

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИСУЛЬФИНИЛАМИНОАРЕНОВ

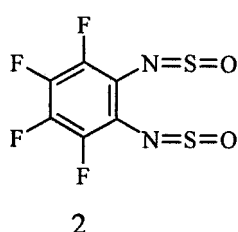
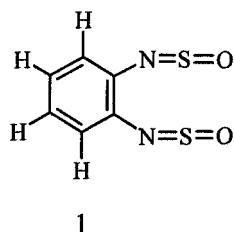
Е.В. Барташевич, Д.К. Никулов, Е.А. Шманина, А.И. Локтев

Произведено теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах 1,2-бис(сульфиниламино)бензола и 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-бис(сульфиниламино)бензола, являющихся перспективными структурными блоками молекулярных магнетиков или проводников. Изучены энергетические и электронные характеристики таких взаимодействий, как F...F, F...S. Предположения о приоритетах влияния внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий (O...H, F...F) на конформационное состояние молекул в кристаллах проверены с позиций двух различных подходов: квантово-топологического анализа электронной плотности, базирующегося на теории Бэйдера (QTAEVI) и NBO-анализа для пар соседних молекул.

Ключевые слова: азахалькогенены, молекулярные кристаллы, межмолекулярные взаимодействия, квантово-топологический анализ, электронная плотность.

Введение

В настоящее время происходят радикальные изменения в таких областях высоких технологий как электроника, информационные технологии, микромеханика и в других областях деятельности, связанных с фундаментальными и прикладными исследованиями, созданием и практическим применением структур, материалов и устройств, а также наноструктурных элементов. Большое внимание уделяется развитию технологии производства таких систем и методам их описания [1]. В случае изотропных проводников металлического и ионного типов проводимость характеризуется достаточно хорошо изученной трехмерной зонной структурой. Органические соединения, такие как комплексы с переносом заряда, ион-радикальные соли, обычно проявляют одномерную, реже двумерную проводимость, для интерпретации которой приходится обращаться к анализу молекулярных упаковок. Некоторые закономерности такой проводимости могут быть связаны со стопочной организацией упаковки, с величиной межплоскостного расстояния, наличием специфических взаимодействий в молекулярных кристаллах.



Дисульфиниламиноарены – довольно редкие соединения, не встречающиеся в природе, обладающие необычной гетероароматической цепью сопряжения, включающей фрагмент $C_{(AR)}-N=S=O$. В частности, эти соединения легко превращаются в долгоживущие "π"-радикалы – перспективные структурные блоки молекулярных магнетиков или проводников.

Согласно данным РСА [2], арилзамещенная структура 1,2-бис(сульфиниламино)бензола 1 является псевдопланарной, её сульфиниламинные фрагменты $N=S=O$ лежат в плоскости арильного кольца, в ней имеются две внутримолекулярные связи $O...H-C_{(AR)}$. В кристалле такие молекулы образуют слои. Можно сказать, что арильные кольца соседних слоев располагаются друг над другом, но обнаруживается их существенное смещение в разных направлениях в чередующихся слоях, поэтому стопочной укладки не наблюдается. Перфторарилзамещенная структура 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-бис(сульфиниламино)бензола 2 содержат пару существенно изогнутых сульфиниламинных фрагментов, выходящих из плоскости арильного кольца. В таком кристалле становится невозможной слоевая упаковка, но более четко выражено формирование

стопочного мотива. Таким образом, наблюдаются характерные особенности в упаковке молекул в кристаллических структурах 1 и 2, что непосредственно сказывается на различиях в физико-химических свойствах вещества.

Данная работа представляет собой попытку разобраться в том, что именно выступает изначальной причиной столь существенного разнообразия в пространственной форме молекул при замене атомов водорода на фтор: нарушение цепи внутримолекулярного сопряжения кратных связей или появление межмолекулярных специфических взаимодействий атомов фтора в кристалле. Для решения поставленных задач произведено исследование электронных и энергетических характеристик ковалентных связей и межмолекулярных специфических взаимодействий в кристаллах данных соединений.

