



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA
LABORATORIO DE MACROMOLÉCULAS**

**NANOCOMPÓSITOS OBTENIDOS DE LA SÍNTESIS *IN-SITU* DE
QUANTUM DOTS DE CdSe EN PELÍCULAS COMPUESTAS DE
QUITOSANO Y POLÍMEROS CONDUCTORES**

VIVIANA MORENO SERNA

**Tesis para optar al Grado
Académico de Doctor en Química**

Director de Tesis : Dr. Ángel Leiva Campusano

Santiago, Enero de 2020

DIRECCION DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO**

**“NANOCOMPÓSITOS OBTENIDOS DE LA SÍNTESIS *IN-SITU* DE QUANTUM
DOTS DE CdSe EN PELÍCULAS COMPUESTAS DE QUITOSANO Y
POLÍMEROS CONDUCTORES”**

Tesis presentada por:

VIVIANA MORENO SERNA

Para optar al Grado Académico de Doctor en
Química.

APROBADA POR:

Dra. PAULINA PAVEZ
Prof. Examinador

.....

Dr. RENÉ ROJAS
Prof. Examinador

.....

Dr. ANDRÓNICO NEIRA
Prof. Examinador

.....

Dr. ÁNGEL LEIVA
Prof. Director de Tesis

.....

ENERO - 2020

Índice general

LISTA DE ABREVIACIONES.....	iii
ÍNDICE DE TABLAS.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	xi
RESUMEN.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. POLÍMEROS CONDUCTORES.....	1
1.1.1. Principales propiedades de los polímeros conductores.....	1
1.1.2. Síntesis de polímeros conductores.....	3
1.2. QUITOSANO.....	5
1.2.1. Quitosano como componente de biocompósitos.....	8
1.2.2. Quitosano y nanomateriales.....	10
1.3. <i>QUANTUM DOTS</i>	14
1.3.1. Síntesis de <i>quantum dots</i>	16
1.4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	19
1.4.1. Hipótesis.....	19
1.4.2. Objetivo general del trabajo.....	20
1.4.3. Objetivos específicos.....	20
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	22
2.1. REACTIVOS.....	22
2.2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES.....	23
2.2.1. Síntesis de poli(3-hexiltiofeno).....	23
2.2.2. Síntesis de poli(3-octiltiofeno).....	24
2.2.3. Síntesis de poli(3-hexiltiofeno)-hidroxi terminado.....	25
2.2.3.1. Síntesis de P3HT vinil terminado.....	25
2.2.3.2. Oxidación de P3HT vinil terminado para la obtención de P3OH.....	25
2.3. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE QUITOSANO/POLÍMERO CONDUCTOR Y QUITOSANO/POLÍMERO CONDUCTOR/CdSe.....	26
2.3.1. Obtención de películas de quitosano/polímero conductor.....	27
2.3.2. Obtención de películas de quitosano/polímero conductor/CdSe.....	27
2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	29
2.4.1. Caracterización de los polímeros conductores.....	29
2.4.2. Caracterización de las películas con y sin <i>quantum dots</i> de CdSe.....	29

2.4.2.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con reflectancia atenuada (IRFT-ATR).....	29
2.4.2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	30
2.4.2.3. Espectroscopía UV-vis (UV-Vis).....	30
2.4.2.4. Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL).....	30
2.4.2.5. Análisis morfológico mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM).....	31
2.4.2.6. Análisis mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM).....	31
2.5. MÉTODOS COMPUTACIONALES.....	31
2.6. TEST FOTOCATALÍTICO DE PELÍCULAS NANOCOMPUESTAS CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe, CH/P3OH/CdSe.....	32
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
3.1. SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES P3HT, P3OT Y P3OH.....	35
3.1.1. Análisis Infrarrojo (IR-FT).....	35
3.1.2. Análisis de resonancia magnética nuclear (RMN ¹ H).....	37
3.2. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS CH/P3HT, CH/P3OT Y CH/P3OH CON Y SIN QUANTUM DOTS DE CdSe.....	39
3.2.1. Análisis Infrarrojo Espectroscopia (IRFT-ATR).....	39
3.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	48
3.2.3. Espectroscopía UV-visible (UV-Vis).....	54
3.2.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).....	68
3.2.5. Análisis FE-SEM.....	82
3.2.6. Análisis HR-TEM.....	93
3.3. ANÁLISIS COMPUTACIONAL DE LOS SISTEMAS CH-CdSe Y P3HT-CdSe.....	103
3.4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS NANOCOMPUESTAS DE CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe, CH/P3OH/CdSe.....	112
4. CONCLUSIONES.....	118
REFERENCIAS.....	120
ANEXOS.....	134

Lista de Abreviaciones

CH	Quitosano
Glc	D-Glucosamina
AcGlc	N-acetil-D-glucosamina
P3ATs	Poli(3-alquiltiofenos)
3HT	3-hexiltiofeno
3OT	3-octiltiofeno
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
P3OT	Poli(3-octiltiofeno)
P3OH	Poli(3-hexiltiofeno)-hidroxi terminado
QDs	<i>Quantum dots</i>
PC	Polímero conductor
PCs	Polímeros conductores
RMN	Resonancia magnética nuclear
M_v	Peso molecular viscosimétrico
M_n	Masa molecular en número
M_w	Masa molecular en peso
THF	Tetrahidrofurano
T_{onset}	Inicio de degradación térmica
T_{md}	Temperatura máxima de degradación
τ	Tiempo de decaimiento
τ_{prom}	Tiempo de decaimiento promedio
λ_{max}	Longitud de onda máxima de absorción
E_g	Energía de separación de bandas
ΔE_{int}	Energía de interacción
ρ	Densidad electrónica

nm	Nanómetro
ns	Nanosegundo
μm	Micrómetro
kV	Kilovoltios
IR-FT	Infrarrojo-Transformada de Fourier
IRFT-ATR	Infrarrojo-Transformada de Fourier con reflectancia atenuada
TGA	Termogravimetría
UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta-Visible
PL	Fotoluminiscencia
FE-SEM	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
HR-TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
DFT	Teoría del funcional de la densidad
NCI	Índice de interacciones no covalentes
VMD	<i>Visual Molecular Dynamics</i>

Índice de tablas

Tabla 3.1.	Valores de rendimiento, Pesos moleculares, polidispersidad y regioregularidad de los polímeros conductores sintetizados.....	39
Tabla 3.2.	Desplazamientos en las bandas IR-FT (cm^{-1}) de las películas CH/P3HT sin y con QDs de CdSe en la región de absorción de -OH, -NH ₂ and anillo piranosa a diferentes concentraciones de P3HT.....	45
Tabla 3.3.	Desplazamientos en las bandas IR-FT (cm^{-1}) de las películas CH/P3OT sin y con QDs de CdSe en la región de absorción de -OH, -NH ₂ and anillo piranosa a diferentes concentraciones de P3OT.....	45
Tabla 3.4.	Desplazamientos en las bandas IR-FT (cm^{-1}) de las películas CH/P3OH sin y con QDs de CdSe en la región de absorción de -OH, -NH ₂ and anillo piranosa a diferentes concentraciones de P3OH.....	46
Tabla 3.5.	Valores de inicio de degradación térmica (T_{onset}) y de temperaturas máximas de pérdida de peso ($^{\circ}\text{C}$) para todas las películas CH/P3HT y CH/P3HT/CdSe.....	50
Tabla 3.6.	Valores de inicio de degradación térmica (T_{onset}) y de temperaturas máximas de pérdida de peso ($^{\circ}\text{C}$) para todas las películas CH/P3OH y CH/P3OH/CdSe.....	51
Tabla 3.7.	Valores de inicio de degradación térmica (T_{onset}) y de temperaturas máximas de pérdida de peso ($^{\circ}\text{C}$) para todas las películas CH/P3OT y CH/P3OT/CdSe.....	52
Tabla 3.8.	Valores de longitud de onda a máxima absorción (λ_{abs}) y band gap (E_g)* de películas CH/polímero conductor a diferentes concentraciones de polímero conductor.....	57
Tabla 3.9.	Longitud de onda de transición de excitónica (λ_{abs}), tamaño de nanopartícula (2R), y band gap (E_g) y de las películas CH/P3HT/CdSe.....	66
Tabla 3.10.	Tiempos de decaimiento de fotoluminiscencia en películas CH/CdSe, CH/polímero conductor/CdSe.....	80

Índice de figuras

Figura 1.1.	Esquema simplificado de una cadena conjugada conteniendo enlaces sencillos y dobles alternados.....	1
Figura 1.2.	Ejemplo de diferentes orientaciones de cadenas de poli(3-hexiltiofeno).....	2
Figura 1.3.	Acoplamientos regioquímicos en poli(3-alkiltiofenos).....	5
Figura 1.4.	Estructura química de Quitina, Quitosano y Celulosa.....	7
Figura 1.5.	Tipos de interacciones físicas/químicas en biocompuestos poliméricos de polímeros conductores.....	9
Figura 1.6.	A) Mecanismo de fabricación de películas PEDOT:PSS:Quitosano. B) Imágenes y morfología de las películas a diferentes relaciones PEDOT:PSS Quitosano, 1:1 (PC1) , 1:2 (PC2), 1:3 (PC3), A-B corresponde a PEDOT:PSS, C-D corresponde a PC1, PC2 y PC3 respectivamente.....	11
Figura 1.7.	A) Ruta de preparación <i>in situ</i> de QDs de CdS dentro de quitosano y su respectiva imagen TEM. (Referencia 35.). B) Preparación de películas de quitosano compuestas de QDs de ZnS estabilizados previamente y su respectiva imagen TEM.....	13
Figura 1.8.	Representación esquemática del comportamiento óptico de <i>quantum dots</i> asociado a su tamaño y a su confinamiento cuántico.....	15
Figura 1.9.	Representación de la síntesis de QDs de CdSe usando el método de química húmeda, en el cual se usa como estabilizantes surfactantes.....	17
Figura 2.1.	Estructuras de los polímeros conductores estudiados.....	23
Figura 3.1.	Espectro IR-FT de P3HT, P3OT y P3OH con sus correspondientes estructuras moleculares.....	36
Figura 3.2.	Espectro IR-FT de películas A) CH/ P3HT and B) CH/ P3HT/CdSe.....	41
Figura 3.3.	Espectro IR-FT de películas A) CH/ P3OT and B) CH/ P3OT/CdSe.....	42
Figura 3.4.	Espectro IR-FT de películas A) CH/ P3OH and B) CH/ P3OH/CdSe.....	43

Figura 3.5.	Espectros UV-Vis de las películas, A) CH/P3HT, B) CHP3OT y C) CH/P3OH con 1.5, 4.5, 6, 8 y 10% de polímero conductor.....	56
Figura 3.6.	Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/P3HT con 1.5, 4.5, 6, 8, 10% de P3HT.....	59
Figura 3.7.	Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/P3OT con 1.5, 4.5, 6, 8, 10% de P3OT.....	59
Figura 3.8.	Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/P3OH con 1.5, 4.5, 6, 8, 10% de P3OH.....	60
Figura 3.9.	Espectros UV-Vis de las películas CH/CdSe y CH/P3HT/CdSe con 1.5, 4.5, 6, 8, 10% de P3HT.....	62
Figura 3.10.	Espectros UV-Vis de las películas CH/CdSe y CH/P3OT/CdSe con 1.5, 4.5, 6, 8, 10% de P3OT.....	62
Figura 3.11.	Espectros UV-Vis de las películas CH/CdSe and CH/P3OH/CdSe con 1.5, 4.5, 6, 8 y 10% de P3OH.....	63
Figura 3.12.	Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/CdSe y CH/P3HT/CdSe con 1.5, 4.5, 6, 8, 10% de P3HT.....	63
Figura 3.13.	Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/CdSe y CH/P3OT/CdSe con 1.5, 4.5, 6, 8, 10% de P3OT.....	64
Figura 3.14.	Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/CdSe y CH/P3OH/CdSe con 1.5, 4.5, 6, 8, 10% de P3OH.....	64
Figura 3.15.	Espectro de fotoluminiscencia de películas CH/10% P3HT, CH/10% P3OH y CH/10% P3OT.....	70
Figura 3.16.	A) Espectro de fotoluminiscencia de películas CH/P3HT/CdSe y B) decaimiento de fotoluminiscencia de CH/CdSe and CH/P3HT/CdSe bajo fotoexcitación pulsada 450 nm.....	73
Figura 3.17.	A) Espectro de fotoluminiscencia de películas CH/P3OT/CdSe y B) decaimiento de fotoluminiscencia de CH/CdSe and CH/P3OT/CdSe bajo fotoexcitación pulsada 450 nm.....	74
Figura 3.18.	A) Espectro de fotoluminiscencia de películas CH/P3OH/CdSe y B) decaimiento de fluorescencia de CH/CdSe and CH/P3OH/CdSe bajo fotoexcitación pulsada 450 nm.....	75
Figura 3.19.	Imágenes FESEM de películas A) CH y CH/P3HT con diferente proporción de P3HT, B) 1.5% C) 4.5% D) 6% E) 8% y F) 10%. La barra de escala representa 10 μ m.....	87

