



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**4H-CROMENOS PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS.  
SÍNTESIS, MODULACIÓN DE NIVELES DE ENERGÍA Y  
DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS.**

**TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE QUÍMICO**

**PRESENTA  
MIGUEL ANGEL GUERRERO VAZQUEZ**

**CDMX, CIUDAD UNIVERSITARIA, 2024.**





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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: AVILA ZARRAGA JOSE GUSTAVO  
**VOCAL:** Profesor: ROMERO AVILA MARGARITA  
**SECRETARIO:** Profesor: RODRIGUEZ ROMERO JESUS  
**1er. SUPLENTE:** Profesor: JIMENEZ CURIEL CRISTINA DEL CARMEN  
**2° SUPLENTE:** Profesor: ESCARCEGA BOBADILLA MARTHA VERONICA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO F LABORATORIO 233**

**ASESOR DEL TEMA:**

JESÚS RODRÍGUEZ ROMERO \_\_\_\_\_

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

OSCAR GONZÁLEZ ANTONIO \_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE (S):**

MIGUEL ANGEL GUERRERO VAZQUEZ \_\_\_\_\_

## Índice de acrónimos

FTO: Óxido de Estaño Dopado con Flúor (del inglés, Fluorine-doped Tin Oxide)

CTE: Capa Transportadora de Electrones

CTH: Capa Transportadora de Huecos

GW: Giga Watts

UV-Vis: Ultravioleta-Visible

OM: Orbitales Moleculares

HOMO: Orbital Molecular Ocupado de más Alta Energía (del inglés, Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO: Orbital Molecular Desocupado de más Baja Energía (del inglés, Lowest Unoccupied Molecular Orbital):

PCM: Medio Continuo Polarizable (del inglés, polarizable continuum media)

THF: Tetrahidrofurano

DFT: Teoría de Funcionales de la Densidad (del inglés, Density Functional Theory)

NTO: Orbitales de Transición Natural (del inglés, Natural Transition Orbitals)

Eg: Brecha prohibida de Energía (del inglés, Energy Gap)

DMSO: Dimetilsulfóxido

FT-IR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

nm: Nanómetro

APCI: Ionización por química de atmósfera presurizada (del inglés, Atmospheric Pressure Chemical Ionization)

M: Molar

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

CCF: Cromatografía en Capa Fina

ppm: Partes por millon

DMF: Dimetil formamida

eV: Electrón volts

# 1. ÍNDICE

Índice de acrónimos.....	3
<b>1. ÍNDICE</b> .....	<b>5</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>7</b>
<b>3. ANTECEDENTES</b> .....	<b>9</b>
3.1 Necesidad energética y propuestas.....	9
3.2 ¿Qué es un dispositivo fotovoltaico? .....	10
3.3 Dispositivo fotovoltaico y su CTH ideal .....	12
3.4 Tipos de CTH (ventajas y desventajas).....	15
3.5 Materiales alternativos ¿Que son los cromenos?.....	16
3.6 Síntesis de los cromenos.....	17
<b>4. OBJETIVOS GENERALES Y PARTICULARES</b> .....	<b>19</b>
4.1 Objetivo general.....	19
4.2 Objetivos particulares .....	19
<b>5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>20</b>
5.1 Estudios computacionales .....	20
5.2 Síntesis .....	20
5.3 Caracterización por RMN ( <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C) .....	21
5.4 Caracterización por espectroscopia de IR.....	21
5.5 Caracterización por espectrometría de masas.....	21
5.6 Técnica UV-Vis .....	21
5.7 Cálculo del coeficiente de absorción.....	22
5.8 Cálculo de la brecha de banda prohibida o energy band gap (Eg) .....	22
5.9 Determinación del UV-Vis teórico .....	22
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>23</b>
6.1 Diseño molecular .....	23

6.2 Síntesis y caracterización mediante RMN. ....	27
6.3 Caracterización RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .....	30
6.4 Caracterización por IR.....	34
6.5 Estudio computacional.....	38
6.6 Espectroscopia de absorción UV-Vis .....	40
6.6.1 Análisis de UV-Vis teórico/calculado .....	42
6.6.2 Transiciones compuestas .....	45
6.6.3 Determinación de brechas de banda prohibidas: Eg experimental vs teórico .....	45
6.6.4 Cálculo del error para Eg.....	47
<b>7. CONCLUSIONES</b> .....	<b>50</b>
<b>8. REFERENCIAS</b> .....	<b>51</b>
<b>9. APÉNDICE</b> .....	<b>58</b>

## 2. INTRODUCCIÓN

La energía fotovoltaica aprovecha la radiación solar para generar electricidad, utilizando dispositivos conocidos como células solares, a través de un fenómeno denominado como efecto fotovoltaico. Las células solares de tipo perovskita, uno de los tipos que forman parte de la tecnología fotovoltaica de tercera generación, están conformadas, de manera muy general, por cinco capas. A saber:

1. Un electrodo, formado por un óxido conductor transparente a la radiación, usualmente FTO (óxido de estaño dopado con flúor);
2. La capa transportadora de electrones (CTE). Un material semiconductor tipo n. Hacia donde se dirigen y se transportan los electrones fotogenerados;
3. Un material semiconductor activo, que absorbe la radiación solar. La perovskita en nuestro caso particular;
4. La capa transportadora de huecos (CTH). Un material semiconductor tipo p. Hacia donde se dirigen los huecos u, otra forma de verlo, el material inyector de electrones; y, finalmente,
5. Un electrodo, formado usualmente por un metal como oro, plata, Fields metal, incluso carbón. A través del cual los electrones fotogenerados son inyectados hacia el material trasportador de huecos, cerrando el circuito.<sup>[1]</sup>

Dentro de los componentes, todos han sido sujetos de profundos estudios y optimización tanto de materiales, así como de medios de depósito. De esta forma, las eficiencias de conversión alcanzadas están a la par de las células que están disponibles comercialmente, es decir, compuestas de silicio cristalino.<sup>[2]</sup> Dentro de los componentes, los semiconductores tipo p, conocida también como la capa transportadora de huecos, tiene una gran área de oportunidad.

Actualmente, en lo que respecta a la capa transportadora de huecos, para lograr las mayores eficiencias es necesario el uso de agentes dopantes que, si bien incrementan el desempeño, también desencadenan procesos de degradación. Dentro de los materiales más exitosamente empleados, el Spiro-OMeTAD y PTAA, son preparados a través de métodos de síntesis largos y complicados, lo que lleva a que sean materiales con un costo muy elevado.<sup>[3]</sup> Por ello, el desarrollo de nuevos materiales es un tópico de gran importancia en la actualidad.

Considerando lo anteriormente descrito, al realizar una búsqueda bibliográfica de los materiales empleados, se encontró que hay una cantidad ciertamente limitada de moléculas pequeñas utilizadas para estos fines. Los crómenos son compuestos heterocíclicos oxigenados, formados por un anillo de benceno unido a un anillo pirano con el nombre particular de benzopiranos. Entre los más comunes se encuentran los denominados como *2H*-cromenos y *4H*-cromenos.<sup>[4,5]</sup> Estos compuestos químicos se encuentran en la naturaleza dentro de hojas y tallos además de raíces, lo que hace evidente que poseen propiedades de estabilidad destacables, propiedad imprescindible en la tecnología fotovoltaica. Adicionalmente, es conocido que este tipo de compuestos muestran una gran disposición a formar radicales libres, como lo demuestra su uso como compuestos antioxidantes.<sup>[6]</sup> Este comportamiento podría desencadenar un buen desempeño eléctrico en el estado sólido,<sup>[7]</sup> los que los hace candidatos para ser evaluados en la tecnología fotovoltaica, como materiales transportadores de huecos.<sup>[8]</sup> Para ser aplicados en dicha tecnología, sin embargo, es necesario que cumplan, primeramente, ciertos requisitos relacionados con la posición de sus orbitales frontera, HOMO y LUMO.

Por tanto, el desarrollo de este trabajo de tesis comprenderá las siguientes actividades:

1. Diseño molecular y determinación de band gap y posición energética de orbitales frontera mediante cálculos computacionales,
2. Síntesis y caracterización de las moléculas elegidas,
3. Estudio de propiedades ópticas y determinación de la influencia que ejerzan los sustituyentes en el esqueleto principal en la posición de los orbitales frontera.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 Necesidad energética y propuestas

A lo largo de los años, la apuesta energética se basó en el uso de combustibles fósiles, lo cual permitió un gran desarrollo de la humanidad. A pesar del enorme beneficio observado, este desarrollo trajo aparejado un sin número de afectaciones en el ecosistema como la contaminación de tierra, agua y aire. Dentro de estos, la liberación en grandes volúmenes de gases contaminantes y de efecto invernadero a la atmosfera, llevó a la humanidad a experimentar los efectos del denominado cambio climático. Con la finalidad de aminorar los efectos del cambio climático y la necesidad imperiosa de grandes cantidades de energía para mantener el tren de desarrollo actual llevó a buscar distintas alternativas amigables con el medio ambiente. Dentro las fuentes de energía amigables con el medio ambiente se encuentran la energía eólica y solar que siendo, además, renovables, son las más prometedoras, por su gran desarrollo y posibilidad de aplicación en gran parte del planeta. El estudio de materiales y fabricación de dispositivos no es nuevo, se ha estudiado desde la década de los 70's del siglo pasado. Sin embargo, la aplicación en masa no ha sido posible, debido principalmente al alto costo de fabricación y, por tanto, de comercialización de los dispositivos fotovoltaicos disponibles. De manera destacable, entre los años 2010-2020, la energía solar tuvo una reducción de costos bastante importante,<sup>[9]</sup> observándose, en 2019, un costo menor que la mejor opción de combustibles fósiles (Figura 1).

Disminución de los costes de generación de energía solar y eólica

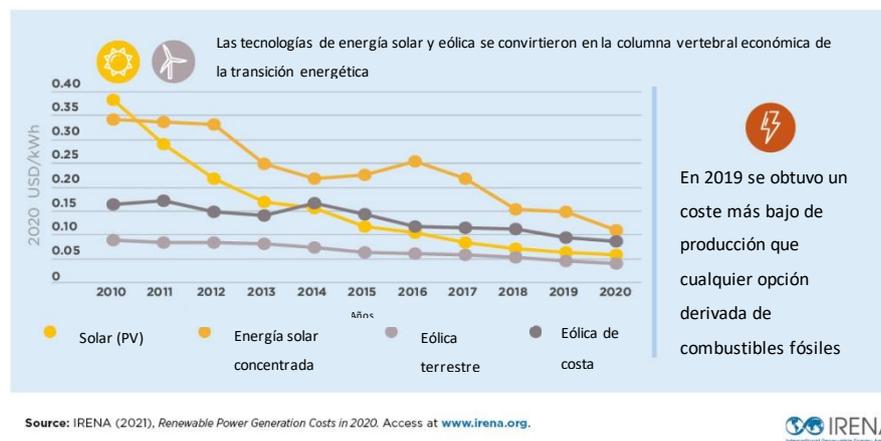


Figura 1. Costo de kWh en dólares entre 2010-2020 para energías solares y eólicas.

Source: IRENA (2021), Renewable Power Generation Cost in 2020. Access at [www.irena.org](http://www.irena.org)

En lo que respecta al desarrollo de la energía solar a través del tiempo, se ha observado un incremento importante a partir del año 2000, pasando de la no generación de electricidad, a la generación mundial de casi 140 GW, en el año 2013. Los continentes a la cabeza son Europa, seguido de Asia. Por su parte, América del Norte, donde se localiza México, se encontraba en tercer lugar en el año 2013, Figura 2a. En lo que respecta a México en particular, el crecimiento observado ha pasado de 20.5 GW en el año 2006 a 301.9 GW en 2014.

Dentro de las principales ventajas que presenta la energía solar, es que la mayor concentración de energía solar coincide con muchas de las áreas poblacionales más densamente pobladas, Figura 2b. Por tanto, es imprescindible el desarrollo de materiales y métodos para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos accesibles, que se puedan fabricar industrialmente para que gran parte de la población, empresas o negocios, cuenten con esta fuente de energía.

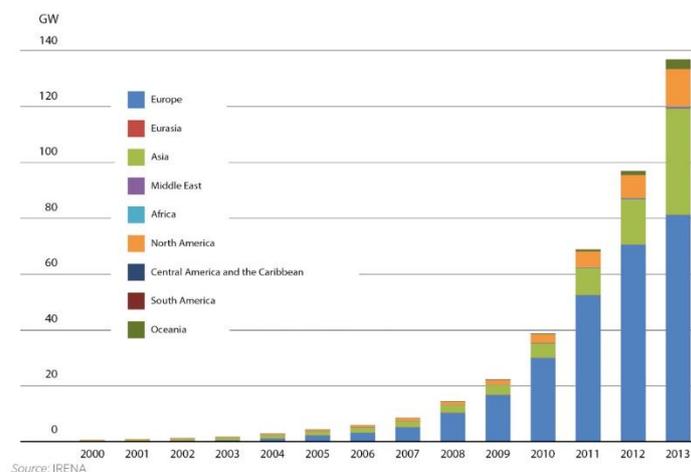


Figura 2. Producción de energía por medios fotovoltaicos entre los años 2000-2013.

Source: IRENA (2021), Renewable Power Generation Cost. Access at [www.irena.org](http://www.irena.org)

### 3.2 ¿Qué es un dispositivo fotovoltaico?

Un dispositivo fotovoltaico es un sistema compuesto por materiales capaces de convertir la radiación solar en energía eléctrica. Se han estudiado diferentes materiales a lo largo de los años que son capaces de aprovechar la radiación electromagnética proveniente del sol. De entre estos dispositivos resaltan los basados en silicio mono y policristalino (primera generación),<sup>[10]</sup> de película delgada (GaAs por

ejemplo, segunda generación),<sup>[11]</sup> y, recientemente y entre muchos otros (células solares orgánicas, sensibilizadas por colorante, etc.), dispositivos basados en materiales de tipo perovskita (tercera generación o tecnologías emergentes).<sup>[12]</sup> Dentro de todos estos dispositivos, los fabricados a partir de silicio son los dispositivos más ampliamente estudiados y que, por tanto, son los que ya se encuentran disponibles para su venta al público. A pesar de que los dispositivos basados en silicio muestran eficiencias de conversión competitiva, el costo de fabricación elevado limita su venta de manera masiva. Por su parte, a pesar de que los dispositivos de película delgada, de segunda generación, son más accesibles, la alta toxicidad de esos materiales ha evitado que esa tecnología se desarrolle. Durante la última década, los dispositivos fotovoltaicos de tipo perovskita han presentado un incremento meteórico en cuanto al desempeño fotovoltaico, alcanzando eficiencias comparables a las obtenidas con células de silicio en apenas 10 años de investigación, (Figura 3).<sup>[2]</sup> Además de las propiedades intrínsecas al material de tipo perovskita, el costo de fabricación, sustancialmente menor que las tecnologías previas, y los métodos de fabricación accesibles industrialmente hace que los dispositivos fotovoltaicos de tipo perovskita sea una tecnología que promete mucho más para su desarrollo y pronta comercialización.

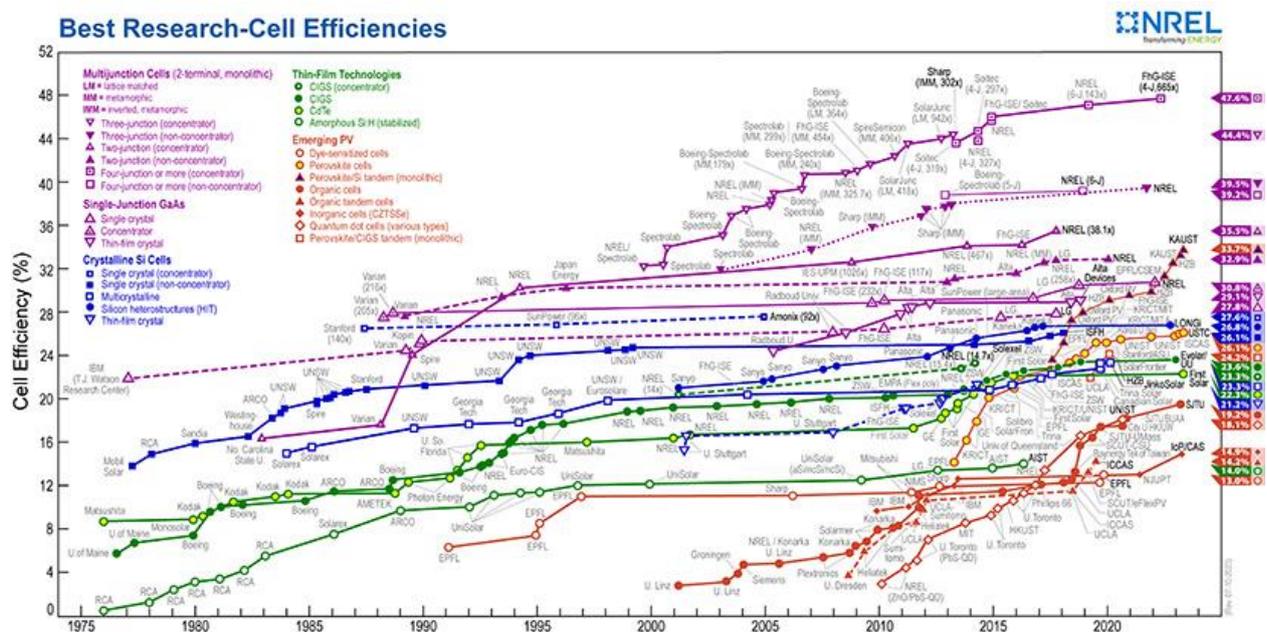


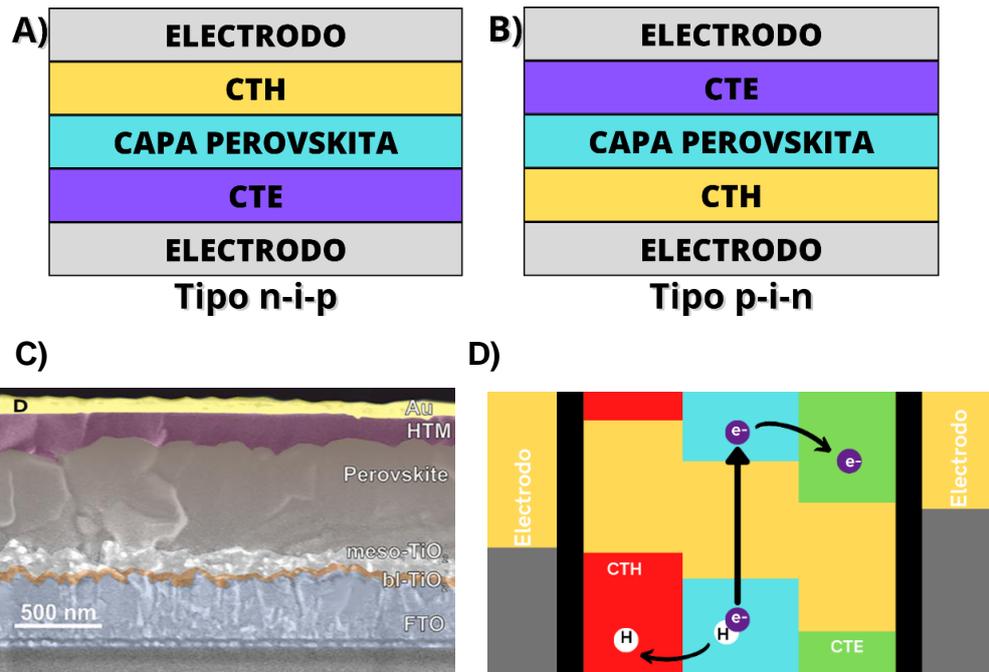
Figura 3. Eficiencia energética de distintos dispositivos fotovoltaicos a lo largo del tiempo (imagen tomada de [www.nrel.gov/index.html](http://www.nrel.gov/index.html)).

### 3.3 Dispositivo fotovoltaico y su CTH ideal

Un dispositivo fotovoltaico es un ensamble de materiales que, al ser ordenados de manera específica, convierten la radiación solar en energía eléctrica. Las células solares están conformadas por un par de electrodos, una capa activa, encargada de absorber la radiación solar, la capa transportadora de electrones (CTE) y la capa transportadora de huecos (CTH). Las tres últimas están formadas, en todos los casos por materiales semiconductores. Los semiconductores son materiales que tienen propiedades intermedias entre los conductores de electricidad (como los metales) y los aislantes. Su conductividad eléctrica se encuentra en un rango medio y puede ser controlada y modulada de manera eficiente.<sup>[13]</sup>

Existen dos arreglos o arquitecturas que presentan los dispositivos fotovoltaicos, los cuales se diferencian por el orden que siguen sus capas en la conformación del dispositivo: <sup>[16,17,18]</sup>

1. [n-i-p], conocida como la configuración *normal*. Donde la CTE se encuentra por debajo del material activo, Figura 4a y
2. [p-i-n], conocida como la configuración *invertida*. Donde la CTH se encuentra por debajo del material activo. Figura 4b



*Figura 4. Arquitectura de dispositivo fotovoltaico: A) Se observa una configuración tipo nip, B) Se observa una configuración pin, C) Celda solar observando sus distintas capas por microscopio electrónico de barrido, D) Esquema de funcionamiento para celdas solares.*

Las CTE y CTH están formadas por semiconductores tipo n y p, respectivamente. Un semiconductor tipo n, es un semiconductor que tiene electrones adicionales en su estructura. Estos electrones adicionales son móviles y pueden contribuir a la conductividad eléctrica del material. En un semiconductor tipo n, los electrones son los portadores de carga dominantes. <sup>[14]</sup> Por su parte, un semiconductor tipo p, es un semiconductor que tiene un déficit de electrones en su estructura. Este déficit crea "huecos" en la estructura de electrones del material, lo que significa que hay sitios donde los electrones pueden moverse más fácilmente debido a la falta de electrones enlazados. Por lo tanto, los huecos en un semiconductor tipo p se comportan como cargas positivas y son los portadores de carga dominantes. <sup>[15]</sup>

La conversión de luz a electricidad, el efecto fotovoltaico sigue, a grandes rasgos, el siguiente proceso.

1. Absorción de luz que cumpla con la condición de resonancia,

2. Disociación del excitón (par electrón-hueco) y difusión hacia el contacto selectivo correspondiente. Los electrones hacia la CTE y los huecos hacia la CTH,
3. Transporte de portadores de carga. Es decir, la extracción de la capa activa de los electrones y huecos y su transporte al contacto selectivo correspondiente,
4. Extracción hacia los electrodos (ánodo o cátodo) y cierre del circuito eléctrico.

Al tener distintas arquitecturas se tienen diferentes requisitos para las distintas capas que conforman el dispositivo. Por ejemplo, para una configuración normal, n-i-p, al enfocarnos en la CTH, se busca que el material sea soluble en disolventes orgánicos de baja polaridad (que no disuelvan la capa previa), posea alta hidrofobicidad y, además, contribuya a la absorción de radiación que la capa activa no requiere (por ejemplo, UV), esto con el fin de prolongar la vida útil del dispositivo fotovoltaico. Dichos requisitos no son necesarios en una configuración invertida, p-i-n, ya que la CTH se encuentra por debajo del material activo, y ahora, al momento de depositar, no está en riesgo la integridad de la película previa. Sin embargo, se debe considerar que dicho material debe ser insoluble en el disolvente empleado para depositar la siguiente capa del dispositivo.

Respecto a los requisitos químicos que debe de cumplir una CTH, se tienen:<sup>[1]</sup>

1. Excelente solubilidad en disolventes orgánicos comunes,
2. Buena estabilidad química, óptica y térmica,
3. Costos de producción accesibles.

En cuanto a propiedades para el desempeño fotovoltaico, se tienen:

4. Una alineación adecuada con los niveles energéticos de la capa activa y del electrodo para la inyección de electrones y una barrera energética para el transporte de electrones desde la capa activa, Figura 4e.
5. Alta eficiencia de transporte de huecos.

El material semiconductor tipo p, con la que mayor eficiencia de conversión energética se ha alcanzado en celdas solares de perovskita, es la molécula denominada Spiro-OMeTAD (Figura 5). Con dicho material, en conjunto con distintos agentes dopantes,

se han alcanzado valores de conversión energética de hasta 25.6%, en una configuración n-i-p. [16,17]

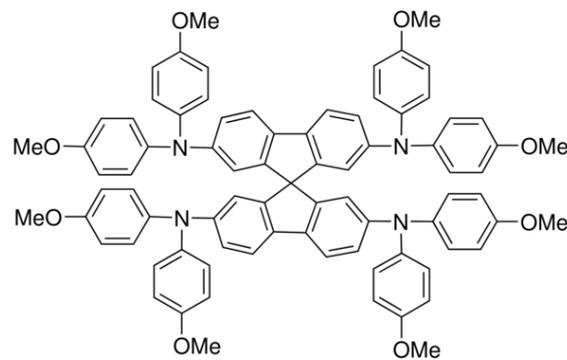


Figura 5. Molécula de Spiro-OMeTAD.

Respecto a las propiedades descritas, podemos decir que tiene excelente solubilidad, sin embargo, adolece de estabilidad y costos de fabricación accesibles. En lo que respecta a propiedades ligadas al desempeño fotovoltaico, los valores reportados para sus orbitales frontera, son: HOMO: -5.22 eV, mientras que para el LUMO el valor se encuentra alrededor de: -2.18eV. [19] Finalmente, cuando se usa libre de dopantes, su conductividad es muy baja. Este comportamiento no deseado se ha subsanado mediante el uso de agentes dopantes.

### 3.4 Tipos de CTH (ventajas y desventajas)

Existen varios tipos de materiales empleados como CTH. Entre estas, destacan las moléculas orgánicas pequeñas libres de agentes dopantes, las especies poliméricas, y especies organometálicas e inorgánicas.

Para las moléculas orgánicas la poca movilidad de huecos hace necesario el uso de agentes dopantes que encarecen a los dispositivos. Por otro lado, la configuración del dispositivo que será construido dicta el grosor de película que se aplique, superior a 50 nm [20] para tipo n-i-p y menor de 20 nm [21] para las de tipo p-i-n.

Un par de ejemplos destacables respecto de moléculas orgánicas libres de dopantes con alto rendimiento, son las conocidas como DTP-C6Th (21.04%) y TEP-S (21%) Figura 6. [22, 23]

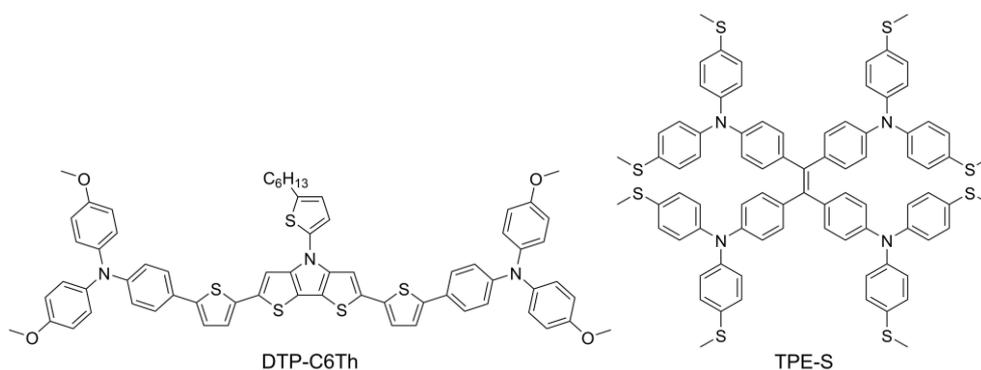


Figura 6. Molécula DTP-C6Th estructura *n-i-p*, molécula TPE-S estructura *p-i-n*.

Para la molécula DTP-C6Th la síntesis se puede realizar en un solo paso adquiriendo una molécula previa, pero a un precio elevado y bien con un paso de síntesis de igual forma elevado usando catalizadores de paladio. Para la molécula TPE-S se ocupa una síntesis con catalizadores de paladio, aunque los reactivos presentan un precio relativamente accesible, el rendimiento y la purificación de estos hace que la síntesis se complique.

### 3.5 Materiales alternativos ¿Que son los cromenos?

Los cromenos son una familia de compuestos orgánicos heterocíclicos que se caracterizan por la presencia de un anillo de pirano unido a otros anillos, los cuales pueden ser anillos aromáticos o anillos saturados de 6 átomos, comúnmente, o bien sistemas aromáticos de mayor complejidad. Los cromenos de tipo benzopiranos o piranos se pueden clasificar en dos tipos, *2H*-Piranos y *4H*-Piranos, siendo esta nomenclatura una referencia hacia la posición del átomo que no presenta insaturación en el anillo de pirano Figura 7. [4, 5]

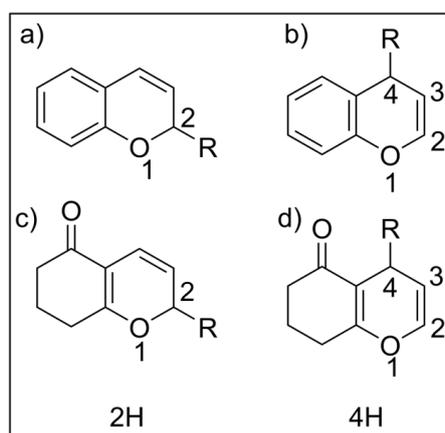


Figura 7. Ejemplos de 2H y 4H bezopiranos, piranos.

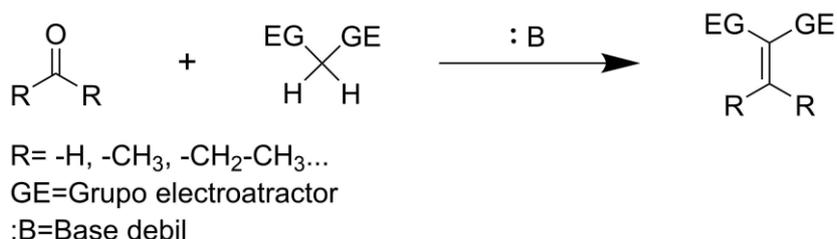
Los 4H-piranos en su forma de anillo saturada (Figura 7d) ha tenido gran importancia en la investigación biológica por sus propiedades antioxidantes,<sup>[6]</sup> anticancerígenas,<sup>[24]</sup> y antibacterianas.<sup>[25]</sup>

La oxidación es un proceso donde un compuesto químico transfiere electrones a un agente oxidante, una molécula antioxidante reacciona primero para inhibir o evitar la oxidación de otras moléculas. Los cromenos tienen propiedades antioxidantes competitivas, cuando se comparan con el ácido ascórbico (vitamina C), se obtienen resultados de eliminación de radicales libres muy buenas e incluso algunos compuestos llegan a superar el efecto antioxidante de la vitamina C. <sup>[26, 27]</sup>

Los cromenos al poder generar y reaccionar con radicales libres, podrían presentar una mejora en propiedades de estabilidad y conductividad, haciéndolos llamativos para ser usados como materiales de transporte de carga, en específico como semiconductores tipo p.

### 3.6 Síntesis de los cromenos

La condensación de Knoevenagel es una reacción de adición nucleofílica en la que participa un aldehído o cetona y un carbono con hidrógenos ácidos, situado entre dos grupos electro atractores Figura 8. <sup>[28]</sup>



*Figura 8. Condensación de Knoevenagel.*

La reacción se lleva a cabo usando una base que ayuda a desprotonar al carbono con hidrógenos ácidos, esta base debe ser una base débil como piperidina [29], si la base fuera fuerte, la reacción que se llevaría a cabo sería una condensación aldólica. [30]

Síntesis de Knoevenagel: La reacción es ampliamente utilizada para sintetizar compuestos  $\alpha,\beta$ -insaturados, útiles en la síntesis de productos farmacéuticos y productos naturales.

La condensación de Knoevenagel tiene aplicaciones significativas en la síntesis de compuestos útiles en una variedad de campos, desde la industria farmacéutica hasta la fabricación de materiales avanzados. La versatilidad de esta reacción la convierte en una herramienta valiosa para la química sintética.

## 4. OBJETIVOS GENERALES Y PARTICULARES

### 4.1 Objetivo general

Diseñar, sintetizar y caracterizar moléculas derivadas de *4H*-cromenos para su aplicación en la tecnología fotovoltaica.

### 4.2 Objetivos particulares

- Diseñar moléculas derivadas de *4H*-cromenos mediante simulación computacional.
- Establecer una relación entre los sustituyentes en la cadena del *4H*-cromenos y la energía de sus orbitales frontera.
- Establecer una ruta sintética eficiente y de bajo coste para la fabricación de estos materiales.
- Determinar sus propiedades ópticas mediante técnicas experimentales como UV-Vis, así como simulación computacional.

## 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 Estudios computacionales

Se realizaron cálculos de tipo todos los electrones, para determinar la energía de los orbitales HOMO y LUMO; se calculó, además, el espectro UV-Vis teórico y las gráficas de contorno de los orbitales moleculares (OM) de los crómenos sintetizados. Todos los cálculos en el presente trabajo se realizaron utilizando Gaussian 09 y la suite de visualización GaussView 5.0.8. [31]

Se utilizó el método (DFT/B3PW91/6-31G + (d, p)) para llevar a cabo las optimizaciones geométricas y obtener las energías de los orbitales frontera. Se usó el modelo de solvatación PCM (polarizable continuum media) en THF. Para la determinación del UV-Vis teórico se realizó un estudio DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) con el método TD-SCF (DFT/B3PW91/6-31G + (d, p)) con el modelo de solvatación PCM en THF.

Los orbitales moleculares (OM) se visualizaron utilizando el método Ground State (DFT/B3PW91/6-31G + (d, p)) (compuestos D-G). Mientras que para las moléculas A-C se requirió del estudio por orbitales naturales de transición (NTO), ya que el primer estudio arrojó transiciones compuestas, donde no fue posible determinar las transiciones HOMO → LUMO. En todos los casos se graficaron los orbitales HOMO y LUMO para cada una de las moléculas estudiadas.

### 5.2 Síntesis

Todos los reactivos químicos fueron comprados en Sigma-Aldrich Chemical Co.

Benzaldehído (ReagentPlus®, ≥99%), 4-Bromobenzaldehído (ReagentPlus®, 99%), 4-Hidroxibenzaldehído (98%), 4-(Dimetilamino)benzaldehído (98%), 4-(Dietilamino)benzaldehído (99%), Vanilina (ReagentPlus®, ≥99%), 1-Metilindol-3-carboxaldehído (97%), 1,3-Ciclohexandiona (97%), 5,5-Dimetil-1,3-ciclohexandiona, Malononitrilo (≥99%).

La síntesis general de los 2-amino-5-oxo-4-fenil-5,6,7,8-tetrahidro-4*H*-cromeno-3-carbonitrilo (derivados 1A-1G) y los 2-amino-7,7-dimetil-5-oxo-4-fenil-5,6,7,8-tetrahidro-4*H*-cromeno-3-carbonitrilo (derivados 2A-2G) se llevó a cabo por una reacción de tres componentes. Para ello se utilizaron los siguientes reactivos: 1) benzaldehídos con distintas funcionalizaciones, 2) ciclohexan-1,3-diona o 5,5-

dimetilciclohexan-1,3-diona, y 3) malononitrilo. Se utilizó, además, piperidina como catalizador (10% en mol). Se utilizó como disolvente etanol absoluto. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante, a temperatura ambiente por 0.5 h. La evolución de la reacción se monitoreó mediante cromatografía en capa fina. Cuando se determinó el término de la reacción, el precipitado formado se filtró al vacío y se lavó con etanol frío.

Para la consulta de alguna síntesis en particular, dirigirse al anexo A.

### 5.3 Caracterización por RMN ( $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ )

Todas las moléculas se caracterizaron mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , usando los equipos marca JEOL (600 MHz y 151 MHz, para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente) y Varian Unity (400 MHz y 101 MHz, para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente). En todos los casos se utilizó dimetilsulfóxido deuterado, DMSO- $d_6$ . Los espectros correspondientes fueron procesados utilizando el software MestReNova. Todos los espectros se localizan en la sección de anexo B.

### 5.4 Caracterización por espectroscopia de IR

Todas las moléculas fueron caracterizadas mediante espectroscopia de IR, utilizando la técnica de ATR. Los espectros de infrarrojo se adquirieron utilizando un equipo Agilent modelo Cary Spectrum series 600 FT-IR. Para visualizar los espectros completos, dirigirse al anexo B.

### 5.5 Caracterización por espectrometría de masas

Todas las moléculas fueron caracterizadas mediante espectrometría de masas, utilizando la técnica de APCI. Para visualizar los espectros obtenidos dirigirse al anexo B, en el caso de las moléculas 1E, 2E, 1G y 2G.

### 5.6 Técnica UV-Vis

Los espectros de absorción UV-Vis en estado solución se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro de doble haz marca Thermo Scientific Evolution 220, se utilizó THF como disolvente. Cada medición fue realizada en un intervalo de longitud de onda de 500-240 nm con un espaciado de 0.3 nm. Se prepararon nueve soluciones para cada molécula con concentraciones comprendidas entre  $1 \times 10^{-5}$  y  $9 \times 10^{-5}$  M.

Para visualizar los cálculos de preparación, dirigirse al anexo B.

## 5.7 Cálculo del coeficiente de absorción

Los coeficientes de absorción molar se determinaron mediante la ley de Lambert-Beer. A partir de los máximos de la absorción en la señal menos energética definida se graficó concentración vs. intensidad, obteniendo el coeficiente de absorción mediante el cálculo de la pendiente de la recta obtenida.

## 5.8 Cálculo de la brecha de banda prohibida o energy band gap ( $E_g$ )

Los  $E_g$  ópticos de cada una de las moléculas evaluadas se obtuvieron por medio del método de Tauc.<sup>[32]</sup> Esta técnica consiste en la intersección de dos rectas tangentes en dos puntos de la primera señal menos energética. La primera recta tangente se coloca sobre la línea basal del espectro (sobre el cero de absorción) antes de apreciar la primera señal. La segunda recta tangente se coloca sobre la porción más recta de la primera señal del lado menos energético. Cuando se tienen ambas tangentes se localiza la intersección de ambas, siendo este punto el  $E_g$  experimental.

Para la visualización de los gráfico y energías correspondientes, dirigirse al anexo B.

Dado que se realizó el cálculo del  $E_g$ , se realizó un cálculo del porcentaje de error en la obtención de valores de  $E_g$  teóricos, tomando como un 100% los valores experimentales.

## 5.9 Determinación del UV-Vis teórico

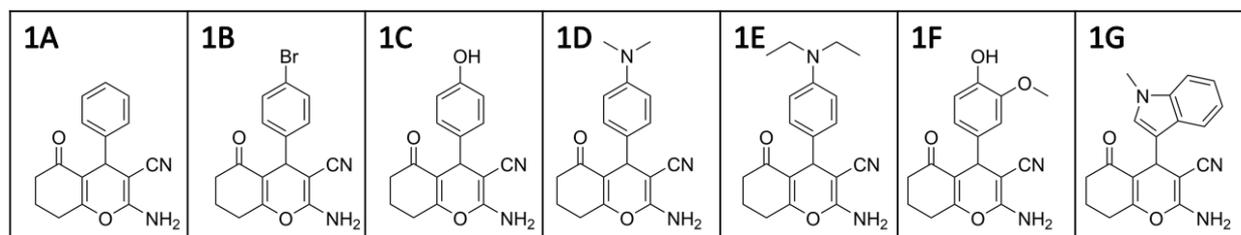
Se realizaron simulaciones de los espectros de UV-Vis de todas las moléculas utilizando el Software Gaussian 09 con el método TDDFT (DFT/B3PW91/6-31G + (d, p)) usando el modelo de solvatación PCM en THF. Adicionalmente, se compararon con los espectros experimentales. Los gráficos comparados fueron aquellos con las concentraciones experimentales más altas ( $9 \times 10^{-5}$  M) de cada molécula.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Diseño molecular

Los cromenos son moléculas que presentan diversas propiedades, [24, 25] dentro de ellas, una de las más destacables, es la de poseer propiedades antioxidantes. [6] Considerando este hecho y el trabajo realizado en el área de fotovoltaica existen, al menos, dos aplicaciones donde este tipo de moléculas podrían ser evaluadas: 1) Como materiales transportadores de huecos, [1] 2) Como agentes antioxidantes de la capa activa en células de tipo perovskita de estaño. [33] Con este objetivo en mente, se consideró que es de suma importancia demostrar la posibilidad de modular, mediante ingeniería molecular, el nivel energético en el que se encuentran los orbitales frontera, con lo cual se garantiza la posibilidad de experimentar los procesos de transferencia de portadores. Por tanto, el inicio de este proyecto comprende el estudio, a través de simulación computacional, del efecto que desencadena el uso de distintos sustituyentes en el esqueleto principal de los compuestos propuestos en el nivel energético de los orbitales HOMO y LUMO.

Las moléculas propuestas son:



*Figura 9. 4H-cromenos propuestos para evaluar el nivel de energía del HOMO y LUMO en función del sustituyente.*

En este punto es importante mencionar que, cuando se habla de la estabilidad de especies radicalarias cómo lo son los cromenos, nos podemos remitir a tres factores de estabilización: 1) Por efecto inductivo; 2) Por resonancia; 3) Por impedimento estérico. [34]

En las moléculas propuestas, la molécula 1A funge como la molécula referencia al estar compuesta, solamente, por hidrógenos en el anillo aromático enlazado al

carbono donde se da la formación del radical, sin ningún tipo de estabilización, más que la debida a la resonancia. Por otro lado, se propone la introducción de un grupo que, aunque electroattractor, puede desempeñarse como donador  $\pi$  (1B). Considerando que la introducción de grupos OH favorece la formación de especies quinoides, de gran actividad como antioxidantes, <sup>[35]</sup> se propuso estudiar el derivado 1C; adicionalmente, considerando que la estabilidad de los radicales se relaciona con el impedimento estérico sobre la especie reactiva, se planteó la posibilidad de estudiar el derivado 1F, donde el grupo metoxi, introduce impedimento estérico. Finalmente, se consideró la introducción de grupos donadores tipo aminas, tanto alifáticas (1D-1E) y una aromática (1G). De esta familia de moléculas, las E y G se presentan en este trabajo como moléculas nuevas. Las demás moléculas se encuentran reportadas y a pesar de que se encuentren reportadas, serán sintetizadas y estudiadas, ya que en este trabajo no solo se busca la síntesis, sino establecer propiedades con base en la estructura que tengan las especies.

Los cálculos computacionales que se realizaron incluyen las siguientes etapas:

- 1) Optimización de geometría. Con lo cual se obtienen los valores de energía a los cuales se encuentran los orbitales, además de la visualización de los orbitales (no en todos los casos),
- 2) Estudio DFT dependiente del tiempo (TD-DFT), cuyo resultado comprueba que los resultados obtenidos en el apartado anterior, efectivamente corresponde a los orbitales frontera, por medio de los espectros UV-Vis.

Considerando que los materiales utilizados como absorbedores en los dispositivos fotovoltaicos como las perovskitas se preparan en disolventes como la DMF o el DMSO, el medio utilizado para la simulación fue el DMSO.

Se puede observar que el cromeno utilizado como referencia, con hidrógeno en la posición 4 (1A), muestra un valor muy negativo para el HOMO, observándose un ligero, aunque sistemático incremento conforme pasamos al cromeno sustituido con bromo (1B) y al compuesto sustituido con OH (1C), Figura 10. En cuanto a la energía del LUMO, se puede observar que el derivado 1B es el que muestra el valor más negativo, en concordancia con lo esperado en cuanto a los valores de energía de los orbitales debido a la introducción de un átomo electronegativo.<sup>[36]</sup> Por otro lado, la

introducción de especies donadoras de densidad electrónica, como la dimetilamina y la dietilamina (1D y 1E, respectivamente) provoca el incremento en la energía del HOMO, manteniendo los niveles del LUMO en valores muy similares al valor del compuesto 1A. Finalmente, están los dos compuestos restantes, el 1F donde existe una doble sustitución en el anillo aromático, y el 1G, donde existe una sustitución considerablemente distinta, al introducir un anillo de indol entre el anillo aromático y el carbono base del radical. Para el compuesto 1F se observa que la introducción de una doble sustitución en el anillo genera un cambio significativo en ambos orbitales, fenómeno no observado en los compuestos evaluados. Este hecho es particularmente destacable, debido a la posibilidad de modular la energía de ambos orbitales de manera simultánea, hecho no observado convencionalmente. Finalmente, el compuesto 1G, se comporta de manera similar que las aminas alifáticas, aunque de manera menos evidente. Se pudo determinar un considerable incremento en la energía del HOMO (con respecto al 1A), manteniendo el nivel del LUMO prácticamente inalterado, si comparamos con los derivados 1D y 1E e, incluso, 1A.

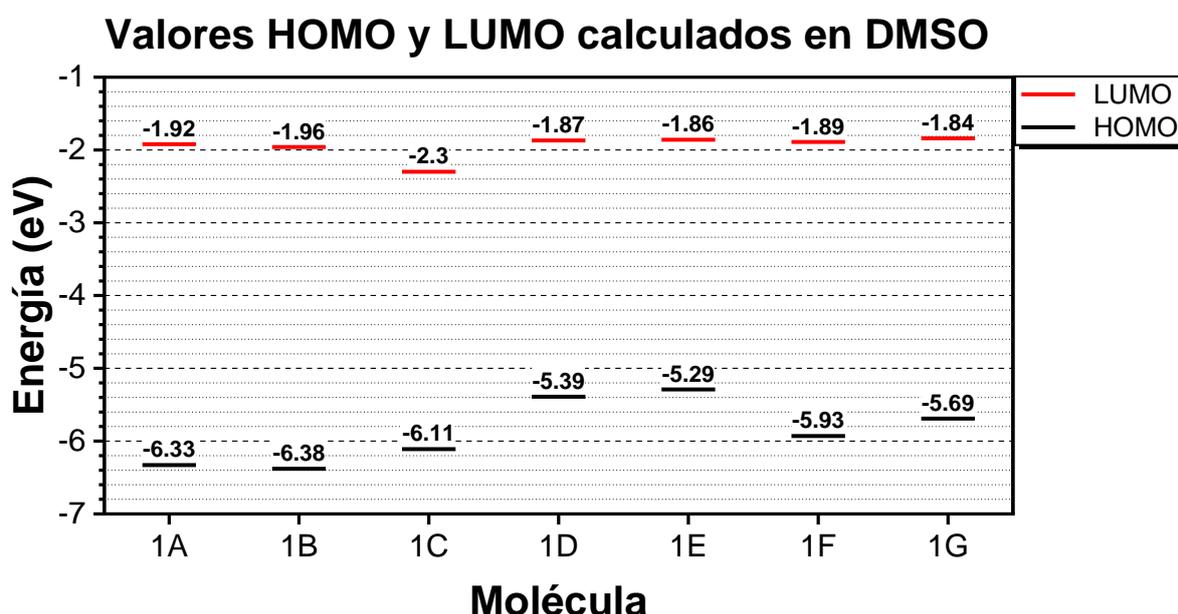


Figura 10. Valores de las moléculas A-G en DMSO.

Al determinar la modificación selectiva de los grupos electrodonadores en la energía de los HOMO, se realizaron cálculos adicionales para determinar la influencia de la longitud de la cadena en el incremento de las energías de los HOMO respectivos. Se

calcularon las energías de los orbitales frontera de los 4*H*-cromenos *p*-sustituidos con un grupo metoxi y distintas aminas disustituidas donde se partió desde la amina sin sustituyentes alquilo, posteriormente se evaluó la N,N-dimetilamina y se incrementaron las unidades de metileno hasta llegar a la N,N-dipentilamina. Los resultados indican que cuando se introduce un fragmento electrodonador, se observa un aumento en la energía del HOMO. El efecto menos notorio se dio con el grupo metoxi; por su parte, las aminas mostraron un incremento constante hasta la N,N-dietilamina. La introducción de una mayor cantidad de grupos metileno no presenta influencia en el nivel energético de los orbitales frontera de los compuestos estudiados, Figura 11. Este resultado es importante, ya que pudimos determinar que, electrónicamente, más allá de tres carbonos, no hay efecto en el nivel energético del HOMO y LUMO. Sin embargo, al aumentar la cadena hidrocarbonada, podemos modular otra importante propiedad en la química: la solubilidad.

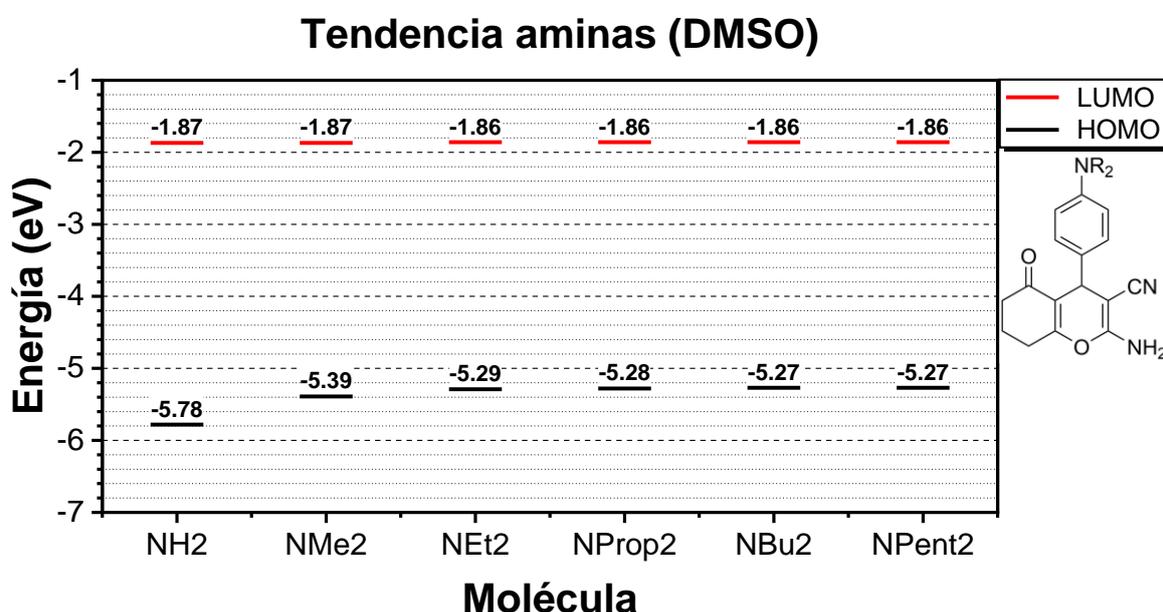


Figura 11. Valores de moléculas electrodonadoras a distinto largo de cadena.

Posteriormente, después de evaluar tanto la solubilidad, así como la ventana espectral de los disolventes para determinar propiedades ópticas, se realizaron nuevamente los cálculos utilizando THF como medio de simulación. Los resultados mostraron que los valores energéticos de los HOMO y LUMO encontrados no muestran una diferencia significativa, Figura 12.

