



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Obtención y caracterización de cocris-
tales de transferencia de carga intermole-
cular (TCI) empleando la molécula de 2,5-di(9H-carbazol-
9-il)piridina con TCNQ o TCNB**

TESIS

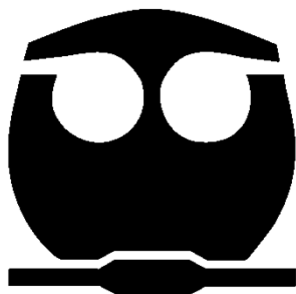
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA:

SAMARA CHÁVEZ ESCOBEDO

**DR. BRAULIO V. RODRÍGUEZ MOLINA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2023





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Abreviaturas y acrónimos

| | |
|--------------|--|
| Å | Ángstrom |
| AcOEt | Acetato de Etilo |
| °C | Grados Celsius |
| DART | Del inglés Direct Analysis in Real Time, Análisis Directo en Tiempo Real |
| D-A | Compuestos donador-aceptor |
| DCM | Diclorometano |
| DMA | <i>N,N</i> -dimetilacetamida |
| DSC | Del inglés Differential Scanning Calorimetry, Calorimetría Diferencial de Barrido |
| EMAR | Espectrometría de Masas de Alta Resolución |
| EPR | Del inglés Electronic Paramagnetic Resonance, Resonancia Electrónica Paramagnética |
| eq | Equivalentes |
| EQE | Del inglés Extern Quantum Efficiency, Eficiencia Cuántica Externa |
| FT-IR | Del inglés Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier |
| HOMO | Del inglés Highest Occupied Molecular Orbital, Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía |
| Hz | Hertz |
| kcal | Kilocalorías |
| λ | Longitud de onda |
| LAG | Del inglés Liquid Assisted Grinding, Molienda Asistida por Líquido |
| LUMO | Del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital, Orbital Molecular no Ocupado de Menor Energía |
| nm | Nanómetros |
| mL | Mililitros |
| mT | Militesla |
| m/z | Relación entre masa y carga |
| p.f. | Punto de fusión |
| PLQY | Del inglés Photoluminescence Quantum Yield, Rendimiento Cuántico de Fotoluminiscencia |

| | |
|---------------|---|
| ppm | Partes por millón |
| PXRD | Del inglés Powder X-ray Diffraction, Difracción de Rayos X de Polvos |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| TC | Transferencia de Carga |
| TCI | Transferencia de Carga Intermolecular |
| TCNB | 1,2,4,5-tetracianobenceno |
| TCNQ | 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano |
| TGA | Del inglés Thermogravimetric Analysis, Análisis Termogravimétrico |
| SCXD | Del inglés Single Crystal X-ray Diffraction, Difracción de Rayos X de Monocristal |
| u.a. | Unidades arbitrarias |
| UV | Ultravioleta |
| UV-Vis | Espectroscopia de Absorción Ultravioleta- Visible |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Desarrollo de la ingeniería de cristales | 10 |
| Figura 2. Propiedades colectivas de los cristales moleculares | 11 |
| Figura 3. Ejemplo de la formación de un cocrystal a partir de sus precursores..... | 12 |
| Figura 4. Visión integral de aspectos generales de los cocrisales orgánicos de transferencia de carga..... | 12 |
| Figura 5. Fotografías del cocrystal ATC y sus precursores bajo luz normal y luz UV, así como antes y después de ser expuesto a vapores de HCl y de NH ₃ | 13 |
| Figura 6. Métodos basados en disolución para la obtención de cocrisales orgánicos de transferencia de carga | 14 |
| Figura 7. Interacciones entre sistemas $\pi \cdots \pi$ | 15 |
| Figura 8. Ejemplos de interacciones intermoleculares por enlace de hidrógeno . | 16 |
| Figura 9. Representación de la brecha energética (bandgap) en un cocrystal de TC con relación con sus coformadores | 17 |
| Figura 10. Algunos coformadores donadores y aceptores típicos utilizados en cocrisales de TC orgánicos | 18 |
| Figura 11. Empaquetamientos moleculares de cocrisales de pireno – OF..... | 19 |
| Figura 12. Estructuras químicas y propiedades ópticas de 5 | 20 |
| Figura 13. Estructura cristalina de carbazol..... | 21 |
| Figura 14. Estructura cristalina del compuesto 1a | 25 |
| Figura 15. Cristales de 1b-TCNB-1 | 26 |
| Figura 16. Cristales de la fase 1b-TCNB-2 | 27 |
| Figura 17. Estructura cristalina del cocrystal 1b-TCNQ | 28 |
| Figura 18. Estructura cristalina del cocrystal 1b-TCNB-1 | 28 |
| Figura 19. Patrones de PXRD del cocrystal 1b-TCNQ | 29 |
| Figura 20. Patrones de PXRD del cocrystal 1b-TCNB-1 | 30 |
| Figura 21. Curvas de TGA y DSC del cocrystal 1b-TCNQ | 31 |
| Figura 22. Curvas de TGA y DSC del cocrystal 1b-TCNB-1 | 32 |
| Figura 23. Espectros de FT-IR de los cocrisales 1b-TCNQ , 1b-TCNB-1 y sus precursores. | 34 |

| | |
|--|----|
| Figura 24. Ampliación de la región de 2000-500 cm^{-1} al espectro de FT-IR de los cocristales 1b-TCNQ , 1b-TCNB-1 y sus precursores. | 34 |
| Figura 25. Espectro de EPR del cocrystal 1b-TCNQ | 36 |
| Figura 26. Espectro de EPR del cocrystal 1b-TCNB-1 | 37 |
| Figura 27. Espectro de absorción del cocrystal 1b-TCNQ y sus precursores. | 38 |
| Figura 28. Espectro de absorción del cocrystal 1b-TCNB-1 y sus precursores. ... | 39 |

Índice de esquemas

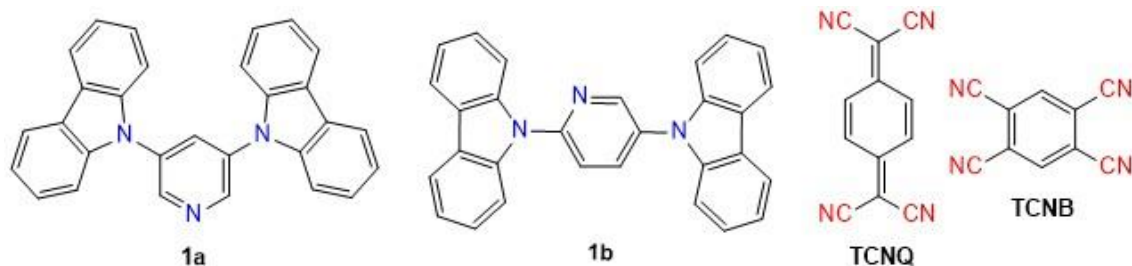
| | |
|--|----|
| Esquema 1. Ruta de síntesis para el compuesto 1a | 27 |
| Esquema 2. Ruta de síntesis para el compuesto 1b | 28 |

Contenido

| | |
|--|----|
| Abreviaturas y acrónimos..... | 2 |
| Índice de figuras | 4 |
| Resumen..... | 8 |
| 1 Introducción..... | 9 |
| 2 Antecedentes | 10 |
| 2.1 Ingeniería de cristales..... | 10 |
| 2.2 Cocristales | 11 |
| 2.3 Transferencia de carga intermolecular en cocristales | 17 |
| 2.4 Compuestos donador-aceptor (D-A) empleados en cocristales | 19 |
| 2.5 Motivación..... | 22 |
| 3 Hipótesis | 23 |
| 4 Objetivos | 23 |
| 4.1 Objetivo general..... | 23 |
| 4.2 Objetivos particulares | 23 |
| 5 Resultados y análisis | 24 |
| 5.1 Síntesis y caracterización de los compuestos D-A-D..... | 24 |
| 5.2 Síntesis y caracterización de cocristales con TCNQ y TCNB | 26 |
| 5.3 Estudio del fenómeno de transferencia de carga en los cocristales | 32 |
| 6 Conclusiones..... | 40 |
| 7 Metodología..... | 41 |
| 7.1 Materiales y equipos | 41 |
| 7.2 Métodos generales y particulares..... | 43 |
| 7.2.1 Procedimiento general I. Reacciones de acoplamiento cruzado tipo Ullmann..... | 43 |
| 7.2.2 Procedimiento general II. Obtención de cristales de 1b con los coformadores TCNQ y TCNB por evaporación lenta del disolvente..... | 44 |
| ANEXOS..... | 46 |
| Referencias | 53 |

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización estructural de dos moléculas conjugadas de tipo Donador-Aceptor-Donador, con piridina como fragmento central y carbazol como fragmento lateral (**1a** y **1b**), así como la obtención y caracterización de dos cocristales moleculares formados usando la molécula **1b** como coformador donador de densidad electrónica y TCNQ o TCNB como coformadores aceptores de densidad electrónica.



Para confirmar la formación de cocristales se utilizó Difracción de Rayos X de monocristal, Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido, así como Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier. Adicionalmente, se empleó Resonancia Electrónica Paramagnética y Espectroscopia de UV-Vis, para confirmar y caracterizar detalladamente el proceso de transferencia en ambos cocristales.

1 Introducción

Durante las últimas décadas, la ingeniería de cristales ha sido de gran interés para la comunidad científica por las distintas aplicaciones que los materiales cristalinos pueden tener en la ciencia farmacéutica,¹ en materiales orgánicos semiconductores², energéticos³ y en síntesis de MOFs,⁴ entre otras.⁵ Esta provee una estrategia útil para el diseño de nuevos materiales orgánicos, entre ellos los cocristales, cuya preparación ha cobrado relevancia recientemente puesto que permiten explorar cómo diferentes moléculas pueden interaccionar con distintos coformadores, para formar nuevos arreglos cristalinos.

El desarrollo de cocristales orgánicos ha tenido un importante avance científico en los últimos años, y cada vez se exploran nuevos métodos de diseño y síntesis para buscar nuevas propiedades fisicoquímicas de materiales multifuncionales.⁶ En los cocristales pueden ocurrir varias interacciones intermoleculares al colocar distintos coformadores. Particularmente, nuestro grupo de investigación está interesado en la transferencia de carga intermolecular (TCI), un fenómeno reportado frecuentemente en cocristales, la cual se produce cuando se combinan coformadores donadores y aceptores de densidad electrónica. Los coformadores 1,2,4,5-tetracianobenceno (**TCNB**) y 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano (**TCNQ**) son moléculas comúnmente usadas como aceptores de densidad electrónica, porque ambos tienen al grupo ciano (CN), que es un grupo fuertemente electroattractor.

Recientemente, se ha reportado que la formación de cocristales también se puede llevar a cabo empleando moléculas D-A (donador-aceptor), los cuales presentan propiedades ópticas interesantes, y han sido buenas candidatas para el diseño de materiales optoelectrónicos.^{3,7}

Considerando lo anterior, para este trabajo se estableció como objetivo la síntesis de cocristales basados en dos moléculas D-A-D, como coformadores donadores de densidad electrónica y su combinación con moléculas como **TCNQ** o **TCNB** como aceptores, para poder evaluar el fenómeno de transferencia de carga intermolecular entre ambas especies.

2 Antecedentes

2.1 Ingeniería de cristales

El término *ingeniería de cristales* fue introducido y utilizado por primera vez en 1971 por G. M. J. Schmidt,⁸ quien correlacionó la reactividad de monómeros en el estado sólido con sus estructuras cristalinas.⁹ Este término fue después generalizado por Desiraju en 1989 en su libro “*La comprensión de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento de cristales y la utilización de dicha comprensión en el diseño de nuevos sólidos con las propiedades físicas y químicas deseadas*”.¹⁰

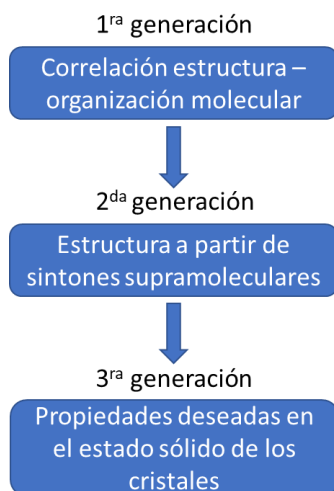


Figura 1. Desarrollo de la ingeniería de cristales: 1) relación de estructura y organización molecular, 2) construcción de estructuras y 3) propiedades de cristales deseables en el estado sólido. Figura adaptada de Desiraju y colaboradores (2017).¹¹

La ingeniería de cristales ha tenido un gran avance en los últimos 50 años y, actualmente, se encuentra en una tercera generación (**Figura 1**). La primera generación consistió en el estudio de la relación de la organización molecular con las interacciones moleculares de un cristal, mientras que la segunda generación constó del diseño de estructuras cristalinas a través de sintones supramoleculares. Finalmente, la tercera generación se ha concentrado en el estudio de la relación entre la estructura y las propiedades de los cristales.¹¹

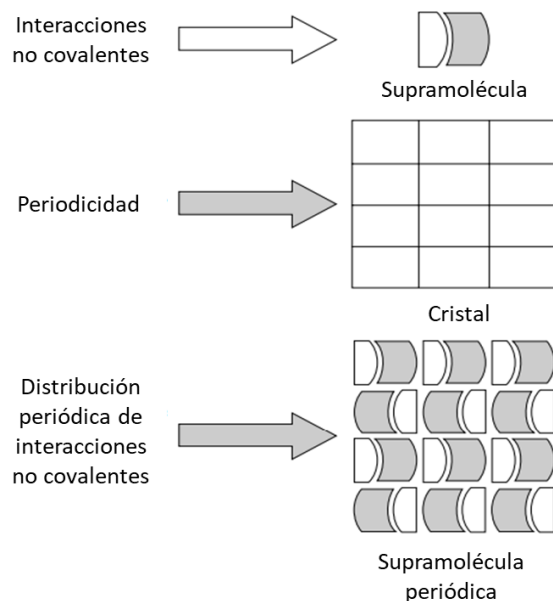


Figura 2 . Propiedades colectivas de los cristales moleculares a partir de las propiedades individuales y contribuciones periódicas de las interacciones no covalentes en un cristal.¹²

En años recientes, la ingeniería de cristales se ha vuelto de gran interés debido a que, con base en ella, se pueden crear estrategias para sintetizar cocrisales orgánicos. Los cocrisales orgánicos son un tipo de cocrisales moleculares que se encuentran conectados por enlaces no covalentes, en una arquitectura periódica como se muestra en la **Figura 2** que se pueden modificar más fácilmente que los enlaces covalentes en estructuras orgánicas e inorgánicas.¹³ Esto resulta de importancia puesto que, con los avances en la ingeniería de cristales, hay mayor información para modificar y funcionalizar los fragmentos que conforman a los cocrisales.

2.2 Cocrisales

Un cocrystal es un sistema conformado por dos o más especies químicas organizadas en una única arquitectura sin interacciones covalentes y que presenta propiedades fisicoquímicas diferentes a las materias primas que lo conforman; una esquematización se muestra en la Figura 3.¹⁴

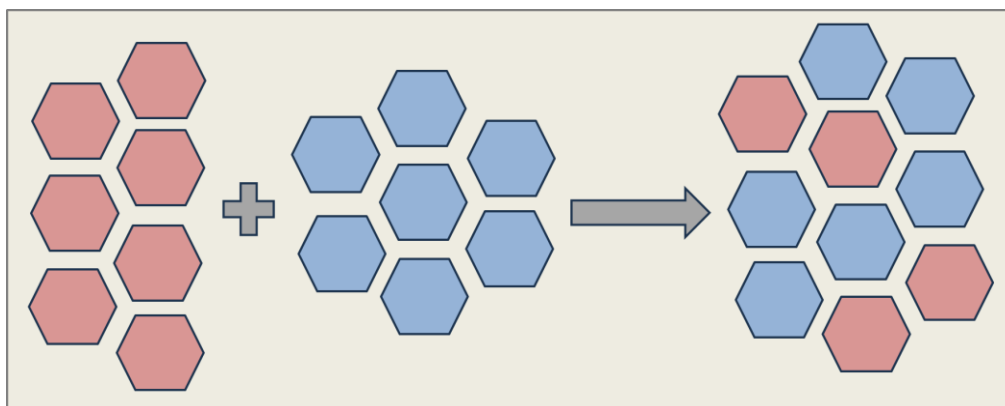


Figura 3. Esquema de formación de un cocrystal a partir de sus precursores.