Figura 3.20.	Imágenes FESEM de películas A) CH y CH/P3OT con diferente proporción de P3OT, B) 1.5% C) 4.5% D) 6% E) 8% y F) 10%. La barra de escala representa 10 μm	88
Figura 3.21.	Imágenes FESEM de películas A) CH y CH/P3OH con diferente proporción de P3OH, B) 1.5% C) 4.5% D) 6% E) 8% y F) 10%. La barra de escala representa 10 μm	89
Figura 3.22.	Imágenes FESEM de películas A) CH/CdSe y CH/P3HT/CdSe con diferente proporción de P3HT, B) 1.5% C) 4.5% D) 6% E) 8% y F) 10%. La barra de escala representa 10 μm	90
Figura 3.23.	Imágenes FESEM de películas A) CH/CdSe y CH/P3OT/CdSe con diferente proporción de P3OT, B) 1.5% C) 4.5% D) 6% E) 8% y F) 10%. La barra de escala representa 10 μm	91
Figura 3.24.	Imágenes FESEM de películas A) CH/CdSe y CH/P3OH/CdSe con diferente proporción de P3OH, B) 1.5% C) 4.5% D) 6% E) 8% y F) 10%. La barra de escala representa 10 μm	92
Figura 3.25.	Imágenes HRTEM de películas con QDs de CdSe formados <i>in situ</i> : A) CH and B) CH/1.5 % P3HT C) CH/6 % P3HT y D) CH/10 % P3HT.....	97
Figura 3.26.	Histograma de distribución de tamaño de QDs de CdSe en películas A) CH, B) 1.5 % P3HT, C) 6 % P3HT, D) 10 % P3HT.....	98
Figura 3.27.	Imágenes HRTEM de películas con QDs de CdSe formados <i>in situ</i> : A) CH and B) CH/1.5 % P3OT C) CH/6 % P3OT y D) CH/10 % P3OT.....	99
Figura 3.28.	Histograma de distribución de tamaño de QDs de CdSe en películas A) CH, B) 1.5 % P3OT, C) 6 % P3OT, D) 10 % P3OT.....	100
Figura 3.29.	Imágenes HRTEM de películas con QDs de CdSe formados <i>in situ</i> : A) CH and B) CH/1.5 % P3OH C) CH/6 % P3OH y D) CH/10 % P3OH.....	101
Figura 3.30.	Histograma de distribución de tamaño de QDs de CdSe en películas A) CH, B) 1.5 % P3OH, C) 6 % P3OH, D) 10 % P3OH.....	102
Figura 3.31.	Estructuras más estables de: a) Los <i>clusters</i> CdSe y b) los confórmers de GlcN, GlcNAc y 3HT.....	104
Figura 3.32.	Complejos Glc-(CdSe) _n , n = 1,2,3,4.....	105
Figura 3.33.	Complejos AcGlc-(CdSe) _n , n = 1,2,3,4.....	106
Figura 3.34.	Complejos 3HT-(CdSe) _n , n = 1,2,3,4.....	107

Figura 3.35.	Estructuras más estables de los complejos: a) Glc-(CdSe) _n , b) NAcGlc-(CdSe) _n y c) 3HT-(CdSe) _n , con sus respectivas energías de interacción (ΔE_{int}).....	108
Figura 3.36.	Representación de isosuperficies NCI para a) GlcN-(CdSe) _n , b) GlcNAc-(CdSe) _n y c) 3HT-(CdSe) _n , n = 1,2,3,4. La isosuperficie es coloreada en el rango -0.05(azul) <signo(λ_2)p< +0.03(rojo).....	111
Figura 3.37.	Espectros de absorción de la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en presencia de películas CH, CH/10% P3HT, CH/10% P3OT y CH/10% P3OH después de irradiación durante 2h.....	113
Figura 3.38	Espectros de absorción de la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en presencia de películas CH/CdSe después de irradiación durante 2h.....	114
Figura 3.39.	Espectros de absorción de la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en presencia de películas CH/10% P3OT/CdSe después de irradiación durante 2h.....	115
Figura 3.40.	Espectros de absorción de la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en presencia de películas CH/10% P3OH/CdSe después de irradiación durante 2h.....	115
Figura 3.41.	Espectros de absorción de la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en presencia de películas CH/10% P3OH/CdSe.....	116

Índice de esquemas

Esquema 1.	Esquema de reacción de la polimerización de 3-hexiltiofeno mediante oxidación química.....	24
Esquema 2.	Esquema de reacción de la polimerización de 3-octiltiofeno mediante oxidación química.....	24
Esquema 3.	Esquema de la síntesis de poli(3-hexiltiofeno)-hidroxi terminado.....	26
Esquema 4.	Ilustración de la obtención de <i>quantum dots</i> de CdSe dentro de la matriz de películas de CH/polímero conductor.....	28
Esquema 5.	Esquema propuesto para el ordenamiento de polímeros conductores P3OH, P3HT y P3OT en las películas con quitosano.....	71
Esquema 6.	Esquema del efecto del estado superficial de QDs de CdSe en el proceso de emisión de fluorescencia, a) Un electrón en la banda de conducción puede ser atrapado en los estados superficiales resultando en una banda de emisión amplia y débil. b) Emisión normal por fluorescencia.....	76
Esquema 7.	Representación del mecanismo de transferencia electrónica entre el poli-3-alquiltiofeno (P3HT, P3OT o P3OH) y QDs de CdSe.....	81
Esquema 8.	Mecanismo planteado para la fotocatalisis sobre películas nanocompuestas CH/P3HT/CdSe.....	117

Resumen

Las investigaciones científicas en el área de nanomateriales cada vez más se han enfocado hacia el estudio de nanomateriales híbridos, los cuales son altamente atractivos por las relevantes y variadas aplicaciones que se basan en sus propiedades, ópticas, y electrónicas especiales, las cuales son obtenidas debido a la combinación de características únicas de una estructura inorgánica y orgánica. En este trabajo de tesis se logró la obtención y caracterización de nanomateriales híbridos en forma de películas poliméricas embebidas con nanopartículas semiconductoras o quantum dots, poniendo especial énfasis en la comprensión del rol de mezclas poliméricas en la síntesis y propiedades optoelectrónicas de este tipo de nanomateriales.

En la síntesis de los nanomateriales híbridos se emplearon películas obtenidas de mezclas de quitosano (CH) con distintos polímeros conductores (PCs) como una matriz polimérica con doble función, la síntesis y distribución de quantum dots de CdSe. Los polímeros conductores empleados fueron de la familia de los politiofenos, poli-(3-hexiltiofeno), poli-(3-octiltiofeno) y poli-(3-hexiltiofeno)-hidroxi terminado. El estudio se enfocó en la comprensión de parámetros como, efectos de composición de mezclas, largo de cadena lateral alquílica y grupo terminal de la cadena del polímero conductor, en el comportamiento de las propiedades optoelectrónicas de las películas sin y con QDs.

Las películas de CH/PCs y CH/PCs/CdSe fueron caracterizados por distintas técnicas: espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía Raman, espectroscopía UV-visible, fotoluminiscencia (PL), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los nanomateriales confirmaron que las películas a partir de mezclas de CH/polímero conductor proporcionan una matriz adecuada para el crecimiento y distribución

de quantum dots de CdSe, permitiendo un control de sus propiedades optoelectrónicas. Para complementar esta investigación se utilizaron herramientas de química computacional con el objetivo de modelar las estructuras de los polímeros y clústers. Mediante el análisis de la densidad electrónica se logró identificar los sitios de interacción más favorable entre la matriz polimérica con la superficie metálica. Finalmente se encontró que las películas nanocompuestas presentan potencial actividad en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo.

Abstract

Scientific research has increasingly focused on the study of hybrid nanomaterials, which are highly attractive because of their relevant and varied applications based on their special properties, optics, and electronics, which are obtained due to the combination of unique characteristics of an inorganic and organic structure. In this thesis was achieved the obtaining and characterization of hybrid nanomaterials in the form of polymer films embedded with semiconductor nanoparticles or quantum dots (QDs), with special emphasis on understanding the role of polymeric blends in the synthesis and optoelectronic properties of this type of nanomaterials.

In the synthesis of the hybrid nanomaterials, films obtained from mixtures of chitosan (CH) with different conductive polymers (PCs) were used as a polymeric matrix with a double function, the synthesis and stabilization of quantum dots of CdSe. The conductive polymers used were from the family of polythiophenes, poly(3-hexylthiophene), poly(3-octylthiophene) and finished poly(3-hexylthiophene)-hydroxy. The study focused on the understanding of parameters such as, mixture composition effects, alkyl side chain length and terminal group of the conductive polymer chain, in the behavior of the optoelectronic properties of films without and with QDs.

The CH/conductive polymer and CH/conductive polymer/CdSe films were characterized by different techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Visible spectroscopy, photoluminescence (PL), thermogravimetric analysis (TGA), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results obtained from the characterization of nanomaterials confirmed that films from blends of chitosan/conductive polymer provide an adequate matrix for the growth and stabilization of CdSe quantum dots enabling control of its optoelectronic properties. To complement this research, computational chemistry tools were used to model the structures of monomers and clusters in order to identify the

most favorable interaction sites between the polymeric matrix of the films and the metallic surface. Finally, it was found that nanocomposite films have potential activity in methyl orange photocatalytic degradation.

1

Introducción

1.1. POLÍMEROS CONDUCTORES

1.1.1. Principales propiedades de los polímeros conductores.

Desde 1977 los polímeros orgánicos que siempre habían sido considerados como aislantes de la electricidad, surgieron como materiales con propiedades muy interesantes debido a que combinaban las características de los plásticos convencionales (bajo coste de producción, flexibilidad, procesabilidad, entre otras propiedades) con la capacidad de los semiconductores para conducir la electricidad. Estos polímeros desde entonces se han definido como materiales sintéticos compuestos por monómeros orgánicos organizados en cadenas conjugadas, las cuales le confieren al polímero propiedades conductoras similares a las de los metales (Figura 1.1). Desde entonces se han sintetizado numerosos polímeros conductores entre los que se pueden destacar, por haber sido objeto de un elevado número de estudios, los basados en la estructura de politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poli(*p*-fenileno) (PPP), poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV) y poli(*p*-fenilenetileno) (PPE).^{1,2}

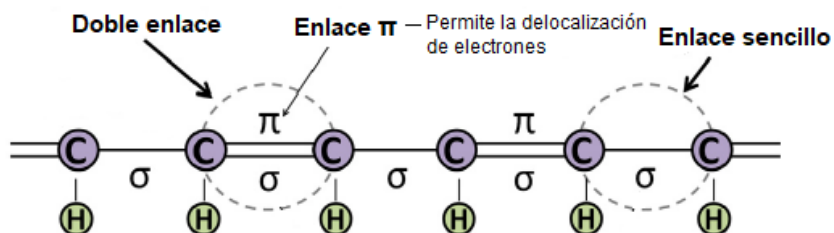


Figura 1.1 Esquema simplificado de una cadena conjugada conteniendo enlaces sencillos y dobles alternados (Referencia 2.).

Como se representa en el Esquema de la Figura 1.1, los polímeros conductores están constituidos por una estructura de enlaces π conjugados que le confieren propiedades inusuales, como su alta conductividad eléctrica, bajo potencial de ionización y alta afinidad electrónica. La conjugación π altamente deslocalizada a lo largo de la cadena polimérica y un fuerte solapamiento entre los orbitales moleculares permiten el libre movimiento de electrones a través de la estructura polimérica. Debido también a su estructura cristalina, tienen la capacidad de conducir la corriente eléctrica perpendicularmente a las cadenas, presentando interacciones intra e intermoleculares.^{1,3} Estas interacciones presentes entre cadenas permiten una cierta alineación en el polímero con diferentes orientaciones o en tres dimensiones, como se observa en el ejemplo de la Figura 1.2. El apilamiento de las cadenas de los polímeros conductores cuando se encuentran en forma de películas es una propiedad importante para su desarrollo en sistemas electrónicos, puesto que la organización de estas define sus propiedades optoelectrónicas.⁴

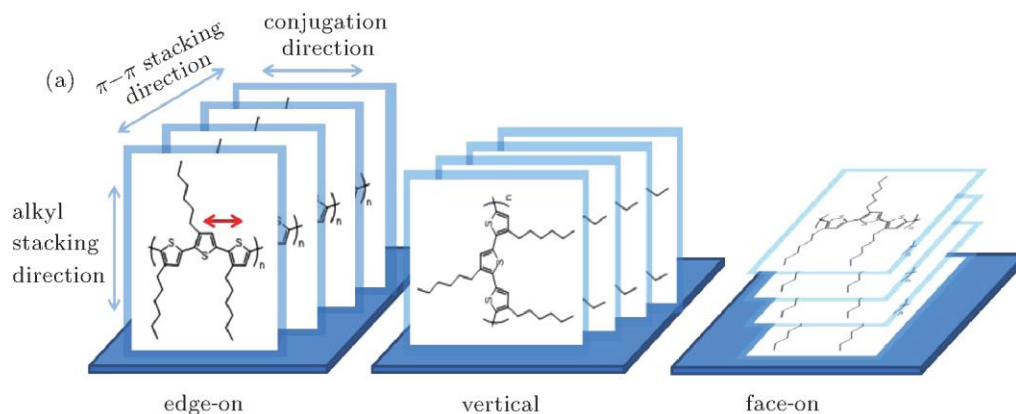


Figura 1.2. Ejemplo de diferentes orientaciones de cadenas de poli(3-hexiltiofeno) (Imagen tomada de Referencia 3.).