Экспериментальная часть

С целью оценки различий в характере делокализации электронной плотности на ковалентных связях в арилизамещенной и перфторарилзамещенной структурах были рассмотрены их энергетические, орбитальные, электронные характеристики. Расчеты выполнены *ab initio* в базе DFT B3LYP/6-31G(d), с помощью квантово-химического пакета программ PC GAMESS 7.1.E [3]. Наблюдение особенностей электронного строения соединений реализовано с помощью двух независимых подходов: NBO-анализа [4] и квантово-топологического анализа электронной плотности в рамках теории Р. Бейдера QTAIM [5].

Анализ натуральных связевых орбиталей (NBO) позволяет получить уточненное представление о донорно-акцепторных взаимодействиях в атомно-молекулярной системе в терминах льюисовских орбиталей. Натуральными связевыми орбиталями являются ограниченные многоцентровые орбитали, которые описывают взаимодействия электронных пар в оптимально компактной форме. Более точно, натуральные связевые орбитали – набор ортонормалей, ограниченный максимальной заселенностью орбиталей, дающий наиболее точное представление льюисовских орбиталей, описывая полную электронную плотность в системе. Одним из характеристичных понятий метода является понятие «антисвязь». Оно строится из представлений о незаполненных гибридных валентностях, которые дают начало соединению естественных связевых орбиталей. «Антисвязи» являются самыми важными нельюисовскими акцепторами и представляют неиспользованный ресурс валентной оболочки составляющих структуру атомов. Они участвуют в стабилизации резонанса, межмолекулярных связях и других формах донорно-акцепторного взаимодействия.

В альтернативном подходе расчетные электронные характеристики атом-атомных межмолекулярных взаимодействий и их влияние на свойства ковалентных связей могут быть получены исходя из квантово-топологического анализа электронной плотности. Ценность данного подхода в том, что он включает в себе возможность получать одни и те же характеристики химических связей как из квантово-химических, так и из рентгенодифракционных данных. На сегодняшний день в терминах локальных свойств электронной и энергетической плотности сформированы представления о характере химических связей, в том числе, межмолекулярных специфических взаимодействиях [6–7]. Необходимым условием наличия связи между любой парой атомов является существование экстремума электронной плотности – критической точки $\rho(r)_{\text{вср}}$ с сигнатурой (3, -1). Достаточным условием признака ковалентной связи является отрицательное значение гамильтониана, характеризующего плотность локальной энергии электронов в этой точке $H(r)_{\text{вср}} < 0$ ($H(r)_{\text{вср}} = V(r)_{\text{вср}} + G(r)_{\text{вср}}$) и, как правило, отрицательное значение лапласиана $\nabla^2 \rho(r)_{\text{вср}}$. Для нековалентного или ионного характера связывания потенциальная энергия электронов в такой точке $V(r)_{\text{вср}}$ будет превышать кинетическую $G(r)_{\text{вср}}$, а электронная плотность сместится к каждому из взаимодействующих атомов и сконцентрируется в атомных бассейнах.

Свойства ковалентных связей в сульфиниларильных структурах, их кратность, характер сопряжения оценивался посредством анализа значений порядков связей n_{CM} , полученных согласно подходу [8]. В этом подходе скомбинированы орбитальные и топологические представления электронной плотности. Границы атомных бассейнов вычисляются согласно Бейдеровским представлениям, широко применяемым в данной работе. Для вычисления порядков связей используются полученные элементы матрицы атомных перекрываний:

$$n_{CM} = \sum_k n_k^2 \langle \phi_k | \phi_k \rangle_A \langle \phi_k | \phi_k \rangle_B,$$

где ϕ_k - локализованные орбитали для пары атомов А и В, n_k - заселенность k-й орбитали.

