



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS  
DE COCRISTALES DE DERIVADOS DE INDOLCARBAZOL Y  
COFORMADORES DINITROGENADOS.

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN QUE PARA OPTAR POR  
EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ERNESTO ÁNGEL HERNÁNDEZ MORALES

TUTOR PRINCIPAL:  
DR. BRAULIO RODRÍGUEZ MOLINA  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., JUNIO DEL 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS  
DE COCRISTALES DE DERIVADOS DE INDOLCARBAZOL Y  
COFORMADORES DINITROGENADOS

### PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

### MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ERNESTO ÁNGEL HERNÁNDEZ MORALES

DR. BRAULIO RODRÍGUEZ MOLINA

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM



## Jurado Asignado

Presidente	Dr. Jesús Valdés Martínez	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Hugo Morales Rojas	UAE-Morelos
Vocal	Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Lilian Iraís Olvera Garza	Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM
Secretario	Dr. Arturo Jiménez Sánchez	Instituto de Química, UNAM

### Lugar donde se desarrolló el proyecto

Laboratorio 1-6, Edificio A, Instituto de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México

Tutor:

Braulio Rodríguez Molina

Sustentante:

Ernesto Ángel Hernández Morales

## Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Química por formarme académica y científicamente en sus aulas y laboratorios.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento del proyecto (A1-S-32820), además por la beca de maestría otorgada (No. CVU: 1078913). También al financiamiento de parte del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT- IN207222).

Al Dr. Braulio Rodríguez Molina, por su invaluable guía y motivación para la realización de este proyecto.

A todos los miembros del Jurado por sus valiosas aportaciones y correcciones destinados al mejoramiento de este trabajo.

Al M. en C Armando Navarro por su apoyo en el refinamiento de estructuras cristalinas.

los técnicos académicos del Instituto de Química de la UNAM, a la Q. María de los Ángeles Peña Ortiz, M. en C. Elizabeth Huerta Salazar por las capacitaciones en el uso de equipo de RMN; a la Dra. María del Carmen García González por los análisis de espectrometría de masas, a la Dra. Adriana Romo Pérez por los experimentos y capacitación en el uso y manejo del equipo de FTIR-ATR. Al Dr. Rubén Alfredo Toscano y M. en C. Simón Hernández Ortega, por los estudios de rayos X de monocristal. Extenso este agradecimiento al Dr. Joelis Rodríguez Hernández del Centro de Investigación en Química Aplicada por los análisis de rayos X de polvos.

Al excelente equipo de trabajo del *laboratorio 1-6* por su excelente compañía, motivación y amistad durante mi estancia.

## Contenido

1. Antecedentes.....	1
2. Propuesta y Justificación .....	4
3. Hipótesis.....	6
4. Objetivos.....	7
5. Resultados.....	8
5.1 Síntesis y difracción de rayos X de una familia de 2,8-halo-indol[3,2-b]carbazol .....	8
5.2 Síntesis de cocrisales con DABCO.....	9
5.3 Difracción de Rayos X de monocristal .....	13
5.4 Exploración de la cocrystalización con otros coformadores.....	17
5.5 Cambios en las propiedades ópticas de los cocrisales.....	19
6. Conclusiones .....	23
7. Metodología.....	24
8. Anexos.....	27
Anexo I. Espectros FTIR-ATR Pruebas de LAG de Cl-ICZ y Br-ICZ con DABCO .....	27
Anexo II. Espectros de FTIR-ATR. Pruebas de LAG con coformadores dinitrogenados .....	27
Anexo III. Difracción de rayos X de polvos después de LAG.....	28
Anexo IV. Tablas de datos cristalográficos .....	30

## 1. Antecedentes

### *La cocrystalización como una herramienta para el desarrollo de nuevos materiales*

Las propiedades de toda molécula se originan principalmente por su estructura y composición, pero sus características finales aún pueden modificarse sustancialmente cambiando la conformación que adquiere en el estado sólido, o si se cambia la composición de los sólidos que la contienen. Por ejemplo, en la 3,4-bistienilmaleimida (BTM), mostrada en la Figura 1a, es una molécula que presenta cambios en su fluorescencia debido a diferentes estímulos como el calor, energía mecánica o la presencia de vapores de disolvente; además, la Figura 1b muestra los 3 diferentes colores de fluorescencia roja intensa (RC), naranja (OC) y amarilla (YC); atribuida a los tres tipos de arreglos cristalinos, estos cambios fueron atribuidos a las distintas conformaciones en el estado sólido de los anillos de tiofeno.<sup>1</sup>

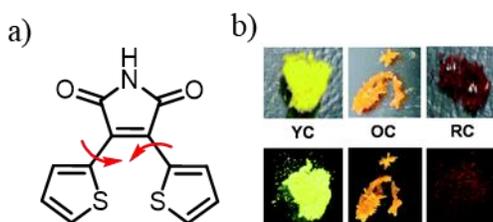


Figura 1. a) Estructura de BTM y b) distintas coloraciones de los polimorfos

Para ayudar a entender de forma sistemática los procesos de cristalización de los compuestos (hábito y tamaño de los cristales), su estructura molecular (conformación y configuración) y sus interacciones supramoleculares (arreglo cristalino), se ha desarrollado un campo de la ciencia de estado sólido conocido como ingeniería de cristales. Desiraju define a esta rama como el entendimiento de las fuerzas intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino y la utilización de dicho conocimiento en el diseño de nuevos sólidos con nuevas propiedades fisicoquímicas.<sup>2</sup>

Considerando lo anterior, las propiedades que manifiestan las moléculas en el estado sólido también pueden modificarse empleando un enfoque jerárquico, que comprende desde la escala molecular a la macroscópica (conocida como aproximación *bottom-up*). Esta estrategia puede basarse en el desarrollo de *cocrystal*.<sup>3</sup> Un *cocrystal* es una entidad cristalina compuesta por dos o más moléculas que presentan interacciones complementarias entre sí, conocidas como coformadores, las cuales guardan una relación estequiométrica y deben

<sup>1</sup> Lin, Z., Mei, X., Yang, E., Li, X., Yao, H., Wen, G., & Ling, Q. (). Polymorphism-dependent fluorescence of bithienylmaleimide with different responses to mechanical crushing and grinding pressure. *CrystEngComm*, **2014**, 16(48), 11018-11026.

<sup>2</sup> Desiraju, G.R. and Parshall, G.W., Crystal engineering: the design of organic solids. *Materials science monographs*, 1984.

<sup>3</sup> Christer B. Aakeröy and Abhijeet S. Sinha, Chapter 1: Co-crystals: Introduction and Scope, in *Co-crystals: Preparation, Characterization and Applications*, **2018**, pp. 1-32

cumplir con la condición de ser sólidos a temperatura ambiente.<sup>4</sup> Es importante mencionar que las propiedades exhibidas por los cocristales es mayor que la suma simple de las propiedades individuales, resultado de la cooperatividad entre los coformadores.<sup>5</sup>

Con el objetivo de constituir estos cocristales, se deben tomar en cuenta varios aspectos de reconocimiento molecular y las fuerzas directoras que rigen el arreglo cristalino.<sup>6</sup> Gracias a las invaluable aportaciones de numerosos estudios de química supramolecular sobre la direccionalidad de las interacciones no covalentes, se pueden proponer nuevas series de cocristales mediante una selección adecuada de coformadores.<sup>2</sup> En la Tabla 1 se ejemplifican las interacciones más frecuentemente reportadas en el estado sólido: enlaces de hidrógeno, enlace de halógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , entre otras.<sup>7</sup> Estas interacciones intermoleculares pueden considerarse para desarrollar nuevos cocristales con características únicas.

Tabla 1. Algunas interacciones intermoleculares relevantes en el estado sólido

Tipo de interacción	Energía (kcal mol <sup>-1</sup> )	Ejemplos
<b>Enlaces de coordinación</b>	20~45	Metal---N, Metal---O
<b>Enlaces de hidrógeno “muy fuertes”</b>	15~40	O-H---O, F-H---F
<b>Enlaces de hidrógeno “fuertes”</b>	5~15	OH—O, NH---F
<b>Enlaces de hidrógeno “débiles”</b>	1~4	CH---O, O-H---PI, CH--- $\pi$
<b>Interacciones <math>\pi</math>-<math>\pi</math></b>	2~10	Ph---Ph
<b>Enlaces de halógeno</b>	1~42	N---Br, N---I
<b>Interacciones de van der Waals</b>	0.25 ~ 2	CH <sub>3</sub> ---CH <sub>3</sub>

Es importante destacar que el diseño y construcción de cristales y cocristales no es una tarea trivial, ya que se deben considerar múltiples factores que intervienen en las características finales. En primer lugar, el tamaño y simetría de las moléculas y posteriormente, la orientación de los grupos funcionales presentes en los coformadores, ya que éstos realizarán las interacciones con moléculas vecinas. A partir de los reportes de la literatura, se puede hacer una estimación del arreglo geométrico resultante de las interacciones mencionadas anteriormente empleando sintones supramoleculares.<sup>8,9,10</sup> En la Figura 2 se representa la correlación entre los factores dentro de la ingeniería de cristales.

<sup>4</sup> Aitipamula, S., Banerjee, R., Bansal, A. K., Biradha, K., Cheney, M. L., Choudhury, A. R., & Zawo rotko, M. J. Polymorphs, salts, and cocrystals: what's in a name?. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12(5), 2147-2152

<sup>5</sup> Sun, L., Zhu, W., Yang, F., Li, B., Ren, X., Zhang, X., & Hu, W. Molecular cocrystals: design, charge-transfer and optoelectronic functionality. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20(9), 6009-6023.

<sup>6</sup> G. R. Desiraju, *Nature*, **2001**, 412, 397-400.

<sup>7</sup> Nangia, A. Supramolecular chemistry, and crystal engineering. *J Chem Sci*, **2010**, 122, 295-310.

<sup>8</sup> Yu, P., Zhen, Y., Dong, H., & Hu, W. Crystal engineering of organic optoelectronic materials. *Chem*, **2019**, 5 (11), 2814-2853.

<sup>9</sup> Desiraju, G. R. Supramolecular synthons in crystal engineering a new organic synthesis. *Angew. Chem.*, 1995, 34(21), 2311-2327.

<sup>10</sup> Dandekar, P., Kuvadia, Z. B., & Doherty, M. F. Engineering crystal morphology. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2012**, 43, 359-386.

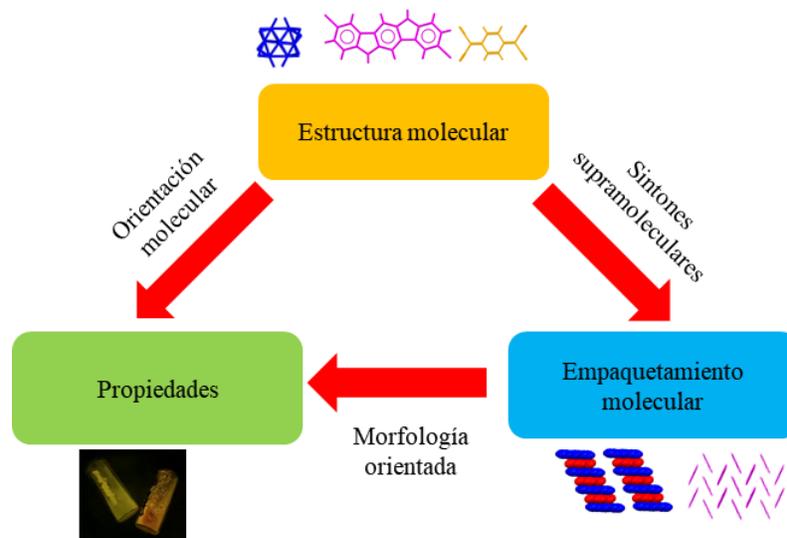


Figura 2. Relación entre estructura molecular, empaquetamiento y propiedades en el diseño en la ingeniería de cristales.  
Figura adaptada de la referencia 7.

Desde el punto de vista de la funcionalidad y/o características del producto final, la elección de la molécula inicial que constituye el sólido es muy importante. Recientemente, ha crecido el interés en la obtención de cristales con propiedades luminiscentes muy específicas y, por lo tanto, se han elegido compuestos altamente conjugados cuyas características emisivas pueden ser sutilmente modificadas formando numerosos cocristales. Estos nuevos arreglos presentan variaciones de absorción o emisión, con diversas aplicaciones potenciales en el campo de la optoelectrónica.<sup>11</sup>

Desde otra perspectiva, en nuestro grupo de investigación se han explorado cocristales empleando carbazol y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), los cuales presentan movimiento rotacional interno, con el propósito de estudiar si la movilidad está asociada a otras propiedades macroscópicas de los cristales, por ejemplo, el efecto termosaliente, el cual es un cambio estructural súbito promovido por la temperatura que se caracteriza por saltos de los cristales.<sup>12</sup> De forma complementaria, es pertinente notar que otros grupos de investigación han desarrollado cocristales fluorescentes que contienen grupos azo, los cuales responden a estímulos como luz o calor, generando un movimiento molecular dentro del cristal por los cambios configuracionales *cis-trans*.<sup>13</sup>

<sup>11</sup> Sun, L., Zhu, W., Zhang, X., Li, L., Dong, H., & Hu, W. Creating Organic Functional Materials beyond Chemical Bond Synthesis by Organic Cocrystal Engineering. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(46), 19243-19256.