Los poli(3-alkiltiofenos) (P3ATs) son una importante clase representativa de polímeros conductores puesto que presentan excelentes propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas, exhiben también alta conductividad, alta absorción de luz, alta fuerza mecánica, excelente estabilidad ambiental, térmica,

química y eléctrica, además sus costos de síntesis son bajos y presentan buena solubilidad en solventes orgánicos, lo que facilita su procesabilidad por la facilidad de deposición en solución.^{2,5,6} Dichas propiedades los han convertido en materiales potencialmente activos en un variado número de aplicaciones, como por ejemplo biosensores,⁷ celdas solares orgánicas,⁸ transistores orgánicos (OFETs),⁹ diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs),¹⁰ y materiales empleados en biomédica.¹¹

1.1.2. Síntesis de polímeros conductores

Las propiedades electro-físicas de los P3ATs están grandemente influenciadas por la estructura, los sustituyentes de los compuestos de partida, el tratamiento físico, la modificación química y los métodos de síntesis. Uno de los métodos químicos más ampliamente utilizado desde hace mucho tiempo es el reportado por Sugimoto y colaboradores, en el cual se genera un acoplamiento oxidativo del monómero a partir de un ácido de Lewis, como el FeCl_3 .¹² Otro método que ha sido muy empleado en los últimos años es el de acoplamiento Grignard usando Ni(dppp)Cl_2 . Ambos métodos de síntesis han sido estudiados, e investigadores han demostrado que se obtienen polímeros regioregulares, es decir mejores acoplamientos monoméricos a lo largo de la cadena polimérica, lo que se traduce en una mayor conductividad.¹³⁻¹⁵ Existen tres orientaciones disponibles cuando dos anillos tiofenos son acoplados entre las posiciones 2- y 5-, el primero se define como acoplamiento cabeza-cola (referenciado como HT), el segundo corresponde al acoplamiento cabeza-cabeza (HH) y el tercero es cola-cola (TT). Sin embargo, una mezcla más compleja de cuatro tríadas de regioisómeros químicamente distintos, puede ser obtenida cuando se considera el acoplamiento de tres monómeros en adelante, como se observa en la Figura 1.3. Los PATs que se obtienen con un control regioquímico contienen sólo acoplamiento HT y se conocen como regioregulares (rr-PATs).¹⁶ La regioregularidad proporciona cadenas poliméricas planares que pueden autoensamblarse en tres dimensiones. Esto permite vías

de conductividad inter-cadena e intra-cadena, las cuales mejoran las propiedades eléctricas de los P3ATs. (Figura 1.3).¹⁷

La solubilidad de P3ATs en solventes orgánicos, es muy importante en el desarrollo de muchos dispositivos que requieran fácil deposición en sustratos y la formación de películas depende de la longitud de la cadena lateral alquílica. Los P3ATs con cadenas laterales alquílicas largas son altamente solubles en solventes orgánicos y útiles para la fabricación de muchos dispositivos.¹ Además de eso las propiedades físicas y químicas de los P3ATs están también influenciadas por la longitud de las cadenas laterales alquílicas puesto que afecta los valores de movilidad en estos materiales debido al desorden energético y posicional presente a lo largo de la cadena del polímero¹⁸. Friedel y colaboradores, por ejemplo, han estudiado la influencia de la cadena alquílica lateral de distintos P3ATs como, poli(3-butiltiofeno), poli(3-octiltiofeno), poli(3-hexiltiofeno) y poli(3-pentiltiofeno) en mezclas con un polímero conjugado, para el desarrollo de materiales fotovoltaicos y encontraron que el incremento del largo la cadena lateral influencia fuertemente las propiedades de las mezclas. En este caso el acortamiento de la cadena alquílica, requiere que el polímero sea llevado a altas temperaturas para promover su reorganización, lo que conduce a una separación de fase amplia y limita el rendimiento del dispositivo fotovoltaico.¹⁹ Mientras que el incremento de la longitud de cadena lateral facilita la movilidad electrónica y una morfología adecuada para la eficiencia de celdas solares.²⁰

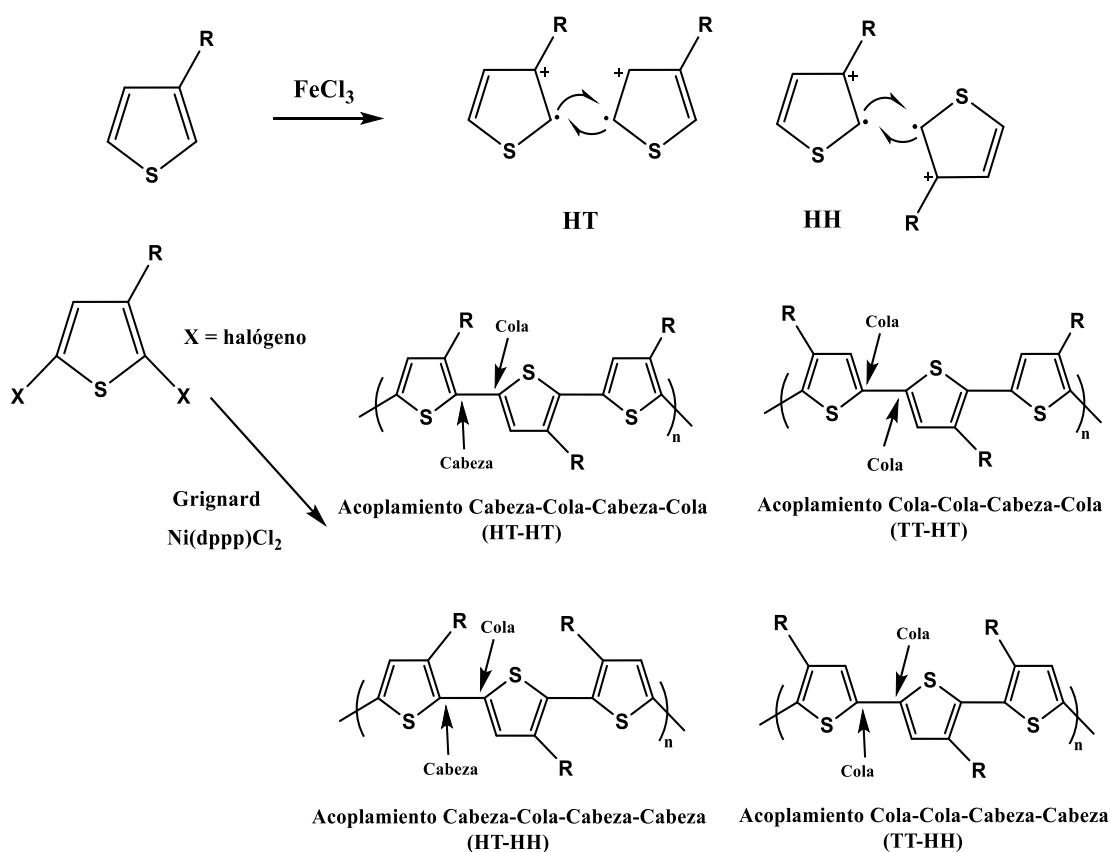


Figura 1.3. Acoplamientos regioquímicos en poli(3-alkiltiofenos) (Referencia 15.).

1.2. QUITOSANO

Los materiales a base de polímeros, desde los que emplean polímeros sintéticos hasta polímeros renovables, han despertado un gran interés durante las últimas décadas en industrias relacionadas con el almacenamiento de energía como, por ejemplo, en baterías, súper condensadores y también en materiales biomédicos.²¹⁻²⁴ Sin embargo, los materiales renovables a base de polímeros naturales, en comparación con los sintéticos ofrecen una serie de ventajas especialmente en relación con su compatibilidad con el medio ambiente, además de que son también potencialmente fáciles de usar, y han demostrado ser un componente importante en varias aplicaciones.²⁵⁻²⁸ En este contexto, dentro de los polímeros renovables que han sido ampliamente usados

el quitosano (CH) es uno de los polímeros biocompatibles más importantes comercialmente desde un punto de vista medioambiental.²⁹ Es un polímero catiónico, no tóxico, biocompatible y biodegradable, que es obtenido por medio de la desacetilación de la quitina, la cual corresponde al segundo polisacárido de origen natural más abundante en la naturaleza, presente en los exoesqueletos de diversos crustáceos, conchas de moluscos y estructuras externas de algunos hongos.^{27,29,30} Al igual que la celulosa, su función en la naturaleza es netamente estructural y esto se entiende debido a la gran similitud que existe entre las estructuras químicas de ambos biopolímeros (Figura 1.4).

El quitosano (CH), es un polisacárido de peso molecular alto, está compuesto de unidades monoméricas de N-acetil-D- glucosamina y D- glucosamina distribuidas aleatoriamente (Figura 1.4); es un biopolímero naturalmente abundante y por lo tanto de bajo costo el cual ha mostrado características interesantes como hidrofiliidad, biocompatibilidad, degradabilidad, baja toxicidad, excelente habilidad para formar películas, por lo tanto buena facilidad de procesamiento, buena adhesión y alta resistencia mecánica. Debido a esto presenta un amplio espectro de aplicaciones en diversas áreas de la ciencia, dentro de estas se destaca la síntesis de biomateriales para aplicaciones médicas, empaquetamiento de alimentos, membranas de separación, empleo en biosensores, entre otras aplicaciones industriales.³¹⁻³³

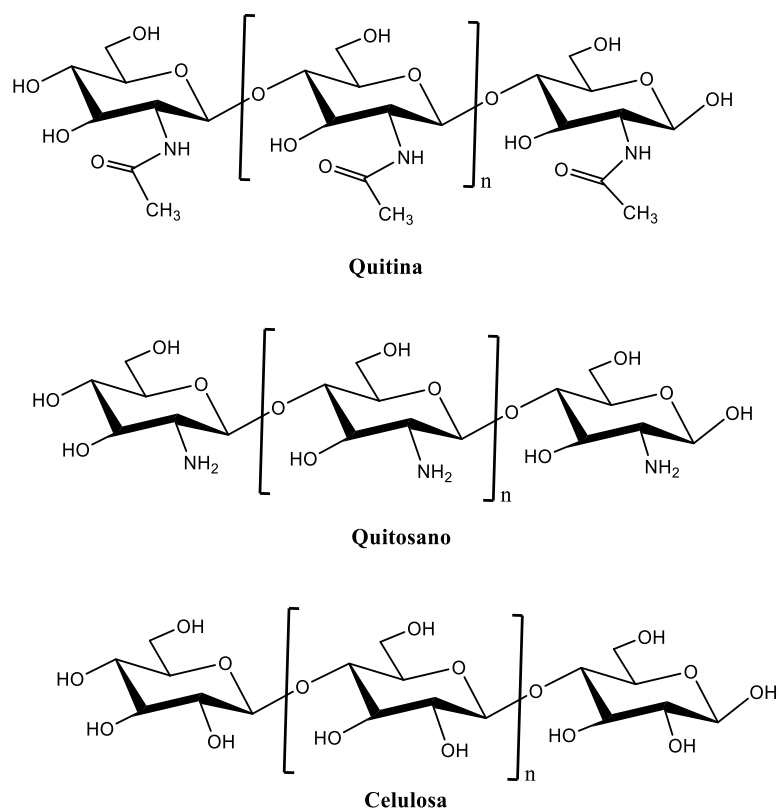


Figura 1.4. Estructura química de Quitina, Quitosano y Celulosa.

Un aspecto determinante en algunas aplicaciones del quitosano es que los grupos aminos ($-\text{NH}_2$) presentes a las unidades de D-glucosamina le confieren la capacidad de solubilizarse en soluciones ácidas, otorgándole el carácter de polielectrólito catiónico. Gracias a la naturaleza policatiónica que le confieren los grupos $-\text{NH}_2$ en medio ácido, pueden incorporar agua fácilmente en su estructura tridimensional y formar por lo tanto hidrogeles vía interacción electrostática.³⁴ Esta característica los hace especiales para su uso en muchos sistemas acuosos.³⁵⁻³⁹ Además, la presencia de grupos aminos le otorgan la capacidad de interactuar con ciertos metales a través del proceso de adsorción en conjunto con los grupos hidroxilos también presentes en el polímero. Por otra parte, la presencia de los grupos aminos e hidroxilos, le otorgan al polímero sitios activos óptimos para ser utilizados para modificaciones químicas.