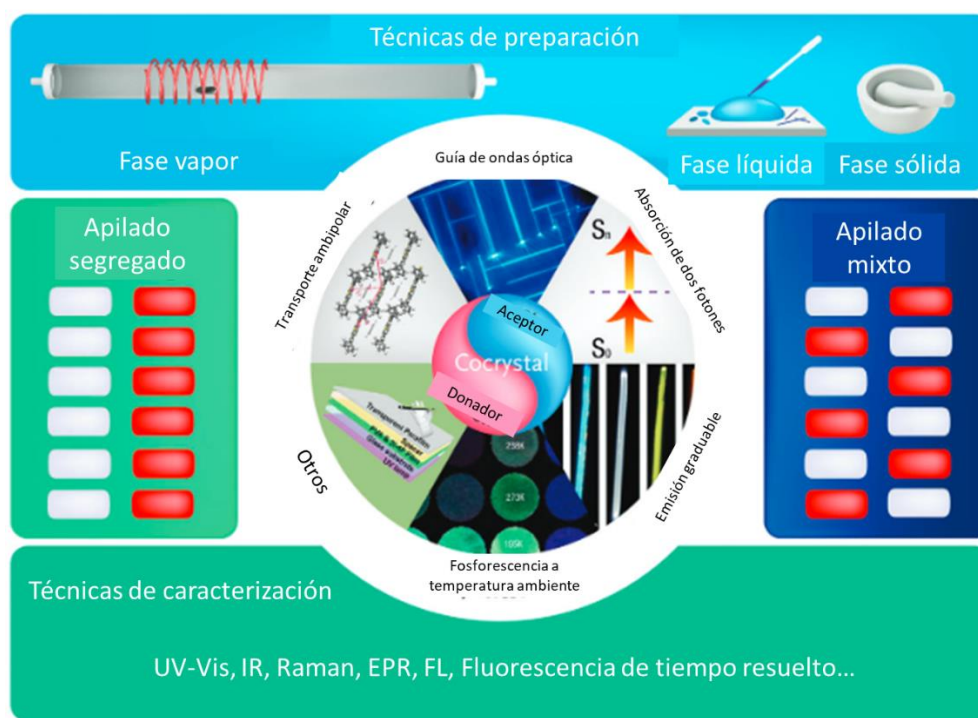


Figura 4. Visión integral de aspectos generales de los cocrystal orgánicos de transferencia de carga.¹⁵

En general, existen distintas técnicas de preparación de cocrystal, así como diferentes formas en las que pueden interactuar los cofactores (apilamiento), y por último, hay varias técnicas de caracterización para identificar la formación de los cocrystal y diversos fenómenos que pueden presentar como fluorescencia, fosforescencia, o transporte ambipolar, tal como se muestra en la **Figura 4**.¹⁵ Se ha reportado que los cocrystal orgánicos pueden tener distintas aplicaciones

como en transistores orgánicos de efecto de campo,¹⁶ óptica no lineal¹⁷ y transistores orgánicos emisores de luz,¹⁸ entre algunos otros.¹³

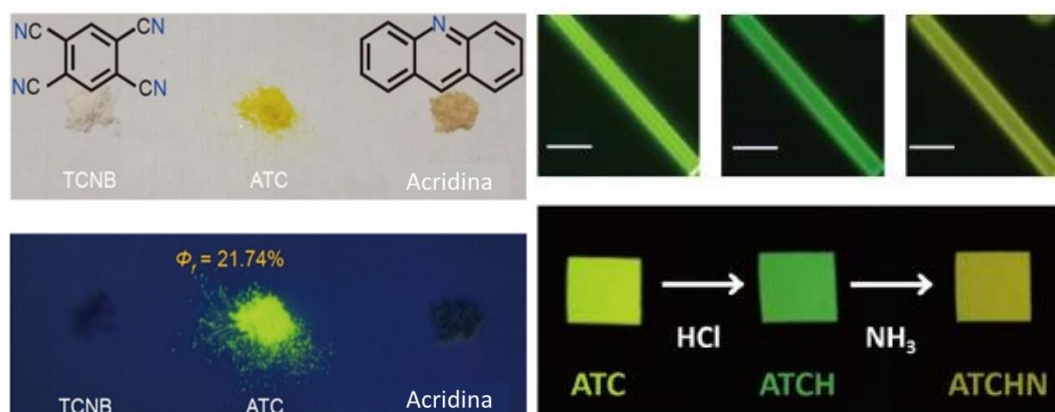


Figura 5. Fotografías del cocrystal ATC y sus precursores bajo luz normal y luz UV, así como antes y después de ser expuesto a vapores de HCl y de NH₃.¹³

Por ejemplo, en 2022 Yihan Zhang y colaboradores reportaron un cocrystal conformado por **TCNB** y acridina al cual llamaron ATC (**Figura 5**), el cual presenta el fenómeno de transferencia de carga debido a la complementariedad electrónica de sus coformadores y también acidocromismo, es decir, un cambio de color en su emisión al estar expuesto a vapores de ácido. En su investigación, los autores mencionan que el cambio en la coloración del cocrystal puede deberse a una sal de piridinio que se forma cuando interactúa el protón del ácido con el nitrógeno básico ubicado en la acridina.

2.2.1 Métodos de obtención de cocristales

Como se mencionó anteriormente, en la preparación de cocristales hay distintas rutas que se pueden clasificar principalmente en técnicas en disolución o en estado sólido. A continuación, se detallan algunas de estas técnicas.

Evaporación del disolvente.

Esta técnica consiste en preparar una disolución saturada de los coformadores del cocrystal a obtenerse.¹⁹ Se añaden los componentes con una estequiometría definida en un disolvente volátil y estable a condiciones normales de presión y temperatura y se deja evaporar el disolvente como se muestra en la **Figura 6**. Se

espera que los coformadores tengan solubilidades similares entre sí, debido a que en caso contrario aquel que tenga menor solubilidad tenderá a precipitar antes que el otro.²⁰

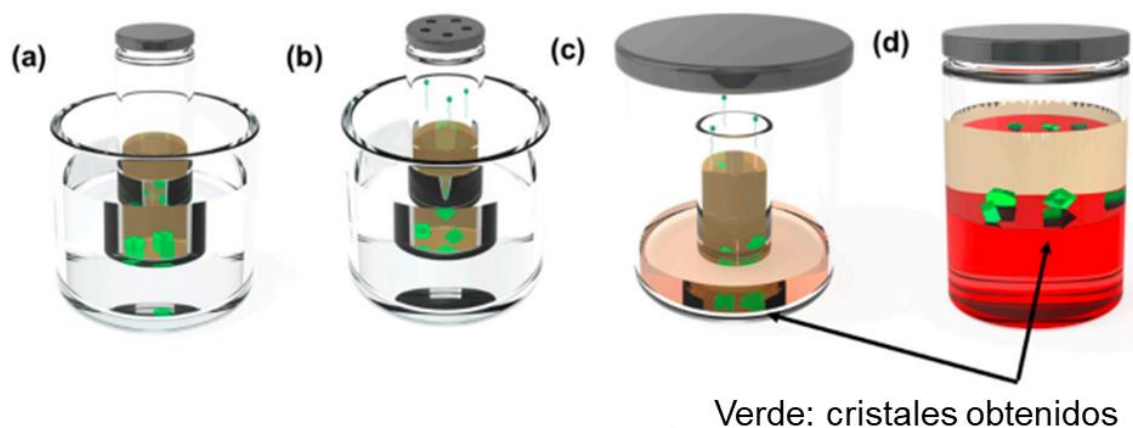


Figura 6. Métodos basados en disolución para la obtención de cocrisales orgánicos de transferencia de carga: a) enfriamiento lento, b) evaporación lenta de disolvente, c) difusión del vapor y d) difusión de interfase líquido-líquido.²¹

Cocrystalización por molienda.

Este tipo de técnica se lleva a cabo en estado sólido y consiste en mezclar los componentes del futuro cocrystal manualmente o con ayuda de una máquina (molino mecánico).²² También, se puede obtener un cocrystal mediante la molienda asistida por líquido (o LAG, por sus siglas en inglés), en la que se añaden los coformadores y se muele con un poco de disolvente volátil que facilita la formación del cocrystal.^{23,24}

Cocrystalización por condensación/derretimiento.

En este proceso los componentes se mezclan en cantidades estequiométricas y se calientan por debajo de sus puntos de fusión para formar los cristales correspondientes.²⁵ Esta técnica no es idónea para aquellas sustancias que puedan descomponerse fácilmente por la temperatura. Este procedimiento es amigable con el medio ambiente al no usar disolvente, y puede ser escalable en la industria.²⁶

Otros métodos de obtención de cocrisales.

Existen más métodos para la obtención de cocrisales, algunos otros son el método de suspensión, en el que se colocan los componentes con el disolvente adecuadamente elegido como mediador, y posteriormente se agita la mezcla constantemente hasta obtener una “pasta”.²⁷ Finalmente, la técnica de cristalización por difusión de vapor consiste en colocar los componentes en un vial pequeño y con un disolvente en el que sean poco solubles; este vial se coloca dentro de otro más grande en donde habrá otro disolvente que se difundirá para formar los cocrisales.²⁴

2.2.2 Interacciones no covalentes en cocrisales

La formación de cocrisales no podría ser posible sin las interacciones intermoleculares no covalentes que se presentan entre los coformadores como por ejemplo los enlaces de hidrógeno o las interacciones C-H \cdots π y la $\pi\cdots\pi$, que se detallan a continuación.

La interacción C-H \cdots π consiste en el contacto entre una especie química que contiene C-H en su estructura y otra que tiene un sistema π para formar un tipo débil de enlace de hidrógeno, de acuerdo con Nishio y colaboradores.²⁸ Los autores también mencionan que se considera al fragmento que contiene C-H como un ácido blando y al sistema π como una base blanda. Esta interacción ha mostrado ser de importancia química, biológica y en cocrisales.²⁹

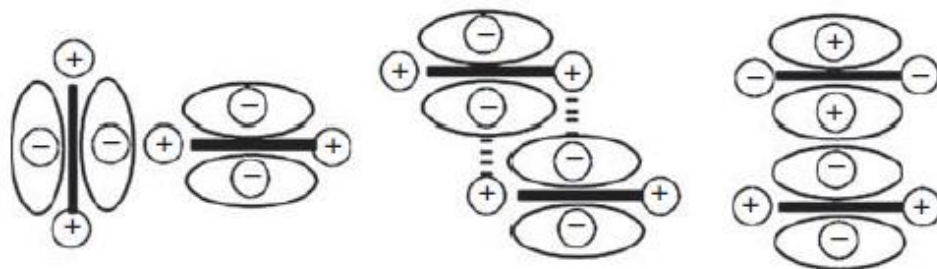


Figura 7. Interacciones entre sistemas $\pi\cdots\pi$ a) cara a cara eclipsada, b) cara a cara deslizada y c) cara a borde.³⁰

Por otra parte, de acuerdo con Loots y colaboradores, se considera una interacción $\pi \cdots \pi$ a cualquier contacto que se establece entre un sistema π o con electrones deslocalizados y otro sistema aceptor, que puede ser aromático también. Los sistemas $\pi \cdots \pi$ pueden apilarse de tres formas como se ilustra en la **Figura 7**, cara a cara eclipsada, cara a cara deslizada y cara a borde.³⁰

Otra interacción importante en cocristales orgánicos es el enlace de hidrógeno, que se define como “una interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o un fragmento molecular X-H en el que X es más electronegativo que H, y un átomo o un grupo de átomos en la misma molécula o en una diferente, en los que hay evidencia de formación de enlaces” según Desiraju y colaboradores.³¹

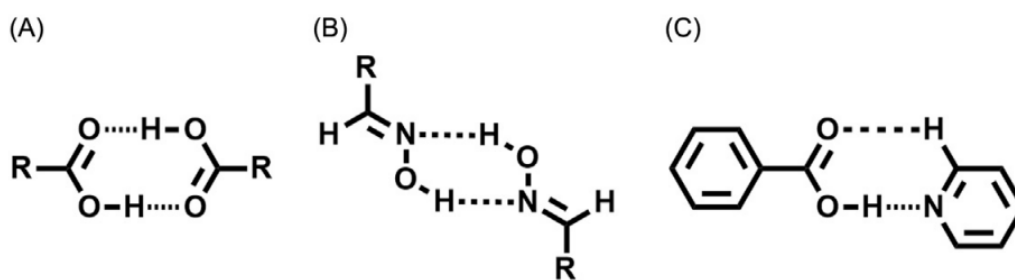


Figura 8. Ejemplos de interacciones intermoleculares por enlace de hidrógeno: (A) ácido carboxílico – dímero de ácido carboxílico, (B) oxima – dímero de oxima y (C) ácido carboxílico – heterodímero de piridina.³²

En la ingeniería de cristales y, particularmente en el estudio de los cocristales, los sintones supramoleculares son necesarios para consolidar el entendimiento estructural de un cristal. Como mencionan Wang y colaboradores, son “arreglos espaciales de interacciones intermoleculares entre grupos funcionales complementarios y describen bien los eventos de reconocimiento que tienen lugar las moléculas cuando se ensamblan en cristales”, como los que se presentan en la **Figura 8.**⁹

Recientemente, se han actualizado las definiciones respecto al enlace de hidrógeno, y los enlaces más conocidos O-H \cdots O, O-H \cdots N y N-H \cdots O, ahora son considerados convencionales, mientras que los enlaces que involucran los átomos C-H \cdots O, C-H \cdots N, O-H \cdots π , N-H \cdots π y C-H \cdots π ahora se consideran enlaces de

hidrógeno no convencionales, teniendo todos ellos energías que van desde 0.5 hasta 40 kcal mol⁻¹.⁹

2.3 Transferencia de carga intermolecular en cocristales

Dentro de las interacciones aromáticas existe un tipo particular conocido como transferencia de carga intermolecular (TC), la cual se presenta entre dos moléculas diferentes que son afines entre sí por ser una donadora de densidad electrónica y la otra aceptora de ella.³³

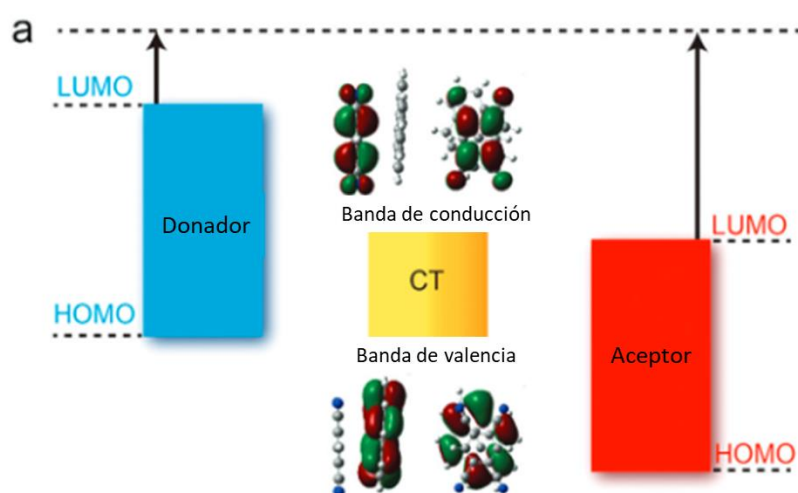


Figura 9. Representación de la brecha energética (bandgap) en un cocrystal de TC con relación a sus coformadores.¹⁵

En la mayoría de los cocristales de TC se asocia el orbital molecular ocupado de más energía (HOMO, por sus siglas en inglés) al donador, mientras que el orbital molecular de más baja energía (LUMO, por sus siglas en inglés) al aceptor, los que al combinarse generan una banda de energía más estrecha que las de los precursores por separado, como se muestra en la **Figura 9**.¹⁵ Por ello el grado de TC de un cocrystal depende del acoplamiento electrónico que tengan los orbitales HOMO y LUMO de los coformadores.³⁴

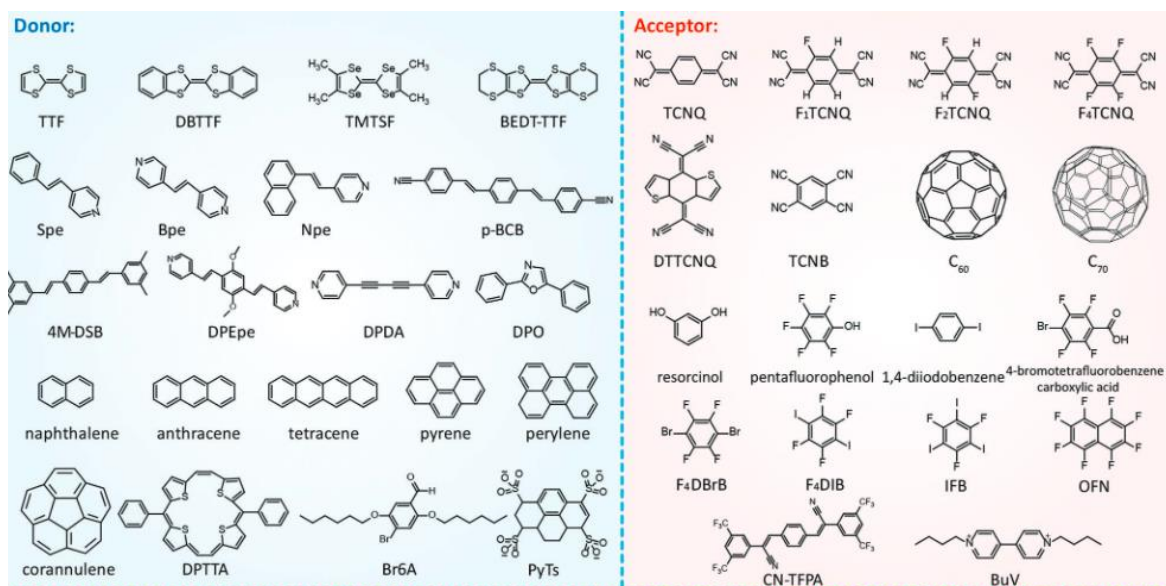


Figura 10. Algunos cofomadores donadores y aceptores típicos utilizados en cocristales de TC orgánicos.³⁵

