

# Síntesis y caracterización de dos nuevos cristales multicomponentes derivados de la 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona con posibles aplicaciones electromagnéticas

Torres Salcedo Yolanda<sup>1</sup>, Sánchez-Guadarrama María Obdulia<sup>1</sup>, Varela Caselis Jenaro<sup>2</sup>, Bernès Fluoriot Sylvain Jean<sup>3</sup>, Höpfl Herbert<sup>4</sup>, Sosa-Rivadeneira Martha Virginia<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP). 14 sur esquina San Claudio, San Manuel, 72570, Puebla, México.

<sup>2</sup>Centro Universitario de Vinculación y Transferencia Tecnológica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C.U., C.P. 72001, Puebla Pue. México.

<sup>3</sup>Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP). 14 sur esquina San Claudio, San Manuel, 72570, Puebla, México.

<sup>4</sup>Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, C.P. 62209 Cuernavaca, Morelos, México.

\*Autor para correspondencia: martha.sosa@correo.buap.mx

## Recibido:

20/julio/2019

## Aceptado:

18/agosto/2019

## Palabras clave:

Cristal molecular, 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona, propiedades electromagnéticas

## Keywords:

Molecular crystal, 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, electromagnetic properties

## RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de dos nuevos cristales multicomponentes derivados de la 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (H<sub>2</sub>DHB) con bases nitrogenadas tales como el 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano (DABCO) y piridina (py). Los compuestos se obtuvieron a través de las técnicas de molienda y cristalización por evaporación lenta del disolvente. La caracterización por difracción de rayos-X de polvos y de monocristal permitió concluir que se obtuvieron 2 nuevas fases cristalinas con posibles aplicaciones electromagnéticas: **DHB1**, el cual cristalizó en un sistema cristalino monoclinico cuya unidad asimétrica está constituida de una media-molécula de H<sub>2</sub>DHB, una de DABCO y dos de agua, para formar el compuesto [HDABCO<sup>+</sup>]<sub>2</sub>(DHB<sup>2-</sup>).4H<sub>2</sub>O; **DHB2**, cristalizó en un sistema cristalino triclinico y con unidad asimétrica compuesta por una molécula de H<sub>2</sub>DHB y una de piridina, para formar el compuesto [Hpy<sup>+</sup>](HDHB<sup>-</sup>). Estos nuevos productos también se caracterizaron por espectroscopía IR.

## ABSTRACT

In this work we report the synthesis and characterization of two new multicomponent crystals derived from 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (H<sub>2</sub>DHB) with nitrogenous bases such as 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane (DABCO) and pyridine (py). Both compounds were obtained through the techniques of grinding and crystallization by slow evaporation of the solvent. Powder and single-crystal X-ray diffraction characterization allowed us to conclude that two new crystalline phases with possible electromagnetic applications were obtained: **DHB1**, which crystallized in a monoclinic system whose asymmetric unit consists of one-half of H<sub>2</sub>DHB, one DABCO and two lattice water molecules, affording a new compound with formula [HDABCO<sup>+</sup>]<sub>2</sub>(DHB<sup>2-</sup>).4H<sub>2</sub>O; **DHB2** crystallized in a triclinic system with an asymmetric unit composed of one H<sub>2</sub>DHB molecule and one pyridine molecule, to form the new compound [Hpy<sup>+</sup>](HDHB<sup>-</sup>). These new products were also characterized by IR spectroscopy.