Entre las principales desventajas que presenta el quitosano se encuentra su baja solubilidad en solventes convencionales, lo cual limita su uso.⁴⁰ En vista de lo anterior, muchas investigaciones se han enfocado en mejorar estas características mediante muchas estrategias que incluyen su modificación estructural y obtención de mezclas con otros polímeros, con el objetivo de aprovechar las interacciones electrostáticas que puedan generarse; de esta manera se mejoran sus propiedades y se logra ampliar el espectro de sus aplicaciones.⁴¹⁻⁴³

1.2.2. Quitosano como componente de biocompósitos

Un compuesto es un material hecho de dos o más materiales constituyentes con propiedades físicas y químicas significativamente diferentes y cuando se combinan producen un material con características mejoradas a las de los componentes individuales, en el caso de los materiales biocompuestos y/o biomateriales por lo menos uno de los constituyentes es de origen natural, generalmente polímeros derivados de recursos naturales.⁴⁴⁻⁴⁷ La incorporación de biopolímeros con otros polímeros mediante mezclas para la obtención de biomateriales es una técnica que cada vez gana mayor importancia en el campo científico e industrial, debido a que se logra combinar en un mismo material las propiedades deseadas exhibidas individualmente por el componente polimérico⁴⁸⁻⁵¹. Además, la fabricación de biomateriales resulta ser una vía más eficiente, rápida y menos costosa para satisfacer las necesidades del mercado. El quitosano es un biopolímero que ha sido ampliamente empleado como componente de biomateriales, debido a sus propiedades físicas y químicas previamente mencionadas. Además, las mezclas de quitosano con diferentes polímeros han recibido mucha atención en los últimos años porque se caracterizan por tener propiedades fisicoquímicas mejoradas en comparación con el polímero puro. Diferentes biocompósitos con propiedades mejoradas se han obtenido a partir de mezclas de quitosano con polímeros naturales, como por ejemplo el almidón⁵², sintéticos como el alcohol polivinílico⁵³, polietilenglicol⁵⁴, polivinilpirrolidona⁵⁴ o polímeros conductores, como es el caso de polipirrol⁵⁵ y poli(3,4-etilendioxitiofeno), conocido como PEDOT⁵¹. Las

interacciones específicas en mezclas con quitosano pueden involucrar varias interacciones físicas como enlaces de hidrógeno, enlaces iónicos, o fuerzas de interacción de Van der Waals (Figura 1.5) y, las propiedades finales del material dependen fuertemente de estas interacciones, las cuales a su vez determinan la miscibilidad de los componentes⁵⁶.

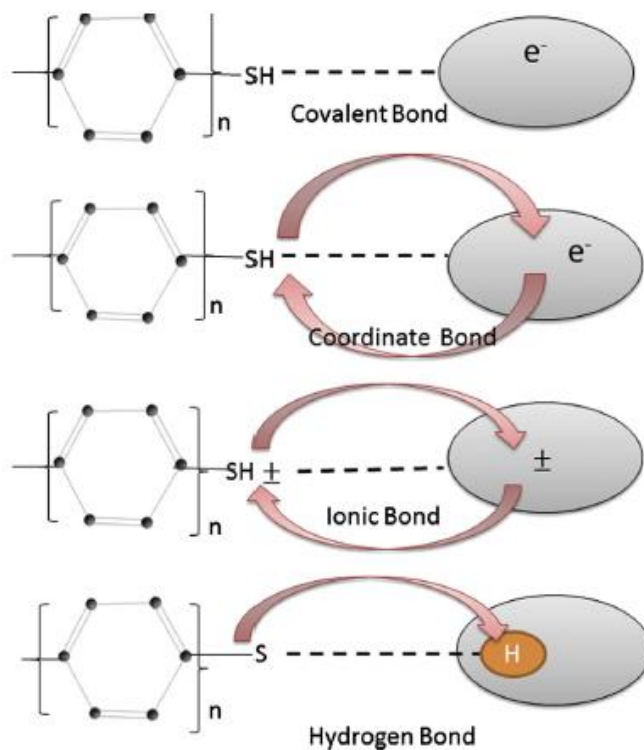


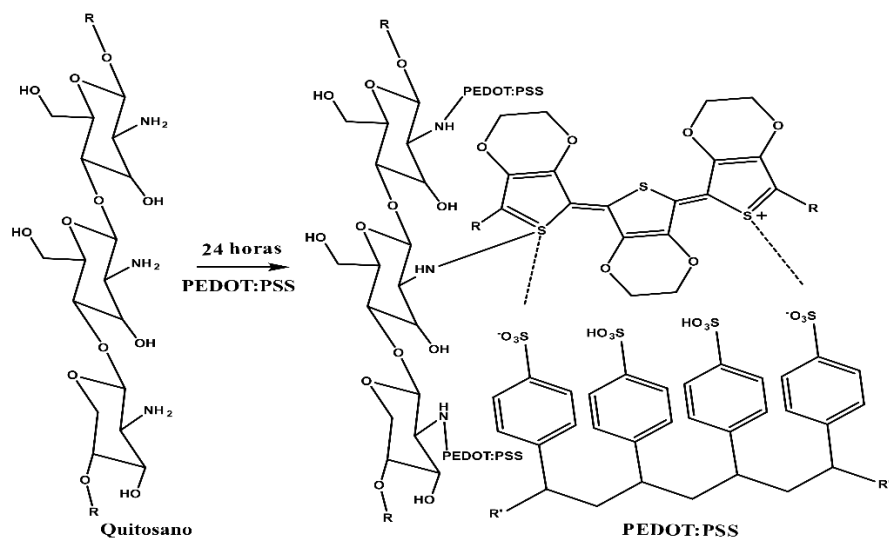
Figura 1.5. Tipos de interacciones físicas y químicas en biocompuestos poliméricos obtenidos a partir de polímeros conductores (Ref. 41).

Khan y Narula prepararon películas conductoras con mezclas de quitosano y PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)). Las películas fueron fabricadas por variación de la relación de volumen de quitosano. Los resultados obtenidos demostraron que la formación de las películas es producto de las interacciones no-covalentes generadas entre cadenas del quitosano y PEDOT:PSS, además estas interacciones afectan la morfología de los polímeros de partida. Las películas biococompuestas presentan buena conductividad eléctrica y fueron optimas en actividad

antibacterial, por lo cual resultaron ser materiales con propiedades deseables para la construcción de biosensores en la industria alimentaria (Figura 1.6).⁴³ Por otro lado Padilla y colaboradores, encontraron que mezclas de quitosano/*poly(OE)* (*poly-octanoic acid 2-thiophen-3-yl-ethyl*), mejoran la adhesión de quitosano a mioblastos y pueden ser por lo tanto un sustrato adecuado para la regeneración de tejidos. Las películas de las mezclas de quitosano/*poly(OE)* fueron heterogéneas y ligeramente más rugosas que las películas sin mezclar de quitosano y *poly(OE)*. En este caso la morfología de las mezclas jugó un papel muy importante debido a que la presencia de *poly(OE)* en las mezclas mejora la adhesión de mioblastos.⁵⁷

1.2.2. Quitosano y nanomateriales

Un material híbrido está compuesto por materiales de distinta naturaleza física y química, como por ejemplo orgánico-inorgánico, como es el caso de los nanomateriales o nanocompuestos, los cuales incorporan nanopartículas metálicas. Estas últimas han llamado ampliamente la atención en el campo de la nanociencia y la nanotecnología, debido a sus interesantes propiedades fisicoquímicas derivadas de la manipulación de la materia a una escala de 1 a 100 nm.^{58,59} Estas propiedades difieren sustancialmente de las de los metales a grandes dimensiones debido al resultado del espectro de energía cuantizada y a la gran relación área/volumen que presentan, lo que como consecuencia mejora la eficiencia de dichas partículas en variados procesos.⁶⁰⁻⁶² Sin embargo, la aplicabilidad de las nanopartículas metálicas puede presentar algunos inconvenientes y limitaciones, debido principalmente a la tendencia de agregación y precipitación que presentan estas partículas, especialmente en medio acuoso.⁶³ Una de las estrategias más prometedoras para resolver este problema es el desarrollo de soportes sólidos para inmovilizar y estabilizar las nanopartículas.⁶⁴⁻⁶⁶ Las investigaciones han revelado que estos soportes proporcionan una plataforma para la estabilización mecánica, térmica y química de nanopartículas metálicas.^{67,68} Adicionalmente los soportes sólidos le confieren a las nanopartículas beneficios importantes como el caso de que sean fácilmente recuperables y reciclables.



B

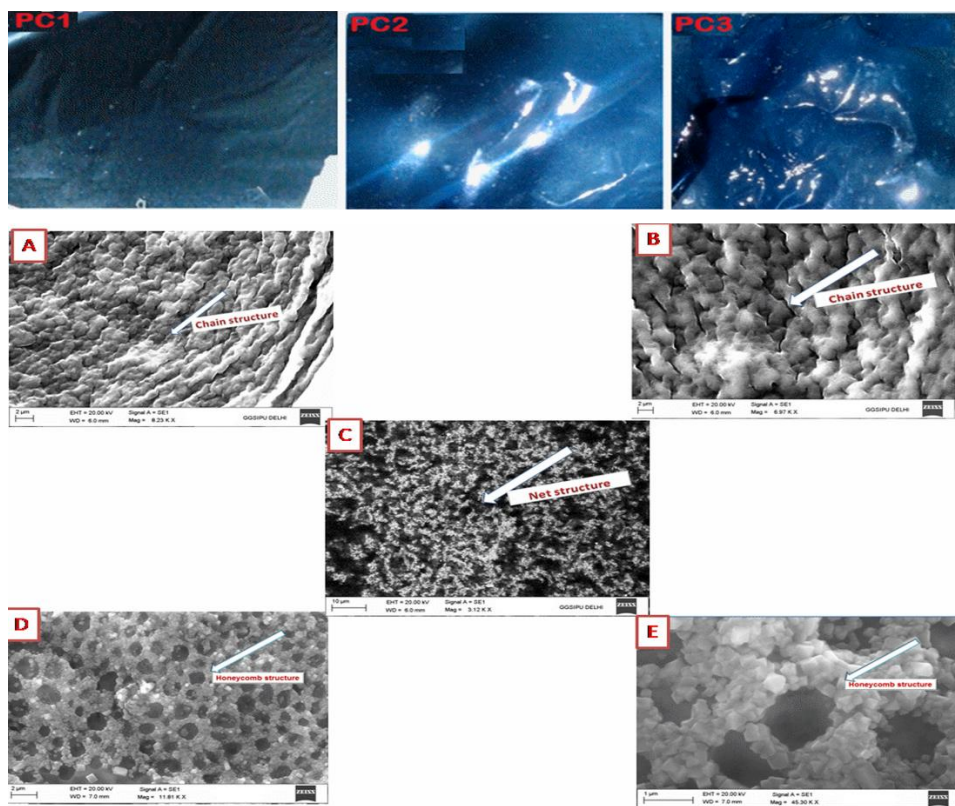
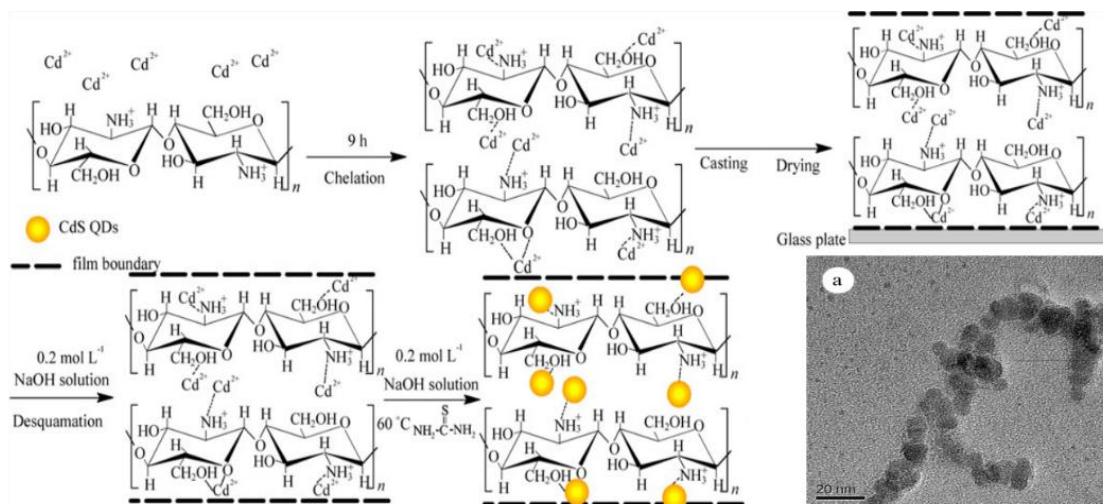


Figura 1.6. A) Mecanismo de obtención de películas PEDOT:PSS:Quitosano. **B)** Fotografías y morfología de las películas a diferentes relaciones PEDOT:PSS/Quitosano, 1:1 (PC1) , 1:2 (PC2), 1:3 (PC3), figuras de la **A** a la **B** corresponden a PEDOT:PSS, de la **C** a la **D** corresponden a PC1, PC2 y PC3 respectivamente (Referencia 42).