<sup>12</sup> Colin-Molina, A., Karothu, D. P., Jellen, M. J., Toscano, R. A., Garcia-Garibay, M. A., Naumov, P., & Rodríguez-Molina, B. Thermosalient amphidynamic molecular machines: Motion at the molecular and macroscopic scales. *Matter*, **2019**, *1*(4), 1033-1046.

<sup>13</sup> Hutchins, K. M., Unruh, D. K., Verdu, F. A., & Groeneman, R. H. Molecular pedal motion influences thermal expansion properties within isostructural hydrogen-bonded co-crystals. **2018**, *Cryst. Growth Des.*, *18*(2), 566-570.

## 2. Propuesta y Justificación

Considerando los antecedentes mencionados arriba, en el presente proyecto se planteó explorar el uso de derivados de indol[3,2-*b*]carbazol (**ICZ**) para formar enlaces de hidrógeno y halógeno en la búsqueda de nuevos cocristales sus propiedades ópticas. El indol[3,2-*b*]carbazol (**ICZ**) es una molécula conjugada forma parte de una familia de 5 isómeros que se diferencian por los sitios de fusión entre la unidad de indol a la del carbazol.<sup>14</sup> Los dos nitrógenos presentes crean una estructura completamente aromática que disminuye los niveles HOMO y favorecen su fotoestabilidad.<sup>15</sup> A pesar del uso de **ICZ** en dispositivos optoelectrónicos, se ha utilizado muy poco para la formación de cocristales,<sup>16,17</sup> por lo que le confiere una gran novedad a este proyecto. Un antecedente importante de nuestro grupo de investigación describe el uso del isómero indol[3,2-*b*]carbazol en cocristales DABCO como coformador.<sup>18</sup>

Desde el punto de vista de la ingeniería de cristales, se puede visualizar al heterociclo **ICZ** como un bloque de construcción que cuenta con dos grupos NH en posiciones antiparalelas los cuales pueden actuar como donadores de hidrógeno. Esta molécula tiene además una conjugación extendida y es fluorescente, por lo cual puede ser susceptible a formar interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Además, la incorporación de átomos de halógeno en su estructura es factible y abre posibilidades de incluir grupos funcionales que pueden facilitar las interacciones con diversos coformadores.

Considerando las diversas características de la molécula **ICZ**, se eligieron 4 conformadores dinitrogenados para formar nuevos cocristales, etiquetados como **DABCO**, **AzoBipy**, **BipyEt** y **Phen**. (Esquema 1) los cuales pueden funcionar como aceptores de enlaces de hidrógeno, como se describe brevemente a continuación.

---

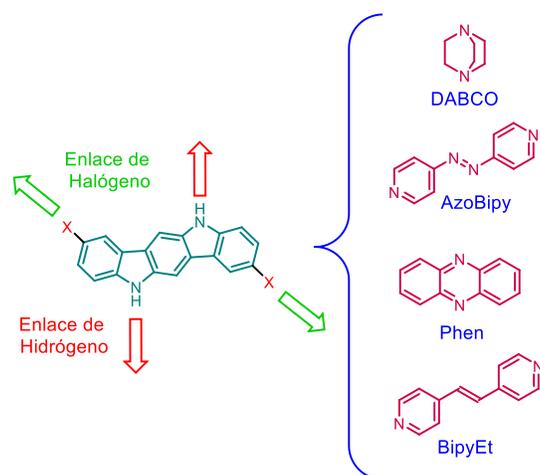
<sup>14</sup> Janosik, T., Rannug, A., Rannug, U., Wahlstrom, N., Slatt, J., & Bergman, J.. Chemistry and properties of indolocarbazoles. *Chem. Rev.*, **2018** *118*(18), 9058-9128.

<sup>15</sup> Svetlichnyi, V. M., Alexandrova, E. L., Miagkova, L. A., Matushina, N. V., Nekrasova, T. N., Tameev, A. R., & Kudryavtsev, V. V. Photophysical properties of indolo[3,2-*b*]carbazoles as a promising class of optoelectronic materials. *Semiconductors*, **2010**, *44*(12), 1581-1587.

<sup>16</sup> Stojaković, J., Whitis, A. M., & MacGillivray, L. R. Discrete Double-to-Quadruple Aromatic Stacks: Stepwise Integration of Face-to-Face Geometries in Cocrystals Based on Indolocarbazole. **2013**. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *52*(46), 12127-12130.

<sup>17</sup> Liu, C. H., Niazi, M. R., & Perepichka, D. F. (2019). Strong Enhancement of  $\pi$ -Electron Donor/Acceptor Ability by Complementary DD/AA Hydrogen Bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *131*(48), 17473-17482.

<sup>18</sup> Hernández-Morales, E.A, Derivados de indolcarbazol: nuevos componentes moleculares en la preparación de cocristales ensamblados por enlace de hidrógeno, Tesis de Licenciatura, UNAM, 2021.



Esquema 1. Diseño de cocristales basados en derivados de ICZ y coformadores dinitrogenados

El compuesto **1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO)** es una amina terciaria en forma globular tiene un  $pK_{a1}$  de 8.5, y ha sido utilizado para formar cocristales por enlace de hidrógeno, que en varios casos presenta dinámica rotacional dentro de cocristales.<sup>19,20</sup> El compuesto (*E*)-**4,4'-azodipiridina (AzoBipy)** contiene dos piridinas unidas por un grupo *azo*, y ha sido empleado ampliamente debido a que presenta una isomerización *cis-trans* por efecto de la luz.<sup>21</sup> El compuesto **1,2-di-(4-piridil)etileno (BipyEt)** tiene un grupo etileno que une a los anillos de piridina y también puede presentar una isomerización *cis-trans*.<sup>22</sup> Finalmente, el compuesto **fenazina (Phen)** es un heterociclo aromático fusionado que se ha empleado en cocristales con propiedades conductivas interesantes.<sup>23</sup>

<sup>19</sup> Ji, C., Li, S., Deng, F., Liu, S., Asghar, M. A., Sun, Z., & Luo, J. Bistable N–H··· N hydrogen bonds for reversibly modulating the dynamic motion in an organic co-crystal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(16), 10868-10872.

<sup>20</sup> Jiang, X., Duan, H. B., Jellen, M. J., Chen, Y., Chung, T. S., Liang, Y., & Garcia-Garibay, M. A. Thermally activated transient dipoles and rotational dynamics of hydrogen-bonded and charge-transferred diazabicyclo [2.2. 2] octane molecular rotors. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(42), 16802-16809.

<sup>21</sup> Bushuyev, O. S., Corkery, T. C., Barrett, C. J., & Frišćić, T., Photo-mechanical azobenzene cocrystals and in situ X-ray diffraction monitoring of their optically-induced crystal-to-crystal isomerization. *Chem. Sci.*, **2014**, 5(8), 3158-3164.

<sup>22</sup> Ding, X., Crawford, A. W., Derrick, W. P., Unruh, D. K., Groeneman, R. H., & Hutchins, K. M. Thermal Expansion Properties and Mechanochemical Synthesis of Stoichiometric Cocrystals Containing Tetrabromobenzene as a Hydrogen-and Halogen-Bond Donor. *Eur. J. Chem.*, **2021**, 27(66), 16329-16333.

<sup>23</sup> Horiuchi, S., Ishii, F., Kumai, R., Okimoto, Y., Tachibana, H., Nagaosa, N., & Tokura, Y. Ferroelectricity near room temperature in co-crystals of nonpolar organic molecules. *Nat. Mater.*, **2005**, 4(2), 163-166.

### **3. Hipótesis**

Es posible formar cocristales entre derivados halogenados del indol[3,2-b]carbazol y coformadores dinitrogenados, los cuales exhibirán cambios en las propiedades ópticas respecto a las moléculas individuales.

## 4. Objetivos

### Objetivo general

Sintetizar y caracterizar en estado sólido una nueva serie de cocrisales empleando derivados halogenados de indolcarbazol (**ICZ**) y compuestos dinitrogenados, para estudiar sus propiedades ópticas resultantes.

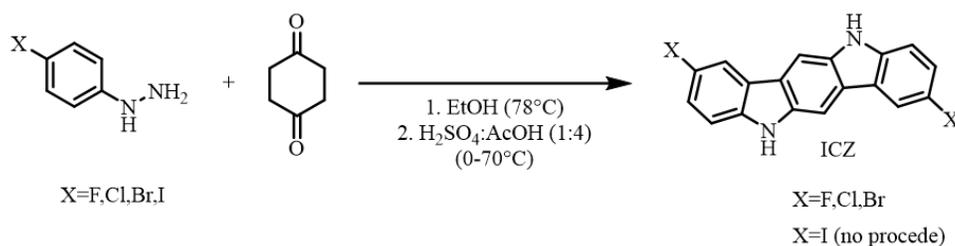
### Objetivos particulares

- Sintetizar los compuestos halogenados de indol[3,2-b]carbazol conteniendo átomos de flúor, cloro, bromo y yodo y caracterizarlos por medio de difracción de rayos X de monocristal.
- Explorar la obtención de una serie de cocrisales por medio de molienda asistida por disolvente y caracterizar los sólidos resultantes mediante espectroscopía infrarroja, y difracción de rayos X de polvos.
- Obtener monocristales por evaporación lenta de disolvente entre los derivados halogenados de indol[3,2-b]carbazol con los coformadores **DABCO**, **AzoBipy**, **BipyEt**, **Phen**
- Estudiar las propiedades ópticas de los cocrisales resultantes.

## 5. Resultados

### 5.1 Síntesis y difracción de rayos X de una familia de 2,8-halo-indol[3,2-b]carbazol

La ruta para la formación de derivados de indol[3,2-*b*]carbazol con átomos de flúor, cloro, bromo y yodo en las posiciones 2 y 8 del heterociclo consistió en la síntesis de indoles de Fischer y se empleó una modificación a la síntesis reportada por Robinson.<sup>24</sup> El Esquema 2 muestra a las 4-halo-fenilhidrazinas y 1,4-ciclohexanodiona que son las sustancias de partida para formar a dicho heterociclo.



Esquema 2. Ruta de síntesis para formar los derivados halogenados de indolcarbazol

La síntesis se realizó en dos etapas, la primera consistió en reaccionar las 4-halo-fenilhidrazinas con 1,4-ciclohexanodiona, en este paso se obtuvo un precipitado que según los análisis por espectrometría de masas correspondió a las bisfenilhidrazonas, pero debido a su baja estabilidad se utilizó el precipitado sin mayor purificación; la segunda etapa consistió en un tratamiento ácido para ciclar las bisfenilhidrazonas y formar los compuestos **F-ICZ**, **Cl-ICZ** y **Br-ICZ**, los rendimientos obtenidos rondan entre 16 y 22 % y su formación se confirmó por medio de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y espectrometría de masas de alta resolución. Con respecto al compuesto con átomos de yodo como sustituyentes, no se logró obtener el producto después de la segunda etapa, ya que en el transcurso de la reacción se formó un sólido aceitoso de color negro con múltiples productos que no pudieron ser aislados. Por lo anterior, este derivado ya no se consideró para la obtención de futuros cocristales.

Para la caracterización en estado sólido de los derivados de **ICZ**, se emplearon diversas técnicas analíticas tales como FTIR-ATR, RMN en estado sólido, difracción de rayos X de polvos, y difracción de rayos X de monocristal. Cabe mencionar que la estructura cristalina del compuesto **Cl-ICZ** se reportó en el año 2012,<sup>25</sup> por tal motivo el sólido obtenido en este trabajo se analizó por medio de rayos X de polvos. El patrón de difracción experimental y el patrón de difracción obtenido a partir de la estructura cristalina reportada se cotejaron y la comparación, que se presenta en la sección de anexos, demuestra que el sólido obtenido corresponde a la fase cristalográfica deseada.

<sup>24</sup> Robinson, B. 568. The Fischer indolisation of cyclohexane-1,4-dionebisphenylhydrazone. *JACS*, 1963, 3097-3099.

<sup>25</sup> Zhao, G., Dong, H., Zhao, H., Jiang, L., Zhang, X., Tan, J., & Hu, W. Substitution effect on molecular packing and transistor performance of indolo[3,2-*b*]carbazole derivatives. *J. Mater. Chem.* **2012**. 22(10), 4409-4417.