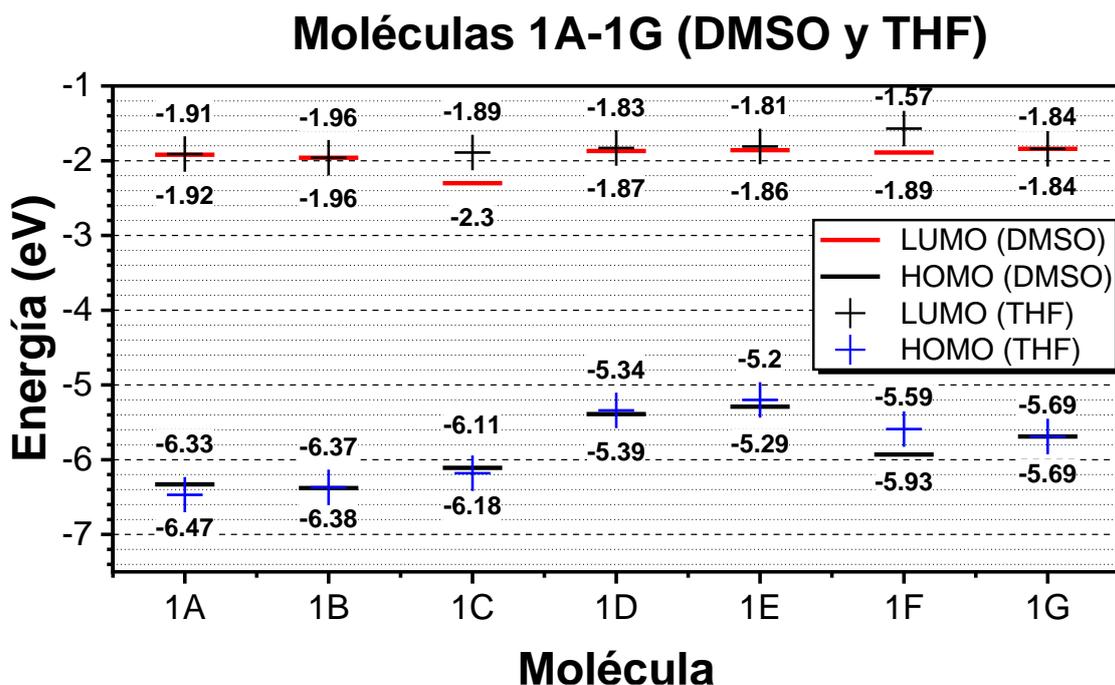


Figura 12. Moléculas 1A-1G, calculadas en distintos disolventes (DMSO y THF)

Mediante estos resultados se demostró que la modulación energética de los orbitales HOMO y LUMO es factible mediante ingeniería molecular. A través de la variación de los sustituyentes se pueden obtener valores “a medida” en cuanto a los niveles de orbitales frontera, lo que facilita la implementación de los 4H-cromenos en distintas arquitecturas de dispositivos fotovoltaicos u optoelectrónicos.

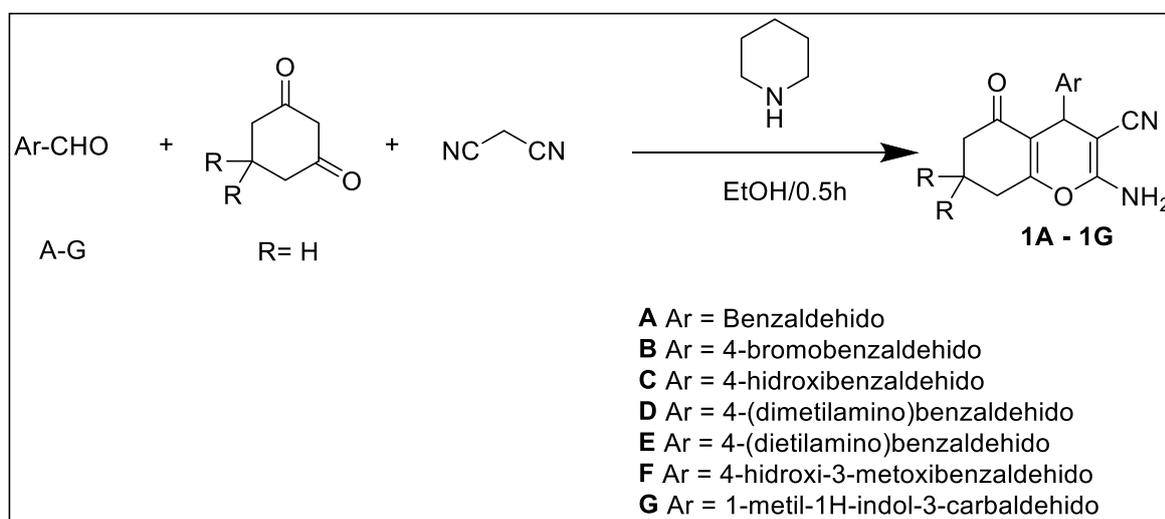
## 6.2 Síntesis y caracterización mediante RMN.

La familia de las moléculas llamadas cromenos ha sido ampliamente estudiada y existen diversos métodos de síntesis. Dentro de los métodos más utilizados se encuentran aquellos donde se evalúa el uso de distintos catalizadores, como son: 1) óxido de zinc, [37] 2) citrato de sodio, [38] y 3) piperidina. [39]

Por su parte, la reacción involucra el uso de tres reactantes: 1) aldehído; 2) dicetona y 3) malononitrilo. Entre las técnicas de síntesis variando el catalizador, considerando nuestros intereses en la síntesis utilizando química verde, es de destacar la síntesis donde se emplea la piperidina. El principal motivo se debe a que la purificación del

producto consiste, solamente, en el filtrado/lavado con disolvente del sólido generado. En contraste, en una síntesis, donde los catalizadores son sólidos insolubles, se requiere de un paso extra como puede ser la recristalización de nuestro producto después de un filtrado en caliente.

El Esquema 1 muestra las reacciones realizadas en este trabajo.



*Esquema 1. Síntesis general de cromenos 1A-1G con piperidina.*

La reacción es del tipo multicomponente, donde todas las materias primas se agregan al matraz de reacción. Al sintetizar los cromenos se estableció el uso de etanol como disolvente, ya que las materias primas son solubles, el producto insoluble y es un medio que favorece el intercambio de cargas formadas en las moléculas intermediarias por la solvatación de ellas gracias a que este disolvente es hidroxílico y cuenta con cargas parciales positivas y negativas. <sup>[40]</sup> Se usó piperidina como base. La reacción se mantuvo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente.

La evolución de la reacción es evidente por medios visuales, ya que los intermediarios presentan colores naranja muy vivos, mientras que los productos finales tienen a ser de color beige, incluso blancos. Esto se debe a que las moléculas intermediarias que se forman por la reacción del aldehído aromático y la molécula de malononitrilo, presenta un color naranja intenso, al formarse el producto final se pierde este color por no estar presente las moléculas intermediarias. El tratamiento de los productos es

mediante lavados con etanol, obteniéndose polvos finos con rendimientos, usualmente, por arriba del 80%.

De manera interesante, las moléculas donde el aldehído precursor presenta grupos electrodonadores fuertes, como las aminas, se requiere pasar de una reacción multicomponentes a una reacción en dos pasos. El primero de ellos involucra la reacción del aldehído con el malononitrilo en presencia de la base, se procede a lavarlo con etanol y se utiliza en un segundo paso. El segundo paso consiste en hacer reaccionar el producto previamente obtenido con la ciclohexandiona, en presencia de la base, calentando la reacción a temperatura de reflujo en periodos de tiempo que van desde las 1.5 hasta las 2.5 h, dependiendo del avance de la reacción, donde moléculas con sistemas aromáticos de mayor carácter electrodonador requieren mayor tiempo de reacción. Una observación importante es que, si se permite reaccionar por más tiempo, se puede comenzar a observar, mediante CCF, la formación de subproductos que no se logran aislar por métodos convencionales como cromatografía en columna, por lo que son poco cuantificables y difíciles de identificar. Una vez finalizada la reacción el producto se lava con etanol, de manera similar a los productos anteriores.

Por último, se propone el mecanismo de reacción en la Figura 13 usando piperidina como catalizador. Donde se presenta de primera mano la reacción entre el aldehído aromático y la molécula de malononitrilo, posteriormente la reacción con la 1,3-dicetona añadida.

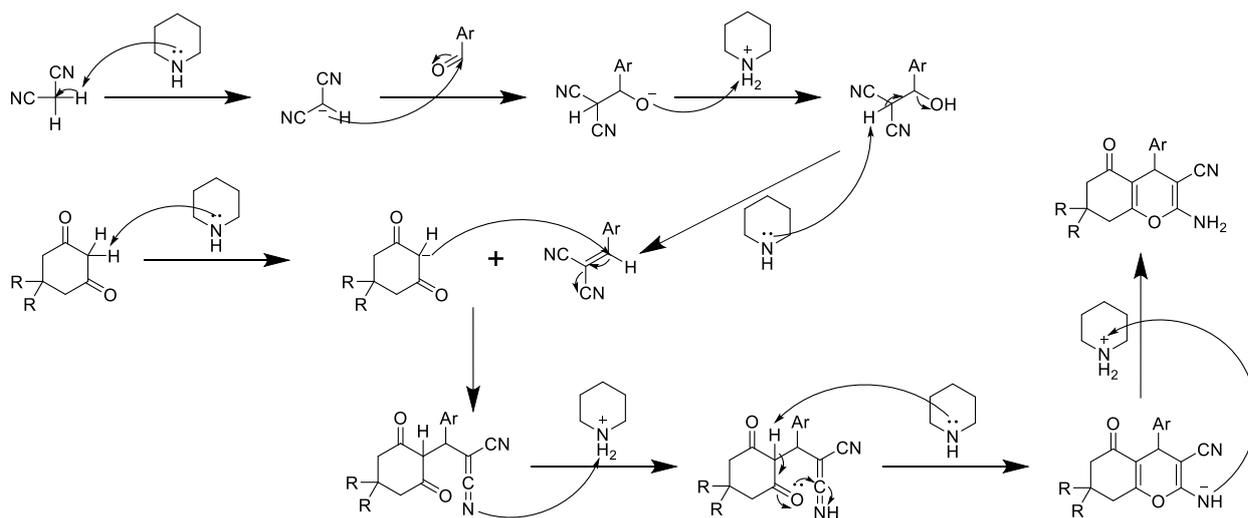


Figura 13. Mecanismo de reacción para la síntesis de 4H-Cromenos usando piperidina.

### 6.3 Caracterización RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

Para verificar la identidad, así como la pureza con la que fueron obtenidos, los productos sintetizados fueron caracterizados mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

En los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  presentan similitudes entre ellos, se puede identificar un espectro de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para cromenos observado las señales características de esta familia de compuestos. La nomenclatura para identificar los H y C de los que hablas es la que se presenta en la siguiente figura.

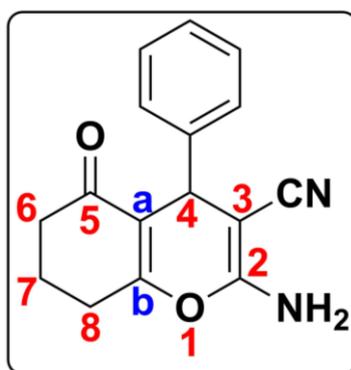


Figura 14. Nomenclatura de cada carbono diseñada en este trabajo.

De manera general, en los espectros de  $^1\text{H}$  de todos los derivados se pueden observar tres grupos de señales:

- 1.5-3 ppm,
- 4-4.5 ppm,
- 6.5-8 ppm.

Las señales que se encuentran entre 1.5 y 3 ppm se asignaron, mediante el desplazamiento químico y valores de integrales, a los metilenos 6-8. Por su parte, se puede observar, entre 4.0 y 4-5 ppm, un singulete que integra para 1 hidrógeno. Esta resonancia se asignó para el hidrógeno en la posición 4 del cromeno, ya que se sabe que dicho hidrógeno usualmente se encuentra en ese intervalo.<sup>[41]</sup> Finalmente, las resonancias observadas por arriba de 7 ppm se asignaron al sistema aromático. En sistemas con sustituyentes con grupos OH se observa una señal alrededor de 9 ppm de desplazamiento que corresponde al hidrógeno del alcohol.

La Figura 15 presenta, de manera específica, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para la molécula 1A. De acuerdo con lo discutido previamente, se pudo observar los tres conjuntos de señales. Un primer conjunto de señales, todas integrando para 2 hidrógenos, entre 1.8 y 2.7 ppm. La primera señal, en 1.9 ppm, representa a los hidrógenos del carbono de la posición 7 del cromeno. La segunda, en 2.3 ppm, corresponde a los hidrógenos del carbono adyacente al carbono con enlace C-O del anillo de pirano. Por último, en 2.6 ppm se observa los hidrógenos del carbono 6; al estar adyacente a un carbono de carbonilo es la señal que muestra un mayor desplazamiento químico. Posteriormente, se observa una señal en 3.33 ppm, correspondiendo al agua residual del disolvente deuterado (DMSO). La siguiente señal es característica de los *4H*-cromenos, que corresponde al hidrógeno etiquetado con el número 4. En este caso se presenta en 4.19 ppm, integrando para un único hidrogeno. Enseguida, se observó un singulete, que integra para 2, en 7 ppm, la cual se asignó para los hidrógenos de la amina. Finalmente, se tiene un conjunto de señales, que integra para 5 hidrógenos, en el intervalo en el que se esperan las

señales de aromáticos, en 7.15-7.29 ppm que se asignó al anillo aromático.

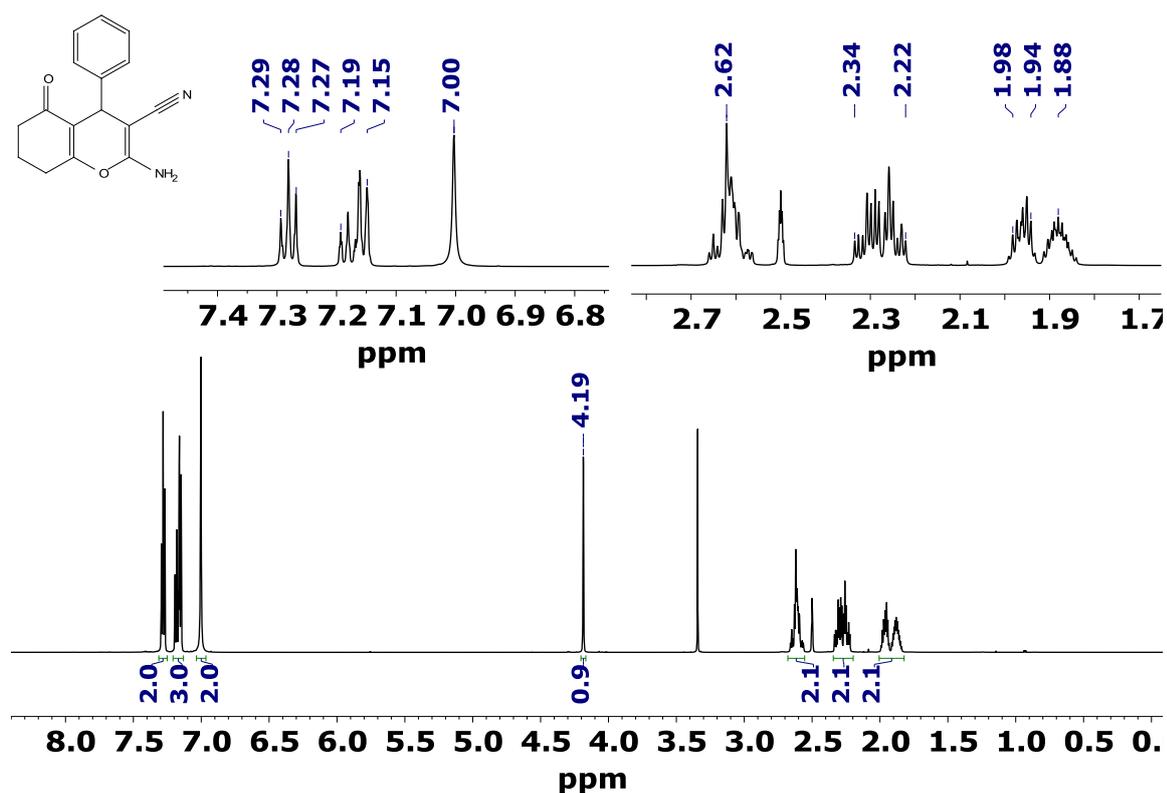


Figura 15. Espectro de RMN <sup>1</sup>H para la molécula 1A.

Considerando que se observó que todas las moléculas presentan un comportamiento similar, la caracterización de las moléculas restantes no serán discutidas. Sin embargo, para observar los espectros de las moléculas restantes, dirigirse al anexo B.

Por su parte, la Figura 16 presenta el caso específico del espectro de <sup>13</sup>C para el cromeno 1A. Como primer paso, se observó que aparecen las 14 señales esperadas. Posteriormente, las resonancias observadas en 19.79 y 26.46 ppm, se asignaron a los carbonos 7 y 8, respectivamente, siendo los dos carbonos con menor desplazamiento por no tener algún grupo funcional unido a ellos.

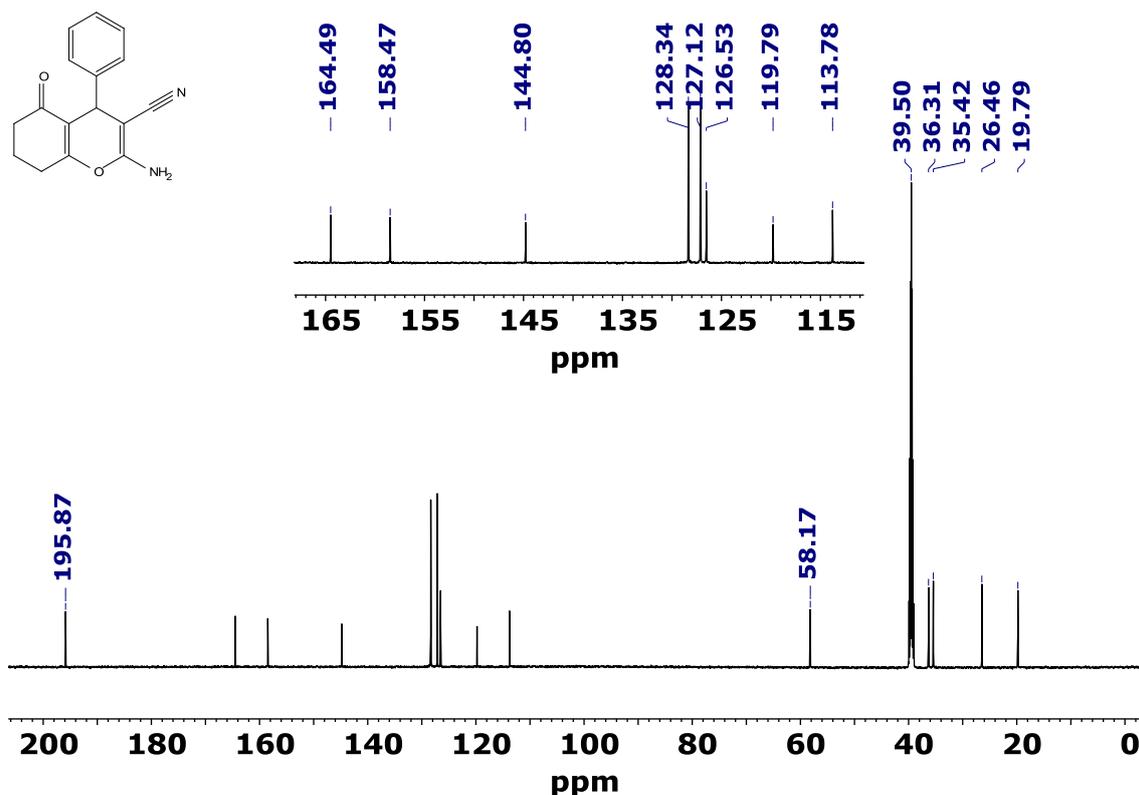


Figura 16. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para la molécula 1A

Después una señal a 35.42 ppm que corresponde al carbono 6 y otra señal a 36.31 del carbono 4. La señal de agua en el disolvente deuterado (DMSO-d6) aparece en 39.5 ppm. La siguiente señal, a 58.17 ppm, correspondería a un carbono ligeramente desprotegido, siendo el carbono 3 (adyacente al nitrilo). El siguiente grupo de señales corresponde a las observadas en desplazamientos químicos comprendidos entre 100 y 130 ppm. La señal observada en 113.78 ppm se asignó al carbono (a), el carbono del nitrilo en 119.79. Las señales detectadas a 126.53, 127.12 y 128.34 ppm, se asignaron a los carbonos del anillo aromático (carbono 4 del aromático, carbono 2 y 6 del anillo aromático, carbonos 3 y 5 del anillo aromático, respectivamente). Al final se tienen señales que corresponden a los carbonos con mayor desplazamiento, empezando por el carbono 1 del anillo aromático a 144.8 ppm, después por una señal a 158.47 ppm que corresponde al carbono 2 del anillo pirano, otra señal a 164.49 ppm que corresponde a carbono (b). Al final se tiene una señal con el desplazamiento más alto a 195.87 ppm que corresponde al carbono del carbonilo, que corresponde al carbono 5 del cromeno.

Para la visualización de todos los espectros dirigirse al anexo B.

## 6.4 Caracterización por IR

Con la finalidad de determinar la presencia de los grupos funcionales esperados, se procedió a adquirir los espectros de IR.

Al ser una familia de compuestos, sólo con ligeras variantes, en todos los casos las moléculas presentaron espectros con similitudes considerables. Un ejemplo de ello será el espectro de IR para la molécula 1A, Figura 17. De manera general, cada molécula presenta la señal característica de un carbonilo alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  y dos señales secundarias con menor intensidad que corresponden a los enlaces carbono-oxígeno del anillo de pirano. Por su parte, la señal característica del grupo nitrilo se encontró alrededor de  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Por su parte, en las moléculas correspondientes, se pudo observar las bandas originadas por las vibraciones del grupo amina cerca de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Todas estas bandas, son señales características del cromeno que garantizan, en conjunto con las RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , la obtención de las moléculas diseñadas. En casos excepcionales como de las moléculas C y F, se puede observar la señal ancha correspondiente al grupo OH que traslapa con la amina primaria alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

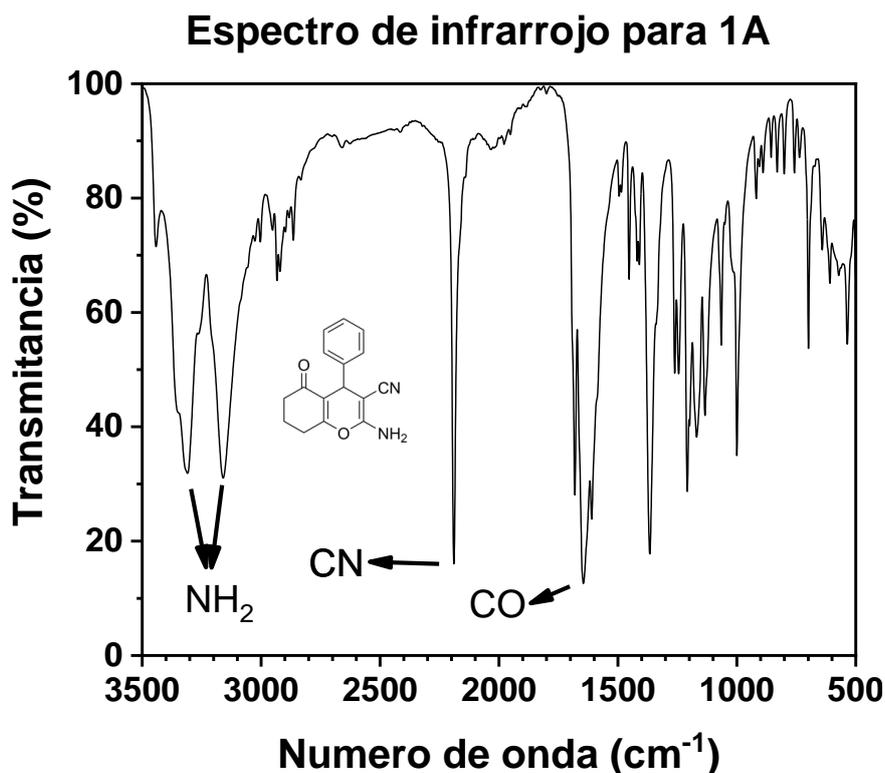


Figura 17. Espectro de infrarrojo para la molécula 1A.

Después de sintetizar las moléculas propuestas, se realizaron pruebas de solubilidad. Este hecho es determinante si este tipo de moléculas quieren ser evaluadas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos u optoelectrónicos. Los resultados obtenidos mostraron una solubilidad muy limitada, Tabla 1.

Tabla 1. Disolventes evaluados y solubilidad encontrada. En verde se destacan los disolventes donde los compuestos preparados fueron solubles.

<b>Disolvente</b>	Hexano	Cloroformo	Diclorometano	Acetato de etilo	<b>THF</b>
	Acetona	Etanol	<b>DMF</b>	<b>DMSO</b>	Agua

Con dichos resultados, y considerando que la síntesis se tenía bien establecida, se buscó aumentar la solubilidad a través de una mayor presencia de sustituyentes alquilo. Se propuso usar una molécula similar a la ciclohexan-1,3-diona (dicetona),

siendo la elegida la 5,5-dimetilciclohexan-1,3-diona (dimedona), por tener un ligero cambio que, en principio, debería incrementar la solubilidad en disolventes orgánicos,

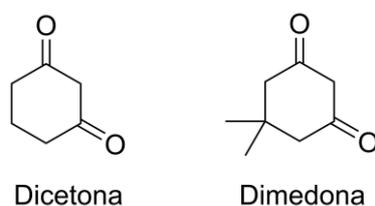
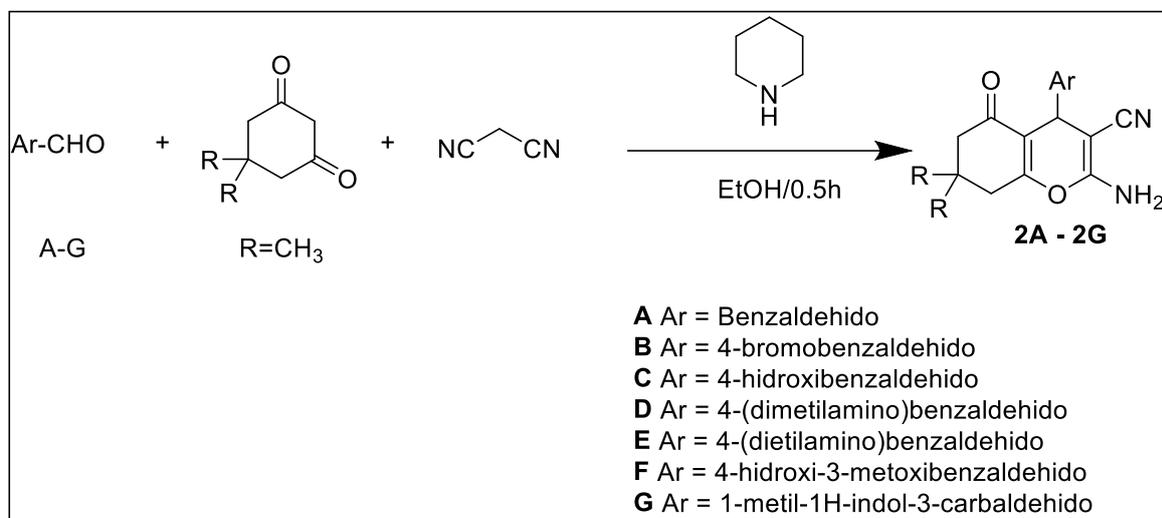


Figura 18. Diferentes dicetonas utilizadas.

La síntesis de las moléculas se realizó de manera análoga a los compuestos preparados previamente en este trabajo, Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis general de cromenos 2A-2G con piperidina.

De la misma manera, la experiencia obtenida en la caracterización de las moléculas previas permitió verificar rápidamente que las moléculas derivadas de la dimedona fueron preparadas exitosamente (Figura 19). Todas las moléculas fueron caracterizadas mediante RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , IR, masas y análisis elemental. Los espectros respectivos se encuentran disponibles en el anexo B.

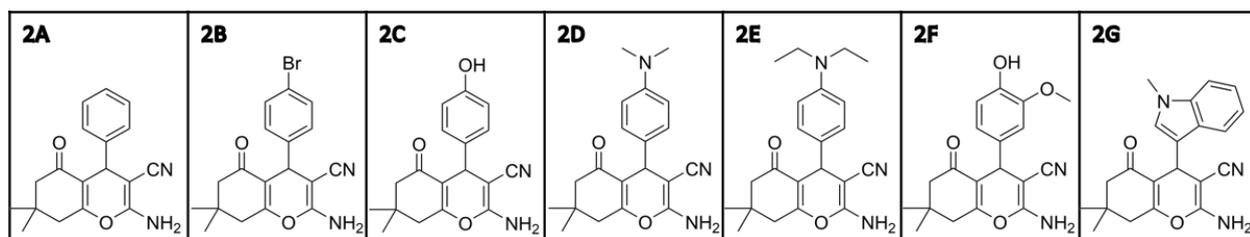


Figura 19. Familia 2 de 4H-Cromenos derivada de dimedona.

Se pudo determinar que la solubilidad aumentó significativamente para los derivados de la dimedona cuando se comparó con aquellos de la dicetona, Tabla 2.

Tabla 2. Disolventes evaluados para los compuestos derivados de dicetona y dimedona

<b>Dicetona</b>	Hexano	Cloroformo	Diclorometano	Acetato de etilo	<b>THF</b>
	Acetona	Etanol	<b>DMF</b>	<b>DMSO</b>	Agua
<b>Dimedona</b>	Hexano	<b>Cloroformo</b>	<b>Diclorometano</b>	<b>Acetato de etilo</b>	<b>THF</b>
	Acetona	Etanol	<b>DMF</b>	<b>DMSO</b>	Agua

Dicho cambio ayuda a mejorar la solubilidad, sin embargo, se corre el riesgo de que la introducción de nuevos grupos modifique las energías de los orbitales frontera correspondientes. Además, la presencia de grupos alquilo, por presentar un mayor número de grados de libertad, podría implicar tener estados rotacionales y vibracionales extra con respecto de la dicetona. Por tanto, se procedió a realizar para este conjunto de moléculas los cálculos computacionales realizados para las previas. Además, el comportamiento óptico se podrá verificar con el estudio UV-Vis.

## 6.5 Estudio computacional

Los resultados obtenidos, exceptuando el derivado F, demuestran que la introducción de los grupos metilo no modificó de manera significativa la energía de los HOMO y LUMO correspondientes, Figura 19. Por otro lado, se logró determinar que los valores energéticos de los orbitales para cada molécula se pueden agrupar por tendencias. Cuando se tienen sustituyentes electroattractores, los niveles energéticos de los LUMO tienden a disminuir. En contraste, cuando se tienen grupos electrodonadores los valores del HOMO tienden a aumentar. El poder modular los valores energéticos del orbital HOMO es una ventaja para CTH ya que se pueden tener cromenos que se acoplen a distintas arquitecturas de dispositivos fotovoltaicos,<sup>[42, 43]</sup> o bien se pueden modular los cromenos para tener moléculas específicas de niveles energéticos requeridos en valores concretos. Esto dependerá fundamentalmente de los valores energéticos del material de capa activa que se use dentro del dispositivo fotovoltaico.<sup>[44, 45, 46]</sup> Los valores energéticos de los LUMO, en todos los casos, se mantienen en valores alrededor de -1.91 eV. El tener energías más altas para el orbital LUMO es una ventaja para CTH, cuando esta energía tiene valores más positivos ayuda al bloqueo de electrones excitados de la capa activa, por lo que estos electrones se dirigirán de manera selectiva hacia la capa transportadora de electrones CTE dentro del dispositivo fotovoltaico.

## Valores de HOMO y LUMO calculados

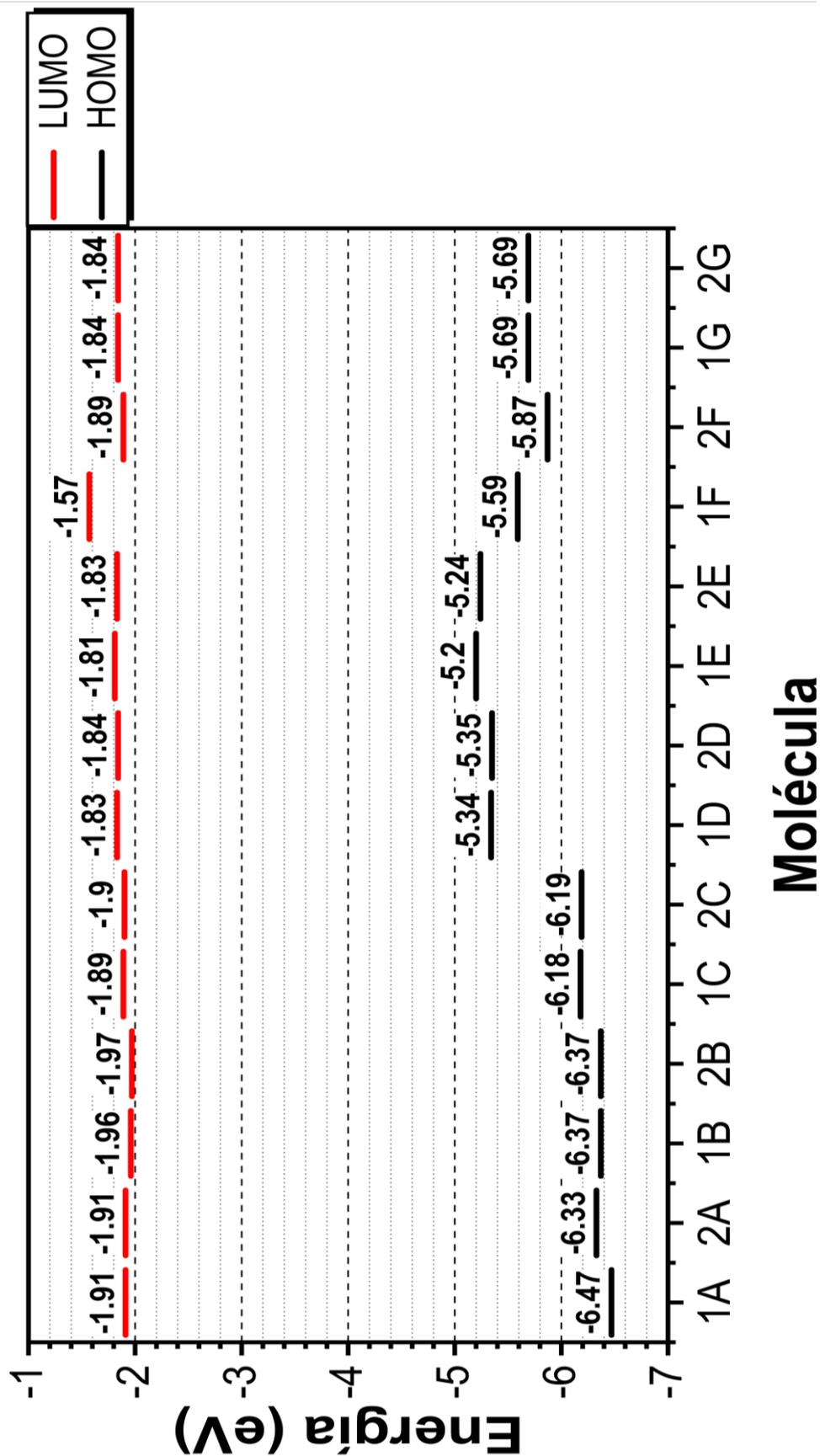


Figura 20. Valores energéticos de HOMO-LUMO en moléculas 1A-1G y 2A-2G.

## 6.6 Espectroscopia de absorción UV-Vis

Una característica determinante de los materiales que serán aplicados en la tecnología fotovoltaica y optoelectrónica, son las propiedades de absorción del espectro solar que manifiestan. Como ya se mencionó en la sección de antecedentes, cuando un material será aplicado en un dispositivo fotovoltaico, por ejemplo, como CTH, debe de ser transparente a la región del visible, para que, de esta forma, no compita en los procesos de absorción con el material absorbente. Por tal motivo, el siguiente paso en nuestra investigación fue la determinación del espectro de absorción de las moléculas preparadas. Los espectros de absorción de las moléculas 1A-1G, derivadas de la dicetona, se muestran en la Figura 20 (lado izquierdo), mientras que las derivadas de la dimedona, 2A-2G, se presentan en la Figura 20 (lado derecho).

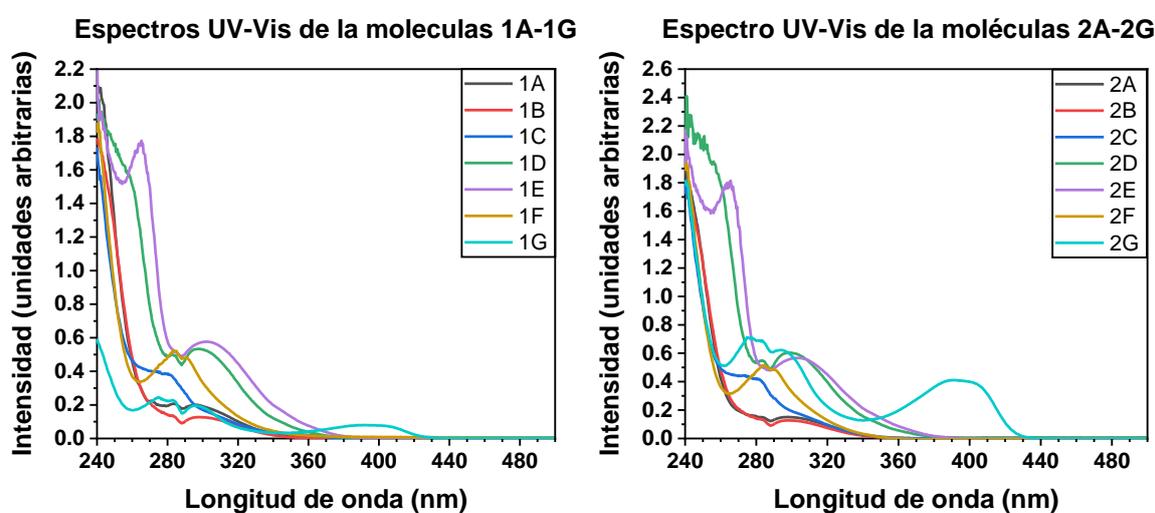


Figura 21. Espectro de absorción de moléculas 1A-1G y 2A-2G en THF.

De manera notable, después de la investigación bibliográfica realizada, se encontraron muy pocos ejemplos reportados de espectros de absorción de esta familia de compuestos.

Cuando se grafican todas las moléculas se pueden agrupar características en común. Las señales que corresponden a las transiciones del cromeno independientemente de su sistema aromático y de las sustituciones presentes sobre el son:

- a. banda de absorción localizada ~ 300 nm,

b. banda de absorción localizada ~ 280 nm y,

c. banda de absorción localizada ~ 240 nm.

Considerando la escasez de información respecto a las propiedades ópticas de estos compuestos, el siguiente paso consistió en la obtención de sus coeficientes de absorción molar. El procedimiento realizado se encuentra descrito en la sección experimental. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.

*Tabla 3. Coeficientes de absorción para las moléculas 1A-1G y 2A-2G.*

<b>Molécula</b>	<b>Coeficiente de abs.</b>	<b>Molécula</b>	<b>Coeficiente de abs.</b>
1A	2161.44	2A	1654.39
1B	1374.87	2B	2238.28
1C	3980.31	2C	4527.65
1D	6246.64	2D	6270.97
1E	19930.69	2E	20529.03
1F	5389.37	2F	5460.37
1G	1663.92	2G	7790.58

Como todas estas bandas son comunes a todas las moléculas preparadas, dichas señales podrían considerarse una especie de huella digital de los cromenos (por lo menos con los perfiles de las curvas presentadas en este trabajo).

Se pudo observar que la introducción de grupos electroattractores como el bromo, no genera la aparición de nuevas transiciones; por su parte, la introducción de grupos electrodonadores como los derivados de las aminas (2F y G), genera la aparición de una señal centrada en 260 nm. Dicha transición pudiera estar relacionada con el incremento de las cadenas hidrocarbonadas saturadas unidas a la amina. Por último,

cuando se modifica el sistema aromático y se introduce el anillo del indol, se observa que las señales típicas de un cromeno están presentes, mostrado, además, una nueva transición centrada en ~ 390 nm.

### 6.6.1 Análisis de UV-Vis teórico/calculado

Al realizar una comparación entre los espectros de UV-Vis experimentales con los calculados, se observó, para todos los casos, que se asemejan con gran exactitud, mostrando el mismo número de transiciones, en una longitud de onda muy aproximada. Como se logró determinar previamente, todos los cromenos presentan un espectro de absorción con señales características, por lo que el análisis de uno de ellos puede aproximarse con gran exactitud a la totalidad de las moléculas. A continuación, discutiremos los resultados para el derivado 1A, Figura 21. Las demás comparativas se encuentran disponibles en el anexo B.

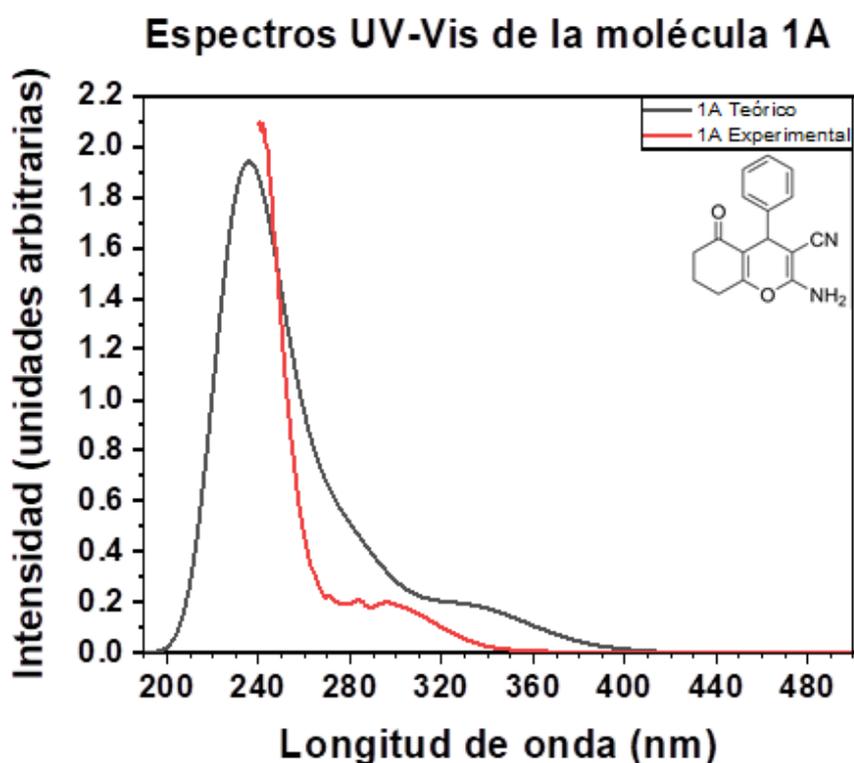


Figura 22. Comparativa directa de los espectros UV-Vis teórico vs experimental

El espectro experimental, mostrado en línea color rojo, muestra que existen dos transiciones localizadas en el UV, donde una de ellas no se alcanza a resolver

completamente (intervalo de absorción del disolvente). La señal que se encuentra a mayor longitud de onda se encuentra localizada en aproximadamente 300 nm, donde se puede observar una ligera estructura vibratoria. Por otro lado, la transición más energética se encuentra en ~ 250 nm. Por su parte, el espectro de absorción calculado muestra la presencia de dos transiciones, una a mayor longitud de onda, centrada en aproximadamente 340 nm (vs 300 del experimental), y otra en ~ 240 nm. Es de notar que en el espectro simulado no se distingue la estructura vibratoria en el espectro, sin embargo, es evidente la presencia de un hombro en ~ 280 nm, que es evidente que se relaciona con la estructura vibratoria observada en el espectro experimental. Por tanto, mediante esta comparativa, se puede observar que los cálculos realizados presentan una aproximación considerable a los resultados experimentales, lo que indica que el nivel de teoría utilizado es suficiente para obtener resultados confiables. Para la visualización de los espectros de todas las moléculas, dirigirse al anexo B.

Finalmente, con la certeza de tener resultados confiables, nos enfocamos en determinar que orbitales están relacionados con las transiciones observadas. La discusión, se realizará para los derivados 1A, 1D y 1G siendo el comportamiento análogo para los otros sistemas. Para observar los esquemas de OM de todas las moléculas, dirigirse al anexo B. Los resultados obtenidos indican que las transiciones que determinan el band gap, es decir la transición centrada en ~ 300 nm, está relacionada con la transición HOMO-LUMO, Figura 22.

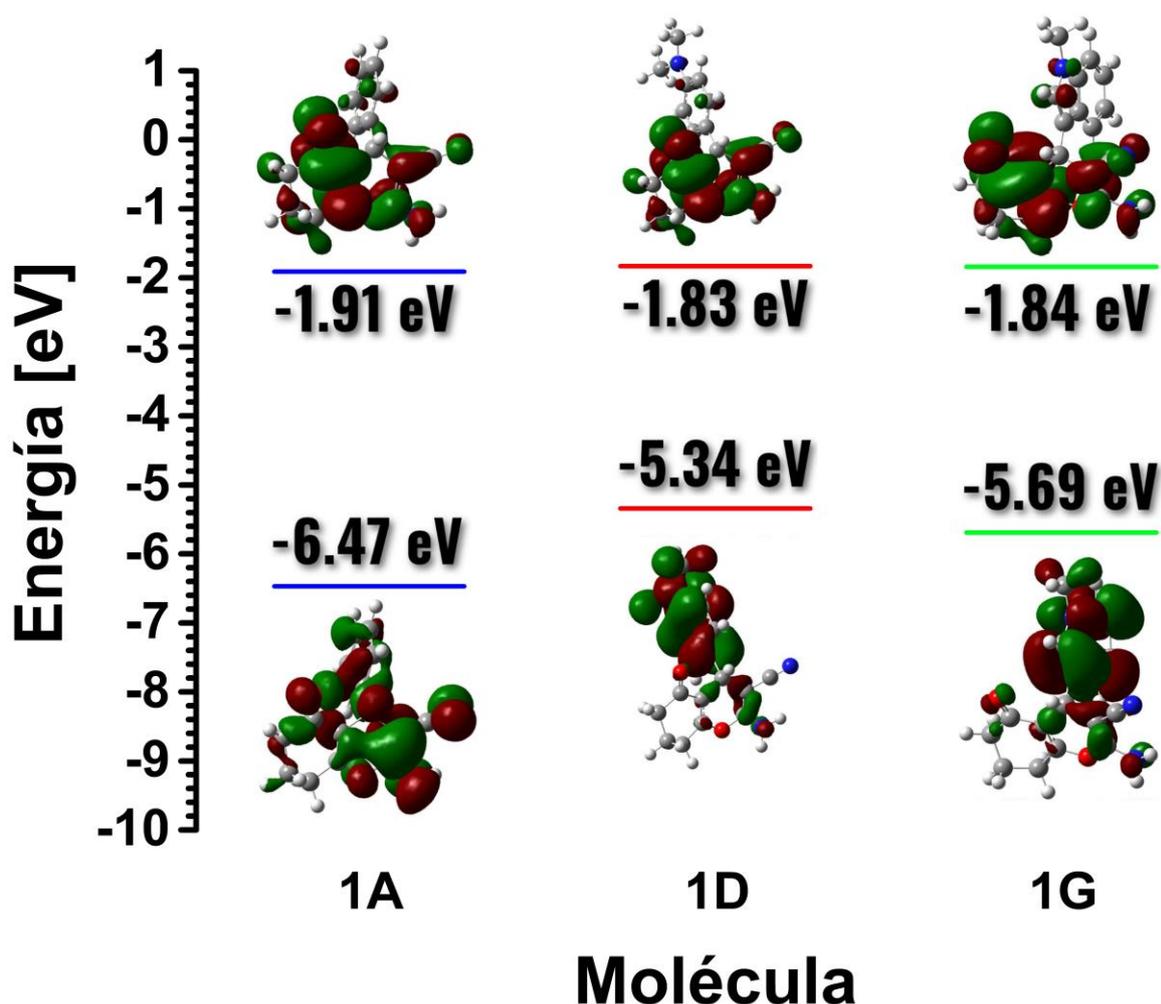


Figura 23. Comparativa de OM para las moléculas 1A, 1D y 1G.

De manera interesante, se puede observar que la distribución de la densidad electrónica se localiza mayormente, en ambos orbitales frontera, en el fragmento del cromeno, con apenas densidad electrónica sobre el anillo aromático en el HOMO. En contraste, cuando existen grupos electrodonadores dentro de la estructura, se observa que la densidad electrónica del HOMO se encuentra localizada en la sección del anillo aromático, donde se encuentran los grupos donadores de densidad electrónica. Por su parte, en el LUMO, la densidad electrónica se encuentra en el fragmento del cromeno, lo que indica claramente que la transición de menor energía presenta una componente de transferencia de carga intramolecular, hecho que beneficia de manera significativa al transporte electrónico.<sup>[47]</sup>

## 6.6.2 Transiciones compuestas

En los casos particulares de las moléculas A-C se observó un comportamiento de transición compleja, lo que significa que una transición determinada presenta una distinta contribución de distintos orbitales. En este caso se requiere de un estudio adicional, orbitales naturales de transición (NTO) para poder visualizar de manera correcta las transiciones HOMO-LUMO.

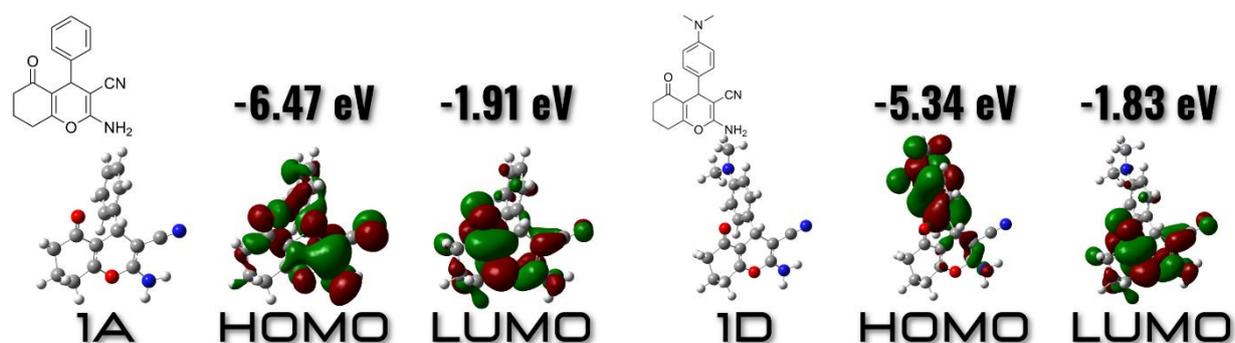


Figura 24. Orbitales moleculares (OM) para moléculas 1A y 1D, se puede observar que la transición HOMO-LUMO es distinta en ambos casos.

En el caso presentado en la Figura 23, se puede observar la comparación entre el que se considera sistema base de OM para 4H-cromeno (1A) y un derivado con un sustituyente electrodonador (1D). En este caso se observa que la transición HOMO-LUMO para la molécula 1A, se conserva en el núcleo del cromeno, es decir que esta transición se queda únicamente en la estructura base, sin llegar a tener un aporte considerable del sistema aromático. Esto se podría interpretar a que todos los sustituyentes en el anillo aromático son hidrógenos, por lo tanto, no aportan a la transición HOMO-LUMO, pero en el caso de moléculas como las B, el sustituyente es electroattractor y se observa el mismo comportamiento para su OM.

## 6.6.3 Determinación de brechas de banda prohibidas: Eg experimental vs teórico

El cálculo de las brechas de banda prohibidas experimentales se determinó mediante el método de Tauc. Una explicación detallada se proporciona en la sección experimental. Por su parte, los valores teóricos de Eg se calcularon de restar el valor del LUMO-HOMO, previa conversión de Hartree a eV.

Tabla 4. *Eg* teórico y experimental para moléculas 1A-1G y 2A-2G.

	<b>1A</b>	<b>1B</b>	<b>1C</b>	<b>1D</b>	<b>1E</b>	<b>1F</b>	<b>1G</b>
	<b>2A</b>	<b>2B</b>	<b>2C</b>	<b>2D</b>	<b>2E</b>	<b>2F</b>	<b>2G</b>
<b>Eg teórico (eV)</b>	4.55	4.41	4.29	3.51	3.39	4.01	3.86
	4.42	4.4	4.29	3.51	3.42	4.05	3.84
<b>Eg experimental (eV)</b>	3.66	3.61	4.04	3.58	3.49	3.81	2.91
	3.58	3.53	4.21	3.56	3.46	3.86	2.91

Los valores experimentales muestran de ambos conjuntos de moléculas 1 y 2, mantienen la misma tendencia, lo que implica que la introducción de los grupos metilo no presenta influencia en la transición de menor energía. Este hecho era de esperarse, ya que la inclusión de cadenas hidrocarbonadas saturadas, sólo implican nuevas transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , que son de alta energía. Por otro lado, se observa que, cuando se introducen fragmentos electrodonadores, la magnitud del *Eg* disminuye.

