

气相 ^{17}O 核磁共振化学屏蔽常数与化学位移的理论研究

陈茹婷, 吴安安*

(厦门大学化学化工学院, 福建省理论与计算化学重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 系统地研究了不同计算方法在气相 ^{17}O 化学屏蔽常数与化学位移计算中的表现。在19个含氧化合物的分子集中, 适用于磁性质计算的焦点分析方法(FPA-M)在化学屏蔽常数和化学位移的计算中均有最佳表现, 与实验值相比其平均绝对偏差分别为5.2和3.6 ppm。在本文研究的所有密度泛函中, xOPBE的表现最佳, 其平均绝对偏差为8.2和8.8 ppm, 显著优于常用的密度泛函, 如B3LYP、PBE0、OPBE和M06-L, 与DSD-PBE86双杂化泛函相当。鉴于FPA-M仅适用于不超过15个重原子的体系, 所以对于化学位移的常规计算, 无论是 ^{13}C 还是 ^{17}O , 都推荐使用xOPBE泛函。

关键字: ^{17}O 核磁共振; 焦点分析方法; 密度泛函

中图分类号: O 643.12 **文献标志码:** A

近年来, 随着核磁共振(NMR)实验技术的发展, 特别是多维技术和去耦合技术的大力发展, ^{17}O 核磁共振光谱逐渐成为含氧化合物结构描述和鉴定的重要手段^[1-2]。目前, 利用现代核磁技术已经可以从实验上获得可靠的 ^{17}O 化学屏蔽常数和化学位移, 但在理论方面对于 ^{17}O 化学屏蔽常数和化学位移仍缺乏系统的研究。一个主要的原因是含氧化合物通常具有较强的电子相关效应, 采用传统的 HF(Hartree-Fock)方法和 MP2(Møller-Plesset)方法均无法获得令人满意的结果^[3-4]。要获得精确的计算结果就必须使用包含高阶电子相关效应的量子化学计算方法, 如包含三重激发微扰校正的耦合簇方法(CCSD(T))^[5]。CCSD(T) 结合规范不变原子轨道 (gauge including atomic orbital, GIAO)技术^[6-7]在使用大基组前提下能够给出足够精确的 ^{17}O 化学屏蔽常数/化学位移, 然而计算量的限制使得其仅适用于小分子体系(通常小于 7 个重原子)。Wu 等近年提出了适用于磁性质计算的焦点分析方法(FPA-M)^[8-10], 该方法对于元素周期表前两周期元素的计算精度接近 CCSD(T)/完全基组(complete basis set, CBS)

收稿日期: 2021-03-22 录用日期: 2021-05-07

基金项目: 国家自然科学基金 (21773193)

*通信作者: ananwu@xmu.edu.cn

的极限,但系统的研究显示 FPA-M 方法仅适用于不超过 15 个重原子的体系^[9]。因此,密度泛函方法(DFT)成为了目前计算大分子体系化学屏蔽常数最常用的方法。然而传统的 DFT 方法在计算 ^{17}O 化学屏蔽常数时通常会产生较强的去屏蔽效应^[11],其计算结果与实验值存在较大的偏差。在 21 个分子的测试中, Auer^[12]的研究显示,与气相实验值相比常用的 B3LYP 与 BP86 泛函均无法给出足够精确的预测,其平均绝对偏差(MAD)分别为 20.6 和 20.3 ppm,仅与 HF 方法 (MAD 为 21.7 ppm) 相当。为进一步提升 DFT 方法的计算精度, Neese 等^[13]发展了 DSD-PBE86 双杂化泛函并用于化学屏蔽常数的计算,研究表明 DSD-PBE86 双杂化泛函在很大程度上提高了 DFT 对气相 ^{17}O 化学屏蔽常数和化学位移的计算精度,其精度远超 MP2 方法,仅次于采用大基组的 CCSD(T)方法。最近, Zhang 等^[14]发展了针对 ^{13}C 化学位移计算优化的新泛函 xOPBE,研究表明 xOPBE 泛函大大提升了 OPBE 泛函在 ^{13}C -NMR 化学位移中的计算精度,即使对于 OPBE 无法准确描述的 1-金刚烷阳离子^[9,15]也能达到 CCSD(T)结合大基组的计算精度^[15]。鉴于 xOPBE 泛函在 ^{13}C -NMR 化学屏蔽常数和化学位移计算中的成功应用,本工作将系统地研究 xOPBE 泛函在气相 ^{17}O 化学屏蔽常数/化学位移计算中的表现。

