

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 548.33

**РЕШЕТЧАТЫЕ РАЗБИЕНИЯ ПЛОСКОСТИ НА ПОЛИМИНО  
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЛОИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ.  
СТРУКТУРНЫЙ КЛАСС  $cm$ ,  $Z = 2(m)$** **Константин Григорьевич Серавкин<sup>1</sup>, Константин Альбертович Потехин<sup>1</sup>,  
Александр Михайлович Банару<sup>2,3</sup>**<sup>1</sup> Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова<sup>3</sup> Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр» РАН**Автор, ответственный за переписку:** Александр Михайлович Банару, banaru@phys.chem.msu.ru

**Аннотация:** Построены решетчатые разбиения плоскости на полимино для  $N$  от 3 до 12, где  $N$  – порядок упаковочного пространства. Получено 5191 симметрически независимое решетчатое разбиение плоскости с одним полимино в приведенной (примитивной) ячейке, среди которых 122 варианта относятся к структурному классу  $cm$ ,  $Z = 2(m)$ , элементарная ячейка прямоугольная конвенциональная (центрированная). Выявлены цепочечные разбиения плоскости, для которых указаны как структурный класс, так и структурный подкласс. Результаты анализа решетчатых разбиений плоскости на полимино иллюстрируются примерами реальных молекулярных слоев в кристаллических структурах.

**Ключевые слова:** решетчатые разбиения плоскости на полимино, молекулярные слои, молекулярные цепи, структурные классы, структурные подклассы

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-1-20-30

**Финансирование.** Поиск структур в Кембриджском банке данных выполнен в соответствии с госзаданием № 122011300125-2, расчеты поверхностей Хиршфельда и энергий выполнены в соответствии с госзаданием № 121031300090-2.

**Для цитирования:** Серавкин К.Г., Потехин К.А., Банару А.М. Решетчатые разбиения плоскости на полимино и молекулярные слои в кристаллических структурах. Структурный класс  $cm$ ,  $Z = 2(m)$  // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 1. С. 20–30.

ORIGINAL ARTICLE

**LATTICE TILINGS OF A PLANE BY POLYOMINOS AND MOLECULAR  
LAYERS IN CRYSTAL STRUCTURES. STRUCTURAL CLASS  $cm$ ,  $Z = 2(m)$** **Konstantin G. Seravkin<sup>1</sup>, Konstantin A. Potekhin<sup>1</sup>, Alexander M. Banaru<sup>2,3</sup>**<sup>1</sup> Vladimir State University<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University<sup>3</sup> Kola Science Centre of RAS**Corresponding author:** Alexander M. Banaru, banaru@phys.chem.msu.ru

**Abstract.** Lattice partitions of a plane into polyominoes were constructed for  $N$  from 3 to 12, where  $N$  is the order of the packing space. We obtained 5191 symmetric independent lattice partitions of a plane with one polyomino in a reduced (primitive) cell, among which 122 variants belong to the structural class

$cm$ ,  $Z = 2(m)$ , with the elementary conventional cell being rectangular (centered). Chain partitions of planes have been derived, for which both structural class and structural subclass were identified. The results of the analysis of lattice partitions of a plane into polyominoes were illustrated with examples of real molecular layers in crystal structures.

**Keywords:** lattice partitions of a plane into polyominoes, molecular layers, molecular chains, structural classes, structural subclasses

**Financial Support.** The search for structures in the Cambridge Data Bank was performed in accordance with state task No. 122011300125-2, calculations of Hirschfeld surfaces and energies were performed in accordance with state task No. 121031300090-2.

**For citation:** Seravkin K.G., Potekhin K.A., Banaru A.M. Lattice tilings of a plane by polyominoes and molecular layers in crystal structures. Structural class  $cm$ ,  $Z = 2(m)$  // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 1. S. 20–30.

Метод дискретного моделирования упаковки молекул, предложенный авторами [1], может быть использован не только для генерации структур молекулярных кристаллов [2–8], но и для генерации правильных (в том числе решетчатых) разбиений плоскости на полимино.

Между молекулярными слоями в кристаллических структурах и правильными разбиениями плоскости много общего: все они описываются решеткой трансляций с указанием параметров элементарной ячейки, плоской группы симметрии и структурного класса (СК) по Зоркому и Бельскому [9]. В то же время, по ряду параметров они отличаются друг от друга. Одно из основных различий состоит в том, что коэффициент упаковки плоских фигур полимино (или в трехмерном варианте поликубов) по определению составляет 100%, в то время как упаковка участков пространства, ограниченных молекулярными поверхностями Хиршфельда, не превышает ~95% [10], а в случае поверхностей вандер-ваальсовых сфер – 65–80% [11]. Еще одной моделью упаковки, разбивающей пространство без зазоров, являются молекулярные полиэдры Вороного–Дирихле [12].

Систематическое изучение полимино имеет следующие преимущества. Во-первых, мы можем изучать и описывать только те молекулярные слои, которые существуют в кристаллических структурах, уже помещенных в Кембриджский банк структурных данных (CSD [13]), в результате чего возникают проблемы с изучением молекулярных слоев, которые относятся к редким СК, так как получаются слишком малочисленные выборки. У разбиений плоскости на полимино этот недостаток отсутствует. Число не-

обходимых для анализа разбиений плоскости на полимино всегда можно увеличить, повышая порядок упаковочного пространства [1], т.е. увеличивая число клеток получаемого полимино. Во-вторых, в правильных разбиениях плоскости на полимино могут существовать такие закономерности, которые пока еще не обнаружены в реальных молекулярных слоях. Фрагменты молекулярных слоев, обнаруженные в кристаллической структуре, могут быть в дальнейшем использованы для моделирования строения жидкостей, как это было сделано для моноэтаноламина [14, 15], поэтому поиск указанных закономерностей представляет собой актуальную задачу.

