

Na - 呋喃荷移络合物 弱相互作用的密度泛函理论研究*

张 翀^{a,b}, 步宇翔^{a,b,c,**}

(a. 山东大学教育部胶体与界面化学重点实验室, 济南 250100)

(b. 曲阜师范大学化学系, 曲阜 273165)

(c. 山东大学理论化学研究所, 济南 250100)

摘 要: 在 B3LYP/6-311+G* 水平上, 对 Na-呋喃体系可能存在的弱相互作用复合物进行了全自由度能量梯度优化, 发现了 Na-呋喃体系存在两个能量极小结构 A、B, 其中, 结构 A 是 Na 原子的 3s¹ 电子直接和呋喃杂环体系中的所有重原子的共轭大 π 体系相互耦合, 形成一个具有 C_v 对称性的金属有机复合物; 而结构 B 为 Na 原子的 3s¹ 电子主要通过杂原子 O 和杂环上原有的五中心六电子大 π 体系形成一个新的平面六中心七电子大 π 体系, 具有 C_{2v} 对称性。结构 B 较结构 A 稳定 3.40 kJ/mol。结构 A 中的 Na-O 键长为 0.38 nm, \angle COC 为 106.9°, 由于金属 Na 对呋喃杂环的作用使整个分子平面变形, C1、C2、C3、C4 在同一个平面内, 而 O5 则稍微翘离平面且 O5 原子距离由 C1、C2、C3、C4 组成的平面的垂直距离约为 0.035 nm。结构 B 中 Na-O 键长为 0.26 nm, \angle COC 为 106.8°, 金属 Na 原子和杂环中所有的原子在同一个平面内。并在 MP2 和 B3LYP 水平下, 用 6-311+G* 基组精确计算了最稳定结构 B 的结合能为 $\Delta E=4.5\sim 5.1$ kJ/mol。

关键词: Na-呋喃荷移络合物; ab initio 计算; B3LYP/6-311+G*; 结合能; 分子间弱相互作用
中图分类号: O641 文献标识码: A

1 前 言

金属及金属离子和芳香分子 π 平面之间的相互作用一直是有机化学领域中的中心问题。随着人们利用气态方法^[1-8]来研究这种相互作用技术的飞速发展, 人们逐渐认识到这种相互作用是决定包含金属的生物体系的几何构型以及影响芳香分子和金属之间反应的一个重要因素^[9,10]。特别是 Dougherty 研究小组在生物活性体系研究中, 利用量子理论来研究了芳香平面和金属之间的弱相互作用, 因此在传统的金属有机化学中又引起了人们的极大兴趣^[11-14]。

呋喃分子衍生物种类繁多, 有些是重要的工业原料; 有些是具有重要生理作用的物质。同时, 呋喃分子在加深研究和理解生物物质的活性时具有非常重要的地位, 因为这些活性物质中有相当一部分以呋喃作为其组成部分。因此研究呋喃和金属 Na 之间的弱相互作用, 对于了解金属对生物体内的活性芳香化合物结构和性质的影响非常重要, 在工业领域和卫生医疗领域具有重要的意义。因此, 长期以来一直倍受关注。近来密度泛函理论(DFT)被用来研究各

* 国家自然科学基金资助项目(29973022)和高等院校国家重点实验室访问学者课题及山东省自然科学基金资助课题(Y98B04023)。

** 通讯联系人, Email: buyux@ji-public.sd.cninfo.net

收稿日期: 2000-06-05; 修回日期: 2000-10-31。

种化学问题,所得分子结构、IR 参量及有关性质与实验值吻合较好^[15-17]。本文拟在用 DFT - B3LYP 法对 Na - 呋喃络合物(见图 1)进行详细的计算研究,探讨其相互作用模式及其相对强度,并通过和 MP2 法的计算结果比较,来进一步确证 B3LYP 法的适用性。为用密度泛函理论来系统研究金属、碱金属 - 呋喃络合物结构性质以及弱相互作用本质奠定理论基础。