1 研究方法 & 研究体系

1.1 研究方法

本文中 ^{17}O 化学屏蔽常数的计算是在 FPA-M^[8-9]、xOPBE^[14]、M06-L^[16]、PBE0^[17]、OPBE^[18-19]、B3LYP^[20-21]和 MP2 等计算方法下完成的。为解决化学屏蔽常数计算中的规范原点问题,所有计算都采用 GIAO 技术^[6-7]。在 DFT 和 MP2 的计算中基组采用 Cheeseman 等^[22]推荐的 6-311+G(2d,p), FPA-M 的计算中则采用了 Dunning 开发的 cc-pVnZ 基组^[23-24](correlation consistent-polarized core-valence basis set of n ple ζ , $n=\text{D, T, Q}$ 和 5, 简称为 VnZ)。为消除分子构型对计算结果的影响,所有分子均在 CCSD(T)/VTZ 级别下进行构型优化。

FPA-M方法是在MP2/CBS的极限值上,加上CCSD(T)/VTZ与MP2/VTZ的差值作为高阶相关校正项,其计算公式如下:

$$\sigma_e(\text{CCSD(T)/CBS}) \approx \sigma_e(\text{MP2/CBS}) + \Delta\sigma_e(\text{CCSD(T)}) , \quad (1)$$

$$\Delta\sigma_e(\text{CCSD(T)}) \approx \sigma_e(\text{CCSD(T)/VTZ}) - \sigma_e(\text{MP2/VTZ}) . \quad (2)$$

xOPBE 是将 OPBE 泛函与 HF 交换相结合并在 6-311+G(2d,p)基组下进行优化的新杂化

泛函，计算公式如下：

$$E_{xc} = \alpha E_X^{\text{HF}} + (1 - \alpha) E_X^{\text{OPTX}} + E_C^{\text{PBE}}, \quad (3)$$

其中 E_X^{HF} 和 E_X^{OPTX} 分别表示 HF 和 OPTX 的交换函数， E_C^{PBE} 表示 PBE 的相关函数， $\alpha=0.23$ 代表数值参数。