La interacción TC ha sido ampliamente utilizada para el diseño de nuevos cocristales empleando diversos cofomadores, como los presentados en la **Figura 10**. En la figura, se muestran cofomadores aceptores de densidad típicos, entre los que se encuentran tanto el tetracianoquinodimetano (**TCNQ**), como el tetracianoobenceno (**TCNB**). La molécula de **TCNQ** se ha utilizado en aplicaciones de dispositivos fotovoltaicos orgánicos como electrodo con grafeno,³⁶ y en mediciones de transferencia fotoinducida interfacial electrónica (PET, por sus siglas en inglés),³⁷ entre otras. Por otra parte, el **TCNB** ha sido utilizado en la elaboración de microtubos de TC con naftaleno, presentando una buena eficiencia en la emisión, así como en materiales con propiedades ópticas interesantes³⁸ y en cocristales de TC con excelente fluorescencia en conjunto con cofomadores como naftaleno, antraceno o pireno.³⁹

Generalmente, los cocristales que tienen **TCNQ** suelen presentar excelentes propiedades conductivas mientras que los cocristales formados con **TCNB** presentan buenas propiedades ópticas con una emisión parecida a la del **TCNB** por sí solo.⁴⁰ Ahora bien, es importante mencionar que la fuerza de las interacciones de TC depende de la afinidad electrónica de los aceptores, del

potencial de ionización del donador y de las fuerzas electrostáticas de Coulomb entre los compuestos Donador-Aceptor (D-A).⁴⁰

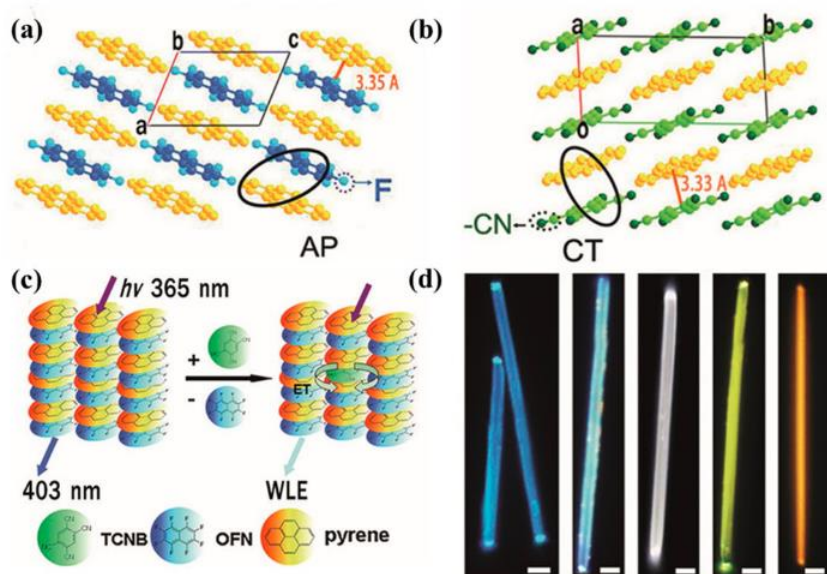


Figura 11. (a,b) Empaquetamientos moleculares de cocristales de pireno – OF y pireno – TCNB, c) representación del mecanismo de transferencia de carga, d) micrografías de microalambres del cocrystal pireno – OF.⁴¹

Generalmente, los compuestos aromáticos heterocíclicos que contienen un nitrógeno sp^3 son buenos donadores y pueden formar interacciones como enlaces de Hidrógeno, C-N y $\pi \cdots \pi$, como las mostradas en la **Figura 11**.⁴¹

2.4 Compuestos donador-aceptor (D-A) empleados en cocristales

Los compuestos orgánicos D-A son moléculas que contienen un fragmento donador (D) y un fragmento aceptor (A) de densidad electrónica en la misma molécula. Estos han sido poco estudiados en la formación de cocristales moleculares, pero suelen ser buenos candidatos para aplicaciones en optoelectrónica,⁴² así como para su uso en materiales orgánicos luminiscentes, debido a su eficiente emisión de la luz, gran estabilidad térmica, entre otras características.⁴³ El fenómeno principal que se presenta en cuanto a las

propiedades ópticas es la transferencia de carga intramolecular (TCI) del fragmento donador al aceptor en el estado excitado.⁷

El creciente interés en este tipo de compuestos radica en que el entendimiento de las propiedades fisicoquímicas ha permitido el desarrollo de nuevos fluoróforos con propiedades como grandes desplazamientos de Stokes⁴⁴ y emisión en el estado sólido,¹⁴ por ejemplo.

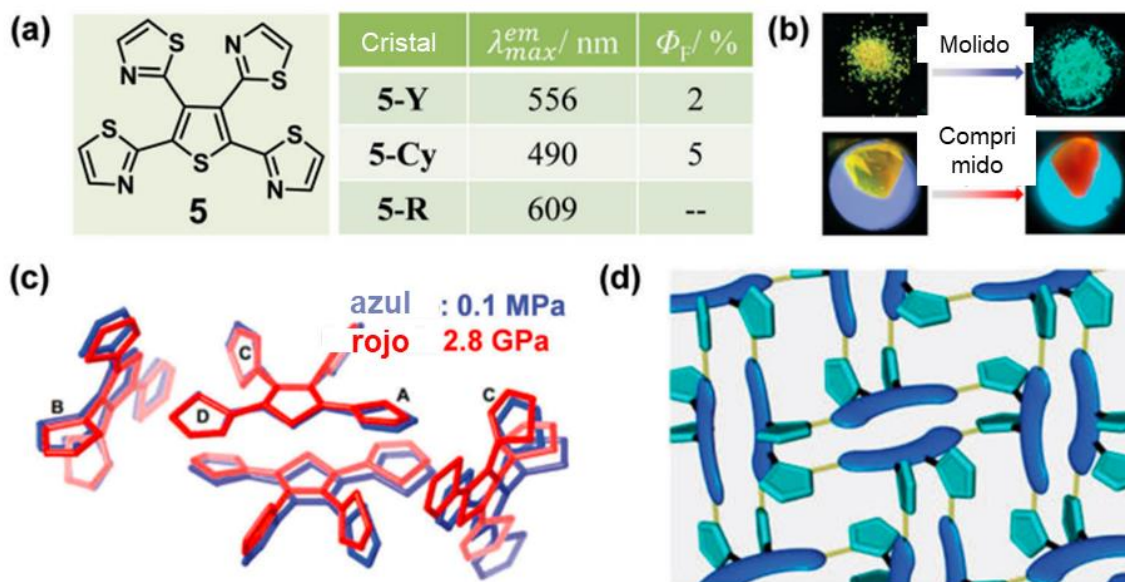


Figura 12. a) Estructuras químicas y propiedades ópticas de 5. b) La distintiva luminescencia responsiva del compuesto 5Y una vez molido y comprimido. c) Empaquetamiento cristalino del compuesto 5Y (azul) y 5-R (rojo). d) Representación de la estructura cristalina de 5-Y.^{45,46}

Además, se ha reportado que los compuestos D-A pueden ser responsivos a distintos estímulos tales como la temperatura,⁴⁵ el pH,⁴⁷ fuerza mecánica (**Figura 12**),⁴⁶ entre otros.⁴⁸ Por ejemplo, en 2013, Yamaguchi y colaboradores reportaron que el cristal tetratriazoliltiofeno presentaba luminescencia responsiva debido a la molienda mecánica aplicada, así como a la presión hidrostática impuesta.⁴⁶

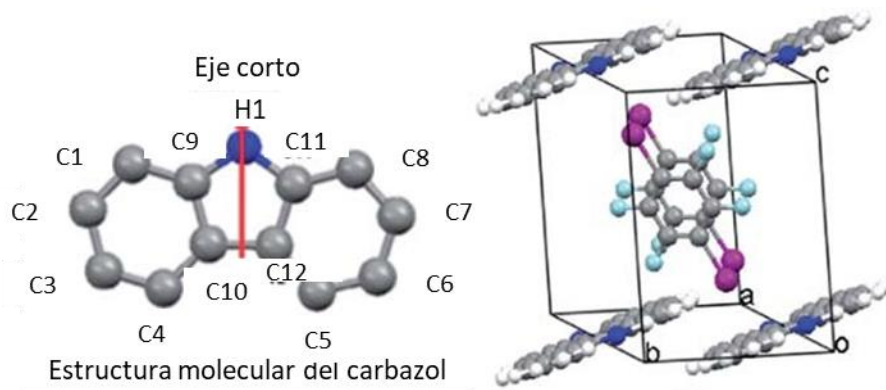


Figura 13. Izquierda: Estructura cristalina de carbazol. Derecha: Empaquetamiento de un cocrystal.

Otro ejemplo interesante es el que se muestra en la **Figura 13**, en donde reportan la síntesis de un cocrystal a base de carbazol y de 1,4-diyodotetrafluorobenceno. Este nuevo cocrystal presentó fosforescencia, consecuencia de distintas interacciones como C-I \cdots π , $\pi\cdots\pi$, y C-H \cdots π .⁴⁹ El arreglo molecular de estos cocrystal ha mostrado tener una influencia positiva, mejorando su rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY, por sus siglas en inglés) y en la eficiencia cuántica externa (EQE, por sus siglas en inglés).⁵⁰

Aun considerando lo anterior, el diseño de cocrystal de transferencia de carga, utilizando estas moléculas como donadores de densidad electrónica sigue siendo desafiante, especialmente cuando se trabaja con aquellas que presentan baja solubilidad, pues pueden cristalizar por sí mismas antes que formar el cocrystal.⁵¹

2.5 Motivación

Teniendo en cuenta los antecedentes presentados, en este trabajo de tesis se propuso evaluar la formación de cocrisales de transferencia de carga, utilizando moléculas conjugadas D-A-D como donadores de densidad electrónica, para obtener materiales orgánicos con propiedades interesantes como la fluorescencia.

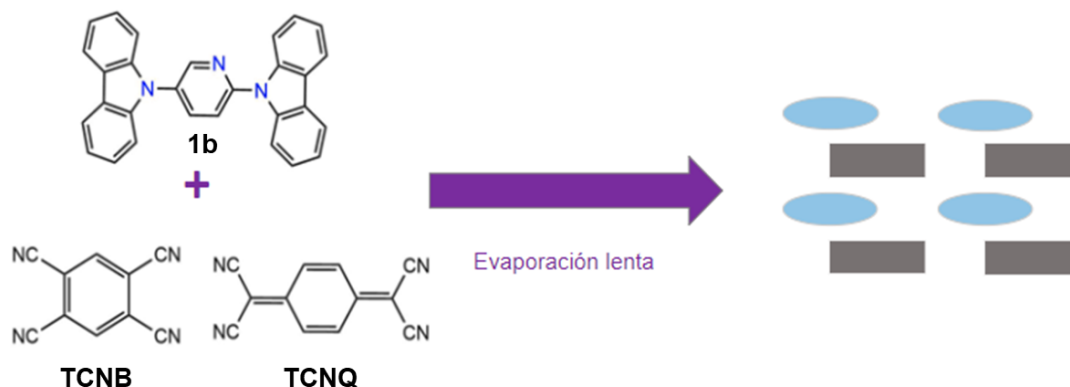


Figura 13. Representación de la posible cocrystalización de la molécula **1b** con **TCNQ** y **TCNB**.

Considerando lo anterior, se propuso sintetizar dos moléculas tipo D-A-D con piridina como fragmento aceptor central y carbazol como fragmento donador lateral para, posteriormente, evaluar su uso en la generación de cocrisales de transferencia de carga intermolecular con cofomadores como **TCNQ** o **TCNB**, por ser excelentes fragmentos aceptores.

3 Hipótesis

Es posible formar cocristales orgánicos a partir de moléculas D-A-D que contienen piridina como fragmento central y carbazol como fragmento lateral, empleando coformadores TCNQ o TCNB. Los cocristales obtenidos presentarán el fenómeno de transferencia de carga intermolecular con base en sus interacciones complementarias de densidad electrónica.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general

Estudiar la formación y caracterización de cocristales de transferencia de carga intermolecular, a partir de compuestos conjugados D-A-D basados en carbazol - piridina y coformadores TCNB o TCNQ.

4.2 Objetivos particulares

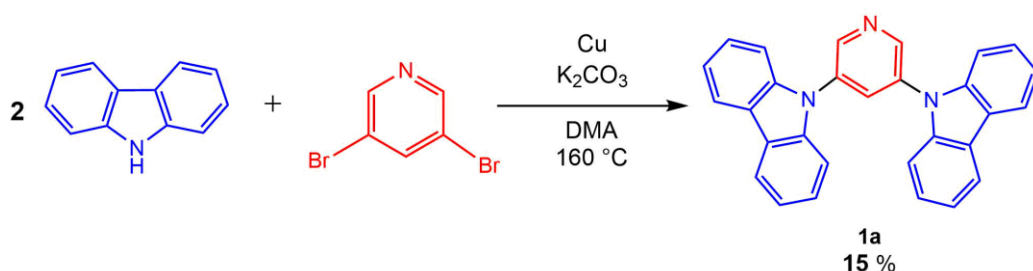
- Sintetizar y caracterizar dos compuestos D-A-D que contengan piridina como fragmento aceptor central.
- Cocrystalizar los compuestos para establecer la estructura molecular, el empaquetamiento cristalino y las interacciones supramoleculares existentes.
- Explorar la formación de cocristales de TCI de las moléculas sintetizadas con TCNB o con TCNQ como coformadores.
- Caracterizar los sólidos obtenidos mediante las técnicas de Espectroscopia de Infrarrojo, Difracción de Rayos X de Monocristal y de Polvos y Espectroscopia Electrónica Paramagnética.

5 Resultados y análisis

5.1 Síntesis y caracterización de los compuestos D-A-D

Con la finalidad de obtener los compuestos con arquitectura molecular D-A-D propuestos como coformadores de los cocrystal de transferencia de carga, se siguieron las siguientes rutas de reacción (**Esquema 1** y **Esquema 2**), siendo ambas reacciones de acoplamiento cruzado tipo Ullmann, en donde se utiliza K_2CO_3 como base, Cu/CuI como catalizador, carbazol y el haluro de arilo correspondiente. La metodología más detallada se describe en el Procedimiento General I.

Para la síntesis del compuesto **1a** se utilizó 3,5-dibromopiridina como haluro de arilo, y se usó como disolvente dimetilacetamida, pues tiene un elevado punto de ebullición. Además, se agregó *L*-prolina, pues al considerarse tanto una base de Lewis como un ácido de Brønsted, puede formar como intermediario iones iminio o enaminas⁵² y de esta forma favorecer la formación de **1a**.⁵³ A pesar de las consideraciones mencionadas, se obtuvo poca cantidad del producto, con un rendimiento total de reacción del **15 %**. Este producto se pudo aislar exitosamente en forma de cristales translúcidos color amarillo, confirmando su síntesis mediante las técnicas de difracción de rayos X de monocristal (SCXD) (**Figura 13**) y Espectrometría de Masas (**Figura A1**).



Esquema 3. Ruta de síntesis para el compuesto **1a**, mediante un acoplamiento cruzado tipo Ullmann, con modificaciones al procedimiento reportado por Guo, B. y colaboradores.⁵⁴

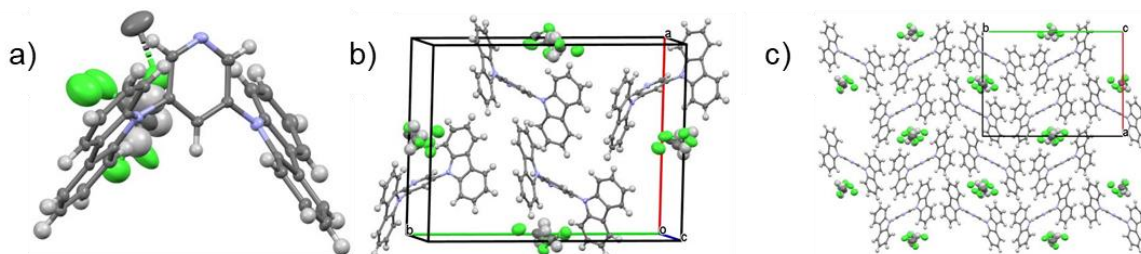
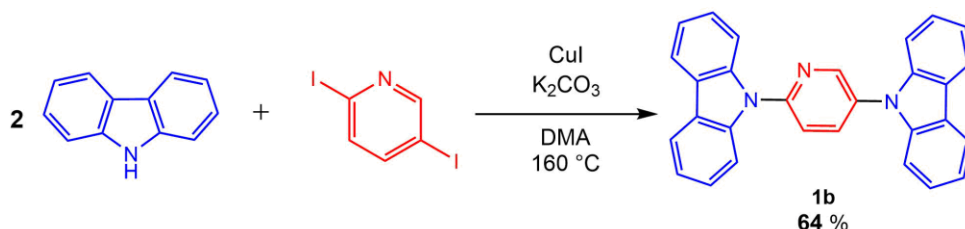


Figura 14. a) Estructura cristalina con una molécula de cloroformo, b) celda unitaria y c) empaquetamiento del compuesto **1a**.