Por otro lado, las estructuras cristalinas de los compuestos con átomos de flúor y bromo no han sido reportadas, de acuerdo con la búsqueda realizada en la base de datos de la *Cambridge Crystallographic Data Centre* CCDC. Con la finalidad de conocer dichas estructuras cristalinas se realizaron experimentos para obtener cristales adecuados para la difracción. Los derivados de **ICZ** resultaron insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes a excepción de dimetilsulfoxico (DMSO) y dimetilformanida (DMF), por lo que se seleccionaron como disolventes de cristalización, la solubilidad en estos disolventes a temperatura ambiente oscila entre 8 y 10 mg/mL, siendo el menos soluble el compuesto bromado. A partir de disoluciones saturadas de los compuestos **F-ICZ** y **Br-ICZ** (10 mg/1mL) en DMF y (DMSO) respectivamente, crecieron cristales en forma de romboides y prismas. La Figura 3 a) y b) muestra las estructuras cristalinas del **F-ICZ** y **Br-ICZ**, ambos compuestos cristalizaron en un grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$  con 2 moléculas por celda unidad ( $Z$ ) y con una unidad asimétrica ( $Z'$ ) de 0.5 moléculas. Las moléculas adoptaron un empaquetamiento tipo espina de pescado como indica la Figura 3 c) y d), se halló que cada molécula dentro del cristal interacciona con cuatro moléculas a su alrededor por medio de interacciones  $N-H\cdots\pi$  y  $C-H\cdots\pi$ , el ángulo formado por los planos de cada molécula es de  $51.97^\circ$  y  $52.49^\circ$ , respectivamente Figura 3 e) y d).

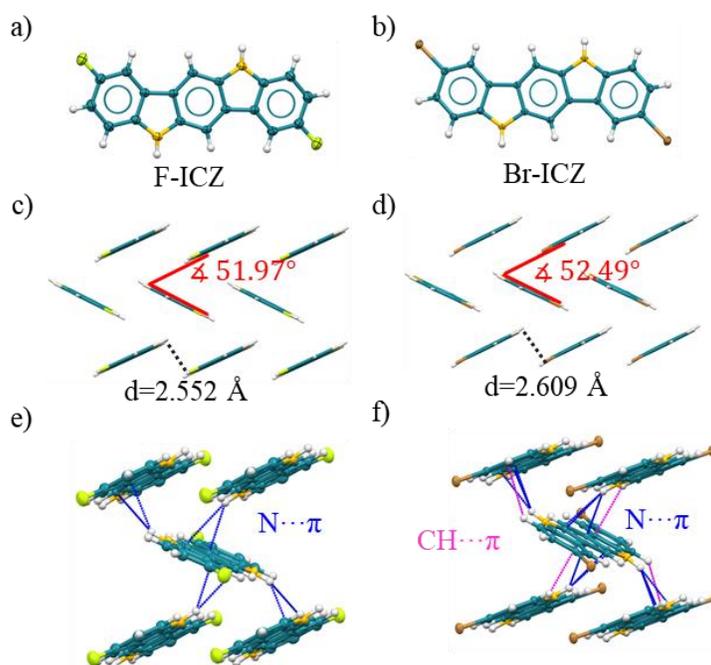


Figura 3. Compuesto **F-ICZ** a) estructura cristalina, c) empaquetamiento e) interacciones intermoleculares, compuesto **Br-ICZ** b) estructura cristalina, d) empaquetamiento, f) interacciones intermoleculares

## 5.2 Síntesis de cocrystalos con DABCO

Para la construcción de cocrystalos entre los derivados de **ICZ** y los cofomadores dinitrogenados optamos por dos metodologías comúnmente empleadas en la ingeniería de cocrystalos; con el fin de obtener cristales aptos para la difracción de rayos X de monocristal

se prefirió utilizar disoluciones saturadas, complementariamente, se empleó molienda mecánica con el objetivo de obtener *polvos* con el empaquetamiento cristalino deseado y en buena cantidad para los diferentes análisis. En las secciones subsecuentes se discuten los pormenores más relevantes de cada uno de los métodos empleados.

### *Molienda asistida por disolvente (Liquid Assisted Grinding)*

Es una técnica que se utiliza con frecuencia para la formación de cocristales, se basa en aplicar energía mecánica a dos sustancias con el fin de favorecer la interacción entre ellas, además se emplea un disolvente auxiliar el cual fungirá como lubricante, y romperá la red cristalina de las moléculas participantes.<sup>26</sup> Las variables exploradas en este trabajo fueron el disolvente auxiliar, el tiempo de molienda y en algunos casos la estequiometría utilizada; estas condiciones se encuentra en la sección de Metodología. En los experimentos LAG se utilizaron muestras cristalinas de las materias primas y se verificó que los patrones obtenidos a partir de la estructura cristalina coincidieran con los datos de obtenidos por difracción de rayos x de polvos, estas comparaciones están disponibles en la sección de Anexos.

Considerando que tanto los derivados de indolcarbazol y **DABCO** tienen dos sitios que pueden participar en enlaces de hidrógeno, se utilizó inicialmente una estequiometría 1:1; así mismo, se empleó DMSO como disolvente debido a que ambas moléculas son solubles en este disolvente.

Los sólidos obtenidos se analizaron por medio de espectroscopia infrarroja FTIR mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), a manera de ejemplo, la Figura 4 muestra los espectros de FTIR-ATR de **F-ICZ**, **DABCO** y de los sólidos resultantes; se encontró que la vibración en el infrarrojo atribuida al *estiramiento* del grupo NH de los derivados de indolcarbazol se localiza entre 3390-3400  $\text{cm}^{-1}$  y presentó una intensidad media, por otra parte, las vibraciones características correspondientes a los enlaces CH de la molécula de **DABCO** se encuentran por debajo de 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Tras una serie de experimentos iniciales de LAG (las condiciones se encuentran en la sección experimental) se observó que al utilizar un equivalente/mol de **DABCO**, la señal de vibración del grupo NH en el infrarrojo disminuyó marcadamente su intensidad con respecto al **F-ICZ** puro; en una segunda prueba de molienda, se adicionó un equivalente extra de **DABCO** lo que resultó en una disminución más notable que al utilizar solo un equivalente/mol.

---

<sup>26</sup> Braga, D., Maini, L., & Grepioni, F. Mechanochemical preparation of co-crystals. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(18), 7638-7648.

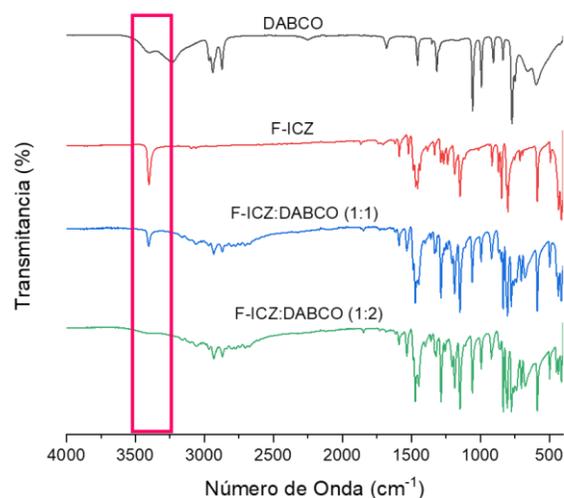


Figura 4. Espectros de FTIR-ATR de las pruebas LAG para las moléculas F-ICZ y DABCO. Condiciones: 10 min, DMSO.

De forma análoga, los sólidos obtenidos etiquetados como **Cl-ICZ:DABCO** y **Br-ICZ:DABCO**, también se caracterizaron por medio de FTIR-ATR, igualmente mostraron una disminución de la intensidad de la vibración NH (Anexo I). Estos datos otorgan evidencia de la interacción en el estado sólido por medio de enlace de hidrógeno entre ambas moléculas. Al adicionar dos equivalentes de DABCO, la cantidad de enlaces de hidrógeno aumenta entre ambas moléculas y en consecuencia la señal disminuye, no obstante, a través de la información proporcionada de los análisis de infrarrojo no es posible conocer parámetros estructurales, por ejemplo, distancia de enlace de hidrógeno, acomodo entre las moléculas, tampoco si existe mezcla de fases entre materias primas y el cocrystal o si se trata de una muestra de naturaleza cristalina o amorfa; y con el fin de conocer a detalle esta información, se realizaron experimentos en disolución para obtener monocristales.

#### *Cocrystalización en disolución*

La *evaporación de disolvente* ha sido una de las técnicas de cristalización más sencillas y recurrentes en la ingeniería de cristales, se basa en la evaporación gradual de un disolvente para que la o las sustancias disueltas aumenten su concentración y favorezca el proceso de nucleación y cristalización. Por tal motivo se suelen seleccionar disolventes con bajos puntos de ebullición. En el caso de los derivados de los ICZ la solubilidad está limitada a DMF y DMSO, dos disolventes que tienen altos puntos de ebullición, por otra parte, la diferencia de solubilidad entre DABCO y los indolcarbazol en este disolvente resultó ser grande, por ejemplo, la concentración adecuada para que crezcan cristales del compuesto **F-ICZ** en DMSO rondó los 10mg/mL, y con **DABCO** fue posible disolver hasta 45 mg/mL, por esta razón en los experimentos realizados con cantidades equimolares entre el **F-ICZ** y **DABCO** resultó en la cristalización individual del **F-ICZ** mientras que **DABCO** se mantuvo disuelto. Con esto en mente, se planteó utilizar un exceso de coformador con el fin de saturar la

disolución y favorecer la cocrystalización. Bajo este razonamiento, se exploró la cantidad de **DABCO** empleada y en las pruebas subsecuentes se incrementó gradualmente la proporción de coformador desde 3, 5, 10, 15 y hasta 20 equivalentes/mol. Es importante mencionar que los cristales obtenidos tras estos experimentos se analizaron visualmente bajo el microscopio donde se tomó nota del color y forma de los cristales, además de esta inspección cualitativa se determinó el punto de fusión de estos, y en algunos casos donde no fue posible discriminar de forma visual de los cristales de materia prima, se determinaron los parámetros de celda del cristal mediante difracción de rayos X.

Los cristales obtenidos de los experimentos en los que se utilizaron de 1 a 10 equivalentes de **DABCO** la cocrystalización no procedió y solo se obtuvieron cristales de **F-ICZ**. Por otro lado, las pruebas con 20 equivalentes de **DABCO** provocó la precipitación separada de los compuestos.

La Figura 5 muestra los cristales obtenidos en el experimento con 15 equivalentes de **DABCO** después 3 días, éstos resultaron ser de hábito prismático y de color amarillo, bajo el microscopio equipado con una fuente de luz con polarización cruzada se detectaron diversos colores en los cristales que variaron al rotar la platina de observación, es importante enfatizar que estos cambios de color no se observan en los cristales del compuesto **F-ICZ** puro, también, se determinó el punto de fusión de los cristales encontrados con un aparato de Fisher-Jones, cuando la temperatura alcanzó los 110°C y hasta los 160°C los cristales se opacaron, sin embargo el compuesto **F-ICZ** el punto de fusión no se observó incluso calentando hasta 250 °C, mientras que **DABCO** sublimó lentamente a partir de los 90°C, con estas observaciones se demostró que los cristales son una entidad diferente al **F-ICZ** y se plantearon tres posibilidades acerca de identidad de este cristal: a) solvato, b) polimorfo cristalino, o c) cocrystal. Con la difracción de rayos X de monocristal se confirmó la formación del cocrystal **F-ICZ:DABCO**.

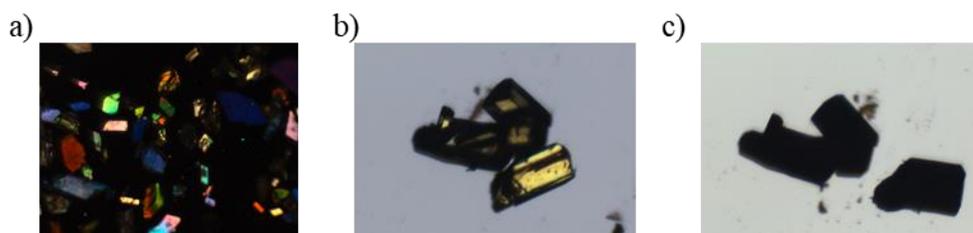


Figura 5. Pruebas de cristalización **F-ICZ** y 15 equivalentes de **DABCO**, a) cristales bajos la luz polarizada, b) cristales antes del calentamiento y c) cristales después del calentamiento

Considerando lo anterior, se estableció que un exceso de **DABCO** es necesario para favorecer la cocrystalización, por lo cual se realizaron una serie de experimentos para encontrar la cantidad de **DABCO** necesaria para formar los cocrystalos restantes, en los casos donde la concentración de **DABCO** fue de 40 a 50 mg/mL se obtuvieron cristales prismáticos de color amarillo y que al calentar entre 130 a 160 °C se opacaron lentamente, como en el caso de los cristales de **F-ICZ:DABCO**, los análisis de estos cristales por medio de difracción de rayos

X de monocristal confirmaron la formación de los cocristales **Cl-ICZ:DABCO** y **Br-ICZ:DABCO**. Que los cocristales al calentarse se hayan opacado se atribuyó a la sublimación de DABCO y por consiguiente descomposición del cocrystal; para conocer a detalle estos cambios dependientes de la temperatura se realizarán estudios de termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En las secciones posteriores se discuten a detalle los aspectos más relevantes de estructuras cristalinas de los tres cocristales obtenidos.