本文中关于 CCSD(T)的计算是在 CFOUR^[25]程序下完成的，DFT 和 MP2 的计算则是采用 GAUSSIAN 16^[26]程序完成的。

1.2 研究体系

本文研究的分子包含 19 个含氧化合物，如图 1 所示。这些分子均具有可靠的气相实验数据以及高精度的理论计算结果用于比较^[27,12]。

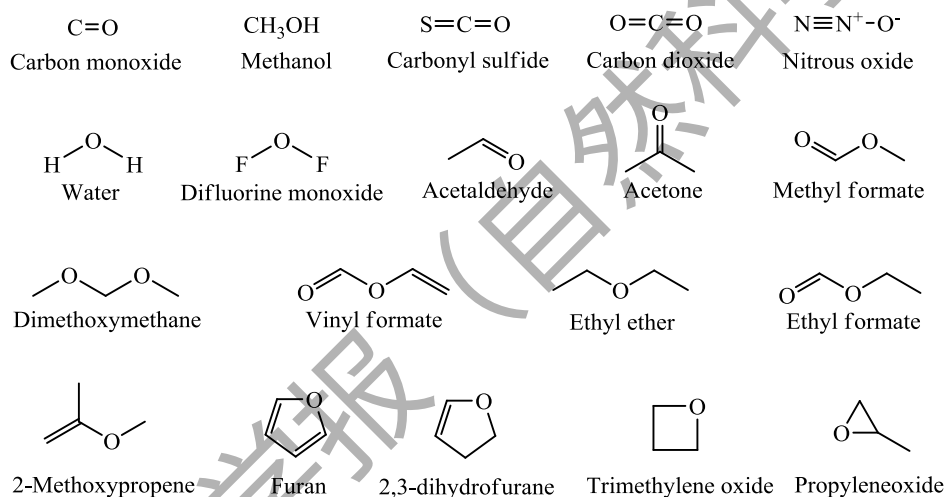


图 1 19 个含氧化合物分子

Fig. 1 19 oxygen-containing molecules

2 结果与讨论

2.1 ^{17}O 化学屏蔽常数

Neese 等^[13]发展了 DSD-PBE86 双杂化泛函并对 6 个小分子(CO, H_2O , F_2O , NNO, CH_3COCH_3 和 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$)的 ^{17}O 化学屏蔽常数进行了研究，其研究表明 DSD-PBE86 双杂化泛函极大地提升了 DFT 对于 ^{17}O 化学屏蔽常数的计算精度，其计算精度远超 MP2 方法，仅次于采用大基组的 CCSD(T)方法。为了系统地考察 FPA-M 和 xOPBE 方法，首先研究这 6 个小分子的气相 ^{17}O 化学屏蔽常数。

表 1 列出了 xOPBE、DSD-PBE86、CCSD(T)/pz3d2f 和 FPA-M 等方法计算的化学屏蔽

常数, 以及每种方法相对气相实验值的 MAD 和最大绝对偏差(MAX)。需要强调的是 xOPBE 在参数优化过程中已经考虑了振动转动对化学屏蔽常数的影响(振转校正 $\Delta\sigma_{\text{vib}}$), 因此在计算中不需要额外考虑振转校正, 而其他方法则不能忽略振转校正。从表 1 中可以看出, 这些方法对于 ^{17}O 屏蔽常数的计算误差明显大于对 ^{13}C 屏蔽常数的计算误差, 其 MAD 均在 5 ppm 以上, 而这些方法对于 ^{13}C 屏蔽常数的计算精度通常在 2 ppm 以内^[9,13-14]。FPA-M 方法显著优于其他方法, 其 MAD 和 MAX 分别为 5.4 和 10.1 ppm; CCSD(T)/pz3d2f 次之, 其 MAD 和 MAX 分别为 7.2 和 19.8 ppm; xOPBE 和 DSD-PBE86 表现相当, 二者的 MAD 分别为 11.8 和 11.4 ppm。注意到这些方法的 MAX 几乎都来自于 F_2O 分子, 这是由于 F_2O 分子具有非常强的电子相关效应, 精确的计算需要更高阶的相关效应来描述^[12,28]。

表 1 采用不同理论计算方法得到的 6 个小分子的气相 ^{17}O 化学屏蔽常数

Tab. 1 The shielding constants of CO, H_2O , F_2O , NNO, CH_3COCH_3 and $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ calculated at various level of

分子	theory					气相实验 值
	$\Delta\sigma_{\text{vib}}$	xOPBE	DSD-PBE86	CCSD(T)/pz3d2f	FPA-M	
CO	-3.8	-68.2	-66.4	-60.1	-60.7	-62.7
H_2O	-9.6	329.4	327.1	328.6	327.2	323.5
F_2O	-34.0	-532.1	-524.9	-473.8	-487.1	-493.6
NNO	-8.2	179.8	190.3	190	191.1	181
CH_3COCH_3	-3.8	-317.0	-302.4	-305.4	-300.1	-309.1
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	-11.6	38.7	36.4	53.1	51.7	50.3
MAD		11.8	11.4	7.2	5.4	
MAX		38.5	31.3	19.8	10.1	
		(F_2O)	(F_2O)	(F_2O)	(NNO)	

注: 除 xOPBE 外其他方法均考虑了振转校正; 振转校正($\Delta\sigma_{\text{vib}}$)和 CCSD(T)/pz3d2f 值见文献 12; DSD-PBE86 计算值见文献 13; 实验的气相化学屏蔽常数来源于文献 27 和 29 (F_2O), 其中采用 $\sigma(\text{liq.}\text{H}_2\text{O}, 300\text{K})=287.4$ ppm 且 $\sigma_0(\text{CO}, 300\text{K})=-62.7$ ppm; F_2O 的气相屏蔽常数测定条件为 5 大气压 293K, 其他分子均在 333K 测定; MAD 表示平均绝对偏差, MAX 表示最大绝对误差。