## Introducción

La unión no covalente juega un papel clave en la formación de estructuras de estado sólido basadas en moléculas orgánicas. Los materiales orgánicos cristalinos están constituidos por uno o varios compuestos químicos los cuales dan lugar a cristales moleculares de múltiples componentes. En este contexto, el diseño de cristales multicomponentes, tales como sales, solvatos o cocrystalos (Grothe et al., 2016), ofrece la posibilidad de cambiar las propiedades fisicoquímicas del cristal sin cambiar las propiedades químicas de una molécula de interés. Para ello se puede proponer un diseño racional de sólidos moleculares funcionales en la ingeniería de cristales (Desiraju, 1995, 2010) lo que permite comprender las interacciones intermoleculares que prevalecen en el cristal molecular. Por lo tanto, el cristal molecular multicomponente se ensambla considerando interacciones heteromoleculares, frecuentemente enlaces de hidrógeno, enlaces de halógeno y/o interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  (Aitipamula et al., 2012). Tales interacciones a menudo controlan aspectos estructuralmente notables del material cristalino que son responsables de posibles propiedades funcionales que se pueden emplear para diseñar materiales con características deseadas y específicas, desde compuestos farmacéuticos (Babu y Nangia, 2011; Félix-sonda et al., 2014) hasta materiales de aplicaciones tecnológicas tales como (semi) conductividad, ferroelectricidad y magnetismo (Li et al., 2013).

Por su parte, los ferroeléctricos orgánicos de baja masa molecular son candidatos multifuncionales como dispositivos orgánicos electrónicos y ópticos futuros (Lines y Glass, 1977; Uchino, 2000). El estudio formal de los materiales ferroeléctricos comenzó hace más de un siglo al observar constantes piezoeléctricas inusualmente altas en el material conocido como la sal de La Rochelle (sal de potasio y sodio del ácido tartárico). En las décadas posteriores, se reportó histéresis en la polarización, función dieléctrica y la deformación de este material, y emergieron teorías para explicar su comportamiento dieléctrico, piezoeléctrico, elástico y transiciones de fase anómalas.

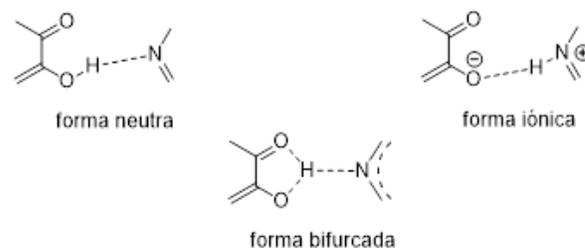
En los años 30 se descubrió ferroelectricidad en otro grupo de materiales, basados en  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , y se desarrolló una teoría sobre la transición de fase ferroeléctrica. La ferroelectricidad se observó en los años 40 en el  $\text{BaTiO}_3$  y óxidos relacionados con estructuras perovskitas, estimulando la investigación orientada al descubrimiento y caracterización de materiales ferroeléctricos.

Desde la década de los 90 ha habido un gran avance en la comprensión de la física fundamental de los ferroeléctricos, lo que a su vez ha contribuido a la

optimización de materiales para elaborar dispositivos destinados a aplicaciones específicas. Hoy los ferroeléctricos son utilizados en una variedad de aplicaciones que incluyen transductores y actuadores (debido a sus propiedades piezoeléctricas), capacitores (debido a su alta permitividad eléctrica) y dispositivos de memorias (dado que las propiedades de histéresis resultan en dos estados de polarización opuesta).

En los últimos años, se han implementado nuevas estrategias para el desarrollo de ferroeléctricos orgánicos combinado sistemas multi-componente de tipo D-A y el enlace de hidrógeno, donde las moléculas de donante de protones (ácido de Brønsted) y de aceptor (base) se combinan con enlaces de hidrógeno intermoleculares. Entre los compuestos orgánicos unidos por enlace de hidrógeno (H) (Horiuchi et al., 2005, 2008) se encuentran aductos neutros que se componen por la fenazina (Phz) como base (A) y las 2,5-dihalo-3,6-dihidroxi-p-benzoquinonas (o ácido anílico, abreviado  $\text{H}_2\text{Xa}$ ) (Kitagawa y Kawata, 2002) como los ácidos (D), donde tanto el ácido como la base son moléculas  $\pi$ -conjugadas. Un compuesto cristalino molecular derivado de la 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona lo reportó Yamashita y colaboradores (Zaman et al., 2001). En este caso, se obtuvo entre otros, un complejo formado entre esta benzoquinona y el 4,4'-dipiridil.