Los grupos $-OH$ y $-NH_2$ libres en la estructura del quitosano le otorgan potenciales propiedades fisicoquímicas, particularmente mediante la modificación química estructural y mediante la propiedad de acomplejar un variado número de iones metálicos, debido a su naturaleza química como donores de electrones.⁶⁹⁻⁷² Esto último, conlleva al uso del quitosano en la estabilización de nanopartículas de distintos metales nobles, un ejemplo es el cobre (Cu)⁷², oro (Au)⁷³, plata (Ag)⁷⁴ y platino (Pt).⁷⁵ Debido a esta misma propiedad se ha demostrado que el quitosano sirve como precursor para la síntesis y captación de nanopartículas semiconductoras o *quantum dots* (QDs), además previene la aglomeración de estas permitiendo dispersarlas homogéneamente debido a su naturaleza altamente viscosa.⁷⁶ El quitosano ha sido utilizado ampliamente como un excelente material huésped para encapsular y sintetizar distintas nanopartículas semiconductoras como ZnO,⁷⁷ ZnS,⁷⁸⁻⁸⁰ CdSe^{81,82}, CdS^{36,83} y CdSe/ZnS.⁸² La obtención de QDs dispersos dentro de la matriz del quitosano se ha logrado a través de procedimientos sencillos, uno de estos consiste en mezclar los QDs en una solución del biopolímero y posteriormente se evapora el solvente a 37 °C, tal como lo reporta Jaiswal y colaboradores.⁷⁸ Por otro lado, también se realiza una síntesis *in situ*, en la cual se adiciona el metal a una solución de quitosano para lograr primero la quelación de iones metálicos y luego la posterior formación de los QDs.³⁶ Lo anterior posibilita la funcionalización del quitosano con material inorgánico, facilitando su uso como nanomateriales híbridos. La figura 1.7 esquematiza la incorporación de nanopartículas metálicas en la matriz del quitosano.



B



Figura 1.7. A) Ruta de obtención *in situ* de QDs de CdS dentro de una matriz de quitosano y su respectiva imagen TEM (a). (Referencia 35.) **B)** Esquema de preparación y estabilización QDs de ZnS en películas de quitosano y su respectiva imagen TEM (a) (Referencia 73.)

1.3. QUANTUM DOTS

Los *quantum dots* (QDs) o nanopartículas semiconductoras son una clase de nanomateriales luminiscentes compuestos de átomos de grupos II-VI (CdSe, ZnS y CdTe), grupos III-V (InP y InAs), y grupos IV-VI (PbSe y PbS) de la tabla periódica.⁸⁴ A diferencia de las nanopartículas de metales nobles, el tamaño de los *quantum dots* varía en un rango de 1 a 10 nm. A este nivel nanométrico, estos nanomateriales tienen comportamiento estructural único, en el cual las propiedades físicas, químicas y electrónicas cambian drásticamente, resultado del efecto de confinamiento cuántico.⁸⁵ Este comportamiento es relacionado con la migración electrónica debido su propiedad de semiconductores. Una vez la luz es absorbida por las nanopartículas, se generan electrones (e^-) y huecos (h^+) los cuales interactúan debido a la atracción de Coulomb generando un par electrón-hueco llamado excitón. El promedio de separación entre el electrón y el hueco representa el radio del excitón de Bohr. Si el tamaño de la nanopartícula semiconductor es cada vez más pequeño significa que está más cercano a la escala natural de su radio del excitón de Bohr y se genera una cuantificación de estados. Los niveles de energía cambian a niveles discretos, esto quiere decir se genera una separación pequeña y finita entre los niveles de energía debido al efecto de confinamiento cuántico, lo que hace que los *quantum dots* pequeños tengan band gaps o separación de bandas grandes (Figura 1.8)⁸⁶. La energía del band gap de las nanopartículas semiconductoras a partir de espectros de absorción se toma generalmente como el inicio de la energía de absorción. A medida que el tamaño de las nanopartículas disminuye, el inicio de la absorción cambia a una energía más alta (desplazamiento hacia el azul), lo que indica un aumento en la energía de la separación de la banda.

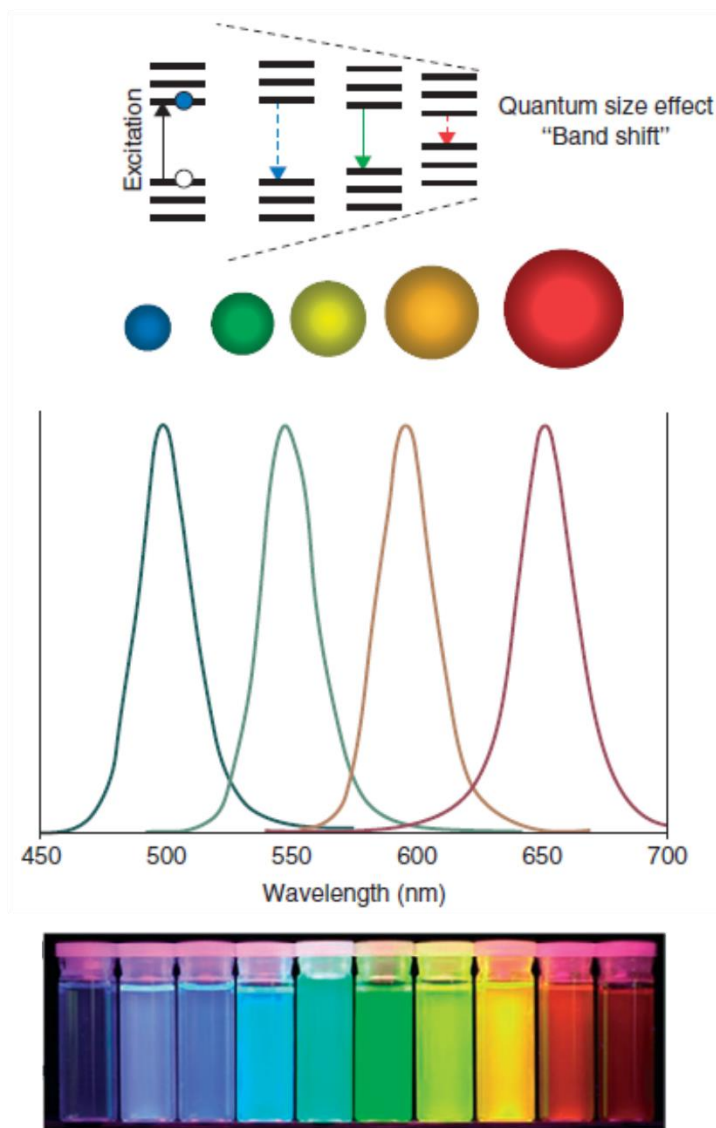


Figura 1.8. Representación esquemática del comportamiento óptico de *quantum dots* asociado a su tamaño y a su confinamiento cuántico. (Imagen tomada de Referencia 79.)

Gracias al efecto de confinamiento cuántico, exhiben propiedades ópticas únicas, tales como alta fotoestabilidad, amplios espectros de absorción, espectros de emisión estrechos y simétricos, alto rendimiento cuántico de fluorescencia, y propiedades de luminiscencia⁸⁷. Estas últimas son controladas por tamaño, composición química y química de la superficie. Además, se

pueden ajustar desde el ultravioleta hasta longitudes de onda visibles (Figura 1.8). Estas inigualables propiedades ópticas conllevan a que los *quantum dots* sean utilizados en todo tipo de aplicaciones en las que es importante un control preciso de la luz, como es el caso de lámparas fluorescentes o LEDs,⁸⁸ celdas solares,⁸⁹ fotosensibilizadores,⁹⁰ fotocatalizadores,⁹¹ y especialmente en muchas aplicaciones biológicas.⁹²⁻⁹⁴

1.3.2. Síntesis de *quantum dots*

La interacción de *quantum dots* con su medio ambiente juega un rol importante en la determinación de sus propiedades ópticas. Por esta razón distintas estrategias de síntesis se han desarrollado, pensando en ofrecer rutas sintéticas que permitan la obtención de QDs con características deseadas. Mediante el control del tamaño, polidispersidad y estabilización de los QDs se puede lograr la optimización de propiedades electrónicas y ópticas que luego influirán fuertemente en las aplicaciones finales ⁹⁵. La clasificación de los métodos más utilizados en la síntesis de nanopartículas semiconductoras es:

1) *Métodos “top-down”*. Consisten generalmente en el tratamiento mecánico (molienda) del material metálico, que resulta en partículas de tamaño nanométrico por adición de agentes protectores coloidales. Comúnmente, para la realización de QDs de aproximadamente 30 nm de diámetro se realiza litografía de haz de electrones, grabado de iones reactivos y/o grabado químico húmedo. La desventaja de estos procesos radica principalmente en la incorporación de impurezas e imperfecciones estructurales en los QDs ⁹⁶.

2) *Métodos “bottom-up”*. Estos métodos son los más empleados usualmente, en estos se enmarcan distintas síntesis químicas en solución y pueden subdividirse, en términos generales, en dos métodos, química húmeda⁹⁷ y fase de vapor⁹⁶: el primero sigue principalmente los métodos convencionales de precipitación, en el cual se tiene un control cuidadoso de los parámetros para una solución o mezcla de soluciones. Mediante la variación de diversos

factores, como la temperatura, los estabilizadores, formación de micelas, concentración de precursores, proporciones entre especies aniónicas y catiónicas y el disolvente, se pueden conseguir QDs del tamaño, la forma y la composición deseados. El método de química húmeda incluye generalmente la síntesis por microemulsiones,⁹⁸ sol-gel,⁹⁹ descomposición por solución caliente,¹⁰⁰ microondas,¹⁰¹ y procesos electroquímicos.⁹⁶ Los métodos de fase de vapor para la producción de QDs se dan por el crecimiento de capas en un proceso de átomo por átomo. En consecuencia, el autoensamblaje de los QDs se realiza en un sustrato sin ningún tipo de estructura.¹⁰² Algunos métodos incluyen epitaxia por haces moleculares (MBE), *sputtering*, fuentes de iones metálicos líquidos, o agregación de monómeros gaseosos. MBE se ha utilizado principalmente para autoensamblar QDs de semiconductores III-V y II-VI, por ejemplo, InAs o GaAs. La Figura 1.9 representa uno de los métodos de síntesis de QDs de CdSe más comunes como es el caso del método de química húmeda.

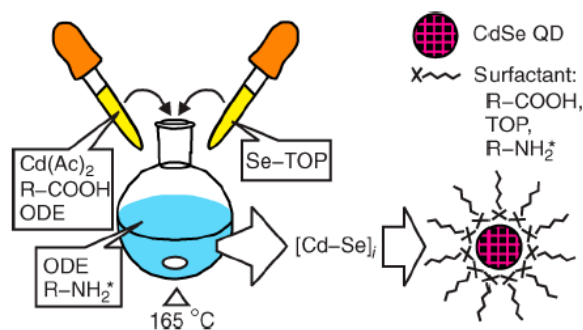


Figura 1.9. Representación de la síntesis de QDs de CdSe usando el método de química húmeda, en el cual se usa como estabilizantes surfactantes (Imagen tomada de Referencia 93).

Si bien algunos de los métodos anteriormente mencionados son ampliamente desarrollados ya que permiten un control del tamaño, polidispersidad y morfología de los QDs, por lo cual logran la optimización de sus propiedades electrónicas y ópticas, algunas de las desventajas que presentan son: incluyen altos costos debido al uso de altas temperaturas,

complejidad en el proceso de síntesis, toxicidad asociada a algunos precursores y generalmente pobres dispersiones en agua. Por lo tanto, son sintetizados generalmente en solventes lo cual restringe su uso en varias aplicaciones. En este sentido, se han desarrollado estrategias que permitan minimizar las desventajas ocasionadas en los métodos anteriormente mencionados, éstas incluyen la encapsulación empleando diferentes sustratos resultando ser un proceso de síntesis más sencillo en el cual se logra tener control de la síntesis, estabilización y dispersión de los QDs. Los sustratos comúnmente empleados son, matrices poliméricas (ejemplo, copolímeros anfífilos de dibloque y tribloque),¹⁰³ micelas¹⁰⁴, combinaciones de diferentes polímeros como es el caso de las mezclas poliméricas¹⁰⁵ y polisacáridos,¹⁰⁶ como por ejemplo quitosano^{36,83}.