表 2 采用不同理论计算方法得到的 19 个小分子气相 ^{17}O 化学屏蔽常数Tab. 2 The gas-phase ^{17}O shielding constants of 19 molecules calculated at various level of theory

ppm

分子	MP2-VQZ	CCSD(T)/VTZ	CCSD(T)/VQZ	FPA-M	B3LYP	PBE0	M06-L	OPBE	xOPBE	CCSD(T)/pz3d2f	气相实验值
CO	-45.2	-53.6	-55.7	-60.7	-80.0	-80.7	-47.9	-65.1	-68.2	-60.1	-62.7
H ₂ O	349.1	334.7	331.4	327.2	316.9	319.4	314.1	318.9	329.4	328.6	323.5
F ₂ O	-451.6	-436.8	-464.3	-487.1	-616.8	-590.9	-525.2	-615.6	-532.1	-473.8	-493.6
CO ₂	242.9	228.1	227.8	225.7	208.9	209.8	214.5	211.9	217.6	227.2	222.5
NNO	217.4	188.8	191.7	191.1	168.6	170.5	169.7	173.7	179.8	190	181
OCS	111.8	92.8	92.8	90.3	71.9	73.6	86.7	79.5	84.7	89.8	87.3
CH ₃ OH	355.0	338.3	337.9	334.3	313.7	320.4	310.0	313.5	329.5	335.6	330.1
CH ₃ CHO	-282.5	-324.2	-324.7	-325.2	-372.0	-372.8	-266.9	-333.6	-336.7	-331.2	-340
CH ₃ COCH ₃	-272.7	-298.5	-298.9	-300.1	-342.3	-342.8	-243.6	-309.6	-317.0	-305.4	-309.1
HCOOCH ₃	-51.1	-81.7	-82.4	-84.2	-111.3	9.4	-62.0	-90.4	-85.9	-86.6	-87.8
HCOOCH ₃	171.6	165.0	161.3	155.5	49.5	125.2	130.8	118.5	139.8	157.5	153.2
CH ₂ (OCH ₃) ₂	306.5	294.1	-	288.3	263.0	270.7	262.0	262.2	283.8	297.8	282.3
HCOOC ₂ H ₃	-45.5	-79.0	-81.1	-84.7	-114.0	-110.1	-58.6	-85.9	-79.9	-86.1	-94.8
HCOOC ₂ H ₃	106.3	102.3	97.8	91.4	46.9	53.9	67.2	47.2	73.6	93.5	88
(C ₂ H ₅)O	295.4	280.0	-	273.7	245.8	255.7	252.4	250.0	276.3	275.6	273.7
HCOOC ₂ H ₅	-52.3	-83.2	-	-86.3	-119.4	-115.4	-64.1	-92.4	-86.8	-88.7	-88
HCOOC ₂ H ₅	140.1	134.2	-	123.1	84.5	92.5	103.7	86.9	111.7	125.3	119.8
C ₄ H ₄ O	51.3	60.8	57.3	51.7	13.5	18.0	35.9	23.0	38.7	53.1	50.3
ppo-C ₃ H ₆ O	338.0	314.8	315.6	312.8	287.7	294.3	284.4	285.2	313.3	313.5	307.9
oxt-C ₃ H ₆ O	341.8	318.7	319.8	316.6	292.1	301.6	289.8	292.5	318.0	317	302.6
C ₄ H ₈ O	239.1	232.2	-	226.3	190.5	197.0	195.4	188.4	210.4	227.7	222.1
C ₄ H ₆ O	230.9	221.2	-	215.8	181.6	188.2	185.2	176.2	203.6	217.6	212.6

注：除 xOPBE 外其他方法均考虑了振转校正；CCSD(T)/pz3d2f 值见文献 12；实验值来源于文献 27 和 29 (F₂O)，其中采用 $\sigma(\text{liq. H}_2\text{O}, 300 \text{ K}) = 287.4 \text{ ppm}$ 且 $\sigma_0(\text{CO}, 300 \text{ K}) = -62.7 \text{ ppm}$ 。