В настоящей статье рассматриваются решетчатые разбиения плоскости на полимино, которые относятся к редкому СК  $cm$ ,  $Z = 2(m)$  (рис. 1, *a*). Этот СК чрезвычайно распространен в текстильном деле как СК геометрических фигур на классическом дамасском узоре [16] (рис. 1, *b*). Решетчатыми называются такие разбиения плоскости, в которых любое полимино в разбиении можно получить из любого другого полимино исключительно только параллельным переносом. Результаты анализа разбиений плоскости иллюстрируются примерами реальных молекулярных слоев в кристаллических структурах.

### Методы исследования

**Генерация разбиений.** Для генерации решетчатых разбиений плоскости на полимино мы воспользовались алгоритмом, который был предложен А.В. Малеевым [17, 18]. К достоинствам этого алгоритма следует отнести тот факт, что для генерации решетчатых разбиений

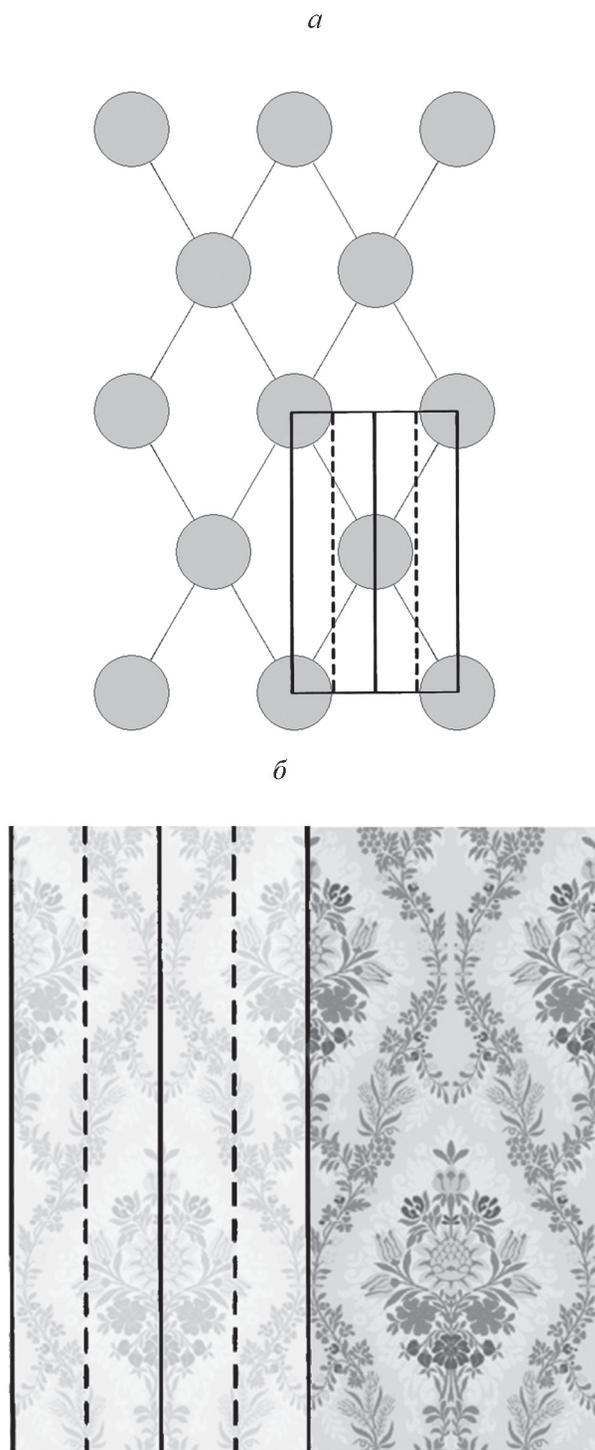


Рис. 1. Схема структурного класса  $cm$ ,  $Z = 2(m)$  с опорным контактом (а) и реконструированный фрагмент шелковой ткани с дамасским узором XVIII в. [16] с нанесенными элементами симметрии (б)

плоскости на полимино не надо знать форму полимино, достаточно знать только его площадь. Действительно, выбор подрешетки квадратной решетки трансляций (первый этап алгоритма) задает элементарную ячейку (не обязательно

приведенную) решетки трансляций будущего разбиения плоскости на полимино с заданным числом клеток (ячеек исходной квадратной решетки трансляций). Анализ  $N$ -значного числа в четверичной системе счисления с учетом

выбранной подрешетки квадратной решетки трансляций (второй этап алгоритма), формирует границы между полимино [17]. В результате получается каталог решетчатых разбиений плоскости на полимино заданной площади. Каждое разбиение в этом каталоге имеет свой номер, код подрешетки и код разбиения. Этой информации достаточно для того, чтобы визуализировать полученные разбиения плоскости, т.е. получить атлас решетчатых разбиений плоскости на полимино заданной площади.

Разбиение плоскости на полимино позволяет указать, во-первых, тип двумерной решетки трансляций этого разбиения (косоугольная, прямоугольная примитивная, прямоугольная центрированная, квадратная) и параметры приведенной элементарной ячейки этой решетки трансляций, а во-вторых, плоскую группу симметрии полученного решетчатого разбиения плоскости и его СК.