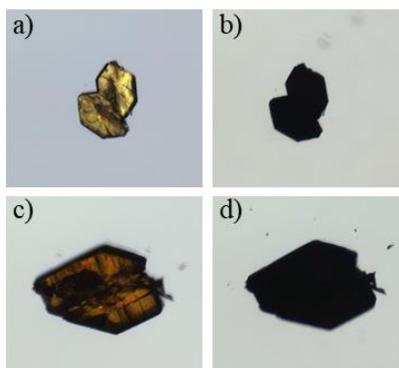


Figura 6. Cristales de a) Cl-ICZ:DABCO y b) Br-ICZ antes del calentamiento, b) y d) después del calentamiento

### 5.3 Difracción de Rayos X de monocristal

#### F-ICZ:DABCO

La colección de datos cristalográficos se realizó a 25 °C (298 K), el cocrystal cristalizó en un grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ . La estructura cristalina mostró un empaquetamiento alternado entre **F-ICZ** y **DABCO** con una estequiometría 1:1 entre dichas moléculas. Se halló una interacción de enlace de hidrógeno  $NH \cdots N$  débil, con una distancia entre el hidrógeno del donador y el nitrógeno aceptor de 2.002 Å, la distancia entre los átomos de nitrógeno es 2.855 Å y el ángulo  $N-H \cdots N$  es de 137.5°. Se encontró un arreglo escalonado entre las moléculas de F-ICZ, con una distancia centroide-centroide entre las moléculas de DABCO de 6.514 Å (Figura 7).

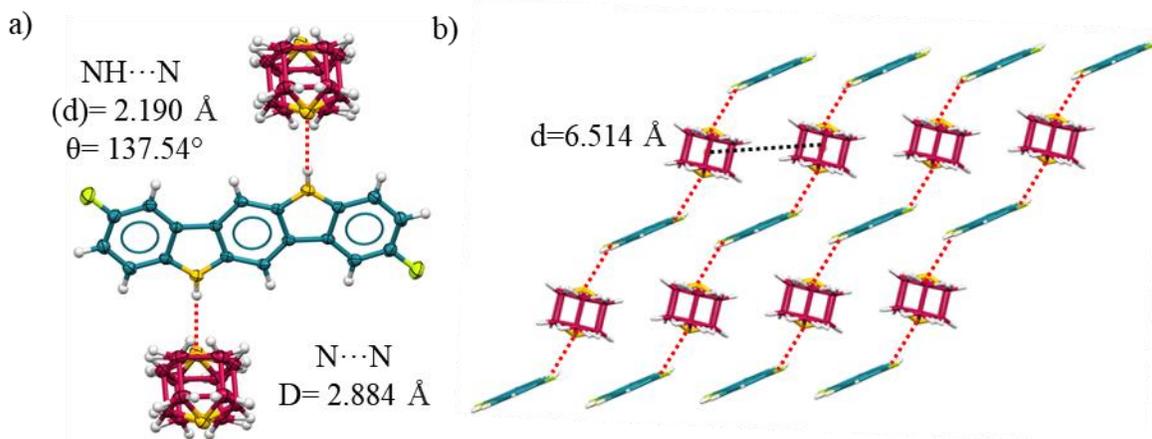


Figura 7. Cocrystal F-ICZ:DABCO a) enlace de hidrógeno, b) empaquetamiento entre el indolcarbazol y DABCO

Cada molécula de **DABCO** tiene a su alrededor cuatro moléculas de **F-ICZ** que forman una cavidad romboide cuyas dimensiones se estimaron en 9.502 Å por lado y ángulos de 86.78° y 93.22°, en la Figura 8 se muestran las cavidades que forman las cuatro moléculas de indolcarbazol y el apilamiento en forma de T, también llamado *borde-cara* entre las moléculas de **F-ICZ**, además, las molécula de **DABCO** adoptan dos diferentes orientaciones dentro de las cavidades, es decir, que los ejes formados por los dos átomos de nitrógeno formaron un ángulo de 72.45°.

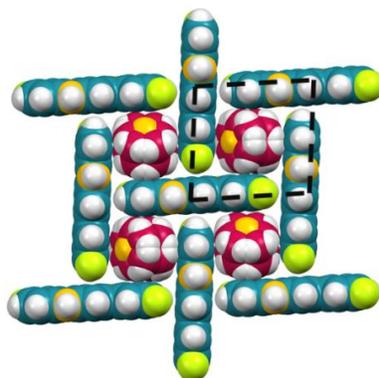


Figura 8. Cavidades en forma de romboide formadas entre los F-ICZ y DABCO en diferentes orientaciones.

### Cl-ICZ:DABCO

El cocrystal cristalizó en un grupo espacial triclínico *P*-1 con una unidad asimétrica (*Z'*) de 0.5 moléculas. Se encontró que las moléculas de DABCO y **Cl-ICZ** se enlazaron por enlaces de hidrógeno fuertes como indica la Figura 9 a) la distancia entre el hidrógeno del donador y el nitrógeno aceptor es 2.002 Å; la distancia entre los átomos de nitrógeno es de 2.885 Å y un ángulo N-H...N es de 171.45°. Por otro lado, se encontraron interacciones de halógeno Cl-Cl Tipo I, con un ángulo de 149.08° y distancia entre los átomos de 3.340Å (Figura 9b).

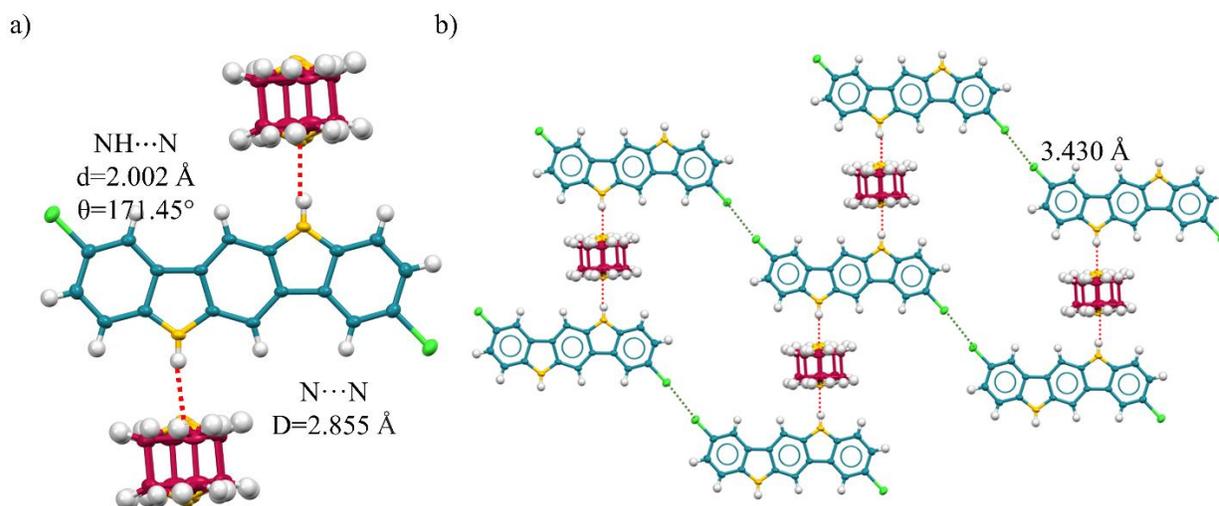


Figura 9. Cocrystal C-ICZ:DABCO a) parámetros geométricos del enlace de hidrógeno, b) enlaces de hidrógeno y halógeno tipo I

Además, las moléculas de DABCO están separadas por una distancia centroide-centroide de 6.422 Å, y la distancia entre los átomos de carbono más próximos fue de 3.310 Å. Las moléculas de **Cl-ICZ** se encontraron acomodadas de forma escalonada, con una distancia entre los planos formados por los heterociclos de 3.446 Å. Además, se encontraron múltiples interacciones CH $\cdots$ CH entre ambas moléculas que estabilizan la red cristalina. (Figura 10)

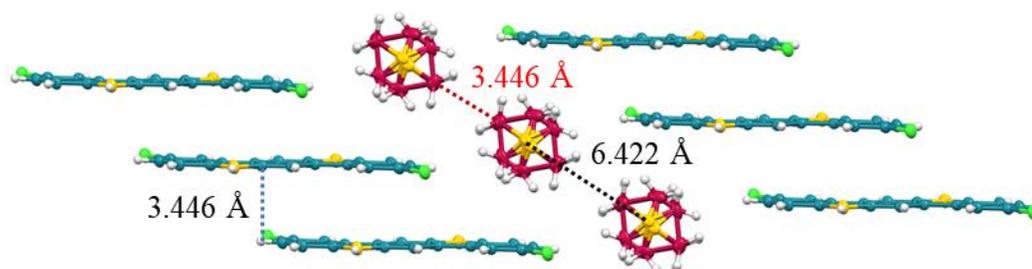


Figura 10. Acomodo de las moléculas de DABCO y Cl-ICZ

### Br-ICZ:DABCO

El cocrystal cristalizó en un grupo espacial triclínico *P*-1, con una unidad asimétrica (*Z'*) de 0.5, se encontró que las moléculas de **DABCO** y **Br-ICZ** se enlazaron por enlaces de hidrógeno fuertes con las siguientes dimensiones; la distancia entre el hidrógeno del donador y el nitrógeno aceptor es 2.138 Å, la distancia entre los átomos de nitrógeno es de 2.912 Å un ángulo N-H $\cdots$ N es de 174.20°. Por otro lado, se encontraron interacciones de halógeno Br-Br tipo I con un ángulo de 147.89° y distancia entre los átomos de 3.480 Å (Figura 11).

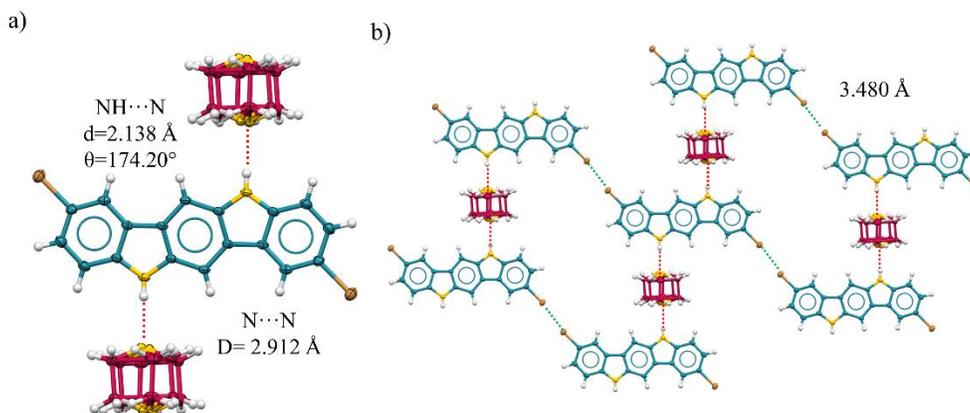


Figura 11. Cocrystal Br-ICZ:DABCO a) parámetros geométricos del enlace de hidrógeno, b) geometría de los enlaces de hidrógeno y enlaces de halógeno

La distancia entre los planos horizontales formados por las moléculas de **Br-ICZ** fue de 3.500 Å, se encontró una distancia entre los átomos de carbono de **DABCO** de 3.123 Å y la distancia entre los centroides de **DABCO** fue de 6.339 Å (Figura 12).

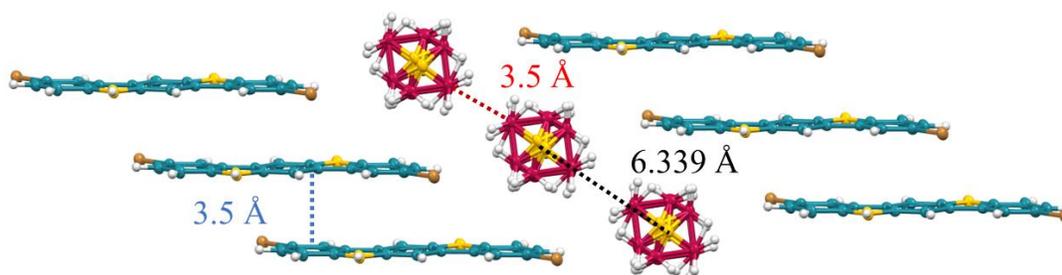


Figura 12. Acomodo de las moléculas de DABCO y Cl-ICZ

De este análisis destacan varios puntos importantes: primero, independientemente del arreglo mostrado en los 3 cocristales la molécula de DABCO presentó desorden cristalográfico como muestra la Figura 13, con base en trabajos previos sobre rotores moleculares,<sup>27,28</sup> muy probablemente este desorden se debe a la rotación de **DABCO**.

