第4期 无 机 化 学 Vol., 2 No.4
1986年12月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Dec., 1986

研究快报

包括d轨道的NMR化学位移的INDO/GIAO微扰理论

吴伟雄 游效曾 戴安邦

（南京大学配位化学研究所）

本文推广了计算^{13}C化学位移的INDO/GIAO方法[1]，以进行^{15}N、^{17}O以及过渡元素配合物的^{13}C化学位移计算。通过N,O及Fe的INDO参数的优化选择，计算的^{15}N、^{17}O以及配合物$(C_5H_5)Fe(CO)_2CN$，$(C_5H_4)_2Fe(COH)_2$及$(C_5H_4)_2Fe(CH_2OH)_2$的^{13}C化学位移符合实验结果，同时发现计算的原子净电荷$\rho(M)$和$\sigma^d(M)$之间存在良好的线性关系。

关键词：INDO/GIAO ^{13}C、^{15}N、^{17}O的化学位移 二茂铁衍生物

推广后的Fock矩阵元：

$$F = H + G = (H^r + G^r) + i(H^i + G^i)$$

$$\begin{cases} G^r_{pp} = 2\sum_{B\neq A} R^r_{BB}\gamma_{AB} + 2\sum_{\lambda}^{A} R^r_{\lambda\lambda}\left[(pp\mid\lambda\lambda) - \frac{1}{2}(p\lambda\mid p\lambda)\right] \\ G^i_{pp} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} G^r_{pq} = R^r_{pq}[3(pq\mid pq) - (pp\mid qq)] \\ G^i_{pq} = -R^i_{pq}[(pq\mid pq) - (pp\mid qq)] \end{cases} \quad (p\neq q, p, q\in A)$$

$$\begin{cases} G^r_{pq} = -R^r_{pq}\cdot\gamma_{AB} \\ G^i_{pq} = R^i_{pq}\cdot\gamma_{AB} \end{cases} \quad (p\in A),\ q\in B)$$

其中矩阵H保持不变[1]。公式$\xi_M' = \xi_M + 0.175\rho(M)$是计算$(\gamma^{-8})$及$(\gamma^{-1})$型积分时采用的推广的slater屏蔽规则，其中$\xi_M'$及$\xi_M$分别表示修正前后的轨道指数，$\rho(M)$是M原子的净电荷。表1列出新的INDO参数，表2—6是计算的结果，图1-3描述$\rho(M)$和$\sigma^d(M)$之间的线性关系。

表1　新的N、O及Fe的INDO参数

Table 1　New N, O and Fe INDO Parameters

N(氮)	O(氧)	Fe(铁)		
$(I+A)_{2s}/2=23.5$	$(I+A)_{2s}/2=29.5$	$\xi_{4s}=1.3585$	$(I+A)_{4s}/2=4.12$	$\beta^{\circ}_{4s}=-12.0$
$(I+A)_{2p}/2=10.5$	$(I+A)_{2p}/2=15.75$	$\xi_{4p}=1.1601$	$(I+A)_{4p}/2=1.062$	$\beta^{\circ}_{4s}=\beta^{\circ}_{4s}$
$\beta^{\circ}=-22.5$	$\beta^{\circ}=-27.3$	$\xi_{3d}=3.7266$	$(I+A)_{3d}/2=9.5$	$\beta^{\circ}_{3d}=-45.0$

表2　含N、O化合物的^{13}C化学位移(ppm)

Table 2　Carbon-13 Chemical Shifts(ppm) of N,O Compounds

compound		ρ(M)	σ^{d}(M)	σ^{p}(M)	σ(M)	$\delta_{calc.}$	$\delta_{exp.}$
CH_4		−0.4893	60.73	−54.68	6.05	0.0	0.0
$C^1H_3C^2N$	C^1	−0.3404	59.90	−60.91	−1.01	7.06	3.0
	C^2	0.1634	56.51	−185.86	−129.34	135.39	120.0
CH_3OH		−0.0412	57.97	−70.09	−12.11	18.16	50.0
HCN		−0.0148	57.79	−180.36	−122.57	128.62	120.0
CO_2		0.9849	49.21	−216.37	−167.16	173.21	126.0
CO		0.2787	55.83	−286.50	−230.67	236.72	184.0
H_2CO		0.2695	55.70	−231.18	−175.48	181.53	197.0

表3　^{15}N 的 化 学 位 移 (ppm)