**Поиск примеров.** Поиск примеров молекулярных слоев, которые соответствуют СК  $cm$ ,  $Z = 2(m)$ , проводили с использованием Кембриджского банка данных (CSD) версии 5.43 с обновлениями по ноябрь 2022 г. При параллельном наложении слоев этого класса с сохранением их кристаллографической симметрии возникает структура, относящаяся к трехмерному СК  $cm$ ,  $Z = 2(m)$ . Среди тех минимальных надгрупп группы  $cm$ , для которых она является  $t$ -подгруппой индекса 2 (см. Кристаллографический сервер Бильбао [19]), есть только три, в которых могут быть реализованы слои с точной (кристаллографической) симметрией  $cm$ :  $C2/m$ ,  $Amm2$  и  $Aem2$ . При большем индексе подгруппы слои уже либо не укладываются параллельно друг другу, а взаимопроникают, либо приобретают дополнительные к  $cm$  элементы симметрии. На указанные трехмерные СК в сумме приходится ~0,065% структур CSD (табл. 1).

**Анализ поверхностей Хиршфельда.** Поверхности Хиршфельда для анализа интегральных характеристик межмолекулярных контактов строились только для молекулярных кристаллов в программе CrystalExplorer [10] при значении весовой функции  $w(\mathbf{r}) = 0,5$ :

$$w(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{A \in \text{mol}} \rho_A(\mathbf{r})}{\sum_{A \in \text{cryst}} \rho_A(\mathbf{r})},$$

где  $\rho_A$  – сферически усредненная электронная плотность вблизи ядра  $A$ . Молекулярная весовая функция  $w(\mathbf{r})$  разделяет кристаллическое пространство на области, в которых суммарная электронная плотность отдельных сферических атомов молекулы (так называемой промолекулы) составляет значительную часть ( $w(\mathbf{r}) \geq 0,5$ ) от суммарной электронной плотностью всех сферических атомов кристалла (прокристалла) в этой точке пространства.

**Энергия межмолекулярного взаимодействия.** Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия  $U$  и энергии кристалла  $U_{\Sigma}$  проводили по стандартной методике в атом-атомном приближении с использованием потенциала 6-exp с параметрами Filippini–Gavezzotti (потенциал UNI) [21]. Энергию кристалла оценивали по 200 молекулам, наиболее близким к исходной.

### Результаты и обсуждение

**Общая статистика.** Генерация решетчатых разбиений плоскости на полимино выполнена по алгоритму [17]. Всего получено 5191 симметрически независимое решетчатое разбиение для  $N$  от 3 до 12, где  $N$  – порядок упаковочного пространства. Для решетчатых разбиений плоскости порядок упаковочного пространства численно совпадает с числом клеток в полимино, которые получаются в результате

Т а б л и ц а 1

Трехмерные СК с возможными слоями класса  $cm$ ,  $Z = 2(m)$

СК	Координаты слоя	Число структур в выборке CSD*	%
$cm$ , $Z = 2(m)$	( $x, y, 0$ )	64	0,016
$C2/m$ , $Z = 4(m)$	( $x, y, 1/4$ )	184	0,045
$Amm2$ , $Z = 4(m)$	( $1/4, y, z$ )	–	–
$Aem2$ , $Z = 4(m)$	( $1/4, y, z$ )	18	0,004

\*408 826 структур [20].

Т а б л и ц а 2

## Распределение решетчатых разбиений плоскости на полимино (3–12 клеток) по СК

СК	Число клеток в полимино										
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	Число разбиений										Всего
$p1, Z = 1(1)$	0	1	4	16	29	94	193	480	708	2680	4205
$p2, Z = 1(2)$	1	4	4	19	14	56	47	132	90	443	810
$p4, Z = 1(4)$	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	2
$pm, Z = 1(m)$	0	0	0	1	0	1	2	4	0	9	17
$cm, Z = 2(m)$	1	1	2	3	4	12	9	12	16	62	122
$p2mm, Z = 1(2mm)$	1	1	1	2	1	2	1	2	1	3	15
$c2mm, Z = 2(2mm)$	0	2	0	2	0	5	0	2	0	8	19
$p4mm, Z = 1(4mm)$	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Число разбиений	3	10	12	43	48	171	252	632	815	3205	5191

использования алгоритма [17]. Распределение полученных решетчатых разбиений с одним полимино в приведенной (примитивной) ячейке по СК и по площади полимино приведено в табл. 2. Больше всего разбиений (4205) относится к СК  $p1, Z = 1(1)$ . Для полимино это вполне ожидаемый результат. Дело в том, что при малом числе клеток в полимино число асимметричных полимино соизмеримо с числом центрально симметричных и зеркально симметричных полимино. При увеличении площади полимино число их асимметричных вариантов возрастает гораздо быстрее, чем число симметричных вариантов.

Вклад решетчатых разбиений плоскости, которые относятся к СК  $cm, Z = 2(m)$  (элементарная ячейка прямоугольная конвенциональная (центрированная)), в общее число решетчатых разбиений плоскости на полимино существенно уменьшается по мере роста площади полимино. Для  $N = 12$  существуют 62 варианта решетчатых разбиений на полимино при их общем количестве 3205, т.е. менее 2%. Для  $N = 20$  таких разбиений уже 705, но они составляют всего лишь 0,1% от общего числа разбиений. Следовательно, этот СК действительно является редким не только для молекулярных слоев, но и для решетчатых разбиений плоскости на полимино.