Una característica del fragmento conjugado es la tautomerización ceto-enol (Sugawara y Takasu, 1999) denominado resonancia asistida por enlace de hidrógeno (RAHB), que es responsable de fuertes interacciones intramoleculares o intermoleculares (Gilli et al., 1989). Así, los átomos de oxígeno pueden enlazarse estrechamente con las moléculas a través de enlaces bifurcados  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ , varían desde la forma neutra hasta la forma iónica (Fig. 1)



**Figura 1.** Tipos de enlazamiento de hidrógeno entre fragmentos  $\pi$ -conjugados y bases nitrogenadas.

Considerando las características de las benzoquinonas, enfocamos este estudio en la preparación y caracterización de nuevos cristales moleculares derivados de la 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona con compuestos nitrogenados (DABCO y piridina) utilizando las técnicas de cristalización por evaporación del disolvente y por molienda.

## Metodología

### Reactivos

Los compuestos: piridina, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano (DABCO), 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (H<sub>2</sub>DHB), son reactivos comerciales de la compañía Sigma-Aldrich Co., y se utilizaron sin previa purificación.

### Instrumentación

El análisis por difracción de rayos-X de polvos se llevó a cabo en el modo de transmisión en un equipo de difracción Bruker D8-Advance equipado con un detector LynxEye ( $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ , monocromador: germanio). El equipo fue operado a 40 kV y 40 mA y los datos fueron colectados a temperatura ambiente en el rango de  $2\theta = 5-50^\circ$  (tamaño de paso  $0.011^\circ$ , tiempo de paso 10 s).

Los espectros de infrarrojo se midieron en un espectrofotómetro Bruker Vector 22FT y se midieron en el intervalo de  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  directamente del material sintetizado.

### Experimentación

#### Molienda

La 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (H<sub>2</sub>DHB) y la base nitrogenada correspondiente se hicieron reaccionar en una relación equimolar 1:1 mediante las técnicas de molienda en un mortero de ágata durante 20 minutos.

#### Cristalización

Se usaron relaciones estequiométricas 1:1 para obtener 0.015 g de producto. Se pesaron la 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (H<sub>2</sub>DHB) y el correspondiente conformador y se colocaron en un frasco con una barra magnética.

Se hicieron reaccionar en agua y se llevó a calentamiento hasta llegar al punto de ebullición. Se mantuvo en agitación hasta que ambos reactivos se disolvieron, la solución se filtró con ayuda de una pipeta Pasteur provista de algodón y se dejó a evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente.

## Resultados y discusión

### Análisis por difracción de rayos X de monocristal

La difracción de Rayos X de monocristal se llevó a cabo en un equipo de difracción Stoe Stadivari equipado con una microfuelle Axo ( $\lambda_{Ag-K\alpha} = 0.56083 \text{ \AA}$ ; 65 kV, 0.6 mA) y un detector Dectris Pilatus-100K. El montaje de la muestra del monocristal se exhibe en la figura 1.

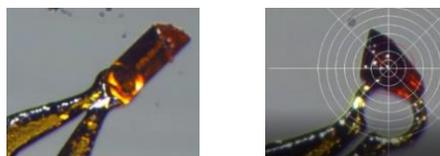


Figura 1. Montaje de monocristales DHB1 y DHB2.

Las intensidades de difracción se midieron a temperatura ambiente, hasta una resolución  $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.64 \text{ \AA}^{-1}$ . Los datos cristalográficos para los compuestos DHB1 y DHB2 se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Datos cristalográficos para los compuestos DHB1 y DHB2

Datos <sup>a</sup> cristalográficos	DHB1	DHB2
Fórmula	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>1</sub> O <sub>4</sub>
PM (g mol <sup>-1</sup> )	436.51	219.19
Sistema	monoclínico	triclínico
Grupo	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.451 x 0.192 x 0.072	0.400 x 0.200 x 0.080
Forma/color	Prisma/naranja	Lamina/naranja
Temp. (K)	295 K	295 K
<i>a</i> (Å)	6.4795(8)	7.0531(10)
<i>b</i> (Å)	23.154(3)	7.3311(11)
<i>c</i> (Å)	7.8428(10)	10.3077(13)
$\alpha$ (°)	90	90.998(11)
$\beta$ (°)	100.330(11)	91.845(11)
$\gamma$ (°)	90	116.595(11)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1157.6(2)	476.04(12)
<i>Z</i>	2	2
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.060	0.072
$\rho_{calcd}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.252	1.529
Datos/parámetros	2440/167	2082/172
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>[b, c]</sup>	0.0517	0.0357
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>[d, e]</sup>	0.1426	0.0839
<i>GOF</i>	0.903	0.837