Table 3　Nitrogen-15 Chemical Shifts (ppm)

compound	ρ(M)	σ^{d}(M)	σ^{p}(M)	σ(M)	$\delta_{calc.}$	$\delta_{exp.}$
NH_3	−0.5974	90.68	−151.28	−60.60	0.0	0.0
CH_3NH_2	−0.4496	89.78	−184.40	−94.62	34.02	5.0
N_2H_4	−0.3680	89.22	−204.12	−114.90	54.30	51.0
$C_4H_4N^*H$	−0.1907	88.02	−283.79	−195.77	135.18	148.0
C_2H_5CN	−0.2608	88.41	−382.19	−293.79	233.19	246.0
$C_3H_3N_3$	−0.2841	88.61	−426.68	−338.07	277.47	285.0
C_5H_5N	−0.2182	88.15	−479.89	−391.73	331.14	320.0
$C_4H_4N_2$	−0.1739	87.84	−478.57	−390.73	330.14	335.0
N_2	0.0	86.53	−535.96	−449.43	388.83	369.0
$C_2H_2N_4$	−0.0965	87.26	−508.35	−421.08	360.49	388.0

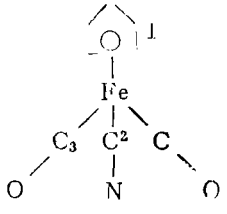
表4 ^{17}O 的化学位移 (ppm)

Table 4 Oxygen-17 Chemical Shifts (ppm)

compound		ρ(M)	σ^d(M)	σ^p(M)	σ(M)	$\delta_{calc.}$	$\delta_{exp.}$
H_2O		−0.7163	126.79	−134.33	−53.04	0.0	0.0
C_2H_5OH		−0.6152	126.09	−241.91	−115.82	57.78	5.0
$CH_3CO^2O^1CH_3$	O^1	−0.4963	125.24	−328.39	−203.65	145.61	137.3
	O^2	−0.614	126.02	−529.29	−403.26	345.22	360.6
$HCO^2O^1CH_3$	O^1	−0.4688	125.03	−360.15	−235.13	177.09	140.8
	O^2	−0.5506	125.57	−535.12	−459.54	401.05	364.9
H_2O_2		−0.3867	124.35	−381.30	−256.95	198.91	187.0
CO		−0.2656	123.41	−518.59	−395.17	337.13	350.0
$(CH_3CO^*)_2O$		−0.5567	125.62	−545.82	−420.20	362.16	393.0
H_2CO		−0.4343	124.72	−737.01	−612.28	554.24	580～600

表5 $(C_5H_5)Fe(CO)_2CN$的^{13}C化学位移(ppm)

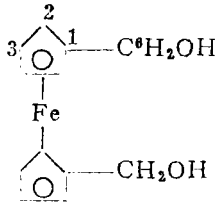
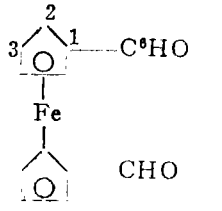
Table 5 Carbon-13 Chemical Shifts (ppm) of $(C_5H_5)Fe(CO)_2CN$



	ρ(M)	σ^d(M)	σ^p(M)	σ(M) this paper	σ_{exp}[2]	σ_{ra}[2]
C^1(CP)	0.1050	56.93	−121.19	−64.26	−35.9	168.69
C^2(CN)	0.2596	55.78	−213.83	−158.05	−154.7	153.58
C^3(CO)	0.7483	51.69	−286.79	−235.10	−211.1	145.26

表 6　$(C_5H_4)_2Fe(CH_2OH)_2$及$(C_5H_4)_2Fe(CHO)_2$的^{13}C化学位移(ppm)

Table 6　Carbon-13 Chemical Shifts (ppm) of $(C_5H_4)_2Fe(CH_2OH)_2$ and $(C_5H_4)_2Fe(CHO)_2$ (ppm)

		ρ(M)	σ^d(M)	σ^p(M)	σ(M)	$\sigma_{exp.}$[3]
	C^1	0.1593	56.52	−128.89	−72.37	−89.26
	C^2	0.0527	57.31	−118.72	−61.41	−66.91
	C^3	0.0377	57.42	−119.29	−61.87	−67.90
	C^6	0.1515	56.59	−76.55	−19.96	−60.17
	C^1	0.1053	56.93	−120.22	−63.30	−80.10
	C^2	0.0707	57.18	−120.31	−63.13	−74.05
	C^3	0.0539	57.30	−119.06	−61.76	−70.75
	C^6	0.3598	54.98	−231.66	−176.68	−192.71