В настоящей работе для анализа решетчатых разбиений, которые относятся к СК  $cm, Z = 2(m)$ , мы ограничились исследованием 122 вариантов

таких разбиений (табл. 2). Рассмотрим первую координационную сферу полимино в этих решетчатых разбиениях плоскости. Будем считать полимино соседними, если между ними имеется ненулевая граница раздела (не менее одного ребра исходной квадратной решетки трансляций). Если два полимино касаются друг друга только в одной точке, то они не считаются соседними. Тогда для 119 вариантов разбиений координационное число (КЧ) будет равно 6, а для оставшихся трех вариантов КЧ = 4. С точки зрения ретикулярной химии [22], порядок связывания между полимино в первом случае отвечает простой квадратной сетке (**sql**), во втором случае – плотнейшему шаровому слою (**hxl**). Если фигуры, касающиеся лишь одной точкой, тоже считались бы попадающими в координационную сферу друг друга, то следовало бы считать КЧ = 8, что по классификации базы данных TopCryst [23] отвечает сети топологического типа **(4,4)IV** (рис. 2). В отсутствие коротких ребер (единственного опорного контакта) сеть **(4,4)IV** распадается на две сети **sql**, построенных на двух системах длинных ребер.

Рассмотрим сначала вариант разбиения, для которого КЧ = 4 (рис. 3). Эти четыре контакта симметрически эквивалентны друг другу. Согласно классификации, предложенной в [24],  $cm, Z = 2(m)$  относится к числу двумерных СК с единственным опорным контактом. Это означает, что и молекулярные слои, и решетчатые разбиения плоскости на полимино могут

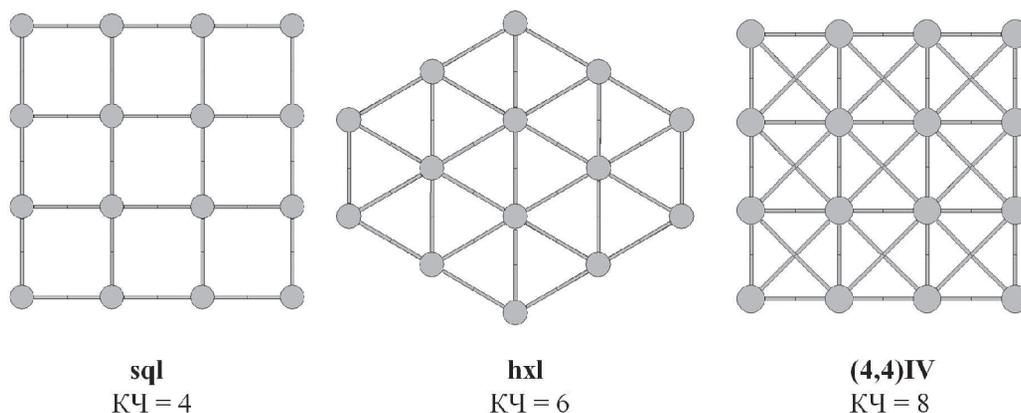


Рис. 2. Фрагменты простой квадратной сетки (**sql**), сетки плотнейшего шарового слоя (**hxl**) и сетки **(4,4)IV**

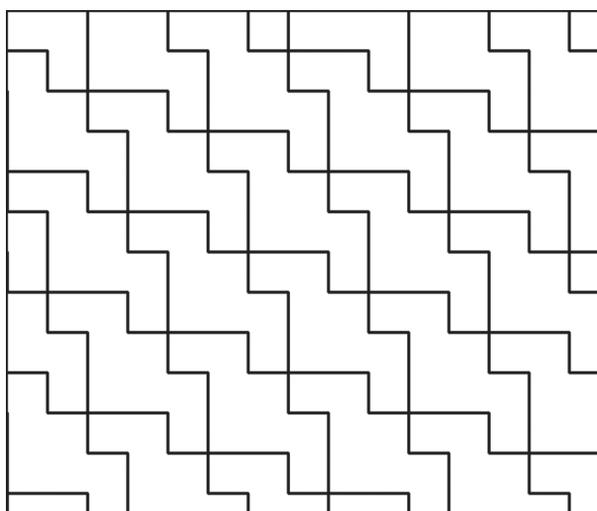


Рис. 3. Разбиение плоскости на октамино класса  $cm$ ,  $Z = 2(m)$  с единственным независимым контактом между фигурами

реализоваться в СК  $cm$ ,  $Z = 2(m)$  при наличии только одного симметрически независимого контакта между структурными единицами рассматриваемого объекта. В других контактах никакой необходимости нет.