Для оценки межмолекулярных взаимодействий в каждом из использованных нами подходов применялось приближение, при котором рассматривались все возможные пары соседних молекул в кристалле - молекулярные «димеры». Такой подход позволяет не только наиболее полно описать существующие мотивы в молекулярном кристалле, но и рассмотреть все взаимодействия конкретной молекулы в кристалле со всем ее ближайшим окружением. Эту же задачу можно решить, рассматривая агломераты, состоящие из большего числа молекул. Однако, наибольший размер таких агломератов, как правило, ограничен числом базисных функций, что существенно сказывается на временных затратах при расчетах. Преимущества «димерного» подхода, а также возможность его применения без потери относительной точности получаемых результатов были проверены нами ранее на примере системы смешанный кристалл бензол - перфторбензол [9]. Значимых различий в характеристиках межмолекулярных взаимодействий при сравнении результатов расчетов в «димерном» приближении и при рассмотрении агломератов, состоящих из 6-9 молекул, нами не выявлено.

Соблюдение условий применения теории QТАИМ требует использования равновесной геометрии. Как известно, фрагменты кристаллических структур, извлеченные из кристаллического окружения, не обязательно могут отвечать минимуму энергии в новом «димерном» приближении. Поэтому кроме рассмотрения геометрии пар молекул, сохраняющих свою взаимную ориентацию такой, какой она была в кристалле, то есть использования данных РСА, нами произведена минимизация энергии «димеров» по геометрическим параметрам в том же базисе 6-31 G(d).

Обсуждение результатов

Согласно результатам квантово-топологического анализа электронной плотности, характеристики ковалентных связей в арилнезамещенной и перфторарилзамещенной структурах различаются. Следует отметить, что появление атомов фтора в основном сказывается на делокализации электронной плотности в арильном кольце. Вычисленные значения порядков связей $n_{CM}(C_{(Ar)}-C_{(Ar)})$ в незамещенной структуре несколько выше и составляют в среднем 1,30, в перфторарильной - 1,25. Для незамещенной структуры 1 несколько выше разнообразие значений порядков связей. Их величина варьируется от значения 1,18 для связи между положениями, в которых находятся заместители, до значения 1,40. При этом различия в порядках связей N=S=0-фрагментов молекул 1 и 2 заметно менее выражены и составляют в среднем 0,02. Связи $C_{(Ar)}-N$ имеют значения порядков, которые характерны для типичных одинарных, N=S и S=0 - двойных, $C_{(Ar)}-C_{(Ar)}$ - полуторных связей.

Важно отметить, что связи $C_{(Ar)}-F$ обнаруживают известные особенности локальных свойств электронной и энергетической плотности. Среднее значение $\rho(\mathbf{r})_{bcp}$ для них в перфторсульфиниламинобензольном кольце составляет 0,263 а.е. и варьируется незначительно. Величина плотности энергии электронов $H(\mathbf{r})_{bcp}$ в области связей $C_{(Ar)}-F$ для этих соединений сопоставима по своим значениям с величинами в области характерного ковалентного связывания, как например $C_{(Ar)}-C_{(Ar)}$. Но значения лапласиана $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})_{bcp} > 0$, то является признаком высокой степени ионности данных связей. Следует отметить, что аналогичные значения соответствующих характеристик наблюдаются и в молекулах F_2 и CH_3F .

По данным квантово-топологического анализа каждая молекула в кристалле имеет окружение, характеризующее наличие экстремумов электронной плотности в межмолекулярном пространстве. Между молекулами, входящими в такое окружение локализуются критические точки электронной плотности, определяющие нековалентные связи. В кристаллах дисульфиниламиноаренов 1 и 2 такое окружение включает по четырнадцать структур. При этом для арилнезамещенной структуры 1 шесть соседних молекул, окружающих опорную, располагаются внутри одного слоя, а восемь отвечают межслоевым взаимодействиям. Для перфторарилзамещенной структуры только две пары соседних молекул имеют арильные кольца, расположенные в одной плоскости и выделяется одно направление - стопочный мотив, при котором арильные кольца со сдвигом расположены друг под другом. С точки зрения подходов,

опирающихся на рассмотрение сокращенных контактов, для которых межатомные расстояния не превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, в сферу ближайшего окружения дисульфиниламиноаренов может входить меньшее число молекул. Например, для каждой арилнезамещенной молекулы обнаруживается только девять сокращенных контактов в кристалле. Таким образом, выбор «димеров», опирающийся на использование квантово-топологических характеристик, в целом представляется как более перспективный.