El compuesto **1a** cristalizó en un sistema cúbico con grupo espacial Pna2 y el apilamiento entre las moléculas ocurre en forma de espina de pescado. Se observa en la estructura cristalina que aparte de **1a** se encuentran moléculas de cloroformo provenientes del disolvente en el que fue recristalizado. Debido al bajo rendimiento obtenido, sólo se empleó el compuesto **1b** en las cocrystalizaciones subsecuentes.

Para el compuesto **1b**, se utilizó 2,5-diyodopiridina como haluro de arilo y se modificó la temperatura de 180 °C a 160 °C. Estas modificaciones se realizaron para mejorar el rendimiento. Se obtuvo un rendimiento total de reacción del **64 %**.



Esquema 4. Ruta de síntesis para el compuesto **1b** mediante un acoplamiento cruzado tipo Ullmann, bajo el procedimiento de Huang y colaboradores⁵⁵ con modificaciones.

Se comprobó la pureza del compuesto **1b** mediante las técnicas de caracterización que se mencionan a continuación. Con Espectrometría de Masas se encontró un pico con relación masa-carga de 410.16614 m/z, la cual se encuentra en concordancia con la masa calculada de 410.16514 m/z, con un error de 1.41 ppm. También, se caracterizó por RMN de ¹H y de ¹³C coincidiendo con los espectros reportados en la literatura.⁵⁵

5.2 Síntesis y caracterización de cocristales con TCNQ y TCNB

5.2.1 Cristalización y hábito cristalino de los cocristales

La técnica empleada para la síntesis de cocristales fue la de evaporación lenta de disolvente que, como se mencionó en la introducción, consiste en agregar los equivalentes correspondientes de cada coformador en un vial con un disolvente volátil, en este caso acetona, permitiendo posteriormente la evaporación por varios días hasta obtener los cristales. La metodología más detallada se describe en el Procedimiento General II. Gracias a que se obtuvieron cristales adecuados para caracterización mediante este procedimiento, no se exploró otra técnica.

Debido al bajo rendimiento de síntesis, el compuesto **1a** no pudo ser empleado como coformador para así comparar la cocrystalización de ambos compuestos orgánicos. Considerando lo anterior, este trabajo se enfocó en la cocrystalización de **1b** con **TCNQ** o **TCNB**. De esta forma, una vez obtenidos los cocristales se caracterizaron mediante las técnicas de espectroscopia IR por transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X de polvos y de monocristal (PXRD y SCXD), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y resonancia paramagnética electrónica (EPR) para corroborar su obtención y estudiar sus propiedades de transferencia de carga. El cocrystal **1b-TCNQ** se obtuvo en forma de cristales de color negro bajo luz visible, con un hábito cristalino tipo prismático en proporción estequiométrica 1:2.

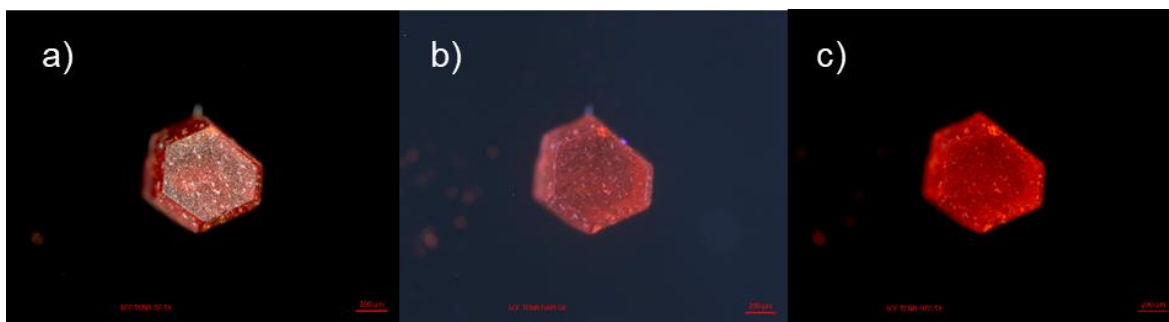


Figura 15. Cristales de **1b-TCNB-1** a) bajo luz normal, b) bajo luz UV y c) bajo luz polarizada.

Para el cocrystal **1b-TCNB** se obtuvieron cristales de color rojo oscuro bajo luz visible, empleando una estequiometría 1:1. Tal como se observa en las micrografías de la **Figura 14**, los cocrystal de **1b-TCNB-1** emiten bajo luz UV. De forma complementaria, se exploraron distintas proporciones de equivalentes de coformadores para la formación de los cocrystal y, gracias a ello, se pudo obtener otro cocrystal de **1b-TCNB**, por lo que en total se obtuvieron dos fases, aunque solo se realizó una caracterización detallada del que fue etiquetado como **1b-TCNB-1**.

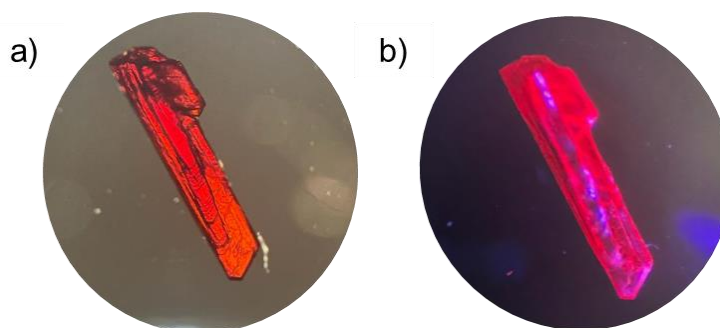


Figura 16. Cristales de la fase **1b-TCNB-2** a) bajo luz polarizada y b) bajo luz UV.

Como se puede observar en la **Figura 15**, la otra fase del cocrystal con **TCNB** tiene un hábito cristalino distinto, aunque contiene los mismos precursores y difiere de la anterior porque la relación estequiométrica observada fue 1:2. Se observó que su hábito es prismático y también emite bajo luz UV, sin embargo, para este cocrystal no se estudió del fenómeno de transferencia de carga puesto que no se obtuvo suficiente cantidad de muestra en esta fase.

5.2.2 Estudio de difracción de rayos X de los cocrystal

Una vez establecidos los procesos de cristalización de ambos cocrystal, se procedió a analizarlos por difracción de rayos X de monocristal para conocer su estructura molecular y su arreglo cristalino, lo que permitiría conocer su conformación y las interacciones al interior de los cristales.

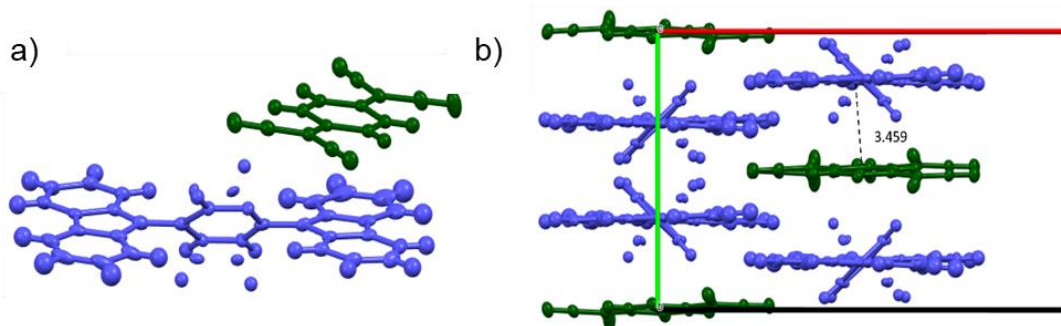


Figura 17. a) Estructura cristalina del cocrystal **1b-TCNQ**, b) empaquetamiento del cocrystal **1b-TCNQ** y distancia de la interacción $\pi\cdots\pi$. En color azul: la molécula **1b** y en color verde: **TCNQ**.

El cocrystal **1b-TCNQ** cristalizó en un sistema monoclinico y grupo espacial *Cc* con una estequiometría 1:2. En la estructura cristalina, **1b** y **TCNQ** se apilan de tal forma que el anillo de **TCNQ** queda cerca del fragmento de piridina, presentando una interacción $\pi\cdots\pi$ cara a borde con una distancia de 3.459 Å.

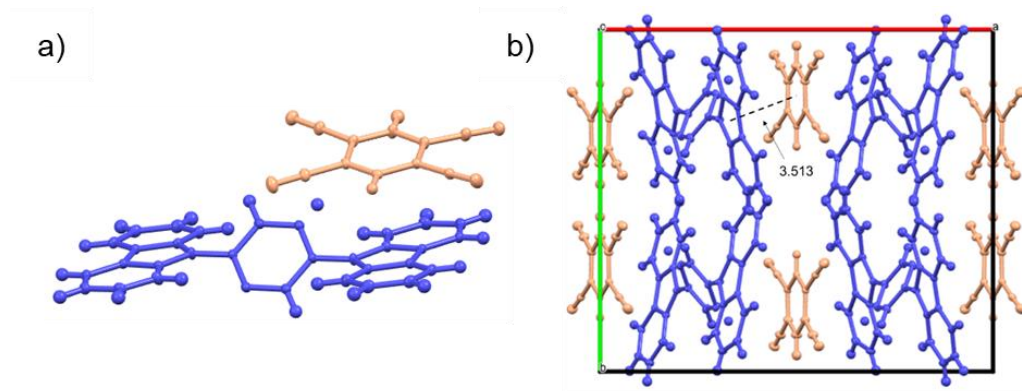


Figura 18. a) Estructura cristalina del cocrystal **1b-TCNB-1**, b) empaquetamiento del cocrystal **1b-TCNB-1** y distancia de la interacción $\pi\cdots\pi$. En color azul: la molécula **1b** y en color durazno: **TCNB**.

Por su parte, el cocrystal **1b-TCNB-1** cristalizó en un sistema monoclinico y grupo espacial *C2/c* con una estequiometría 1:1. En la estructura cristalina, la molécula **1b** y el coformador **TCNB** se apilan de tal forma que el **TCNB** queda cerca del fragmento de piridina presentando también la interacción $\pi\cdots\pi$ cara a borde con una distancia de 3.513 Å.

5.2.3 Determinación de fase cristalina por difracción de Rayos X de Polvos (PXRD)

Para continuar con la caracterización de los cocrystalos, se realizó un análisis mediante Difracción de Rayos X de Polvos (PXRD, por sus siglas en inglés), la cual consiste en hacer incidir un haz de radiación similar a la distancia entre átomos difundiéndose entre estos para dar lugar a interferencias constructivas. De estos estudios se obtiene un patrón de difracción que resulta ser único para cada material cristalino. Al tratarse de una técnica no destructiva, es posible recuperar la muestra después de su análisis.

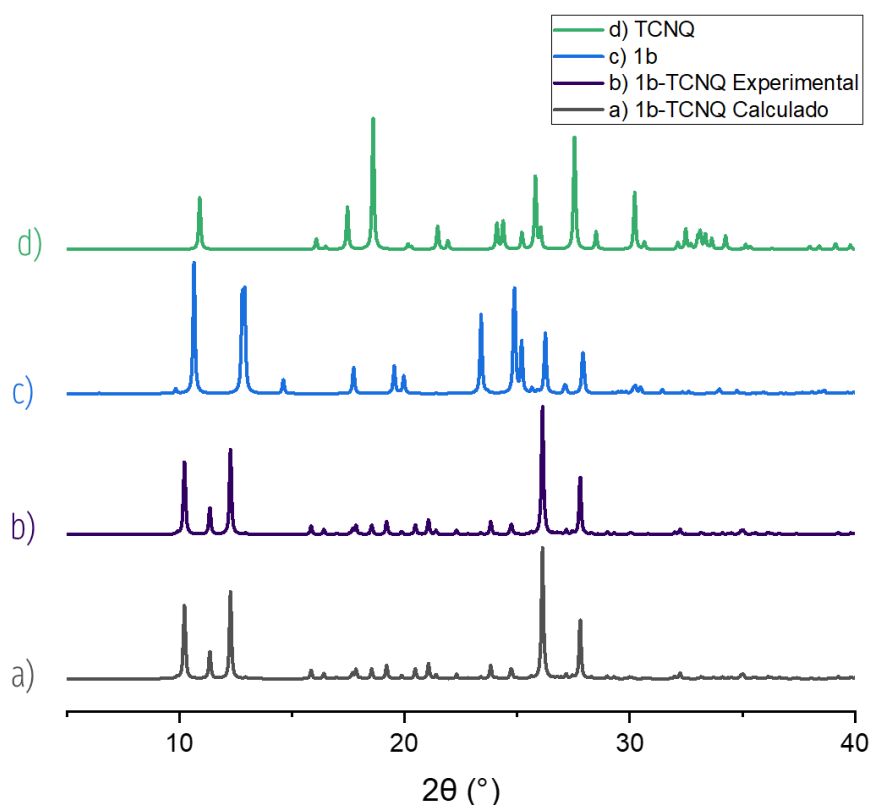


Figura 19. Patrones de PXRD del cocrystal **1b-TCNQ** a) calculado, b) experimental, y de las materias primas c) **1b** y d) **TCNQ**.

En la **Figura 19**, se observa que el difractograma experimental del cocrystal **1b-TCNQ** es consistente con el que se calculó a partir del monocristal, corroborando la pureza y homogeneidad de la muestra más grande de cocrystal.

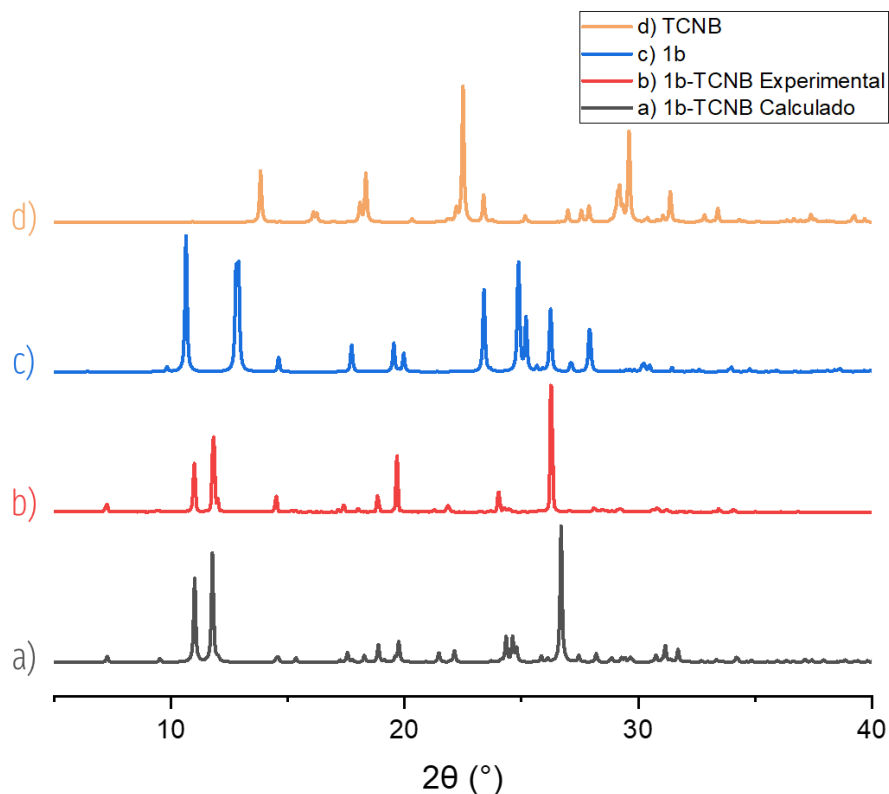


Figura 20. Patrones de PXRD del cocrystal **1b-TCNB-1** a) calculado, b) experimental, y de las materias primas c) **1b** y d) **TCNB**.

El análisis de difracción de polvos del cocrystal **1b-TCNB-1** revela una buena concordancia entre los picos de difracción calculados y los observados experimentalmente, como se puede corroborar en la **Figura 20**. Para ambos casos, se concluyó que es posible preparar lotes más grandes de los cocrystal que presenten la misma fase cristalina que la observada en los monocristales.

5.2.4 Estudio de la estabilidad térmica de los cocrystal

Para determinar la estabilidad térmica de los cocrystal se empleó el Análisis Termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), el cual consiste en cuantificar cambios en la masa de una muestra con respecto a la temperatura. Asimismo, los estudios de TGA se complementaron con Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés), que consiste en medir las propiedades de absorción o emisión de calor de una muestra.