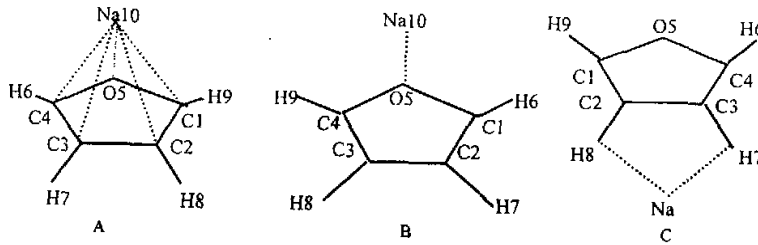


图1 Na - 呋喃络合物可能存在的结构

Fig.1 The possible existing structures of [Na - Furan] complex

2 研究方法

本文选择标准的 B3LYP/6 - 311 + G * 来优化 Na - 呋喃体系可能存在的 A、B、C 三种几何结构(见图 1),全局寻找可能存在的势能面上的所有极小点。在优化过程中都同时优化分子内和分子间的全部自由度,并作 B3LYP/6 - 31G * 振动频率分析。此外,还比较了密度泛函 B3LYP/6 - 311 + G * 和 MP2/6 - 311 + G * 方法对结构 A 和 B 的几何构型的影响。

为了获得精确的 Na - 呋喃的结合能 ΔE ,利用 B3LYP 方法,在 6 - 311 + G * 基组水平上计算了最稳定结构 B 的结合能。同时利用 B3P86、B3PW91 及价电子相关的 MP2 方法及不同的基组对结合能进行了进一步的确定。

本文的计算采用 Gaussian94 程序包^[18],全部工作在 Pentium III/550MHz 微机上完成。

3 结果和讨论

3.1 呋喃单分子结构和性质

用 B3LYP/6 - 31G *、B3LYP/6 - 311 + G *、HF/6 - 31 + G(d) 和 MP2/6 - 311 ++ G(3d, 3p) 方法计算了呋喃分子的几何参数、总能量和谐振动频率及偶极矩,结果列于表 1。B3LYP/6 - 311 + G * 方法与其它几种不同的理论水平计算的各参数基本一致,和 MP2/6 - 311 + G *、MP2/6 - 311 ++ G(3d, 3p) 计算的结果也较接近,计算值和实验值也吻合较好;呋喃单分子的 C - H 伸缩振动吸收出现在 3125 cm^{-1} 处,强度很弱。环的 C = C 伸缩振动吸收在 $1665 \sim 1430\text{ cm}^{-1}$ 处出现三个弱或中等强度的谱带,在 $740 \sim 680\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个和环上 H 原子有关的很强谱带,这和实验所测的光谱性质也是一致的(表 1 中仅列出振动频率计算值,因篇幅所限,红外强度计算值未列在内)。这说明 B3LYP/6 - 311 + G * 方法计算杂环分子的性质是可信的。因此,利用 B3LYP/6 - 311 + G * 对 Na - 呋喃络合物进行几何优化和性质描述,并利用 B3LYP/6 - 31G * 对 Na - 呋喃络合物进行了振动频率分析。

表1 计算的咪唑单分子的几何参数、总能量和谐振动频率及偶极矩
Table 1 Calculated structure and property parameters for single molecule furan

Parameters		HF/6-31+G(d)	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-311+G*	MP2/6-311++G(3d,3p)	Experiment value
$R[OSC1]/nm$		0.134	0.136	0.136	0.136	0.140
$R[C1C2]/nm$		0.134	0.136	0.136	0.137	0.135
$R[C2C3]/nm$		0.144	0.144	0.144	0.143	0.146
$\angle C1O5C4/(^\circ)$		107.3	106.8	106.9	107.0	
$\angle C3C4C5/(^\circ)$		110.7	110.5	110.5	110.4	
$\angle C2C3C4/(^\circ)$		105.6	106.1	106.1	106.2	
Dipole moment/Debye		0.79	0.63	0.76	0.78	0.66
ZPVE/ $kJ\ mol^{-1}$		198.17	184.13	182.67	192.53	
Vibration frequencies/ cm^{-1}	ν_1	655.9	614.0	611.5	671.5	
	ν_2	657.9	623.0	619.6	679.5	
	ν_3	852.4	722.9	721.2	861.9	
	ν_4	856.4	758.2	748.7	882.7	
	ν_5	953.5	831.3	836.1	942.7	
	ν_6	959.7	873.1	871.8	945.8	
	ν_7	994.5	885.7	887.8	994.5	
	ν_8	1014.4	890.8	895.1	1005.3	
	ν_9	1089.9	1023.7	1013.6	1077.7	
	ν_{10}	1157.1	1073.1	1059.3	1109.7	
	ν_{11}	1164.4	1098.8	1084.6	1120.6	
	ν_{12}	1264.1	1175.3	1166.5	1222.9	
	ν_{13}	1316.8	1221.5	1197.4	1229.5	
	ν_{14}	1412.9	1299.0	1290.6	1401.3	
	ν_{15}	1546.7	1432.4	1415.2	1513.1	
	ν_{16}	1667.7	1529.9	1511.3	1581.6	
	ν_{17}	1751.9	1614.8	1592.1	1639.2	
	ν_{18}	3434.0	3263.0	3237.6	3309.5	
	ν_{19}	3446.3	3274.1	3248.9	3324.1	
	ν_{20}	3479.4	3300.1	3278.3	3349.8	
	ν_{21}	3484.9	3305.6	3284.0	3356.4	
Total energy/Hartree	Furan	-228.63279	-230.02058	-230.07998	-228.69360	
	Na	-161.84144	-162.27988	-162.28678	-161.84598	