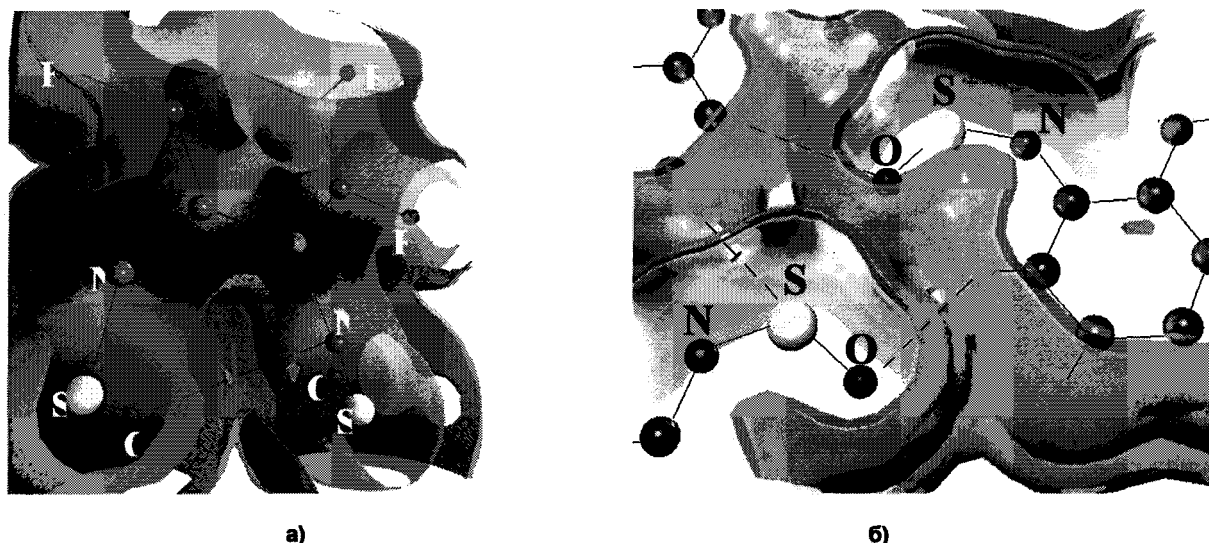


Рис. 1. Электронная плотность в области (а) внутримолекулярных взаимодействий O...N 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-бис(сульфиниламино)бензола; (б) внутрислоевых межмолекулярных взаимодействий 1,2-бис(сульфиниламино)бензола. Значения контурных поверхностей $\rho(r)$ варьируются от 0,0002 до 0,0200 а.е.

Сравнение энергий межмолекулярных взаимодействий в «димерах» арилнезамещенных и перфторированных структур показало следующее. Для «димеров» перфторарилзамещенной структуры наблюдаются более низкие значения энергии взаимодействия. Энергия межмолекулярных взаимодействий ΔE оценивалась как разность полных энергий «димера» и двух изолированных молекул: $\Delta E = E_{\text{димер}} - 2E_{\text{мономер}}$. Для «димеров» арилнезамещенной структуры 1 среднее значение $\Delta E(1) = -10,52$ кДж/моль, для перфторарилзамещенной структуры 2 $\Delta E(2) = -16,72$ кДж/моль. Следует отметить, что наиболее низких значений величины ΔE достигают для «димеров», включающих взаимодействия тионильных фрагментов или контакты S...O, S...F. Таким образом, взаимодействия между перфторированными молекулярными структурами представляются более стабильными.