为更全面研究 FPA-M 和 xOPBE 方法, 将分子集扩展至图 1 所示的 19 个分子, 计算结果见表 2。同时也对比了 MP2、结合不同基组的 CCSD(T)方法以及常用的密度泛函, 如 M06-L、PBE0、OPBE 和 B3LYP。图 2 给出了不同计算方法得到的 ^{17}O 化学屏蔽常数计算值相对于实验值的 MAD。从图 2 中可看出对于 19 个分子集 FPA-M 仍然能给出最精确的预测, 其 MAD 为 5.2 ppm; 与实验值相比, CCSD(T)方法呈现出良好的基组收敛性, 随着基组的增大 CCSD(T)方法的误差逐渐降低(VTZ, VQZ 和 pz3d2f 的 MAD 分别为 12.2, 10.5 和 6.3 ppm)。这和本课题组前期的研究结果一致, 即对于周期表前两周期的元素 FPA-M 的计算精度接近 CCSD(T)/CBS 的极限^[8-9]。MP2 方法和常用的密度泛函方法显然不能给出令人满意的结果, 其计算的 ^{17}O 化学屏蔽常数 MAD 均大于 21 ppm。有趣的是通过引入 HF 交换, xOPBE 显著地改进了 OPBE 对于 ^{17}O 化学屏蔽常数的描述, 其 MAD 从 OPBE 的 21.7 ppm 降低至 8.2 ppm, 表现甚至优于 CCSD(T)/VQZ (10.5 ppm), 接近 CCSD(T)/pz3d2f 的精度(6.3 ppm)。

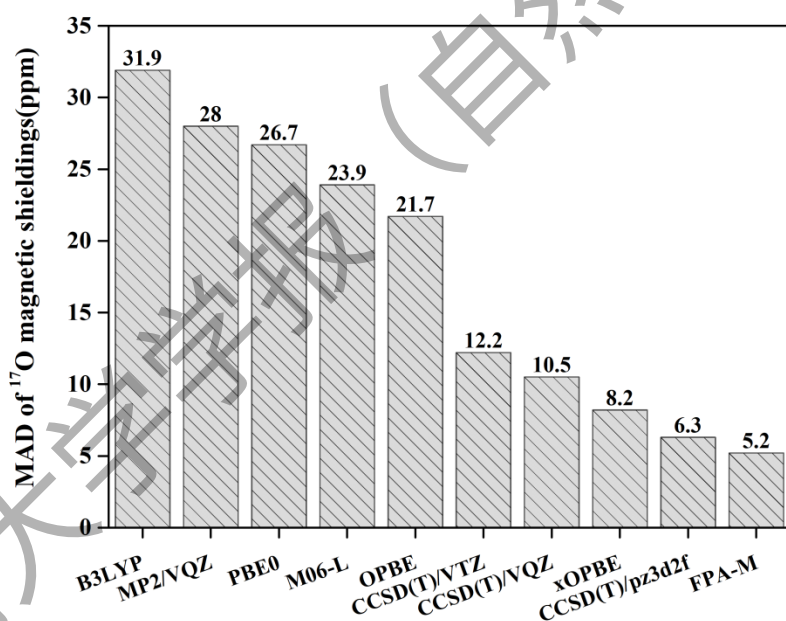


图 2 采用不同理论计算方法得到的 ^{17}O 屏蔽常数相对于气相实验值的 MAD

Fig. 2 MADs from the gas-phase ^{17}O experimental shielding constants of various methods

2.2 ^{17}O 化学位移

化学位移因其可以反映原子核周围的电子环境而成为 NMR 波谱最重要的参数之一^[30]。与气相化学屏蔽常数相比, 气相化学位移受振转校正的影响相对较小。这主要是因为振转校正通常是系统性的^[12,31], 与参照物的差减可使误差相互抵消, 从而提高化学位移的计算精度。

表 3 采用不同理论计算方法得到的 19 个小分子的气相 ^{17}O 化学位移Tab. 3 The gas-phase ^{17}O chemical shifts of 19 molecules calculated at various level of theory