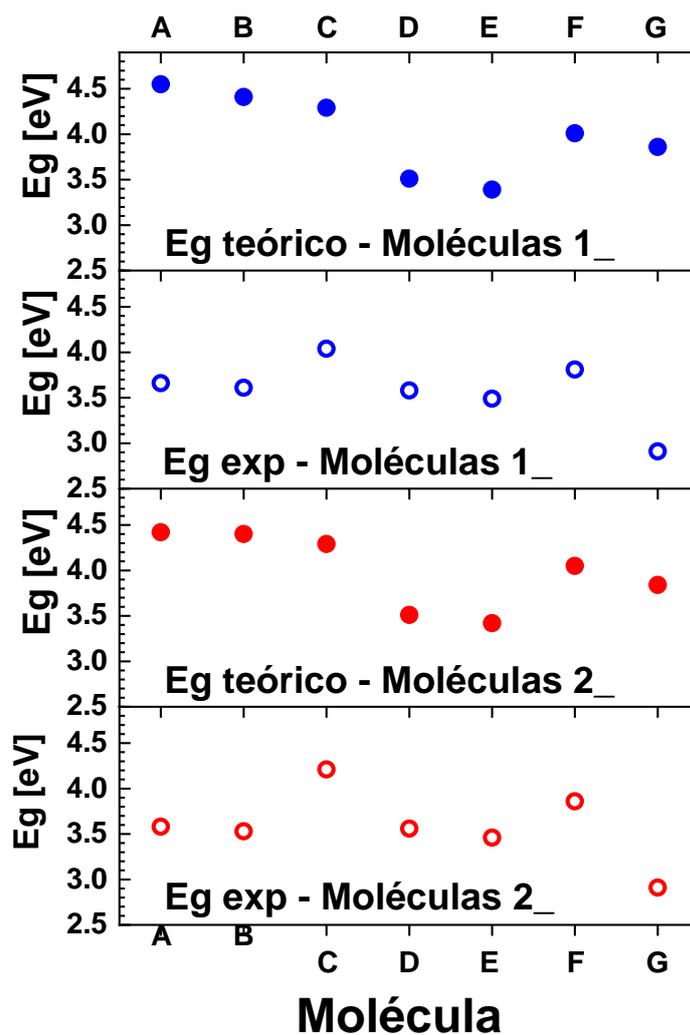


Figura 25. Representación gráfica de  $E_g$  experimental y teórico para las moléculas 1A-1G y 2A-2G.

#### 6.6.4 Cálculo del error para $E_g$

Para el caso de las moléculas 1A, 1B, 2A, 2B, los errores en los cálculos computacionales fueron de los más elevados, haciendo suponer que para moléculas con una baja capacidad donadora el cálculo realizado presenta un mayor error, por lo que, si se requiere de un valor más preciso en moléculas con efecto electroattractor, se haga uso de otro sistema de cálculo, ya sea cambiando el funcional o las bases por alguna más robusta que pueda disminuir este valor.

Tabla 5. Cálculo de % error para Eg.

Molécula	Cálculo	% Error	Molécula	Cálculo	% Error
1A	124.32	<b>24.32</b>	2A	123.46	<b>23.46</b>
1B	122.16	<b>22.16</b>	2B	124.65	<b>24.65</b>
1C	106.19	<b>6.19</b>	2C	101.90	<b>1.90</b>
1D	98.04	<b>1.96</b>	2D	98.60	<b>1.40</b>
1E	97.13	<b>2.87</b>	2E	98.84	<b>1.16</b>
1F	105.25	<b>5.25</b>	2F	104.92	<b>4.92</b>
1G	132.65	<b>32.65</b>	2G	131.96	<b>31.96</b>

En el caso donde se tienen moléculas con sustituyentes electrodonadores el error fue menor, por lo que se puede decir que para sistemas aromáticos derivados del benceno y además con sustituyentes donadores, el cálculo computacional presenta los mejores resultados y da la mejor aproximación con respecto a las demás moléculas.

En el caso de las moléculas G se puede observar el error más grande dentro de las moléculas calculadas, esto se atribuye al cambio de sistema aromático, por lo que se puede decir que este cálculo funciona de mejor manera en sistemas derivados de fenilo y que en sistemas aromáticos más complejos, como el indol, presenta un mayor error.

De manera general se tienen resultados que muestran una buena aproximación a los valores experimentales. El error más significativo, obtenido en ciertos casos, podría ser disminuido al utilizar otros tipos de cálculos computacionales.

Los resultados obtenidos, tanto teóricos, así como experimentales, demuestran que la familia de compuestos conocida como 4*H*-cromenos son candidatos para ser aplicados exitosamente en la tecnología fotovoltaica.

Para esta familia de compuestos se puede concluir lo siguiente:

1. Síntesis sencilla y de coste reducido, comparada con los materiales de referencia, como el SPIRO-OMeTAD y el PTAA. El establecimiento de rutas sintéticas económicamente accesibles e industrialmente posibles, conlleva a la disminución de costos de fabricación, lo que, a su vez, desencadena la fabricación masiva de dispositivos.
2. Manipulación de la energía de los orbitales frontera mediante ingeniería molecular. Este hecho posibilita la aplicación de esta CTH con un sinnúmero de materiales, ya que es posible lograr un empalme adecuado con cualquier nivel de energía de las bandas de valencia y de conducción de cualquier capa activa.

## 7. CONCLUSIONES

- Los resultados computacionales indican que la energía de los orbitales frontera puede ser modulada de manera selectiva. La introducción de fragmentos electrodonadores, incrementa la energía del HOMO, mientras que la introducción de sustituyentes electroattractores la disminuye.
- La síntesis en multicomponentes es una opción asequible desde el punto de vista tanto experimental, así como de coste de fabricación, al poder obtener los compuestos puros tan sólo tras un proceso de lavado y filtración, con un disolvente no contaminante.
- Se sintetizaron, caracterizaron y estudiaron sus propiedades ópticas de cuatro derivados que no están reportados en la literatura, que corresponden a las moléculas 1E, 2E, 1G y 2G.
- La introducción de fragmentos electrodonadores en la cadena del aldehído implica la realización en dos pasos, uno de ellos con procesos de calentamiento involucrado. Sin embargo, se logró establecer una ruta sintética sencilla para su preparación.
- El primer conjunto de compuestos preparados mostró problemas significativos de solubilidad. Este inconveniente se gestionó mediante la inclusión de cadenas hidrocarbonadas alifáticas. Se comprobó, de manera teórica y experimental, que dicha inclusión sólo afecta propiedades como la solubilidad, manteniendo en nivel de los orbitales frontera y la brecha de banda prohibida, sin cambio significativo.
- El band gap calculado de manera teórica y experimental indica que estos compuestos se comportan como semiconductores.
- Los intervalos de absorción de estas moléculas se encuentran en el UV, lo que evita que compitan con la capa activa en la absorción de luz del visible.

## 8. REFERENCIAS

1. Yin, X., Song, Z., Li, Z., & Tang, W. (2020). Toward ideal hole transport materials: A review on recent progress in dopant-free hole transport materials for fabricating efficient and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 13(11), 4057–4086. <https://doi.org/10.1039/D0EE02337J>
2. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed 2023-09-20).
3. *Spiro-MeOTAD 99% (HPLC) | 207739-72-8*. <http://www.sigmaaldrich.com/> (accessed 2023-09-20).
4. Anaikutti, P., Selvaraj, M., Prabhakaran, J., Pooventhiran, T., Jeyakumar, T. C., Thomas, R., & Makam, P. (2022). Indolyl-4H-chromenes: Multicomponent one-pot green synthesis, in vitro and in silico, anticancer and antioxidant studies. *Journal of Molecular Structure*, 1266, 133464. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133464>
5. Raj, V., & Lee, J. (2020). 2H/4H-Chromenes—A Versatile Biologically Attractive Scaffold. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.00623>
6. Dige, N. C., Mahajan, P. G., Raza, H., Hassan, M., Vanjare, B. D., Hong, H., Lee, K. H., latip, J., & Seo, S.-Y. (2020). Synthesis and characterization of new 4H-chromene-3-carboxylates ensuring potent elastase inhibition activity along with their molecular docking and chemoinformatics properties. *Bioorganic Chemistry*, 100, 103906. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103906>
7. Pietra, S.; Greci, L. Electrical Properties of Some Free Nitroxyl Radicals. *Materials Chemistry* **1981**, 6 (1), 67–70. [https://doi.org/10.1016/0390-6035\(81\)90036-5](https://doi.org/10.1016/0390-6035(81)90036-5).
8. Zhang, Y.; Huang, B.; Hu, M.; Tan, B.; Huang, F.; Cheng, Y.-B.; Simonov, A. N.; Lu, J. Radical Doped Hole Transporting Material for High-Efficiency and Thermostable Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2022**, 10 (19), 10604–10613. <https://doi.org/10.1039/D2TA01096H>.
9. IRENA – International Renewable Energy Agency. <https://www.irena.org/> (accessed 2023-09-21).

10. Yoshikawa, K.; Kawasaki, H.; Yoshida, W.; Irie, T.; Konishi, K.; Nakano, K.; Uto, T.; Adachi, D.; Kanematsu, M.; Uzu, H.; Yamamoto, K. Silicon Heterojunction Solar Cell with Interdigitated Back Contacts for a Photoconversion Efficiency over 26%. *Nat Energy* 2017, 2 (5), 1–8. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.32>.
11. Geisz, J. F.; France, R. M.; Schulte, K. L.; Steiner, M. A.; Norman, A. G.; Guthrey, H. L.; Young, M. R.; Song, T.; Moriarty, T. Six-Junction III–V Solar Cells with 47.1% Conversion Efficiency under 143 Suns Concentration. *Nat Energy* 2020, 5 (4), 326–335. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0598-5>.
12. Wu, Z.; Chen, J.; Zeng, Y.; Ju, J.; Zhao, W.; Huang, J.; Peng, Z.; Chen, J. Intermediate Phase Engineering towards Efficient and Stable Perovskite Solar Cells: Principles and Strategies. *Materials Today Communications* 2023, 37, 107147. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107147>.
13. Bibliotechnia -. (s/f). Recuperado el 4 de octubre de 2023, de <https://bibliotechnia-com-mx.pbidi.unam.mx:2443/portal/visor/web/visor.php>
14. Anthony, J. E.; Facchetti, A.; Heeney, M.; Marder, S. R.; Zhan, X. N-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics. *Advanced Materials* 2010, 22 (34), 3876–3892. <https://doi.org/10.1002/adma.200903628>.
15. Duleepa Pitigala, P. K. D.; Henary, M. M.; Owens, E. A.; UnilPerera, A. G.; Tennakone, K. Excitonic Photovoltaic Effect in a Cyanine Dye Molecular Assembly Electronically Coupled to N- and p-Type Semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2016, 325, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.11.018>.
16. Mahajan, P., Padha, B., Verma, S., Gupta, V., Datt, R., Tsoi, W. C., Satapathi, S., & Arya, S. (2022). Review of current progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 68, 330–386. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.12.003>
17. Jeong, J., Kim, M., Seo, J., Lu, H., Ahlawat, P., Mishra, A., Yang, Y., Hope, M. A., Eickemeyer, F. T., Kim, M., Yoon, Y. J., Choi, I. W., Darwich, B. P., Choi, S. J., Jo, Y., Lee, J. H., Walker, B., Zakeeruddin, S. M., Emsley, L., ... Kim, J. Y. (2021). Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Nature*, 592(7854), Article 7854. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03406-5>

18. Calìò, L.; Salado, M.; Kazim, S.; Ahmad, S. A Generic Route of Hydrophobic Doping in Hole Transporting Material to Increase Longevity of Perovskite Solar Cells. *Joule* 2018, 2 (9), 1800–1815. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.012>.
19. Jeon, N. J., Lee, H. G., Kim, Y. C., Seo, J., Noh, J. H., Lee, J., & Seok, S. I. (2014). O-Methoxy Substituents in Spiro-OMeTAD for Efficient Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136(22), 7837–7840. <https://doi.org/10.1021/ja502824c>
20. Guan, L., Yin, X., Zhao, D., Wang, C., An, Q., Yu, J., Shrestha, N., Grice, C. R., Awni, R. A., Yu, Y., Song, Z., Zhou, J., Meng, W., Zhang, F., Ellingson, R. J., Wang, J., Tang, W., & Yan, Y. (2017). Cost-effective hole transporting material for stable and efficient perovskite solar cells with fill factors up to 82%. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(44), 23319–23327. <https://doi.org/10.1039/C7TA08053K>
21. Yin, X., McClary, S. A., Song, Z., Zhao, D., Graeser, B., Wang, C., Shrestha, N., Wang, X., Chen, C., Li, C., Subedi, K. K., Ellingson, R. J., Tang, W., Agrawal, R., & Yan, Y. (2019). A Cu<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> nanoparticle hole selective layer for efficient inverted perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(9), 4604–4610. <https://doi.org/10.1039/C8TA12100A>
22. Yin, X., Zhou, J., Song, Z., Dong, Z., Bao, Q., Shrestha, N., Bista, S. S., Ellingson, R. J., Yan, Y., & Tang, W. (2019). Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrol-Cored Hole Transport Material Enabling Over 21% Efficiency Dopant-Free Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 29(38), 1904300. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904300>
23. Jiang, K., Wang, J., Wu, F., Xue, Q., Yao, Q., Zhang, J., Chen, Y., Zhang, G., Zhu, Z., Yan, H., Zhu, L., & Yip, H.-L. (2020). Dopant-Free Organic Hole-Transporting Material for Efficient and Stable Inverted All-Inorganic and Hybrid Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, 32(16), 1908011. <https://doi.org/10.1002/adma.201908011>
24. Fouda, A. M. (2016). Synthesis of several 4H-chromene derivatives of expected antitumor activity. *Medicinal Chemistry Research*, 25(6), 1229–1238. <https://doi.org/10.1007/s00044-016-1565-3>
25. Kidwai, M., Saxena, S., Rahman Khan, M. K., & Thukral, S. S. (2005). Aqua mediated synthesis of substituted 2-amino-4H-chromenes and in vitro study as

- antibacterial agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15(19), 4295–4298. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.06.041>
26. Maddahi, M., Asghari, S., & Pasha, G. F. (2023). A facile one-pot green synthesis of novel 2-amino-4H-chromenes: Antibacterial and antioxidant evaluation. *Research on Chemical Intermediates*, 49(1), 253–272. <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04893-5>
27. Badiger, K. B., Giddaerappa, Hanumanthappa, R., Sannegowda, L. K., & Kamanna, K. (2022). An Agro-Waste Based Eco-Friendly Synthesis, Electrochemical Behavior and Anti-oxidant Properties Evaluation of Pyrano[2,3-c]pyrazole and Pyrazolyl-4H-chromenes Derivatives. *ChemistrySelect*, 7(9), e202104033. <https://doi.org/10.1002/slct.202104033>
28. Ouellette, R. J., & Rawn, J. D. (2018). 23—Condensation Reactions of Carbonyl Compounds. En R. J. Ouellette & J. D. Rawn (Eds.), *Organic Chemistry (Second Edition)* (pp. 711–762). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812838-1.50023-2>
29. Indrasena, A., Riyaz, Sd., Naidu, A., & Dubey, P. K. (2014). A Facile, Eco-friendly, Proton Donor-Acceptor Catalyzed, One-Pot, Three-Component Synthesis of Tetrahydrobenzo[b]pyrans. *Asian Journal of Chemistry*, 26(8), 2221–2225. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.15657>
30. Bookshelf Online—Ref: Química orgánica. (s/f). Recuperado el 9 de mayo de 2023, de <https://bookshelf-ref.vitalsource.com/reader/books/9789702607915/pageid/912>
31. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Sacalmani, V. Barone, B. Menucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Ciolowski and J. Fox, Gaussian 09, Revisions, A.02, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009,

32. Rameshbabu, R.; Ravi, P.; Pecchi, G.; Delgado, E. J.; Mangalaraja, R. V.; Sathish, M. Black Trumpet Mushroom-like ZnS Incorporated with Cu<sub>3</sub>P: Noble Metal Free Photocatalyst for Superior Photocatalytic H<sub>2</sub> Production. *Journal of Colloid and Interface Science* 2021, 590, 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.023>.
33. Sanchez-Diaz, J.; Sánchez, R. S.; Masi, S.; Krečmarová, M.; Alvarez, A. O.; Barea, E. M.; Rodriguez-Romero, J.; Chirvony, V. S.; Sánchez-Royo, J. F.; Martinez-Pastor, J. P.; Mora-Seró, I. Tin Perovskite Solar Cells with >1,300 h of Operational Stability in N<sub>2</sub> through a Synergistic Chemical Engineering Approach. *Joule* 2022, 6 (4), 861–883. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.02.014>.
34. Mashhadinezhad, M.; Mamaghani, M.; Rassa, M.; Shirini, F. A Facile Green Synthesis of Chromene Derivatives as Antioxidant and Antibacterial Agents Through a Modified Natural Soil. *ChemistrySelect* 2019, 4 (17), 4920–4932. <https://doi.org/10.1002/slct.201900405>.
35. Muronetz, V. I.; Asryants, R. A.; Semenyuk, P. I.; Mishchenko, N. P.; Vasilieva, E. A.; Fedoreyev, S. A.; Schmalhausen, E. V. Natural Quinones: Antioxidant and Antiaggregant Action Towards Glyceraldehyde-3-Phosphate Dehydrogenase. *Current Organic Chemistry* 21 (20), 2125–2133. DOI: 10.2174/1385272821666170126171927
36. Hashemi, D.; Ma, X.; Ansari, R.; Kim, J.; Kieffer, J. Design Principles for the Energy Level Tuning in Donor/Acceptor Conjugated Polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, 21 (2), 789–799. <https://doi.org/10.1039/C8CP03341B>.
37. Banerjee, S.; Saha, A. Free-ZnO Nanoparticles: A Mild, Efficient and Reusable Catalyst for the One-Pot Multicomponent Synthesis of Tetrahydrobenzo[b]Pyran and Dihydropyrimidone Derivatives. *New J. Chem.* 2013, 37 (12), 4170–4175. <https://doi.org/10.1039/C3NJ00723E>.
38. Thongni, A.; Phanrang, P. T.; Dutta, A.; Nongkhlaw, R. One-Pot Synthesis of 2-Amino-3-Cyano-4H-Pyrans and Pyran-Annulated Heterocycles Using Sodium Citrate as an Organo-Salt Based Catalyst in Aqueous Ethanol. *Synthetic Communications* 2022, 52 (1), 43–62. <https://doi.org/10.1080/00397911.2021.1998535>.

39. Martín-León, N.; Quinteiro, M.; Seoane, C.; Soto, J. L. On the Cyclization to the Elusive Amino-4H-Pyran Ring Some New Facts. *Liebigs Annalen der Chemie* 1990, 1990 (1), 101–104. <https://doi.org/10.1002/jlac.199019900115>.
40. *Advanced Organic Chemistry*; Springer US: Boston, MA, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-71481-3>.
41. Sharghi, H.; Razavi, S. F.; Aberi, M.; Sabzalizadeh, F.; Karbalaeei-Heidari, H. R. Nanostructured Coumarin-Based Cobalt Complex as an Efficient, Heterogeneous and Recyclable Catalyst for the Three-Component Synthesis of Benzo[b]Pyran and 3,4-Dihydropyrano[c]Chromene Derivatives. *J IRAN CHEM SOC* 2021, 18 (7), 1641–1655. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02136-1>.
42. Sichanugrist, P.; Sasaki, T.; Asano, A.; Ichikawa, Y.; Sakai, H. Amorphous Silicon Oxide and Its Application to Metal/n-i-p/ITO Type a-Si Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1994, 34 (1), 415–422. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)90068-X](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)90068-X).
43. Caprioglio, P.; Smith, J. A.; Oliver, R. D. J.; Dasgupta, A.; Choudhary, S.; Farrar, M. D.; Ramadan, A. J.; Lin, Y.-H.; Christoforo, M. G.; Ball, J. M.; Diekmann, J.; Thiesbrummel, J.; Zaininger, K.-A.; Shen, X.; Johnston, M. B.; Neher, D.; Stolterfoht, M.; Snaith, H. J. Open-Circuit and Short-Circuit Loss Management in Wide-Gap Perovskite p-i-n Solar Cells. *Nat Commun* 2023, 14 (1), 932. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36141-8>.
44. Lee, L. C.; Huq, T. N.; MacManus-Driscoll, J. L.; Hoyer, R. L. Z. Research Update: Bismuth-Based Perovskite-Inspired Photovoltaic Materials. *APL Materials* 2018, 6 (8), 084502. <https://doi.org/10.1063/1.5029484>.
45. Li, Z.; Kavanagh, S. R.; Napari, M.; Palgrave, R. G.; Abdi-Jalebi, M.; Andaji-Garmaroudi, Z.; Davies, D. W.; Laitinen, M.; Julin, J.; Isaacs, M. A.; Friend, R. H.; Scanlon, D. O.; Walsh, A.; Hoyer, R. L. Z. Bandgap Lowering in Mixed Alloys of Cs<sub>2</sub>Ag(SbxBi<sub>1-x</sub>)Br<sub>6</sub> Double Perovskite Thin Films. *J. Mater. Chem. A* 2020, 8 (41), 21780–21788. <https://doi.org/10.1039/D0TA07145E>.
46. Hoyer, R. L. Z.; Hidalgo, J.; Jagt, R. A.; Correa-Baena, J.-P.; Fix, T.; MacManus-Driscoll, J. L. The Role of Dimensionality on the Optoelectronic Properties of Oxide and Halide Perovskites, and Their Halide Derivatives. *Advanced Energy Materials* 2022, 12 (4), 2100499. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100499>.

47. Rodríguez-Romero, J.; Aparicio-Ixta, L.; Rodríguez, M.; Ramos-Ortíz, G.; Maldonado, J. L.; Jiménez-Sánchez, A.; Farfán, N.; Santillan, R. Synthesis, Chemical–Optical Characterization and Solvent Interaction Effect of Novel Fluorene-Chromophores with D–A–D Structure. *Dyes and Pigments* 2013, 98 (1), 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.12.029>.

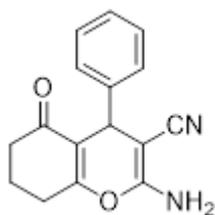
## 9. A P É N D I C E

**Anexo A.** En esta sección se presenta el procedimiento experimental seguido para cada una de las especies.

**Anexo B.** En esta sección se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , de IR. Además, se muestran los espectros de UV-Vis a distintas concentraciones empleados para la determinación de coeficiente de absorción molar de todas las moléculas, así como la gráfica de la regresión lineal obtenida. Adicionalmente, se muestra la comparación entre el espectro de UV-Vis experimental vs teórico, la gráfica de Tauc para la determinación del  $E_g$  óptico. Finalmente, se muestran los diagramas de OM donde se puede distinguir la distribución de la densidad electrónica para la transición menos energética.

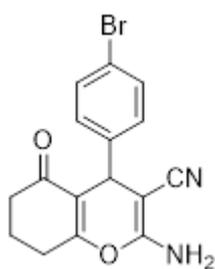
# Anexo A

## Familia de compuestos derivados de la ciclohexandiona (1)



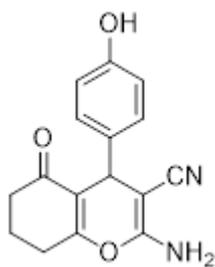
### 2-amino-5-oxo-4-fenil-5,6,7,8-tetrahidro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (1A).

Se pesaron 100 mg de ciclohexan-1,3-diona (0.891 mmol), 58.85 mg de malononitrilo (0.891 mmol), 90.91  $\mu$ L de benzaldehído (94.95 mg 0.891 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto y se añadieron 9  $\mu$ L de piperidina al 10% mol (7.65 mg, 0.0891 mmol). Se obtuvo un polvo blanco cristalino con un rendimiento del 87% (206 mg; 0.774 mmol). p. f. 234-236°C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.29-7.27 (t, 2H), 7.19-7.15 (m, 3H), 7.00 (s, 2H), 4.19 (s, 1H), 2.62 (m, 2H), 2.34-2.22 (m, 2H), 1.98-1.88 (m, 2H); RMN  $^{13}\text{C}$  (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  195.87, 164.49, 158.47, 144.80, 128.34, 127.12, 126.53, 119.79, 113.78, 58.17, 39.50, 36.31, 35.42, 26.46, 19.79.



### 2-amino-4-(4-bromofenil)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahidro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (1B).

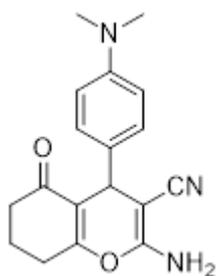
Se pesaron 100 mg de ciclohexan-1,3-diona (0.891 mmol), 58.85 mg de malononitrilo 0.891 mmol), 164.85 mg de bromo benzaldehído (0.891 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto y se añade 9  $\mu$ L de piperidina al 10% mol (7.65 mg, 0.0891 mmol). Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento del 71% (219 mg; 0.634 mmol). p. f. 245-248°C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.48-7.46 (d, 2H), 7.13-7.12 (d, 2H), 7.07 (s, 2H), 4.18 (s, 1H), 2.61(m, 2H), 2.33-2.21 (m, 2H), 1.94-1.88 (m, 2H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  195.88, 164.66, 158.45, 144.23, 131.20, 129.51, 119.59, 113.29, 57.58, 39.51, 36.28, 35.07, 26.47, 19.76.



### 2-amino-4-(4-hidroxifenil)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahidro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (1C)

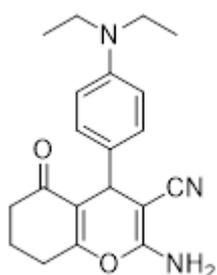
Se pesaron 100 mg de ciclohexan-1,3-diona (0.891 mmol), 58.85 mg de malononitrilo 0.891 mmol), 108.8 mg de hidroxibenzaldehído (0.891 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto y se añadió

9  $\mu$ L de piperidina al 10% mol (7.65 mg, 0.0891 mmol). Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento del 82% (207 mg; 0.734 mmol). p. f. 249-251°C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  9.21 (s, 1H), 6.91-6.88 (t, 4H), 6.63-6.62 (d, 2H), 4.05 (s, 1H), 2.59-2.51 (m, 2H), 2.29-2.18 (m, 2H), 1.94-1.80 (m, 2H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  195.90, 164.01, 158.39, 156.00, 135.25, 128.14, 119.96, 115.01, 114.28, 58.66, 39.50, 36.38, 34.56, 26.45, 19.83.



**2-amino-4-(4-(dimetilamino) fenil)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahidro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (1D)**

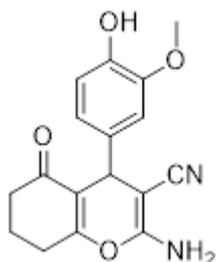
Se colocó 130 mg de 4-(dimetilamino) benzaldehído (0.891 mmol), 58.85 mg de malononitrilo (0.891 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto, se añadió 9  $\mu$ L de piperidina al 10% mol (7.65 mg, 0.0891 mmol). En un segundo paso se añadió 100 mg de ciclohexan-1,3-diona (0.891 mmol), se llevó a reflujo de etanol por 2.5h, después se agito por 0.5h a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido ligeramente amarillo con un rendimiento del 80% (220 mg; 0.32 mmol). p. f. 208-210°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.18-7.16 (d, H), 7.10 (s, 2H) 6.86-6.83 (d, 2H), 4.29 (s, 1H), 3.06 (s, 6H), 2.80 (m, 2H), 2.15 (m, 2H), 1.52-1.48 (m, 2H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  196.27, 164.19, 158.81, 149.69, 133.07, 128.14, 120.43, 114.87, 112.83, 59.22, 40.69, 39.97, 36.84, 34.86, 31.59, 30.27, 26.88, 20.29.



**2-amino-4-(4-(dietilamino) fenil)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahidro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (1E)**

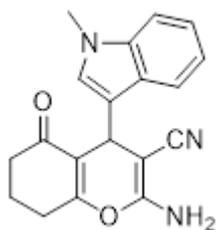
Se colocó 157 mg de 4-(dietilamino) benzaldehído (0.891 mmol), 58.85 mg de malononitrilo (0.891 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto, se añadió 9  $\mu$ L de piperidina al 10% mol (7.65 mg, 0.0891 mmol). En un segundo paso se añadió 100 mg de ciclohexan-1,3-diona (0.891 mmol), se lleva a reflujo de etanol por 2.5h, después se agito por 0.5h a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido beige con un rendimiento del 82% (246 mg; 0.29 mmol). p. f. 191-193°C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, CDCl $_3$ -d)  $\delta$  7.06-7.05 (d, 2H), 6.58-6.56 (d, 2H), 4.56 (s, 2H), 4.32 (s, 1H), 3.31-3.28 (c, 4H), 2.57 (m, 2H), 2.37 (m, 2H),

2.02 (m, 2H), 1.13-1.11 (t, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}$ )  $\delta$  196.36, 162.86, 157.55, 146.99, 130.20, 128.51, 119.22, 115.92, 111.78, 77.36, 63.97, 44.39, 36.97, 34.32, 27.09, 20.22, 12.73.



**2-amino-4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahidro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (1F)**

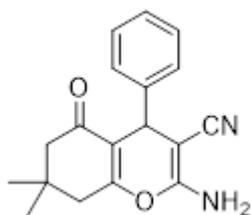
Se midió 100 mg de ciclohexan-1,3-diona (0.891 mmol), 58.85 mg de malononitrilo (0.891 mmol), 135 mg de vainillina (0.891 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto y se añadió 9  $\mu\text{L}$  de piperidina al 10% mol (7.65 mg, 0.0891 mmol). Se obtuvo un sólido verdoso con un rendimiento del 95% (255 mg; 0.32 mmol). p. f. 233-234°C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  8.82 (s, 1H), 6.92 (s, 2H), 6.68-6.67 (d, 2H), 6.53-6.51 (d, 2H), 4.10 (s, 1H), 3.73 (s, 3H), 2.60 (m, 2H), 2.27 (m, 2H), 1.94-1.89 (d, 2H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (151 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  195.95, 164.12, 158.42, 147.23, 145.28, 135.86, 119.98, 119.25, 115.39, 114.13, 111.57, 58.60, 55.63, 39.52, 36.43, 34.82, 26.49, 19.88.



**2-amino-4-(1-metil-1H-indol-3-il)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahidro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (1G)**

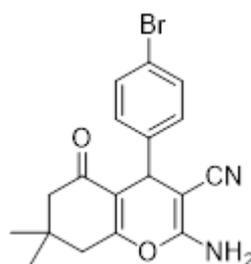
Se colocó 100 mg de ciclohexan-1,3-diona (0.891 mmol), 58.85 mg de malononitrilo (0.891 mmol), 141 mg de 1-metil-1H-indol-3-carbaldehído (0.891 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto y se añadió 9  $\mu\text{L}$  de piperidina al 10% mol (7.65 mg, 0.0891 mmol). Se obtuvo un polvo verde con un rendimiento del 78% (221 mg; 0.31 mmol). p. f. 220-221°C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  7.42, 7.41 (d, 1H), 7.36-7.35 (d, 1H), 7.13-7.10 (t, 2H), 7.01-6.98 (t, 1H), 6.90 (s, 2H), 4.48 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.62-2.60 (t, 2H), 2.22 (m, 2H), 1.94-1.81 (m, 2H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (151 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  195.92, 163.71, 158.65, 136.88, 127.43, 125.76, 120.90, 120.26, 118.61, 117.04, 113.88, 109.81, 58.37, 39.52, 36.42, 32.25, 26.92, 26.45, 19.89.

## Familia de compuestos derivados de la dimedona (2)



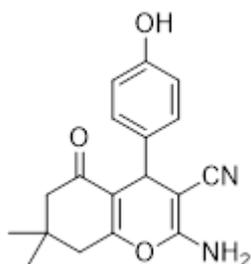
### 2-amino-7,7-dimetil-5-oxo-4-fenil-5,6,7,8-tetrahidro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (2A)

Se colocó 100 mg de 5,5-dimetilciclohexan-1,3-diona (0.714 mmol), 47 mg de malononitrilo (0.714 mmol), 96  $\mu$ L de benzaldehído (75 mg 0.714 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto y se añadieron 7  $\mu$ L de piperidina al 10% mol (6.08 mg, 0.0714 mmol). Se obtuvo un polvo blanco cristalino con un rendimiento del 92% (0.192 mg; 0.714 mmol). p. f. 202-204°C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.28-7.26 (t, 2H), 7.18-7.12 (m, 3H), 6.99 (s, 2H), 4.16 (s, 1H), 2.25-2.23 (d, 1H), 2.11-2.08 (d, 1H), 1.03 (s, 3H), 0.94 (s, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  195.67, 162.51, 158.50, 144.77, 128.35, 127.16, 126.58, 119.75, 112.74, 58.30, 49.98, 39.52, 35.58, 31.82, 28.41, 26.81.



### 2-amino-4-(4-bromofenil)-7,7-dimetil-5-oxo-5,6,7,8-tetrahidro-4H-chromeno-3-carbonitrilo (2B)

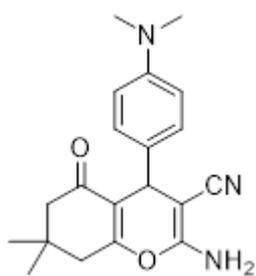
Se colocó 100 mg de 5,5-dimetilciclohexan-1,3-diona (0.714 mmol), 47 mg de malononitrilo (0.714 mmol), 96  $\mu$ L de bromo benzaldehído (132 mg 0.714 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto y se añadieron 7  $\mu$ L de piperidina al 10% mol (6.08 mg, 0.0714 mmol). Se obtuvo un polvo blanco con un rendimiento del 90% (239 mg; 0.640 mmol). p. f. 192-194°C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.49-7.47 (d, 2H), 7.12-7.11 (d, 2H), 7.07 (s, 2H), 4.18 (s, 1H), 2.26-2.23 (d, 2H), 2.11-2.09 (d, 2H), 1.03 (s, 3H), 0.94 (s, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  195.70, 162.65, 158.50, 144.20, 131.22, 129.54, 119.63, 112.28, 57.69, 56.04, 49.94, 39.52, 35.20, 31.81, 28.32, 26.87, 18.57.



### 2-amino-4-(4-hidroxifenil)-7,7-dimetil-5-oxo-5,6,7,8-tetrahidro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (2C)

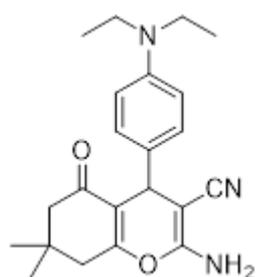
Se pesó 50 mg de 5,5-dimetilciclohexan-1,3-diona (0.35 mmol), 23.12 mg de malononitrilo (0.35 mmol), 42.7 mg de p-hidroxibenzaldehído (0.35 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol

absoluto y se añade 3.5  $\mu\text{L}$  de piperidina al 10% mol (2.97 mg, 0.035 mmol). Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento del 86% (93 mg; 0.3 mmol). p. f. 170°C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  9.21 (s, 1H), 6.90-6.86 (t, 4H), 6.63-6.61 (d, 2H), 4.03 (s, 1H), 2.46-2.44 (c, 2H), 2.22-2.18 (d, 1H), 2.07-2.03 (d, 1H), 0.99 (s, 3H), 0.91 (s, 3H); RMN de  $^{13}\text{C}$  (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  195.67, 162.00, 158.40, 155.98, 135.18, 128.15, 119.89, 115.00, 113.19, 58.79, 50.05, 40.13, 39.50, 38.87, 34.70, 31.78, 28.42, 26.76.



**2-amino-4-(4-(dimetilamino) fenil)-7,7-dimetil-5-oxo-5,6,7,8-tetrahidro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (2D)**

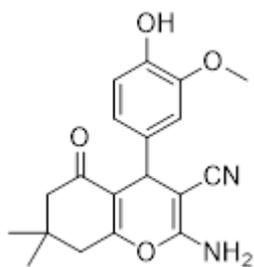
Se pesó 106 mg de 4-(dimetilamino) benzaldehído (0.714 mmol), 47 mg de malononitrilo (0.714 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto, se añadió 9  $\mu\text{L}$  de piperidina al 10% mol (7.65 mg, 0.0891 mmol). En un segundo paso se añadió 100 mg de 5,5-dimetilciclohexan-1,3-diona (0.714 mmol), se lleva a reflujo de etanol por 2.5h, después se agito por 0.5h a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido ligeramente amarillo con un rendimiento del 85% (204 mg; 0.29 mmol). p. f. 223-225°C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  6.95-6.93 (d, 2H), 6.89 (s, 1H), 6.63-6.62 (d, 1H), 4.04 (s, 1H), 2.84 (s, 6H), 2.53-2.44 (c, 2H), 2.25-2.06 (c, 2H), 1.03 (s, 3H), 0.95 (s, 3H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  196.20, 162.38, 158.89, 149.76, 133.08, 128.27, 120.50, 113.82, 112.87, 59.47, 50.59, 40.47, 40.05, 39.63, 35.11, 32.31, 29.03, 27.27.



**2-amino-4-(4-(dietilamino) fenil)-7,7-dimetil-5-oxo-5,6,7,8-tetrahidro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (2E)**

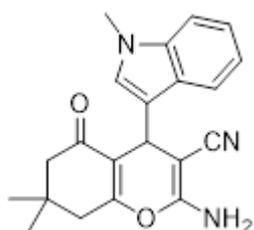
Se pesó 157 mg de 4-(dietilamino) benzaldehído (0.714 mmol), 47 mg de malononitrilo (0.714 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto, se añadió 9  $\mu\text{L}$  de piperidina al 10% mol (6.08 mg, 0.714 mmol). En un segundo paso se añadió 100 mg de 5,5-dimetilciclohexan-1,3-diona (0.714 mmol), se lleva a reflujo de etanol por 2.5h, después se agito por 0.5h a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido beige con un rendimiento del 88% (229 mg; 0.27 mmol). p. f. 181-183°C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  6.84, 6.49, 3.97, 3.30, 3.23, 2.45, 2.43, 2.21, 2.18, 2.06, 2.04, 1.01, 0.92. RMN de  $^{13}\text{C}$  (151 MHz,

DMSO-d6)  $\delta$  196.25, 162.37, 158.88, 146.71, 131.72, 128.51, 120.58, 113.87, 111.69, 59.56, 50.62, 44.09, 35.00, 32.33, 28.98, 27.37, 13.05.



**2-amino-4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-7,7-dimetil-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (2F)**

Se colocó 100 mg de 5,5-dimetilciclohexan-1,3-diona (0.714 mmol), 47 mg de malononitrilo (0.714 mmol), 108 mg de vainillina (0.714 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto y se añadió 3.5  $\mu$ L de piperidina al 10% mol (2.97 mg, 0.035 mmol). Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento del 90% (218 mg; 0.29 mmol). p. f. 240-242 °C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, DMSO-d6)  $\delta$  8.83 (s, 1H), 6.92 (s, 2H), 6.68-6.65 (m, 2H), 6.53-6.51 (m, 1H), 4.08 (s, 1H), 3.71 (s, 1H), 2.54-2.45 (c, 2H), 2.27-2.09 (c, 2H), 1.04 (s, 1H), 0.97 (s, 1H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (151 MHz, DMSO-d6)  $\delta$  196.24, 162.70, 158.91, 147.78, 145.79, 136.36, 120.42, 119.92, 115.88, 113.57, 111.96, 59.28, 56.12, 50.57, 40.04, 35.51, 32.29, 29.06, 27.16.



**2-amino-7,7-dimetil-4-(1-metil-1H-indol-3-yl)-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4H-cromeno-3-carbonitrilo (2G)**

Se pesó 100 mg de 5,5-dimetilciclohexan-1,3-diona (0.714 mmol), 47 mg de malononitrilo (0.714 mmol), 113 mg de 1-metil-1H-indol-3-carbaldehído (0.714 mmol), se disolvieron en 2 mL de etanol absoluto y se añade 3.5  $\mu$ L de piperidina al 10% mol (2.97 mg, 0.035 mmol). Se obtuvo un polvo verde con un rendimiento del 85% (210 mg; 0.28 mmol). p. f. 190-192°C. RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz, DMSO-d6)  $\delta$  7.35 (m, 2H), 7.14 (m, 2H), 6.99 (t, 1H), 6.88 (s, 1H), 4.47(s, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.24-2.21 (d, 1H), 2.07-2.05 (d, 1H), 1.03 (s, 3H), 0.86 (s, 3H).RMN de  $^{13}\text{C}$  (151 MHz, DMSO-d6)  $\delta$  196.28, 162.18, 159.14, 152.28, 137.45, 136.78, 128.03, 126.19, 124.59, 123.54, 121.41, 120.67, 119.05, 117.32, 116.37, 113.21, 112.08, 110.38, 69.45, 58.99, 50.64, 40.08, 34.54, 32.78, 32.21, 28.99, 27.31.

# Anexo B

# Molécula

1A

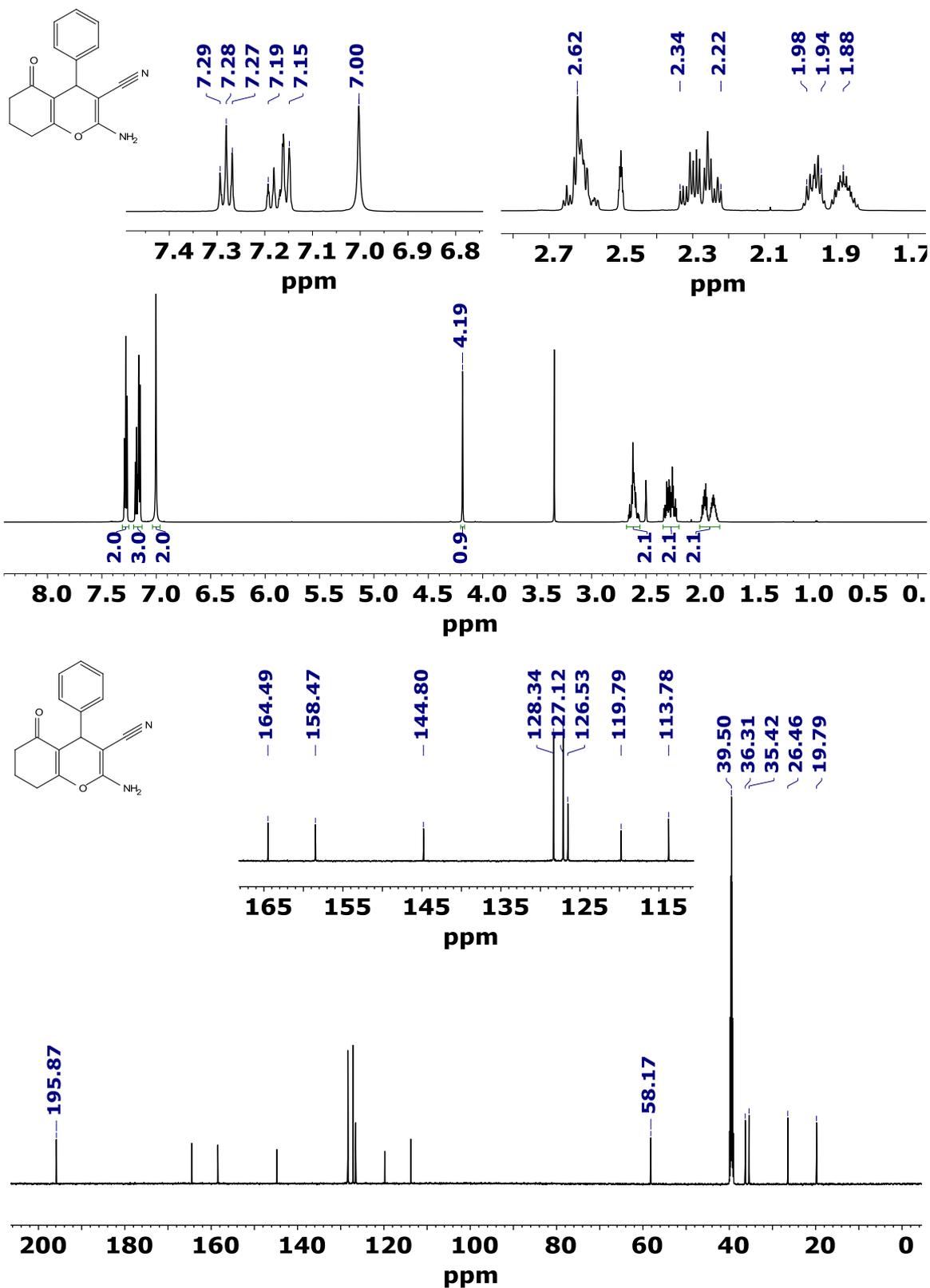


Figura 26. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (imagen superior) a 600 MHz y  $^{13}\text{C}$  (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 1A adquirido en DMSO-d<sub>6</sub>.

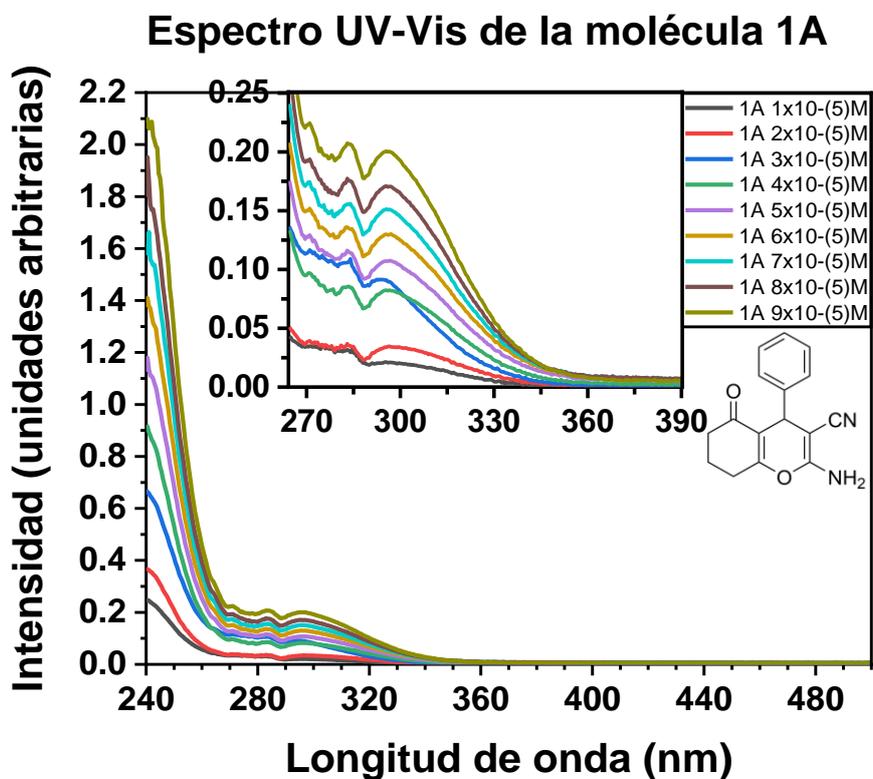
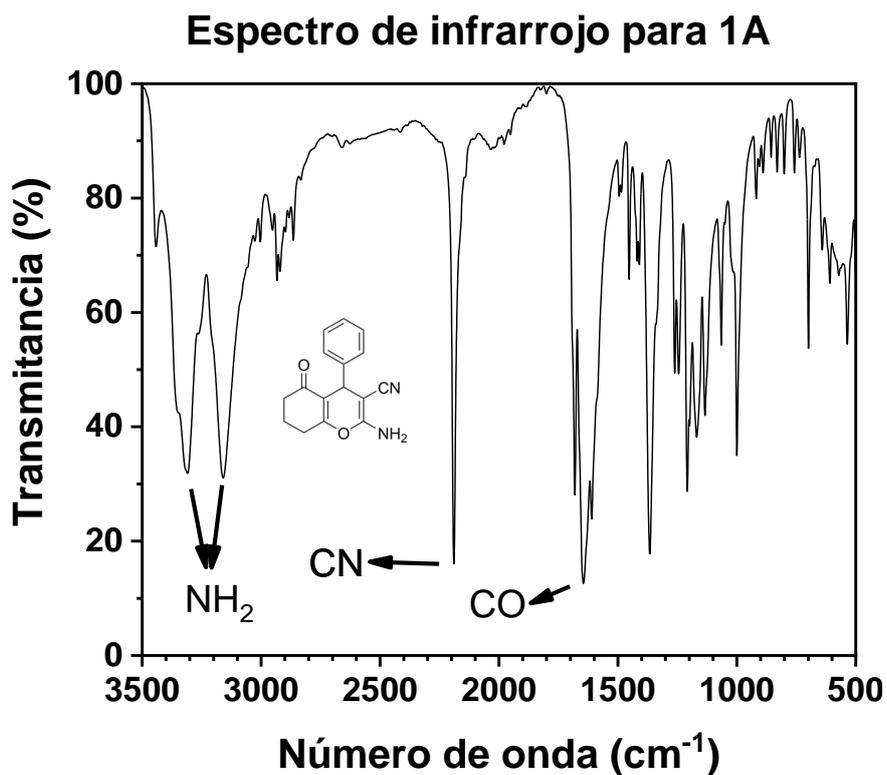
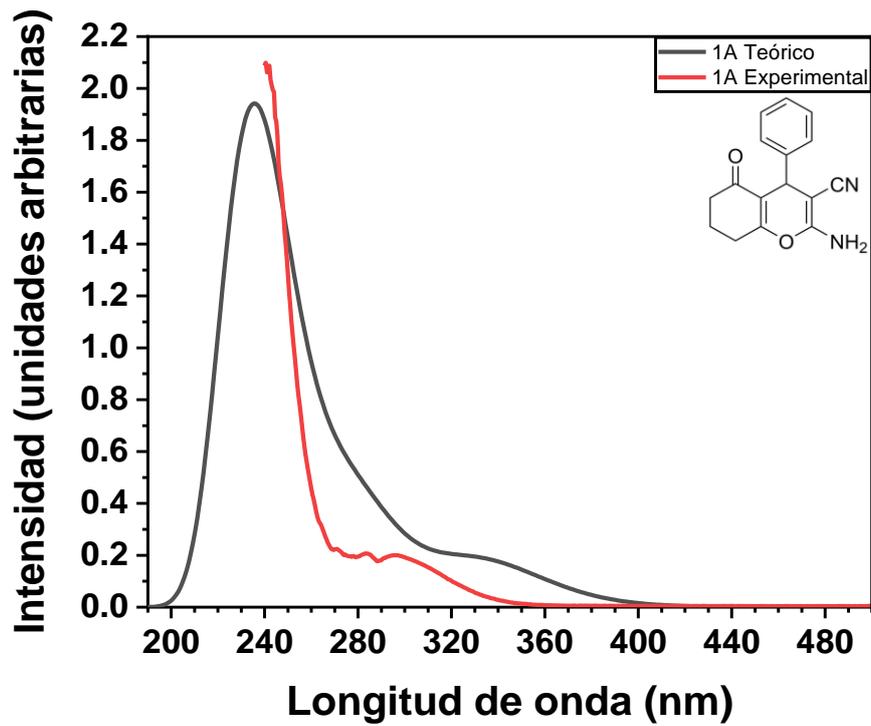


Figura 27. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 1A.