La estabilización de QDs en la matriz de quitosano ha permitido el desarrollo de nanocompuestos con excelentes actividades fotocatalíticas, especialmente las investigaciones en torno a este tipo de materiales se han enfocado en procesos de fotodegradación de diferentes contaminantes como es el caso de la investigación llevada a cabo por Midya y colaboradores¹⁰⁷ en la cual se encontró que nanocompuestos obtenidos de QDs de ZnO/CdS embebidos en matrices de quitosano entrecruzadas resultan tener buena actividad fotocatalítica hacia la degradación de colorantes catiónicos tóxicos como el verde malaquita y safranina. Por otro lado, Jiang y colaboradores¹⁰⁸ reportan que se obtienen muy buenos resultados en la decoloración fotocatalítica del colorante Rojo Ácido empleando nanopartículas de CdS estabilizadas a partir de matrices de quitosano. Estos estudios han demostrado el rol que presenta el quitosano en el desarrollo de materiales eficientes, sin embargo, las investigaciones se siguen centrando en mejorar las propiedades de estos materiales pensando en efectuar procesos completamente eficientes y sencillos.

1.4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

Teniendo en cuenta los antecedentes resumidos en la sección previa, resulta interesante poder obtener un material con propiedades interesantes en el cual se logren reunir y mantener las propiedades fisicoquímicas y electrónicas individuales de quitosano, polímeros conductores y QDs haciendo uso de la gran ventaja que posee el quitosano como una matriz polimérica que permite sintetizar, distribuir y estabilizar nanopartículas mediante una ruta sintética *in-situ* sencilla. En este sentido surge la hipótesis y objetivos del trabajo de tesis los cuales se detallan a continuación.

1.4.1. HIPÓTESIS

Películas obtenidas de mezclas de quitosano y polímeros conductores podrán ser empleados como una matriz polimérica para la síntesis *in-situ* y distribución de *quantum dots* de CdSe, formando nanomateriales bio-híbridos en los cuales se logre combinar las propiedades optoelectrónicas deseables de cada componente, sin afectar las propiedades fisicoquímicas que presentan de manera individual.

Se espera que polímeros conductores de la familia de los poli(3-alquiltiofenos) que contienen distintos sustituyentes unidos al anillo tiofeno tengan un efecto directo en la síntesis de QDs de CdSe y en efecto sobre las características de estas nanopartículas semiconductoras obtenidas, a saber, tamaño, polidispersidad y comportamiento optoelectrónico, así mismo del efecto que puedan tener en las propiedades morfológicas, ópticas y electrónicas de las películas bio-híbridas.

Además, es de esperar que la composición de las películas a partir de diferentes proporciones de polímeros conductores en mezclas con quitosano sea una variable experimental que afecte también la síntesis y características optoelectrónicas de QDs de CdSe, así como el efecto que puedan tener en las propiedades morfológicas, ópticas y electrónicas de las películas nanocompuestas.

1.4.2. OBJETIVO GENERAL DEL TRABAJO

Obtener y caracterizar películas bio-híbridas del tipo quitosano/polímero conductor y quitosano/polímero conductor/*quantum dots* de CdSe, usando como polímeros conductores, poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli(3-octiltiofeno) (P3OT y poli(3-hexiltiofeno)-hidroxi terminado (P3OH).

Estudiar tanto el efecto de composición, así como el efecto del largo de cadena lateral del sustituyente unido al anillo tiofeno para el caso de los polímeros conductores P3HT y P3OT y del grupo terminal de cadena presente en el polímero conductor P3OH de las películas quitosano/polímero conductor, en la síntesis de QDs de CdSe y por ende en las propiedades optoelectrónicas y morfológicas de las películas bio-híbridas.

1.4.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener y caracterizar películas de quitosano/P3HT, quitosano/P3OT, quitosano/P3OH para ser usados en la formación *in-situ* de *quantum dots* de CdSe.
2. Sintetizar *quantum dots* de CdSe dentro de películas de quitosano/P3HT, quitosano/P3OT, quitosano/P3OH.
3. Caracterizar estructural y morfológicamente películas bio-híbridas de quitosano/P3HT/CdSe, quitosano/P3OT/ CdSe, quitosano/P3OH/ CdSe mediante técnicas como IR-FT, FESEM y HR-TEM
4. Determinar las propiedades ópticas y electrónicas de películas bio-híbridas, de quitosano/P3HT/CdSe, quitosano/P3OT/ CdSe, quitosano/P3OH/ CdSe, mediante técnicas espectroscópicas de absorción UV-Vis y fotoluminiscencia.

5. Evaluar el efecto del largo de la cadena alquílica y el sustituyente terminal de cadena del polímero conductor en el tamaño, polidispersidad y comportamiento optoelectrónico de QDs sintetizados *in-situ* en películas CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH.
6. Evaluar el efecto del largo de la cadena alquílica y el sustituyente terminal de cadena del polímero conductor de las películas quitosano/polímero conductor en las propiedades, morfológicas, ópticas y electrónicas de las películas bio-híbridas.
7. Evaluar el efecto de la composición de las películas quitosano/polímero conductor en la síntesis de QDs de CdSe, así como el efecto que puedan tener en las propiedades morfológicas, ópticas y electrónicas de las películas nanocompuestas.

2

Sección Experimental

2.1. REACTIVOS

- Quitosano $\bar{M}_v = 331000 \text{ g mol}^{-1}$ con grado de desacetilación aproximadamente del 75%, Sigma-Aldrich
- 3-hexiltiofeno (pureza 99,8%), Sigma-Aldrich
- 3-octiltiofeno (pureza 99,8%), Sigma-Aldrich
- 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno (pureza 99,9%), Sigma-Aldrich
- Cloruro de butil magnesio (Solución 2 M en dietil éter), Sigma-Aldrich
- [1,3-Bis(diphenylphosphino)propane]dichloronickel(II), $(\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ pureza 99,9%), Sigma-Aldrich
- Bromuro de vinil magnesio (Solución 1 M en THF), Sigma-Aldrich
- 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane (Solución 0.5 M en THF anhidro de), Sigma-Aldrich
- Cloruro de hierro (III), $(\text{FeCl}_3 \text{ anhidro, pureza } 98\%)$, Sigma-Aldrich
- Péroxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30 % (w/w) en agua), Sigma-Aldrich
- Ácido Ethilenediaminotetraacético (EDTA, pureza 98%), Sigma-Aldrich
- Cloroformo anhidro (pureza 99%), Sigma-Aldrich
- Tetrahidrifurano (THF anhidro (pureza 99%), Sigma-Aldrich
- Cloruro de Cadmio (CdCl_2 , 99,9%), Sigma-Aldrich
- Selenio (pureza 99,9%), Sigma-Aldrich.
- Sulfito de sodio (Na_2SO_3 , pureza 98%), Sigma-Aldrich.
- Metanol grado PA, Sigma-Aldrich.

- Agua Ultrapurificada por sistema de Millipore Milli-Q system (resistividad de 18.0 MΩcm) fue usada en todos los experimentos.

2.2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES

Para cumplir con los objetivos señalados se prepararon tres polímeros diferentes. La Figura 2.1 presenta las estructuras de los polímeros conductores estudiados con su respectiva denominación.

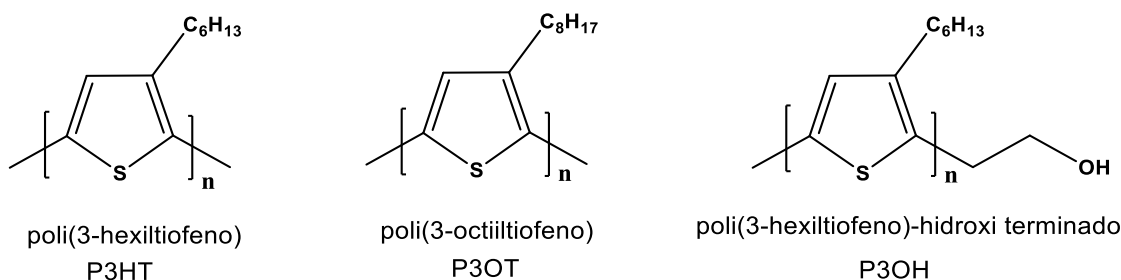
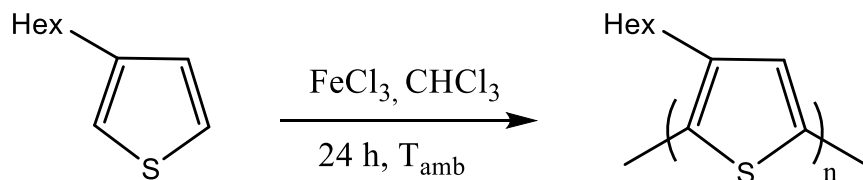


Figura 2.1. Estructuras de los polímeros conductores estudiados.

2.2.1. SÍNTESIS DE POLI(3-HEXILTIOFENO)

La síntesis de poli(3-hexiltiofeno) se realizó mediante un procedimiento de oxidación química previamente reportado.¹⁵ En un balón de dos cuellos, se puso 4.0 mmol de $FeCl_3$ anhidro y 1 mL de cloroformo. Luego la suspensión fue purgada durante 10 min y posteriormente saturada con $N_{2(g)}$. 1.0 mmol del monómero 3HT (0.17g) se adicionó mediante goteo por jeringa mientras la suspensión fue mantenida a 0 °C. Esta temperatura fue mantenida durante las 3 primeras horas de reacción y luego el sistema fue mantenido a temperatura ambiente y bajo agitación durante 24 h. Pasado el tiempo de reacción el $N_{2(g)}$ del sistema fue removido y el polímero obtenido fue precipitado por adición de una mezcla de metanol con $HCl_{(ac)}$ al 10%. Luego el precipitado fue filtrado y se realizó el proceso de purificación que consistió en un lavado dos veces con disolución acuosa de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0,05 mol·L⁻¹ (durante 12 h cada lavado), otras dos veces con agua destilada y acetonitrilo,

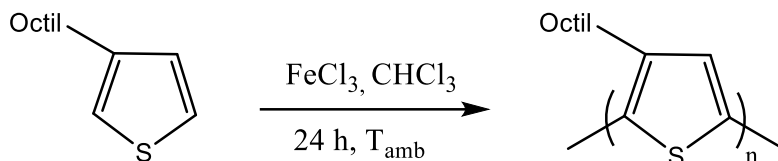
con el objetivo de remover exceso de FeCl_3 y monómero. Finalmente, para eliminar las cadenas más pequeñas y los posibles residuos de monómero presentes en el polímero obtenido, éstos se extraen con metanol en un sistema Soxhlet, durante 24 h. El polímero resultante se secó en estufa de vacío, para eliminar restos de disolvente. Después de la purificación, se obtiene un sólido de color verde oscuro, poco soluble en cloroformo, con un rendimiento de 70 %.



Esquema 1. Esquema de reacción de la polimerización de 3-hexiltiofeno mediante oxidación química.

2.2.2. SÍNTESIS DE POLI(3-OCTILTIOFENO)

La síntesis de P3OT se realiza siguiendo la misma metodología descrita anteriormente en la sección 2.2.1., pero a partir del monómero 3OT (Esquema 2). Este polímero se sintetizó con el objetivo de evaluar la longitud de la cadena alquílica. Después de la purificación, se obtiene un sólido de color verde oscuro, poco soluble en cloroformo, con un rendimiento de 65 %.



Esquema 2. Esquema de reacción de la polimerización de 3-octiltiofeno mediante oxidación química

2.2.3. SÍNTESIS DE POLI(3-HEXILTIOFENO)-HIDROXI TERMINADO

La síntesis de P3OH se realizó mediante una metodología descrita previamente en la literatura¹⁰⁹ e involucró dos pasos, efectuados como se muestran en el Esquema 3 y como se detalla a continuación. En primer lugar, fue llevada a cabo la síntesis del precursor P3HT vinil terminado y posteriormente se obtuvo la síntesis del polímero deseado.