<sup>27</sup> Colin-Molina, A., Arcudia, J., López-López, E. R., Jellen, M. J., García-González, M. C., Merino, G., & Rodríguez-Molina, B. Multicomponent Crystals with Two Fast Reorienting Constituents Over Perpendicular Noncovalent Axes. *Cryst. Growth Des.*, **2021**, 22(1), 673-680.

<sup>28</sup> Navarro-Huerta, A., Jellen, M. J., Arcudia, J., Teat, S. J., Toscano, R. A., Merino, G., & Rodríguez-Molina, B. (2021). Tailoring the cavities of hydrogen-bonded amphidynamic crystals using weak contacts: towards faster molecular machines. *Chem. Sci.*, 12(6), 2181-2188.



Figura 13. Desorden de la molécula de DABCO en los tres cocristales.

Segundo, las estructuras cristalinas de los cocristales **Cl-ICZ:DABCO** y **Br-ICZ:DABCO** compartieron grandes similitudes como grupo espacial, constantes de celda, y también en el empaquetamiento y en las interacciones intermoleculares y por tanto se puede establecer que son cristales isoestructurales. Tercero, puede justificarse que con el derivado fluorado no se hayan encontrado interacciones F---F, resultado de la diferencia en la polarizabilidad de los átomos, ya que el flúor al ser un átomo con menor radio atómico y con mayor electronegatividad, exhibe menos polarizabilidad y tenga un carácter más parecido a un aceptor de protones.<sup>29</sup>

#### 5.4 Exploración de la cocrystalización con otros coformadores

##### *Cocrystalización con AzoBipy, BipyEt y Fenazina*

Para la obtención de cocristales con los coformadores dinitrogenados restantes se realizaron experimentos de *LAG* y en disolución. En el caso de la disolución, se efectuaron pruebas con un exceso de coformador debido a la diferencia de solubilidades encontradas, siguiendo la metodología descrita en la sección anterior con el coformador **DABCO**. Se exploraron diversas relaciones estequiométricas, por ejemplo 1:1, 1:2, 1:3, 1:6, 1:8 y 1:10 entre los derivados de indolcarbazol y diferentes coformadores, también se exploraron diferentes temperaturas de cristalización por ejemplo 4 °C y temperatura ambiente, sin embargo, aún no se han encontrado las condiciones favorables de cocrystalización.

De forma paralela, se efectuaron experimentos de *LAG* entre los 3 derivados halogenados de indolcarbazol y los coformadores **AzoBipy**, **BipyEt** y **Phen**, los sólidos resultantes se analizaron mediante FTIR-ATR y difracción de rayos X de polvos.

A manera de ejemplo, la Figura 14 muestra la prueba *LAG* entre el sólido compuesto por **Cl-ICZ** y **AzoBipy**; el color de los compuestos antes de la molienda fue amarillo pálido y rojo, respectivamente, después de la molienda el sólido mostró un color anaranjado.

<sup>29</sup> Reichenbacher, K., Süß, H. I., & Hulliger, J. Fluorine in crystal engineerin “the little atom that could”. *Chem. Soc. Rev.*, **2005** 34(1), 22-30.

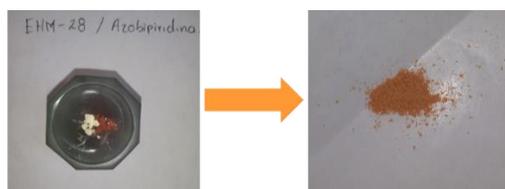


Figura 14. Apariencia de los sólidos Cl-ICZ (amarillo pálido) y AzoBipy antes y después de la molienda. Disolvente:

THF

El espectro de FTIR-ATR de este sólido se muestra en la Figura 15 a), dicho análisis no mostró diferencias importantes en la señal correspondiente a la vibración de estiramiento de NH. De forma general, en todas las pruebas de LAG realizadas tampoco se encontraron diferencias notables en los espectros de infrarrojo, la ausencia de cambios se atribuyó al uso de THF como disolvente, ya que, si bien los coformadores dinitrogenados son solubles en dicho disolvente, éste no solubiliza a los derivados halogenados de ICZ y la interacción de ambos sólidos pudo no ser favorable.

Por tal motivo, en una segunda prueba se decidió utilizar DMSO como disolvente auxiliar y los sólidos se estudiaron mediante PXRD; a manera de ejemplo, la Figura 15 b) muestra los difractogramas de polvos obtenidos entre Cl-ICZ y AzoBipy.

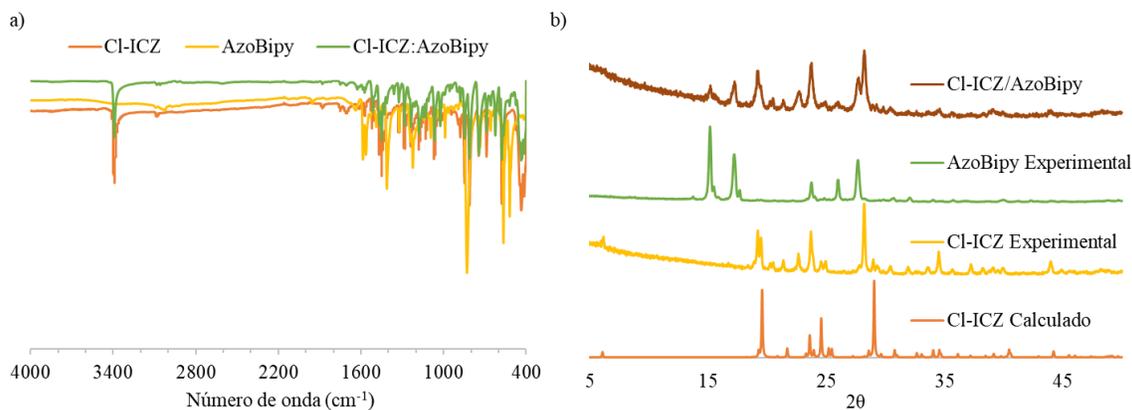


Figura 15. Pruebas LAG entre Cl-ICZ y AzoBipy a) FTIR-ATR y b) difracción de rayos x de polvos

Al analizar los picos de cada difractograma correspondiente a este experimento de LAG, se estimó que en su mayoría la fase resultante se ajusta más a una mezcla física de los sólidos de partida que a la formación de una nueva fase, debido a que no se encontraron nuevos picos de difracción. Es importante mencionar que esta observación se cumple para los sólidos con el coformador AzoBipy, mientras que para el coformador BipyEt no se aprecian los picos de BipyEt y quizás se deba a la pérdida de cristalinidad de este coformador durante la molienda.

Actualmente, se mantienen los esfuerzos por hallar las condiciones adecuadas de cocrystalización. Se plantea que posteriormente se puede explorar otros métodos de mecanosíntesis, como aumentar los tiempos de molienda, implementar el uso de un molino planetario o *shaker*.

## 5.5 Cambios en las propiedades ópticas de los cocristales

### *Pleocroísmo*

Como se mencionó en la sección de formación de cocristales, encontramos que los cristales de **F-ICZ:DABCO** exhiben distintas coloraciones dependiendo de la orientación respecto de la luz polarizada, este fenómeno se conoce como *pleocroísmo*, cual proviene del griego *pléōn* “más” y *chrōma* “color” y que significa “más colores” y es típico de algunos minerales como la alejandrita,<sup>30</sup> tanzanita, turmalina.<sup>31</sup> En contraste, los cocristales **Cl-ICZ:DABCO** y **Br-ICZ:DABCO** no exhibieron pleocroísmo, solo presentaron birrefringencia que es habitual en los cristales.

La inspección meticulosa de los cristales bajo el microscopio permitió reconocer que este fenómeno está presente solo en algunas caras del cristal como se observa en la Figura 16 a). Con ayuda del software Mercury se calculó la morfología del cristal y como muestra la Figura 16 b) el fenómeno de pleocroísmo se presenta cuando la luz incide en alguna de las caras 011, 0-1-1, 01-1 y 0-1-1 del cristal.

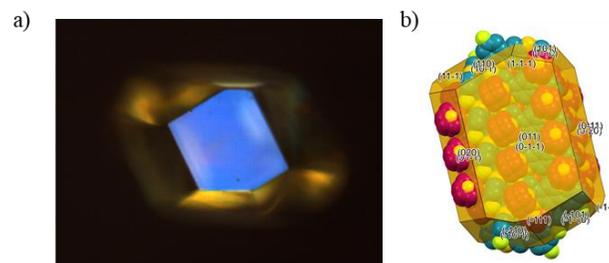


Figura 16 a) cara del cristal donde se hace presente el fenómeno de pleocroísmo, b) cálculo de la morfología del cocrystal F-ICZ:DABCO

La Figura 17 muestra que los colores que exhibidos por el cocrystal son variados y uniformes, sin que la intensidad en el color disminuyera, así mismo se identificaron distintas tonalidades de colores amarillo, naranja, azul y verde que se repitieron cada que el cristal cumplía un giro de 90°.

---

<sup>30</sup> Xie, F., Cao, Y., Ranchon, C., Hart, A., Hansen, R., Post, J.E., Whitney, C.W., Dawson-Tarr, E., Drew, A.J. and Dunstan, D.J., Explanation of the colour change in alexandrites. *Sci. Rep.*, **2020** 10(1), pp.1-6.

<sup>31</sup> Faye, G. H., Manning, P. G., Gosselin, J. R., & Tremblay, R. J. The optical absorption spectra of tourmaline; importance of charge-transfer processes. *The Canadian Mineralogist*, **1974**. 12(6), 370-380.

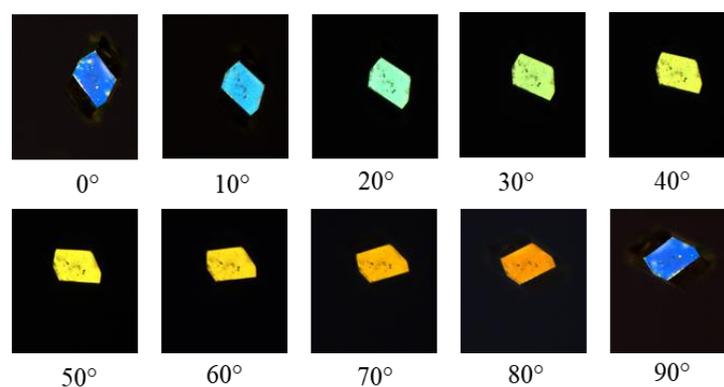


Figura 17. Colores del cocrystal F-ICZ:DABCO en incrementos de 10°. La posición inicial es arbitraria

Cabe recalcar que estos cambios de color intensos en cristales orgánicos no han sido reportados con frecuencia, esto debido a que se requiere un balance entre la intensidad y de la anisotropía en la absorción de luz permitida por la simetría del cristal.<sup>32</sup> Algunas propuestas basadas cocrystalales se han reportado para promover el dicroísmo (dos colores), por ejemplo los cocrystalales basados en fenantrolina y azobencenos experimentan notables cambios de color de rojo a amarillo, dependiendo de la cara del cristal, y el fenómeno está relacionado con la alineación del grupo *azo* en el cristal Figura 18 a) y Figura 18 b).<sup>33</sup> Otro ejemplo basado también en azobencenos y azuleno mostró un fuerte dicroísmo de rojo a azul dependiente de la orientación de los cromóforos (Figura 18 c) y Figura 18 d) ),<sup>34</sup> también un ejemplo con variaciones de color igualmente vistosas con el **F-ICZ:DABCO** es para un cocrystal de transferencia de carga constituido por una diimida piromelítica como aceptor y 5-aminonaftol como donador, los autores lo atribuyen el pleocroísmo mostrado a interacciones de transferencia de carga (CT) bidireccionales dentro del cristal(Figura 18 e y f).<sup>35</sup> Los ejemplos mostrados coinciden que una disposición casi perpendicular entre los cromóforos resulta en pleocroísmo, esto concuerda con lo mostrado por el cocrystal **F-ICZ:DABCO** (Figura 18 g y h). A diferencia de los otros dos cocrystalales obtenidos en este trabajo, los ICZ en todo el cristal tienen la misma orientación y es probable que esta sea la razón por la que no se observa pleocroísmo.

<sup>32</sup> Hirai, D., Yajima, T., Nishio-Hamane, D., Kim, C., Akiyama, H., Kawamura, M., & Hiroi, Z., “Visible” 5d orbital states in a pleochroic oxychloride, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(31), 10784-10789.

<sup>33</sup> Bushuyev, O. S., Friščić, T., & Barrett, C. J. Controlling dichroism of molecular crystals by cocrystallization. **2016**, *Cryst. Growth Des.*, 16(2), 541-545.