<sup>a</sup> $\lambda_{AgK\alpha} = 0.56083 \text{ \AA}$ . <sup>b</sup> $|I| > 2\sigma(I)$ . <sup>c</sup> $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$ . <sup>d</sup>Todos los datos. <sup>e</sup> $wR = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$

El análisis de la estructura cristalina de **DHB1** nos reveló que cristalizó en un sistema monoclínico con grupo espacial *P*2<sub>1</sub>/*c*. La unidad asimétrica está compuesta por una media molécula de H<sub>2</sub>DHB situada cerca de un centro de inversión, una de DABCO y dos moléculas de agua, una de las cuales está desordenada sobre dos sitios. La fórmula del compuesto, una vez ubicados los átomos de hidrógeno en la estructura, es entonces [HDABCO<sup>+</sup>]<sub>2</sub>(DHB<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, resultando de la desprotonación de los dos grupos ácidos en H<sub>2</sub>DHB, mientras la base DABCO se protona. Cada molécula de

DABCO se une a la molécula de DHB mediante interacciones bifurcadas puente de hidrógeno [N<sup>+</sup>-H...O y N<sup>+</sup>-H...O]. Las dos moléculas de DABCO se enlazan por cada lado de una molécula de DHB formando enlaces N<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>...O-1 y N<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>...O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>...O<sub>1</sub>, 1.717 Å y H<sub>2</sub>...O<sub>2</sub>, 2.246 Å). Por otro lado, DABCO forma un puente de hidrógeno con una molécula de agua a través del enlace N<sub>1</sub>...H<sub>31</sub>-O<sub>3</sub> (2.010 Å) y DHB con dos moléculas de agua mediante enlaces del tipo O<sub>1</sub>...H<sub>4AA</sub>-O<sub>4A</sub> (1.879 Å). Tabla 2, Figura 3.

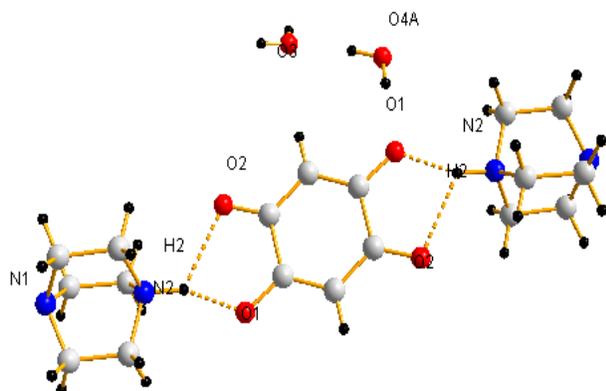


Figura 3. Estructura cristalina para DHB1.

Tabla 2. Enlaces de hidrógeno para DHB1 [Å y °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2)...O(1)	1.02(2)	1.72(2)	2.666(2)	152(2)
N(2)-H(2)...O(2)#1	1.02(2)	2.25(2)	2.916(3)	121.6(16)
O(3)-H(31)...N(1)#2	0.82(4)	2.01(4)	2.822(3)	171(4)
O(3)-H(32)...O(4A)	0.79(5)	1.95(5)	2.729(11)	170(5)
O(3)-H(32)...O(4B)	0.79(5)	1.80(5)	2.562(13)	163(5)
O(4A)-H(4AA)...O(1)#3	0.849(19)	1.88(2)	2.719(5)	170(6)
O(4A)-H(4AB)...O(3)#3	0.854(19)	1.84(2)	2.686(4)	170(5)
O(4B)-H(4BA)...O(3)#3	0.85(2)	1.85(4)	2.668(9)	160(11)
O(4B)-H(4BB)...O(1)#3	0.85(2)	1.85(3)	2.694(11)	169(12)

Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes:  
 #1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 x+1,y,z-1 #3 x,-y+3/2,z-1/2

La estructura cristalina de DHB2 nos reveló que cristalizó en un sistema cristalino triclinico con grupo espacial *P*-1. La unidad asimétrica está compuesta por una molécula de H<sub>2</sub>DHB y una de piridina (py). La ubicación de los átomos de hidrógeno en la estructura permite definir la fórmula del compuesto como [Hpy<sup>+</sup>](HDHB<sup>-</sup>), resultando de la transferencia de un protón del ácido H<sub>2</sub>DHB a la piridina. Cada molécula de piridina se conecta a una de DABCO a través interacciones bifurcadas puente de hidrógeno [N<sup>+</sup>-H...O y N<sup>+</sup>-H...O]. La piridina se enlaza a DHB formando enlaces N<sup>1</sup>-H<sub>1</sub>...O-9 y N<sup>1</sup>-H<sub>1</sub>...O-8 (H<sub>1</sub>...O<sub>9</sub>, 1.857 Å y H<sub>1</sub>...O<sub>8</sub>, 2.352 Å). Por otro lado, dos moléculas de DHB se enlazan entre si formando un enlace de hidrógeno O<sub>6</sub>-

H<sub>6</sub>...O-9 (1.604 Å) tabla 3, Figura 4. Esta última interacción es posible en el caso de DHB2, debido a que el ácido se queda con una función O-H usada como grupo donador para la formación de un puente de hidrógeno. En cambio, tal interacción no ocurre en DHB1, donde al ácido forma el dianión DHB<sup>2-</sup>, el cual carece de grupo donador para los puentes de hidrógeno.

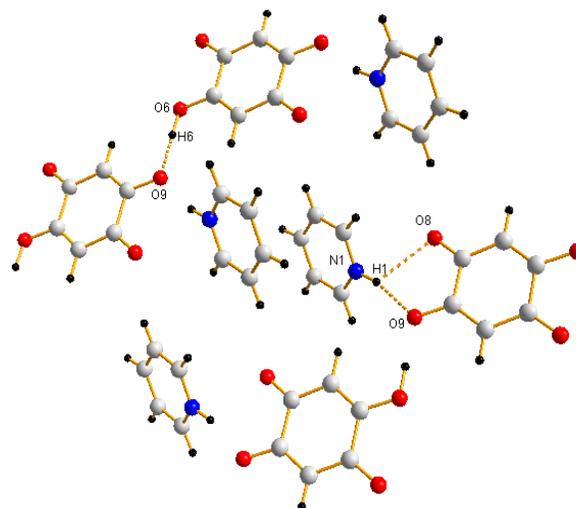


Figura 4. Estructura cristalina para DHB2.

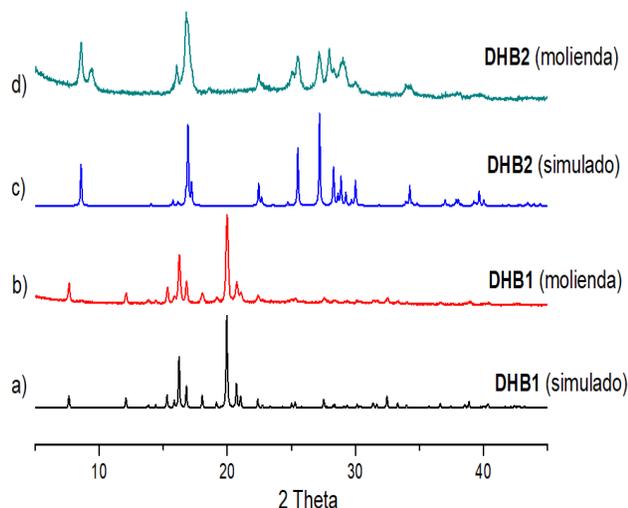
Table 3. Enlaces de hidrógeno para DHB2 [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(8)#1	0.911(18)	2.35(2)	2.8479(19)	114.0(14)
N(1)-H(1)...O(9)#1	0.911(18)	1.857(18)	2.7513(17)	166.6(18)
C(1)-H(1A)...O(11)#2	0.96(2)	2.358(18)	3.126(2)	136.8(15)
C(2)-H(2A)...O(8)#3	0.94(2)	2.41(2)	3.326(3)	163.9(17)
C(4)-H(4A)...O(8)#4	0.92(2)	2.613(19)	3.254(2)	127.5(15)
C(5)-H(5A)...O(11)#5	0.973(19)	2.29(2)	3.194(3)	153.2(15)
O(6)-H(6)...O(9)#6	1.02(2)	1.60(2)	2.6165(16)	175.1(18)

Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes:  
 #1 x,y,z+1, #2 -x+1,-y+2,-z+2, #3 -x+1,-y+2,-z+1, #4 -x+1,-y+1,-z+1, #5 -x+1,-y+1,-z+2, #6 x-1,y,z.

### Análisis por difracción de rayos X de polvos

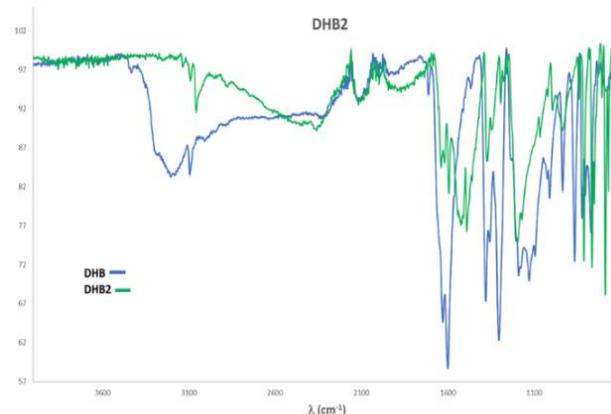
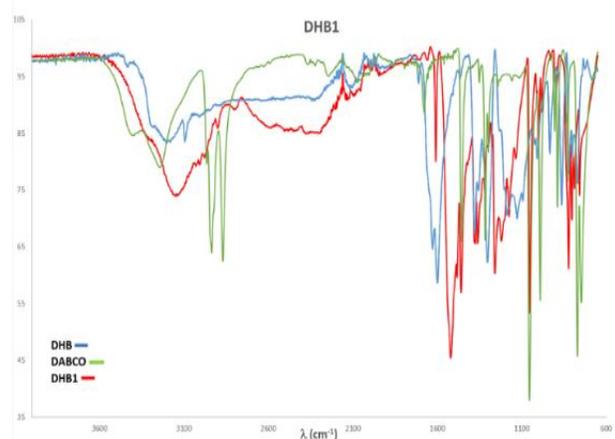
Los patrones de difracción de rayos X de polvos (PXRD) de los productos resultantes DHB1 (DHB/DABCO) y DHB2 (DHB/Piridina) se compararon con los patrones de difracción de rayos X de polvos simulados obtenidos a partir del estudio de Rayos X de monocristal (Figura 5). Se pudo observar que para DHB1, la molienda y la cristalización generan la misma fase cristalina. Cuando se realizó el análisis para DHB2, se observó que en los polvos obtenidos por molienda se logró obtener la misma fase cristalina que por cristalización, sin embargo, en este caso no se obtiene de forma pura.



**Figura 5.** Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de polvos de los productos de molienda **DHB1** y **DHB2** con los patrones de DRXP simulados a partir de la DRXS de los monocristales.

### Análisis por espectroscopía IR

Los compuestos obtenidos de las moliendas se estudiaron por espectroscopía IR. Para los compuestos **DHB1** y **DHB2** se observan bandas que indican la presencia de un nuevo compuesto. En estos casos se pueden observar bandas anchas en el rango 2116-2839  $\text{cm}^{-1}$  y entre 2968-3135  $\text{cm}^{-1}$  que indican vibraciones de tensión de un sistema de enlace de hidrógeno intermolecular  $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$  y  $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}$ . En los dos casos se observan bandas que hacen proponer la formación de sales formadas por la transferencia de protones por parte del ácido  $\text{H}_2\text{DHB}$  hacia los nitrógenos de las aminas correspondientes. Estas bandas se encuentran situadas entre 1458-1488  $\text{cm}^{-1}$  (simétrica) y 1618-1635  $\text{cm}^{-1}$  (asimétrica) que indican la presencia del grupo enolato, (Tabla 4, Figura 6).