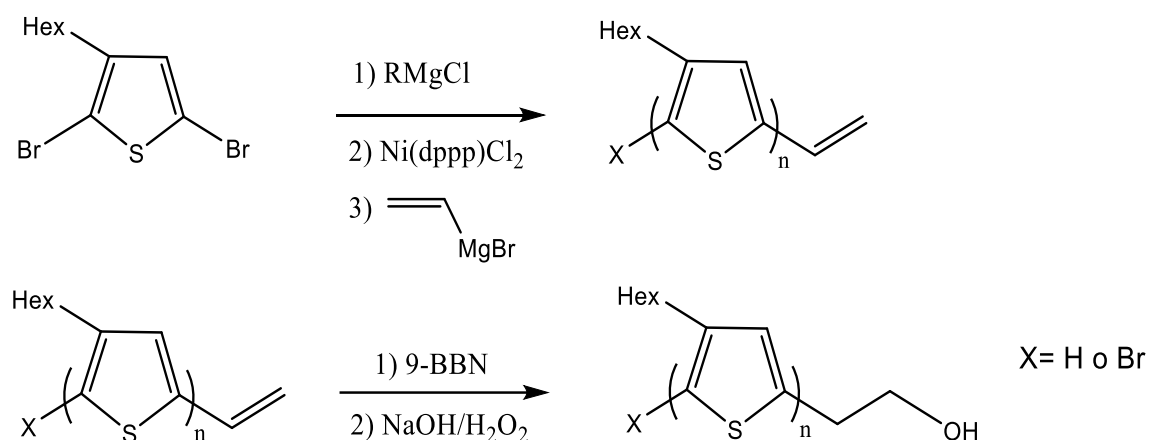
2.2.3.1. Síntesis de P3HT vinil terminado

En un balón de tres bocas provisto de una columna de reflujo y purgado previamente con N_2 (g), se puso 15 mmol de 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno (4,9 g) disuelto en 150 mL de THF anhidro. Posteriormente una solución 2 M de cloruro de butil magnesio en dietil éter (7,5 mL, 15 mmol) fue adicionada a la solución mediante goteo por jeringa. La mezcla de reacción fue refluída por 90 min. Después de completado este tiempo, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y en ese momento se añadió 0,27 mmol de $Ni(dppp)Cl_2$ (0,15 g,). La polimerización fue llevada a cabo durante 15 minutos a temperatura ambiente. Luego, 3 mL de una solución 1 M de bromuro de vinil magnesio (3 mmol) fueron adicionados para continuar la reacción. La mezcla de reacción fue agitada por 5 min y finalmente la polimerización fue terminada mediante adición de metanol. Para eliminar las cadenas más pequeñas y los posibles residuos de monómero presentes en el polímero obtenido, éstos se extrajeron con metanol en un sistema Soxhlet, durante 24 h. El polímero resultante se secó en estufa de vacío, para eliminar restos de disolvente. Después de la purificación, se obtiene un sólido de color verde, poco soluble en cloroformo, con un rendimiento de 60 %.

2.2.3.2. Oxidación de P3HT vinil terminado para la obtención de P3OH

El polímero P3HT vinil terminado previamente sintetizado fue usado para la obtención de P3OH. En primer lugar 2 g (0,2 mmol) de P3HT vinil terminado fueron disueltos en THF anhidro (100 mL) bajo atmosfera de N_2 . A esta mezcla de reacción se adicionó una solución 0,5 M de 9-BBN en THF anhidro (4 mL, 2 mmol) mediante una jeringa. Esta mezcla fue agitada por 24 h a 40 °C. Después

2 mL de una solución 6 M de NaOH fue adicionada y la mezcla de reacción fue agitada durante otros 15 min. Luego esta fue enfriada hasta temperatura ambiente y posteriormente se le adicionó 2 mL una solución acuosa al 30% de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y la mezcla fue dejada en reacción durante 24 h más a 40 °C. P3OH fue obtenido por precipitación con una mezcla de metanol-agua. Posteriormente el polímero fue filtrado y purificado en un extractor Soxhlet con metanol. Finalmente se secó en estufa a vacío, para eliminar restos de disolvente. Después de la purificación, se obtuvo un sólido de color morado, poco soluble en cloroformo, con un rendimiento de 72 %.



Esquema 3. Esquema de la síntesis de poli(3-hexiltiofeno)-hidroxi terminado.

2.3. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE QUITOSANO/POLÍMERO CONDUCTOR Y QUITOSANO/POLÍMERO CONDUCTOR/CdSe

En esta sección se describe el desarrollo experimental que se llevó a cabo para la preparación de mezclas entre quitosano (CH) y polímero conductor, obtención de las respectivas películas y posterior síntesis de *quantum dots* de CdSe dentro de estas películas, las cuales se denominan de

ahora en adelante como: CH/P3HT, CH/P3OT, CH/P3OH, CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe y CH/P3OH/CdSe.

2.3.1. Obtención de películas de quitosano/polímero conductor

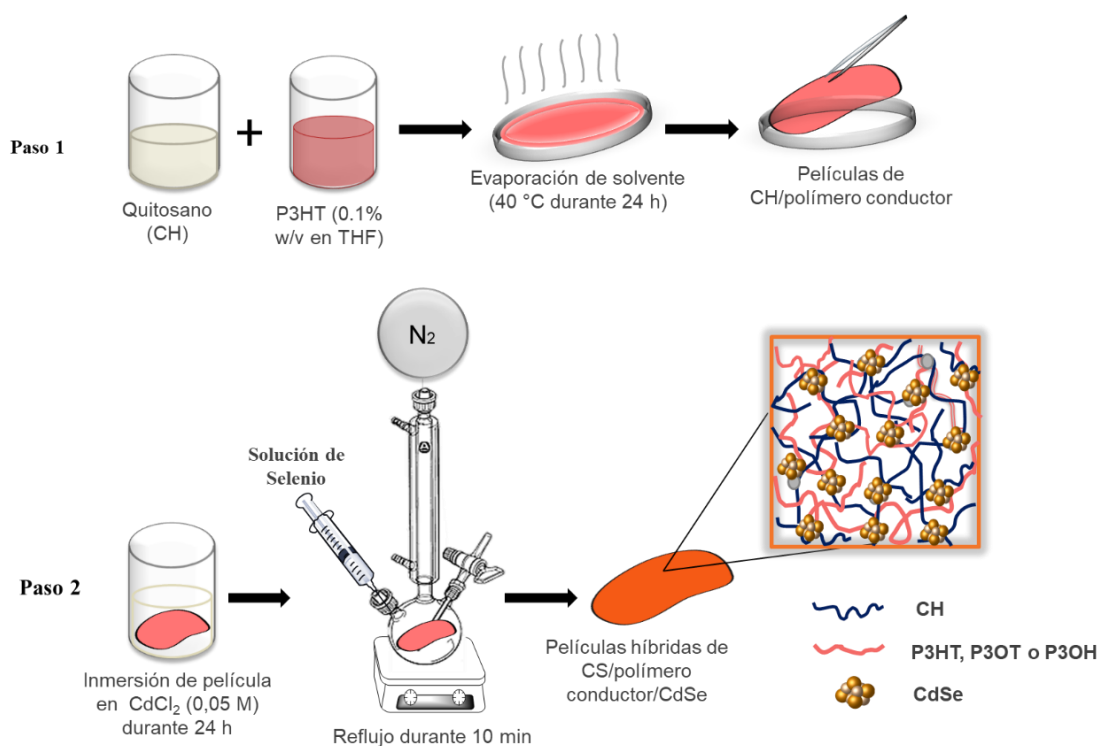
Primero fueron preparadas mezclas de CH/polímero conductor de la siguiente manera: a una solución de quitosano al 1% v/v en ácido acético (1% w/v) fueron adicionados diferentes volúmenes de una solución de polímero conductor al 0,1% w/v en THF hasta completar mezclas de 1,5, 4,5, 6, 8 y 10% w/v. Las soluciones fueron agitadas toda la noche con el objetivo de obtener mezclas totalmente homogéneas. Después de esto, 4 mL de mezcla de CH/polímero conductor fue puesta en una placa de Petri y llevada a la estufa por 72 h a 35 °C, para obtener una evaporación completa del solvente. Finalmente, las películas obtenidas fueron retiradas de la placa de Petri y neutralizadas posteriormente mediante incubación con 0,5 M de NaOH durante 4 h (Esquema 4). Seguidamente se realizaron lavados (tres veces) con agua Milli-Q.

El espesor de cada película fue determinado en un instrumento WH82 y el valor promedio fue de aproximadamente 2 μm .

2.3.2. Obtención de películas de quitosano/polímero conductor/CdSe

Las películas descritas previamente (sección 2.3.1) fueron usadas en la síntesis de QDs de CdSe. Películas únicamente de CH fueron también empleadas con el objetivo de usarlas como referencia. En este procedimiento películas bio-híbridas de CH, CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe y CH/P3OH/CdSe fueron preparadas en dos pasos. Las películas fueron sumergidas en una solución de CdCl_2 0,05 M por 24 h con agitación suave, para asegurar una completa quelación de los iones Cd^{+2} , luego fueron lavadas con agua Milli-Q y secadas durante 24 h a 35 °C. Después de esto, las películas fueron inmersas en un balón de dos bocas con una solución de Na_2SeSO_3 bajo atmosfera de N_2 y fueron inicialmente agitadas por 5 min a temperatura

ambiente. Posteriormente la temperatura del sistema fue llevada a 90 °C y la reacción fue completada pasados los 10 min. La solución acuosa de Na_2SeSO_3 fue obtenida previamente de la reacción entre selenio (Se) una solución acuosa de Na_2SO_3 siguiendo una metodología reportada en la literatura.^{110,111} La formación de *quantum dots* de CdSe fue evidenciada por el cambio de coloración de amarillo a naranja. El espesor de cada película fue determinado nuevamente y el valor medido en presencia de los *quantum dots* no varió (2 μm , la medida se realizó tal como se describe en sección 2.3.1). El Esquema 4 representa la preparación de las películas bio-híbridas.



Esquema 4. Ilustración de la obtención de *quantum dots* de CdSe dentro de la matriz de películas de CH/polímero conductor.

2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES

La caracterización de los polímeros conductores sintetizados, P3HT, P3OT y P3OH se realizó mediante técnicas convencionales: el análisis de la fracción soluble en CDCl_3 por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN ^1H) se registró en un espectrómetro Bruker de 400 MHz.

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT), se adquirieron en un espectrofotómetro Bruker modelo Vector 22, preparando pastillas de KBr. Las medidas fueron realizadas entre 600 a 4000 cm^{-1} en modo transmitancia y un promedio de 64 scans fue recogido. Los espectros fueron obtenidos con una resolución de 1 cm^{-1} .

La fracción soluble en THF de los polímeros se analizó mediante cromatografía de exclusión de tamaño, SEC, empleando una columna Viscotek y un detector de índice de refracción Optilab DSP. Para la determinación de masa promedio en peso, M_w , masa promedio en número, M_n , y polidispersidad, PDI, se interpola los resultados en una curva de calibración de poliestireno estándar.

2.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS CON Y SIN QUANTUM DOTS DE CdSe

2.4.2.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con reflectancia atenuada (IRFT-ATR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier usando reflectancia atenuada (IRFT-ATR) de las películas fue tomado a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Bruker Vertex 70, en un rango espectral de 4000 a 500 cm^{-1} y con una resolución de 4 cm^{-1} . El conjunto de datos obtenido se hizo bajo un promedio de 64 scans.

2.4.2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La degradación térmica fue obtenida usando un equipo TGA/SDTA851 Mettler-Toledo, equipado con una microbalanza ($\pm 0,0001$ mg). Los datos fueron procesados usando el programa STARe versión 8.1 de Mettler. Los termogramas fueron recogidos en un rango entre 25 y 900 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min bajo atmosfera de N₂.

2.4.2.3. Espectroscopía UV-vis (UV-Vis)

Los espectros de absorción UV-Vis de las películas fueron tomados en un espectrómetro Agilent Cary 60 y las medidas fueron llevadas a cabo en un rango de longitud de onda de 250 a 900 nm.

2.4.2.4. Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) y los tiempos de vida de decaimiento fueron registrados a temperatura ambiente en un fluorímetro FLS920 de Edinburgh Instruments equipado con una lámpara de Xe continua de 450W y diodos LED pulsados de nanosegundos Picoquant. Las medidas fueron realizadas a una excitación de onda de 450 nm. El cálculo de tiempo de vida se realizó con el software FAST de Edinburgh Instruments y se realizaron tres repeticiones con cada medición. Las curvas de decaimiento fueron ajustadas a un modelo de función bi-exponencial descrito por la siguiente ecuación:

$$F(t) = B_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

Donde τ_1 y τ_2 representan las constantes de tiempo de decaimiento y B_1 y B_2 representan las amplitudes de las componentes rápida y lenta, respectivamente. El tiempo promedio (τ_{prom}) fue calculado usando la siguiente ecuación¹¹²

$$\tau_{prom} = \frac{(B_1\tau_1^2 + B_2\tau_2^2)}{(B_1\tau_1 + B_2\tau_2)} \quad (2)$$

2.4.2.5. *Análisis morfológico mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)*

La morfología superficial de las películas fue estudiada mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Quanta FEG 250 con un voltaje de aceleración de 1.50 kV usando una magnificación de 10000X. La escala utilizada en todas las películas corresponde a 10 μm , y el área de observación es de aproximadamente 41,4 μm .