В то же время для большинства исследованных нами разбиений плоскости КЧ = 6 (рис. 4). Следовательно, наряду с единственным четырехкратным опорным контактом в этих разбиениях присутствует еще один двукратный контакт между полимино. Этот контакт отвечает вектору трансляции, который не входит ни в одно минимальное порождающее подмножество элементов группы  $cm$  [25], поэтому является для структуры избыточным. На примере 4249 структур самого распространенного в органических кристаллах трехмерного СК  $P2_1/c$ ,  $Z = 4(1)$  было показано, что по мере увеличения числа независимых из-

быточных контактов доля структур, в которых есть избыточные контакты, уменьшается [26]. Какова же роль избыточного контакта в разбиениях плоскости на полимино и в молекулярных слоях? Рассмотрим длины границ раздела между базисным полимино и шестью полимино его первой координационной сферы. Сравним суммарную границу раздела, которая отвечает четырехкратному контакту, с суммарной границей раздела, которая отвечает двукратному контакту. Примерно в половине исследованных нами разбиений плоскости первая суммарная граница раздела либо равна второй (рис. 4, а), либо существенно ее превышает (рис. 4, б). В другой половине разбиений вторая суммарная граница раздела либо больше первой, либо существенно ее превышает (рис. 4, в, г). Анализируя рис. 4, можно сделать вывод, что разбиения плоскости,

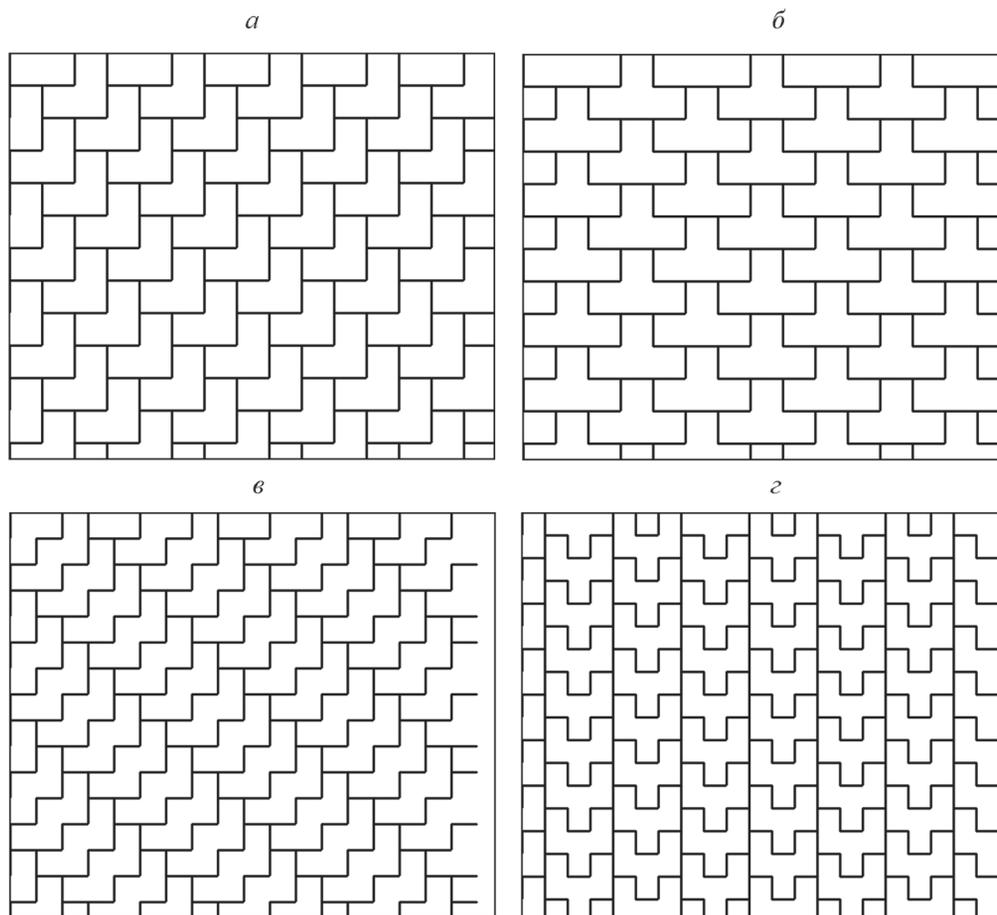


Рис. 4. Примеры три- (*a*), тетра- (*б*), пента- (*в*) и гексамино (*г*) класса *cm*,  $Z = 2(m)$

фрагменты которых представлены на рис. 4, *в*, *г* следует отнести к цепочечным разбиениям плоскости. Следовательно, анализ избыточных контактов в этом случае необходим для выявления цепей. Каждая цепь состоит из полимино, которые связаны между собой трансляцией вдоль плоскости зеркального отражения. В кристаллографии такие объекты называются «бордюрами» [27] и описываются группой симметрии бордюра  $G_1^2$ . В работе [28] примерно такие же цепи, но уже в молекулярных слоях предлагается называть «beads» («бусы») и обозначать символом  $B_s$ , указывая на то, что «цепи – результат стремления молекул образовать два эквивалентных выгодных контакта». Следовательно, для разбиений плоскости, которые представлены на рис. 4, *в*, *г*, необходимо указывать не только СК, но и структурный подкласс (СПК). В этом случае, если придерживаться номенклатуры, предложенной в [28], получится СПК  $B_s$ ,  $Z = 1(m) \uparrow\uparrow cm$ ,  $Z = 2(m)$ . Символ ( $\uparrow\uparrow$ ) означает параллельное наложение молекулярных цепей

$B_s$ ,  $Z = 1(m)$ , формирующее молекулярный слой  $cm$ ,  $Z = 2(m)$ .

Анализ полученных цепочечных разбиений плоскости позволяет сделать вывод о том, что полимино в этих разбиениях имеют специфическую форму. Первый вариант специфической формы можно назвать «серповидной формой». Такая форма позволяет одному полимино почти полностью «обхватить» с одной стороны соседнее полимино. Пример такого разбиения представлен на рис. 4, *в*. Второй вариант специфической формы связан с наличием «двусторонних захватов», в которых одно полимино с двух сторон захватывает фрагмент соседнего полимино. Пример такого разбиения плоскости представлен на рис. 4, *г*.