Среди установленных взаимодействий в структуре арилнезамещенного дисульфиниламинобензола 1 наблюдаются две внутримолекулярные водородные связи O...H-C_(Ar). Расчетные значения электронной плотности $\rho(r)_{\text{вср}}$ в критических точках такого связывания составляют 0,0078 и 0,0107 а.е. при межъядерных расстояниях 2,690 и 2,438 Å, что характеризует их как слабые H-связи. Тем не менее, можно предположить, что продленная таким образом цепь внутримолекулярного сопряжения способствует стабилизации молекулы в планарном конформационном состоянии. Межмолекулярные взаимодействия O...H-C_(Ar), встречающиеся в данном кристалле, представляются слабыми, они имеют значения $\rho(r)_{\text{вср}}$ до 0,0034 а.е. По данным NBO-анализа наблюдаемые водородные связи представляют собой перераспределение электронной плотности с донорных орбиталей неподеленных электронных пар кислорода на «антисвязи» H-C_(Ar) и C_(Ar)-C_(Ar): $LP_{(O)} \rightarrow BD^*_{(HC)}$ и $LP_{(O)} \rightarrow BD^*_{(CC)}$ и в зону Ридберга атома водорода: $LP_{(O)} \rightarrow RY^*_{(H)}$. Следует отметить, что все арильные атомы водорода участвуют в межмолекулярном связывании, в том числе, за счет неподеленных электронных пар атомов соседних молекул. Критические точки электронной плотности, характеризующие связь, обнаруживаются для взаимодействий S...H-C_(Ar), N...H-C_(Ar). Наиболее сильным оказывается внутрислоевое взаимодействие водорода с серой, характеризуемое значением $\rho(r)_{\text{вср}} = 0,0068$ а.е. Рис. 1а наглядно демонстрирует трехмерное распределение электронной плотности в области

самых сильных в кристалле внутрислоевых взаимодействий между тремя соседними арилнезамещенными структурами дисульфиниламинобензола.

Перфторарилзамещенная структура 2 содержит внутримолекулярный контакт O...N между атомами соседних N=S=O фрагментов (см. рис. 1б), со значением электронной плотности в критической точке связывания $\rho(r)_{\text{вср}}=0,0108$ а.е. Это значение сопоставимо со значением $\rho(r)_{\text{вср}}$ для внутримолекулярной водородной связи в структуре 1. Можно отметить, что по данным исследования [10] геометрические изомеры описанных структур 1 и 2, в которых отсутствуют внутримолекулярные взаимодействия, в обоих случаях являются энергетически менее стабильными.

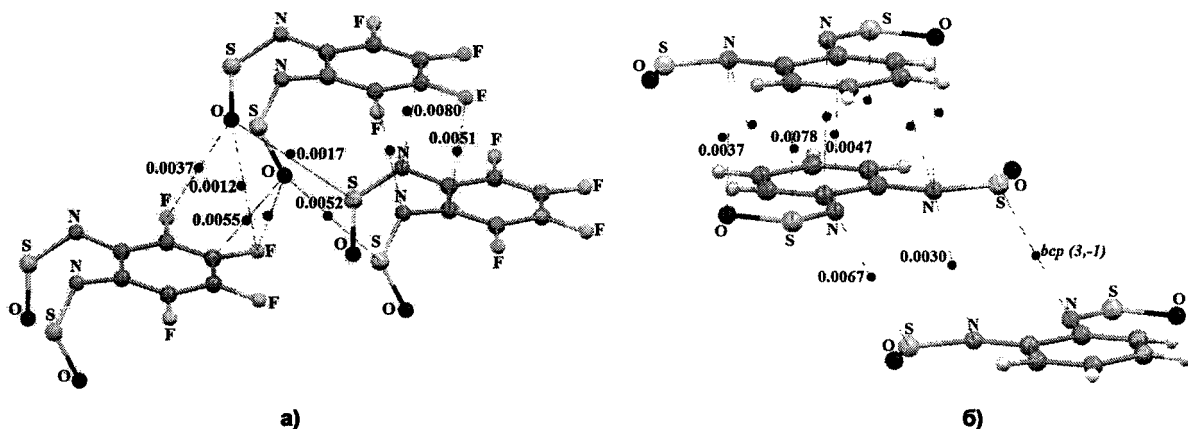


Рис. 2. Межслоевые взаимодействия и значения $\rho(r)_{\text{вср}}$ в кристаллах а) 1,2,3,4-тетрафтор-5,6-бис(сульфиниламино)бензола 2 и б) 1,2-бис(сульфиниламино)бензола 1