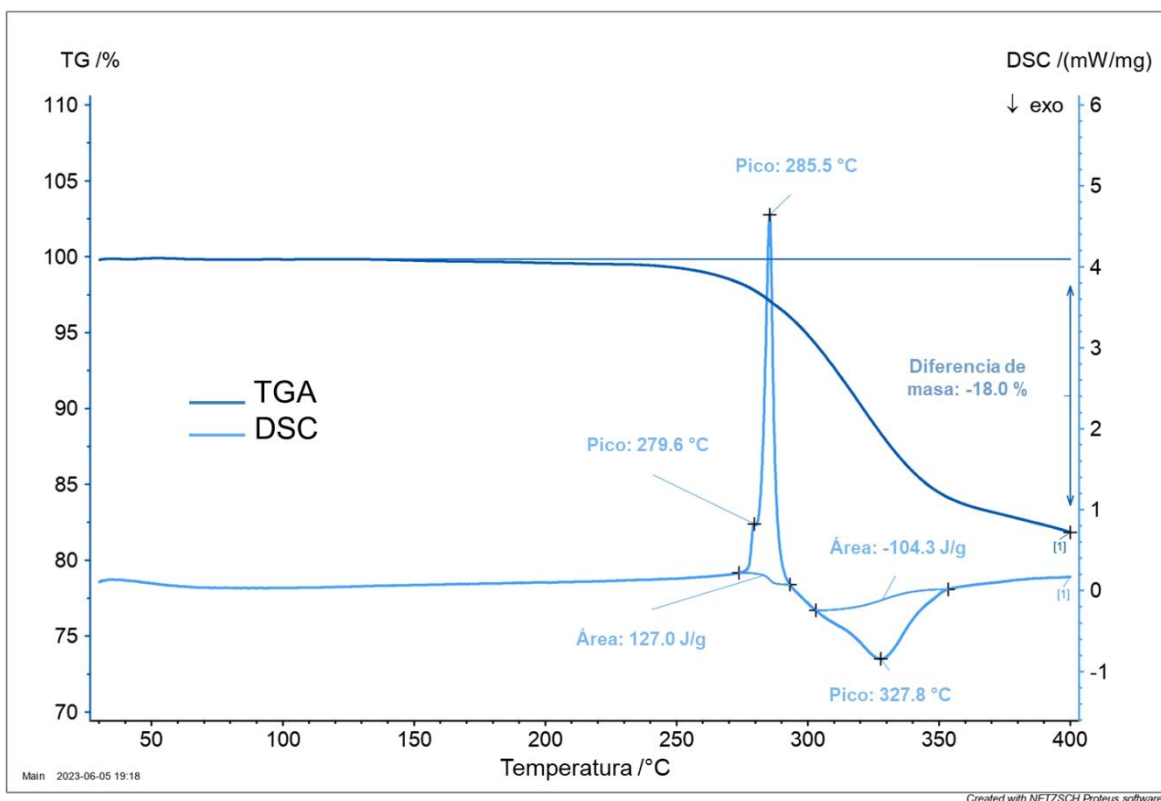


Figura 21. Curvas de TGA y DSC del cocrystal **1b-TCNQ**.

En la curva de TGA del cocrystal **1b-TCNQ** (**Figura 21**) se observó una pérdida de masa de 18.0 % que se atribuyó a la pérdida de dos moléculas de **TCNQ**, puesto que el cocrystal en su totalidad considerando una estequiometría 1:2, tiene una masa de 1022.51 g/mol donde el **TCNQ** contribuye con un 19.9 %, de acuerdo al análisis elemental calculado. De acuerdo con la curva de DSC, a 279.6 °C el cocrystal mostró una transición endotérmica que se atribuyó a la fusión del **TCNQ** en el cocrystal. Inmediatamente después, a 327.8 °C se observó una transición exotérmica que se atribuyó la salida del **TCNQ** provocando un rearrreglo estructural al interior del cristal. Es importante mencionar que el punto de fusión de la molécula **1b** es 231-233 °C y de **TCNQ** es de 287-289 °C.⁵⁶

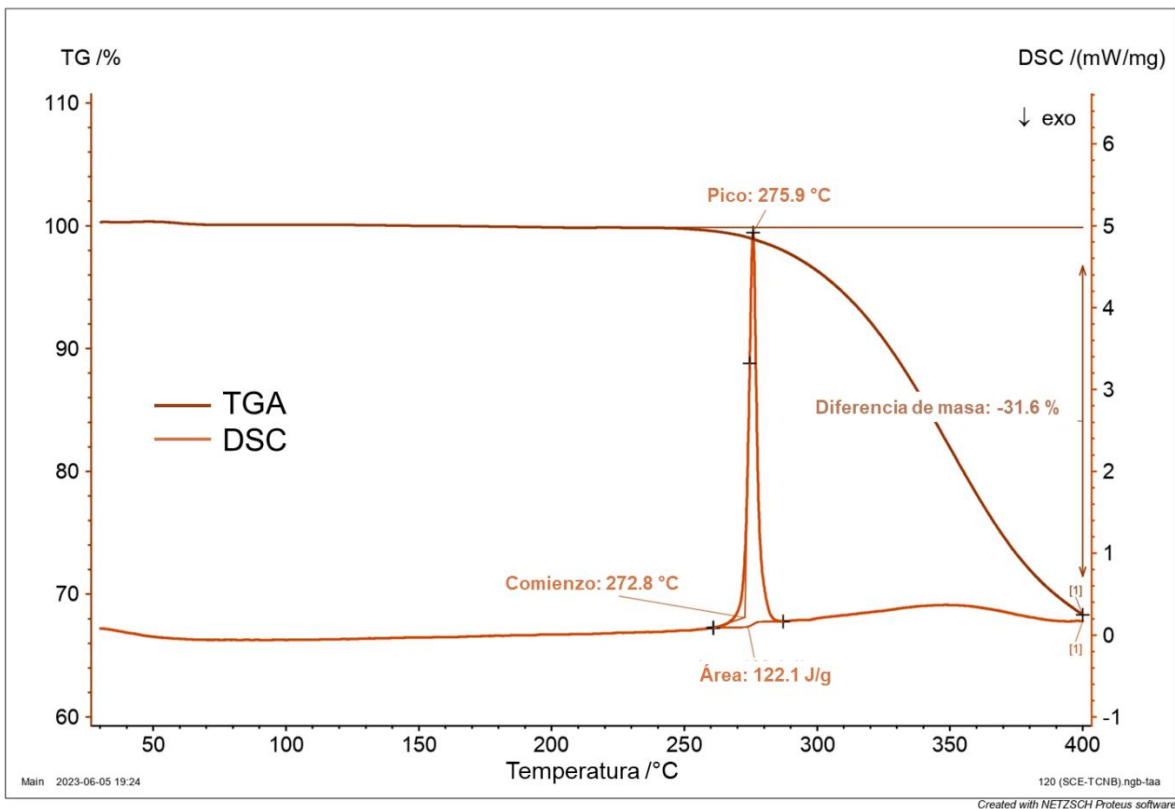


Figura 22. Curvas de TGA y DSC del cocrystal **1b-TCNB-1**.

Por su parte, en la curva de TGA del cocrystal de **1b-TCNB-1** (**Figura 22**) se tiene una pérdida de masa de 31.6 % que se atribuyó a la pérdida de **TCNB**, ya que el cocrystal en su totalidad tiene una masa de 587.31 g/mol y este coformador contribuye con un 30.3 %, de acuerdo al análisis elemental calculado. Además, de acuerdo con la curva de DSC a la temperatura de 272.8 °C el cocrystal experimenta una transición endotérmica que coincide con la salida del **TCNB** del cocrystal. Es importante mencionar que la molécula **1b** tiene un punto de fusión de 231-233 °C, mientras que el punto de fusión del coformador **TCNB** es de 265-268 °C.⁵⁷

5.3 Estudio del fenómeno de transferencia de carga en los cocristales

Para confirmar la presencia del fenómeno de transferencia de carga intermolecular (TCI) se realizaron tres análisis complementarios, en los que se observa que hubo un cambio en la distribución electrónica de los coformadores en el cocrystal:

espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) y espectroscopia de absorción UV-Vis en el estado sólido (UV-Vis).

5.3.1 Espectroscopía de infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía de infrarrojo es una herramienta con la que se puede confirmar la existencia de interacciones no covalentes y se puede evaluar el tipo de interacciones intermoleculares en sistemas tipo de TCI.⁵⁸ Puesto que los coformadores de los cocristales **TCNQ** y **TCNB**, tienen enlaces dobles y el grupo ciano en sus estructuras, se pueden comparar sus espectros con los obtenidos por los cocristales **1b-TCNQ** y **1b-TCNB-1**. Los estudios de FT-IR pueden confirmar las interacciones de transferencia de carga porque los enlaces C=C y C≡N son sensibles al ambiente en el que se encuentren. Por lo tanto, los valores del número de onda pueden desplazarse debido a la redistribución de la densidad electrónica después de los cambios estructurales por la cocrystalización.¹⁵

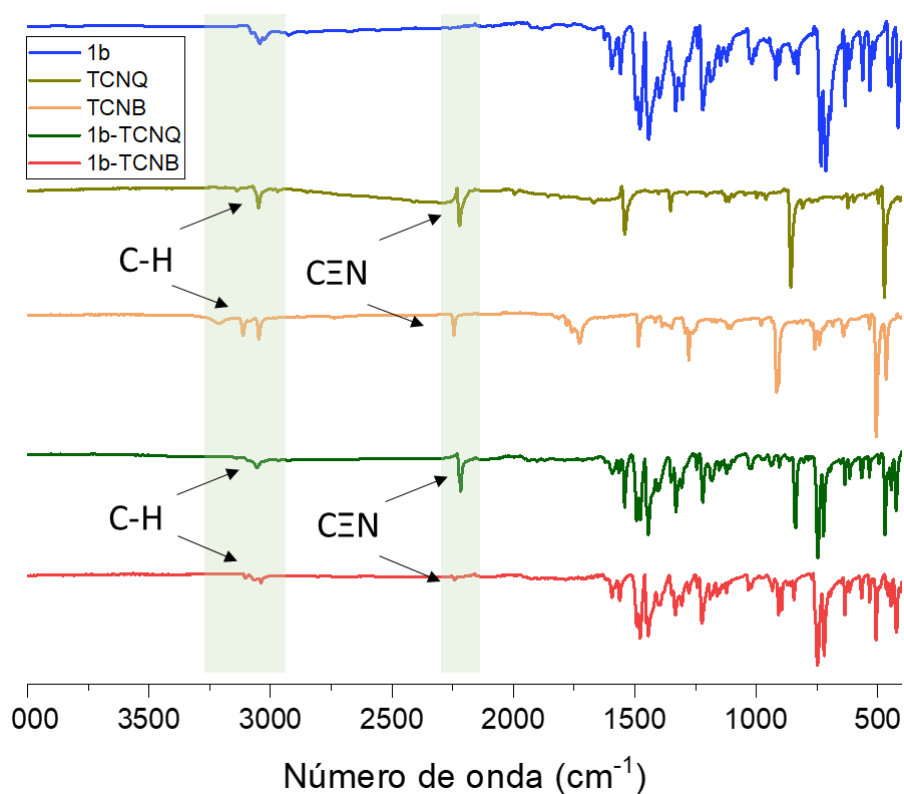


Figura 23. Espectros de FT-IR de los cocristales **1b-TCNQ**, **1b-TCNB-1** y sus precursores.

En el cocrystal **1b-TCNQ** la señal del estiramiento C-H se observó en 3056 cm^{-1} comparada con la observada en 3049 cm^{-1} para el coformador TCNQ. Asimismo, los estiramientos C=C y C≡N en el cocrystal se observaron en 2217 cm^{-1} y 1541 cm^{-1} , comparados con 2221 cm^{-1} y 1591 cm^{-1} del **TCNQ**. Asimismo, la señal del estiramiento de C=N de la piridina central en la molécula **1b** que ocurre en 1442 cm^{-1} se desplazó a 1444 cm^{-1} (**Figura 23** y **Figura 24**). Estos desplazamientos confirman una interacción entre la molécula **1b** y **TCNQ**, particularmente la señal del estiramiento de C≡N es relevante porque al haberse desplazado a menor frecuencia, indica el fenómeno de transferencia de carga.⁵⁹

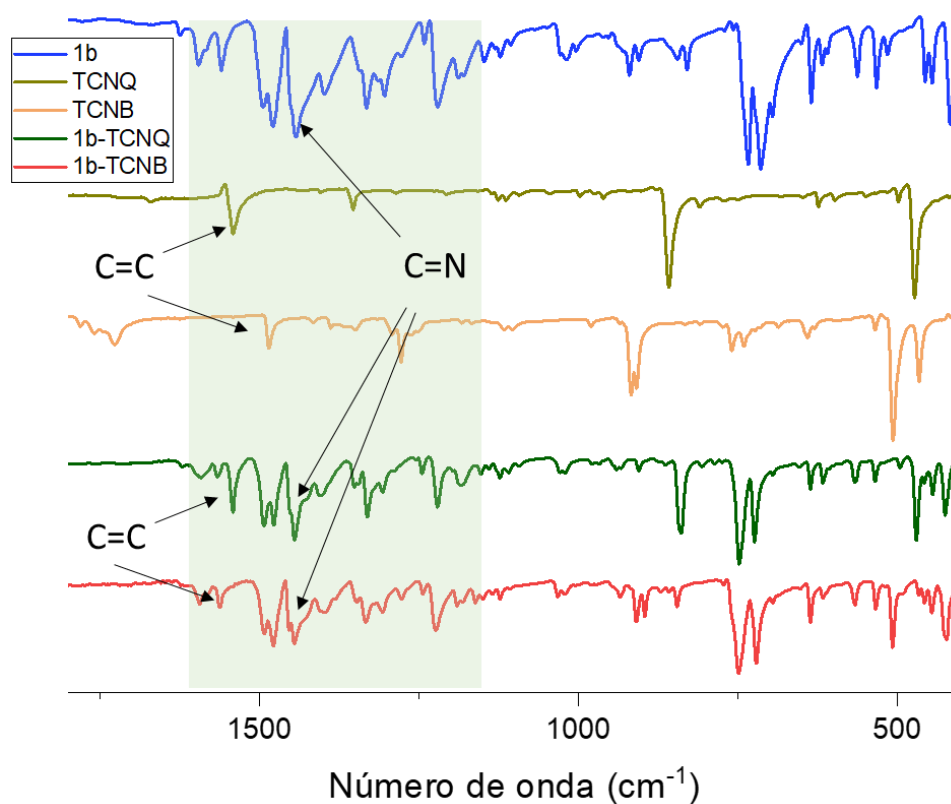


Figura 24. Ampliación de la región de $2000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ al espectro de FT-IR de los cocristales **1b-TCNQ**, **1b-TCNB-1** y sus precursores.

Complementariamente, las señales del estiramiento de C-H que se observan en el coformador TCNB en 3112 cm^{-1} y 3048 cm^{-1} se desplazaron hacia 3103 cm^{-1} y

3039 cm^{-1} , en el cocrystal **1b-TCNB-1**. Asimismo, la señal del estiramiento de C=N de la piridina central de **1b** que ocurre en 1442 cm^{-1} se desplazó a 1445 cm^{-1} en el cocrystal (**Figura 23** y **Figura 24**). Al igual que con el cocrystal **1b-TCNQ**, las variaciones observadas sugieren la presencia de la transferencia de carga entre **1b** y **TCNB**.⁶⁰

5.3.2 Resonancia paramagnética electrónica (EPR)

El estudio de resonancia paramagnética electrónica (EPR, por sus siglas en inglés) es una técnica de gran sensibilidad que permite identificar la presencia de radicales libres y es muy valiosa en el estudio de cocrystalales que presentan TCI. En este campo se ha vuelto una técnica importante puesto que cuando los cocrystalales presentan TCI se genera un radical catiónico que se detecta con una señal con un valor de $g = 2.0023$, correspondiente al valor cercano de un electrón libre.⁶¹

El valor de g se obtiene de la siguiente ecuación una vez teniendo el campo y la frecuencia a la que ocurre la resonancia.⁶²

$$h\nu = g\mu_B B_0.$$

Donde $h\nu$ es la frecuencia, g es también llamado el factor 'g', μ_B es el momento magnético y B_0 es el campo magnético externo. Se realizó este análisis para determinar si existe una transferencia de carga de un coformador a otro en cada cocrystal.