**Примеры молекулярных слоев.** Фрагмент молекулярного слоя в кристаллической структуре 2,6-диэтилпиридина [29] (CSD-рефкод IDUWEJ) показан на рис. 5, *a*. Если молекулу аппроксимировать тримино, то суммарная граница для единственного (четырёхкратного)

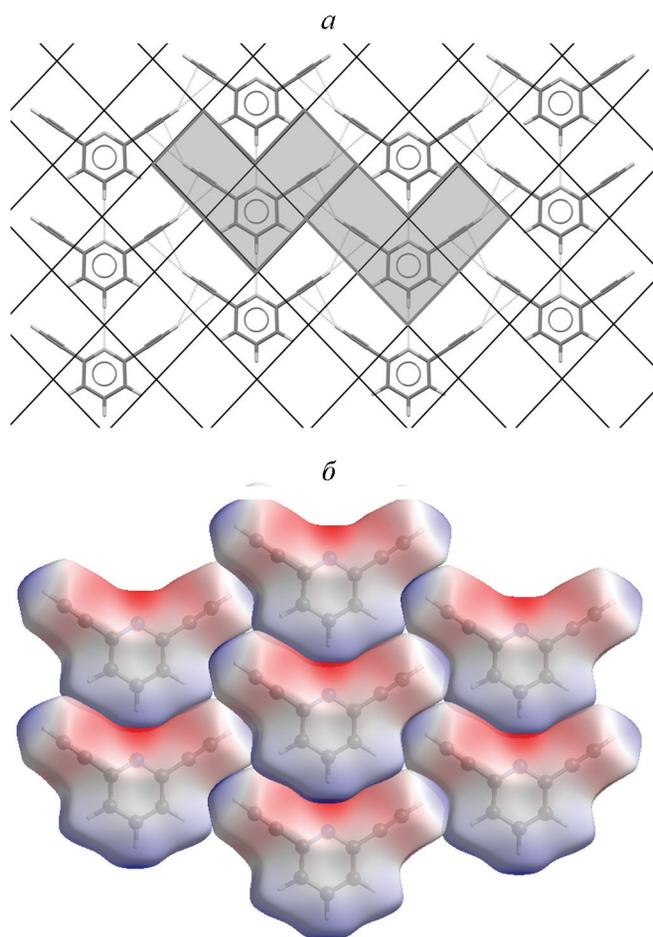


Рис. 5. Молекулярные слои (001) в структуре 2,6-диэтилпиридина: аппроксимация полимино (а) и поверхности Хиршфельда с ESP от  $-0,07$  до  $+0,07$  а.е. (б)

опорного контакта будет равна суммарной границе двукратного избыточного контакта, что косвенно свидетельствует о примерно равной значимости этих контактов для формирования структуры. Опорный контакт стабилизирован укороченными взаимодействиями  $C(sp)-H \cdots \pi$ , в то время как избыточный контакт – взаимодействиями  $C(sp^2)-H \cdots N$  (оба упоминаются в оригинальной работе [29]). В идеализированном разбиении данного типа соотношение параметров конвенциональной ячейки слоя должно составлять  $3/1 = 3$ , в то же время в структуре IDUWEJ  $b/a \approx 2,82$ , так что полимино ромбически искажено.

На опорный контакт с учетом его кратности приходится  $42,8 \text{ \AA}^2$  поверхности Хиршфельда (рис. 5, б), а на избыточный контакт –  $38,8 \text{ \AA}^2$ . Эти значения сопоставимы. Впрочем, потенциальная энергия опорного контакта  $-3,1$  кДж/моль даже с учетом кратности несколько меньше энергии избыточного контакта ( $-10,1$  кДж/моль). Электростатический потенциал (ESP) молекулы,

рассчитанный методом B3LYP/6-31G(d,p) и показанный (рис. 5, б) на поверхности Хиршфельда, свидетельствует о комплементарности участков  $ESP < 0$  и  $ESP > 0$  поверхности соседних молекул, как это обычно и происходит в молекулярных кристаллах [30] и для опорного, и для избыточных контактов.

В кристаллической структуре 2-метил-4-(8-(2-метил-1,3-тиазол-4-ил)пирен-1-ил)-1,3-тиазола [31] (рефкод UQUFUJ) выделяются сильные  $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия пиреновых фрагментов, благодаря которым основным молекулярным агломератом в структуре являются не слои, а стопки молекул, трансляционно связанных вектором с группы  $Cm$ . Соответствующий контакт имеет энергию  $-124,7$  кДж/моль, хотя, по данным [32], потенциал UNI переоценивает энергию  $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий и недооценивает вклад кулоновских сил. В плоскости (001) можно выделить вторичный молекулярный агломерат в виде слоя, относящегося к СК  $cm$ ,  $Z = 2(m)$ , фрагмент которого