Межслоевые взаимодействия сульфониламинных фрагментов, как между собой, так и с арильными кольцами представлены наличием довольно большого числа критических точек электронной плотности (см. рис. 2). Для структуры 1 наибольшие значения электронной плотности в экстремуме связывания обнаруживаются для контактов S...O (0,0068 а.е.), S...N (0,0067 а.е.), N...N (0,0030 а.е.), O...N (0,0037 а.е.), C_(Ar)...S (0,0078 а.е.), N...C_(Ar) (0,0067 а.е.), встречаются взаимодействия между атомами углерода расположенных друг под другом бензольных колец C_(Ar)...C_(Ar) (0,0051 а.е.). Попутное рассмотрение данных NBO-анализа в некоторых случаях позволяет интерпретировать или объяснить характер таких взаимодействий. Например, показанный выше ряд критических точек электронной плотности, локализованных между фрагментами O=S=N-C_(Ar)-C_(Ar)-N=S=O, может быть охарактеризован следующим образом. Орбитали связей N=S и S=O проявляют свои донорные свойства и передают электронную плотность на «антисвязи» C_(Ar)-C_(Ar) $BD_{(NS)} \rightarrow BD^*_{(CC)}$ и в зону Ридберга атомов углерода $BD_{(SO)} \rightarrow RY^*_{(C)}$. При этом в соседнем слое орбитали «антисвязей» $BD^*_{(NS)}$ оказываются акцепторами, заимствуя электронную плотность от неподеленных электронных пар кислорода и азота. Таким образом, данные NBO-анализа на качественном уровне дополняют представления о межмолекулярных взаимодействиях, полученные в димерном приближении. Они показывают донорно-акцепторный характер перераспределения электронной плотности в выделяемых мотивах между слоями и стопками в кристалле.

Согласно таблице, в кристалле арилнезамещенной структуры на одну молекулу, испытывающую влияние своего межмолекулярного окружения приходится 24 атом-атомных взаимодействия, характеризуемых различными значениями $\rho(r)_{\text{вср}}$. Наибольшее число межмолекулярных взаимодействий испытывают концевые атомы кислорода сульфонильной группы. На их долю приходится 45% всех наблюдаемых типов атом-атомных контактов. Интересно отметить, что изолированную молекулярную структуру 1 можно назвать псевдосимметричной, но если учитывать взаимодействия с ближайшим окружением, обнаруживается, что эквивалентные группы N=S=O имеют существенно различающиеся атом-атомные взаимодействия, что наглядно демонстрируют критические точки электронной плотности, окружающие данные фрагменты в межмолекулярном пространстве.

Типы межмолекулярных взаимодействий в кристаллах дисульфиниламиноарено и диапазоны значений
электронной плотности в критических точках связей

Число взаимодействий в структуре 1	Диапазон значений $\rho(r)_{\text{вср}}$, а. е.	Число взаимодействий в структуре 2	Диапазон значений $\rho(r)_{\text{вср}}$, а. е.
H...N (1)	0,0040	—	—
H...O (4)	0,0033–0,0107	—	—
H...S (1)	0,0068	—	—
N...C (4)	0,0020–0,0047	N...C (4)	0,0058–0,0081
N...N (1)	0,0030	N...N (1)	0,0030
N...S (1)	0,0067	—	—
C...C (2)	0,0049–0,0051	—	—
C...S (2)	0,0035–0,0078	—	—
O...C (3)	0,0021–0,0034	—	—
O...N (1)	0,0037	O...N (1)	0,0108
O...S (3)	0,0057–0,0068	O...S (6)	0,0017–0,0070
S...S (1)	0,0043	S...S (1)	0,0028
—	—	F...C (2)	0,0051
—	—	F...N (1)	0,0009
—	—	F...O (9)	0,0012–0,0059
—	—	F...F (4)	0,0015–0,0055
—	—	F...S (8)	0,0025–0,0060