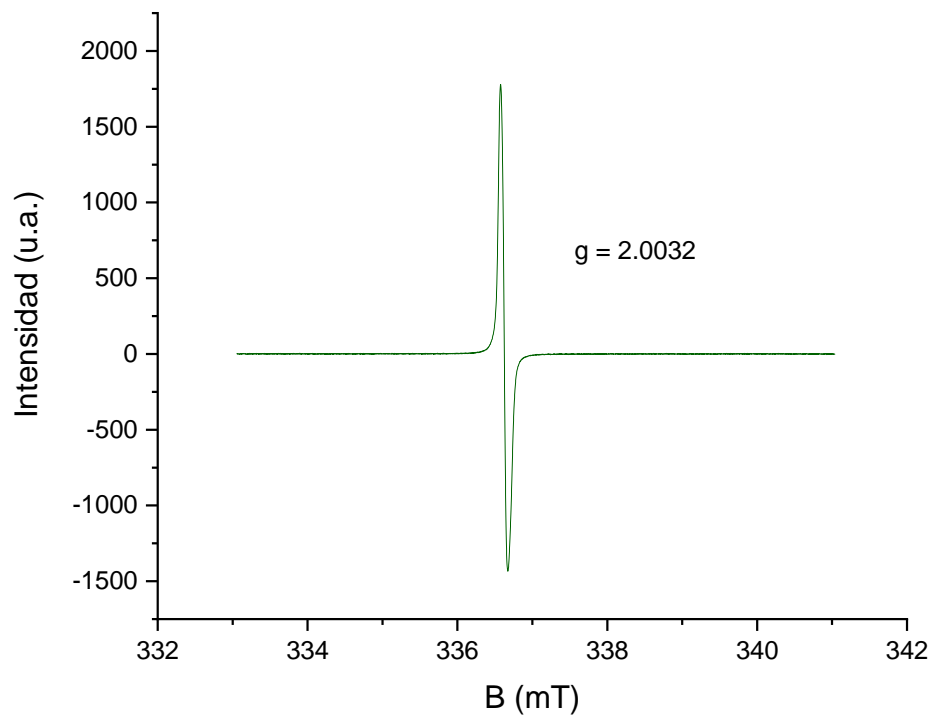


Figura 25. Espectro de EPR del cocrystal **1b-TCNQ**.

En la **Figura 25** se observó una señal isotrópica ubicada entre 336 y 337 mT con un valor de $g = 2.0032$, la cual indicó que el cocrystal **1b-TCNQ** presenta un radical libre correspondiente a la transferencia de carga que se da entre ambos coformadores.⁶¹

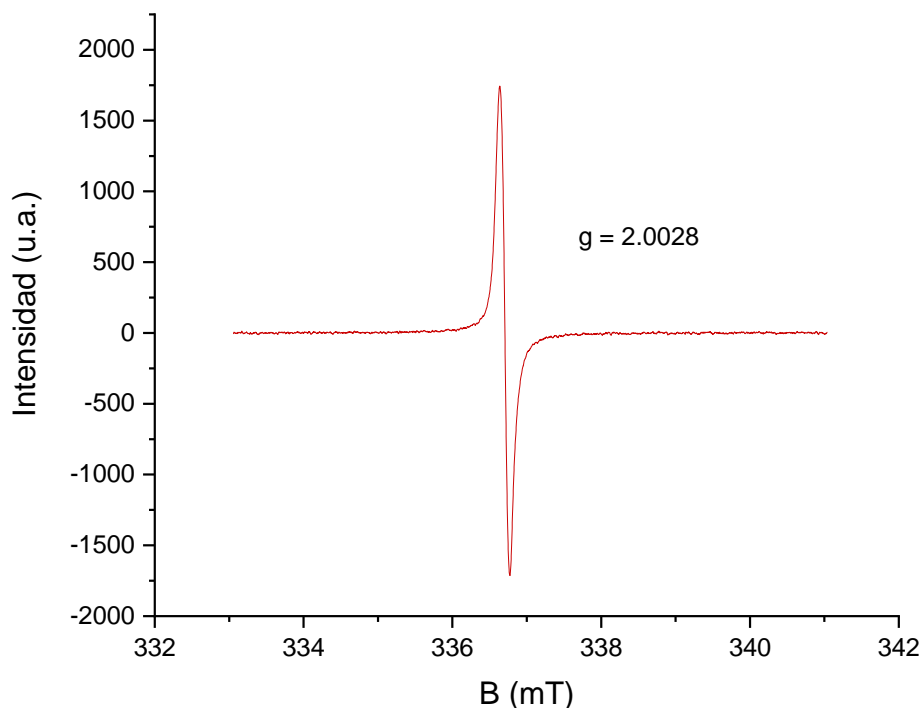


Figura 26. Espectro de EPR del cocrystal **1b-TCNB-1**.

De la misma manera, en la **Figura 26** se observa también una señal isotrópica ubicada entre 336 y 337 mT con valor de $g = 2.0028$, lo que reveló que el cocrystal de **1b-TCNB-1** presenta un radical libre correspondiente a la transferencia de carga que se da entre ambos coformadores.⁶¹

Al no existir una diferencia significativa entre los valores de g en ambos cocristales, ni en la intensidad de las señales, se consideró que el grado de transferencia de carga es similar en ambos casos.

5.3.3 Espectroscopia de absorción UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis proporciona información sobre la longitud de onda de excitación de un compuesto, así como cambios en los niveles de energía electrónicos, que son asociados a las propiedades ionizantes de una especie química.⁶³ Debido a las características observadas en los cocristales obtenidos y

de acuerdo con la literatura, se analizaron los espectros de absorción UV-Vis en estado sólido de los cocrisales y sus coformadores. Se ha descrito en la literatura que el fenómeno de transferencia de carga puede identificarse por esta técnica puesto que en los cocrisales es común observar una banda de absorción cerca de los 600-700 nm.

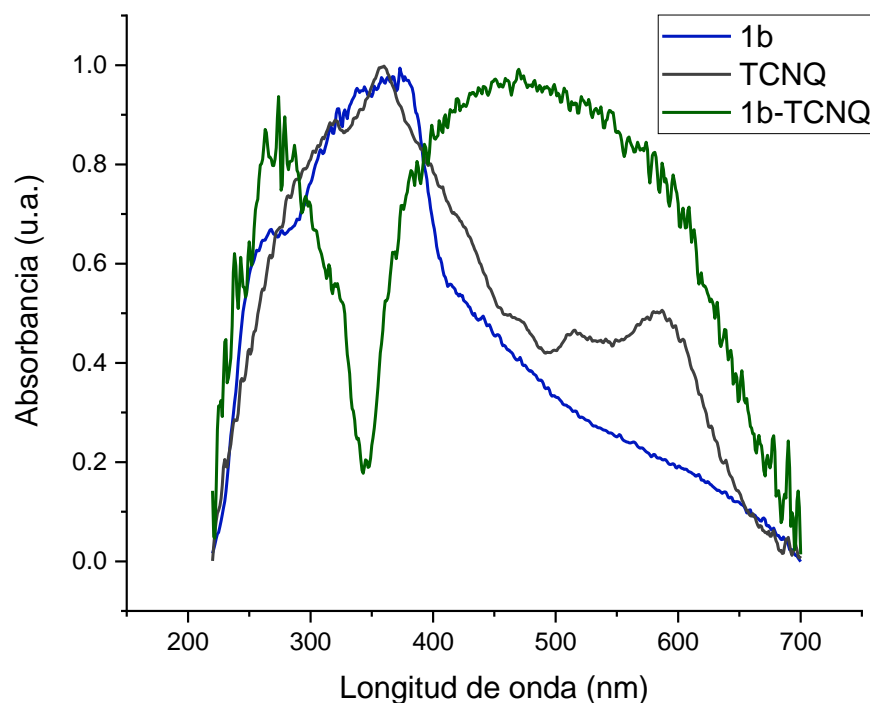


Figura 27. Espectro de absorción UV- Vis del cocrystal **1b-TCNQ** y sus precursores.

En la **Figura 27** se observa que la absorción de cada especie es diferente, sin embargo, el cocrystal **1b-TCNQ** tiene la banda muy ancha entre 350 y 700 nm, la cual ayudó a corroborar el fenómeno de transferencia de carga mencionado anteriormente.

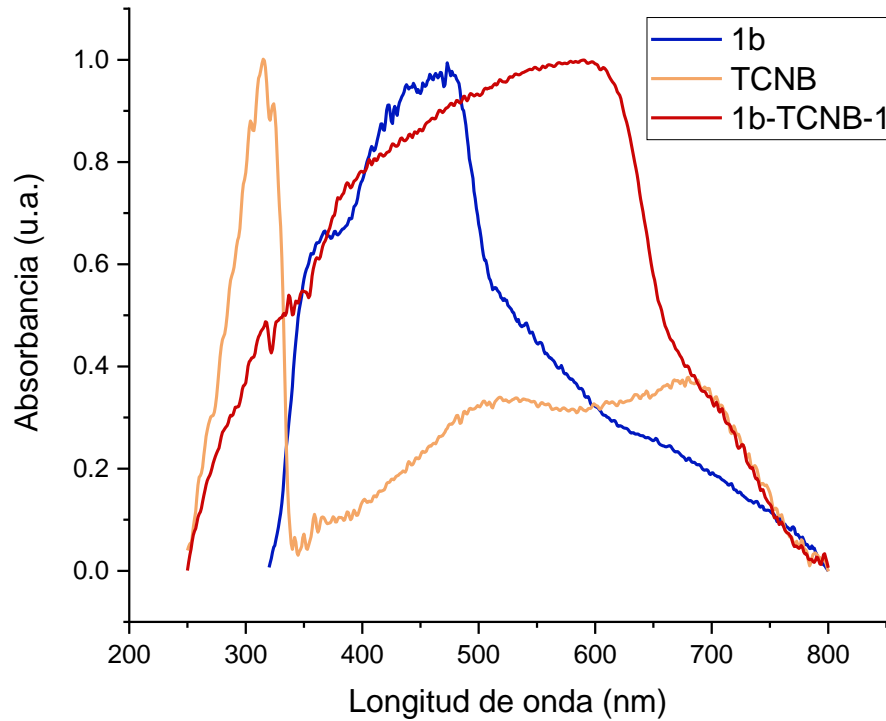


Figura 28. Espectro de absorción del cocristal **1b-TCNB-1** y sus precursores.

Finalmente, en la **Figura 28** se observa que la absorción del cocristal **1b-TCNB-1** mostró una banda específica del fenómeno de transferencia de carga más notoria, con una absorción que se extiende desde los 300 hasta los 750 nm. Por lo tanto, en ambos casos se pudo confirmar que el fenómeno de TCI está presente en los cocristales obtenidos.

6 Conclusiones

Fue posible obtener dos nuevos cocristales de transferencia de carga intermolecular empleando la molécula **1b**, obtenida a partir de 2,5-diyodopiridina y carbazol, y los coformadores **TCNQ** y **TCNB** mediante la técnica de evaporación lenta de disolvente, encontrando una segunda fase del cocrystal **1b-TCNB**, al variar la estequiometría.

Se confirmó el fenómeno de transferencia de carga intermolecular en ambos cocristales mediante las técnicas de FT-IR, en donde se detectaron las señales características desplazadas por la modificación de la densidad electrónica, por EPR se obtuvo la señal isotrópica correspondiente al valor de g de un electrón libre, derivada de la generación de un catión radical orgánico y por UV-Vis, la banda de absorción característica del fenómeno de transferencia de carga entre 300 a 700 nm.

Es posible que en estudios posteriores se pueda seguir variando la estequiometría para identificar todas las fases de ambos cocristales, especialmente de **1b-TCNB**, así como estudiar el fenómeno de fluorescencia para determinar el rendimiento cuántico de cada cocrystal e incluso, estudios sobre posibles propiedades de acidocromismo bajo vapores de ácido.

7 Metodología

7.1 Materiales y equipos

Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos de las compañías Sigma-Aldrich o Tecsiquim y se emplearon sin purificación previa, a menos que se indique lo contrario.

Antes de ser utilizado en las purificaciones por columna cromatográfica, el hexano se filtró por una columna empacada con sílica gel (230-400 nm) y tonsil. La acetona utilizada en las cristalizaciones fue de grado HPLC.

Las purificaciones de los compuestos por columna cromatográfica se realizaron con sílica gel (230-400 nm). Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina usando placas de aluminio cubiertas con gel de sílice (254 nm).

Espectrometría de Masas de Alta Resolución

Las determinaciones se realizaron en un equipo AccuTOF JMS-T100LC utilizando la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (DART, por sus siglas en inglés).

Espectroscopía de Infrarrojo

Las determinaciones se realizaron en un equipo Bruker ATR en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} con 32 barridos por muestra.

Resonancia Magnética Nuclear

Las determinaciones se realizaron en un equipo Bruker Avance III 400 MHz y se analizaron los espectros en el software Mestre Nova.

Difracción de Rayos X de Monocristal

Las determinaciones se realizaron en un difractómetro de marca Bruker, modelo D8 Venture, con microfuentes de Cu y Mo de bajo consumo de energía y se obtuvo la colección de datos de acuerdo con las tablas de información

cristalográfica; los diagramas presentados se generaron a partir del programa Mercury.

Difracción de Rayos X de Polvos

Los patrones de PXRD se obtuvieron de un difractómetro marca Bruker, modelo Smart Apex equipado con radiación de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico

Los análisis se obtuvieron a partir del analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter, en un intervalo de 25 a 500 °C bajo atmósfera de N₂ con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Asimismo, se obtuvieron los puntos de fusión de los cristales, a partir de la curva de DSC.

Espectroscopía de Resonancia Paramagnética

Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en sólido, usando el espectrómetro Jeol, JES-TE300, operando en la banda X con una frecuencia de modulación de 100 KHz y una cavidad cilíndrica de modo TE011.

Espectroscopia de absorción UV-Vis

Se obtuvieron los espectros de absorción utilizando celdas de cuarzo de 10 mm de paso óptico en el espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 900. Se midió el polvo usando reflectancia difusa, en un intervalo de 250 a 800 nm.

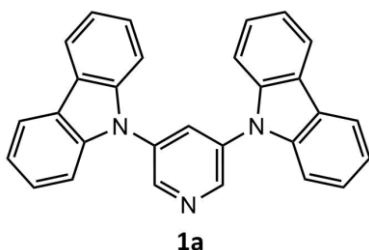
Las fotografías obtenidas de los cocristales se tomaron utilizando el microscopio Olympus BX43 con una cámara QImaging MicroPublisher (5.0 MP RTV).

7.2 Métodos generales y particulares

7.2.1 Procedimiento general I. Reacciones de acoplamiento cruzado tipo Ullmann.

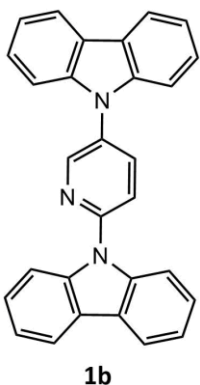
En un matraz redondo de dos bocas con una barra de agitación magnética, se adicionaron los siguientes sólidos: el haluro de arilo como reactivo limitante, carbazol, Cu/CuI, 18-corona-6, K₂CO₃ y 6.0 mL de N,N-dimetilacetamida como disolvente. Se desoxigenó completamente el sistema empleando N₂. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y temperatura constante por 72 h para, posteriormente, detenerla bajando la temperatura y agregando NH₄Cl_{sat}. Se filtró el precipitado formado, y se realizaron extracciones líquido-líquido con DCM (3 x 30 mL). La fase orgánica se recuperó y se secó con Na₂SO₄; y posteriormente el disolvente se evaporó bajo presión reducida. Por último, el producto se purificó mediante columna cromatográfica.

9,9'-(piridin-3,5-diil)bis[9H-carbazol] (1a)



De acuerdo al Procedimiento general I, se utilizaron las siguientes cantidades: 3,5-dibromopiridina (190 mg, 1.0 eq, 0.8 mmol), 9H-carbazol (279 mg, 2.0 eq, 1.68 mmol), K₂CO₃ (442 mg, 4.0 eq, 3.2 mmol), Cu (11 mg, 0.2 eq, 0.16 mmol), L-prolina (18 mg, 0.2 eq, 0.16 mmol) y 6.0 mL de N,N-dimetilacetamida. El producto se purificó por columna cromatográfica utilizando hexano como eluyente, obteniéndose un sólido ligeramente amarillo en forma de cristales traslúcidos (15%). **EMAR** (DART) m/z [C₂₉H₂₀N₃]⁺ calculado=410.6, encontrado =410.16, error (ppm)=0.

9,9'-(piridin-2,5-diil)bis[9H-carbazol] (**1b**)



De acuerdo al Procedimiento general I, se utilizaron las siguientes cantidades: 2,5-diyodopiridina (330.3 mg, 1.0 eq, 1 mmol), 9H-carbazol (352.2 mg, 2.1 eq, 2.1 mmol), CuI (11.6 mg, 0.05 eq, 0.06 mmol), 18-crown-6 (6.8 mg, 0.017 eq, 0.0257 mmol), K₂CO₃ (279.5 mg, 2.0 eq, 2.022 mmol), en 6.0 mL de N,N-dimetilacetamida y se dejó a 160 °C por 72 h. El producto se purificó por columna cromatográfica utilizando hexano/DCM (v:v=7:3) como sistema de eluyentes, obteniéndose un sólido en

forma de agujas color blanco (261.6 mg, 0.639 mmol, **64%**), p. f. 231-233 °C. **¹H – RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.00 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 8.23 – 8.11 (m, 5H), 8.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.93 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.57 – 7.48 (m, 6H), 7.43 – 7.35 (m, 4H). **¹³C – RMN** (101 MHz, CDCl₃) δ: 150.62, 148.08, 140.84, 139.56, 137.01, 131.96, 126.58, 126.54, 124.73, 123.92, 121.54, 120.87, 120.76, 120.49, 119.50, 111.47, 109.52. **FT-IR** (ATR, cm⁻¹) *v*_{máx}: 1478, 1442, 1397, 1331, 1219, 695, 633 **EMAR** (DART) *m/z* [C₂₉H₂₀N₃]⁺ calculado = 410.16514, encontrado = 410.16614, error (ppm) = 1.41.