**Figura 6.** Comparación de los espectros de IR de los reactivos y los cristales moleculares **DHB1** y **DHB2**.

**Tabla 4.** Asignación de las bandas características en el IR para los compuestos **DHB1**, **DHB2** y sus correspondientes reactivos de partida.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\text{H}_2\text{DHB}$	DABCO	piridina	DHB1	DHB2
C-H	3093	2867 2938	3001- 3147	2811	2880
C-N		1055		1053	
C=C, C=N	1303- 1376		1574- 1598		1345- 1372
N-H, O-H	3228				
C=O	1600		1633		
$\text{N}^+\text{H}\cdots\text{O}^-$				2130- 2811	2116- 2839
$\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}$				2968	2999- 3135
C-O				1523- 1635 1458	1522- 1618 1488

### Conclusiones

Se lograron obtener y caracterizar dos nuevos cristales moleculares multicomponentes con posibles aplicaciones electromagnéticas. En ambos casos, se comprobó que existe una transferencia de protón del ácido hacia la base nitrogenada. Su reproducción por molienda permitió obtener estos compuestos con mayor facilidad y en buenos rendimientos, contribuyendo así a la química verde para la obtención de materiales cristalinos multicomponentes.

### Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Químicas y al Dr. Jesús Sandoval Ramírez por las facilidades prestadas para la realización de los análisis de IR. El proyecto CONACyT 268178 permitió el estudio de monocristales.

## Referencias

- Aitipamula S., Banerjee R., Bansal A. K. (2012). Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name? *Crystal Growth Design*, 12, 2147-2152.
- Babu N. H., Nangia A. (2011). Solubility Advantage of Amorphous Drugs and Pharmaceutical Cocrystals. *Cryst. Growth Des.* 11, 2662-2679.
- Desiraju G. R. (1995). Supramolecular Synthons in crystal Engineering- A new organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 2311-2327.
- Desiraju G. R. (2010). Crystal engineering: A brief overview *J. Chem. Sci.*, 122, 667-675.
- Félix-Sonda B. C., Rivera-Islas, J., Herrera-Ruiz D., Morales-Rojas H., Höpfl H. (2014). Nitazoxanide cocrystals in combination with succinic, glutaric, and 2,5-dihydroxybenzoic acid. *Cryst. Growth Des.* 14, 1086-1102.
- Gilli G., Bellucci F., Ferretti V., Bertolasi, V. (1989). Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the  $\beta$ -diketone fragment. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1023-1028.
- Grothe E., Meekes H., Vlieg E., ter Horst J. H., de Gelder R. (2016). Solvates, salts, and cocrystals: A proposal for a feasible classification system. *Cryst. Growth Des.* 16, 3237-3243.
- Horiuchi S., Kumai R., Tokura Y. (2005). Room-Temperature Ferroelectricity and Gigantic Dielectric Susceptibility on a Supramolecular Architecture of Phenazine and Deuterated Chloranilic Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 5010-5011.
- Horiuchi S., Ishii F., Kumai R., Okimoto Y., Tachibana H., Nagaosa N., Tokura Y. (2008). Organic ferroelectrics. *Nat. Mater.*, 7, 357-366.
- Kitagawa S., Kawata S. (2002). Coordination compounds of 1,4-dihydroxybenzoquinone and its homologues. Structures and properties. *Coord. Chem. Rev.*, 224, 11-34.
- Li J., Liu Y., Zhang Y. (2013). Molecular ferroelectrics: where electronics meet biology. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 20786-20796.
- Lines M. E., Glass A. M. (1977). Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford University Press, New York.
- Sugawara T., Takasu I. (1999). Tautomerism in the Solid State. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 32, 219-265.
- Uchino K. (2000). *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, New York.
- Zaman M. B., Tomura M., Yamashita Y. (2001). Crystal engineering using anilic acids and dipyrindyl compounds through a new supramolecular synthon *J. Org. Chem.*, 66, 5987-5995.