### Espectros UV-Vis de la molécula 1A



### Eg de la molécula 1A

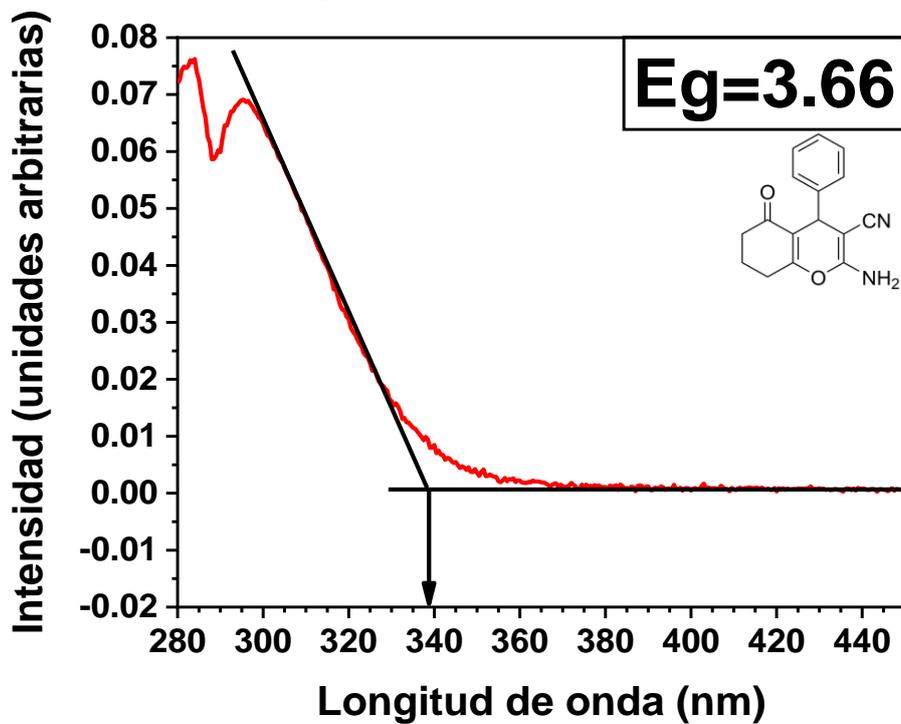
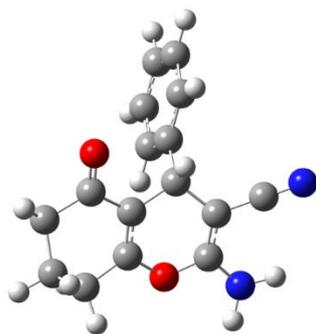
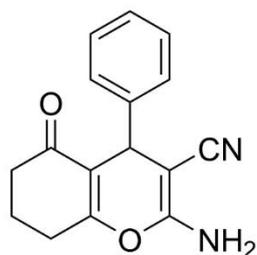
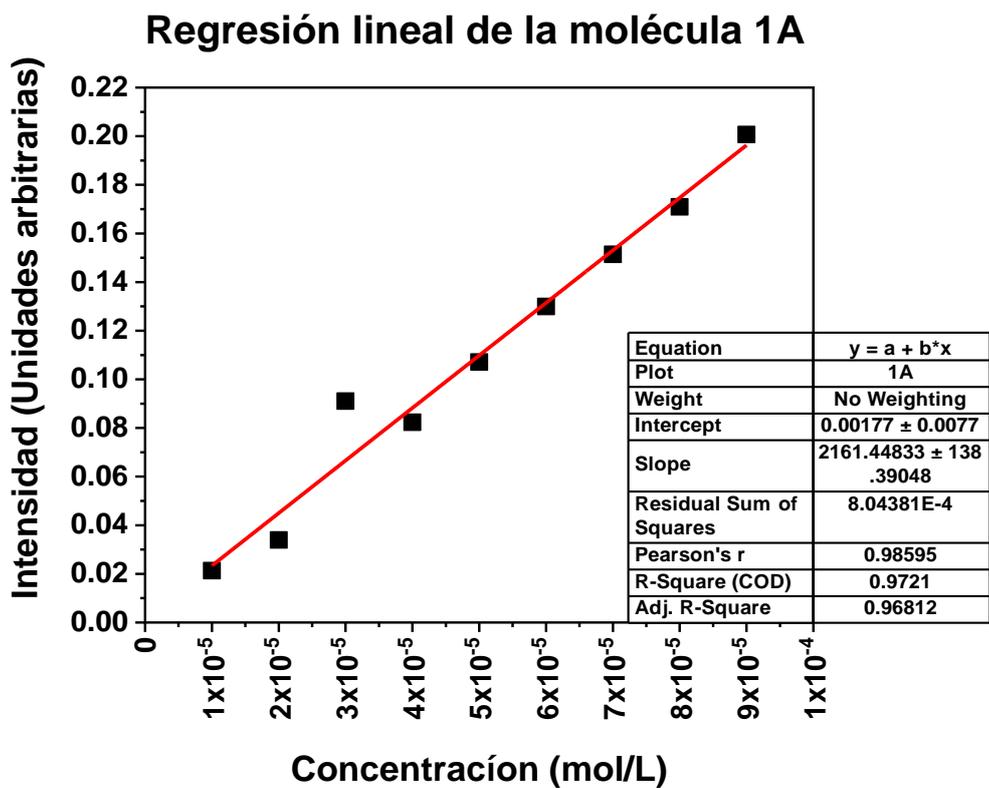
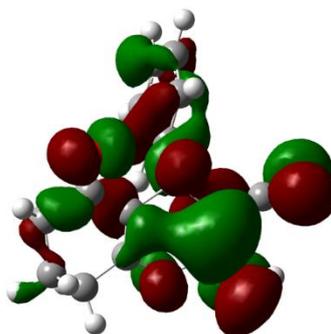


Figura 28. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del  $E_g$  (imagen inferior) para la molécula 1A.



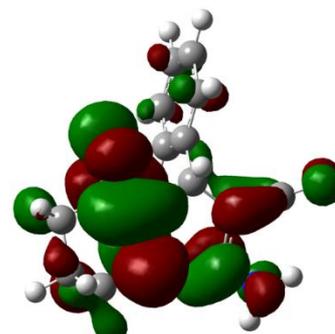
**1A**

**-6.47 eV**



**HOMO**

**-1.91 eV**



**LUMO**

Figura 29. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 1A.

# Molécula

## 2A

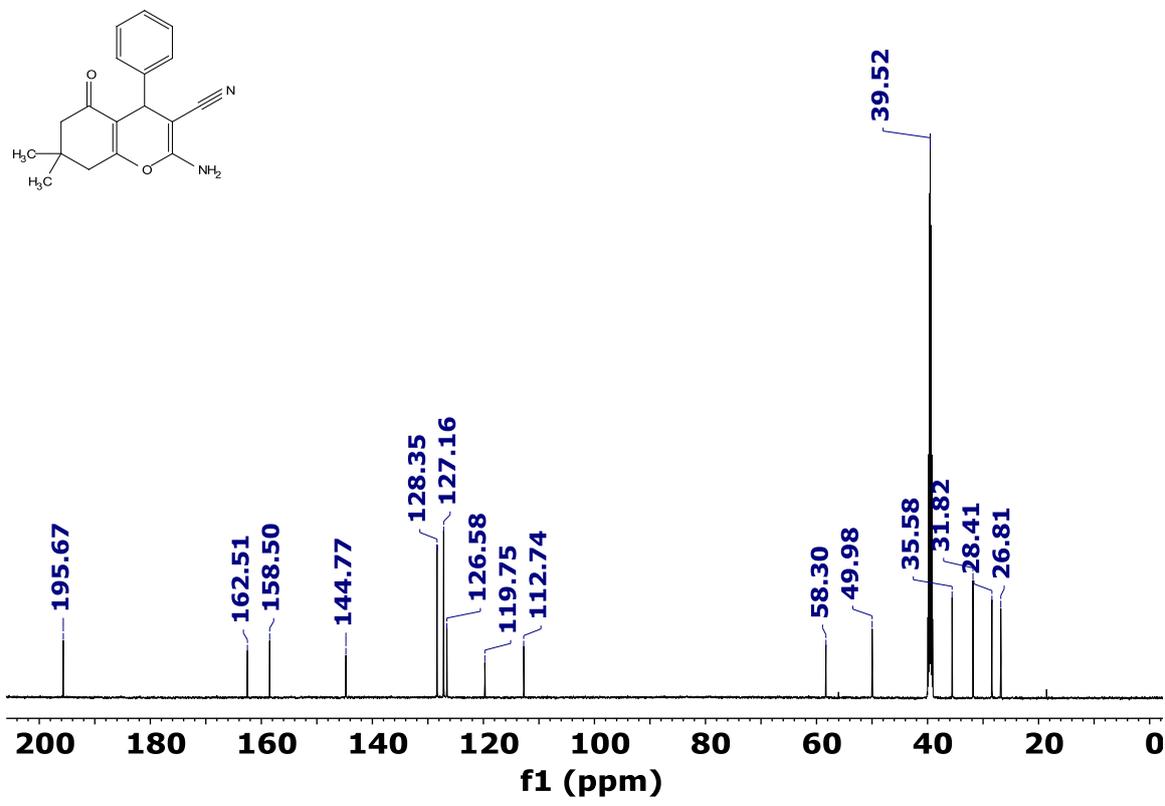
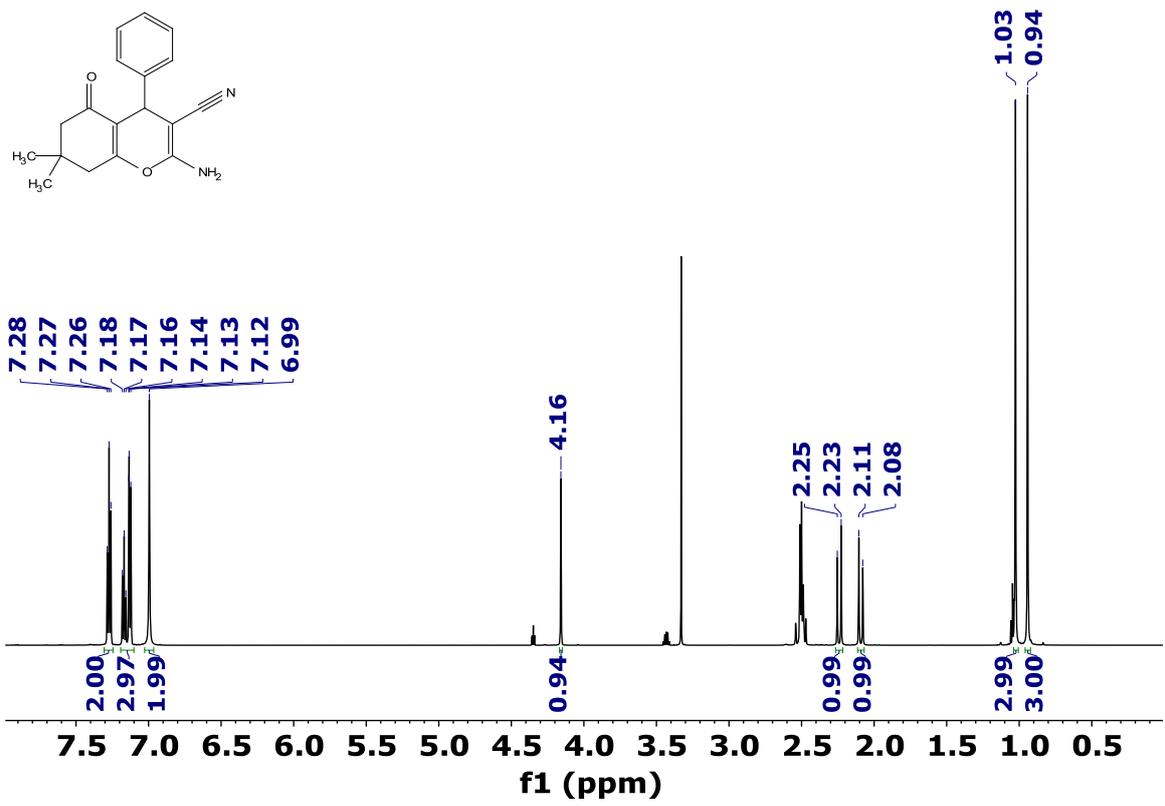


Figura 30. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (imagen superior) a 600 MHz y  $^{13}\text{C}$  (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 2A adquirido en DMSO-d<sub>6</sub>.

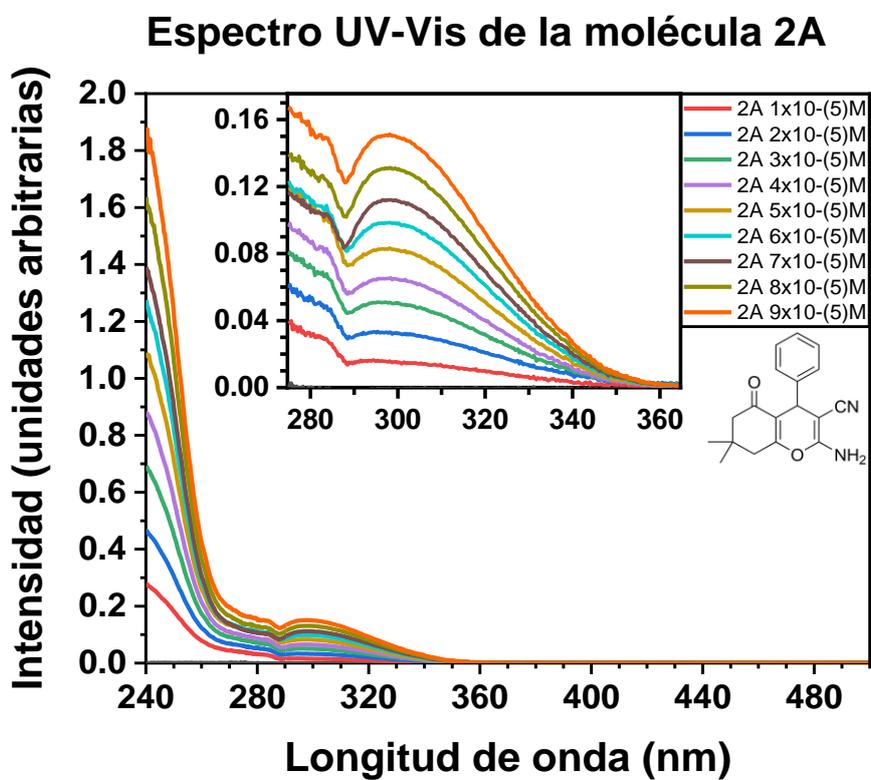
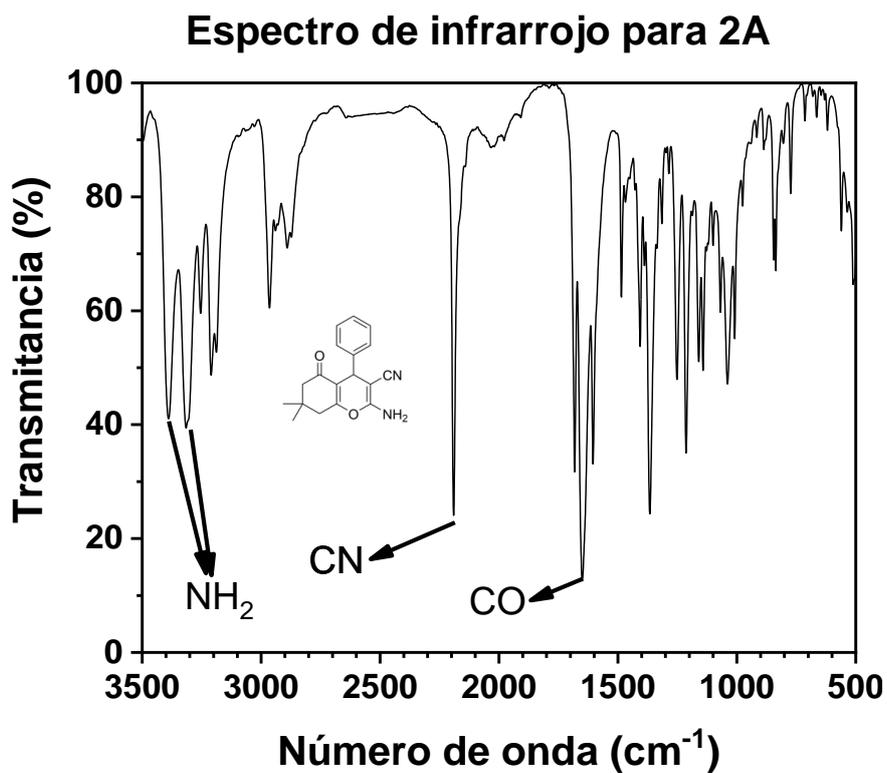
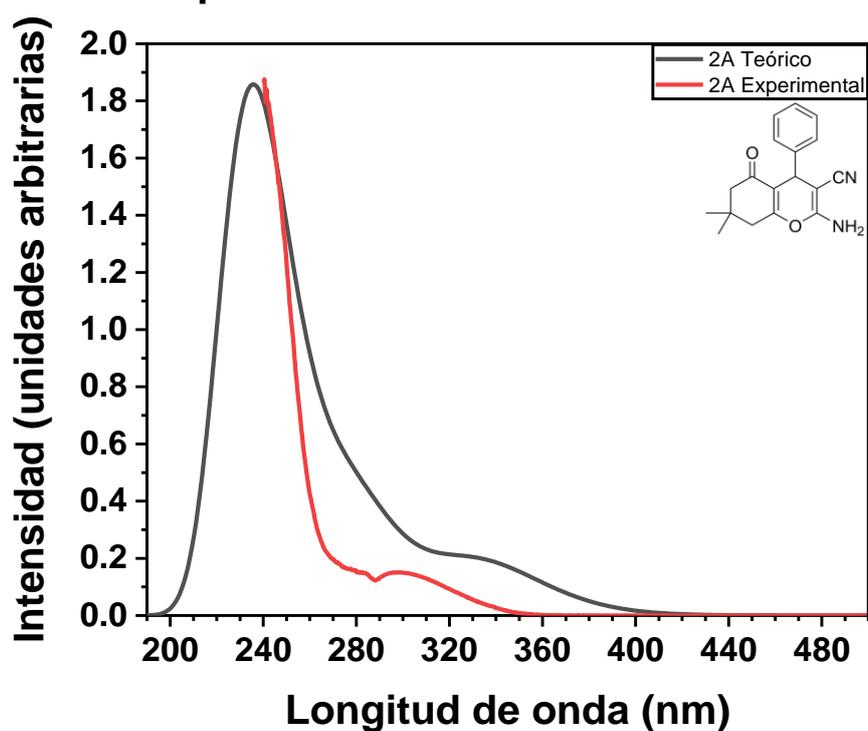


Figura 31. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 2A.

## Espectros UV-Vis de la molécula 2A



## Eg de la molécula 2A

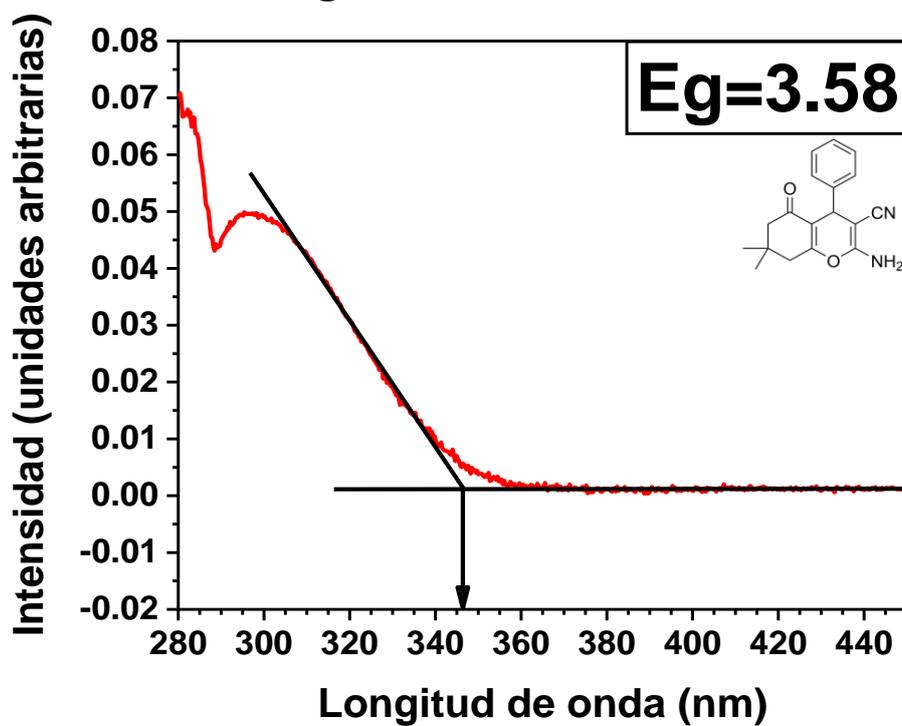
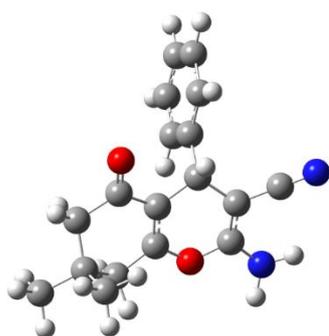
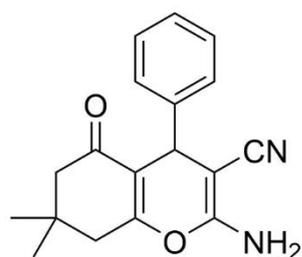
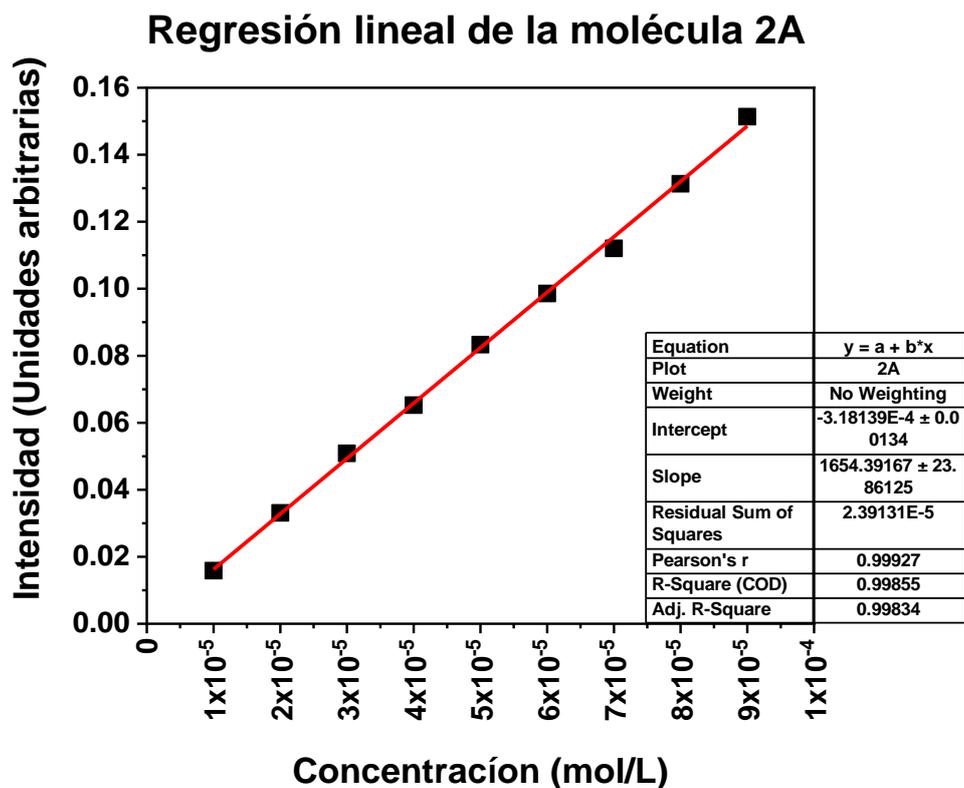
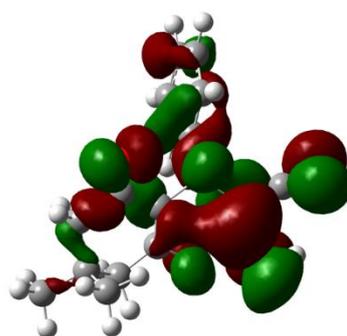


Figura 32. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del  $E_g$  (imagen inferior) para la molécula 2A.



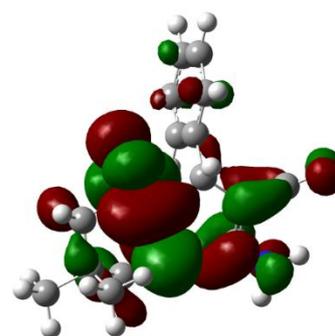
**2A**

**-6.33 eV**



**HOMO**

**-1.91 eV**



**LUMO**

Figura 33. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 2A

# Molécula

# 1B

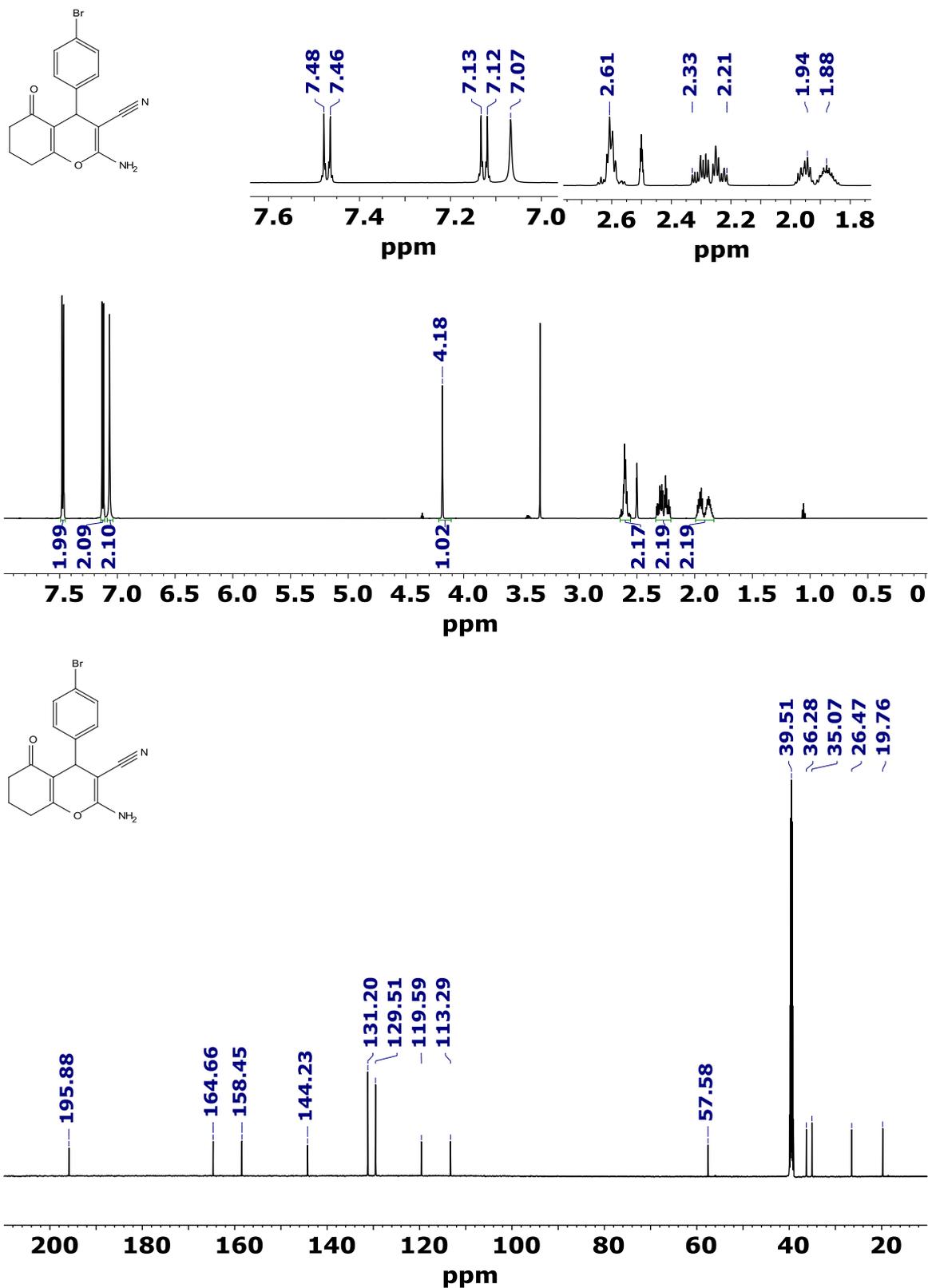


Figura 34. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (imagen superior) a 600 MHz y  $^{13}\text{C}$  (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 1B adquirido en DMSO-d<sub>6</sub>.

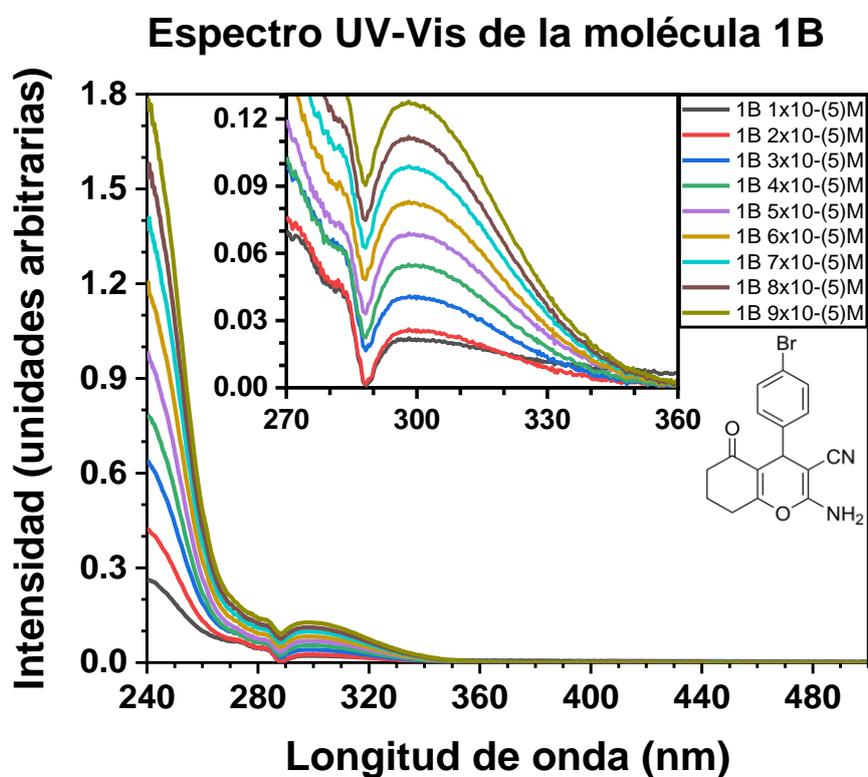
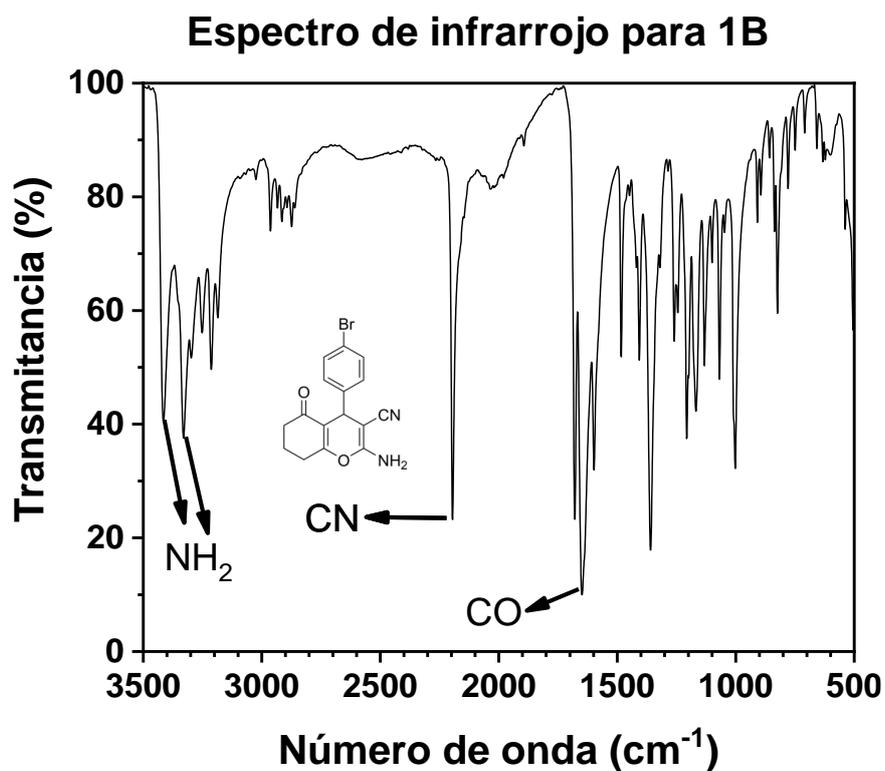
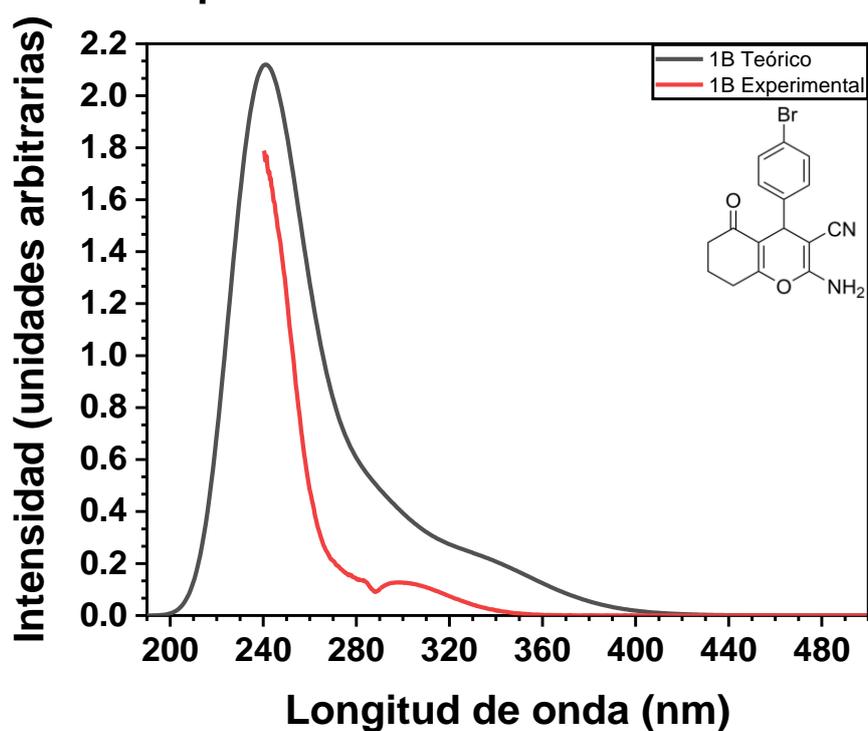


Figura 35. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 1B.

### Espectros UV-Vis de la molécula 1B



### Eg de la molécula 1B

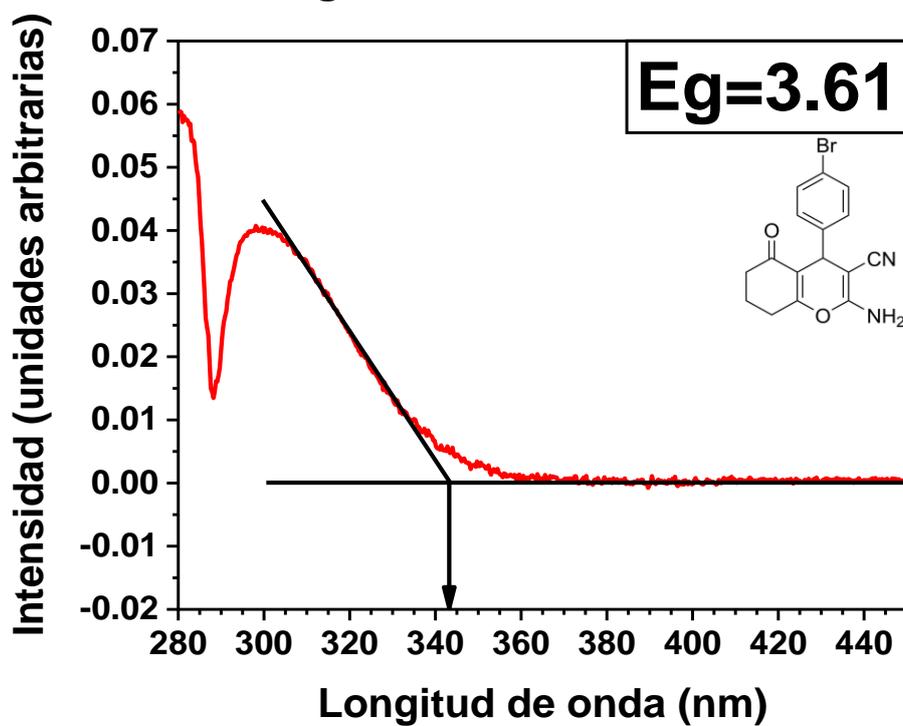


Figura 36. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del  $E_g$  (imagen inferior) para la molécula 1B.

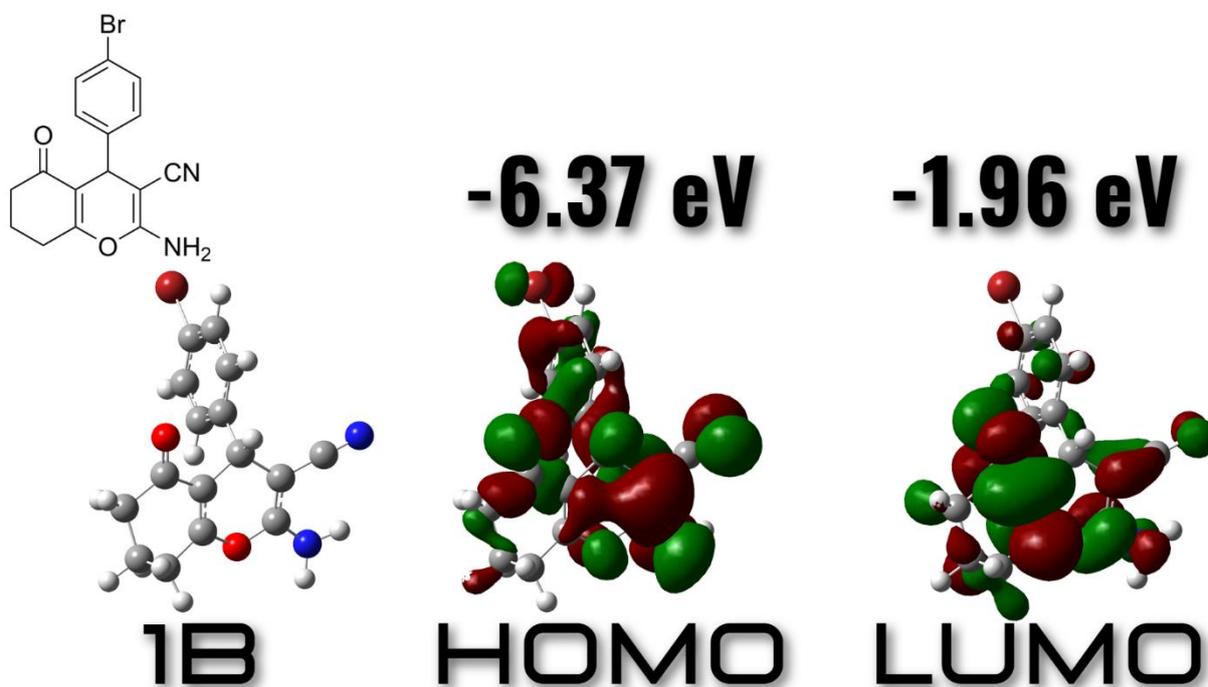
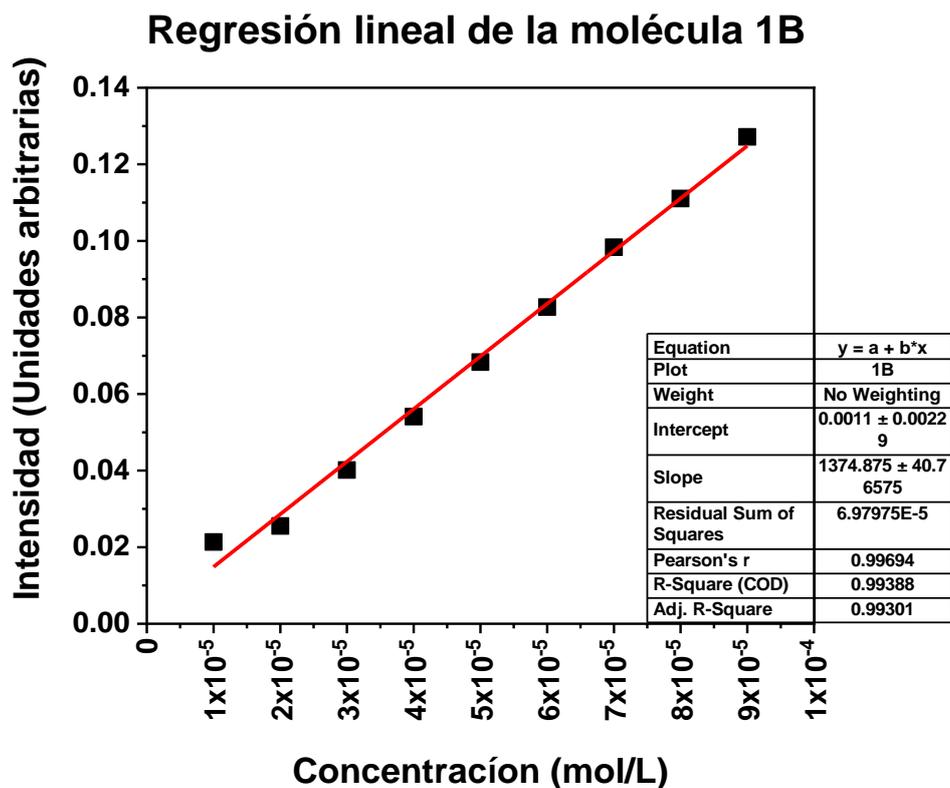


Figura 37. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 1B.

# Molécula

## 2B

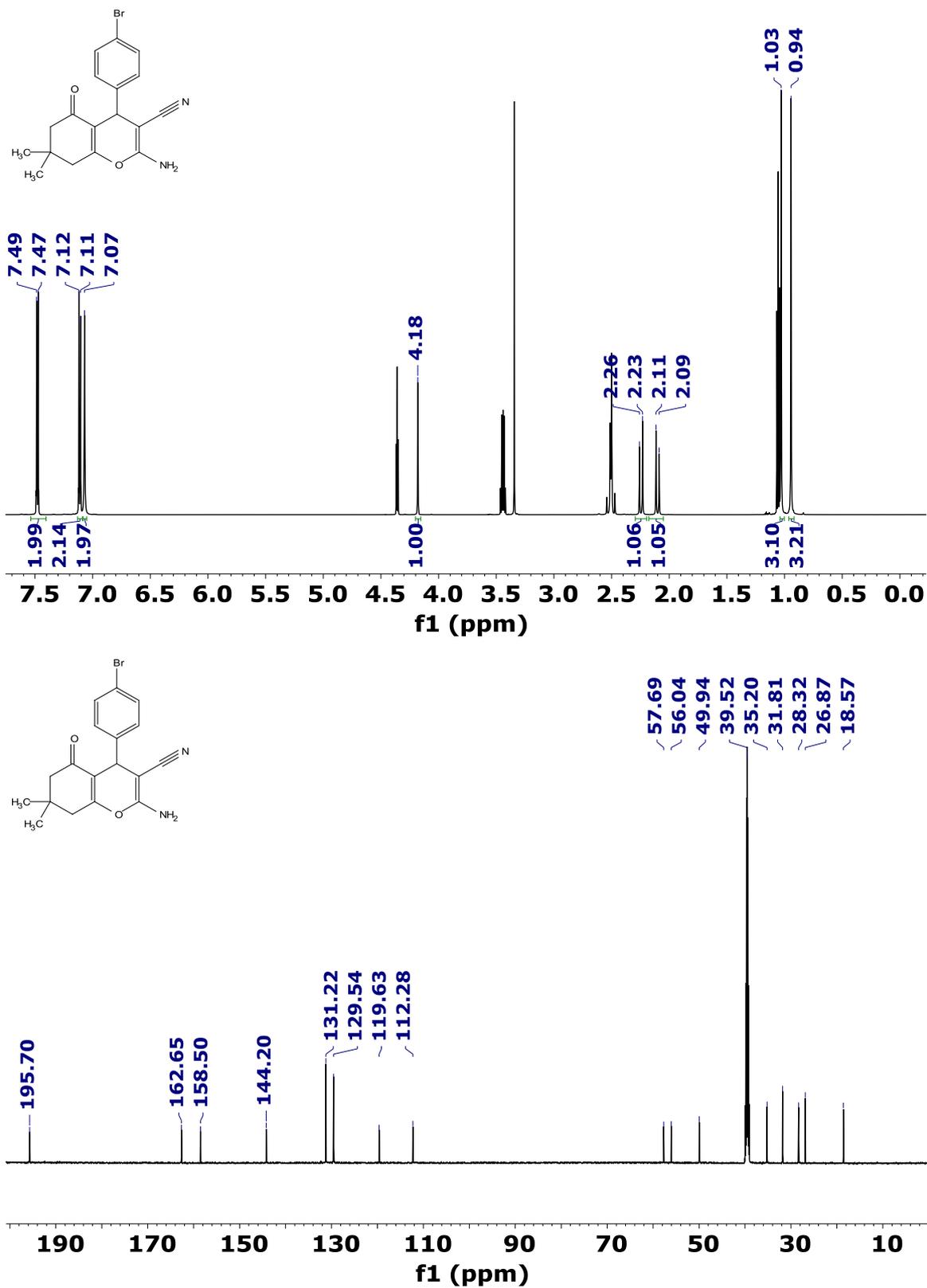


Figura 38. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (imagen superior) a 600 MHz y  $^{13}\text{C}$  (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 2B adquirido en DMSO- $d_6$ .

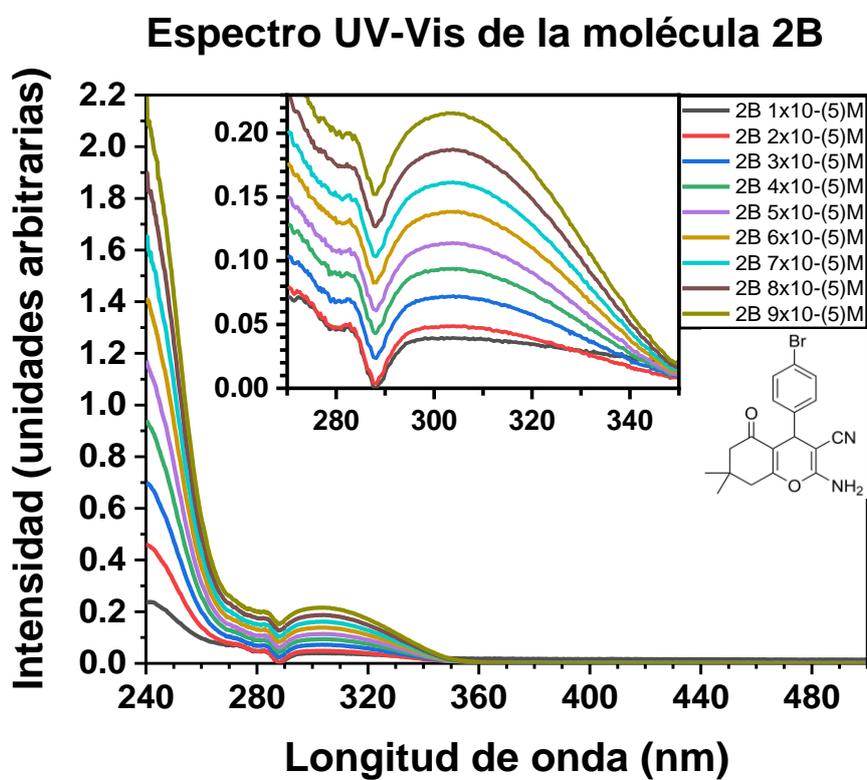
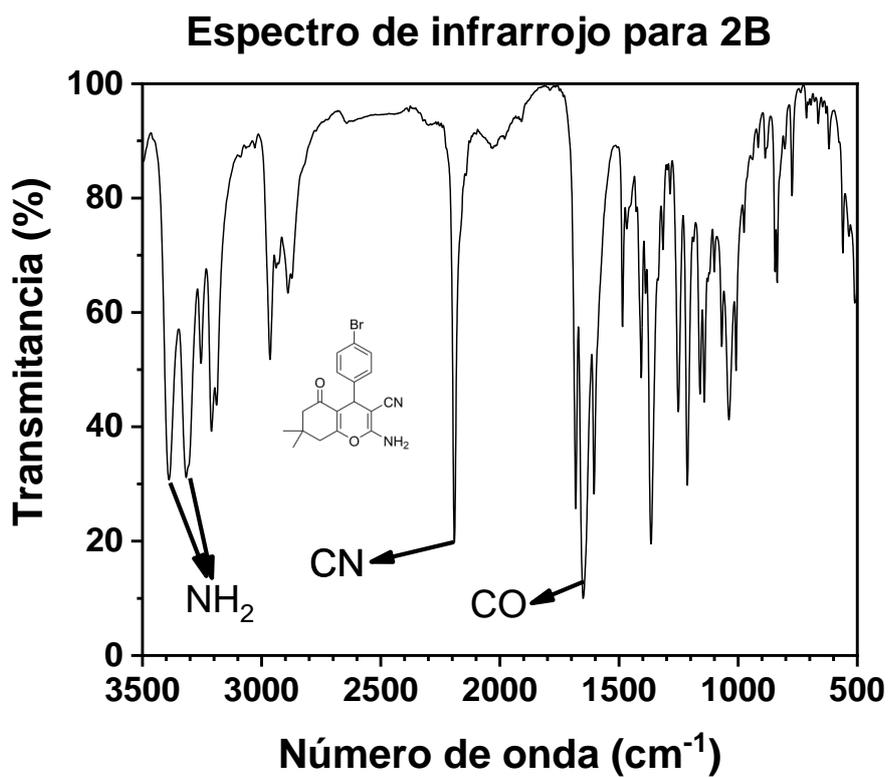
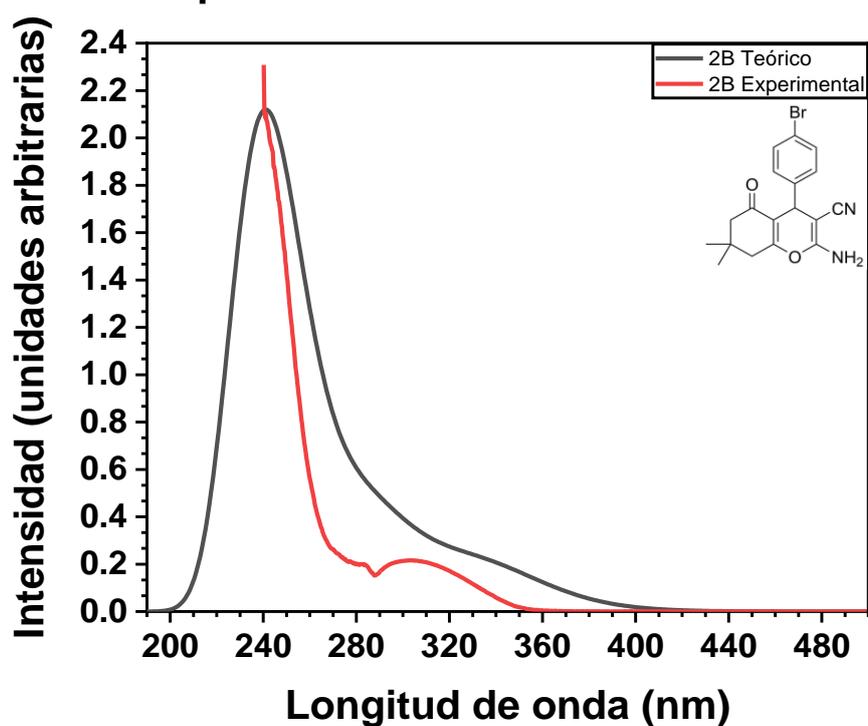


Figura 39. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 2B

### Espectros UV-Vis de la molécula 2B



### Eg de la molécula 2B

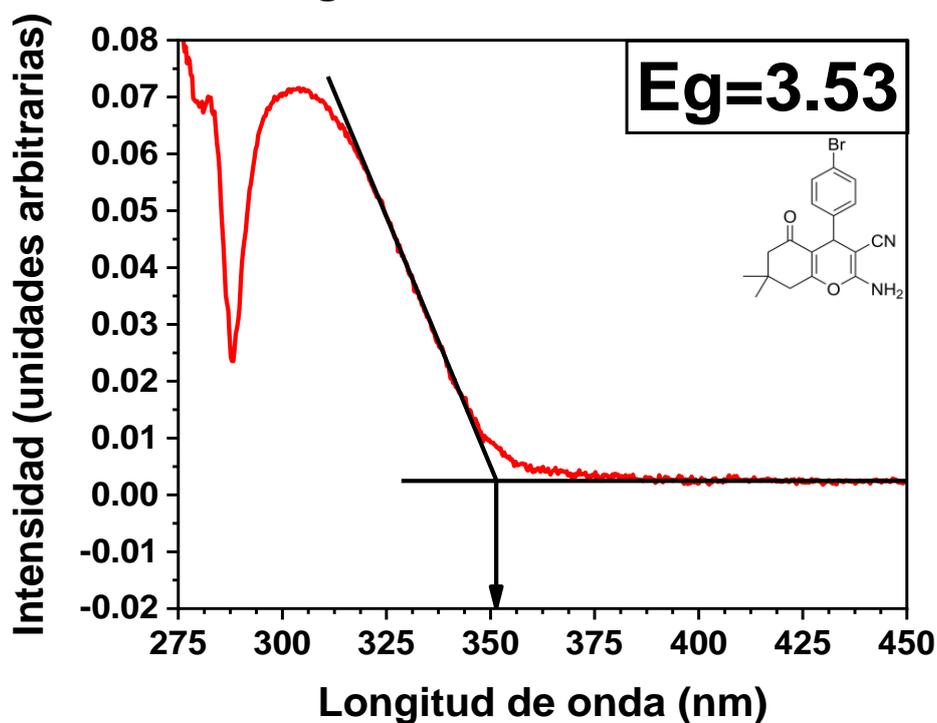


Figura 40. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del Eg (imagen inferior) para la molécula 2B.