分子	MP2-VQZ	CCSD(T)/VTZ	CCSD(T)/VQZ	FPA-M	B3LYP	PBE0	M06-L	OPBE	xOPBE	CCSD(T)/pz3d2f	ppm 气相实验值
H ₂ O	-394.3	-388.3	-387.0	-387.9	-396.9	-400.1	-362.0	-384.1	-397.6	-388.7	-386.2
F ₂ O	406.5	383.2	408.6	426.4	536.8	510.2	477.3	550.5	463.9	413.7	430.9
CO ₂	-288.1	-281.7	-283.4	-286.4	-288.9	-290.5	-262.4	-277.1	-285.8	-287.3	-285.2
NNO	-262.6	-242.4	-247.4	-251.8	-248.6	-251.2	-217.6	-238.9	-248.0	-250.1	-243.7
OCS	-157.0	-146.4	-148.5	-151.0	-151.9	-154.3	-134.6	-144.7	-152.9	-149.9	-150
CH ₃ OH	-400.2	-391.9	-393.6	-395.0	-393.7	-401.0	-357.9	-378.6	-397.7	-395.7	-392.8
CH ₃ CHO	237.3	270.5	269.0	264.5	292.0	292.2	219.0	268.5	268.5	271.1	277.3
CH ₃ COCH ₃	227.5	244.8	243.2	239.4	262.3	262.2	195.7	244.5	248.8	245.3	246.4
HCOOCH ₃	6.0	28.1	26.7	23.5	31.3	-90.0	14.1	25.3	17.7	26.5	25.1
HCOOCH ₃	-216.8	-218.6	-217.0	-216.2	-129.5	-205.9	-178.7	-183.7	-208.0	-217.6	-215.9
CH ₂ (OCH ₃) ₂	-351.7	-347.7	-	-349.0	-343.0	-351.4	-309.9	-327.3	-352.0	-357.9	-345
HCOOC ₂ H ₃	0.4	25.3	25.4	24.0	34.0	29.5	10.8	20.8	11.7	26	32.1
HCOOC ₂ H ₃	-151.5	-155.9	-153.4	-152.1	-126.9	-134.5	-115.1	-112.4	-141.8	-153.6	-150.7
(C ₂ H ₅)O	-340.5	-333.7	-	-334.4	-325.8	-336.3	-300.3	-315.1	-344.5	-335.7	-336.4
HCOOC ₂ H ₅	7.2	29.5	-	25.6	39.4	34.7	16.2	27.3	18.6	28.6	25.3
HCOOC ₂ H ₅	-185.2	-187.8	-	-183.8	-164.5	-173.1	-151.6	-152.0	-179.9	-185.4	-182.5
C ₄ H ₄ O	-96.5	-114.4	-113.0	-112.4	-93.5	-98.7	-83.8	-88.1	-107.0	-113.2	-113
ppo-C ₃ H ₆ O	-383.1	-368.5	-371.2	-373.5	-367.8	-375.0	-332.3	-350.4	-381.5	-373.6	-370.6
oxo-C ₃ H ₆ O	-387.0	-372.3	-375.4	-377.3	-372.1	-382.2	-337.7	-357.6	-386.2	-377.1	-365.3
C ₄ H ₈ O	-284.3	-285.8	-	-287.0	-270.5	-277.7	-243.2	-253.5	-278.6	-287.8	-284.8
C ₄ H ₆ O	-276.0	-274.8	-	-276.5	-261.6	-268.8	-233.0	-241.3	-271.9	-277.7	-275.3
MAD	12.6	5.3	4.3	3.6	18.0	17.5	32.1	20.8	8.8	4.3	

注: CCSD(T)/pz3d2f 计算值见文献 12; $\delta_{\text{exp}} = \sigma(\text{CO}) - \sigma_{\text{exp}}$, 其中气相 ^{17}O 化学屏蔽常数引自文献 27 和 29(见表 2); MAD 表示平均绝对偏差。

表 3 列出了 19 个小分子在不同理论计算方法下相对于 CO 的 ^{17}O 化学位移,同时也给出了每种方法计算的化学位移相对气相实验值的 MAD。化学位移计算公式如下:

$$\delta = (\sigma(\text{CO}) - \sigma) \times 10^6, \quad (4)$$

其中 $\sigma(\text{CO})$ 为内标参照物 CO 的化学屏蔽常数, σ 和 δ 分别为被测化合物的化学屏蔽常数和化学位移。

如表 3 所示,基于波函数的方法(FPA-M、CCSD(T)和 MP2)对化学位移的预测精度明显高于化学屏蔽常数,而基于密度泛函的方法则取决于所采用的泛函。和化学屏蔽常数的计算一致,在化学位移的预测中 FPA-M 仍表现最佳,与实验值相比其 MAD 低至 3.6 ppm,其中 MAX 来自 CH_3CHO 分子(12.8 ppm)。系统性误差的相互抵消也使得 CCSD(T)方法表现非常优异,pz3d2f、VQZ 和 VTZ 的 MAD 分别为 4.3,4.3 和 5.3 ppm。值得一提的是尽管 MP2/VQZ 不能给出精确的化学屏蔽常数,但其对化学位移的预测(12.6 ppm)也明显优于常用的密度泛函,如 B3LYP (18.0)、PBE0 (17.5)、OPBE (20.8)和 M06-L (32.1 ppm)。在所有的密度泛函中,xOPBE 的表现最佳,其 MAD 为 8.8 ppm,显著优于其他泛函。如果不考虑具有强电子相关的 F_2O 分子,则其预测的 ^{17}O 化学位移的 MAD 可低至 7.6 ppm,接近于大基组下 CCSD(T)的精度。因此,对于大分子体系 ^{17}O 化学位移的计算,推荐使用 xOPBE 泛函。

3 结 论

本文系统地研究了不同计算方法在19个化合物的 ^{17}O 化学屏蔽常数与化学位移计算中的表现。结果表明:无论对于化学屏蔽常数还是化学位移FPA-M方法均给出了最佳的表现,其精度显著高于文献中报道的结合大基组的CCSD(T)/pz3d2f方法。因此对于小于15个重原子的小分子体系,推荐使用FPA-M方法;此外,尽管xOPBE的参数优化仅针对 ^{13}C 化学位移,对于 ^{17}O 化学屏蔽常数与化学位移的预测xOPBE仍能给出足够精确的结果;xOPBE给出的精度远高于常用的密度泛函,如B3LYP、PBE0、OPBE和M06-L,与DSD-PBE86双杂化泛函相当,接近CCSD(T)/pz3d2f的计算精度。鉴于FPA-M仅能适用于不超过15个重原子的体系,因此对于化学位移的常规计算,无论是 ^{13}C 还是 ^{17}O ,都推荐使用xOPBE泛函。

参考文献:

- [1] LEMAITRE V, SMITH M E, WATTS A. A review of oxygen-17 solid-state NMR of organic materials—towards biological applications[J]. Solid state Nucl Magn Reson, 2004, 26(3-4): 215-235.

- [2] ASHBROOK S E, SMITH M E. Solid state ^{17}O -NMR: an introduction to the background principles and applications to inorganic materials[J]. Chem Soc Rev, 2006, 35(8): 718-735.
- [3] CASTIGLIONE F, MELE A, RAOS G. ^{17}O -NMR: a “rare and sensitive” probe of molecular interactions and dynamics[J]. Annu Rep NMR Spectro, 2015, 85: 143-193.
- [4] GAUSS J. Effects of electron correlation in the calculation of nuclear magnetic resonance chemical shifts[J]. J Chem Phys, 1993, 99(5): 3629-3643.
- [5] GAUSS J, STANTON J F. Coupled-cluster calculations of nuclear magnetic resonance chemical shifts[J]. J Chem Phys, 1995, 103(9): 3561-3577.
- [6] WOLINSKI K, HINTON J F, PULAY P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations[J]. J Am Chem Soc, 1990, 112(23): 8251-8260.
- [7] DITCHFIELD R. Molecular orbital theory of magnetic shielding and magnetic susceptibility[J]. J Chem Phys, 1972, 56(11): 5688-5691.
- [8] SUN M, ZHANG I Y, WU A, et al. Accurate prediction of nuclear magnetic resonance shielding constants: Towards the accuracy of CCSD (T) complete basis set limit[J]. J Chem Phys, 2013, 138(12): 124113.
- [9] WANG K, SUN M, CUI D, et al. Accurate prediction of nuclear magnetic resonance shielding constants: An extension of the focal-point analysis method for magnetic parameter calculations (FPA-M) with improved efficiency[J]. J Chem Phys, 2018, 149(18): 184101.
- [10] 王康丽, 孙萌, 吴安安. 精确计算核磁共振屏蔽常数的扩展焦点分析方法[J]. 厦门大学学报 (自然科学版), 2018, 57(2): 157-163.
- [11] 孙萌. 核磁共振屏蔽波谱的理论计算[D]. 厦门:厦门大学, 2013: 19-51.
- [12] AUER A A. Quantitative prediction of gas-phase ^{17}O nuclear magnetic shielding constants[J]. J Chem Phys, 2009, 131(2): 024116.
- [13] STOYCHEV G L, AUER A A, NEESE F. Efficient and accurate prediction of nuclear magnetic resonance shielding tensors with double-hybrid density functional theory[J]. J Chem Theory Comput, 2018, 14(9): 4756-4771.
- [14] ZHANG J, YE Q, YIN C, et al. xOPBE: a specialized functional for accurate prediction of ^{13}C chemical shifts[J]. J Phys Chem A, 2020, 124(28): 5824-5831.
- [15] HARDING M E, GAUSS J, SCHLEYER P R. Why benchmark-quality computations are needed to reproduce 1-adamantyl cation NMR chemical shifts accurately[J]. J Phys Chem A, 2011, 115(11): 2340-2344.