7.2.2 Procedimiento general II. Obtención de cristales de **1b** con los coformadores **TCNQ** y **TCNB** por evaporación lenta del disolvente.

En un vial de 20 mL, se colocaron el compuesto **1b** y el coformador (**TCNQ** o **TCNB**) disueltos previamente en la cantidad de disolvente necesario para solubilizarlos (12-15 mL en su totalidad). El vial se dejó con la tapa semicerrada para permitir la evaporación lenta del disolvente y se dejó reposar de 2-5 días hasta observar la máxima formación de cristales, estos se filtraron y se utilizó AcOEt para lavarlos.

1b:TCNQ

En un vial de 20 mL se colocó 1 equivalente del compuesto **1b** (4.9 mg, 0,011 mmol) y 2 equivalentes de **TCNQ** (4.9 mg, 0.024 mmol) en 12 mL de acetona. Se calentó para disolver por completo los sólidos y se dejó el vial semicerrado; a los 5

días se obtuvieron cristales prismáticos de color verde oscuro, con un p.f. 279.6-285.5 °C.

1b:TCNB

En un vial de 20 mL se colocó 1 equivalente del compuesto **1b** (5.0 mg, 0.012 mmol) y 1 equivalente de **TCNB** (2.1 mg, 0.012 mmol) en 15 mL de acetona, se calentó para disolver por completo los sólidos y se dejó el vial semicerrado; a los 5 días se obtuvieron cristales prismáticos de color rojo. Se observó la formación de dos fases de este cocrystal por su hábito cristalino. El cocrystal **1b-TCNB-1** tiene un p.f. 272.8-275.9 °C.

ANEXOS

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Acq. Data Name: 1463_SCE-5
Creation Parameters: Average(MS[1] Time: 1..1)
Dr Rodriguez Molina / Operador: Carmen Garcia

Experiment Date/Time: 4/28/2022 10:27:49 AM
Instrument : JEOL The AccuTOF : JMS-T100LC
Ionization Mode: DART+

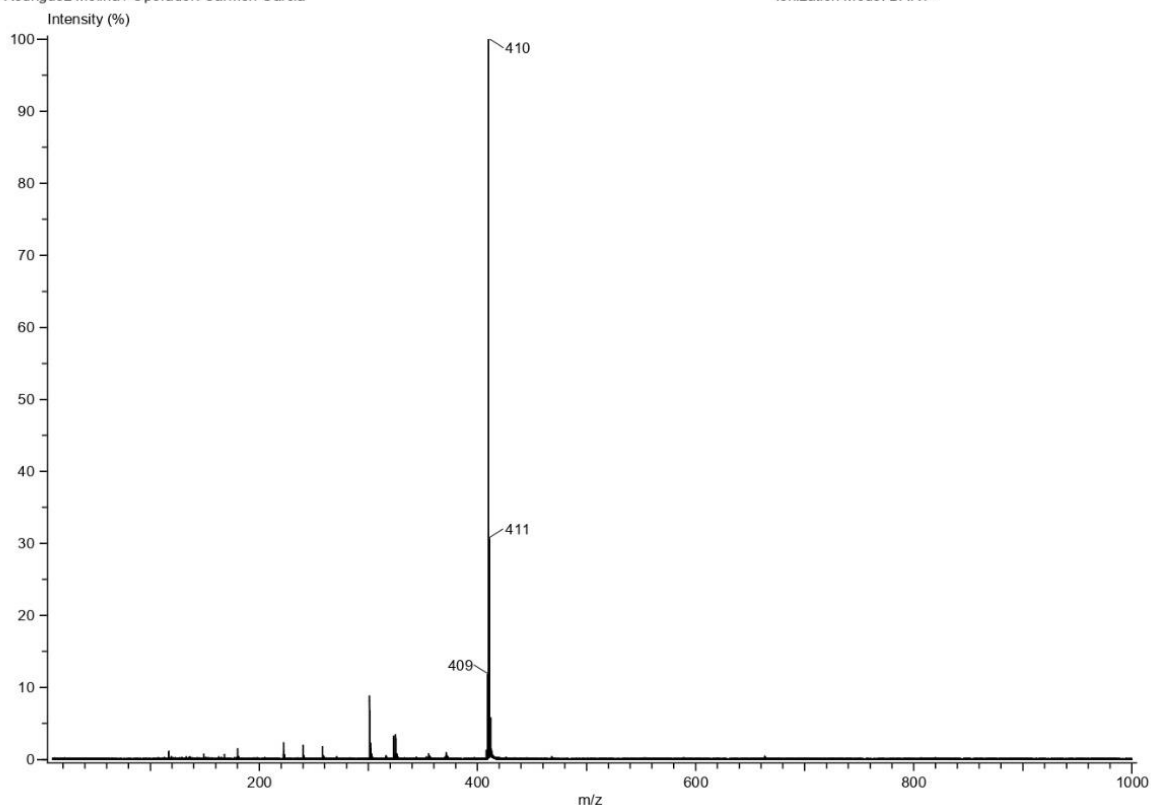


Figura A1. Espectro de masas mediante la técnica DART del compuesto **1a**.

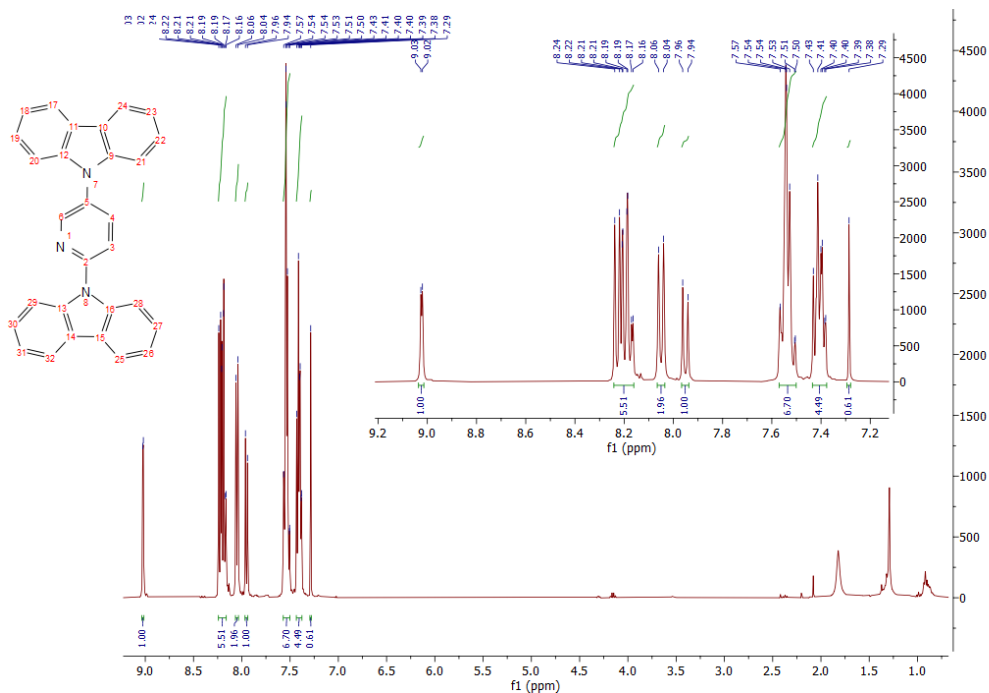


Figura A2. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1b** en CDCl_3 a 400 MHz.

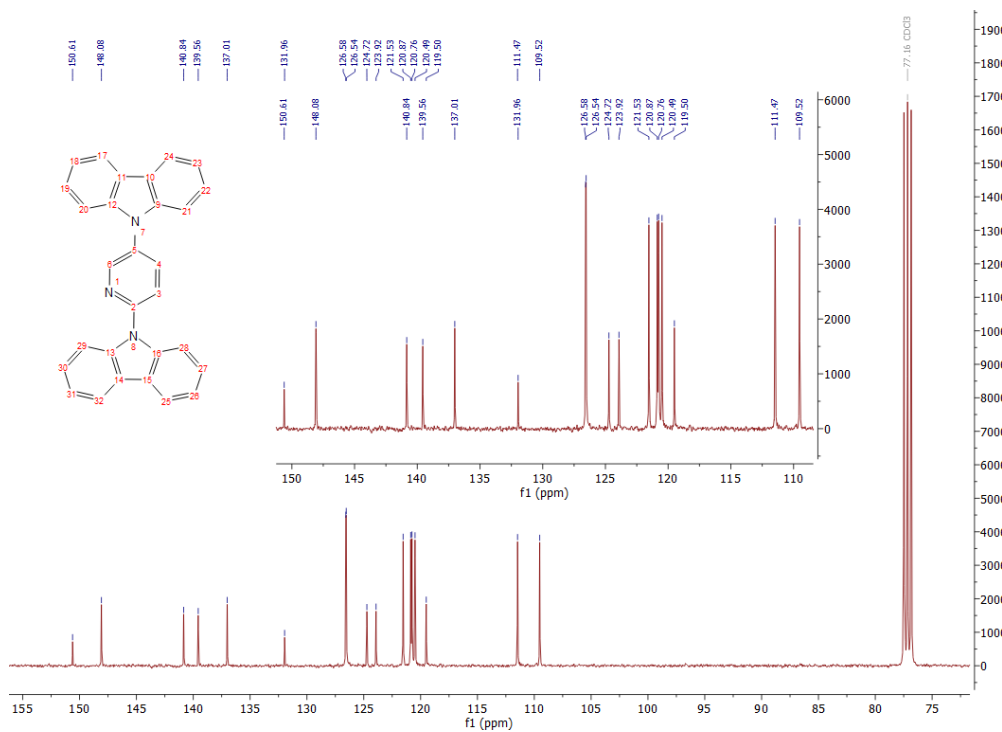


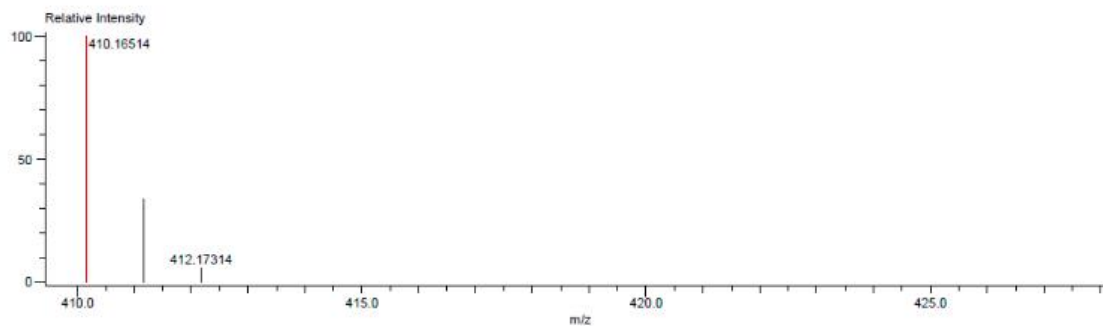
Figura A3. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **1b** en CDCl_3 a 400 MHz.

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Data: 1039_JVM-18
Sample Name: Dr. Rodriguez Molina / Operador: Carmen Garcia
Description:
Ionization Mode: ESI+
History: Determine m/z [Peak Detect [Centroid, 30, Area], Correct Base [], Smooth [5]], Correct Base [5.0%], Average (MS [...

Acquired: 3/18/2022 1:18:14 PM
Operator: AccuTOF
Mass Calibration data: cal-PEG-600-nuevo
Created: 3/18/2022 1:54:05 PM
Created by: AccuTOF

Charge number: 1
Element: ^{12}C : 0 .. 50, ^1H : 0 .. 45, ^{14}N : 1 .. 4
Tolerance: 4.00 (mmu)
Unsaturation Number: 0.0 .. 100.0 (Fraction: Both)



| Mass | Intensity | Calc. Mass | Mass Difference (mmu) | Mass Difference (ppm) | Possible Formula | Unsaturation Number |
|-----------|-----------|------------|-----------------------|-----------------------|---|---------------------|
| 410.16514 | 576179.02 | 410.16572 | -0.58 | -1.41 | $^{12}\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_3$ | 21.5 |

Figura A4. Espectro de masas mediante la técnica DART del compuesto **1b**.

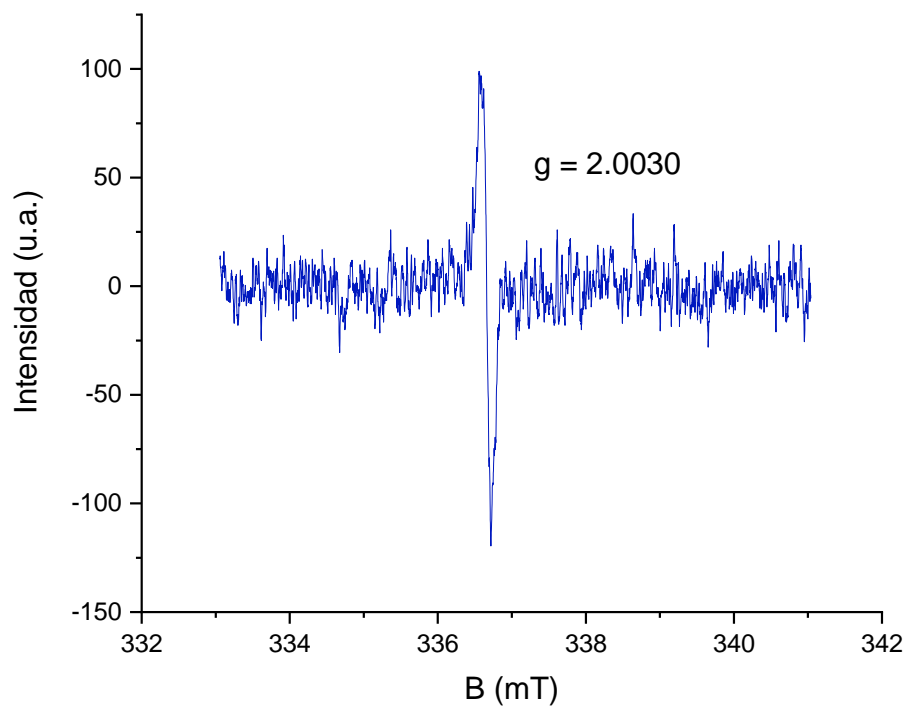


Figura A5. Espectro de EPR de la molécula **1b**.

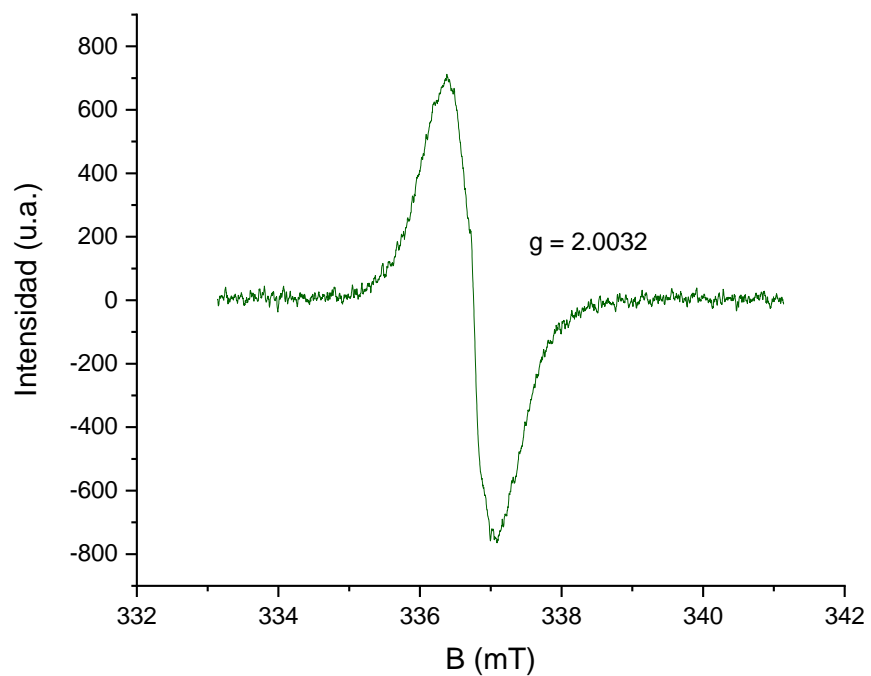


Figura A6. Espectro de EPR del coformador **TCNQ**.