3.2 弱相互作用络合物的几何构型

表2给出了Na-咪唑体系用B3LYP/6-311+G*和MP2/6-311+G*方法优化的几何构型参数。

表 2 Na-呋喃体系用 B3LYP/6-311+G* 和 MP2/6-311+G* 方法优化的几何构型参数

Table 2 The structure and energy parameters of [Na-Furan] complexities (A, B, and C) using B3LYP/6-311+G* and MP2/6-311+G* methods

Structure	Symmetry	R(Na-O)/nm	$\angle \text{C1OC4}/(^{\circ})$	$\angle \text{C2C3C4O}/(^{\circ})$	$E_{\text{tot}}/\text{Hartree}$	$E_{\text{Relative}}/\text{kJ mol}^{-1}$
B3LYP/6-311+G*						
A	$^2A'$	0.383	106.9	0.15	-392.3671862	3.40
B	2A_1	0.263	106.8	0.00	-392.3684838	0.00
C	2A_1	0.849	106.9	0.00	-392.3667833	4.44
MP2/6-311+G*						
A	$^2A'$	0.289	106.8	0.002	-390.5197020	0.01
B	2A_1	0.289	106.8	0.00	-390.5197074	0.00
C	2A_1	0.555	106.9	0.00	-390.5193521	0.93

对 Na-呋喃之间可能存在的结构 A、B、C 进行全自由度总能量极小优化过程中,在全局位能面上发现了 A、B 和 C 三个极值点,分别对应于图 1 所示结构。结构 A 中的 Na 原子直接和呋喃环所有的重原子进行弱相互作用;结构 B 中 Na 原子主要通过 O 原子和呋喃环进行弱相互作用;而结构 C 中的 Na 原子主要与两个远离 O 原子的 H7、H8 原子进行弱相互作用。这是因为对于结构 C 来说,整个大 π 键上的所有电子是离域的, O 原子的电负性很大,可以通过这个大 π 键吸引整个络和物上的电子云,致使 H7、H8 原子带少量正电荷,且 C 原子的电负性亦大于 H 原子的电负性,这两种因素的共同作用致使 H7、H8 原子正电性更强(在 B3LYP/6-311+G* 水平下,结构 C 中的 Na 的净电荷数为 -0.021, C2、C3 的电荷数均为 -0.196,而 H7、H8 的电荷数高达 0.227。由此可见,电荷分析的结果更加证实了这个结论),更易和富含电子的 Na 原子直接作用,而对于 C2、C3 来说,和 H7、H8 相比,除了本身所带的静电荷较少外,其距离 Na 原子还比较远。因此在结构 C 中,Na 原子和 H7、H8 直接作用,且和 C2、C3 一起形成一个弱相互作用五元环,进而又和呋喃母体共同形成结合力很弱的双环大共轭结构。但由于 Na 原子距离呋喃母体太远,约在 0.555 到 0.849 nm 之间,因此这个络和物并不稳定。在这三种结构中 A、C 具有 C_{2v} 对称性,而 B 具有 C_s 对称性。A、B、C 结构中的 $\angle \text{COC}$ 分别为 106.9° 、 106.8° 、 106.9° 。