- [16] ZHAO Y, TRUHLAR D G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions[J]. J Chem Phys, 2006, 125(19): 194101.
- [17] ADAMO C, BARONE V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model[J]. J Chem Phys, 1999, 110(13): 6158-6170.
- [18] HANDY N C, COHEN A J. Left-right correlation energy[J]. Mol Phys, 2001, 99(5): 403-412.
- [19] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865.
- [20] BECK A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. J. Chem. Phys, 1993, 98(7): 5648-6.
- [21] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Phys Rev B, 1988, 37(2): 785.
- [22] CHEESEMAN J R, TRUCKS G W, KEITH T A, et al. A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors[J]. J. Chem. Phys, 1996, 104(14): 5497-5509.
- [23] KENDALL R A, DUNNING JR T H, HARRISON R J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions[J]. J. Chem. Phys, 1992, 96(9): 6796-6806.
- [24] PETERSON K A, WOON D E, DUNNING JR T H. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV The classical barrier height of the $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ reaction[J]. J Chem Phys, 1994, 100(10): 7410-7415.
- [25] HARDING M E, METZROTH T, GAUSS J, et al. Parallel calculation of CCSD and CCSD (T) analytic first and second derivatives[J]. J Chem Theory Comput, 2008, 4(1): 64-74.
- [26] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16, Rev. C.01. Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2016.
- [27] MAKULSKI W, JACKOWSKI K. The ^{17}O nuclear magnetic shielding scale from gas-phase measurements[J]. J Mol Struct, 2003, 651: 265-269.
- [28] FELLER D, DIXON D A. Coupled cluster theory and multireference configuration interaction study of FO, F₂O, FO₂, and FOOF[J]. J Phys Chem A, 2003, 107(45): 9641-9651.
- [29] Wasylishen R E, Mooibroek S, Macdonald J B. A more reliable oxygen - 17 absolute chemical shielding scale[J]. J Chem Phys, 1984, 81(3): 1057-1059.
- [30] JAMESON A K, JAMESON C J. Gas-phase ^{13}C chemical shifts in the zero-pressure limit: refinements to the

absolute shielding scale for ^{13}C [J]. Chem Phys Lett, 1987, 134(5): 461-466.

- [31] Auer A A, Gauss J, Stanton J F. Quantitative prediction of gas-phase ^{13}C nuclear magnetic shielding constants[J]. J Chem Phys, 2003, 118(23): 10407-10417.

Theoretical investigation of gas-phase ^{17}O NMR shielding constants and chemical shifts

CHEN Ruting, WU An'an*

(Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this work, we present a systematical evaluation of various methods used in the calculation of gas-phase ^{17}O shielding constants and chemical shifts over a set of 19 oxygen-containing molecules. Our results demonstrate that the focal-point analysis of magnetic parameter (FPA-M) method is clearly superior to the standard CCSD(T) method with a large basis set, providing the best performance in calculating both the shielding constants and chemical shifts. Among all the density functionals studied in this work, xOPBE, although designed with a specific aim of providing accurate ^{13}C chemical shifts, performs the best, surpassing the commonly used functionals in all aspects. Thus, we would like to recommend the use of xOPBE in routine calculations of both ^{13}C and ^{17}O chemical shifts.

Keywords: ^{17}O -NMR; focal-point analysis; density functional theory