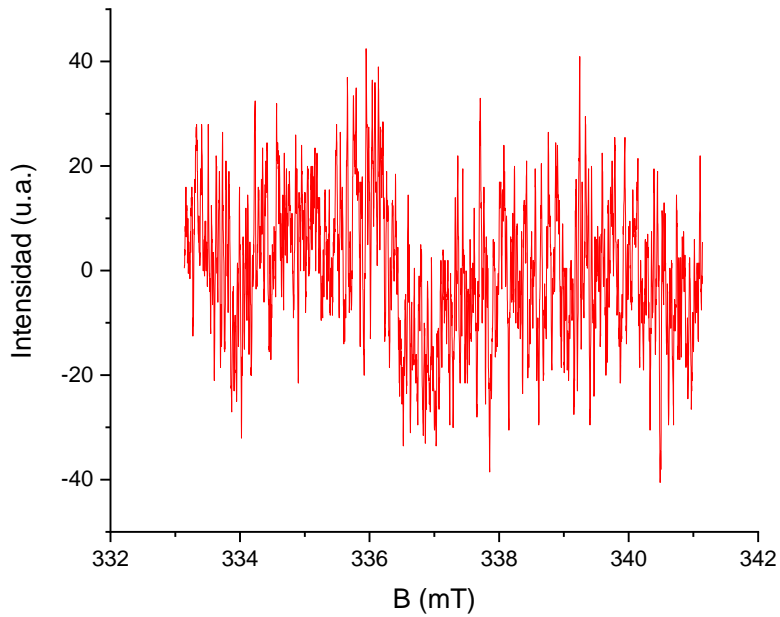


Figura A7. Espectro de EPR del coformador **TCNB**.

Tabla 1. Interacciones intermoleculares de los cocristales **1b-TCNQ** y **1b-TCNB-1**.

| Cocrystal | Tipo de interacción | Distancia (Å) |
|-------------|---------------------|---------------|
| 1b - TCNQ | $\pi \cdots \pi$ | 3.459 |
| | CN \cdots H | 2.736 |
| | CN \cdots π | 3.230 |
| 1b – TCNB-1 | $\pi \cdots \pi$ | 3.513 |
| | CN \cdots H | 3.630 |
| | CN \cdots π | 3.564 |

Tabla 2. Información cristalográfica del compuesto **1a**.

| | |
|--|---|
| Fórmula | C ₂₉ H ₁₉ N ₃ (CH ₂ Cl ₂) |
| Peso molecular (g/mol) | 409.49 |
| Sistema cristalino | Cúbico |
| Grupo especial | Pna2 ₁ |
| a | 16.6655(12) |
| b | 22.4638(16) |
| c | 6.1846(4) |
| α | 90 |
| β | 90 |
| γ | 90 |
| Volumen (Å³) | 2315.33 |
| Z | 2 |
| Z' | 0.5 |
| Factor R (%) | 6.89 |
| Densidad (g/cm³) | 1.296 |
| h_{máx}, k_{máx}, l_{máx} | 22, 30, 8 |

Tabla 3. Información cristalográfica del cocrystal **1b-TCNQ**.

| | |
|----------------|---|
| Fórmula | C ₂₉ H ₁₉ N ₃ (C ₁₂ H ₄ N ₄) |
|----------------|---|

| | |
|--|-------------|
| Peso molecular (g/mol) | 613.68 |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo especial | Cc |
| a | 19.990(2) |
| b | 10.4321(13) |
| c | 16.685(3) |
| α | 90 |
| β | 120.217(2) |
| γ | 90 |
| Volumen (Å³) | 3006.68 |
| Z | 4 |
| Z' | 1 |
| Factor R (%) | 4.83 |
| Densidad (g/cm³) | 1.356 |
| h_{máx}, k_{máx}, l_{máx} | 29, 15, 24 |

Tabla 4. Información cristalográfica del cocrystal **1b-TCNB-1**.

| | |
|--------------------------------|---|
| Fórmula | C ₂₉ H ₁₉ N ₃ (C ₁₀ H ₂ N ₄) |
| Peso molecular (g/mol) | 587.64 |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo especial | C 2/c |
| a | 18.5476(7) |
| b | 16.0463(6) |
| c | 9.3985(3) |
| α | 90 |
| β | 91.8720(10) |
| γ | 90 |
| Volumen (Å³) | 2795.69 |
| Z | 4 |
| Z' | 0.5 |

| | |
|--|------------|
| Factor R (%) | 7.25 |
| Densidad (g/cm³) | 1.396 |
| h_{máx}, k_{máx}, l_{máx} | 27, 23, 14 |

Referencias

1. Bailey Walsh, R. D. *et al.* Crystal engineering of the composition of pharmaceutical phases. *Chemical Communications* 186–187 (2003) doi:10.1039/b208574g.
2. Laukhina, E. *et al.* Multistability in a BEDT-TTF based molecular conductor. *J Am Chem Soc* **125**, 3948–3953 (2003).
3. Foroughi, L. M., Wiscons, R. A., Du Bois, D. R. & Matzger, A. J. Improving stability of the metal-free primary energetic cyanuric triazide (CTA) through cocrystallization. *Chemical Communications* **56**, 2111–2114 (2020).
4. Moulton, B. & Zaworotko, M. J. *Coordination Polymers: Toward Functional Transition Metal Sustained Materials and Supramolecules*. vol. 6 (2002).
5. Jin, S., Sanii, R., Song, B.-Q. & Zaworotko, M. J. Crystal Engineering of Ionic Cocrystals Sustained by the Phenol–Phenolate Supramolecular Heterosynthon. *Cryst Growth Des* (2022) doi:10.1021/acs.cgd.2c00471.
6. Jiang, M., Zhen, C., Li, S., Zhang, X. & Hu, W. Organic Cocrystals: Recent Advances and Perspectives for Electronic and Magnetic Applications. *Frontiers in Chemistry* vol. 9 Preprint at <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.764628> (2021).
7. Sk, B., Khodia, S. & Patra, A. T and V-shaped donor-acceptor-donor molecules involving pyridoquinoxaline: Large Stokes shift, environment-sensitive tunable emission and temperature-induced fluorochromism. *Chemical Communications* **54**, 1786–1789 (2018).
8. Schmidt, G. M. J. *Photodimerization in the Solid State*. (1971).
9. Wang, L.-C. & Zheng, Q.-Y. Hydrogen Bonding in Supramolecular Crystal Engineering. in 69–113 (2015). doi:10.1007/978-3-662-45756-6_3.
10. Gould, R. O. *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*. *J. Appl. Cryst* vol. 24 (1991).
11. Saha, S. & Desiraju, G. R. σ -Hole and π -Hole Synthons Mimicry in Third-Generation Crystal Engineering: Design of Elastic Crystals. *Chemistry - A European Journal* **23**, 4936–4943 (2017).
12. Tiekink, E. R. T. & Vittal, J. J. *Frontiers in crystal engineering*. (Wiley, 2006).
13. Zhang, Y. *et al.* Cocrystal engineering: Tuning the charge transfer excitons for highly sensitive luminescent switching materials under multiple stimuli. *Sci China Mater* **65**, 1320–1328 (2022).
14. Kushwaha, A. K., Kumar, Y., Kumar, S. & Singh, R. S. Competitive ICT in asymmetric D–A Scaffolds showing visible solvatochromism, temperature-induced

emission enhancement and AIE based acidochromism. *J Lumin* **250**, 119072 (2022).

15. Sun, L. *et al.* Molecular cocrystals: Design, charge-transfer and optoelectronic functionality. *Physical Chemistry Chemical Physics* vol. 20 6009–6023 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c7cp07167a> (2018).
16. Wu, H. Di, Wang, F. X., Xiao, Y. & Pan, G. B. Preparation and ambipolar transistor characteristics of co-crystal microrods of dibenzotetrathiafulvalene and tetracyanoquinodimethane. *J Mater Chem C Mater* **1**, 2286–2289 (2013).
17. Sun, L. *et al.* Intermolecular Charge-Transfer Interactions Facilitate Two-Photon Absorption in Styrylpyridine-Tetracyanobenzene Cocrystals. *Angewandte Chemie* **129**, 7939–7943 (2017).
18. Park, S. K. *et al.* Highly Luminescent 2D-Type Slab Crystals Based on a Molecular Charge-Transfer Complex as Promising Organic Light-Emitting Transistor Materials. *Advanced Materials* **29**, (2017).
19. Khan, S., Zahoor, M., Rahman, M. U. & Gul, Z. Cocrystals; Basic concepts, properties and formation strategies. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* vol. 237 273–332 Preprint at <https://doi.org/10.1515/zpch-2022-0175> (2023).
20. Bailey Walsh, R. D. *et al.* Crystal engineering of the composition of pharmaceutical phases. *Chemical Communications* 186–187 (2003) doi:10.1039/b208574g.
21. Gao, J., Zhai, H., Hu, P. & Jiang, H. The stoichiometry of TCNQ-based organic charge-transfer cocrystals. *Crystals* vol. 10 1–18 Preprint at <https://doi.org/10.3390/cryst10110993> (2020).
22. Nugrahani, I. & Bahari, M. U. The Dynamic Study of Cocrystal Formation between Anhydrous and Monohydrate Theophylline with Sodium Saccharine Dihydrate by FTIR. *Journal of Chemistry and Biochemistry* **2**, (2014).
23. Rodríguez-Hornedo, N., Nehm, S. J., Seefeldt, K. F., Pagán-Torres, Y. & Falkiewicz, C. J. Reaction crystallization of pharmaceutical molecular complexes. *Mol Pharm* **3**, 362–367 (2006).
24. Aakeröy, C. B., Grommet, A. B. & Desper, J. Co-crystal screening of diclofenac. *Pharmaceutics* **3**, 601–614 (2011).
25. Sultan, M. *et al.* Recent Progress on Synthesis, Characterization, and Performance of Energetic Cocrystals: A Review. *Molecules* vol. 27 Preprint at <https://doi.org/10.3390/molecules27154775> (2022).
26. Alhalaweh, A. & Velaga, S. P. Formation of cocrystals from stoichiometric solutions of incongruently saturating systems by spray drying. *Cryst Growth Des* **10**, 3302–3305 (2010).

27. Cheney, M. L. *et al.* Effects of crystal form on solubility and pharmacokinetics: A crystal engineering case study of lamotrigine. *Cryst Growth Des* **10**, 394–405 (2010).
28. Nishio, M., Umezawa, Y., Suezawa, H. & Tsuboyama, S. *The CH/π Hydrogen Bond: Implication in Crystal Engineering*. (2012).
29. Desiraju, G. R. Hydrogen bridges in crystal engineering: Interactions without borders. *Acc Chem Res* **35**, 565–573 (2002).
30. Loots, L. & Barbour, L. J. *A Rudimentary Method for Classification of π ···π Packing Motifs for Aromatic Molecules*. (2012).
31. Arunan, E. *et al.* Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* **83**, 1637–1641 (2011).
32. Sinha, A. S. & Aakeröy, C. B. Design of Molecular Crystals: Supramolecular Synthons. in *Comprehensive Supramolecular Chemistry II* vol. 7 3–24 (Elsevier Inc., 2017).
33. Jiang, W. *et al.* Modulation of charge transfer and π-π interaction toward tunable fluorescence emission in binary cocrystals composed of carbazole derivatives and 1,2,4,5-tetracyanobenzene. *Dyes and Pigments* **193**, (2021).
34. Goetz, K. P. *et al.* Charge-transfer complexes: New perspectives on an old class of compounds. *J Mater Chem C Mater* **2**, 3065–3076 (2014).
35. Sun, L., Wang, Y., Yang, F., Zhang, X. & Hu, W. Cocrystal Engineering: A Collaborative Strategy toward Functional Materials. *Advanced Materials* **31**, (2019).
36. Iqbal, M. Z., Khan, M. F., Iqbal, M. W. & Eom, J. *Tuning the electrical properties of exfoliated graphene layers by deep ultraviolet irradiation*. www.rsc.org/materialsC.
37. Nonoguchi, Y., Nakashima, T. & Kawai, T. Temperature-dependent exciton recombination dynamics of CdTe nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 19263–19267 (2008).
38. Sun, Y., Lei, Y., Liao, L. & Hu, W. Competition between Arene-Perfluoroarene and Charge-Transfer Interactions in Organic Light-Harvesting Systems. *Angewandte Chemie* **129**, 10488–10492 (2017).
39. Dong, B., Wang, M., Xu, C., Feng, Q. & Wang, Y. Tuning solid-state fluorescence of a twisted π-conjugated molecule by regulating the arrangement of anthracene fluorophores. *Cryst Growth Des* **12**, 5986–5993 (2012).
40. Huang, Y., Wang, Z., Chen, Z. & Zhang, Q. Organic Cocrystals: Beyond Electrical Conductivities and Field-Effect Transistors (FETs). *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 58 9696–9711 Preprint at <https://doi.org/10.1002/anie.201900501> (2019).

41. Wang, W., Luo, L., Sheng, P., Zhang, J. & Zhang, Q. Multifunctional Features of Organic Charge-Transfer Complexes: Advances and Perspectives. *Chemistry - A European Journal* vol. 27 464–490 Preprint at <https://doi.org/10.1002/chem.202002640> (2021).
42. Li, W. *et al.* A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence. *Adv Funct Mater* **22**, 2797–2803 (2012).
43. Chen, L. *et al.* Rational design of aggregation-induced emission luminogen with weak electron donor-acceptor interaction to achieve highly efficient undoped bilayer OLEDs. *ACS Appl Mater Interfaces* **6**, 17215–17225 (2014).
44. Turrisi, R. *et al.* Stokes shift/emission efficiency trade-off in donor-acceptor perylenemonoimides for luminescent solar concentrators. *J Mater Chem A Mater* **3**, 8045–8054 (2015).
45. Liu, G. *et al.* Self-Healing Behavior in a Thermo-Mechanically Responsive Cocrystal during a Reversible Phase Transition. *Angewandte Chemie* **129**, 204–208 (2017).
46. Wang, C. & Li, Z. Molecular conformation and packing: Their critical roles in the emission performance of mechanochromic fluorescence materials. *Materials Chemistry Frontiers* vol. 1 2174–2194 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c7qm00201g> (2017).
47. Li, M., Yuan, Y. & Chen, Y. Acid-Induced Multicolor Fluorescence of Pyridazine Derivative. *ACS Appl Mater Interfaces* **10**, 1237–1243 (2018).
48. Bian, G. F. *et al.* Reversible piezochromism and protonation stimuli-response of (Z)-2-cyano-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylamide. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica* **32**, 589–594 (2016).
49. Gao, H. Y. *et al.* Phosphorescent co-crystal assembled by 1,4-diodotetrafluorobenzene with carbazole based on C-I... π halogen bonding. *J Mater Chem* **22**, 5336–5343 (2012).
50. Venkatramaiah, N., Kumar, G. D., Chandrasekaran, Y., Ganduri, R. & Patil, S. Efficient Blue and Yellow Organic Light-Emitting Diodes Enabled by Aggregation-Induced Emission. *ACS Appl Mater Interfaces* **10**, 3838–3847 (2018).
51. Wang, C. *et al.* Donor-acceptor single cocrystal of coronene and perylene diimide: molecular self-assembly and charge-transfer photoluminescence. *RSC Adv* **7**, 2382–2387 (2017).
52. List, B. *Proline-catalyzed asymmetric reactions.* (2002).

53. Ma, D. & Cai, Q. L-Proline Promoted Ullmann-Type Coupling Reactions of Aryl Iodides with Indoles, Pyrroles, Imidazoles or Pyrazoles. *Synlett* 128–130 (2004) doi:10.1055/s-2003-44995.
54. Guo, B. *et al.* Visible-Light-Enhanced Suzuki–Miyaura Reactions of Aryl Chlorides in Water with Pd NPs Supported on a Conjugated Nanoporous Polycarbazole. *ChemSusChem* **12**, 1421–1427 (2019).
55. Chen, Z. *et al.* Tuning Intramolecular Conformation and Packing Mode of Host Materials through Noncovalent Interactions for High-Efficiency Blue Electrophosphorescence. *ACS Omega* **4**, 9129–9134 (2019).
56. Sigma-Aldrich. *Ficha de Datos de Seguridad. 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano.* (2023).
57. Sigma-Aldrich. *Ficha de Datos de Seguridad. 1,2,4,5-tetracianobenceno.* (2023).
58. Usman, R. *et al.* Investigation of charge-transfer interaction in mixed stack donor–Acceptor cocrystals toward tunable solid-state emission characteristics. *Cryst Growth Des* **18**, 6001–6008 (2018).
59. Usman, R., Khan, A., Sun, H. & Wang, M. Study of charge transfer interaction modes in the mixed Donor-Acceptor cocrystals of pyrene derivatives and TCNQ: A combined structural, thermal, spectroscopic, and hirshfeld surfaces analysis. *J Solid State Chem* **266**, 112–120 (2018).
60. Wang, J. *et al.* Solvation-Enhanced Intermolecular Charge Transfer Interaction in Organic Cocrystals: Enlarged C-C Surface Close Contact in Mixed Packing between PTZ and TCNB. *ACS Omega* **4**, 10424–10430 (2019).
61. Qin, Y. *et al.* Charge-transfer complex crystal based on extended- π -conjugated acceptor and sulfur-bridged annulene: Charge-transfer interaction and remarkable high ambipolar transport characteristics. *Advanced Materials* **26**, 4093–4099 (2014).
62. Herb, K., Tschaggelar, R., Denninger, G. & Jeschke, G. Double resonance calibration of g factor standards: Carbon fibers as a high precision standard. *Journal of Magnetic Resonance* **289**, 100–106 (2018).
63. Kiguchiya, A., Teraoka, R., Sakane, T. & Yonemochi, E. *A New Method for Classification of Salts and Cocrystals Using Solid-State UV Spectrophotometry.* (2019).