在利用 B3LYP/6-311+G* 优化几何后,又利用 B3LYP/6-31G* 对 A、B、C 三个结构进行了频率计算分析。结果表明:结构 C 存在两个虚频率,其值分别为 $10.70i$ 、 $1.96i$ (虚频的出现是由结构 C 的不稳定性而导致的),而结构 A、B 则无虚频存在;同时,对结果 C 来说, 4.4 、 608.8 、 723.4 和 879.3 cm^{-1} 处的红外吸收为 0,这是由于它们所分别对应的振动模式为对称伸缩振动,没有偶极矩变化,从而不产生红外吸收。此外,在结构 A、B、C 中均有接近 0 的频率存在,这主要由两个因素引起的,第一,其中有些光谱属于基态向第二激发态的跃迁,虽然偶极矩的变化较大,但能级的跃迁几率小,因此相应的倍频吸收带较弱。第二,有些光谱虽然属于基态向第一激发态的跃迁,但偶极矩的变化却很小,吸收带也很弱。计算结果列于表 3。因此,Na-呋喃位能面上存在两个稳定的极小点 A、B,对应于两个稳定结构。其中结构 A 的能量较 B 高出 3.40 kJ/mol ,结构 B 最稳定,结构 C 为不稳定态。结构 B 的详细结构参数见图 1 和表 4。结构 B 中 O-Na 键长比结构 A 中的 O-Na 键长短 0.12 nm , A、B 的 $\angle \text{COC}$ 基本上近似相等。这说明在 Na-呋喃络合物体系中,Na 原子对呋喃本身的键长和键角参数

影响不大,仅使呋喃分子的平面构型略有改变,结构 B 中的 O 原子向 Na 一侧稍微翘离四 C 平面约 0.035 nm。MP2/6-311+G* 法计算结果和 B3LYP/6-311+G* 计算结果较好的一致性进一步证明了 B3LYP/6-311+G* 计算结果的可靠性。

表3 利用 B3LYP/6-311+G* 对 A、B、C 三个结构频率计算结果

Table 3 The frequencies and IR intensity of [Na-Furan] complexes at B3LYP/6-311+G* level

Complex A		Complex B		Complex C	
Vibration /cm ⁻¹	IR intensity /km mol ⁻¹	Vibration cm ⁻¹	IR intensity /km mol ⁻¹	Vibration /cm ⁻¹	IR intensity /km mol ⁻¹
16.9	0.49	47.6	0.24	10.70i	0.21
24.7	0.04	67.7	3.90	1.96i	0.18
25.4	2.82	82.4	10.06	4.4	0.00
605.3	0.20	604.5	0.00	608.8	0.00
613.2	43.23	609.2	6.46	617.9	22.32
724.9	7.67	716.4	0.00	723.4	0.00
753.9	149.10	749.3	75.42	153.5	104.72
841.1	3.82	847.4	5.57	840.5	0.04
880.1	0.26	883.5	32.56	879.3	0.00
881.9	10.66	884.1	4.13	882.6	17.05
888.9	0.52	888.4	0.00	888.9	0.12
1018.4	27.23	1007.9	106.17	1018.6	67.93
1066.1	0.37	1060.0	8.09	1066.8	2.00
1090.5	8.28	1075.2	21.41	1091.4	11.06
1169.1	1.19	1170.2	0.14	1169.5	1.30
1210.7	18.10	1197.8	31.29	1212.0	18.11
1293.6	0.24	1292.8	4.77	1293.8	0.47
1423.2	4.58	1422.6	1.80	1424.1	5.58
1513.7	7.76	1522.2	35.22	1517.3	28.10
1597.2	1.22	1610.2	0.64	1600.1	0.03
3262.9	1.52	3262.8	2.80	3260.8	3.81
3273.8	6.92	3273.2	3.22	3271.8	1.08
3303.4	0.47	3301.1	0.37	3301.3	0.78
3308.3	0.62	3304.7	0.46	3306.3	0.02
<i>Zero vibration energy /kJ mol⁻¹</i>					
183.92		184.33		183.50	

比较表 4 中的数据可知,对于 Na - 呋喃(结构 B)体系,当选择 B3LYP 方法所用基组由 6-31G 改为 6-31G* 时, $R(\text{Na}-\text{O})$ 由 0.241 nm, 增加为 0.256 nm, 增加了 0.015 nm。当计算方法由 Hatree-Fock/6-31+G(d) 提高到 MP2/6-311+G* 时, $R(\text{Na}-\text{O})$ 从 0.256 nm

增加至 0.289 nm,增加了 0.033 nm。从表 4 还可以看出,当选择 6-311+G* 基组由 B3LYP 法变为 MP2 法时,计算的 $R(\text{Na}-\text{O})$ 值由 0.263 nm 提高为 0.289 nm,增加了 0.026 nm。

表 4 Na-呋喃络合物体系(A和B)优化的结构参数
Table 4 The optimized structure parameters of [Na-Furan] complexes (A and B)