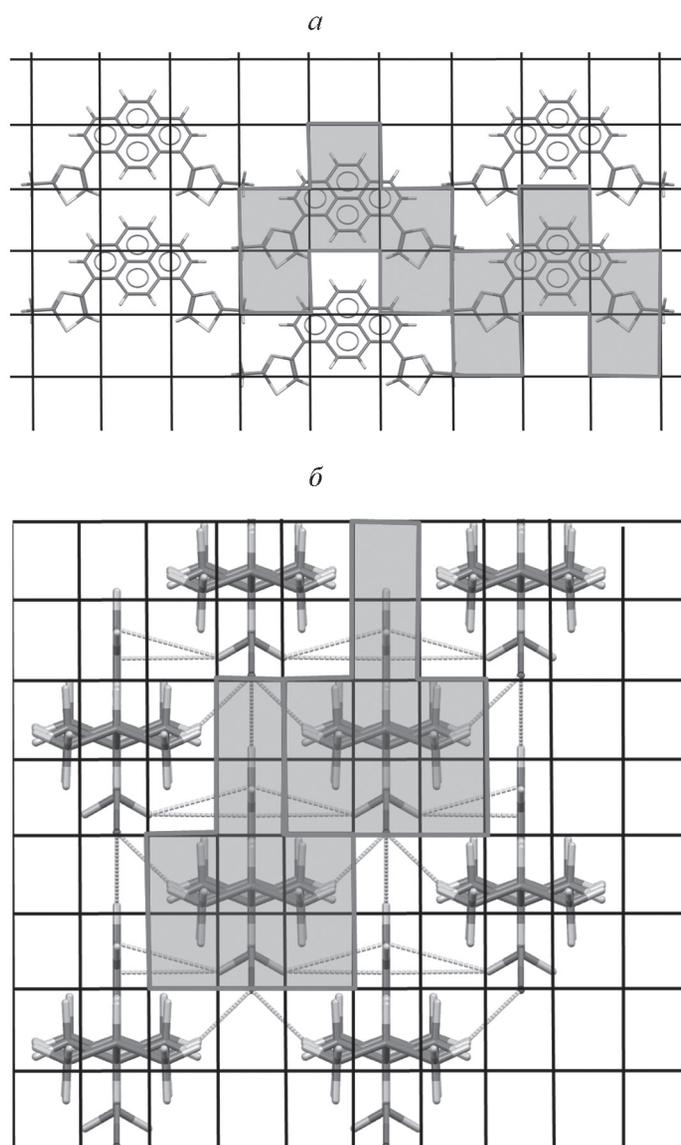


Рис. 6. Молекулярные слои (001) в структурах UQUFUJ (*a*) и EVIKUP (*б*), аппроксимированные полимино

показан на рис. 6, *a*. Если форму молекулы аппроксимировать гексамином (шесть клеток), то суммарная граница для единственного (четырёхкратного) опорного контакта будет равна 4, в то время как суммарная граница двукратного избыточного контакта равна 10, т.е. больше. Следовательно, в этой кристаллической структуре могут существовать вторичные молекулярные цепи («бусы»). В идеализированном разбиении этого типа соотношение параметров конвенциональной ячейки слоя должно составлять  $6/2 = 3$ , в то время как в структуре UQUFUJ  $b/a \approx 3,32$ , так что полимино прямоугольно искажено. Энергии опорного и избыточного контакта различа-

ются. Для опорного контакта энергия равна  $-12,5$  кДж/моль, а для избыточного контакта этот показатель составляет  $-25,1$  кДж/моль. Получается, что в кристаллической структуре (UQUFUJ) вторичные молекулярные цепи  $V_s$  действительно существуют. Поэтому кроме СК можно указать СПК  $V_s$ ,  $Z = 1(m) \uparrow \uparrow ct$ ,  $Z = 2(m)$ .

Фрагмент молекулярного слоя в кристаллической структуре 1-(1-(*транс*-4-изопропилциклогексил)пиперидин-4-ил)индолин-2-она [33] (рефкод EVIKUP) показан на рис. 6, *б*. Молекулы имеют вытянутую форму, и длинные гидрофобные фрагменты способствуют параллельной укладке молекул в слой класса  $ct$ ,

$Z = 2(m)$ . Проекция молекул на плоскость (001) аппроксимируются октамино с заметным прямоугольным искажением.

Действительно, в идеализированном разбиении этого типа соотношение параметров конвенциональной ячейки слоя должно составлять  $4/4 = 1$ , в то время как в структуре ЕВИКУР  $a/b \approx 1,17$ . Суммарная длина границы, отвечающая опорному контакту, равна 12, а длина границы для избыточного контакта равна двум. Однако энергия опорного контакта ( $-57,8$  кДж/моль) превышает энергию избыточного контакта ( $-10,4$  кДж/моль) с учетом кратности контакта не в шесть, а более чем в одиннадцать раз, что обусловлено значительными размерами площади соприкосновения длинных молекул вне плоскости (001). Примечательно, что молекулы, связанные трансляцией  $\mathbf{b}$  и разделенные в слое узким фрагментом полимино из двух клеток, взаимодействуют сильнее, чем молекулы в избыточном контакте ( $-18,3$  кДж/моль). Благодаря этим, а также другим внутрислоевым взаимодействиям молекул, не входящих в первую координационную сферу друг друга, суммарно

на слой приходится  $\sim 150$  кДж/моль, что составляет около 90% от  $U_{\Sigma} = -177,6$  кДж/моль.

### Выводы

1. Обнаружены такие решетчатые разбиения плоскости на полимино, в которых все опорные контакты между полимино симметрично эквивалентны (единственный опорный контакт).

2. В молекулярных слоях, которые относятся к СКсм,  $Z=2(m)$ , могут существовать молекулярные цепи вида Bs,  $Z = 1(m)$ . Параллельное наложение цепей со сдвигом на половину трансляции вдоль зеркальной плоскости симметрии цепи образует молекулярный слой.