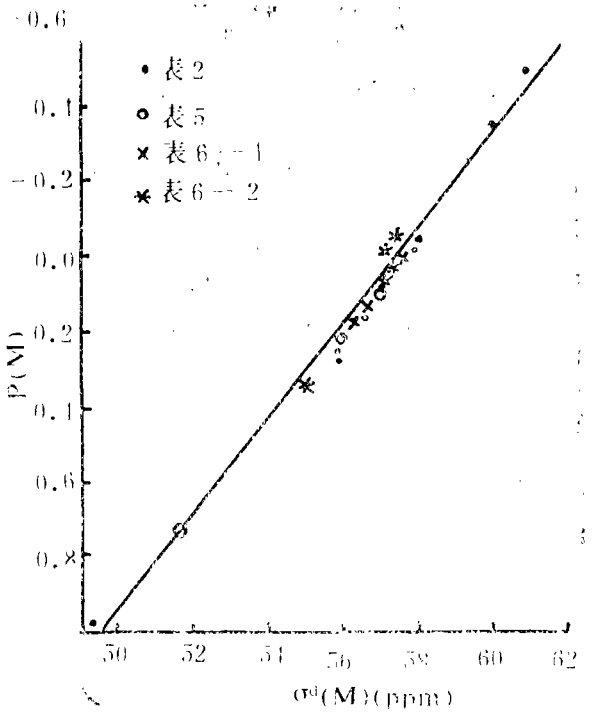


图 1　^{13}C ρ(M)对σ^d(M)图

Fig. 1　ρ(M) of ^{13}C versus σ^d(M)

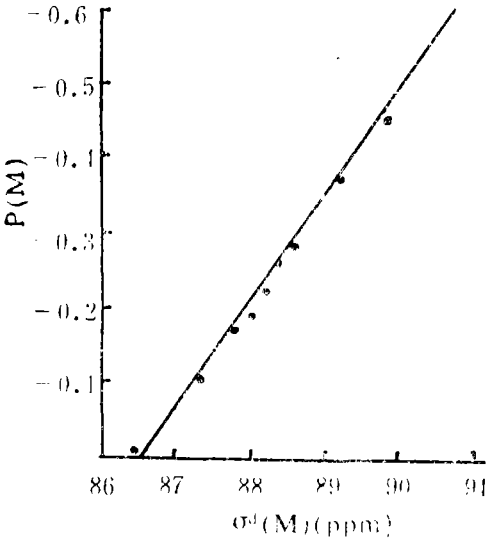


图2 ^{15}N $\rho(M)$对$\sigma^d(M)$图

Fig. 2 $\rho(M)$ of ^{15}N versus $\sigma^d(M)$.

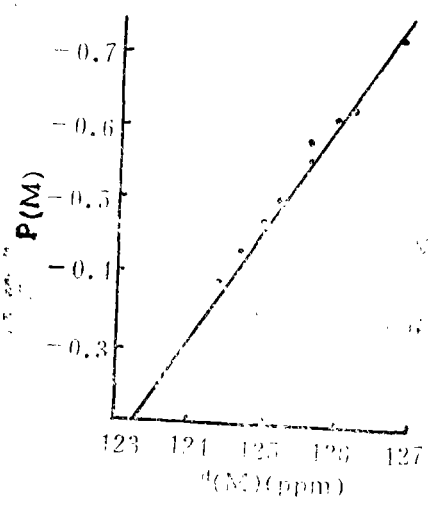


图3 ^{17}O $\rho(M)$对$\sigma^d(M)$图

Fig. 3 $\rho(M)$ of ^{17}O versus $\sigma^d(M)$

由表2-4可算出^{13}C，^{15}N及^{17}O化学位移计算值与实验的误差分别为28.71ppm，16.79ppm及30.34ppm。表5的数据表明$(C_5H_5)Fe(CO)_2CN$的^{13}C位移计算值优于相应的X_α方法。本方法同时克服了态叠加微扰法[4-5]对坐标原点的依赖性。

参 考 文 献

[1] Ellis, P.D.,Maciel, G.E. and Mclver, Jr, J.W.,*J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4069 (1972).

[2] You Xiao-zeng, Freier, D.G. and Fenske, R.F., *J. Mol. Sci.* (China), 1, 43 (1983).

[3] 李郭、吴伟雄、彭新、巢启荣、游效曾、戴安邦，物理化学学报，2，73(1986)。

[4] 吴伟雄、游效曾、戴安邦，科学通报，(16)，1224 (1985)。

[5] 游效曾、吴伟雄、冯星洪、朱龙根、戴安邦，分子科学与化学研究，(2)189(1985)。

INDO/GIAO PERTUBATION METHOD OF NMR CHEMICAL SHIFTS INCLUDING *d* ORBITALS

Wu Weixiong　You Xiaozeng　Dai Anbang

(Coodination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing)

In this communication, we report the INDO/GIAO pertubation method to calculate ^{15}N, ^{17}O and ^{13}C chemical shifts of metal complexes including *d* orbitals. By reparameterations of N, O and Fe INDO parameters, calculated ^{15}N, ^{17}O and ^{13}C shieldings of $(C_5H_5)Fe(CO)_2CN$, $(C_5H_4)Fe(COH)_2$ and $(C_5H_4)Fe(CH_2OH)_2$ are in good agreement with experiments. Moreover, a good linear relationship between net charge $\rho(M)$ and $\sigma^d(M)$ of nuclear M has been shown.

Keywords INDO/GIAO　^{13}C, ^{15}N, ^{17}O chemical shift　ferrocene derivative