Species and parameters	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-311+G*	B3LYP/6-31G*	MP2/6-311+G*	MP2/6-31G*
A $R[\text{Na}(10)-\text{O}(5)]/\text{nm}$	0.241	0.383	0.390	0.289	0.323
$R[\text{C}(1)-\text{O}(5)]/\text{nm}$	0.141	0.136	0.137	0.137	0.137
$R[\text{C}(1)-\text{C}(2)]/\text{nm}$	0.136	0.136	0.136	0.137	0.137
$R[\text{C}(2)-\text{C}(3)]/\text{nm}$	0.145	0.144	0.144	0.143	0.143
$\angle \text{C}(1)\text{Na}(10)\text{C}(4)/(^{\circ})$	38.3	32.1	32.1	33.1	39.7
$\angle \text{C}(1)\text{O}(5)\text{C}(4)/(^{\circ})$	106.6	106.9	106.9	106.8	106.7
$\angle \text{C}(2)\text{C}(1)\text{O}(5)/(^{\circ})$	109.2	110.4	110.3	110.3	110.2
$\angle \text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(3)/(^{\circ})$	107.3	106.1	106.2	106.3	106.3
B $R[\text{Na}(10)-\text{O}(5)]/\text{nm}$	0.241	0.263	0.256	0.289	0.267
$R[\text{C}(1)-\text{O}(5)]/\text{nm}$	0.141	0.137	0.137	0.137	0.138
$R[\text{C}(1)-\text{C}(2)]/\text{nm}$	0.136	0.136	0.136	0.137	0.136
$R[\text{C}(2)-\text{C}(3)]/\text{nm}$	0.145	0.144	0.144	0.143	0.143
$\angle \text{Na}(10)\text{O}(5)\text{C}(1)/(^{\circ})$	126.7	126.6	126.6	126.6	126.7
$\angle \text{C}(1)\text{O}(5)\text{C}(4)/(^{\circ})$	106.7	106.8	106.8	106.8	106.6
$\angle \text{C}(2)\text{C}(1)\text{O}(5)/(^{\circ})$	109.3	110.2	110.1	110.3	110.0
$\angle \text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(3)/(^{\circ})$	107.4	104.4	106.5	106.3	106.7

另外,用所有的方法和基组分别计算 A、B 两种构型,呋喃母环相应键长和键角都和呋喃单分子的各项参数一致,其骨架基本上没有变化。因而可以得出结论:Na-呋喃之间的作用为弱相互作用,计算方法和基组的变化不足以引起呋喃母环的构型的明显变化,只能引起 Na-O 键长和键能的变化。

3.3 结合能 ΔE 的计算

基于 B3LYP/6-311+G* 优化的几何结构,计算了体系相应总能量最低的基态结构(图 1B)的结合能 ΔE (见表 5)。从表 5 可见, B3LYP/6-311+G* 方法计算的 ΔE 为 4.5 kJ/mol, 当用 B3LYP 方法由 6-31G* 基组变为 6-31+G(d) 基组计算时, ΔE 就由 11.0 kJ/mol 变为 4.7 kJ/mol, 减小了 6.3 kJ/mol。当用 MP2 方法由 6-31G* 基组变为 6-311+G* 基组计算时,计算的结合能 ΔE 由 12.3 kJ/mol 变为 5.1 kJ/mol, 减小了 7.2 kJ/mol。由此可以看出不同的基组对计算结合能的影响。从表 5 中的数据比较可以看出, HF/6-31+G(d) 的结果与 MP2/6-31G* 相差 2.62 kJ/mol, 而 B3LYP/6-31G*、B3P86/6-31G*、B3PW91/6-31G* 比 MP2/6-31G* 分别相差 1.3、3.5、6.1 kJ/mol。由此看出当基组均为 6-31G* 时,不同的方法计算的 Na-呋喃体系结合能的差异。

综上所述,我们利用 MP2/6-311+G* 得到的稳定结构 B 的结合能 $\Delta E = 5.12$ kJ/mol。由此可以进一步得出结论:此体系的结合能小于分子间的氢键(氢键的键能范围从几个到几

十个 kJ/mol 不等),属于弱相互作用。

表5 Na-咪唑络合物体系(B)的总能量 $E(\text{a. u.})$ 和结合能 $\Delta E(\text{kJ mol}^{-1})$
Table 5 The total energy $E(\text{a. u.})$ and binding energy $\Delta E(\text{kJ mol}^{-1})$ of [Na-Furan] complex (B)