3. Анализ решетчатых разбиений плоскости на полимино указывает на возможность существования молекул серповидной формы, которые способны формировать молекулярные цепи, а также молекул, которые способны формировать двусторонние захваты в кристаллических структурах.

4. Аппроксимация молекул полимино позволяет экспрессно оценивать относительный вклад опорных контактов в энергию слоя. Чем меньше в молекулярном слое специфических взаимодействий, тем точнее оценка.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maleev A.V., Rau V.G., Potekhin K.A., et al. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1990. Vol. 315. P. 1382.
2. Maleev A.V. // Cryst. Rep. 2001. Vol. 46. P. 13.
3. Maleev A.V. // Cryst. Rep. 2002. Vol. 47. P. 731.
4. Maleev A.V. // Cryst. Rep. 2006. Vol. 51. P. 559.
5. Maleev A.V., Chesnova A.V., Potekhin K.A. // Cryst. Rep. 2006. Vol. 51. P. 428.
6. Maleev A.V., Zhitkov I.K., Potekhin K.A. // Cryst. Rep. 2008. Vol. 53. P. 613.
7. Grashchenko Y.A., Maleev A.V., Potekhin K.A. // Cryst. Rep. 2008. Vol. 53. P. 995.
8. Maleev A.V., Rau V.G., Zhitkov I.K. // J. Struct. Chem. 2009. Vol. 50. P. 1.
9. Belsky V.K., Zorky P.M. // Acta Cryst. 1977. Vol. A33. P. 1004.
10. McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A. // Chem. – A Eur. J. John Wiley & Sons, Ltd, 1998. Vol. 4. P. 2136.
11. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М., 1955. 559 с.
12. Blatov V.A. // Crystallogr. Rev. 2004. Vol. 10. P. 249.
13. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Cryst. Sect. B. 2016/04/01. International Union of Crystallography, 2016. Vol. 72. P. 171.
14. Novakovskaya Y.V., Rodnikova M.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. Vol. 90. P. 809.
15. Novakovskaya Y.V., Rodnikova M.N. // Dokl. Phys. Chem. 2016. Vol. 467. P. 60.
16. Kodrič Kesovia M.M., Penava Ž., Jemo D. // Text. Res. J. SAGE Publications Ltd STM, 2021. Vol. 91. P. 2859.
17. Maleev A.V. // Cryst. Rep. 2001. Vol. 46. P. 154.
18. Maleev A.V. // Cryst. Rep. 2013. Vol. 58. P. 760.
19. de la Flor G., Orobengoa D., Tasci E., et al. // J. Appl. Crystallogr. 2016. Vol. 49. P. 653.
20. Banaru A.M., Banaru D.A., Zasurskaya L.A., Aksenov S.M. // J. Struct. Chem. 2023. Vol. 64. P. 46.
21. Filippini G., Gavezzotti A. // Acta Crystallogr. Sect. B. International Union of Crystallography. 1993. Vol. 49. P. 868.
22. Ockwig N.W., Delgado-Friedrichs O., O’Keeffe M., Yaghi O.M. // Acc. Chem. Res. 2005. Vol. 38. P. 176.
23. Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Y., Blatov V.A. // Sci. Technol. Adv. Mater. Methods. Taylor & Francis. 2022. Vol. 2. P. 250.
24. Banaru A.M., Banaru D.A., Aksenov S.M. // J. Struct. Chem. 2022. Vol. 63. P. 260.
25. Banaru A.M. // Cryst. Rep. 2018. Vol. 63. P. 1071.
26. Banaru A.M., Aksenov S.M., Banaru D.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2021. Vol. 76. P. 325.
27. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 1. М., 1979. 384 с.
28. Zorkii P.M., Zorkaya O.N. // J. Struct. Chem. 1998. Vol. 39. P. 103.
29. Ohkita M., Suzuki T., Nakatani K., Tsuji T. // Chem. Lett. The Chemical Society of Japan, 2001. Vol. 30. P. 988.

30. Edwards A.J., Mackenzie C.F., Spackman P.R., et al. // *Faraday Discuss. The Royal Society of Chemistry*. 2017. Vol. 203. P. 93.
31. Rajagopal S.K., Salini P.S., Hariharan M. // *Cryst. Growth Des. American Chemical Society*, 2016. Vol. 16. P. 4567.
32. Bacchi S., Benaglia M., Cozzi F., et al. // *Chem. A Eur. J. John Wiley & Sons, Ltd*, 2006. Vol. 12. P. 3538.
33. Deschamps J.R., Parrish D., Zaveri N.T., Jiang F. // *Acta Cryst. Sect. E*. 2004. Vol. 60. P. 791.

### **Информация об авторах**

Серавкин Константин Григорьевич – аспирант кафедры ФМОиИТ Владимирского государственного университета (seravkin@rambler.ru);

Потехин Константин Альбертович – профессор кафедры ФМОиИТ Владимирского государственного университета, докт. физ.-матем. наук (konstantin-potekhin@yandex.ru);

Банару Александр Михайлович – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (banaru@phys.chem.msu.ru).

### **Вклад авторов**

Все расчеты решетчатых разбиений плоскости на полимино выполнены К.Г. Серавкиным. Составление исходного текста рукописи выполнено К.А. Потехиным. Поиск структур в Кембриджском банке данных, расчеты поверхностей Хиршфельда и энергий выполнены А.М. Банару. Обсуждение результатов выполнено всеми авторами.

### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 27.03.2023;  
одобрена после рецензирования 22.04.2023;  
принята к публикации 05.06.2023.