<sup>34</sup> Vainauskas, J., Topić, F., Bushuyev, O. S., Barrett, C. J., & Friščić, T. Halogen bonding to the azulene  $\pi$ -system: cocrystal design of pleochroism. *ChemComm*, **2020**, 56(96), 15145-15148.

<sup>35</sup> Blackburn, A. K., Sue, A. C. H., Shveyd, A. K., Cao, D., Tayi, A., Narayanan, A., & Stoddart, J. F., Lock-arm supramolecular ordering: a molecular construction set for cocrystallizing organic charge transfer complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(49), **2014**, 17224-17235.

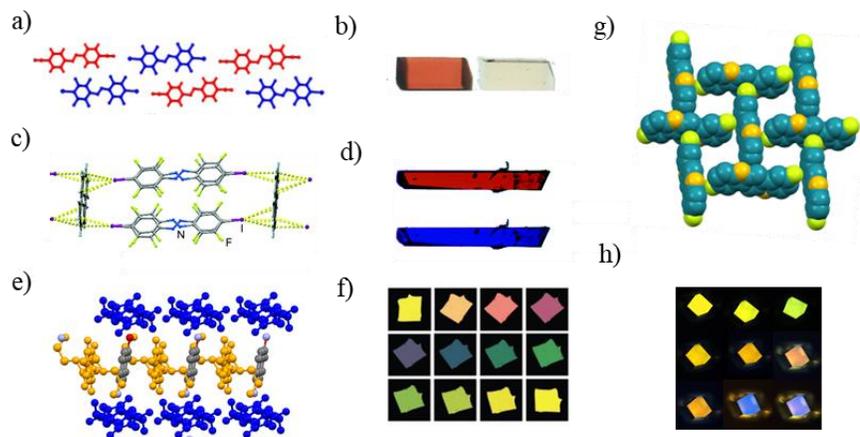


Figura 18. Ejemplos de pleocroísmo y dicroísmo en cocristales. a) y b) ref. 30, c) y d) ref 31, e) y f) ref. 31. g) y h) Comparación con el cocrystal F-ICZ:DABCO

Para proveer una explicación detallada de este fenómeno en los cocristales contenidos en este informe, se requieren más estudios experimentales como la determinación de UV-Vis y fluorescencia con una fuente de luz polarizada, y es posible complementar su descripción con cálculos de DFT. Se planea llevar a cabo los estudios mencionados en un futuro próximo.

### Fosforescencia

Recientemente se reportó que la serie de los 5 isómeros del indolcarbazol sin sustituyentes presenta fosforescencia a baja temperatura.<sup>36</sup> Esta observación, según los autores, se debe al ambiente rígido que existe a baja temperatura lo que restringe los movimientos moleculares y promueve la radiación del estado triplete excitado  $T_1$ .

El artículo anterior motivó el estudio cualitativo del efecto de la cocrystalización sobre la fosforescencia de los derivados de **ICZ** presentados en este documento. Para explorar lo anterior, se prepararon viales con cocristales y los derivado de **ICZ** y éstos se sumergieron en nitrógeno líquido,  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $77\text{ K}$ ), mientras que al mismo tiempo se irradiaron con una lámpara UV. Posteriormente, se realizaron las observaciones de la emisión que se obtiene una vez apagada la luz UV; a manera de ejemplo se incluye el compuesto **CI-ICZ** comparado con el cocrystal **CI-ICZ:DABCO** (Figura 19).

<sup>36</sup> Jian, M., Song, Z., Chen, X., Zhao, J., Xu, B., & Chi, Z., Afterglows from the indolcarbazole families. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 429, 132346.

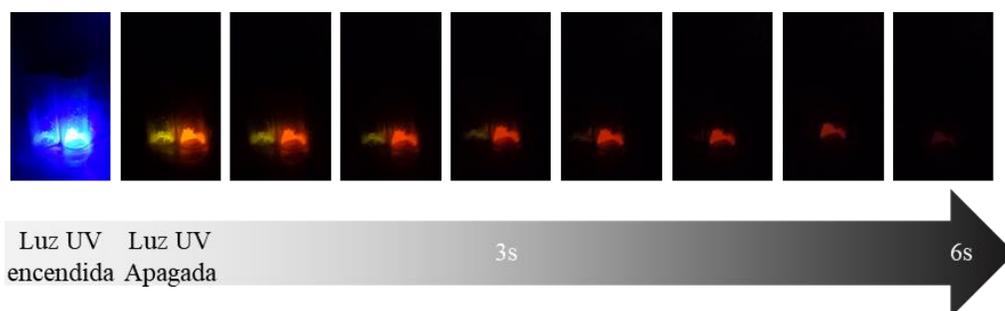


Figura 19. Fosforescencia mostrada a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  por Cl-ICZ (izquierda) y Cl-ICZ:DABCO (derecha)

Luego de la irradiación con la lámpara UV, el compuesto **Cl-ICZ** mostró una fosforescencia a simple vista de color amarillo con una duración de 3 segundos aproximadamente. Por su parte, el cocrystal presentó una fosforescencia de color anaranjado intenso con una duración de aproximadamente 6 segundos.

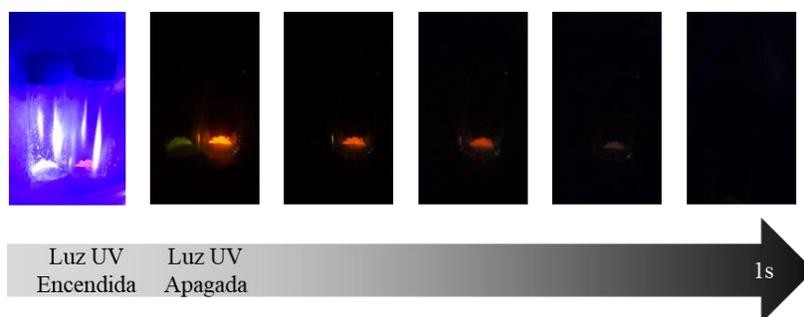


Figura 20. Fosforescencia mostrada a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  por Br-ICZ (izquierda) y Br-ICZ:DABCO (derecha)

En comparación, el análisis cualitativo del par **Br-ICZ** y **Br-ICZ:DABCO** mostró que la cocrystalización también aumenta el tiempo de fosforescencia con respecto al compuesto inicial. De forma notable, el cocrystal **Br-ICZ:DABCO** presenta una fosforescencia con una menor duración en comparación con el cocrystal de **Cl-ICZ:DABCO** descrito arriba. Finalmente, el mismo análisis se llevó a cabo con el par F-ICZ y F-ICZ DABCO que mostró también fosforescencia mayor en el cocrystal. Considerando los resultados presentados arriba, se puede decir que la fosforescencia de los derivados halogenados de indolcarbazol prácticamente se duplica por efecto de la cocrystalización, lo que sugiere que el DABCO presente en el cristal actúa como un diluyente o dispersor que facilita la fosforescencia, tal y como se ha descrito anteriormente con el uso de polímeros que dispersan a otros compuestos con propiedades semejantes, dado que pueden construir una red mucho más rígida unida principalmente por enlaces de hidrógeno entre los indolcarbazoles y el polímero,<sup>37</sup> y es comparable con los cocrystalales por que presentan más interacciones como enlaces de halógeno y enlaces de hidrógeno.

<sup>37</sup> Su, Y., Phua, S. Z. F., Li, Y., Zhou, X., Jana, D., Liu, G., ... & Zhao, Y. Ultralong room temperature phosphorescence from amorphous organic materials toward confidential information encryption and decryption. *Science advances*, **2018**. 4(5), 9732.

## 6. Conclusiones

Se sintetizaron tres derivados del indol[3,2-b]carbazol con átomos de F, Cl y Br en las posiciones 2 y 8 del heterociclo, pero no fue posible obtener el derivado yodado ya que la reacción da lugar a numerosos productos que no pueden ser aislados. Además, fue posible obtener las estructuras cristalinas de los compuestos **F-ICZ** y **Br-ICZ** que a la fecha no habían sido reportadas. Los tres derivados tienen constantes de celda y arreglos cristalinos muy semejantes, por lo que se consideran isoestructurales.

La formación de monocristales de los tres cocristales con DABCO sólo es favorecida cuando se añade un gran exceso de **DABCO** coformador, lo cual tiene origen en las grandes diferencias de solubilidad de los componentes del cocrystal. Desafortunadamente, la exploración amplia del uso de otros coformadores no ha resultado en cocristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal, por lo que se deben buscar otras condiciones de cocrystalización en el futuro.

La cocrystalización de los derivados de ICZ con DABCO cambia las propiedades ópticas en comparación con los materiales de partida. En el caso del cocrystal **F-ICZ:DABCO** se observó pleocroísmo, un fenómeno óptico que permite el cambio de color de los cristales y que es altamente inusual en compuestos orgánicos.

Finalmente, se encontró que todos los derivados halogenados de indolcarbazol presentan fosforescencia a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  (77 K), y de forma notable, su cocrystalización con DABCO duplicó la duración de la fosforescencia, ocasionando un efecto similar a la dispersión de moléculas luminiscentes en polímeros. Estas observaciones resaltan el uso de la cocrystalización como una herramienta para el desarrollo de nuevos materiales ópticos

## 7. Metodología

### *Materiales y equipos*

Los reactivos y disolventes fueron adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich, y se emplearon sin purificación previa.

### *Espectrometría de masas*

Los espectros de masas de baja resolución, así como de alta resolución fueron adquiridos en un espectrómetro Jeol The AccuTOF JMS -T100LC, mediante la técnica DART, (Análisis Directo en Tiempo Real), el estándar interno utilizado fue polietilenglicol 600 (PEG-600).

### *Espectroscopía de Infrarrojo*

Para la obtención de los espectros de infrarrojo se utilizó un equipo de FT-IR Bruker Tensor-27, equipado con un dispositivo ATR con punta diamante a temperatura ambiente (25°C). La región analizada comprende entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Resonancia Magnética Nuclear*

Bruker Avance III 400 MHz. Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se expresan en Hertz (Hz)

### *Procedimiento general I. Síntesis de 2,8 halo-indol[3,2-b]carbazol*

En un matraz provisto de agitación magnética se adicionó la cantidad indicada de 1,4-ciclohexanodiona (1eq) en etanol y se agitó hasta disolver. Posteriormente se adicionó lentamente la 4-halo-fenilhidrazina correspondiente y se agitó a temperatura ambiente. Una vez terminada la adición se elevó la temperatura a reflujo y se agitó por 30 minutos. La reacción se terminó cuando se observó la presencia del precipitado. Se filtró el sólido rápidamente con etanol frío. Una vez seco el sólido se adicionó lentamente a un matraz sobre un baño de hielo de agua a 0 °C y protegido de la luz, a una mezcla de ácidos compuesta por ácido acético y ácido sulfúrico en una proporción 4:1, y se dejó agitar a esta temperatura por 15 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se retiró del baño de hielo y se mantuvo agitando hasta que se alcanzó la temperatura ambiente. La temperatura se elevó gradualmente hasta 65 °C y se mantuvo en agitación por 12 horas. El sólido resultante se filtró lentamente al vacío y se lavó con etanol y agua abundantemente.

### *2,8-difluoro-5,11-dihidroindolo[3,2-b]carbazol (F-ICZ)*

Empleando el procedimiento general I, se utilizaron las siguientes cantidades, ciclohexanodiona (1.69,1 eq, 15.07 mmol), en 20 mL de etanol, se obtuvo 3.45 g de un sólido blanco que se utilizó inmediatamente y se adicionó a 17 mL de la mezcla de ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : AcOH (1:4). El precipitado se purificó lavando exhaustivamente con EtOH y  $\text{H}_2\text{O}$ , se recuperó 1.1 g de un sólido de color amarillo (23%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  11.09 ppm (s, 2H), 8.16 ppm (s, 2H), 8.07 ppm (dd,  $J = 9.5, 2.6$  Hz, 2H), 7.45 ppm (dd,  $J = 8.8, 4.4$  Hz, 2H), 7.24 (td,  $J = 9.2, 2.6$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  157.53, 155.23,

138.20, 136.43, 123.45, 123.40, 123.29, 113.76, 113.51, 111.70, 111.61, 106.59, 106.36, 101.62.

#### *2,8-dicloro-5,11-dihidroindol[3,2-b]carbazol (Cl-ICZ)*

Empleando el procedimiento general I, se utilizaron las siguientes cantidades, ciclohexanodiona (0.69 g, 1 eq, 6.12 mmol), en 10 mL de etanol, se obtuvo 1.4 g de un sólido blanco amarillento que se utilizó inmediatamente y se adicionó a 7 mL de la mezcla de ácidos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:AcOH (1:4). El precipitado se purificó lavando exhaustivamente con EtOH y H<sub>2</sub>O, se recuperó 1.1 g de un sólido de color amarillo (23%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 11.28 ppm (s, 2H), 8.35 ppm (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 8.22 ppm (s, 2H), 7.47 ppm (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.39 ppm (dd, *J* = 8.6, 2.1 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 140.11 ppm, 136.14 ppm, 125.88 ppm, 124.26 ppm, 122.86 ppm, 122.43 ppm, 120.49 ppm, 112.36 ppm, 101.77 ppm. Espectroscopía de Masas de Alta resolución (EMAR): <sup>12</sup>C<sub>18</sub><sup>1</sup>H<sub>11</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>2</sub> m/z calculado 325.02993, m/z encontrado 325.02847, diferencia -4.48 ppm.

