (34), γCO(19)
				140	137	139	0	1	ρCCl ₃ (29), vsCCl ₃ (11), vaCCl ₃ (10), δaCCl ₃ (14)
				62	63	62	0	0	τCCl ₃ (100)
				30	34	33	1	0	τCCl ₃ (100)

(a) F1 عدد موج هماهنگ محاسبه شده در سطح B2PLYP/6-31G(d) و F2 و F3 به ترتیب اعداد موج ناهماهنگ و هماهنگ محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311+G(d) هستند؛ R رامن؛ I_{IR} شدت IR؛ A_R فعالیت رامن؛ S، قوی؛ m، متوسط؛ w، ضعیف؛ v، کششی؛ δ، خمش در صفحه؛ γ، خمش خارج از صفحه؛ τ، راکینگ داخل صفحه؛ ρ، راکینگ خارج از صفحه، π، پیچش، δa و δa' به ترتیب، تغییر شکل های داخل و خارج صفحه.

چنانکه در جدول ۳ نشان داده شده است، ارتعاش های مربوط به گروه های CCl₃ در کلیه شیوه های نرمال HCA شرکت دارند. حرکت کششی متقارن CCl₃ در شیوه های نرمال v1، v2، v10، v11، و v12 شرکت دارد و در شیوه ارتعاشی v11، ۴۳۰ cm⁻¹ دارای بالاترین سهم است. حرکت کششی نامتقارن خارج صفحه سهم عمده ای در شیوه های ارتعاشی نرمال n1، v2، v5، v7، v9، v11، و n14 دارد ولی حد اکثر سهم، ۲۹٪، را در شیوه ارتعاشی نرمال n7، ۶۷۵ cm⁻¹، را دارد. حرکت کششی نامتقارن داخل صفحه ای در شیوه های نرمال v4، v6، v7، v11، v12، v15، و v18 دارد. این حرکت در v4، ۸۴۰ cm⁻¹، حداکثر مشارکت را دارد. حرکت خمشی متقارن CCl₃ در شیوه های نرمال v4، v8، v12، v13، n17، و v19 شرکت دارد و در دو شیوه ارتعاشی v12، ۴۰۰ cm⁻¹، و v13، ۳۳۲ cm⁻¹ دارای بالاترین سهم است. حرکت خمشی نامتقارن خارج صفحه سهم عمده ای در شیوه های ارتعاشی نرمال n7، v9، v14، v16، v17، و v20 دارد ولی حد اکثر سهم، ۴۱٪، را در شیوه ارتعاشی نرمال n20، را دارد. حرکت خمشی نامتقارن داخل صفحه ای در شیوه های نرمال v4، v6، v15، v16، v17، v18، v19، و

v22 دارد. این حرکت در ν_{17} ، 266 cm^{-1} ، حداکثر مشارکت را دارد. نوارهای ارتعاشی وابسته به حرکت جنبانه ای (rocking) داخل و خارج صفحه ای سهم عمده در شیوه های ارتعاشی ν_3 ، ν_5 ، ν_7 ، ν_{10} ، ν_{18} ، ν_{19} ، ν_{20} ، ν_{21} و v22 دارد. این حرکت عمدتاً در شیوه های ارتعاشی v18-v22 ظاهر می شود.

۳-۵. ارتعاشات C-C

حرکت کششی متقارن C-C عمدتاً در شیوه های نرمال ν_1 ، ν_3 ، ν_4 و v18 شرکت دارد. ارتعاش کششی نامتقارن C-C در شیوه های ارتعاشی نرمال ν_2 ، ν_6 ، ν_{11} ، ν_{13} ، ν_{15} و v19 سهم دارد. حداکثر مشارکت این حرکت در شیوه نرمال v2 است که با خمش داخل صفحه ای C=O و جنبانه ای CCl_3 جفت می شود. حرکت خمشی C-C-C در شیوه های نرمال ν_1 ، ν_3 ، ν_{10} و v18 شرکت دارد. حداکثر سهم شرکت این حرکت در ν_1 و v3 است.

۴. نتیجه گیری

طیف های زیر قرمز و رامان HCA برای اولین بار ثبت گردید. ساختار و طیف ارتعاشی این مولکول با استفاده از سطح محاسباتی B3LYP/6-311+G(d) مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این با استفاده از مختصات جابه جایی حاصل از خروجی گوسین توزیع انرژی پتانسیل ارتعاش های این مولکول انجام و یک تجزیه و تحلیل مختصات نرمال انجام گرفت. نتایج محاسبات توافق خوبی با نتایج تجربی دارند.

۵. مراجع

- [1] R.T. Hrubiec, M.B. Smith, *J. Org. Chem*, 49 (1984) 431.
- [2] R.S. Freedlander, T.A. Bryson, R.B. Dunlap, E.M. Schulman, C.A. Lewis, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 3519.
- [3] C. Bew, V.O. Joshi, J. Gray, P.T. Kaye, G.D. Meakins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1 (1982) 945.
- [4] F.M. Laskovics and E.M. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1979) 6672.
- [5] I. Yavari, M. Sabbaghan, Z. Hossaini, M. Ghazanfarpour-Darjani, *Helv. Chim. Acta*, 91 (2008) 1144.
- [6] I. Yavari, M. Sabbaghan, Z. Hossaini, *Monatsh. Chem.*, 139 (2008) 625.
- [7] I. Yavari, M. Sabbaghan, Z. Hossaini, *Synlett.*, 15 (2006) 2501.
- [8] N. N. Melnikov, *Chemistry of Pesticides*, Springer-Verlag, New York., (1971).
- [9] *Handbook of Chemistry and Physics, 1st student edition, CRC Press.*, (1987).
- [10] T.H. Johansen, S. Muren, K. Hagen, *J. Mol Struct.*, 567 (2001) 113.
- [11] P. Andersen. E.E. Astrup, A. Borgan, *Acta Chem. Scand. A.*, 28 (1974) 239.
- [12] R. K. Chan, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 2253.
- [13] Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

- [14] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, *Phys.*, 37 (1988) 785.
- [15] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr*, *Chem. Phys. Lett.*, 157 (1989) 200.
- [16] V. Barone, *Vibrational zero-point energies and thermodynamic functions beyond the harmonic approximation*, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 3059.
- [17] V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 122 (2005) 014108.
- [18] F. Dolati, S.F. Tayyari, M. Vakili, *J. Mol. Struct.* 1094 (2015) 264.
- [19] GaussView 4. 1. 2, Gaussian Inc, *Pittsburg, PA.*, (2006).
- [20] S.F. Tayyari, M. Gholamhussainpour, S. Emamian, R.E. Sammelson, "Normal coordinate analysis of hexafluoroacetone" submitted.