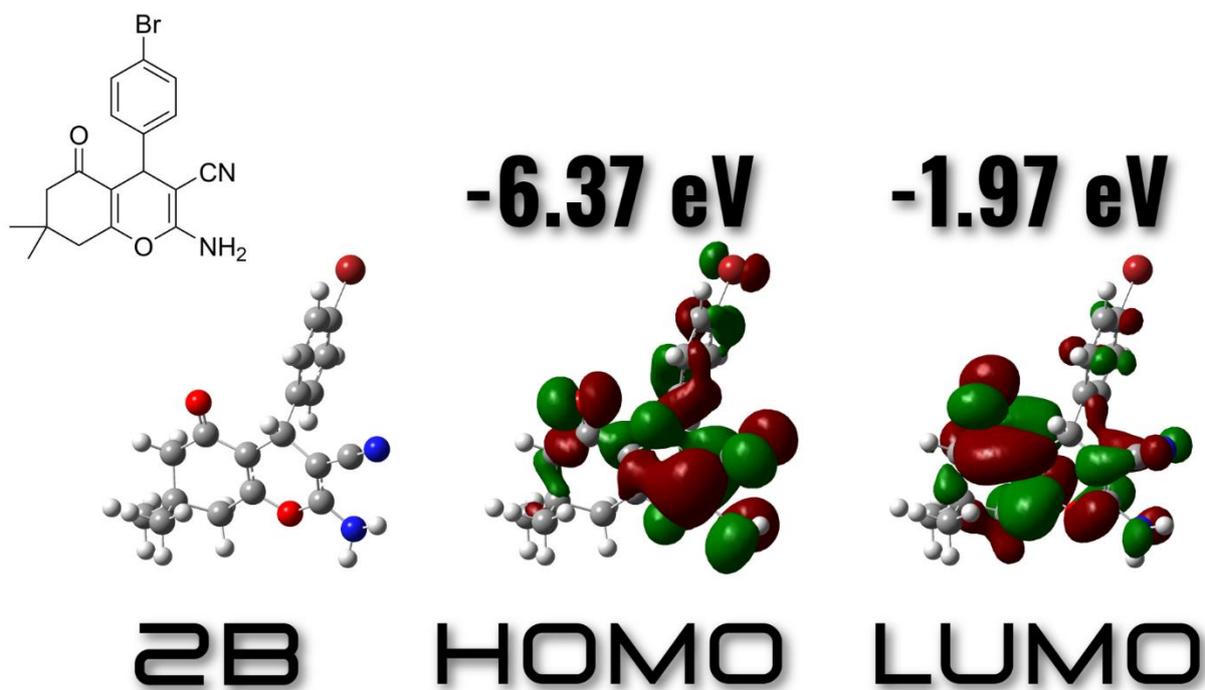
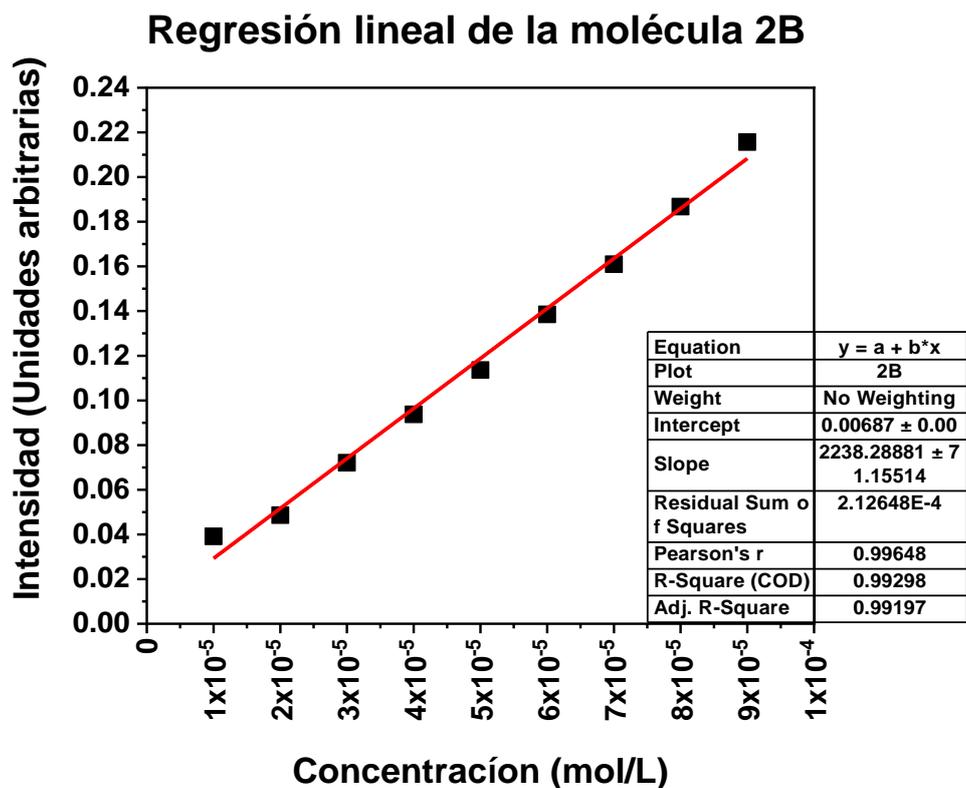


Figura 41. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 2B.

# Molécula

# 1C

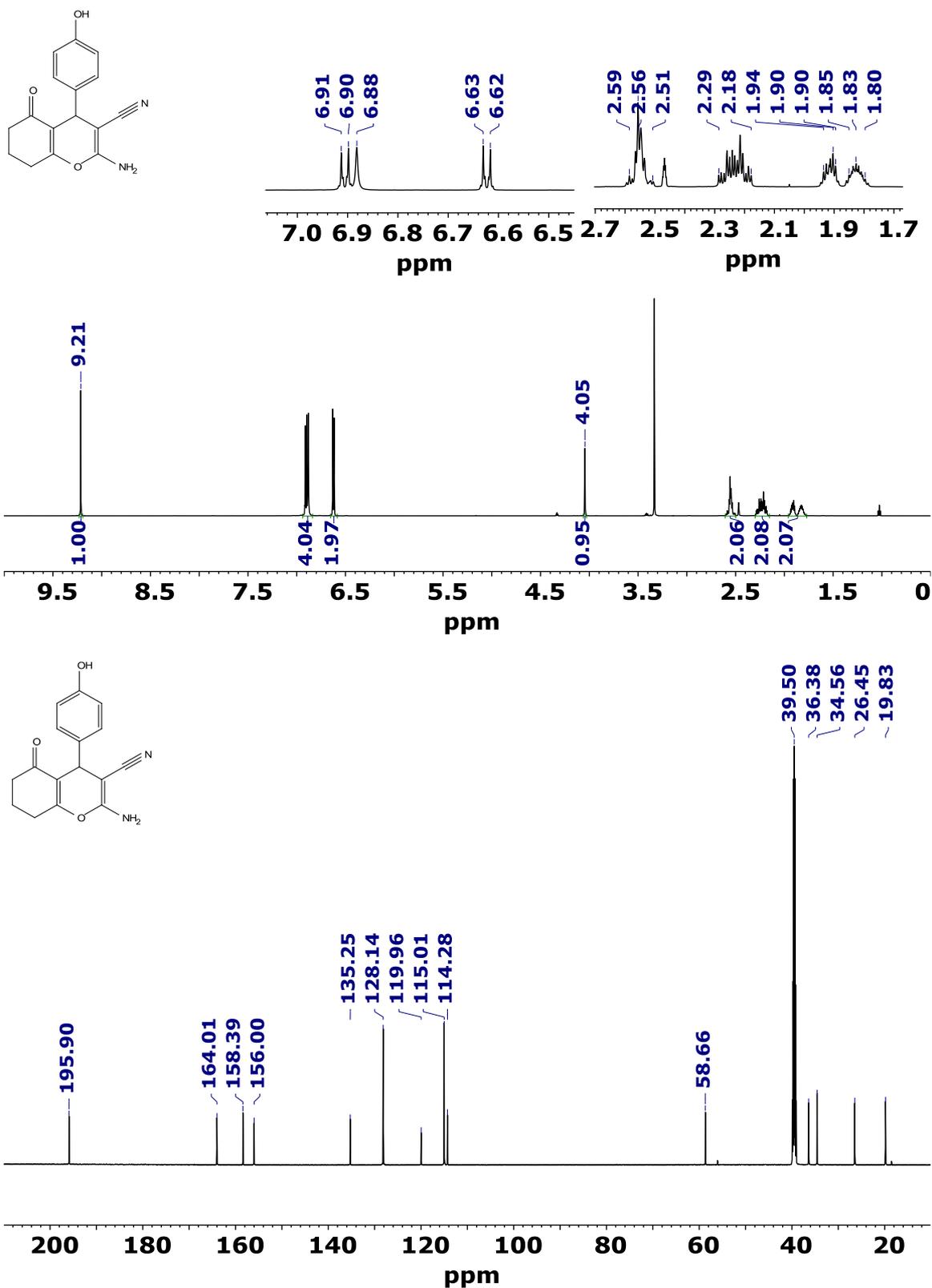


Figura 42. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (imagen superior) a 600 MHz y  $^{13}\text{C}$  (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 1C adquirido en DMSO- $d_6$ .

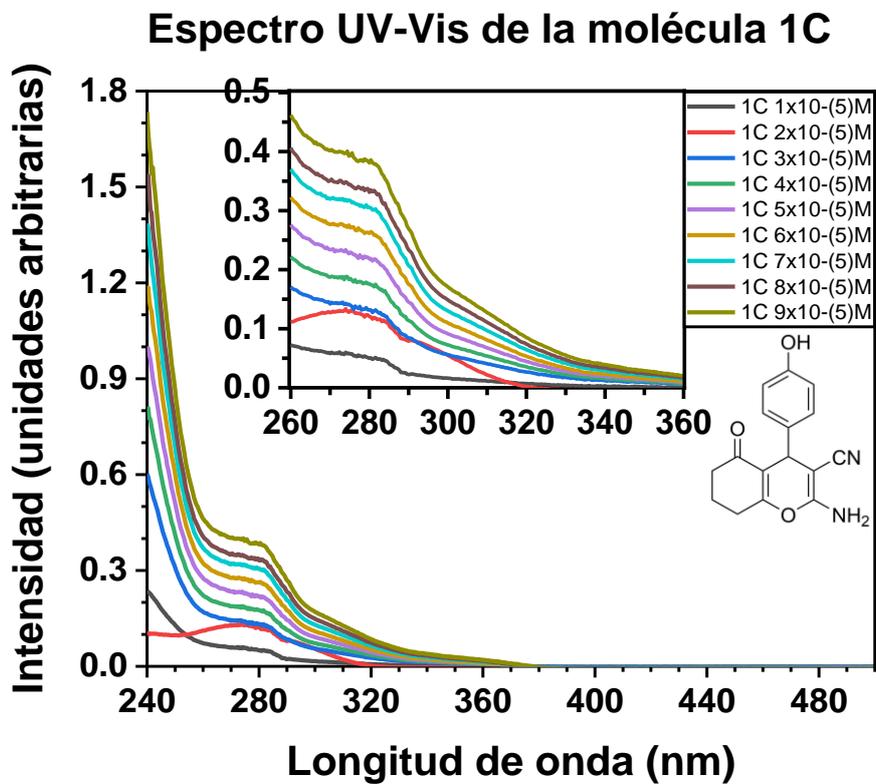
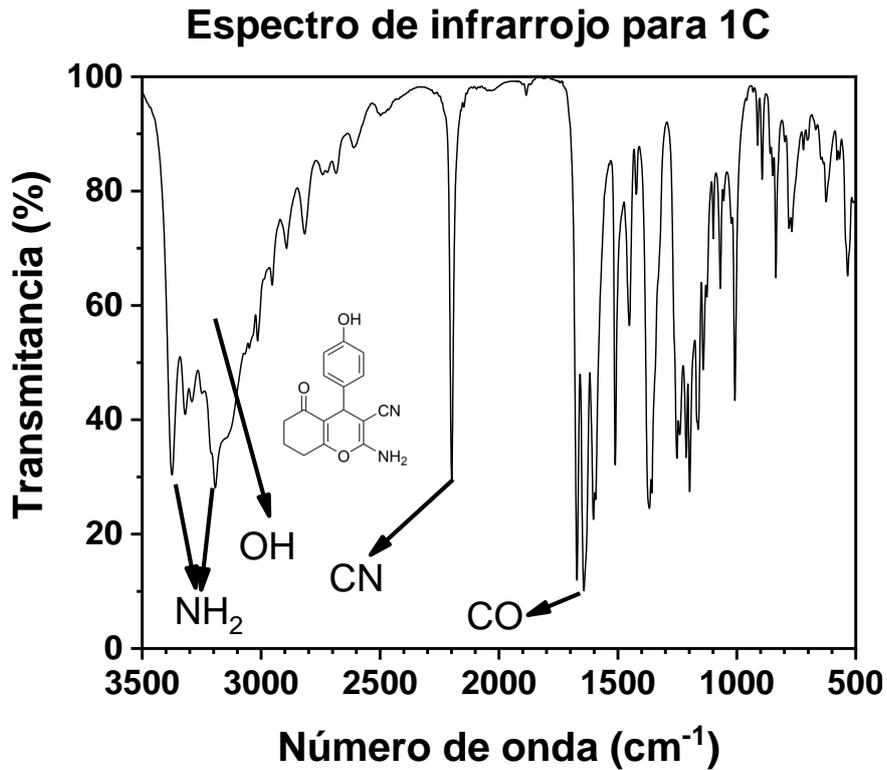


Figura 43. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 1C.

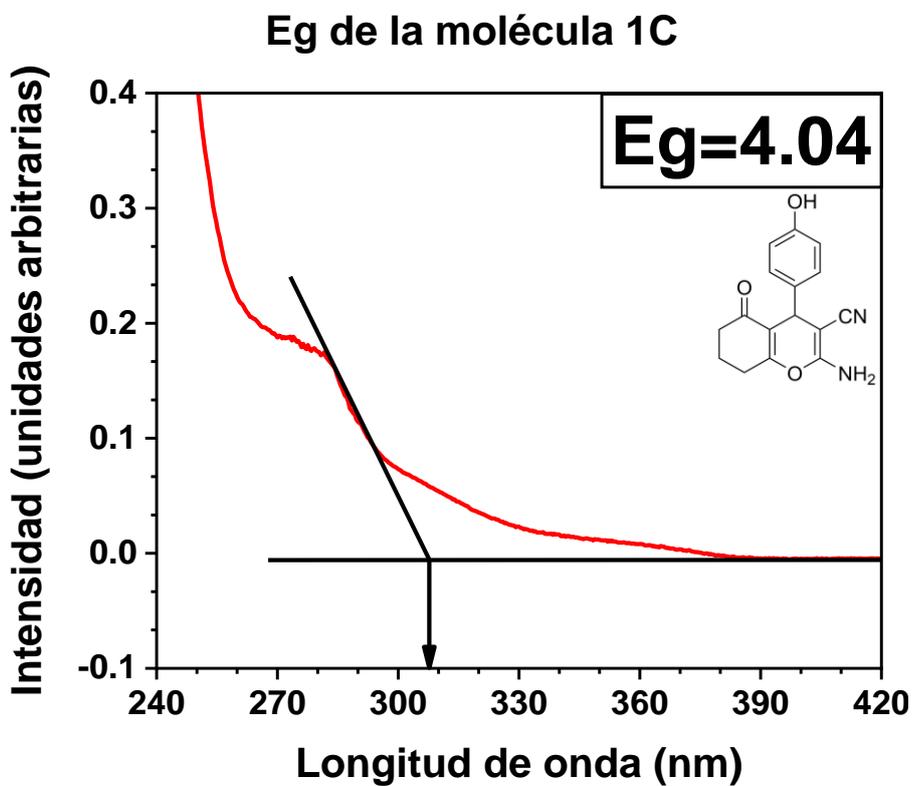
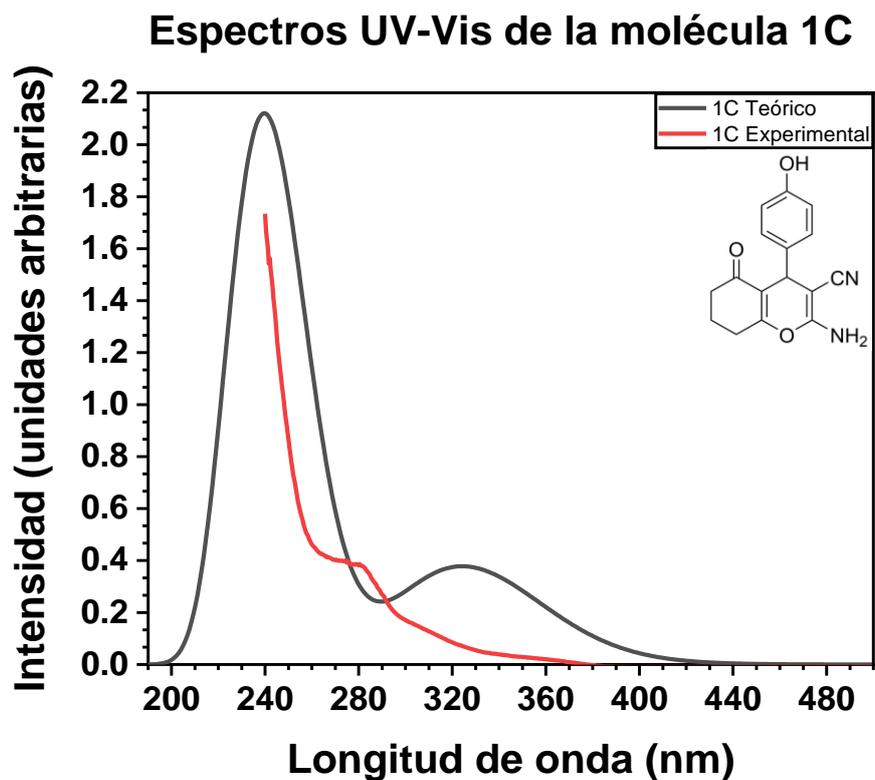
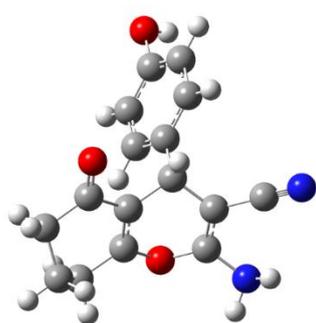
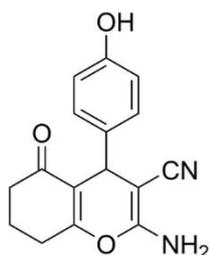
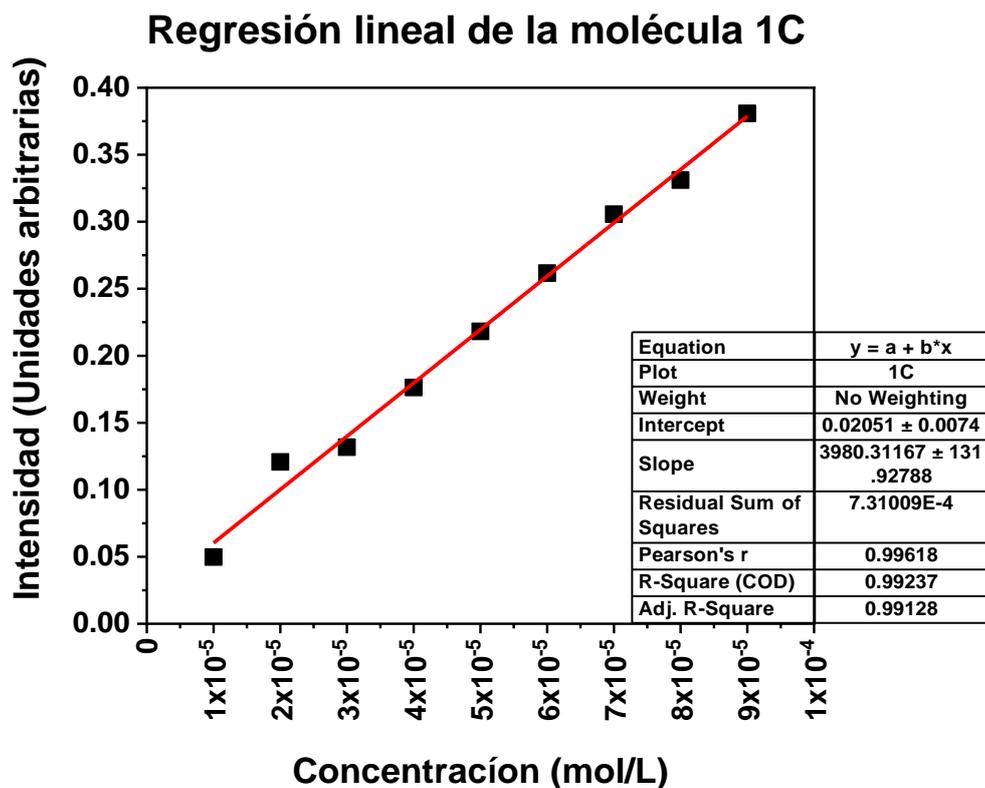
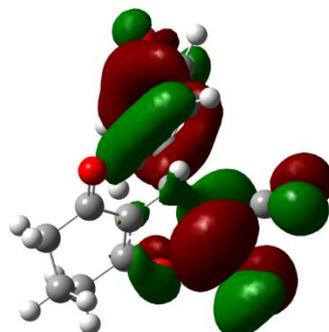


Figura 44. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del  $E_g$  (imagen inferior) para la molécula 1C.



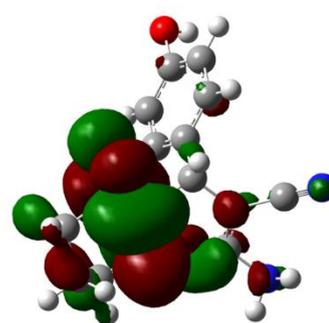
**1C**

**-6.18 eV**



**HOMO**

**-1.89 eV**



**LUMO**

Figura 45. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 1C.

# Molécula

## 2C

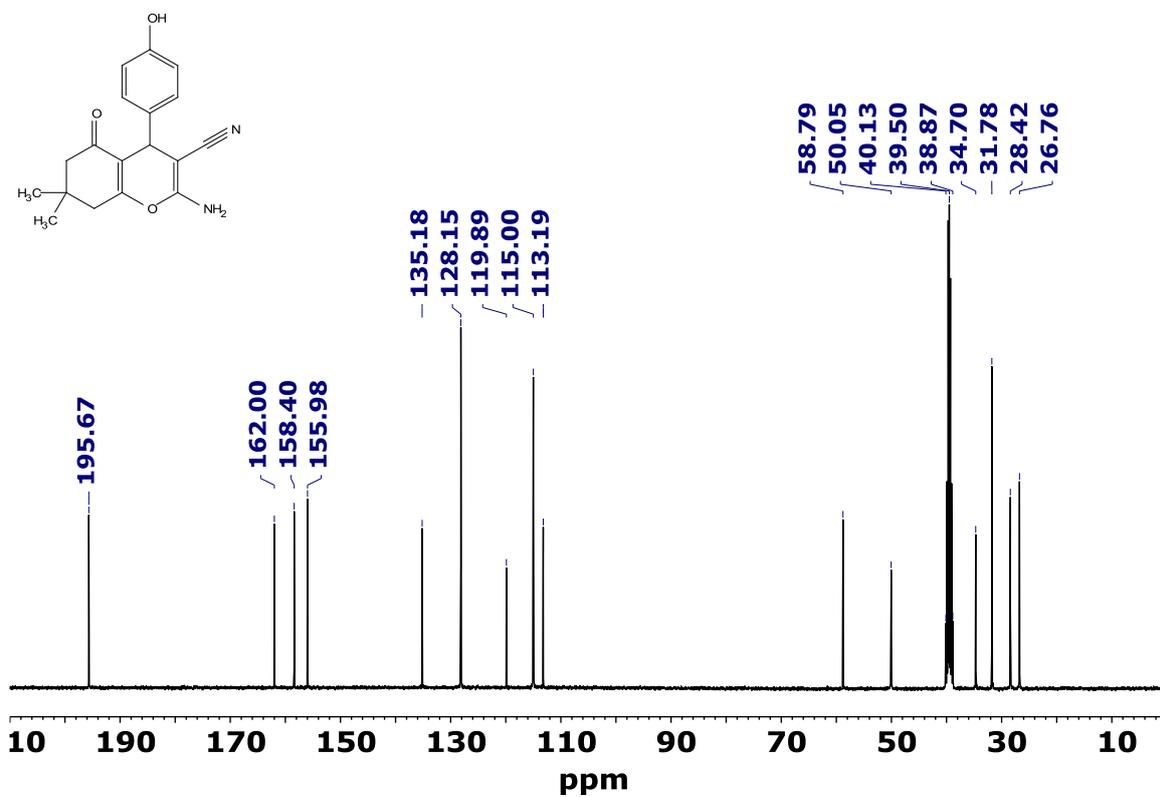
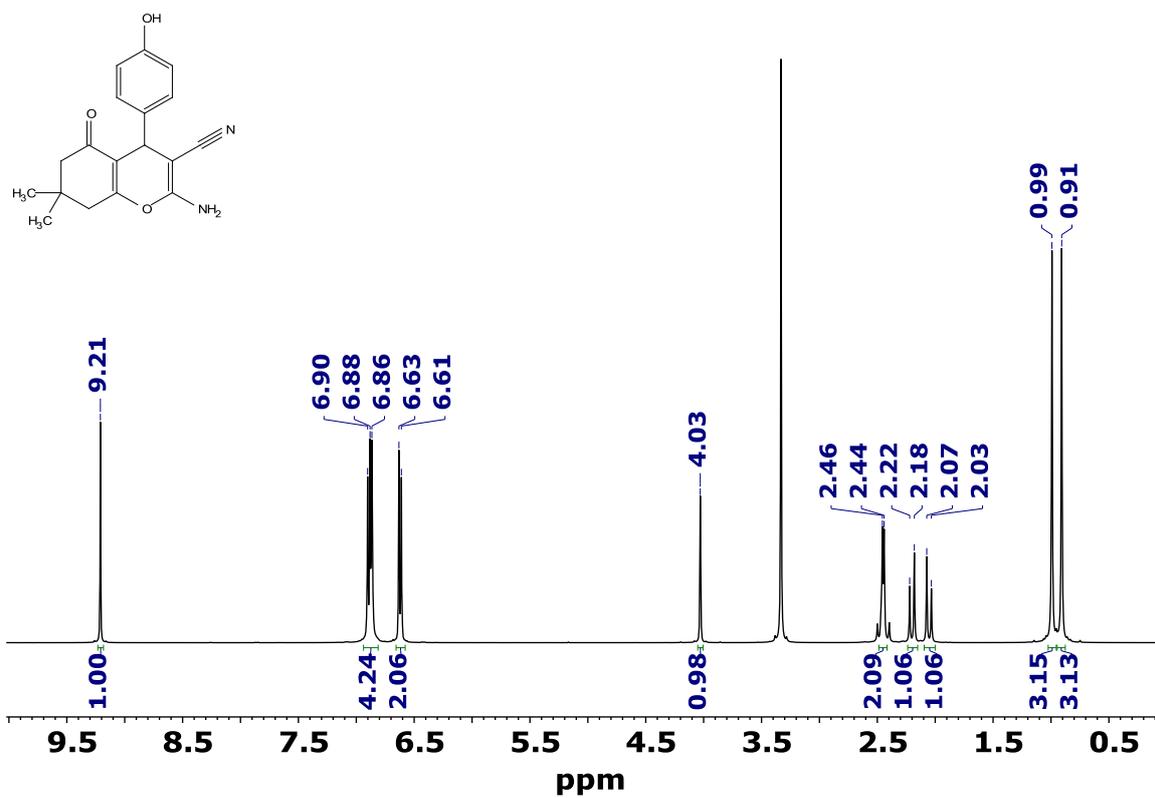


Figura 46. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (imagen superior) a 400 MHz y <sup>13</sup>C (imagen inferior) a 101 MHz de la molécula 2C adquirido en DMSO-d<sub>6</sub>.

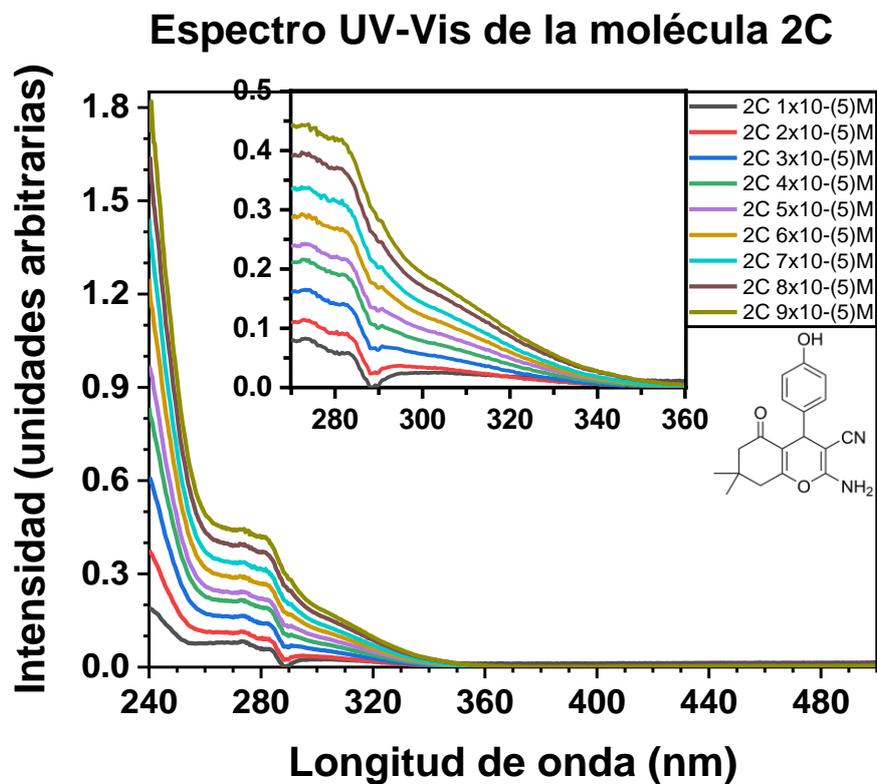
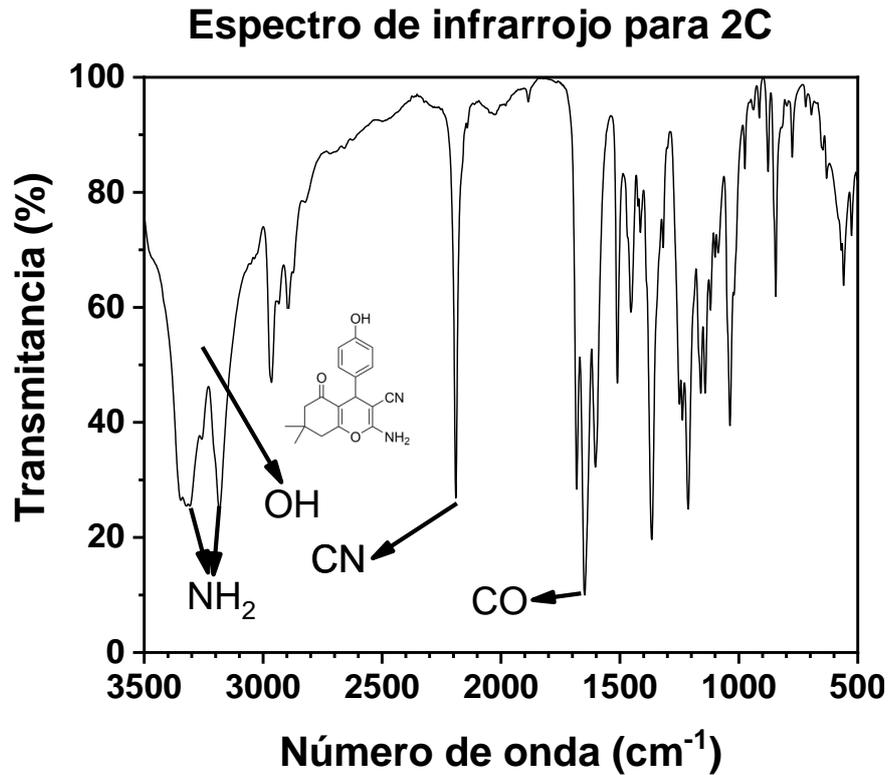
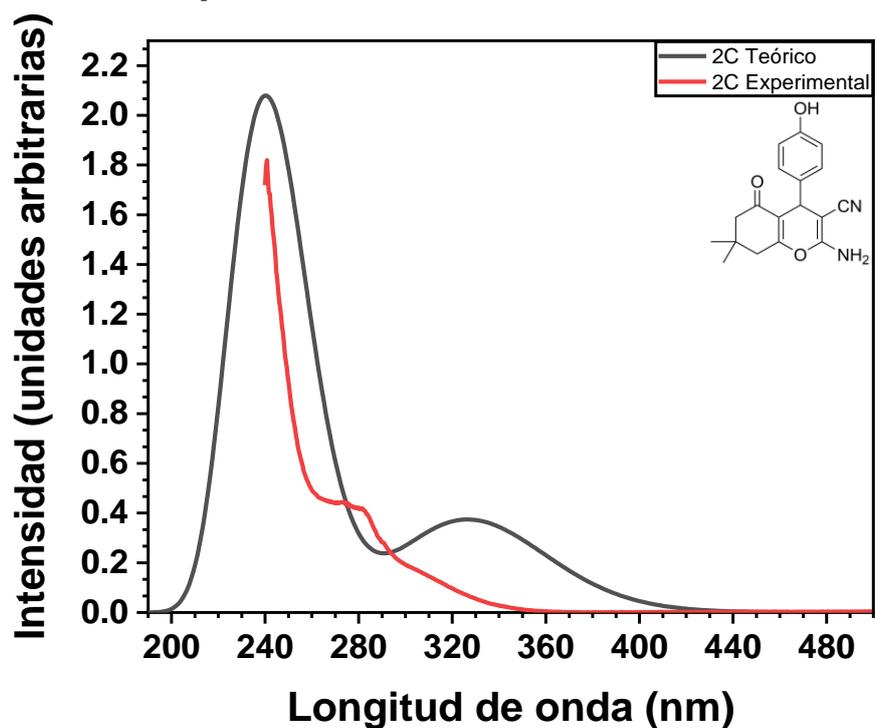


Figura 47. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 2C.

## Espectros UV-Vis de la molécula 2C



## Eg de la molécula 2C

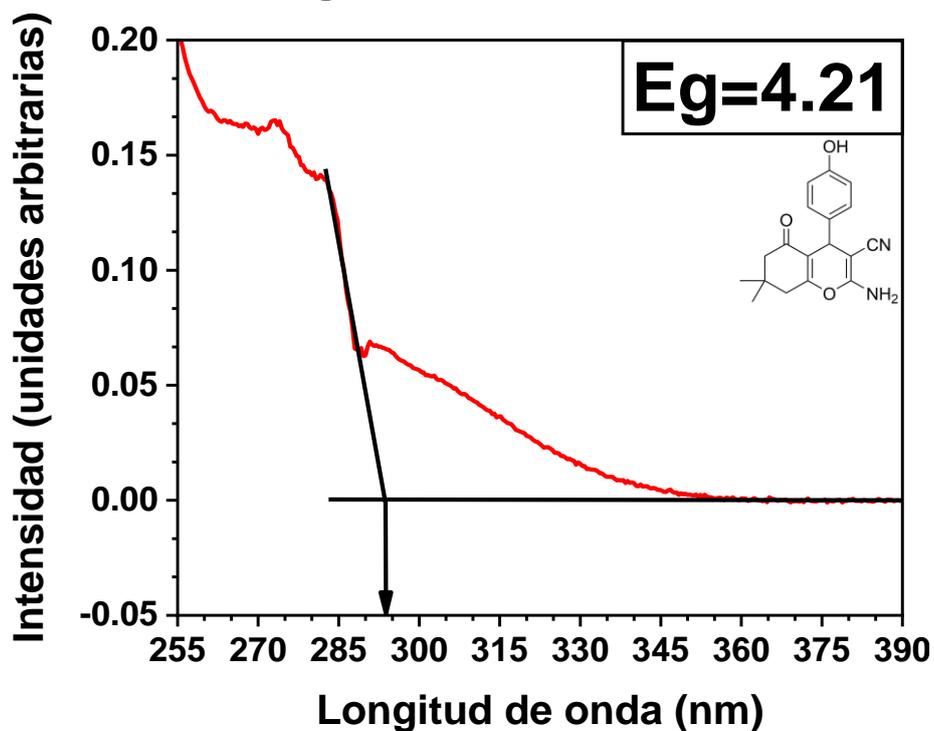


Figura 48. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del  $E_g$  (imagen inferior) para la molécula 2C.

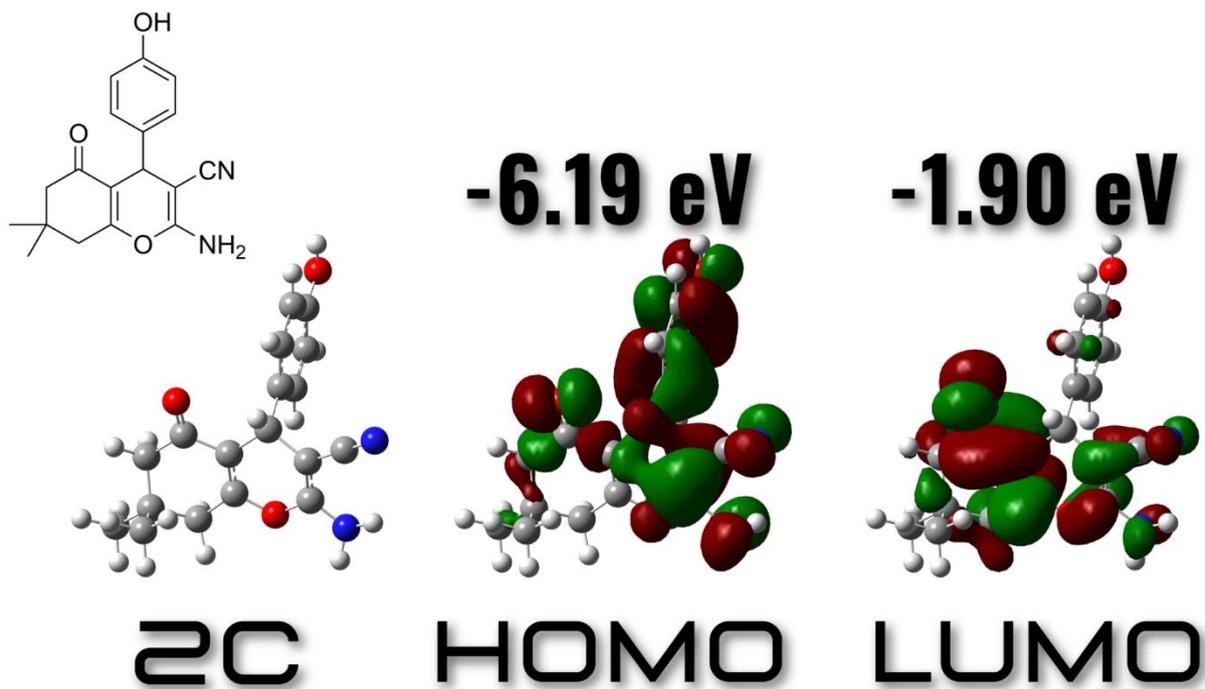
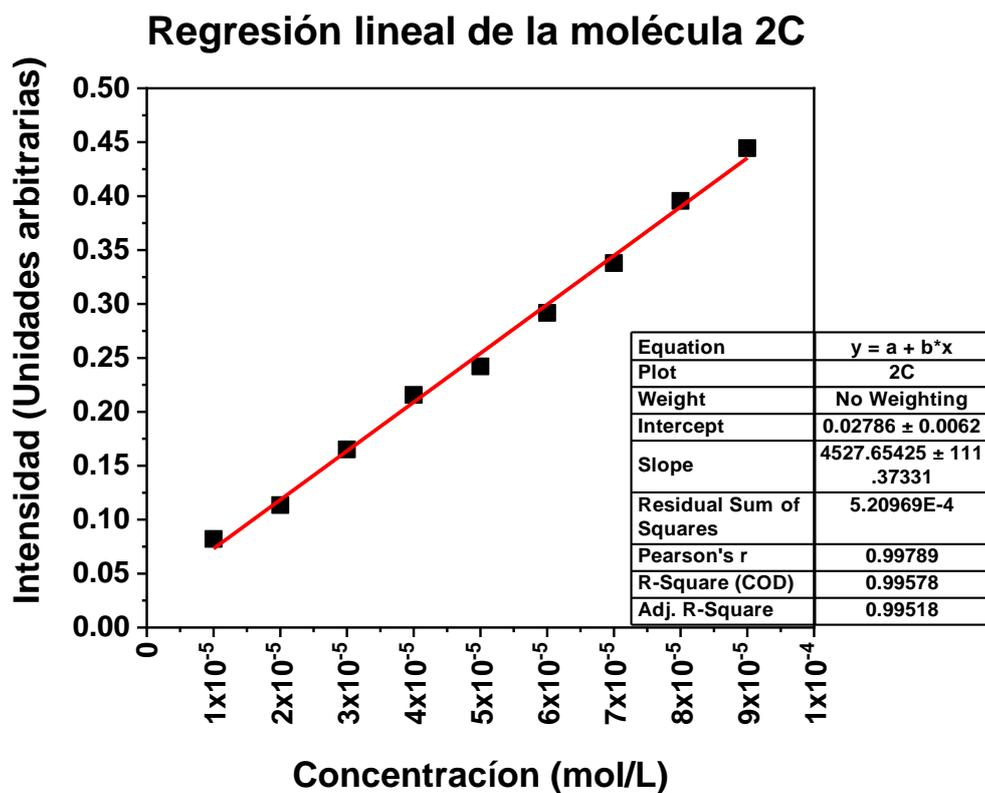


Figura 49. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 2C.

# Molécula

# 1D

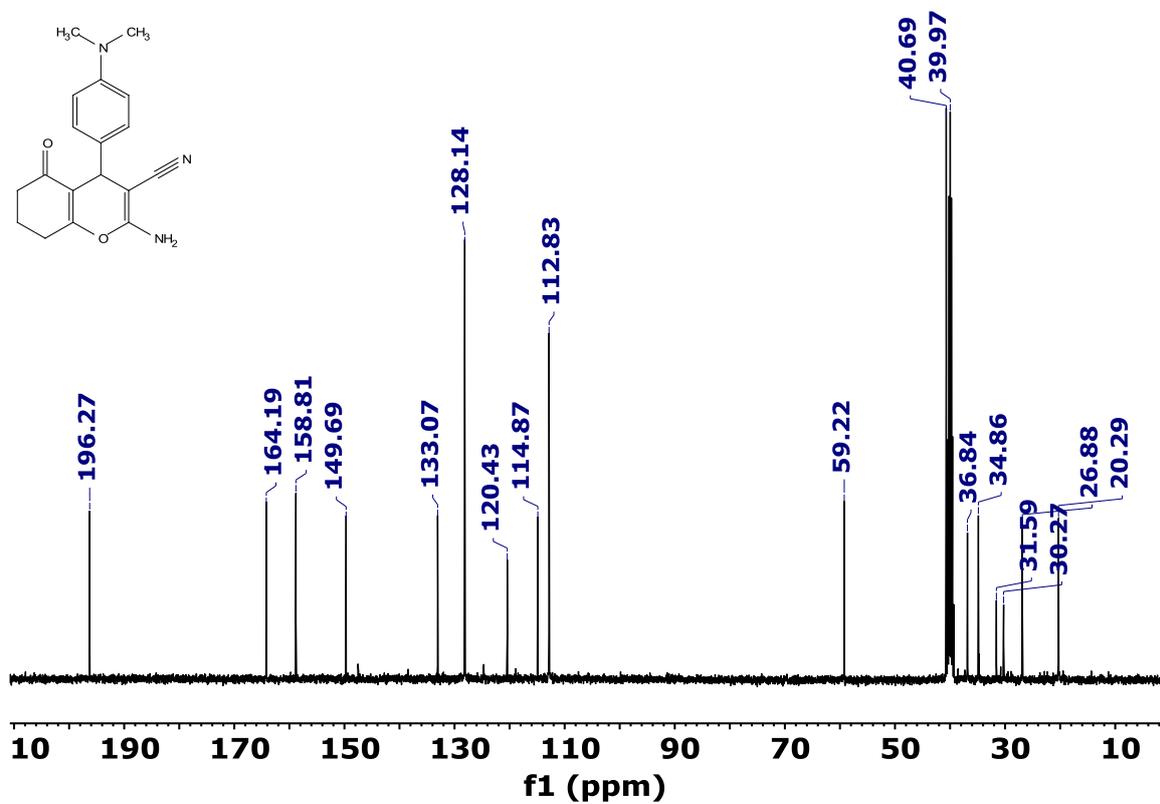
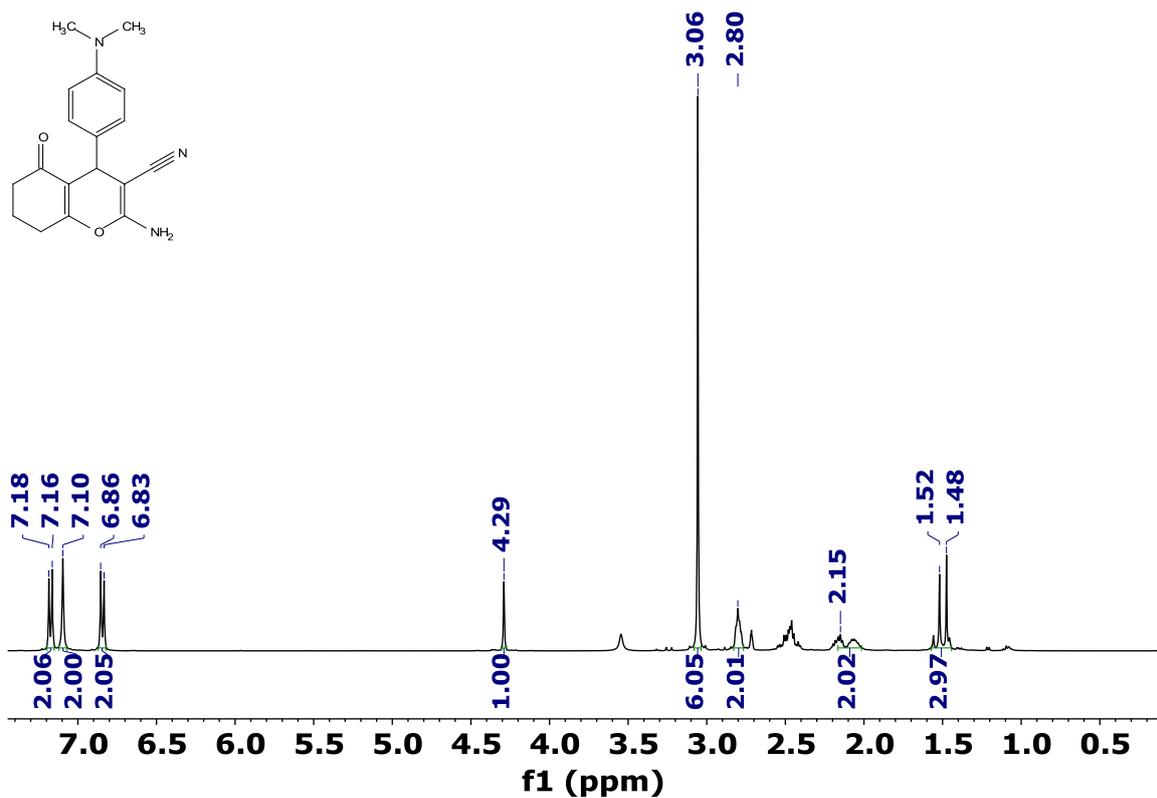


Figura 50. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (imagen superior) a 400 MHz y  $^{13}\text{C}$  (imagen inferior) a 101 MHz de la molécula 1D adquirido en DMSO- $d_6$ .