Отличительной чертой упаковки перфторарилзамещенной структуры 2 является большее разнообразие видов межмолекулярных взаимодействий, связанное с появлением атомов фтора: F...S (0,0060 а.е.), F...O (0,0059 а.е.), F...F (0,0055 а.е.), F...C_(Ar) (0,0055 а.е.). На одну молекулу в кристалле приходится 37 различающихся по величине $\rho(r)_{\text{вср}}$ взаимодействий, в 76% которых участвуют атомы фтора. По сравнению с незамещенной, перфторированная структура утрачивает в кристалле такие взаимодействия как N...S, C_(Ar)...S, C_(Ar)...C_(Ar). Обнаруживаются следующие принципиальные различия в межмолекулярных взаимодействиях одинаковых фрагментов в разных кристаллах: если в арилнезамещенной структуре 1 орбитали связей N=S проявляют преимущественно донорные свойства, то в перфторарилзамещенной структуре они чаще выступают как акцепторы электронной плотности и забирают ее с неподеленных пар фтора. Общими для рассматриваемых кристаллов остаются взаимодействия тионильных фрагментов между собой, при которых электронодонорные свойства проявляют орбитали связей S=O и неподеленные электронные пары кислорода.

Наличие экстремумов электронной плотности, свидетельствующих о нековалентном связывании двух близких по электроотрицательности атомов в таких взаимодействиях как F...O, O...N, F...F – скорее правило, а не исключение для кристаллов дисульфиниламиноаренов. Однако напряженность представлений о таких взаимодействиях снимается, когда выясняется акцепторный характер орбиталей ковалентных связей, в которых участвуют рассматриваемые атомы. В терминах натуральных связевых орбиталей такие взаимодействия являются результатом перераспределения электронной плотности с орбиталей неподеленных пар на орбитали связей, имеющих кратный порядок или высокую степень ионности LP_(F,O) → BD*: N=S, и C_(Ar)–C_(Ar), C_(Ar)–F.

Заключение

Определяющей причиной различий конформационного состояния молекул в кристаллах при замещении атомов водорода на фтор, вероятно, являются межмолекулярные взаимодействия.

Появление атомов фтора не сказывается на изменении порядка связи $C_{(Ar)}-N$, свободное вращение относительно которой должно приводить к нарушению планарности молекулы. Нарушение внутримолекулярных взаимодействий приводит к сопоставимым изменениям в полных энергиях изолированных молекул 1 и 2. Фтор в небольшой степени влияет на делокализацию электронной плотности во фрагментах $N=S=O$. Однако наблюдаются существенные изменения в распределении электронной плотности на связях арильного кольца. Кроме того, установлено, что связи $C_{(Ar)}-F$ имеют высокую степень ионности, что вероятно позволяет фрагментам $C_{(Ar)}-F...F-C_{(Ar)}$ располагаться в одной плоскости. При этом атомы углерода перфторарильного кольца испытывают наибольший дефицит электронной плотности. Они способны оказываться более достойными акцепторами в межмолекулярных взаимодействиях с носителями неподеленных электронных пар, чем атомы углерода в арилнезамещенной структуре.

Таким образом, нарушение планарного конформационного состояния перфторированных структур вызвано тем, что появляется существенный ресурс донорных возможностей атомов фтора и акцепторных свойств атомов углерода арильного кольца. В результате перфторарилзамещенные молекулы требуют формирования такого окружения, при котором потенциальные акцепторные возможности арильного кольца смогут пополняться за счет неподеленных электронных пар кислорода. Важно отметить, что такие взаимодействия не могут оставаться внутрислоевыми. В итоге именно нарушение планарного конформационного состояния в молекуле дисульфиниламиарена 1 способно приводить к возникновению выгодных в кристалле межмолекулярных взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-96040-р-урал-а).