#### *2,8-dibromo-5,11-dihidroindolo[3,2-b]carbazol (Br-ICZ)*

Empleando el procedimiento general I, se utilizaron las siguientes cantidades, ciclohexanodiona (0.61, 1 eq, 5.47 mmol), en 25 mL de etanol, se obtuvo 2.53 g de un sólido amarillo pálido que se utilizó inmediatamente y se adicionó a 15 mL de la mezcla de ácidos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: AcOH (1:4). El precipitado se purificó lavando exhaustivamente con EtOH y H<sub>2</sub>O, se recuperó 0.37 g de un sólido de color amarillo (18%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 11.31 ppm (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 8.48 ppm (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.23 ppm (s, 2H), 7.51 (dd, *J* = 8.6, 2.0 Hz, 2H), 7.43 ppm (d, *J* = 8.6 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 140.37 ppm, 135.98 ppm, 128.46 ppm, 124.92 ppm, 123.43 ppm, 122.74 ppm, 112.88 ppm, 110.10 ppm, 101.77. (EMAR): <sup>12</sup>C<sub>18</sub><sup>1</sup>H<sub>11</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub><sup>14</sup>N<sub>2</sub> m/z calculado 412.92890, m/z encontrado 412.92833, diferencia -1.38 ppm.

#### *Procedimiento General II. Cocrystalización en disolución con exceso de coformador*

En un vial de 4 mL se adicionaron los sólidos correspondientes, el disolvente, se calentó el vial a 90 °C y se agitó ligeramente hasta disolver, una vez disuelto se detiene el calentamiento y se dejó enfriar a temperatura ambiente, se tapó el vial y se protegió de la luz, al cabo de 2-5 días se obtuvieron cristales. Una vez crecidos los cristales se filtraron y se secaron al vacío.

#### ***F-ICZ:DABCO***

En un vial de 4 mL se adicionaron 5 mg de F-ICZ (1 eq), 29 mg de DABCO (15 eq) y 1 mL de DMSO, se calentó a 90 °C y se agitó hasta disolver, se tapó ligeramente y se cubrió de la luz, al cabo de 5 días se obtuvieron cristales prismáticos de color amarillo.

#### ***Cl-ICZ:DABCO***

Los cristales difractados crecieron a partir de la siguiente metodología: En un vial de 4 mL se adicionaron 10 mg de Cl-ICZ (1 eq), 52 mg de DABCO (15 eq) y 1 mL de DMSO, se calentó a 90°C y se agitó hasta disolver, se tapó ligeramente y se cubrió de la luz, al cabo de 5 días se obtuvieron cristales prismáticos octogonales de color amarillo. También se encontró

que crecieron los mismos cristales, pero con dimensiones menores a partir de 10 mg de Cl-ICZ, 69 mg de DABCO (20 eq) y 1mL de DMSO. Se encontró que es posible escalar esta metodología por 3 veces: En un vial de 20 mL se adicionaron 30 mg de Cl-ICZ (1eq), 150 mg de DABCO (15 eq) y 3 mL de DMSO se obtienen cristales con mejor calidad y definidos.

### ***Br-ICZ:DABCO***

En un vial de 4 mL se adicionaron 10 mg de Br-ICZ, 45 mg (16 eq) de DABCO y 1mL de DMSO, se calentó a 90°C y se agitó hasta disolver, se tapó ligeramente y se cubrió de la luz, al cabo de 5 días se obtuvieron cristales prismáticos de color amarillo. Es posible obtener cristales con el procedimiento B En un vial de 20 mL se adicionaron 30 mg de Br-ICZ, 130 mg de DABCO (16eq) en 3 mL de DMSO y a los 3 días aparecen cristales amarillos.

### *Procedimiento General III. Cocrystalización por molienda asistida por líquido.*

En un mortero de ágata se adicionaron las cantidades de las sustancias que muestra la figura 21, se adicionó una gota del disolvente mencionado, se molieron ambos sólidos de forma uniforme por 10 minutos.

a)

<b>Coformador</b>	<b>Estequiometría</b>	<b>Coformador (mg)</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Tiempo</b>
<b>Azobipy</b>	1:1	18.7	DMSO	10 min
<b>Azobipy</b>	1:1	18.7	THF	10 min
<b>BipyEt</b>	1:1	18.5	DMSO	10 min
<b>BipyEt</b>	1:1	18.5	THF	10 min
<b>Phen</b>	1:1	18.5	THF	10 min

b)

<b>Coformador</b>	<b>Estequiometría</b>	<b>Coformador (mg)</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Tiempo</b>
<b>Azobipy</b>	1:1	17	DMSO	10 min
<b>Azobipy</b>	1:1	17	THF	10 min
<b>BipyEt</b>	1:1	17	DMSO	10 min
<b>BipyEt</b>	1:1	17	THF	10 min
<b>Phen</b>	1:1	17	THF	10 min

c)

<b>Coformador</b>	<b>Estequiometría</b>	<b>Coformador (mg)</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Tiempo</b>
<b>Azobipy</b>	1:1	13	DMSO	10 min
<b>Azobipy</b>	1:1	13	THF	10 min
<b>BipyEt</b>	1:1	13	DMSO	10 min
<b>BipyEt</b>	1:1	13	THF	10 min
<b>Phen</b>	1:1	13	THF	10 min

Figura 21. Condiciones de LAG exploradas a) F-ICZ, b) Cl-ICZ y c) Br-ICZ para los coformadores

## 8. Anexos

### Anexo I. Espectros FTIR-ATR Pruebas de LAG de Cl-ICZ y Br-ICZ con DABCO

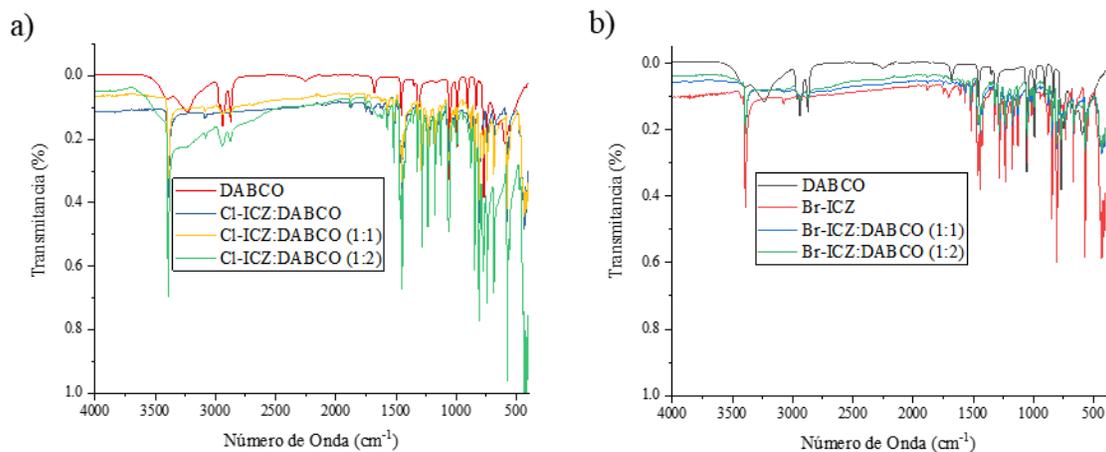


Figura 22. Pruebas de LAG entre a) Cl-ICZ y b) Br-ICZ con DABCO

### Anexo II. Espectros de FTIR-ATR. Pruebas de LAG con coformadores dinitrogenados

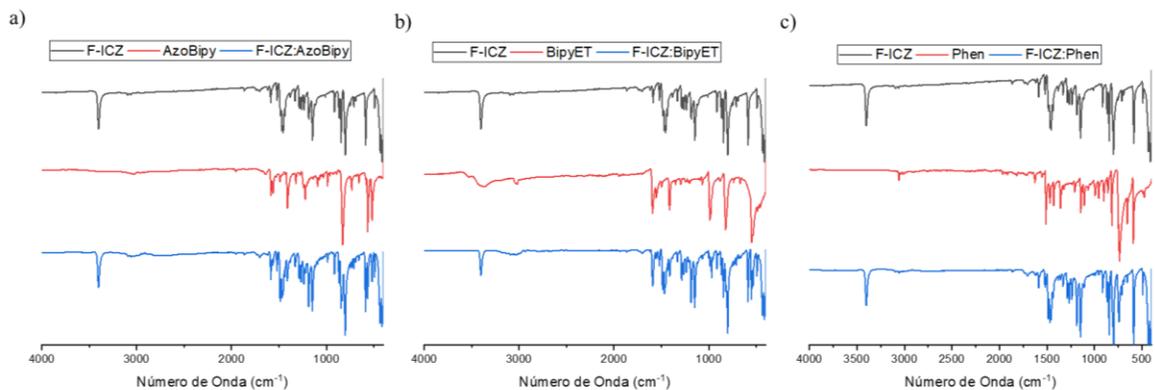


Figura 23. Pruebas LAG (THF) entre F-ICZ y a) AzoBipy, b) BipyEt y c) Phen

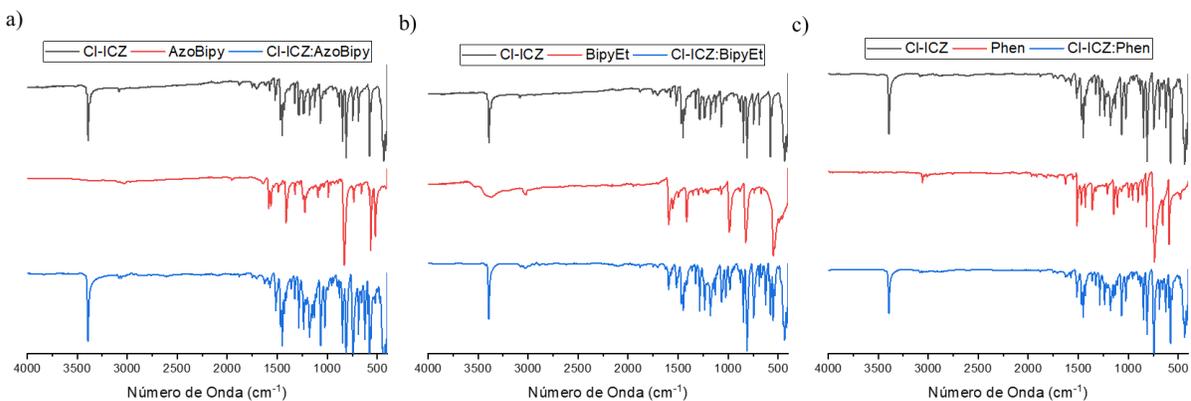


Figura 24. Pruebas LAG (THF) entre Cl-ICZ y a) AzoBipy, b) BipyEt y c) Phen

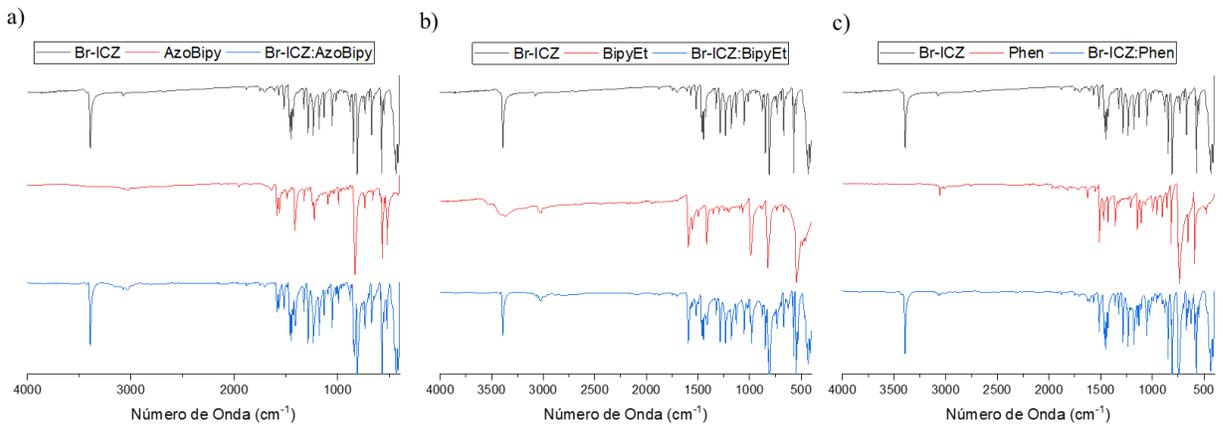


Figura 25. Pruebas LAG (THF) entre Br-ICZ y a) AzoBipy, b) BipyEt y c) Phen

### Anexo III. Difracción de rayos X de polvos después de LAG

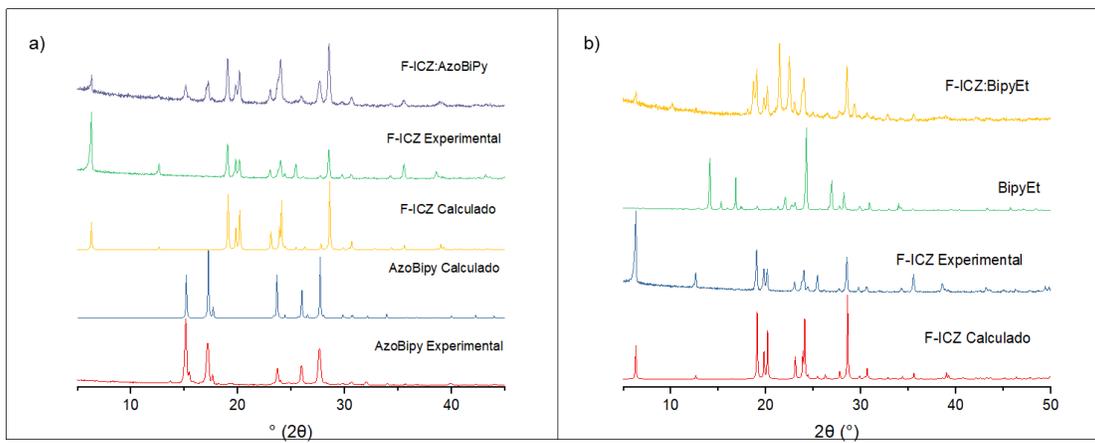


Figura 26. Comparación de los difractogramas obtenidos con de LAG con Cl-ICZ con el coformador a) AzoBipy b) BipyEt