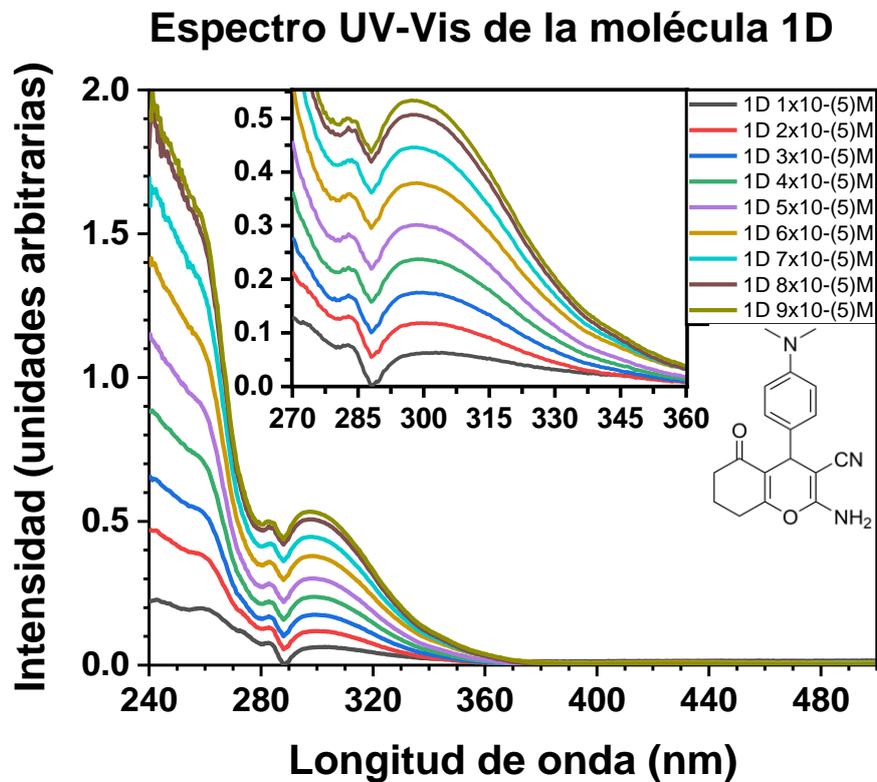
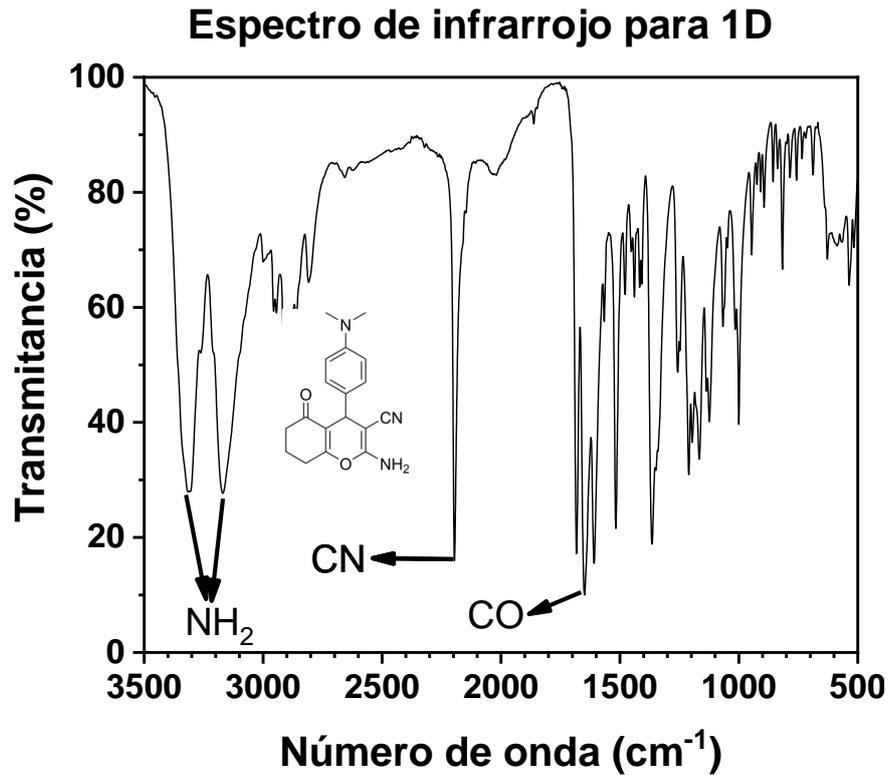
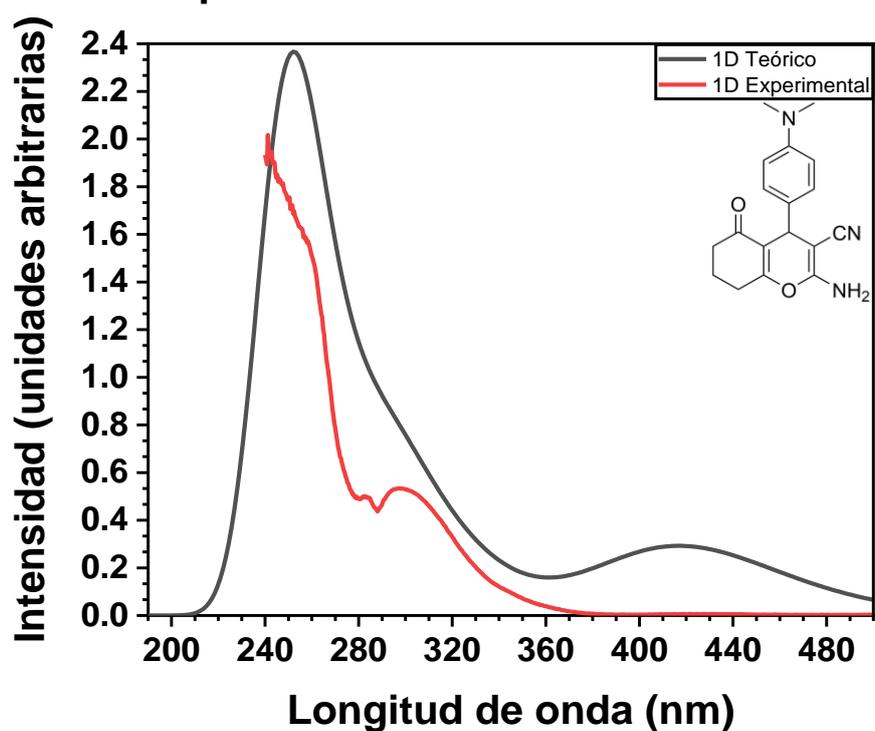


Figura 51. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 1D.

## Espectros UV-Vis de la molécula 1D



## Eg de la molécula 1D

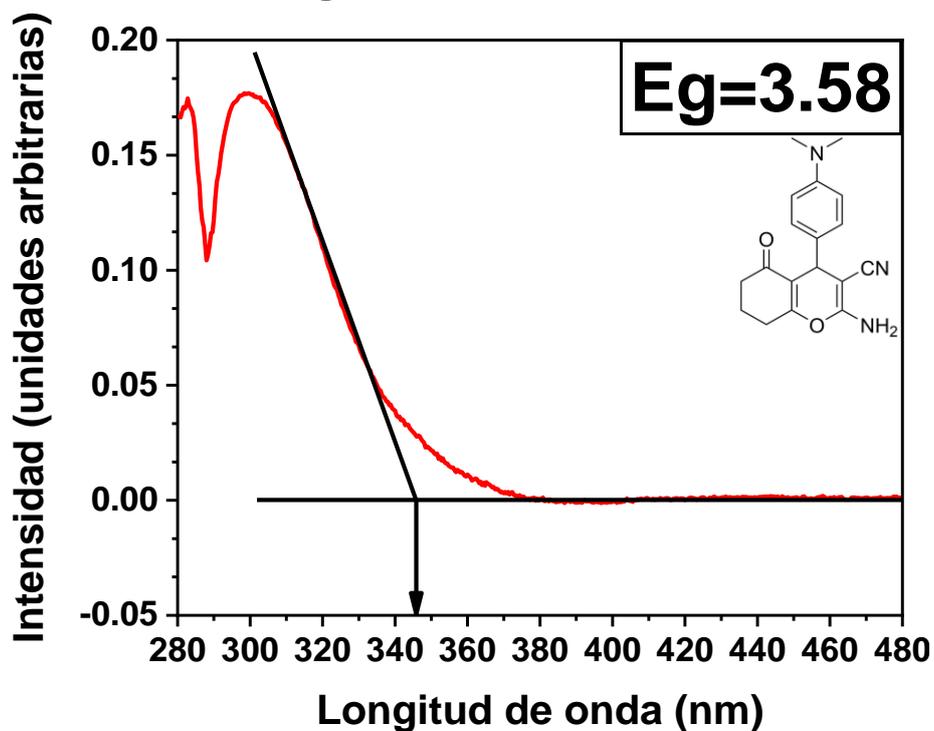


Figura 52. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del  $E_g$  (imagen inferior) para la molécula 1D.

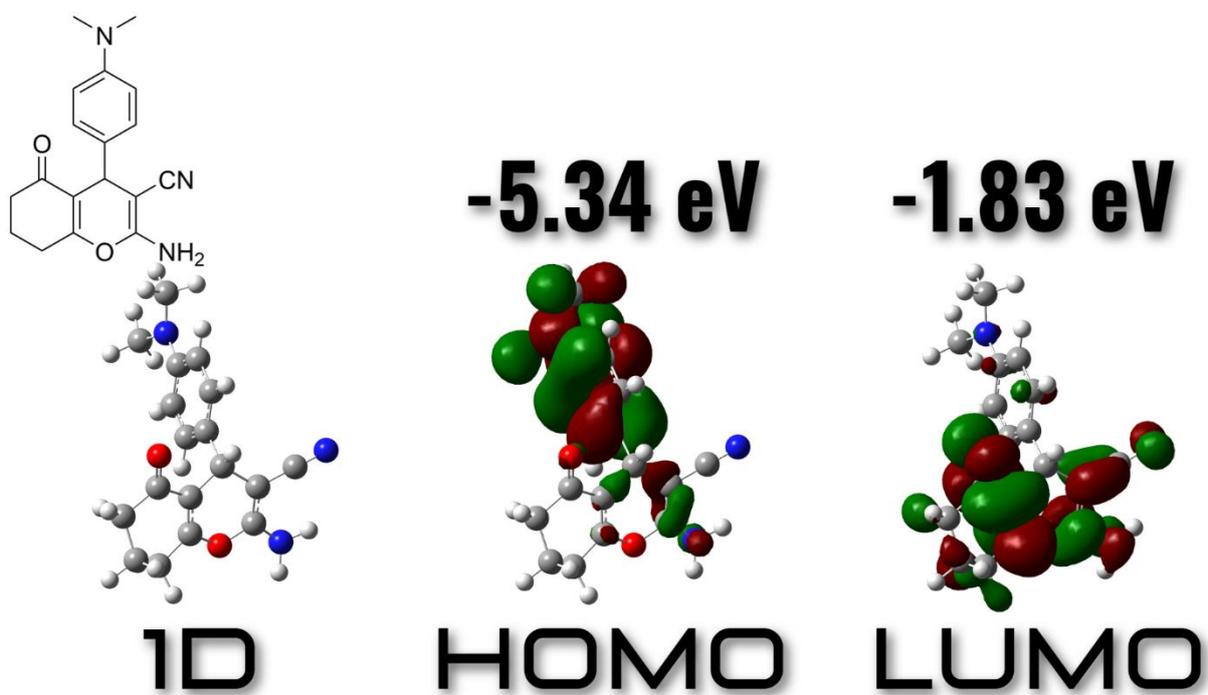
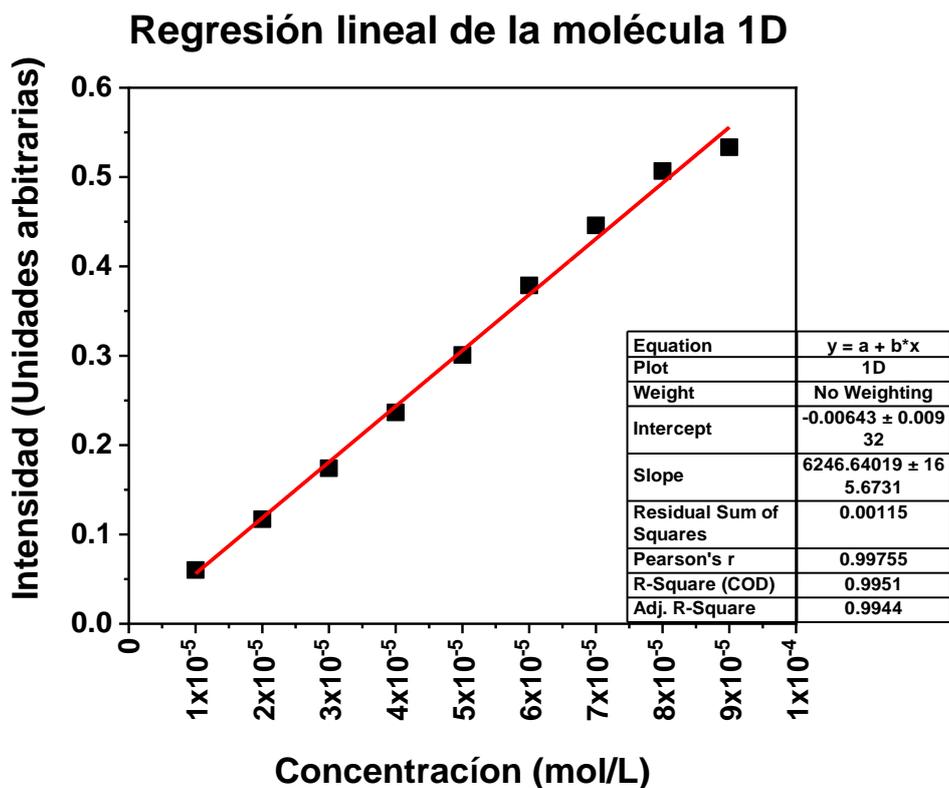


Figura 53. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 1D.

# Molécula

# 2D

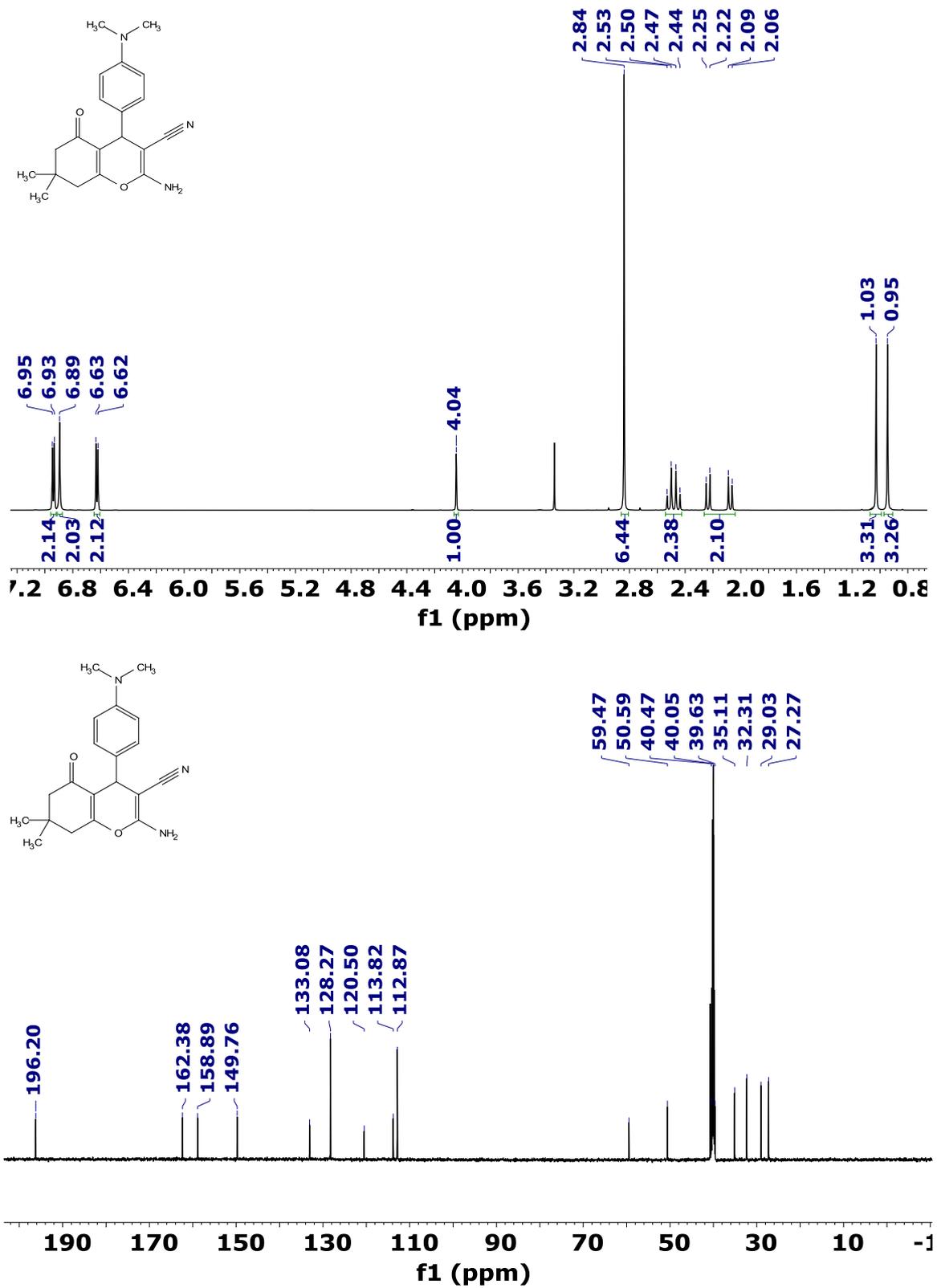


Figura 54. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (imagen superior) a 600 MHz y <sup>13</sup>C (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 2D adquirido en DMSO-d<sub>6</sub>.

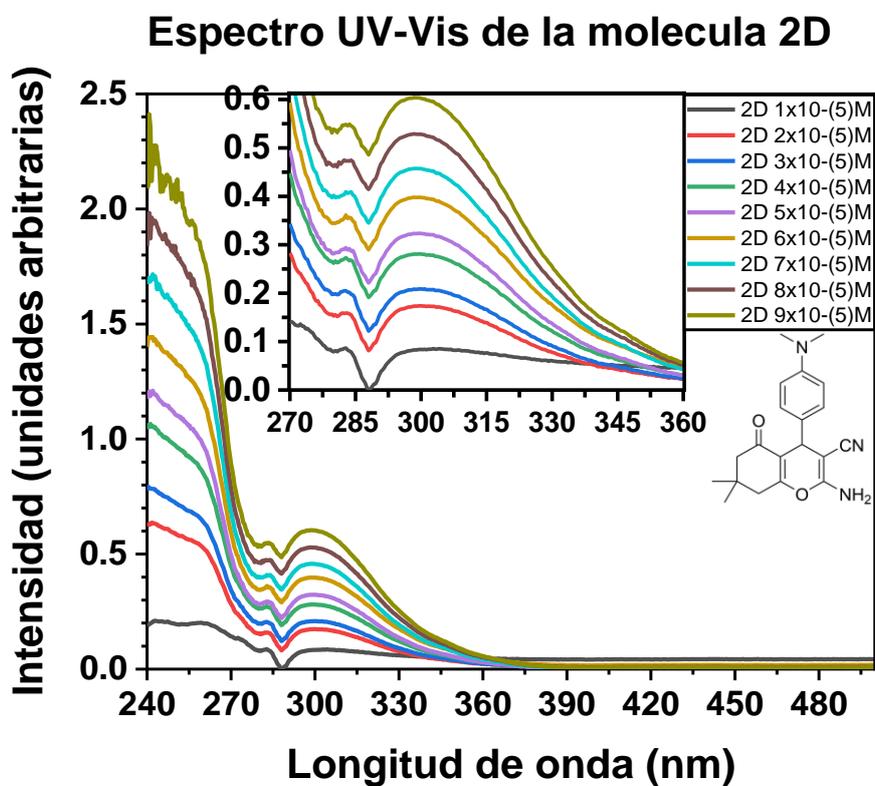
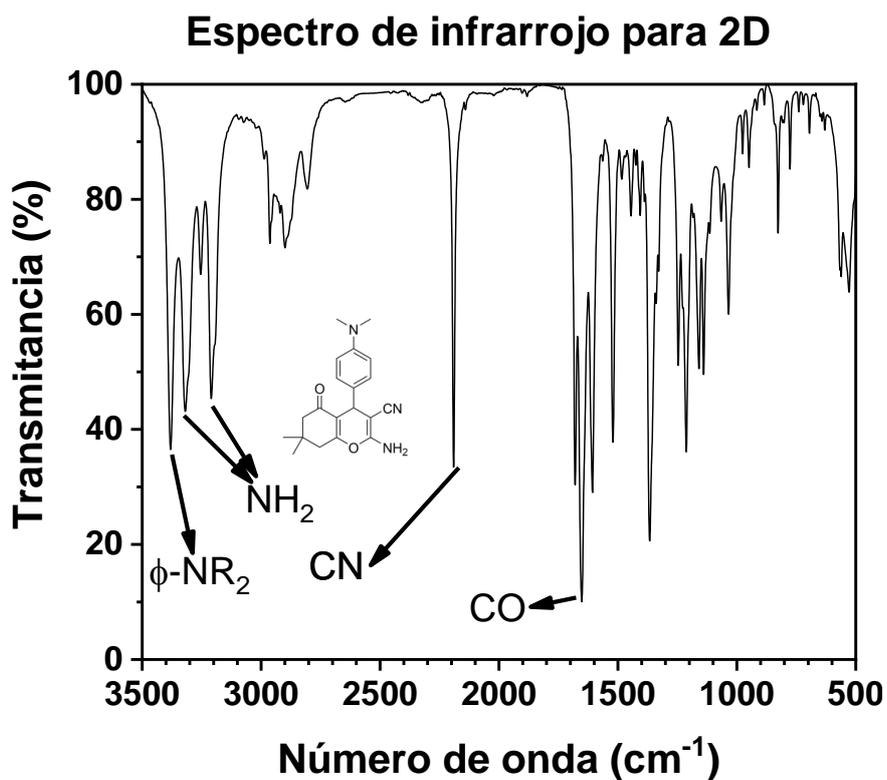
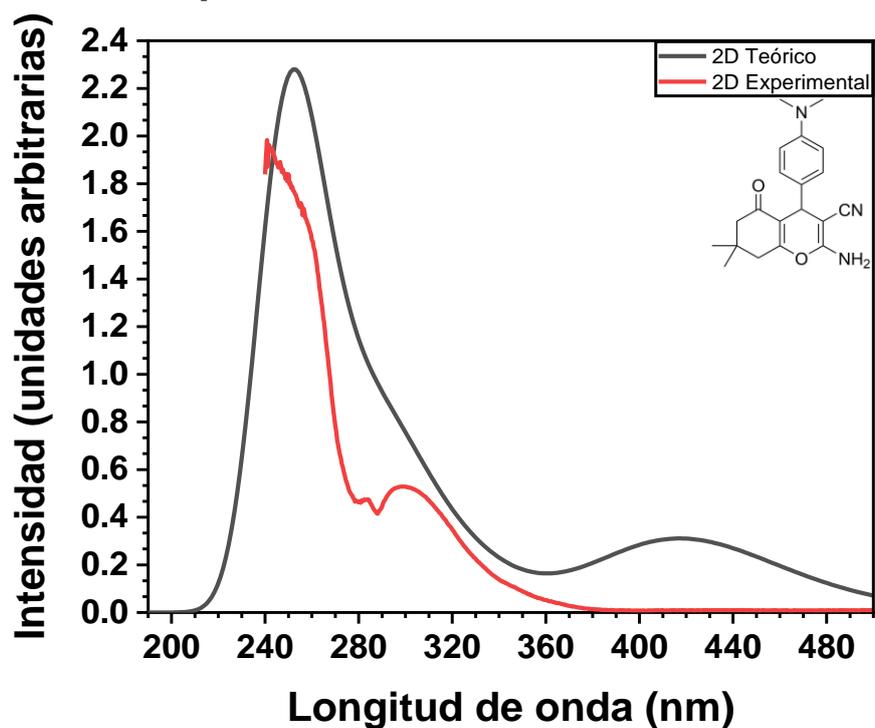


Figura 55. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 2D.

## Espectros UV-Vis de la molécula 2D



## Eg de la molécula 2D

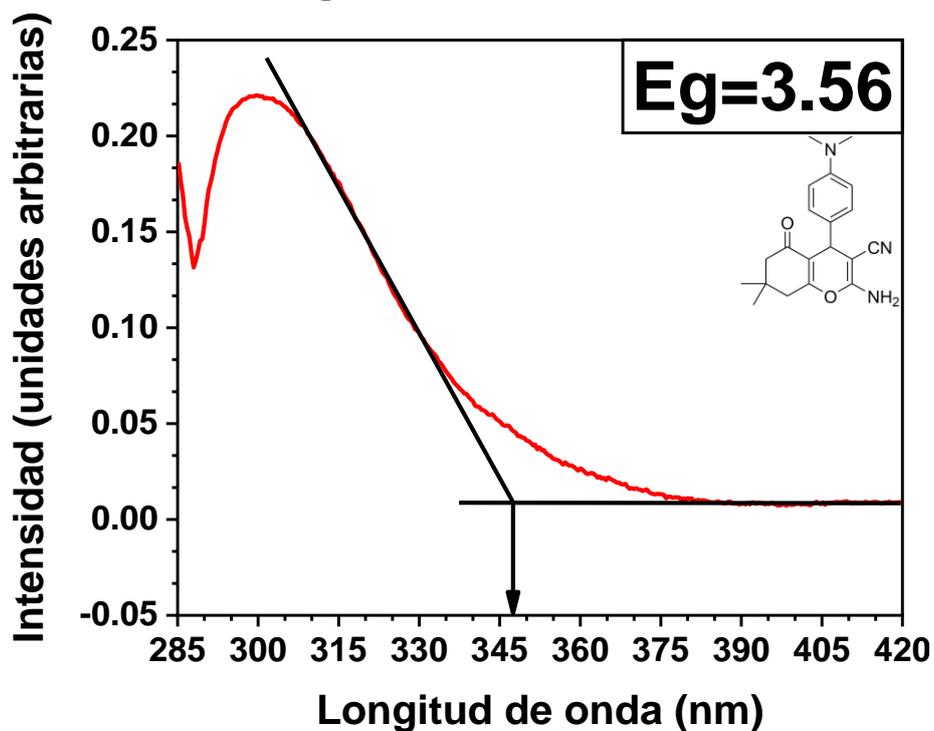


Figura 56. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del  $E_g$  (imagen inferior) para la molécula 2D.

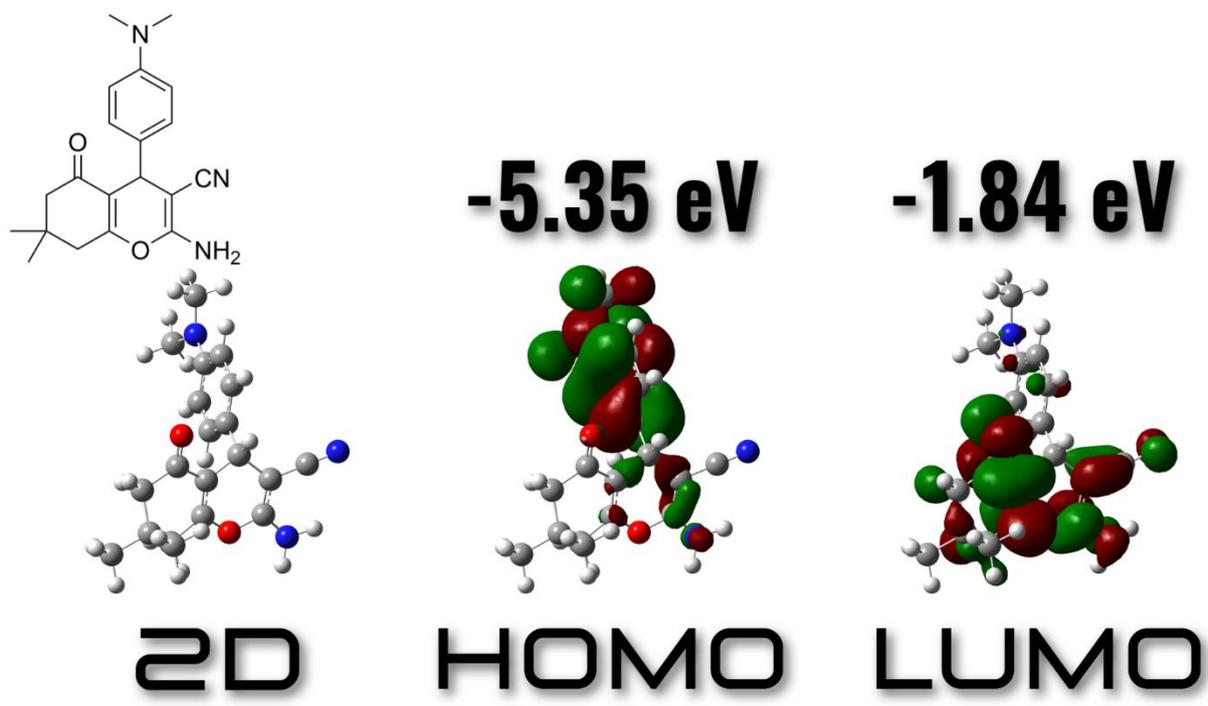
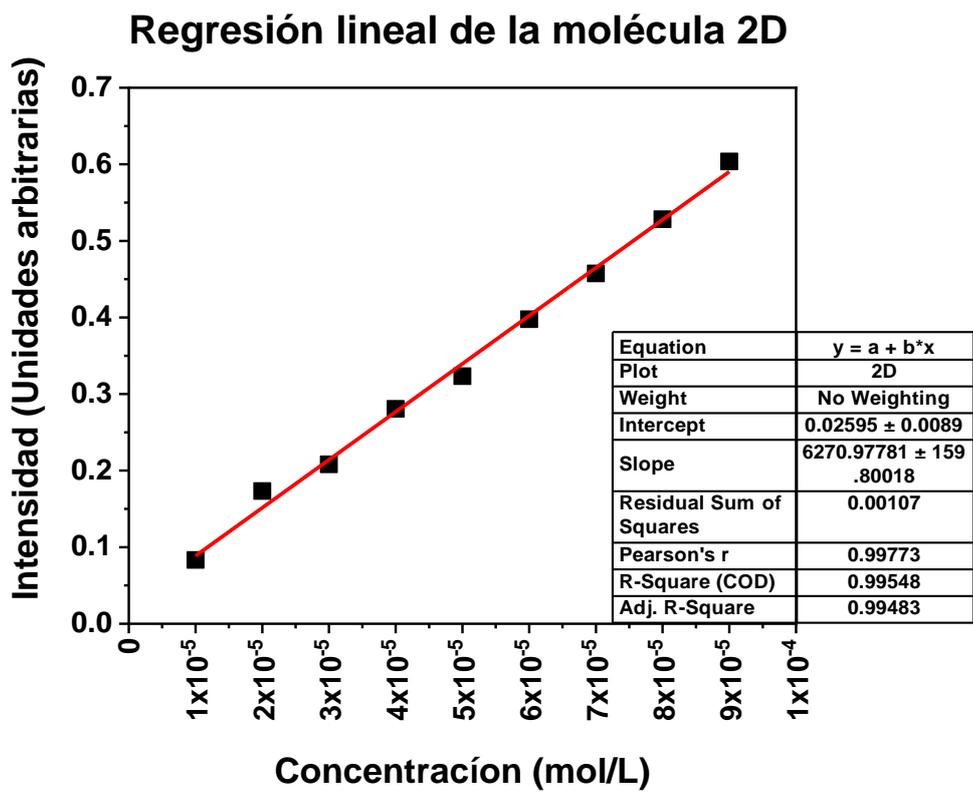


Figura 57. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 2D.

# Molécula

# 1E

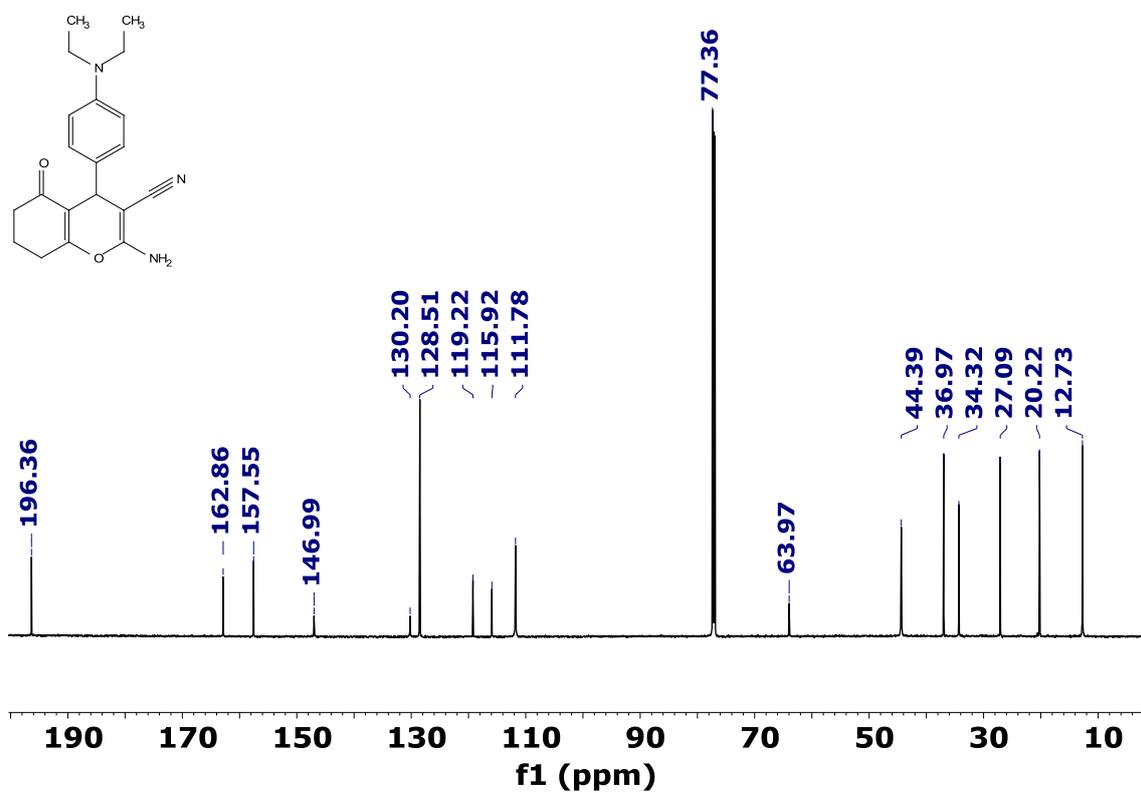
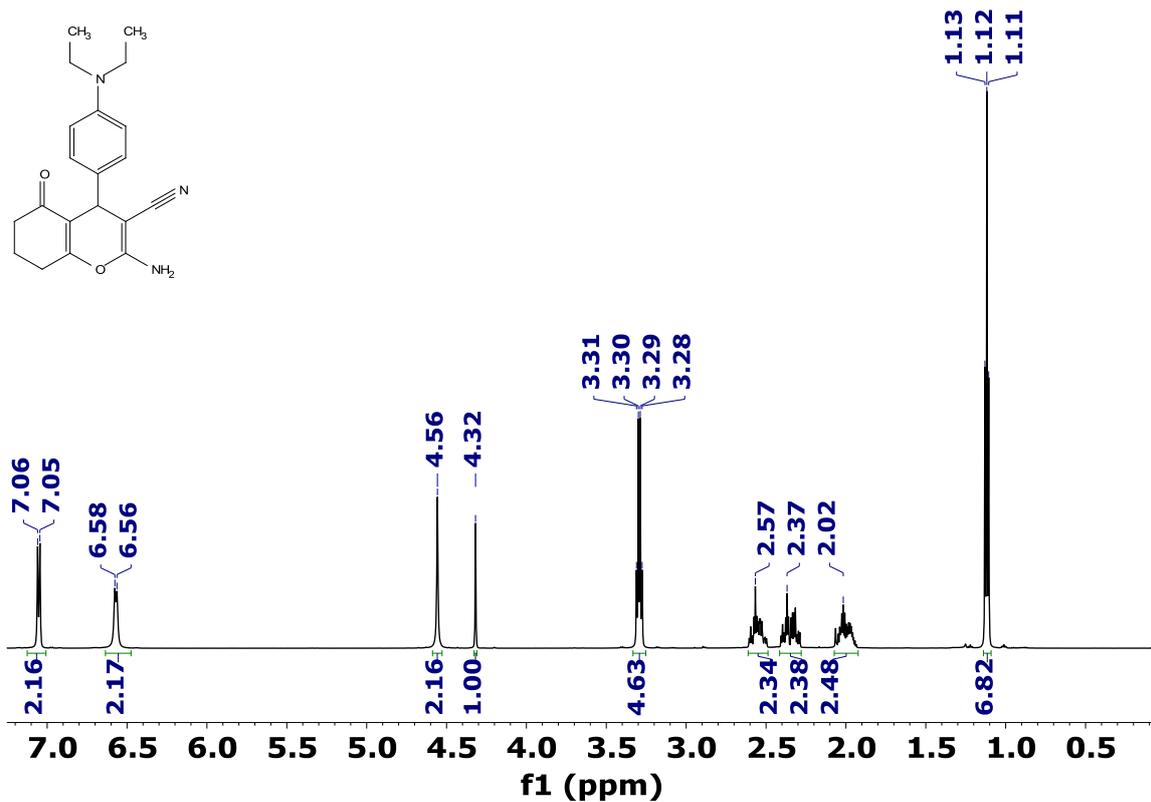


Figura 58. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (imagen superior) a 600 MHz y  $^{13}\text{C}$  (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 1E adquirido en DMSO- $d_6$ .

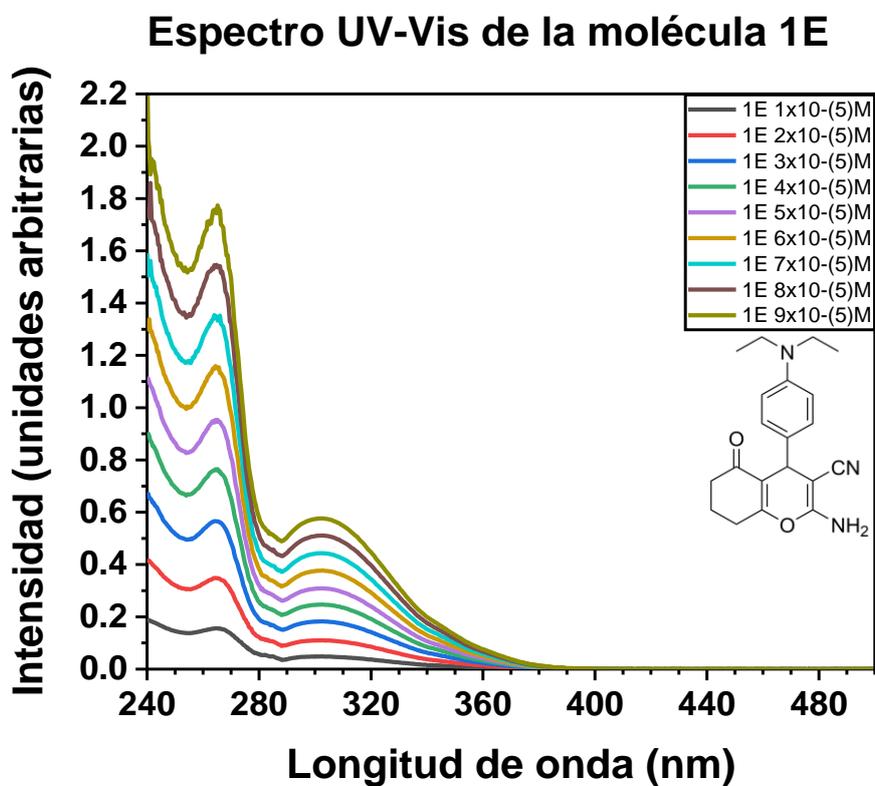
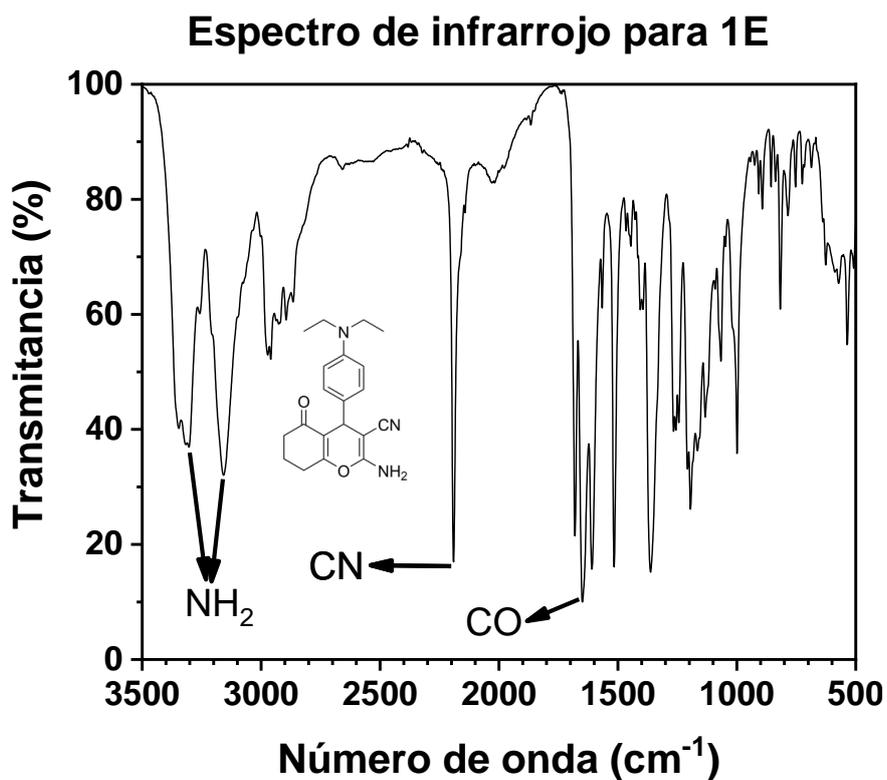
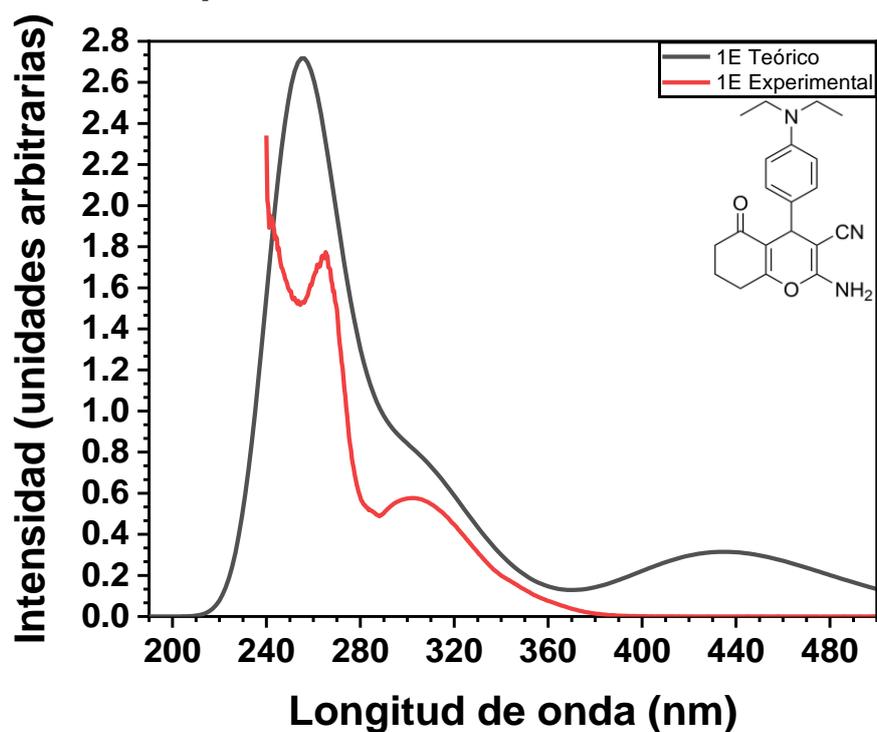


Figura 59. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 1E.

## Espectros UV-Vis de la molécula 1E



## Eg de la molécula 1E

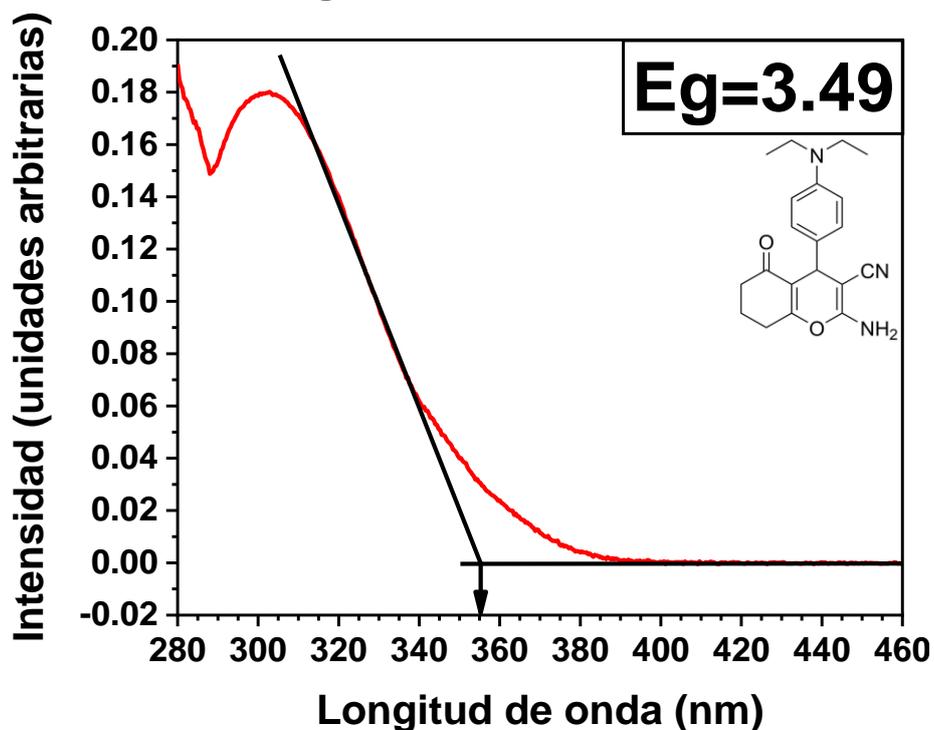


Figura 60. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del Eg (imagen inferior) para la molécula 1E.

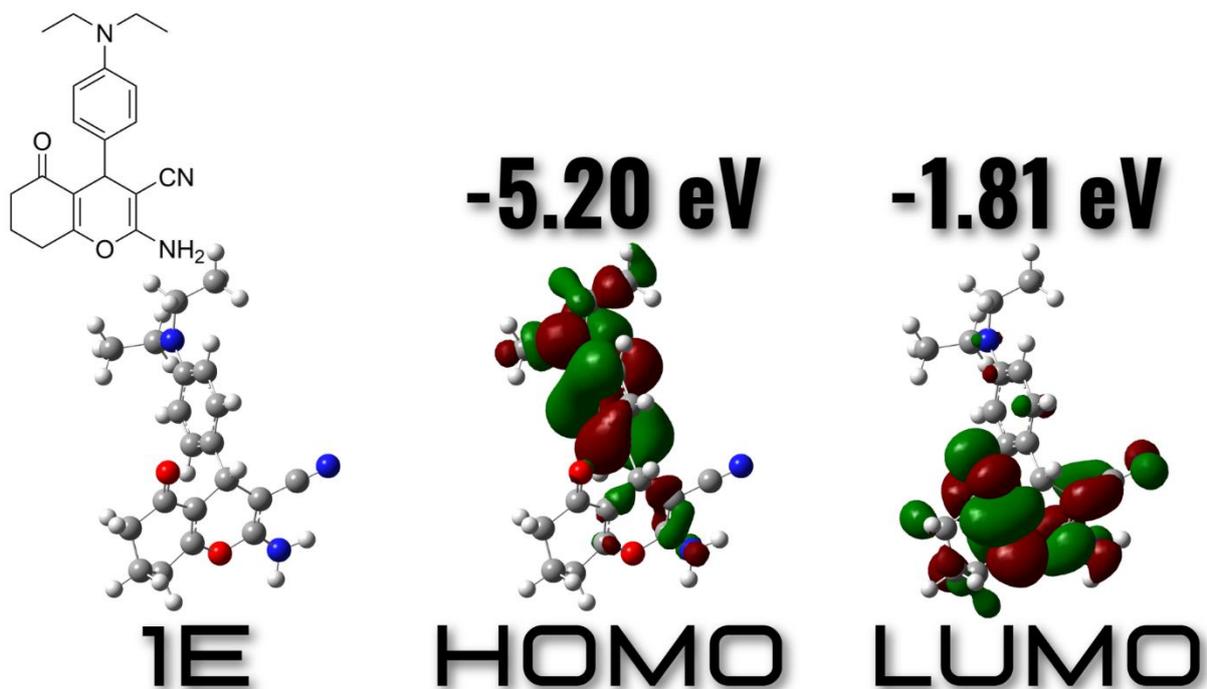
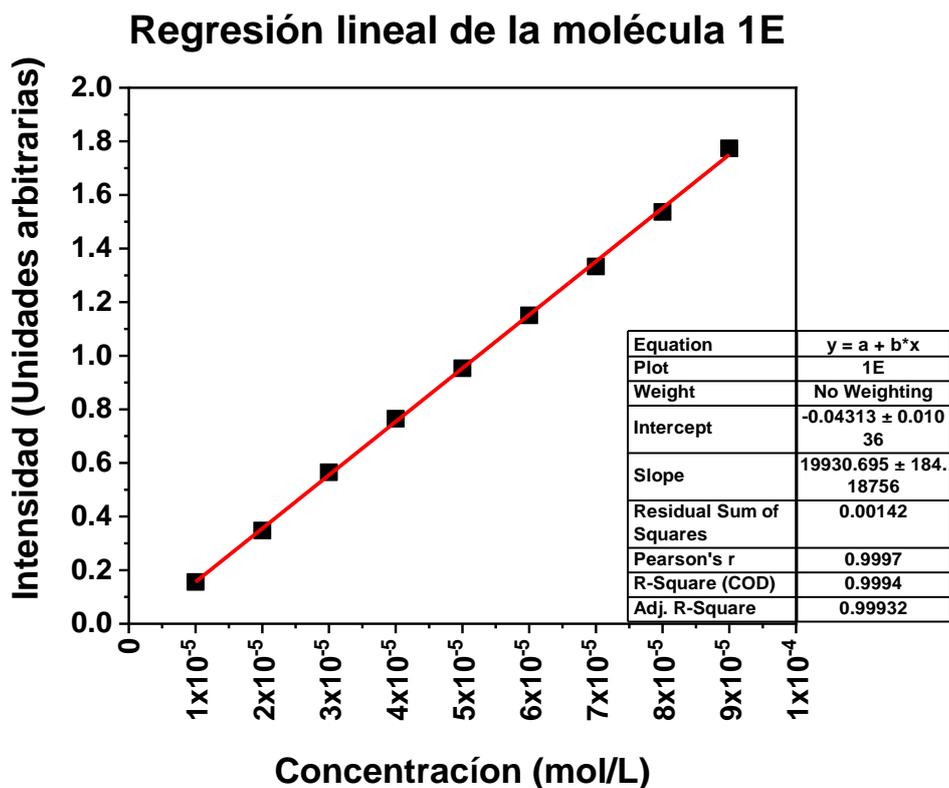


Figura 61. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 1E.

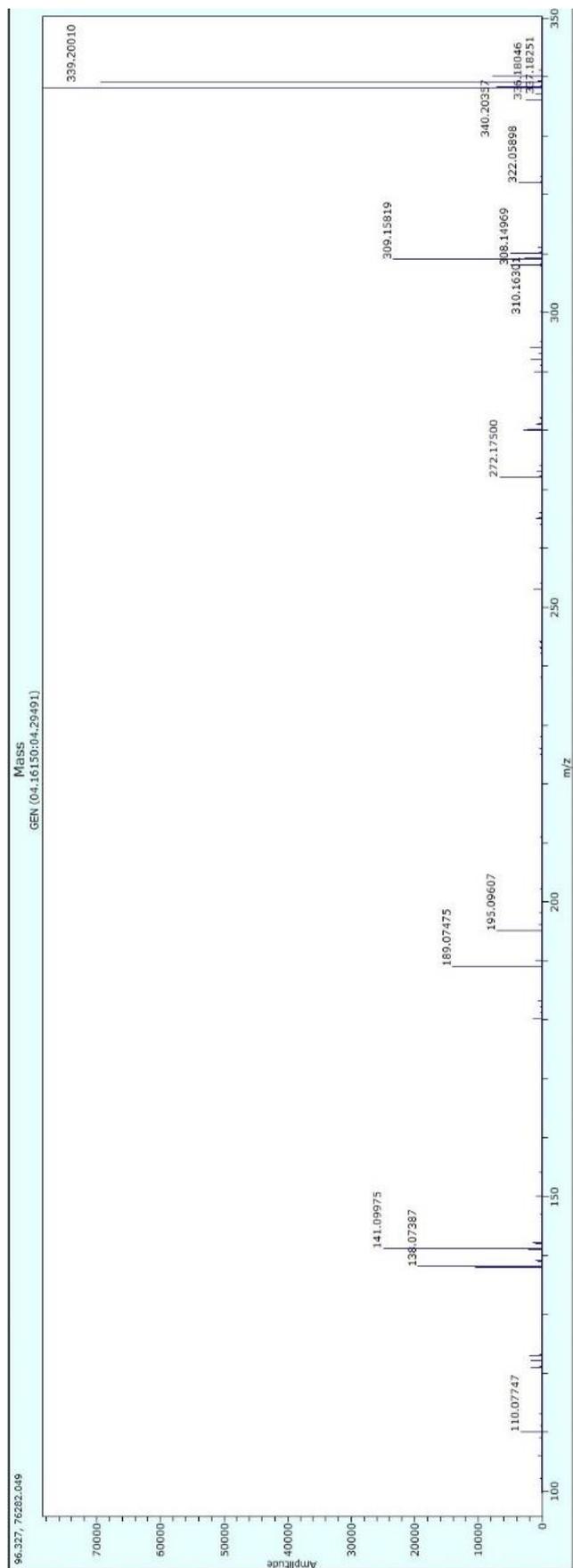


Figura 62. Espectro de masas por técnica APCI para la molécula 1E.