Method	Basis sets	$E_T(\text{Furan})$	$E_T(\text{Na})$	$E_T(\text{Na-Furan})$	ΔE
HF	6-31+G(d)	-228.6327871	-161.8414432	-390.4747004	1.23
B3LYP	6-31+G(d)	-230.0314376	-162.2799111	-392.3131528	4.73
B3LYP	6-31G*	-230.0205816	-162.2798806	-392.3046580	11.00
B3LYP	6-311+G*	-230.0799786	-162.2867797	-392.3684838	4.52
B3P86	6-31G*	-230.6660913	-162.4673139	-393.1367529	8.80
B3PW91	6-31G*	-229.9335142	-162.2349410	-392.1708063	6.16
MP2	6-31G*	-229.3103333	-161.8414351	-391.1564505	12.27
MP2	6-311+G*	-229.4065666	-161.8459827	-391.2545027	5.12

参 考 文 献

- [1] Cerda B A, Wesdemiotis C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**: 9734
- [2] Dunber R C, Klippenstein S J, Hrusak J, Stockigt D, Schwarz H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 5277
- [3] Crestoni M E, Fornarini S. *Organometallics*, 1996, **15**: 5695
- [4] Freiser B S. *J. Mass Spectrom.*, 1996, **31**: 703
- [5] Gro B C, Purnell J W, Castleman A W. *J. Chem. Phys. Lett.*, 1990, **168**: 155
- [6] Ho Y P, Yang Y C, Klippenstein S J, Dunbar R C. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**: 3338
- [7] Meyer F, Khan F A, Armentrout P B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**: 9740
- [8] Willey K F, Yeh C S, Robbins D L, Duncan M A. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 9106
- [9] Dougherty D A. *Science*, 1996, **271**: 163
- [10] Ma J C, Dougherty D A. *Chem. Rev.*, 1997, **97**: 1303
- [11] Dougherty D A. *Science*, 1996, **271**: 163
- [12] Ma J K, Dougherty D A. *Chem. Rev.*, 1997, **97**: 1303
- [13] Mecozi S Jr, West A P, Dougherty D A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1996, **93**: 10566
- [14] Mecozi S, West A P J, Dougherty D A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 2307
- [15] Parr R G, Yang W. *Modern Density Function Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989
- [16] Seminario J M, Politzer P. *Modern Density Functional Theory a Tool for Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1995
- [17] Ziegler T. *Chem. Rev.*, 1991, **91**: 651
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, et al. *Gaussian 94 (Version B.2)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1994

Theoretical Study on the Weak - interaction of Furan - Na Charge Transfer Complex with Density Functional Theory *

Zhang Chong ^{a,b}, Bu Yuxiang ^{a,b,c,**}

(*a. Key Laboratory of Collid and Interface Chemical, Shandong University, Jinan 250100*)

(*b. Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165*)

(*c. Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100*)

Abstract The intermolecular geometry of the weak interaction complex furan - Na was optimized at the Becke3 - Lee - Yang - Parr/6 - 311 + G * level. Two equilibrium structures (A and B) were found. For the geometry A, $3s^1$ electron of Na directly interacts with the conjugated (π bonding centered at all the heavy atoms of furan weakly, resulting in a organometallic species which has C_{2v} symmetry. The geometry B also has C_{2v} symmetry, but the $3s^1$ electron of Na mainly interacts with the oxygen atom in furan, yielding a new co-planar Π_6^7 bonding derived from the original Π_5^6 bonding of furan, and all the atoms, including Na atom, are co-planar. Geometry A has $R(\text{Na} - \text{O}) = 0.38\text{nm}$ and $\angle \text{COC} = 106.9^\circ$, the interaction between atom Na and furan makes geometry distortion of the furan - Na molecular complex in which atoms C(1), C(2), C(3) and C(4) are co-planar and the $\angle \text{O}(5)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(3)$ is 0.15° . Geometry B has $R(\text{Na} - \text{O}) = 0.26\text{nm}$ and $\angle \text{COC} = 106.8^\circ$. All the atoms of geometry B lie in the same plane. The calculated binding energy is within 4.5 ~ 5.1 kJ/mol.

Key words Na - furan charge transfer complex, ab initio, B3LYP/6 - 311 + G * , Binding energy, Intermolecular weak interaction

* Project supported by the Visiting Scholar Foundation of Key Lab. in University, the National Natural Science Foundation of China (29973022) and the Natural Science Foundation of Shandong province (Y98B04023).

** To whom all correspondences should be addressed, Email: buyux@ji - public.sd.cninfo.net