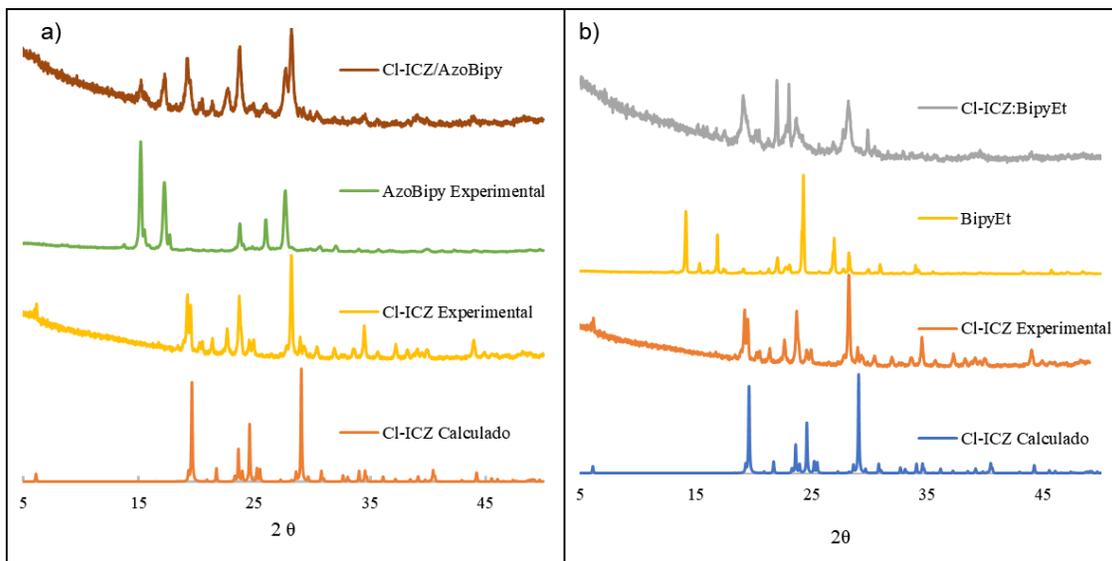


Figura 27. Comparación de los difractogramas obtenidos de LAG con Cl-ICZ y el coformador a) AzoBipy b) BipyEt

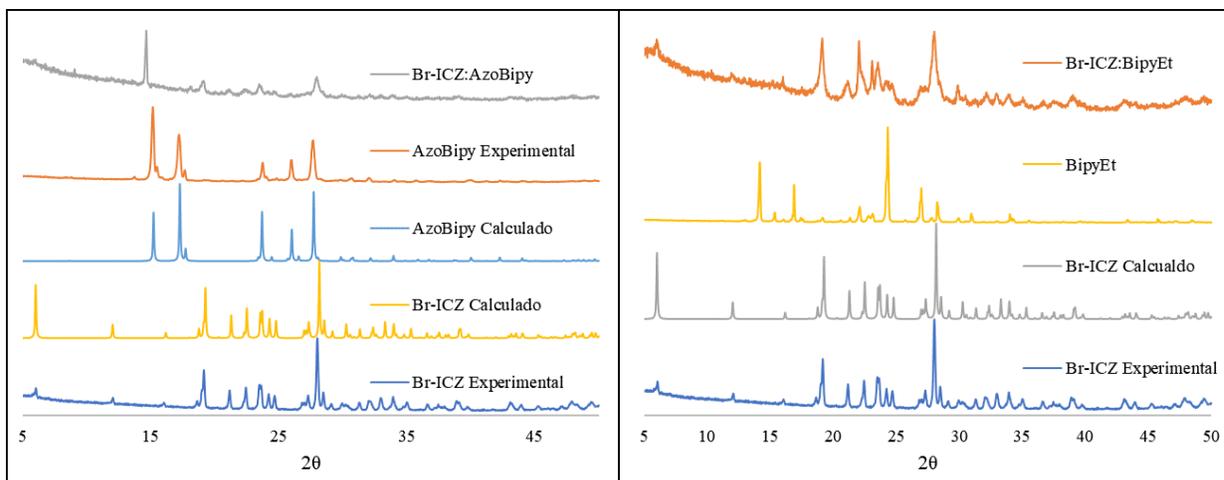


Figura 28. Comparación de los difractogramas obtenidos de LAG con Br-ICZ y el coformador a) AzoBipy b) BipyEt

## Anexo IV. Tablas de datos cristalográficos

	F-ICZ	Br-ICZ
<b>Código de Identificación</b>	036RMB21	056RMB21
<b>Fórmula Empírica</b>	C18 H10 F2 N2	C18 H10 Br2 N2
<b>Peso molecular</b>	292.28	414.10
<b>Temperatura</b>	298(2) K	273(2) K
<b>Longitud de onda</b>	1.54178 Å	0.71073 Å
<b>Sistema Cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
<b>Dimensiones de la celda unidad</b>	a = 13.9758(3) Å $\alpha$ = 90°. b = 5.82350(10) Å $\beta$ = 90.9210(10)°. c = 7.68300(10) Å $\gamma$ = 90°.	a = 14.9397(8) Å $\alpha$ = 90°. b = 5.9012(3) Å $\beta$ = 99.637(3)°. c = 8.0111(4) Å $\gamma$ = 90°.
<b>Volumen</b>	625.224(19) Å <sup>3</sup>	696.31(6) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	2	2
<b>Densidad (calculada)</b>	1.553 Mg/m <sup>3</sup>	1.975 Mg/m <sup>3</sup>
<b>Coefficiente de absorción</b>	0.949 mm <sup>-1</sup>	5.817 mm <sup>-1</sup>
<b>F(000)</b>	300	404
<b>Tamaño del cristal</b>	0.452 x 0.253 x 0.098 mm <sup>3</sup>	0.240 x 0.080 x 0.060 mm <sup>3</sup>
<b>Rango de teta para la colección de datos</b>	3.162 to 68.280°.	2.766 to 25.391°.
<b>Rango de índices</b>	-16<=h<=15, -7<=k<=6, -9<=l<=8	-17<=h<=17, -7<=k<=7, -9<=l<=9
<b>Reflexiones colectadas</b>	3599	5246
<b>Reflexiones independientes</b>	1138 [R(int) = 0.0213]	1272 [R(int) = 0.0293]
<b>Completeness to theta = 67.679°</b>	99.6 %	99.8 %
<b>Max. y min. de transmisión</b>	0.7531 and 0.6443	0.7452 and 0.4956
<b>Método de refinamiento</b>	Mínimos cuadrados de matriz completa en F <sup>2</sup>	Mínimos cuadrados de matriz completa en F <sup>2</sup>
<b>Datos / restricciones / parámetros</b>	1138 / 1 / 103	1272 / 1 / 103
<b>Bondad de ajuste en F<sup>2</sup></b>	1.120	1.098
<b>Final R índices [I&gt;2sigma(I)]</b>	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0977	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0517
<b>R índices (all data)</b>	R1 = 0.0400, wR2 = 0.1012	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0557
<b>Coefficiente de extinción</b>	n/a	n/a
<b>Largest diff. peak and hole</b>	0.127 y -0.189 e.Å <sup>-3</sup>	0.327 y -0.265 e.Å <sup>-3</sup>

	F-ICZ:DABCO	Cl-ICZ:DABCO	Br-ICZ:DABCO
<b>Código de identificación</b>	096RMB21	142RMB21	040RMB22
<b>Fórmula Empírica</b>	C24 H22 F2 N4	C24 H22 Cl2 N4	C24 H22 Br2 N4
<b>Peso molecular</b>	404.45	437.35	526.27
<b>Temperatura</b>	273(2) K	298(2) K	200(2) K
<b>Longitud de onda</b>	1.54178 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
<b>Sistema Cristalino</b>	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1
<b>Dimensiones de la celda unidad</b>	a = 6.5138(2) Å $\alpha$ = 90°. b = 13.8094(5) Å $\beta$ = 95.0303(16)°. c = 10.7568(4) Å $\gamma$ = 90°.	a = 6.4222(8) Å $\alpha$ = 97.939(4)°. b = 9.1702(11) Å $\beta$ = 90.033(4)°. c = 9.4141(11) Å $\gamma$ = 106.382(4)°.	a = 6.3394(9) Å $\alpha$ = 99.133(5)°. b = 9.2947(13) Å $\beta$ = 91.966(5)°. c = 9.6277(14) Å $\gamma$ = 104.659(4)°.
<b>Volumen</b>	963.87(6) Å <sup>3</sup>	526.36(11) Å <sup>3</sup>	540.22(13) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	2	1	1
<b>Densidad (calculada)</b>	1.394 Mg/m <sup>3</sup>	1.380 Mg/m <sup>3</sup>	1.618 Mg/m <sup>3</sup>
<b>Coefficiente de absorción</b>	0.801 mm <sup>-1</sup>	0.328 mm <sup>-1</sup>	3.770 mm <sup>-1</sup>
<b>F(000)</b>	424	228	264
<b>Tamaño del cristal</b>	0.454 x 0.234 x 0.130 mm <sup>3</sup>	0.387 x 0.199 x 0.120 mm <sup>3</sup>	0.381 x 0.367 x 0.138 mm <sup>3</sup>
<b>Rango de teta para la colección de datos</b>	5.225 to 68.226°.	2.339 to 30.159°.	2.149 to 25.498°.
<b>Rango de índices</b>	-7<=h<=7, -16<=k<=16, -12<=l<=12	-9<=h<=9, -12<=k<=12, -13<=l<=13	-7<=h<=7, -11<=k<=10, -11<=l<=11
<b>Reflexiones colectadas</b>	7057	15991	5990
<b>Reflexiones independientes</b>	1757 [R(int) = 0.0277]	3101 [R(int) = 0.0328]	1977 [R(int) = 0.0641]
<b>Completeness to theta = 67.679°</b>	99.5 %	99.9 %	99.0 %
<b>Max. y min. de transmisión</b>	0.7531 and 0.6730	0.7460 and 0.6763	0.7452 and 0.5022
<b>Método de refinamiento</b>	Mínimos cuadrados de matriz completa en F <sup>2</sup>	Mínimos cuadrados de matriz completa en F <sup>2</sup>	Mínimos cuadrados de matriz completa en F <sup>2</sup>
<b>Datos / restricciones / parámetros</b>	1757 / 0 / 172	3101 / 0 / 172	1977 / 75 / 176
<b>Bondad de ajuste en F<sup>2</sup></b>	1.055	1.049	1.079
<b>Final R índices [I&gt;2sigma(I)]</b>	R1 = 0.0405, wR2 = 0.1051	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1183	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1339
<b>R índices (all data)</b>	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1088	R1 = 0.0751, wR2 = 0.1316	R1 = 0.0629, wR2 = 0.1403
<b>Coefficiente de extinción</b>	n/a	n/a	n/a
<b>Largest diff. peak and hole</b>	0.216 y -0.253 e.Å <sup>-3</sup>	0.326 y -0.151 e.Å <sup>-3</sup>	0.770 y -0.525 e.Å <sup>-3</sup>