Литература

1. Путилов, А.В. Российская программа по науке и технологии наноструктурированных материалов / А.В. Путилов // Журнал структурной химии. - 2004. - Т. 45, № 1. - С. 3-4.
2. Молекулярная структура и свойства М, M' -Дисульфинш1-1,2-диаминобензола / И.Ю. Багрянская, Ю.В. Гатилов, А.Ю. Макаров и др. // Журнал общей химии. - 2001. - Т. 71, № 7. - С. 1050-1054.
3. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
4. Weinhold, F. Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts / F. Weinhold, C R. Landis // Chemistry education: research and practice in Europe. - 2001. - V. 2, № 2. - P. 91-104.
5. Бейдер, Р. Атомы в молекулах: квантовая теория / Р. Бейдер. - М.: Мир, 2001. - 532 с.
6. Tsirelson, V.G. Electron density and bonding in crystals / V.G. Tsirelson, R.P. Ozerov. - IOP: Bristol and Philadelphia, 1996. - 514 с
7. Stash, A. WinXPRO: a program for calculating crystal and molecular properties using multipole parameters of the electron density / A. Stash, V.G. Tsirelson // Journal of applied crystallography. - 2002.-V. 35.-P. 371-373.
8. Cioslowski, J. Weak bonds in the topological theory of atoms in molecules / J. Cioslowski, S.T. Mixon, W.D. Edwards // Journal of the American chemical society. - 1991. - V. 113, № 4. - P. 1083-1085.
9. Никулов, Д.К. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах перфторорганических соединений / Д.К. Никулов, Е.В. Барташевич // XVIII Российская молодежная научная конференция, посвященная 90-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова: тез. доклада. - Екатеринбург, - 2008. - С. 311.
10. Конформации и упаковочные эффекты в кристаллах замещенных дисульфиниламиноаренов / Е.В. Барташевич, Д.К. Никулов, И.Ю. Багрянская, А.В. Зибарев // XIV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: тез. доклада. - Челябинск, - 2008. - С. 78.

Поступила в редакцию 20 февраля 2009 г.

THEORETICAL INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN CRYSTALS OF DISULFINYLAMINOARENES

Theoretical investigation of intermolecular interactions in molecular crystals of 1,2-bis(sulfinylamino)benzene and 1,3,2,4-tetrafluoro-5,6-bis(sulfinylamino)benzene, promising structural blocks of molecular magnetic substances or conductors, has been carried out. Quantum characteristics of electronic density have been established for intermolecular interactions, such as F...F, F...S in crystals. The causes of priorities of intramolecular and intermolecular (O...H, F...F) interactions for conformation and packing effects in molecular crystals have been examined with the use of two different approaches: quantum-topological analysis of electron density, based upon Bader's AIM theory (QTAIM) and Natural Bond Orbital Analysis (NBO) for molecular couples.

Keywords: azahalkogenenes, molecular crystals, intermolecular interactions, quantum-topological analysis, electron density.

Bartashevich Ekaterina Vladimirovna - Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

Барташевич Екатерина Владимировна - кандидат химических наук, доцент, кафедра Органической химии, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: kbartash@yandex.ru

Nikulov Denis Konstantinovich - Postgraduate Student, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

Никулов Денис Константинович - аспирант, кафедра Органической химии, Южно-Уральский государственный университет.

Shmanina Elena Aleksandrovna - Undergraduate of Chemical Department, Chelyabinsk State University.

Шманина Елена Александровна - студентка химического факультета Челябинского государственного университета.

Loktev Aleksandr Ivanovich - Undergraduate of Chemical Department, Chelyabinsk State University.

Локтев Александр Иванович - студент химического факультета Челябинского государственного университета.