# Molécula

# 2E

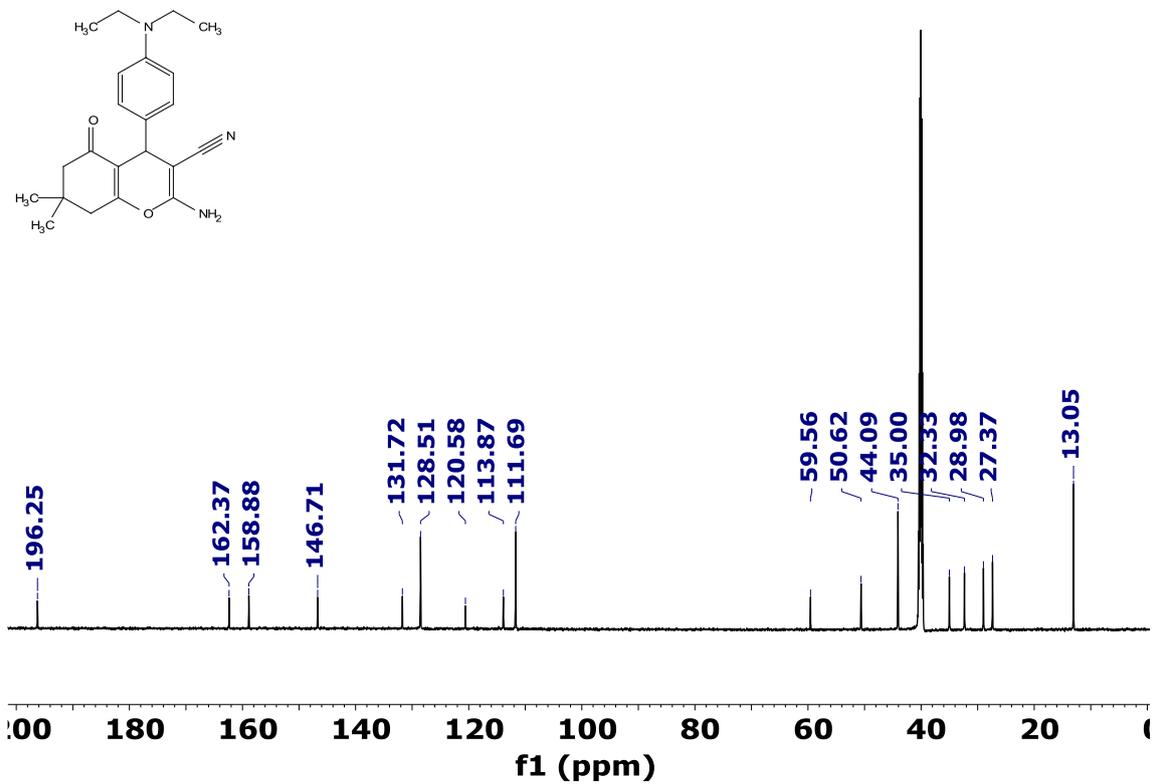
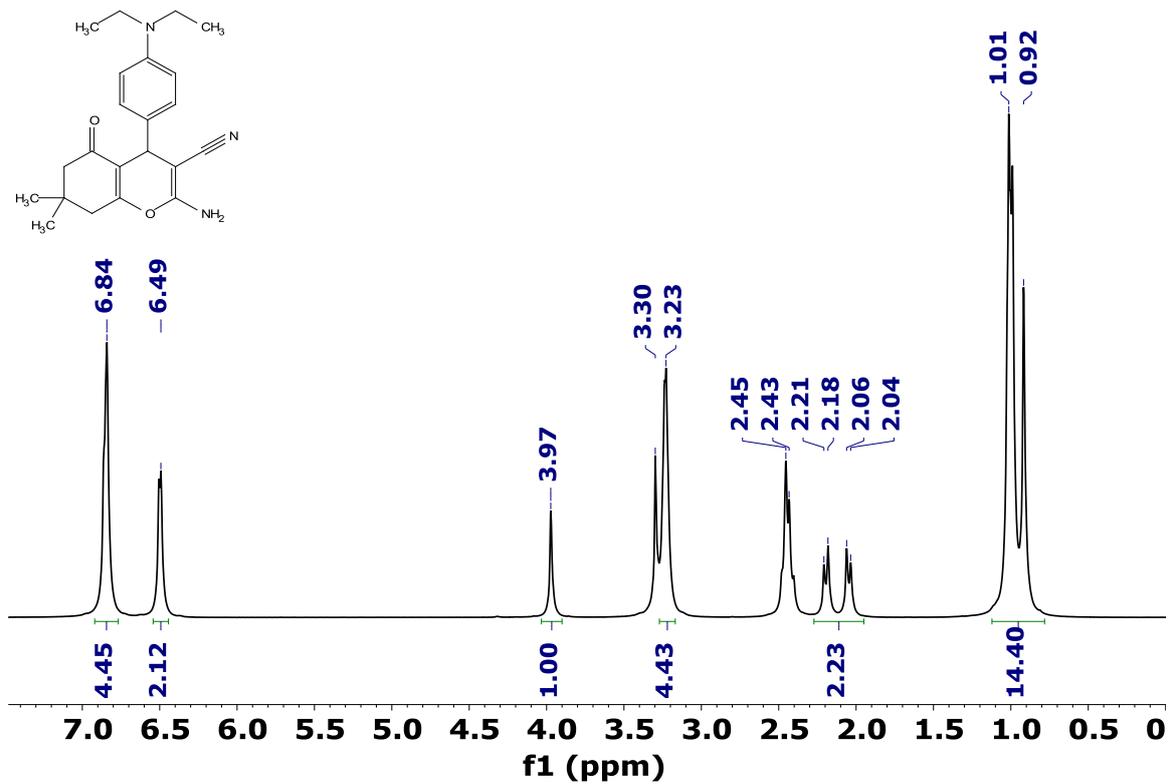


Figura 63. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (imagen superior) a 600 MHz y  $^{13}\text{C}$  (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 2E adquirido en DMSO- $d_6$ .

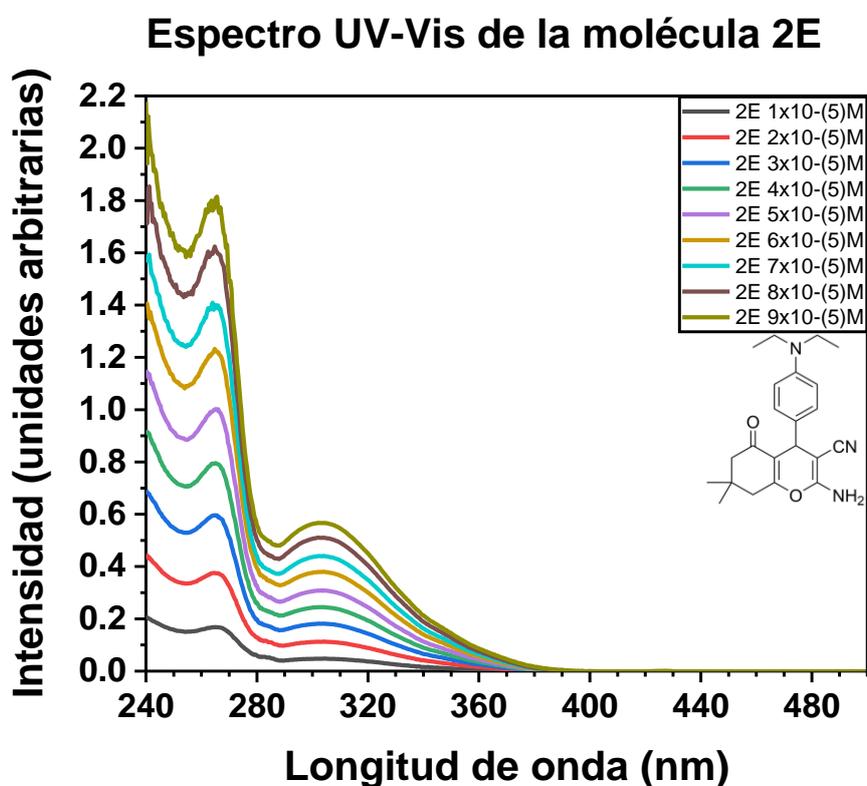
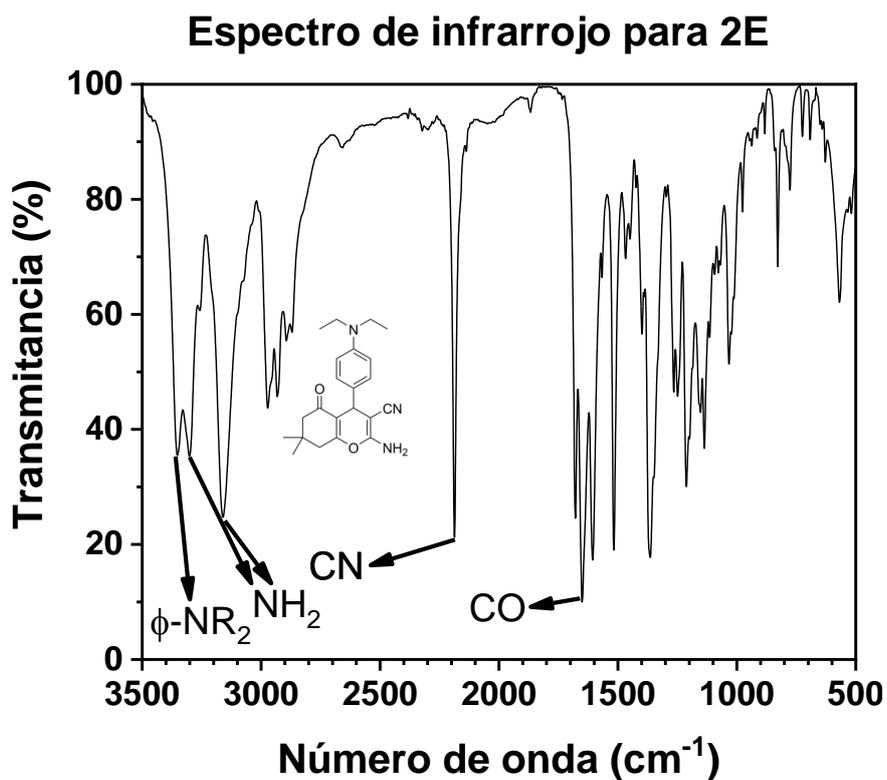


Figura 64. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 2E.



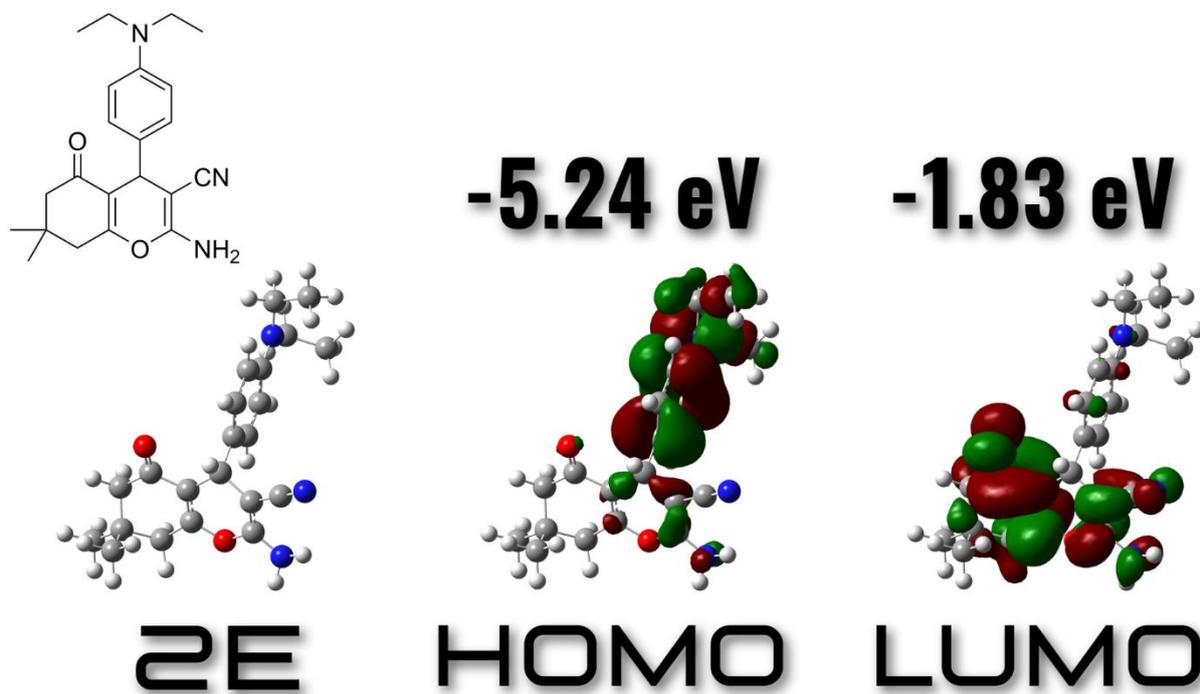
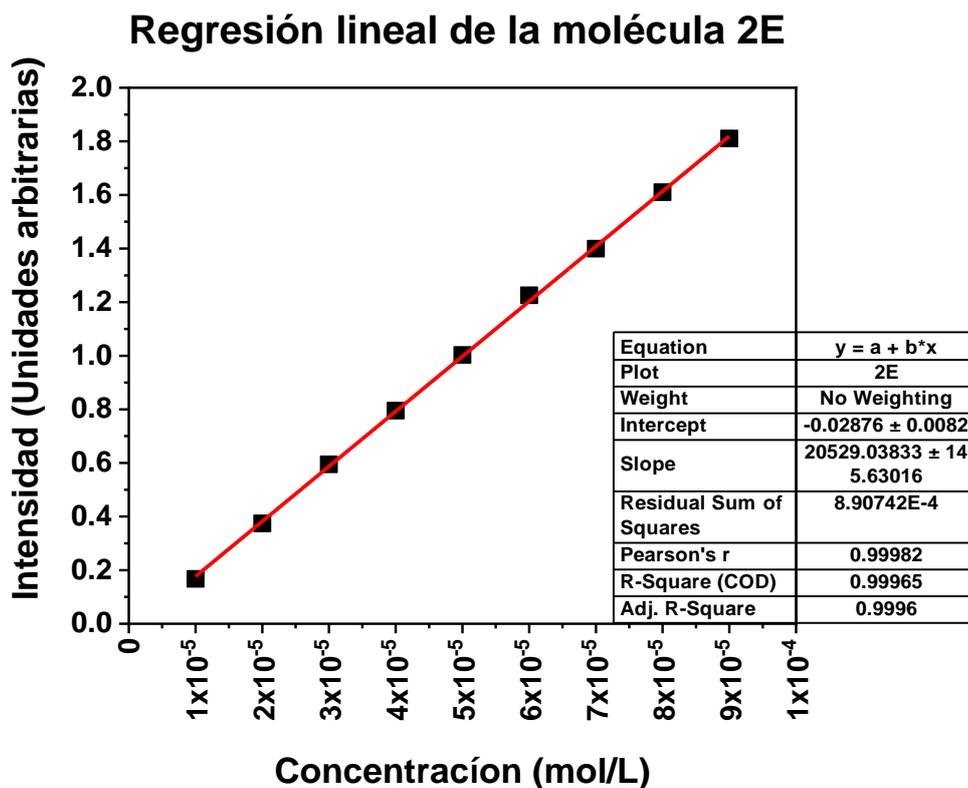


Figura 66. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 2E.

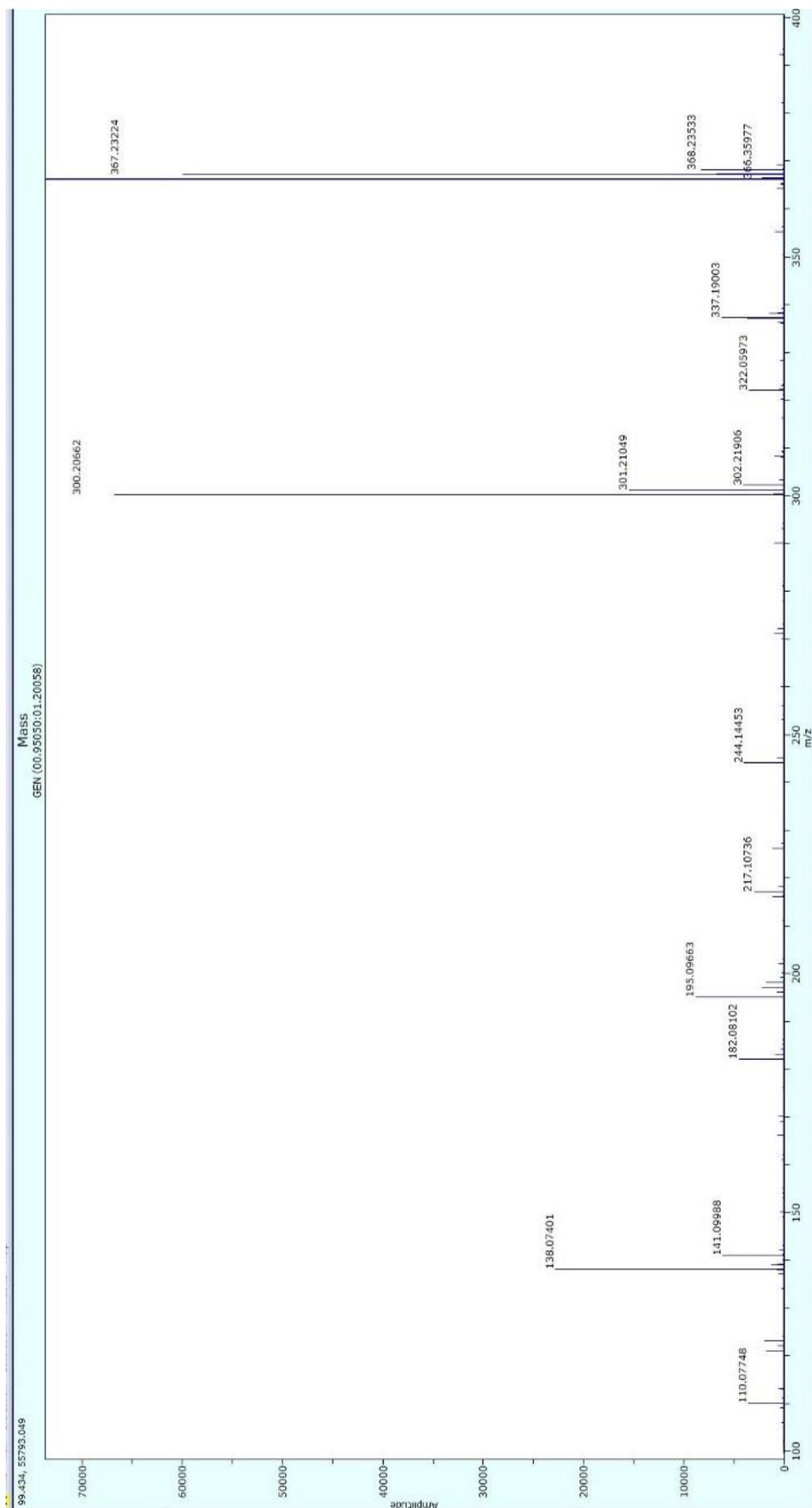


Figura 67. Espectro de masas por técnica APCI para la molécula 2E.

# Molécula

# 1F

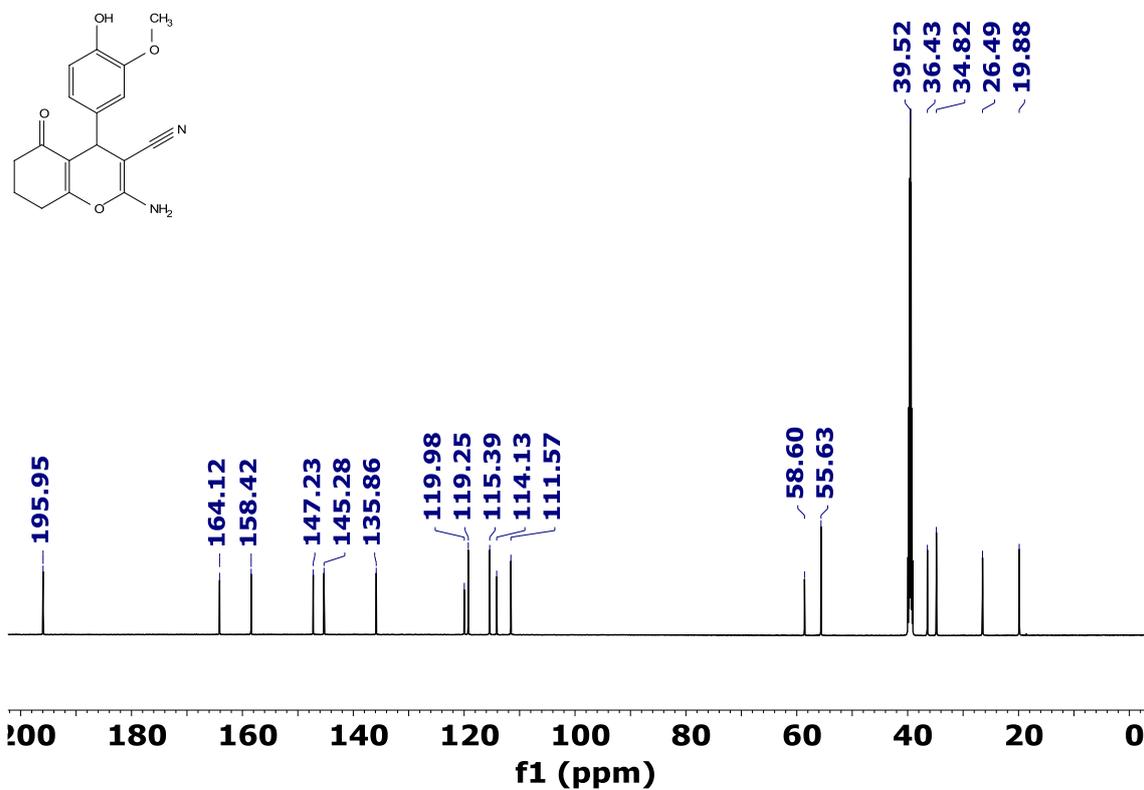
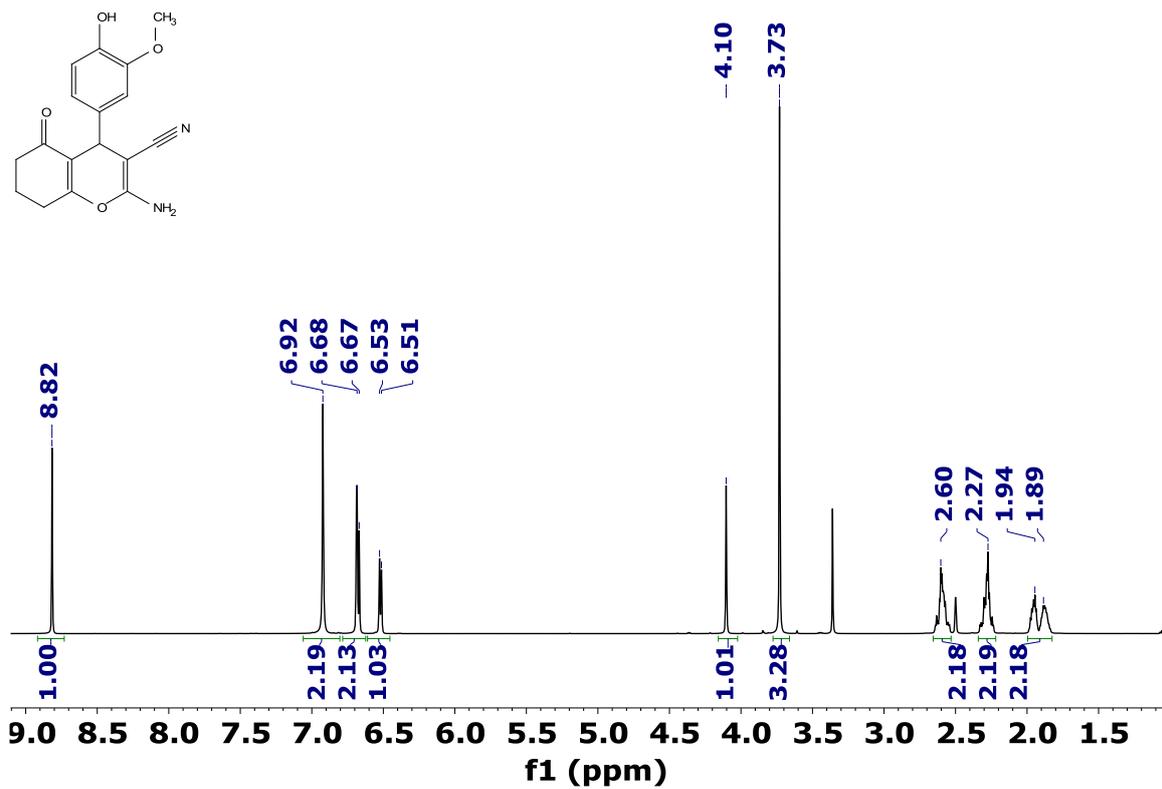


Figura 68. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (imagen superior) a 600 MHz y <sup>13</sup>C (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 1F adquirido en DMSO-d<sub>6</sub>.

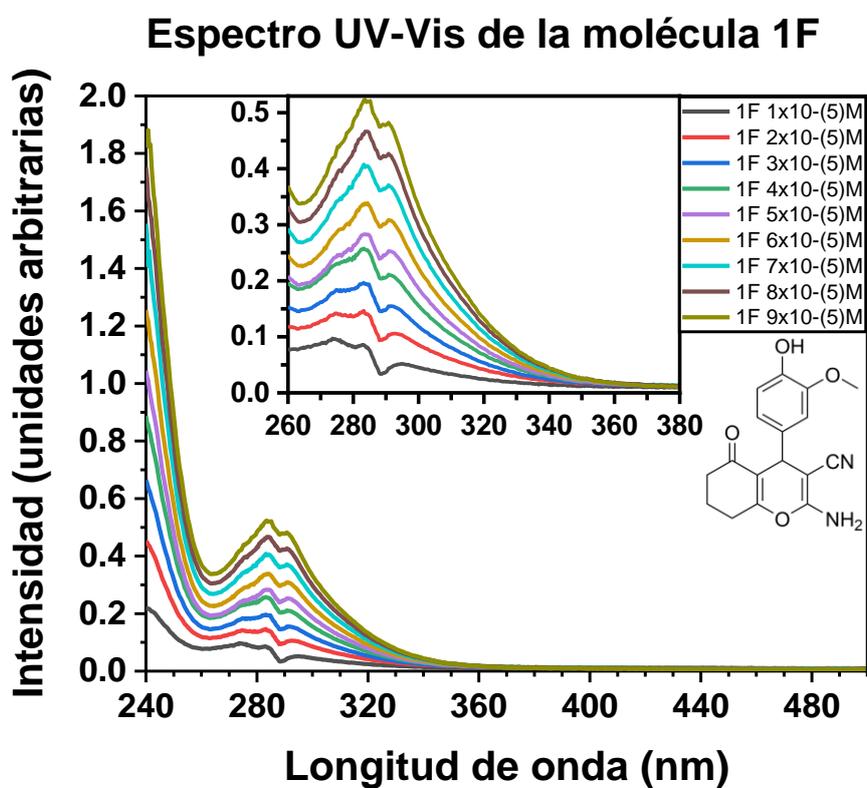
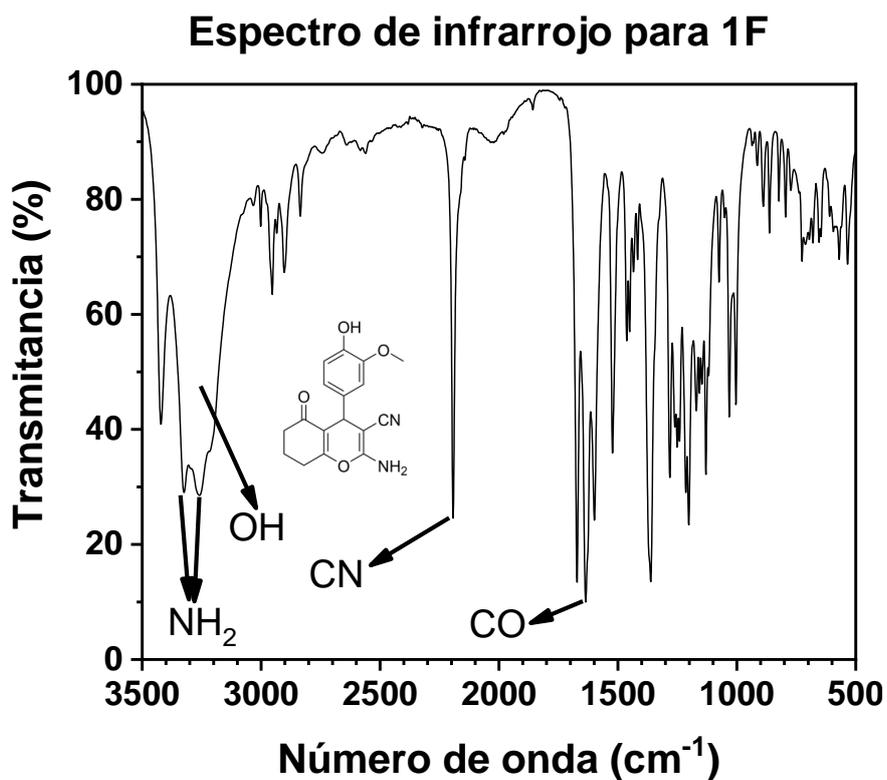
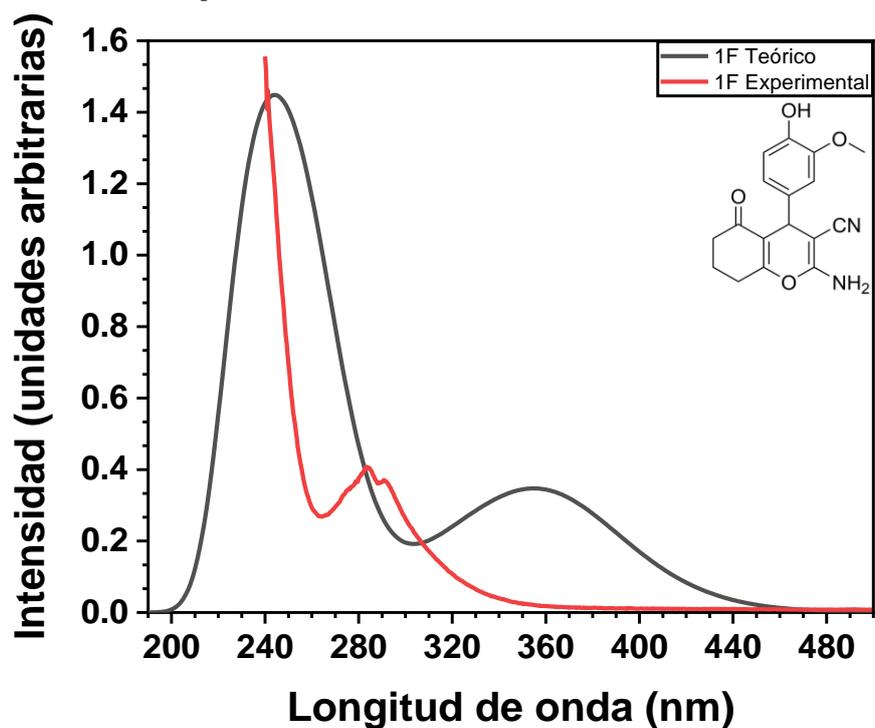


Figura 69. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 1F.

### Espectros UV-Vis de la molécula 1F



### Eg de la molécula 1F

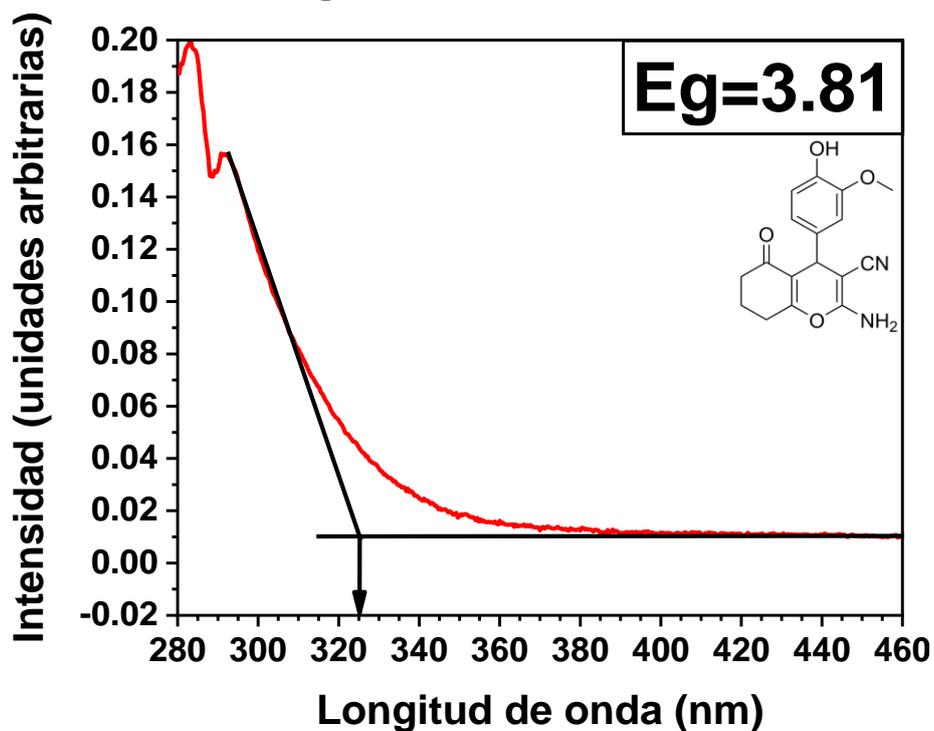


Figura 70. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del  $E_g$  (imagen inferior) para la molécula 1F.

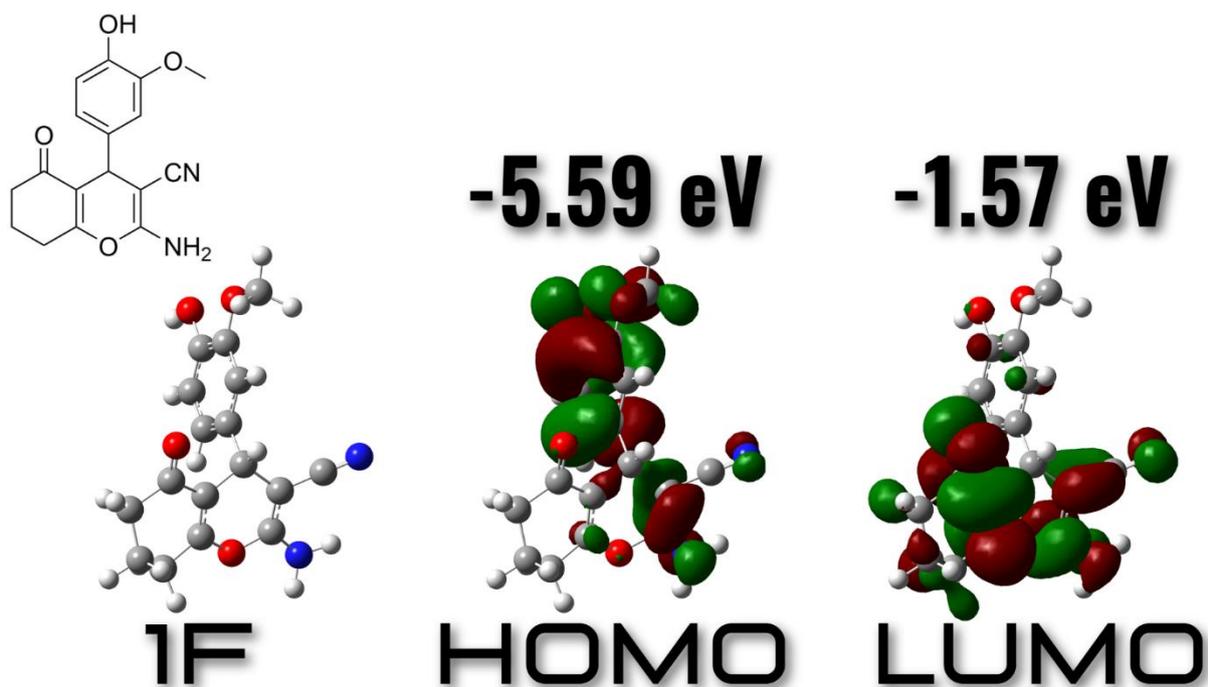
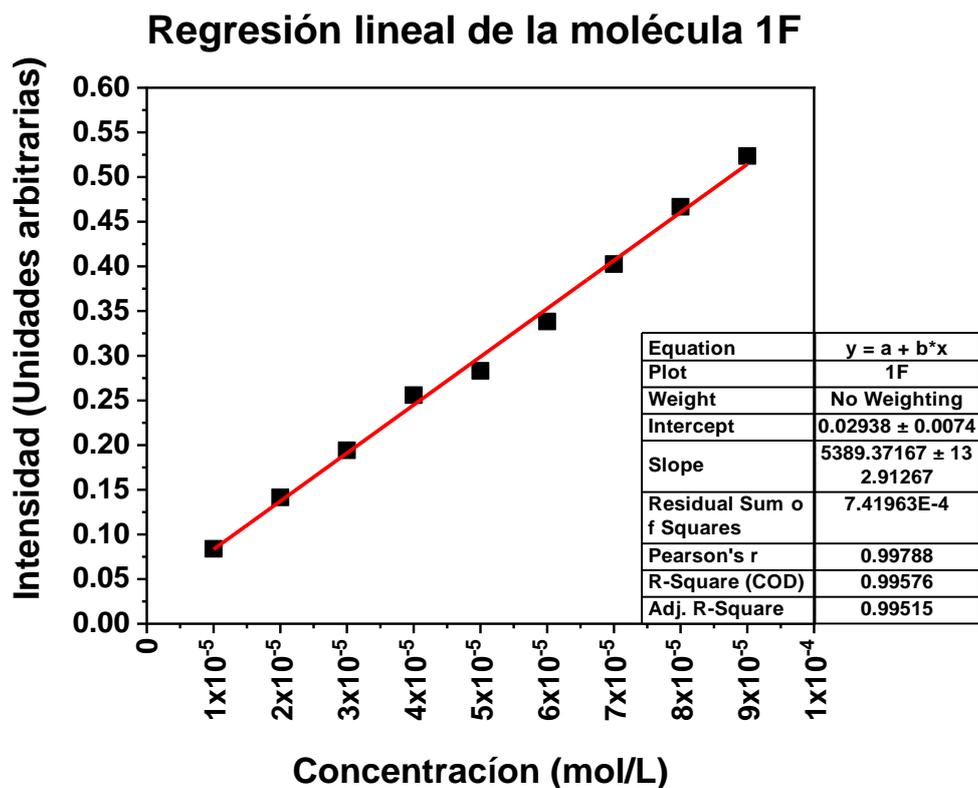


Figura 71. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 1F.

# Molécula

# 2F

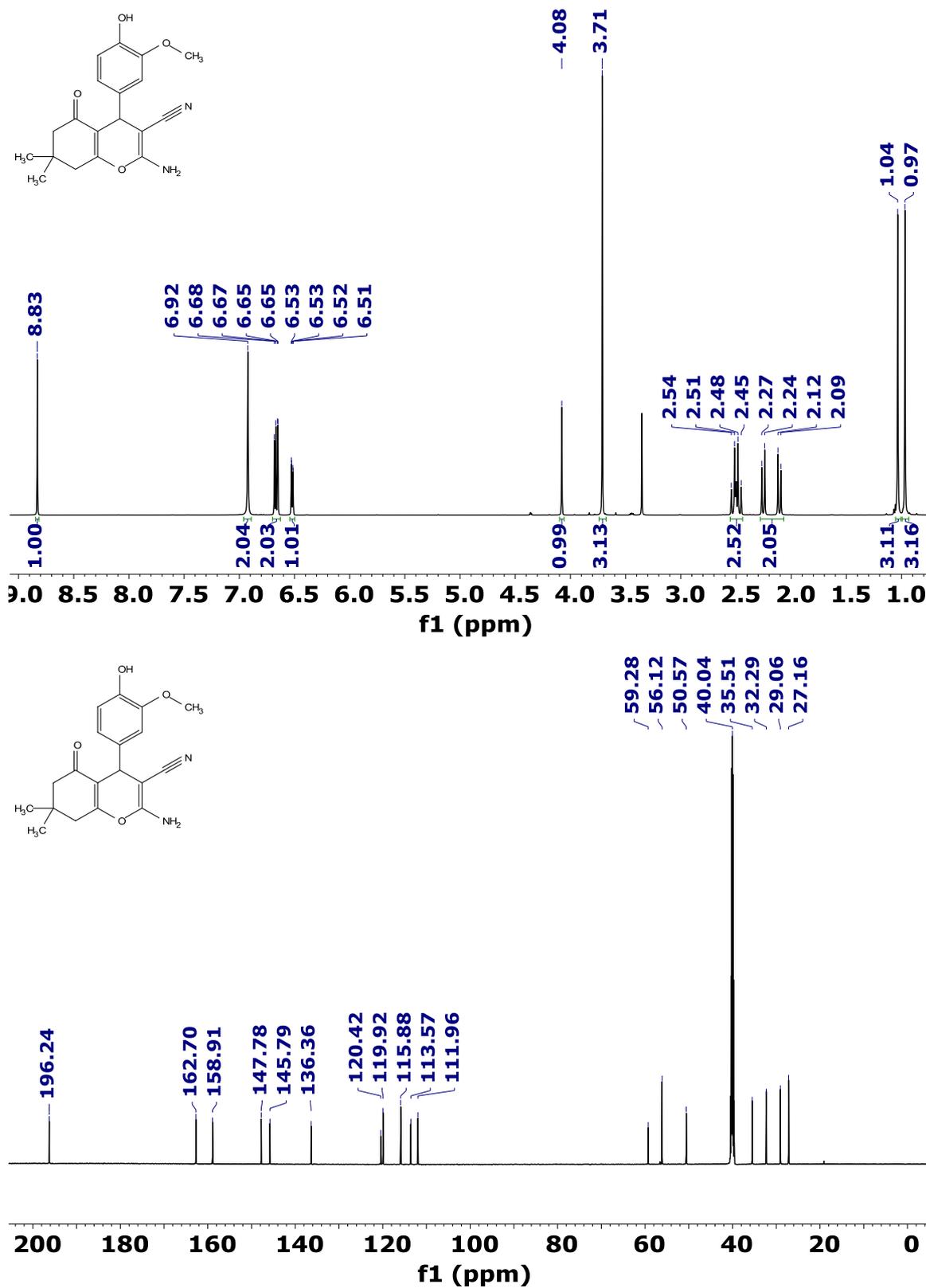


Figura 72. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (imagen superior) a 600 MHz y  $^{13}\text{C}$  (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 2F adquirido en DMSO- $d_6$ .

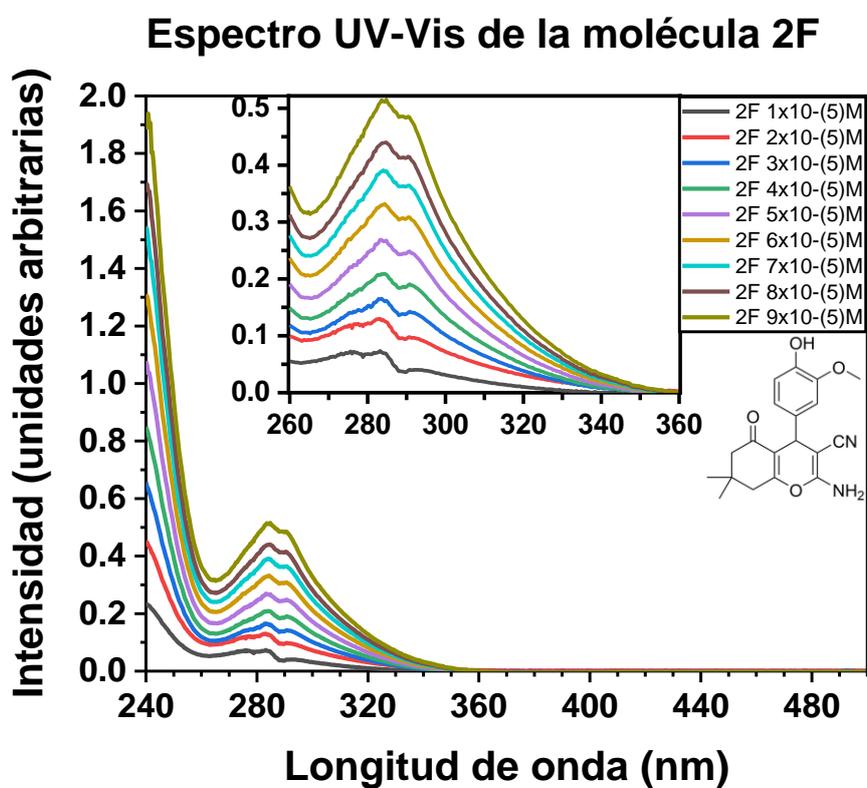
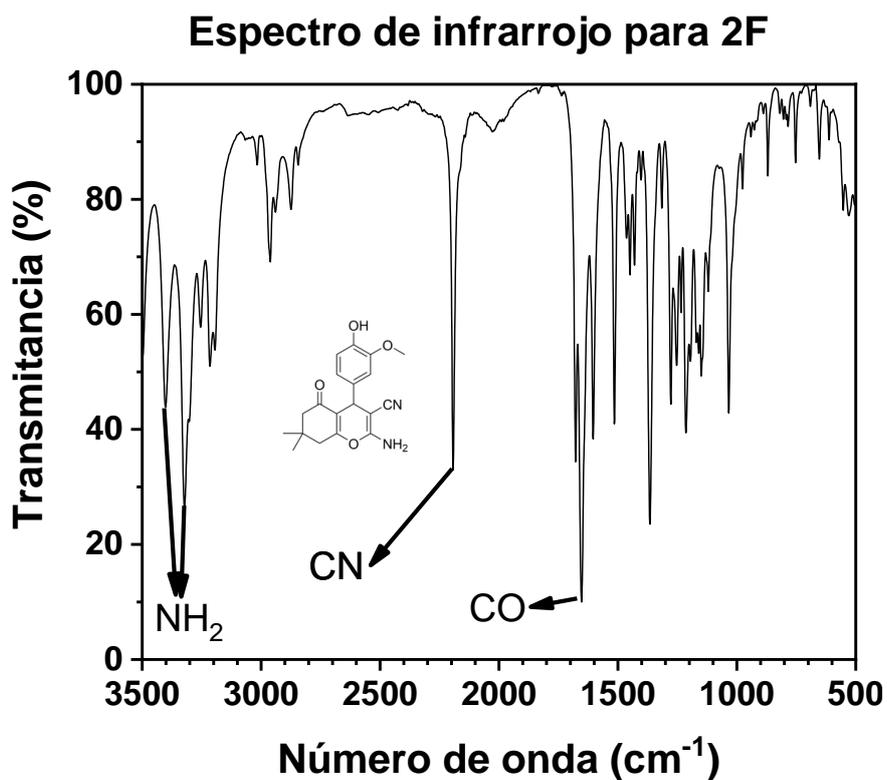
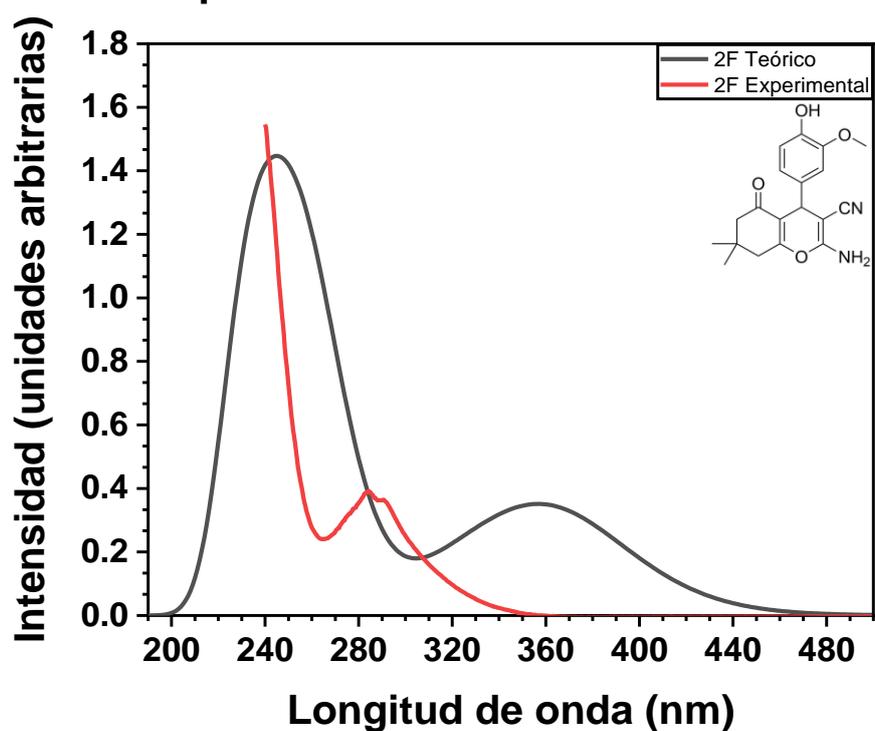


Figura 73. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 2F.

## Espectros UV-Vis de la molécula 2F



## Eg de la molécula 2F

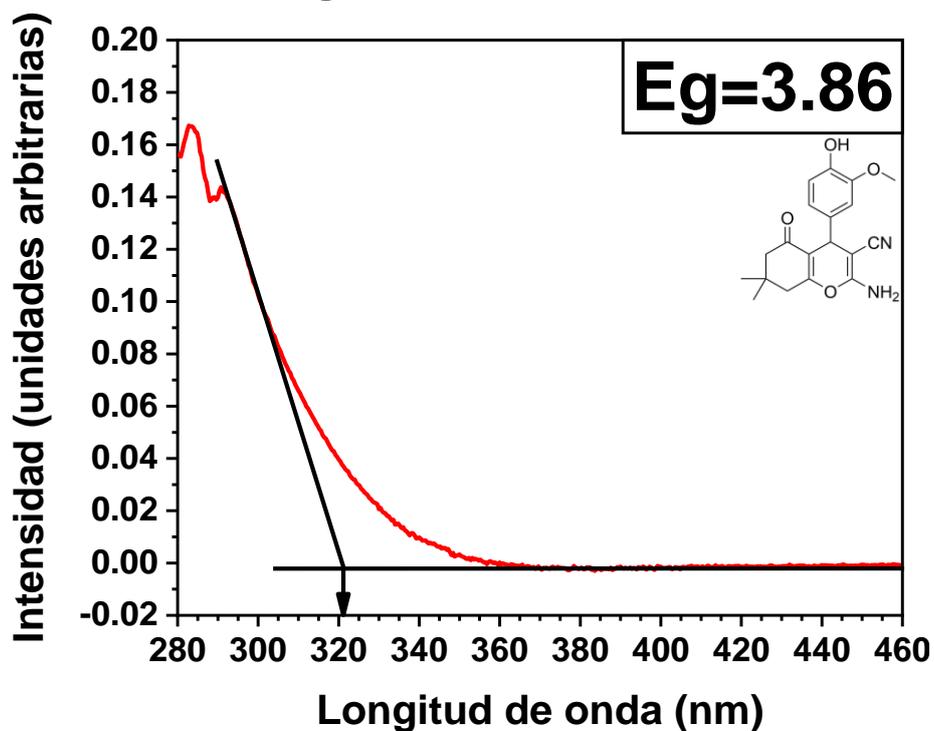


Figura 74. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del  $E_g$  (imagen inferior) para la molécula 2F.

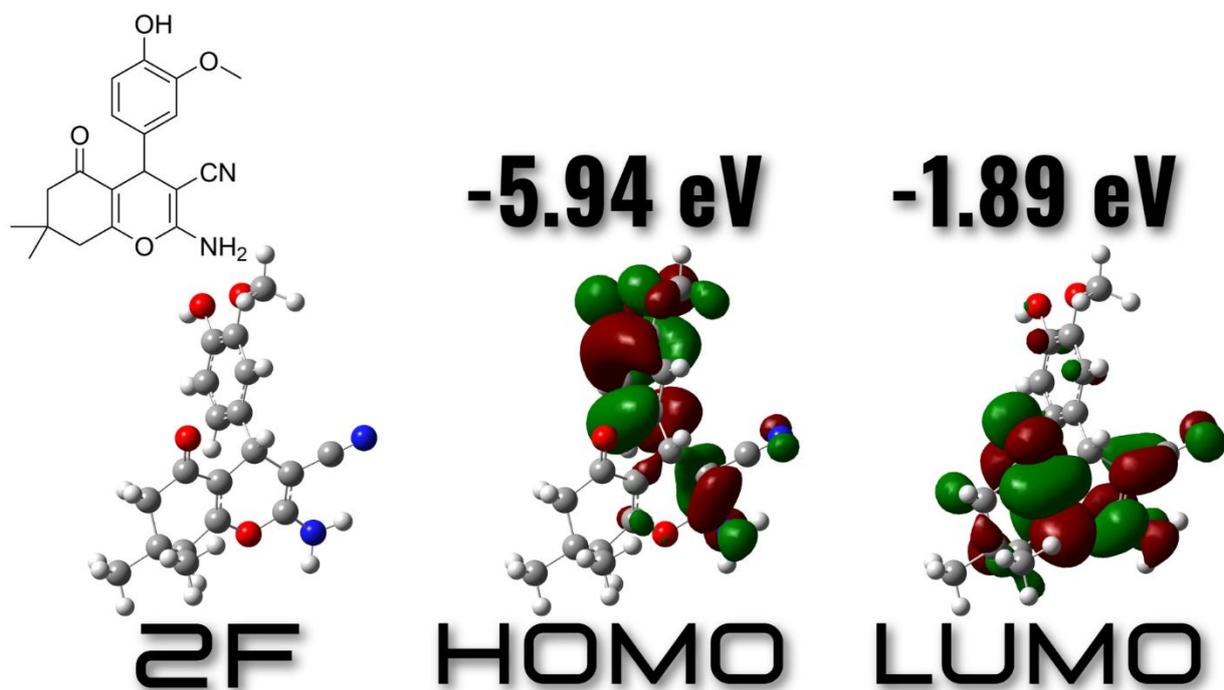
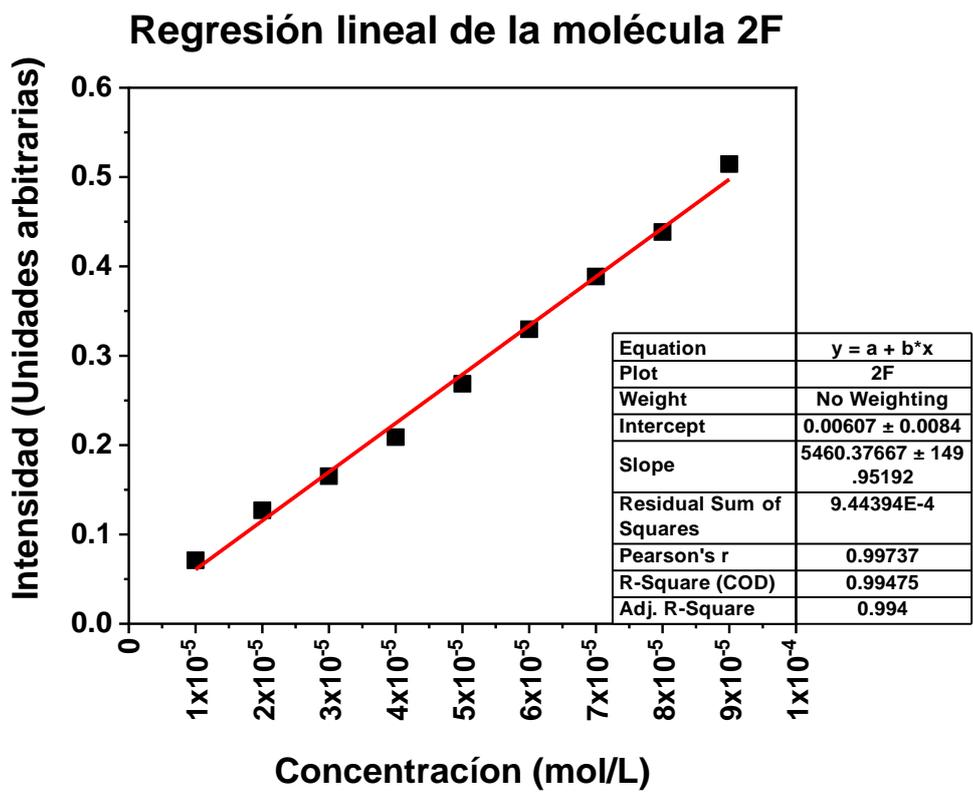


Figura 75. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 2F.

# Molécula

# 1G

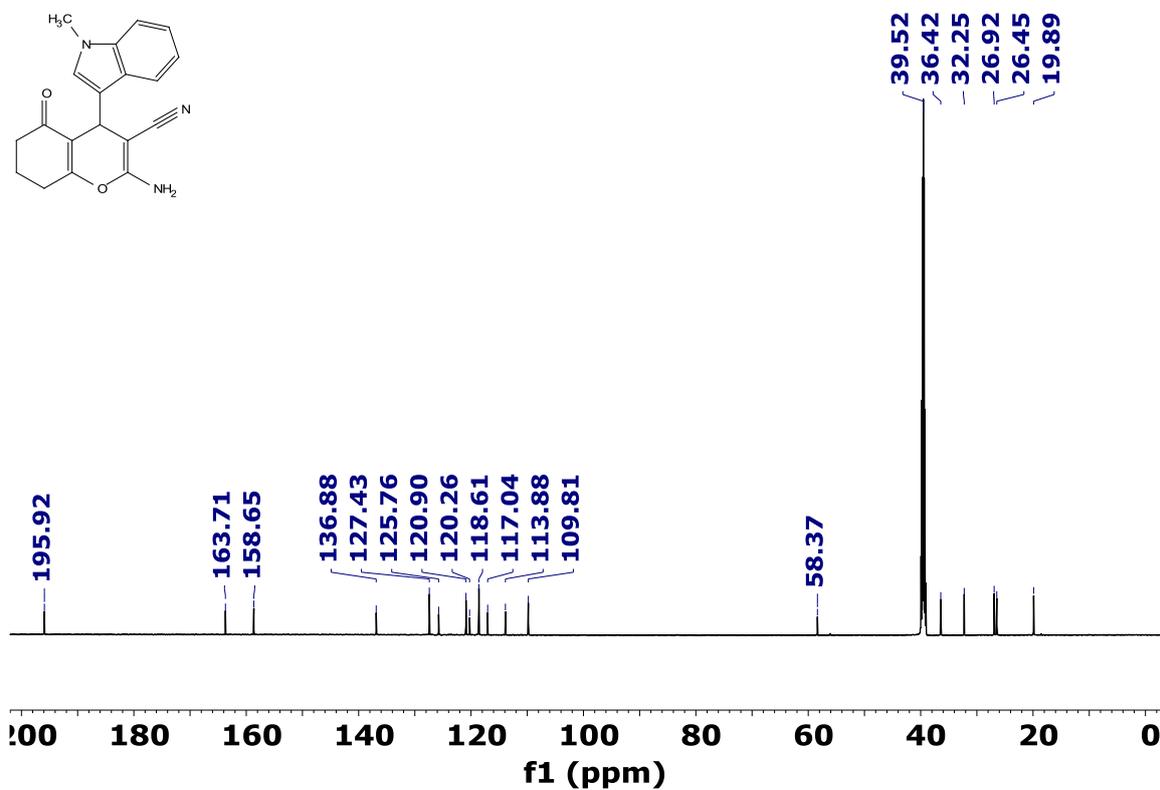
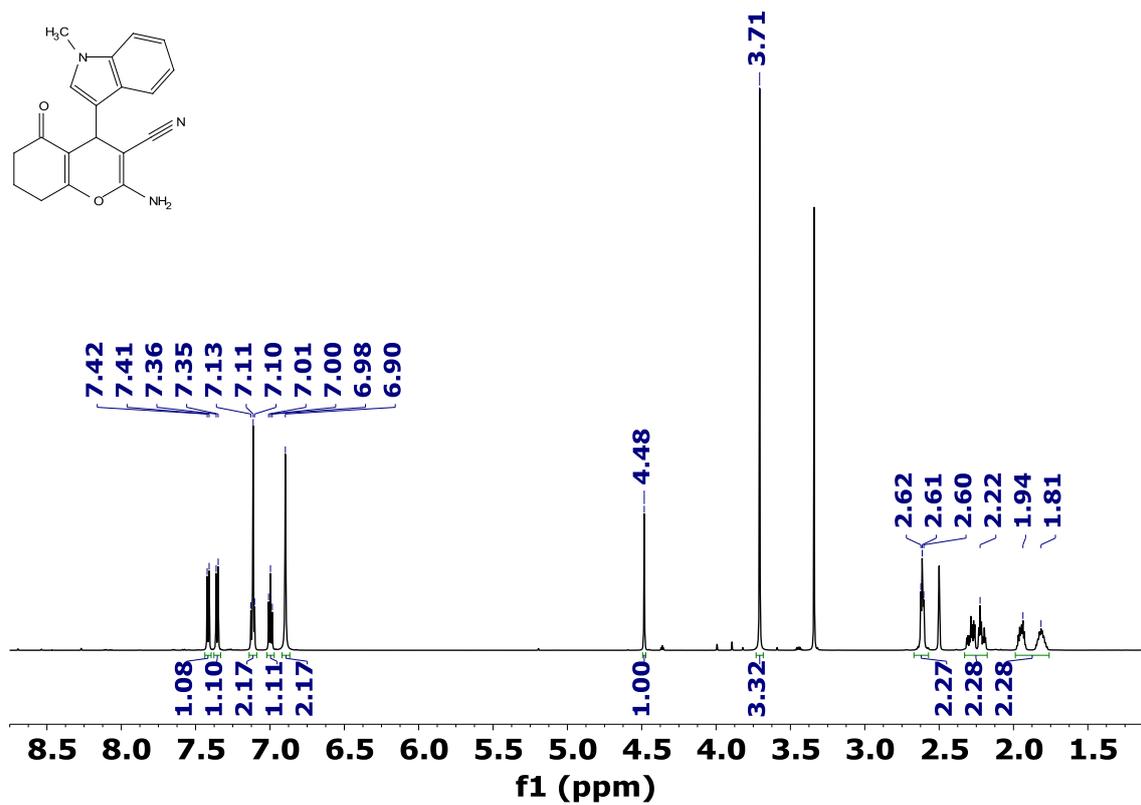


Figura 76. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (imagen superior) a 600 MHz y <sup>13</sup>C (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 1G adquirido en DMSO-d<sub>6</sub>.

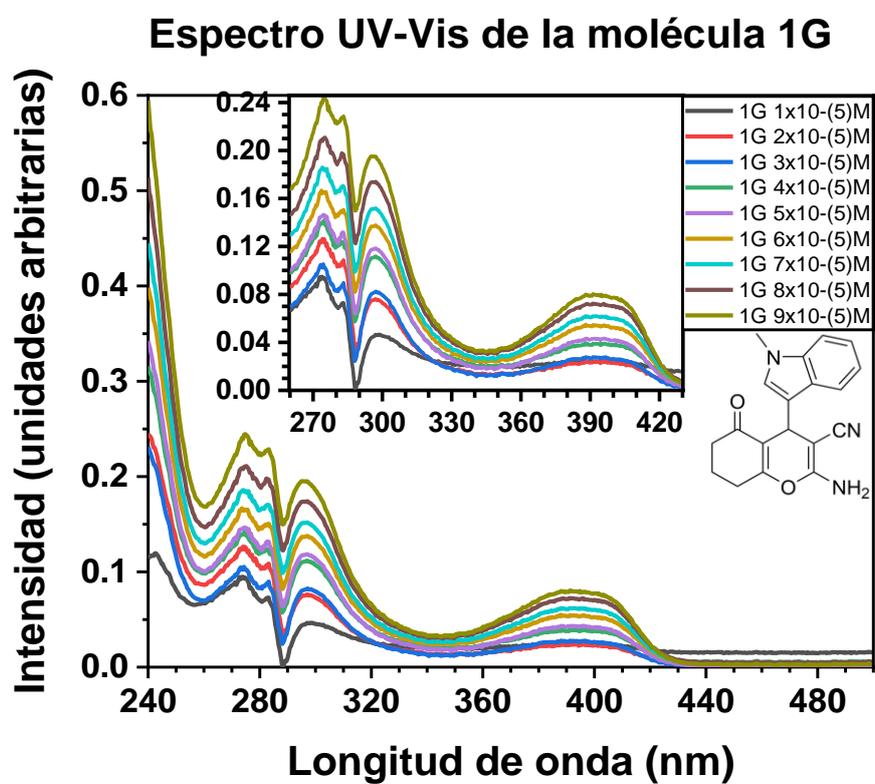
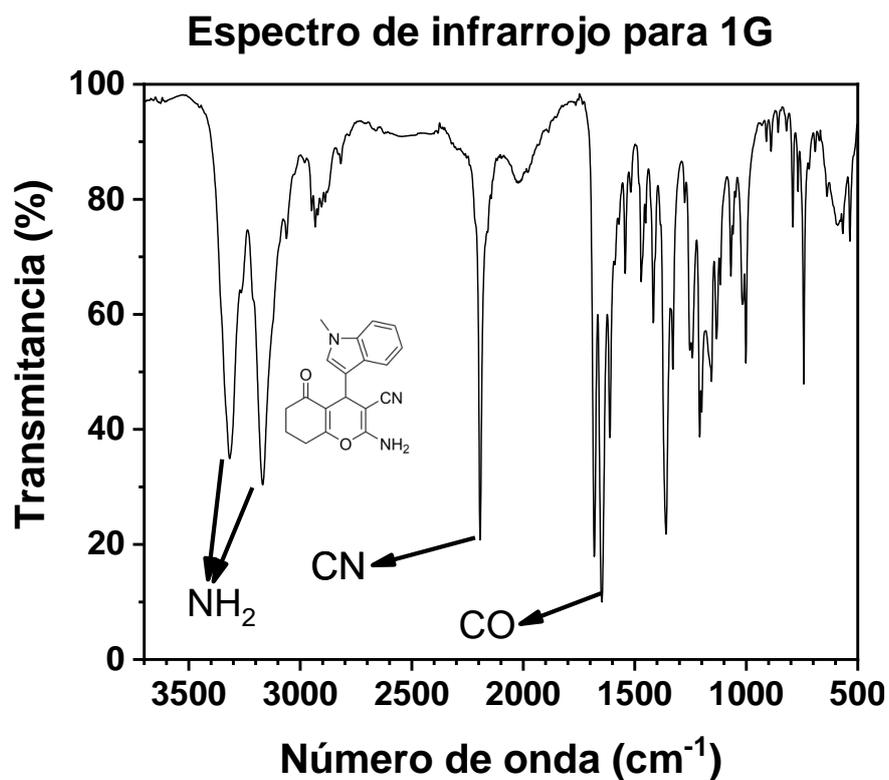
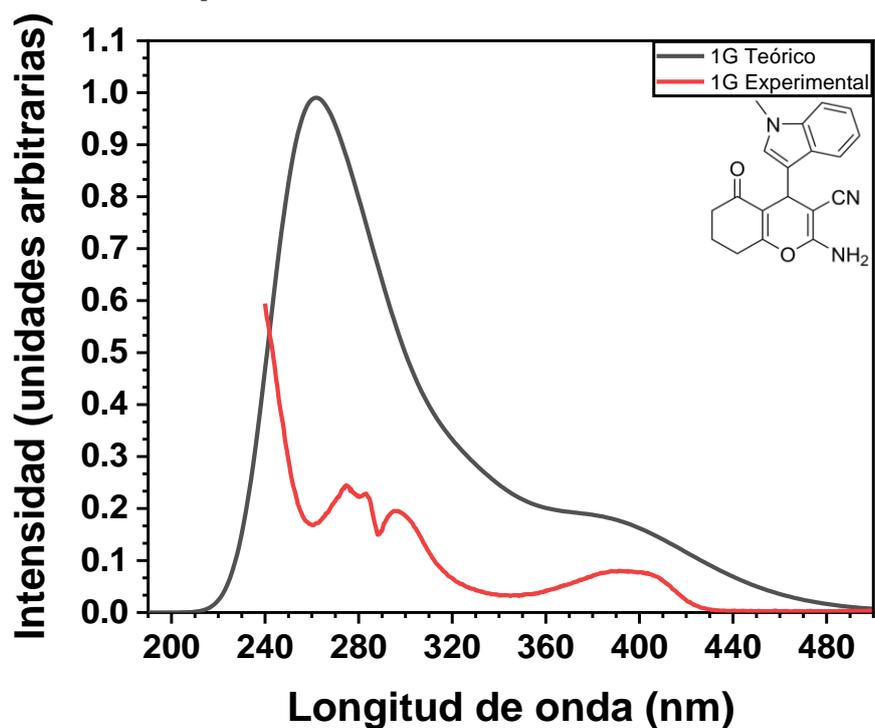


Figura 77. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 1G.

### Espectros UV-Vis de la molécula 1G



### Bg de la molécula 1G

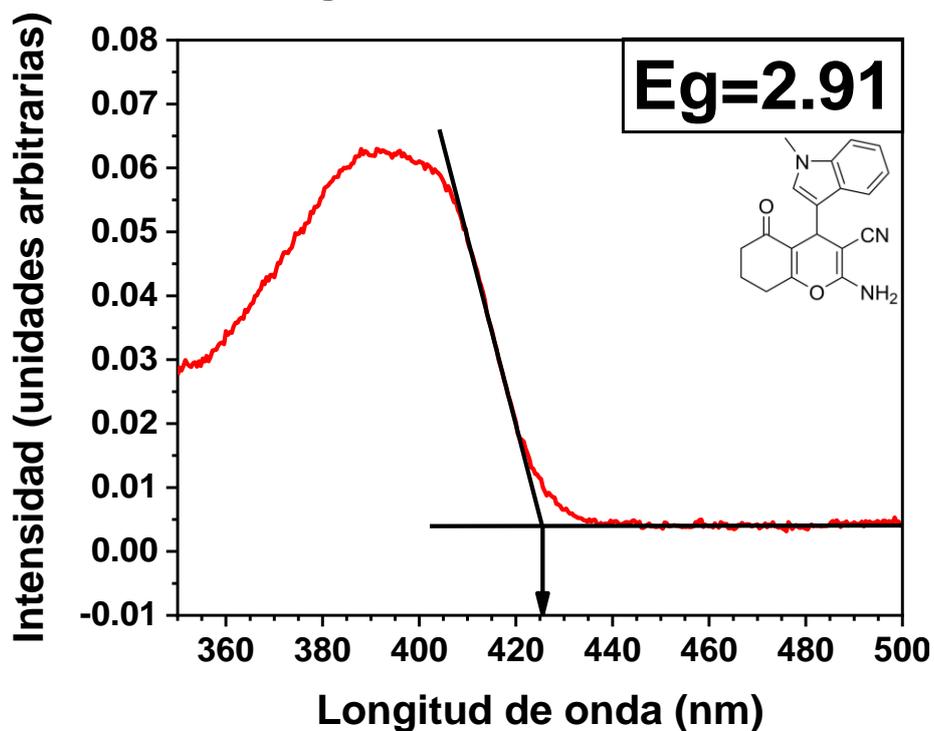


Figura 78. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del  $E_g$  (imagen inferior) para la molécula 1G.

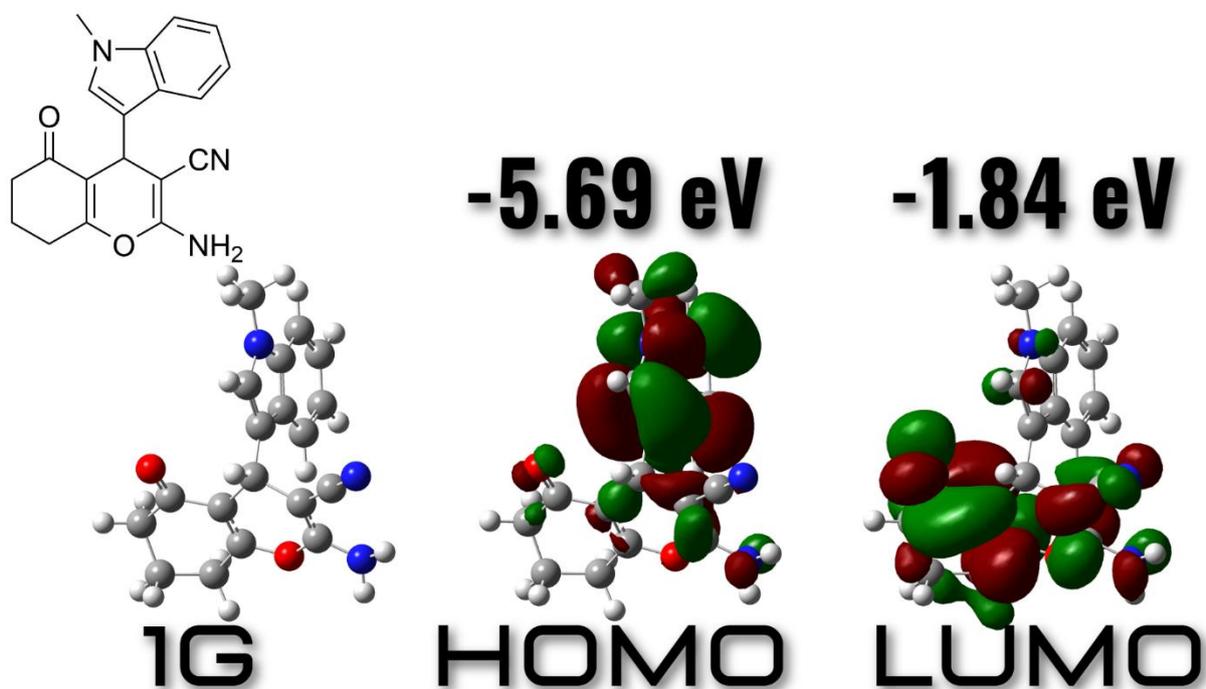
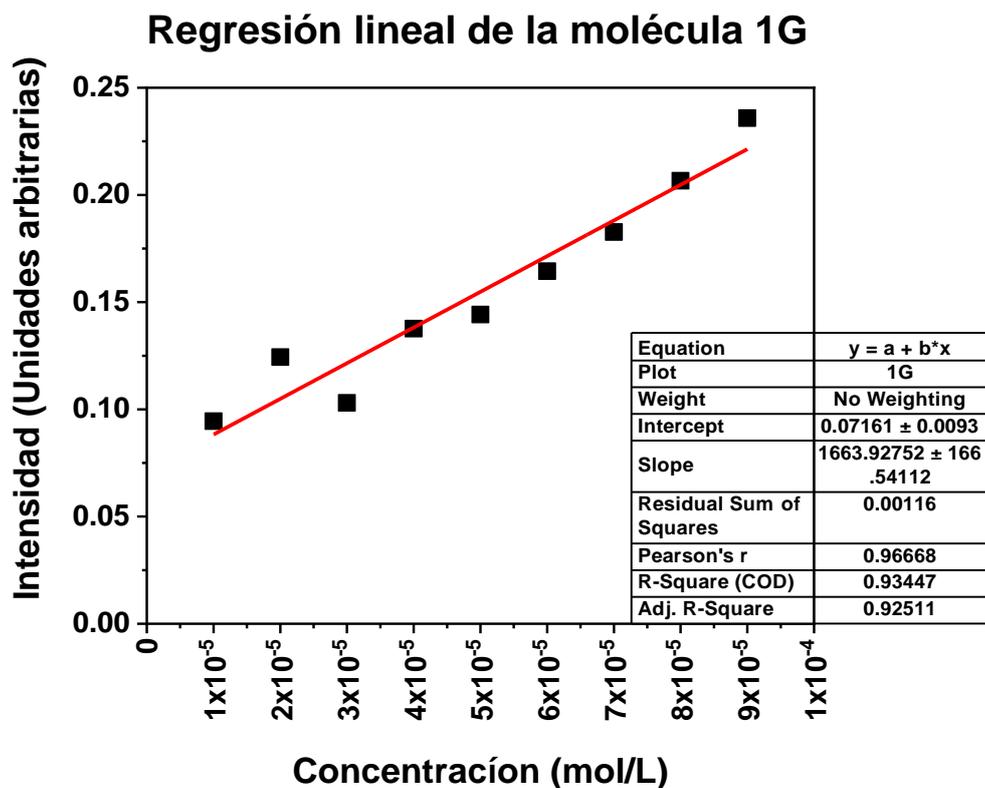


Figura 79. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 1G.

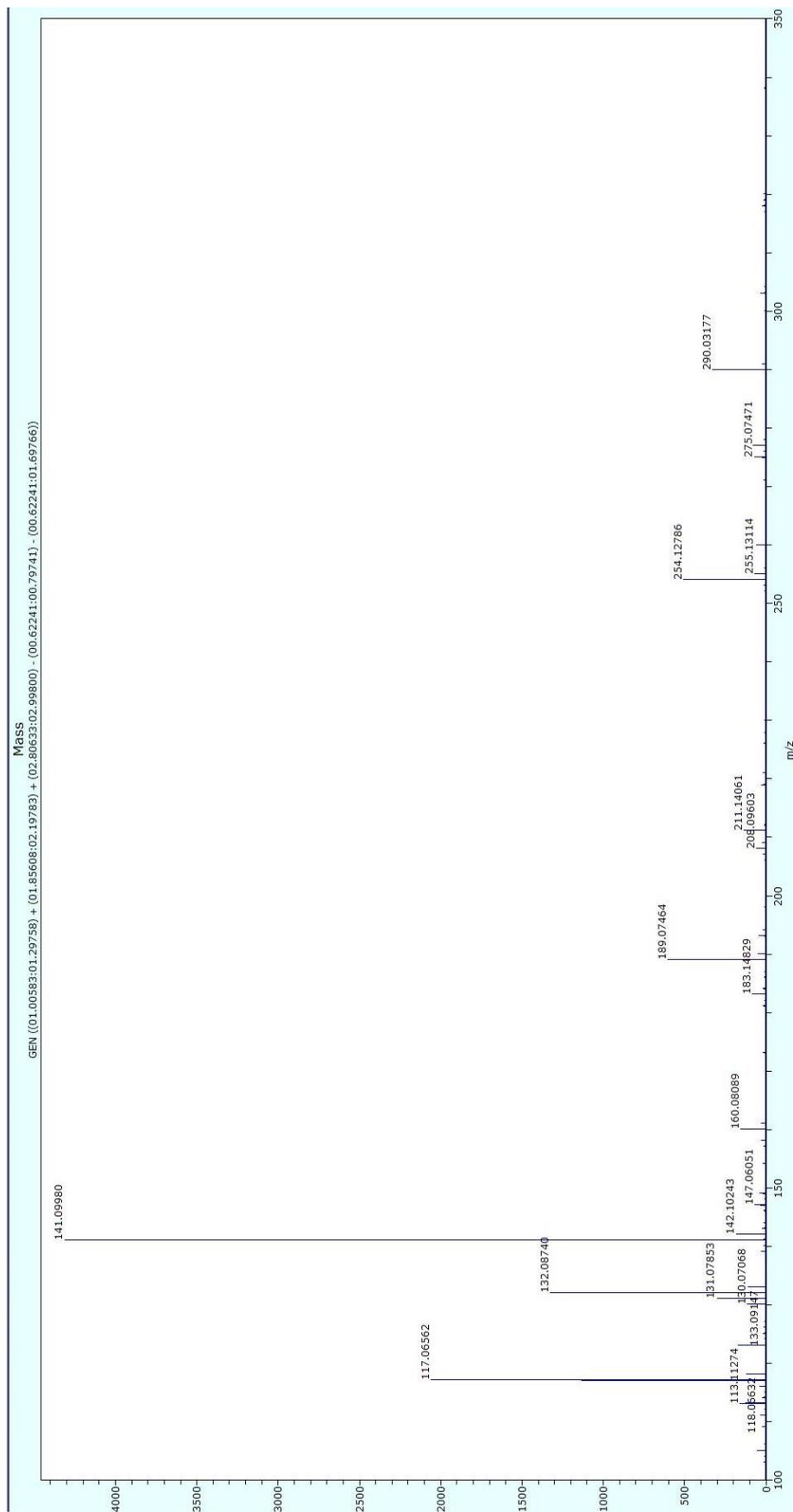


Figura 80. Espectro de masas por técnica APCI para la molécula 1G.

# Molécula

# 2G

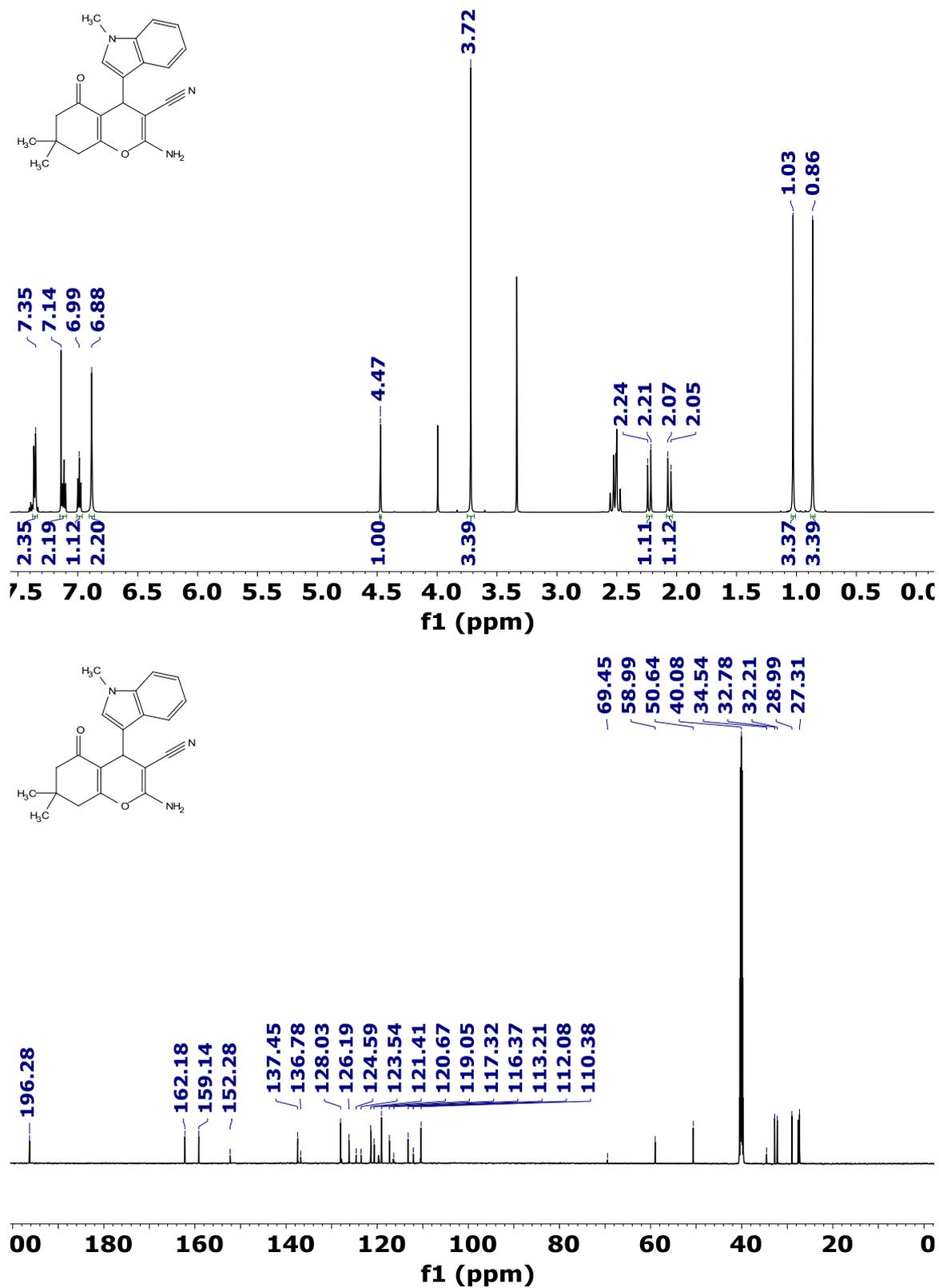


Figura 81. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (imagen superior) a 600 MHz y <sup>13</sup>C (imagen inferior) a 151 MHz de la molécula 2G adquirido en DMSO-d<sub>6</sub>.

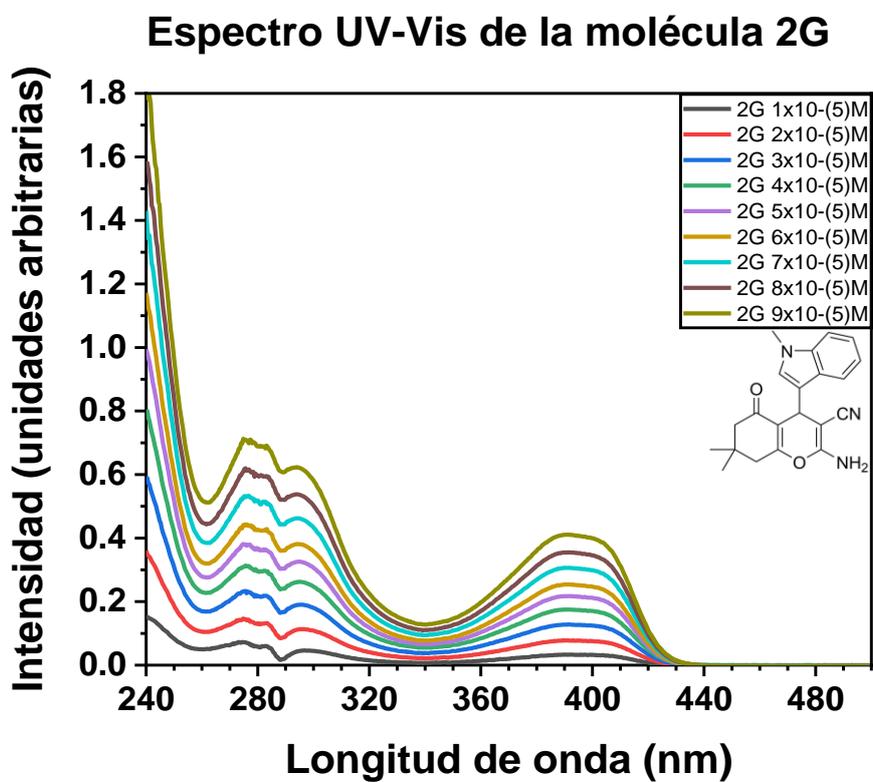
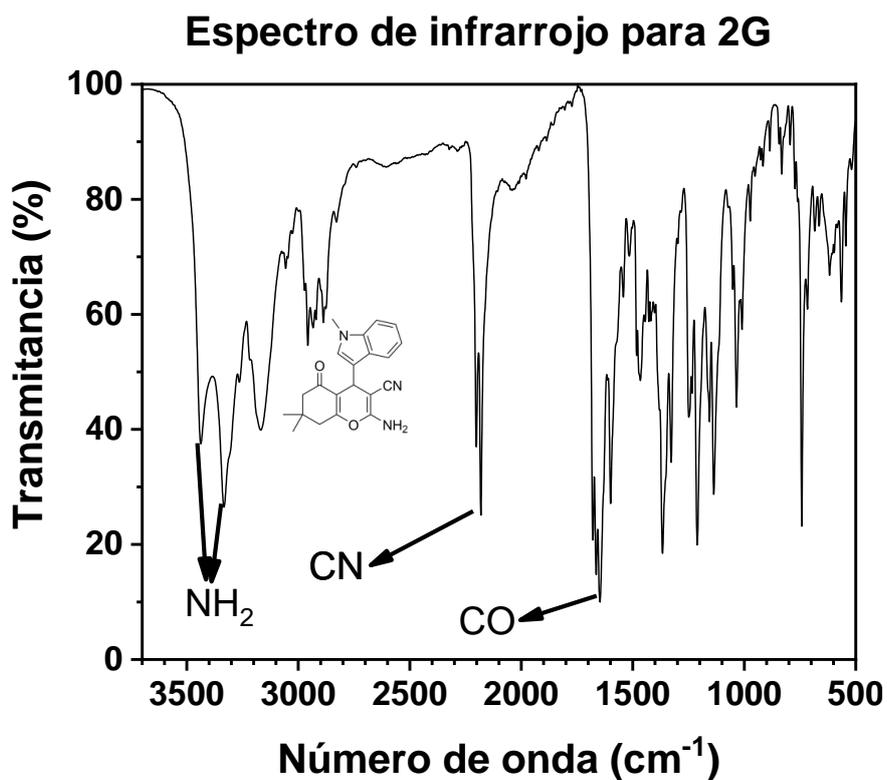
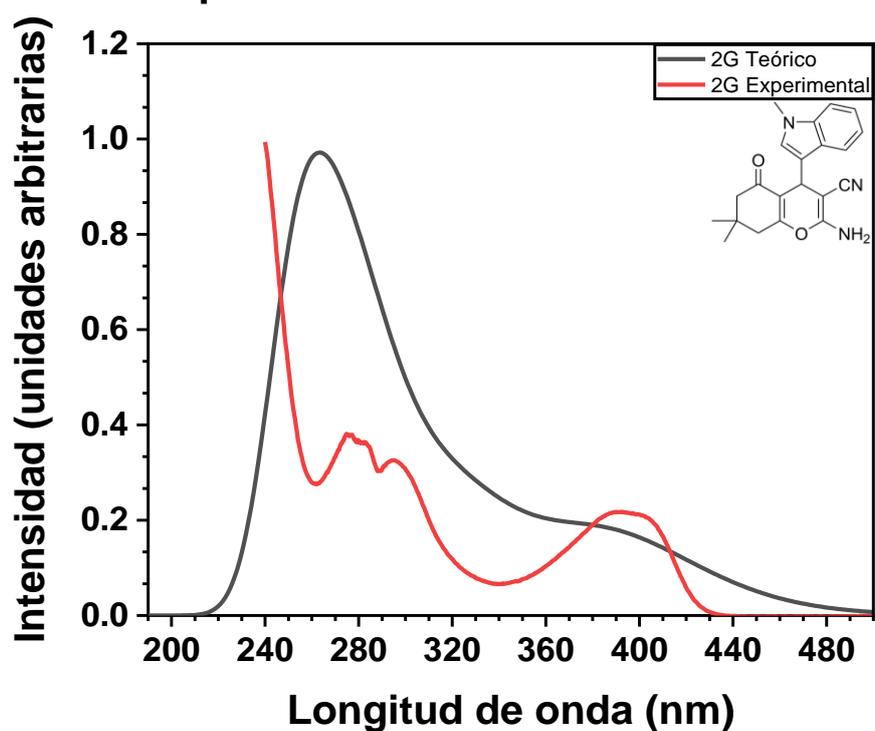


Figura 82. Espectro infrarrojo (imagen superior) y espectro UV-Vis (imagen inferior) para la molécula 2G.

### Espectros UV-Vis de la molécula 2G



### Eg de la molécula 2G

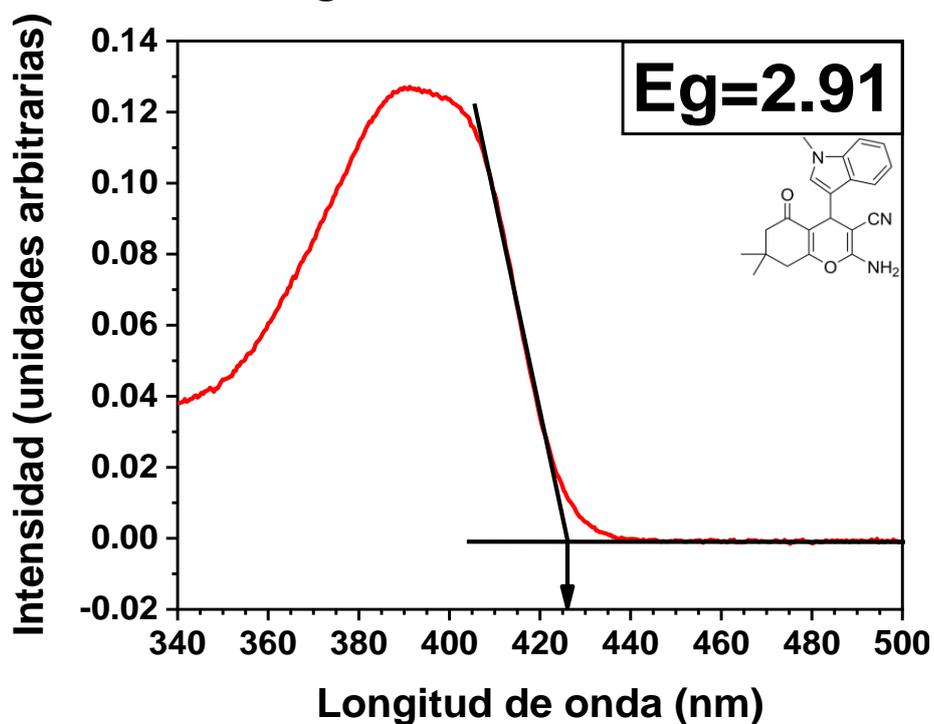


Figura 83. Espectro UV-Vis teórico vs experimental (imagen superior) y obtención del Eg (imagen inferior) para la molécula 2G.

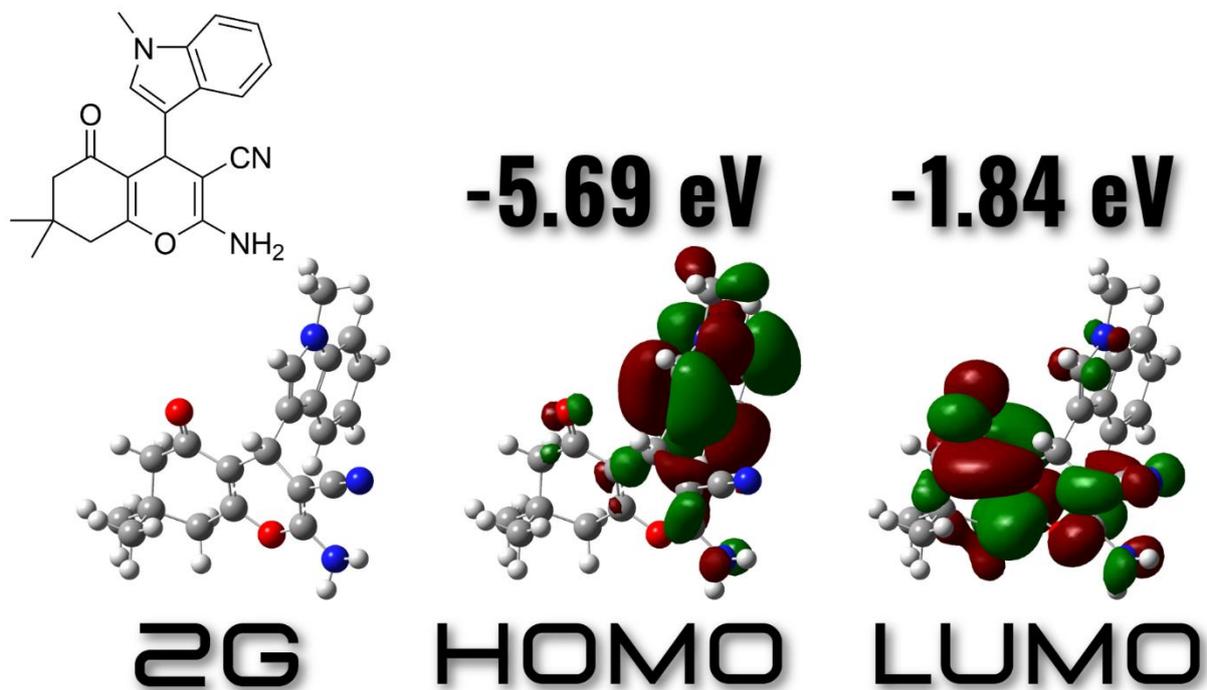
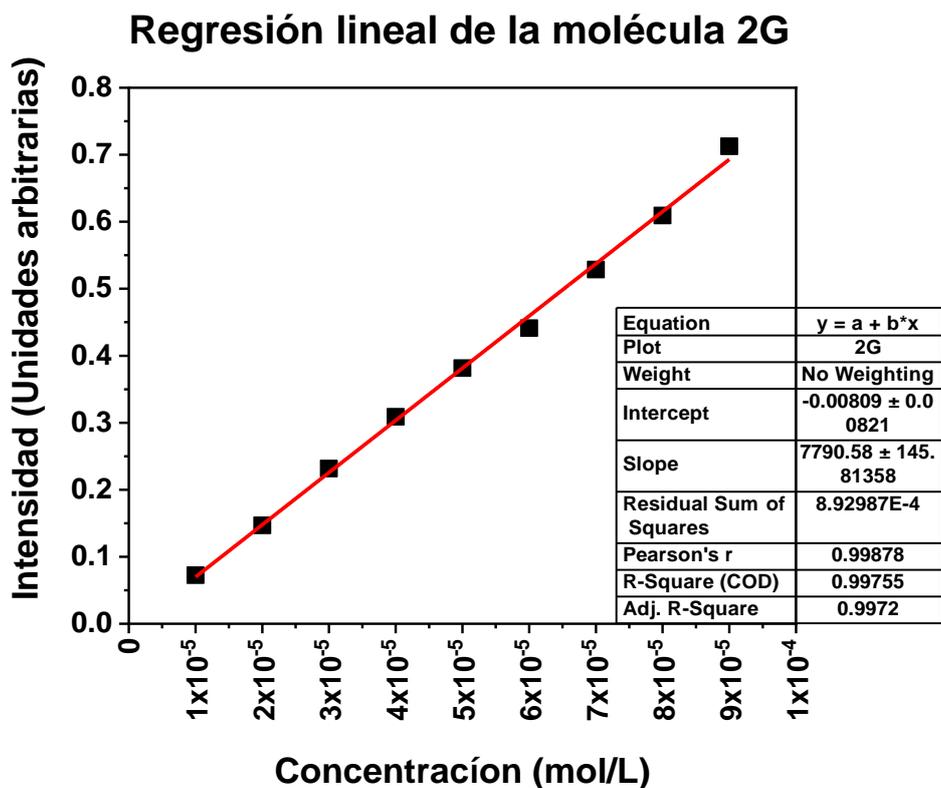


Figura 84. Obtención del coeficiente de absorción molar (imagen superior) y orbitales moleculares (OM), (imagen inferior) para la molécula 2G.

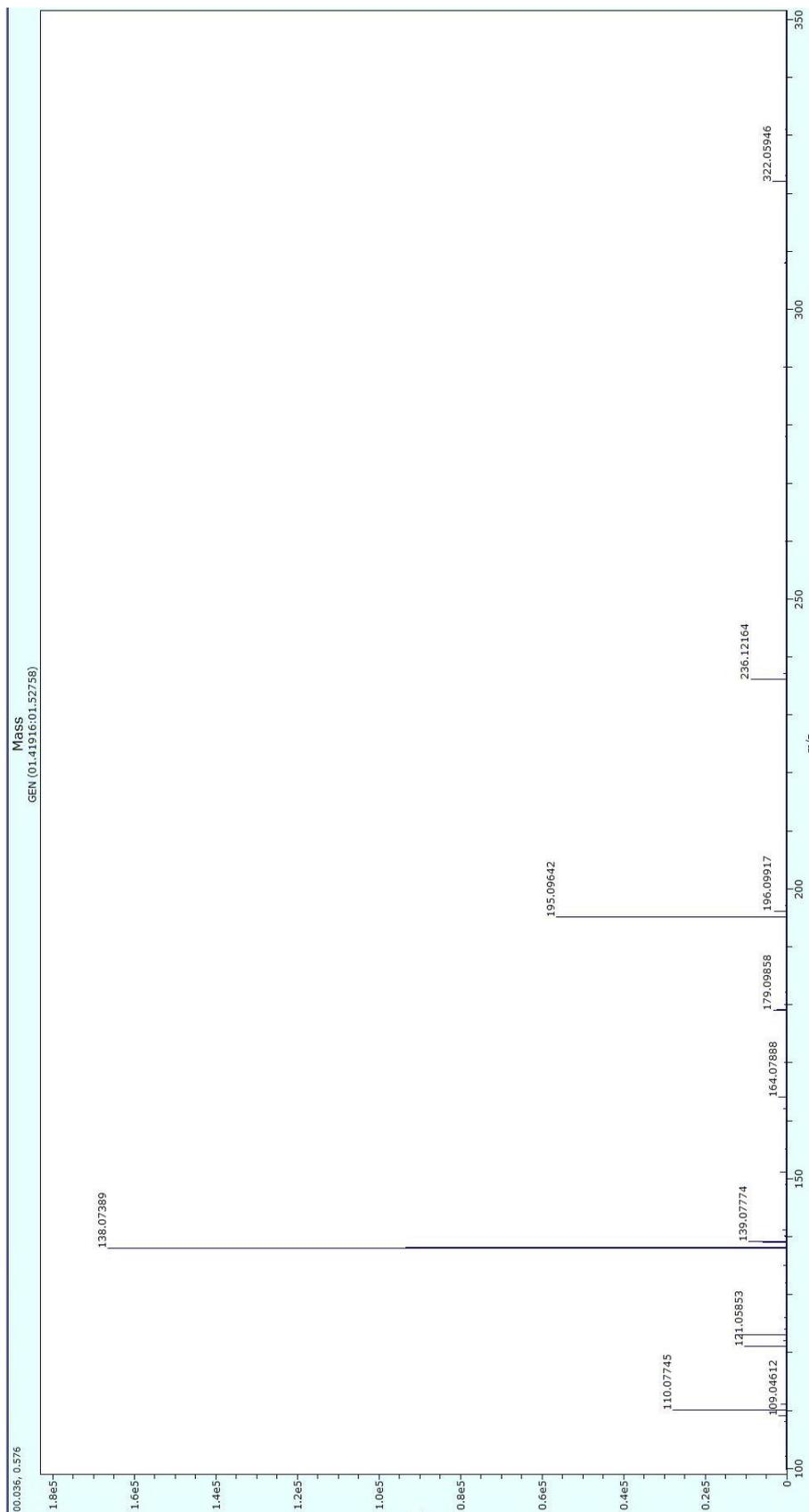


Figura 85. Espectro de masas por técnica APCI para la molécula 2G.