2.4.2.6. *Análisis mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)*

El tamaño y distribución de QDs de CdSe en las películas nanocompuestas fue estudiado mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM) usando un microscopio Tecnai G2 F20 S-TWIN 2005, que puede operar entre 80 y 200 kV, marca FEI (actual Thermo Fisher). Las muestras se cortaron en la dirección al espesor para preparar secciones ultrafinas utilizando un microtomo convencional. Los tamaños y la distribución de los QDs se obtuvieron a partir de las imágenes HR-TEM, midiendo al menos 100 nanopartículas seleccionadas al azar con un programa de procesamiento de imágenes (ImageJ, versión 1.52)

2.5. MÉTODOS COMPUTACIONALES

Los cálculos computacionales llevados a cabo en esta tesis ayudaron a elucidar los sitios y el tipo de interacción presente entre la matriz de las películas poliméricas (CH/polímero conductor) y la superficie metálica de *quantum dots* de CdSe. Los cálculos fueron simulados por medio de DFT. Para llevar a cabo los cálculos se escogieron como modelo de estudio los monómeros de D-glucosamina (GlcN) y N-acetil-D-glucosamina (GlcNAc) del quitosano y el 3-hexiltiofeno (3HT) del P3HT. Los *clusters* $(\text{CdSe})_n$ ($n=1-4$) fueron seleccionados como modelos de las nanopartículas de CdSe. Se realizaron búsquedas

estocásticas para determinar las interacciones más favorables entre los monómeros y los *clusters* (CdSe)_n utilizando la metodología Kick.¹¹³ Las estructuras obtenidas fueron optimizadas y caracterizadas al nivel PBE0-D3/def2-TZVP,^{114–116} que incluye efectos de dispersión. Los efectos relativistas para los átomos de Cd fueron tomados en cuenta a través de los pseudopotenciales incluidos en el conjunto de bases def2-TZVP. Todos los cálculos se realizaron con el software Gaussian09.¹¹⁷

Las energías de interacción entre los monómeros y los *clusters* (CdSe)_n fueron calculadas de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{int} = E_{monómero+(CdSe)_n} - (E_{monómero} + E_{(CdSe)_n}), n = 1 - 4 \quad (3)$$

Donde los monómeros corresponden a GlcN, GlcNAc o 3HT, y E_{monómero}, E_{(CdSe)_n} y E_{monómero + (CdSe)_n} corresponden a las energías en el estado basal del monómero, el *cluster* (CdSe)_n y el complejo monómero-(CdSe)_n respectivamente.

Para visualizar la naturaleza de las interacciones entre los monómeros y los *clusters* (CdSe)_n, fue utilizado el índice de interacciones no covalentes (NCI).¹¹⁸ El índice NCI se basa en la densidad electrónica (ρ) y sus derivadas y permite la determinación de interacciones no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, repulsión estérica, entre otras, y puede ser claramente visualizado por medio de un simple código de colores. El análisis del NCI se llevó a cabo con el programa Multiwfn¹¹⁹ y los resultados se graficaron con el programa VMD 1.9.3.¹²⁰

2.6. TEST FOTOCATALÍTICO DE PELÍCULAS NANOCOMPUESTAS CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe, CH/P3OH/CdSe

La actividad fotocatalítica de las películas fue seguida a partir de la degradación y/o decoloración de naranja de metilo mediante el siguiente procedimiento: cada película se sumergió en una solución de naranja de metilo

(2 mL, 10 ppm) en una cubeta de cuarzo. La solución de naranja de metilo, junto con la película, se agitó en la oscuridad durante 30 minutos para establecer un equilibrio de adsorción, y posteriormente se irradió con un LED de luz blanca (30 W de potencia aplicada) equipado con un filtro UV (>400 nm, Thorlabs), manteniendo siempre la temperatura aproximadamente constante a temperatura ambiente mediante un sistema de flujo constante de agua. La decoloración de naranja de metilo fue seguida mediante espectroscopía UV-vis (espectrofotómetro JASCO V-670) a partir de la medición de la absorción a 463 nm a intervalos regulares de 5 min hasta completar un tiempo de degradación de 2 h.

3

Resultados y Discusión

En este capítulo la presentación de los resultados y discusión está organizada de la siguiente manera:

- a. Síntesis de polímeros conductores empleados en la obtención de mezclas y posterior formación de películas.
- b. Análisis mediante espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (IRFT-ATR) de las películas CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH con y sin *quantum dots* de CdSe.
- c. Análisis de las propiedades térmicas mediante termogravimetría de las películas CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH, CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe y CH/P3OH/CdSe.
- d. Análisis mediante espectroscopia UV-Vis de las películas CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH, CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe y CH/P3OH/CdSe.
- e. Análisis mediante fotoluminiscencia de las películas CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH, CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe y CH/P3OH/CdSe.
- f. Análisis mediante FESEM de las películas CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH, CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe y CH/P3OH/CdSe.
- g. Análisis mediante HRTEM de las películas CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH, CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe y CH/P3OH/CdSe.
- h. Análisis computacional de los sistemas CdSe-CH y CdSe-P3HT

3.1. SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES

Como fue mencionado anteriormente, con el objetivo de evaluar el efecto del largo de la cadena alquílica y el sustituyente terminal de cadena del polímero conductor en las propiedades, morfológicas, ópticas y electrónicas de las películas bio-híbridas que se quieren obtener, se sintetizaron tres polímeros conductores de la familia de los poli(3-alkylthiophenes): P3HT, P3OT y P3OH (Figura 3.1). Las metodologías desarrolladas previamente en la literatura han demostrado ser muy eficientes para la obtención de esta clase de polímeros en cuanto a rendimiento del producto final y mayor regioregularidad. Los resultados obtenidos por IR-FT Y RMN ^1H demuestran la síntesis de los polímeros conductores, los cuales fueron comparados con los reportados en la literatura^{15,17,109,121}.

3.1.1. Análisis Infrarrojo (IR-FT)

La Figura 3.1 muestra los espectros IR-FT correspondientes a P3HT, P3OT y P3OH respectivamente. Los espectros infrarrojo de los tres polímeros mostraron señales muy similares, características de los poli(3-alkylthiophenes) a la misma frecuencia, pero con pequeñas diferencias en la intensidad de algunos bandas. El estiramiento asimétrico de $-\text{CH}_2$ y CH_3 de la cadena alifática se puede observar a $2852\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$ y 2953 cm^{-1} respectivamente. Además, se observa la vibración a 635 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-S-C del anillo tiofeno de los polímeros. También se observan las vibraciones de estiramiento C-C del anillo aromático presente en la cadena polimérica, en la región de $1509\text{ a }1450\text{ cm}^{-1}$; las vibraciones de estiramiento aromáticas y fuera del plano de $-\text{C-H}$ a 3057 cm^{-1} y a $820\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, la cuales son características del anillo tiofeno trisustituido (2,5-disustituido-3-alkylthiopheno). Una diferencia en esta última señal puede ser percibida para P3OH con respecto a P3HT y P3OT puesto que la banda de absorción para P3OH aparece a 821 cm^{-1} mientras que por el contrario para P3HT y P3OT esta aparece más desplazada hacia 825 cm^{-1} . Esto indica una mayor regioregularidad en el polímero, con mayor presencia de acoplamientos HT tal como es descrito por Chen y colaboradores.¹²¹ El

espectro IR de P3OH muestra adicionalmente la banda característica del grupo -OH en la región de 3500 cm^{-1} indicando la presencia de la terminación hidroxilo en el polímero.

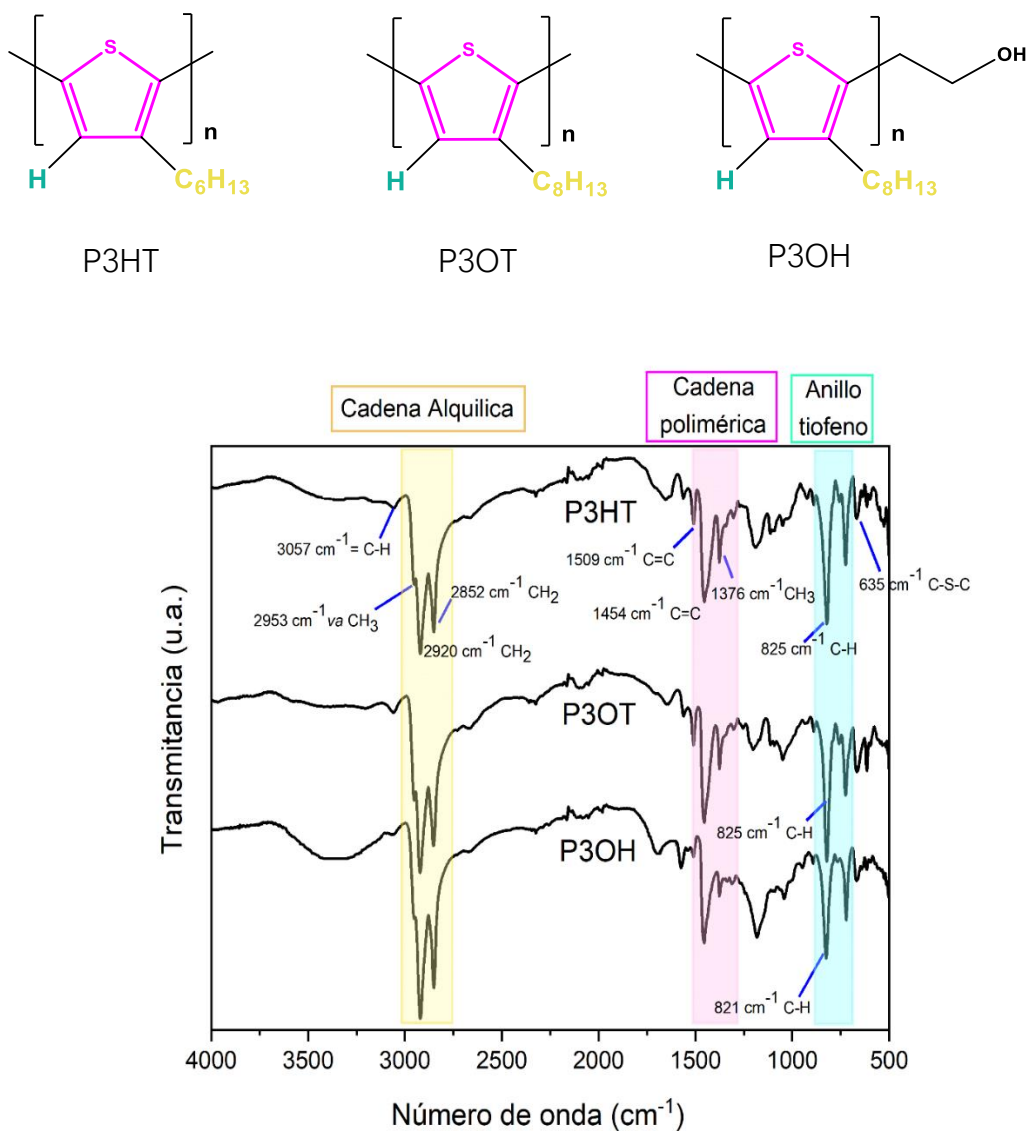


Figura 3.1. Espectro IR-FT de P3HT, P3OT y P3OH con sus correspondientes estructuras moleculares.

3.1.2. Análisis de resonancia magnética nuclear (RMN ^1H)

La fracción soluble en cloroformo de los polímeros fue analizada por RMN ^1H , aunque la baja solubilidad de los polímeros resultantes en disolventes comunes dificulta la tarea de hacer un análisis real de la estructura, se pueden realizar algunas aproximaciones teniendo en cuenta los trabajos reportados anteriormente para polímeros similares^{1,121} En el caso de P3HT el espectro muestra los siguientes desplazamientos: los correspondientes a los protones característicos de la cadena alifática, δ 0,88 (s, Ha), δ 1,26 – 1,41 (m; Hb, Hc, Hd); δ 6,99 - 6,81 (m, He); δ 2,53 – 2,78 (m, Hf); y el protón del anillo tiofeno entre δ 6,95 – 7.05 (m, Hg) (para ver la asignación de las señales dirigirse a la sección de anexos, Figura A1).

Para P3OT las señales que aparecen en el espectro RMN ^1H contemplan los siguientes desplazamientos: los correspondientes a los protones característicos de la cadena alifática, δ 1,14 (s, Ha), δ 1,54 – 1,68 (m; Hb, Hc, Hd, He, Hf); δ 1,86- 1,96 (m, Hg); δ 2,82 – 3,05 (m, Hh); y el protón del anillo tiofeno entre δ 7,27 – 7.30 (m, Hi) (para ver la asignación de las señales dirigirse a la sección de anexos, Figura A2).

En el caso del estudio RMN ^1H para P3OH fueron analizados inicialmente los desplazamientos del polímero precursor P3HT-vinilterminado (anexos, Figura A3) y posteriormente las señales correspondientes al polímero hidroxiterminado (anexos, Figura A4). Para P3HT-vinilterminado se observaron los siguientes desplazamientos: los correspondientes a los protones característicos de la cadena alifática, δ 0,90 (s, Ha), δ 1,44 – 1,51 (m; Hb, Hc, Hd); δ 1,67 – 1,71 (m, He); δ 2,61 – 2,63 (m, Hf); el protón del anillo tiofeno a δ 6,98 (s, Hg); y los protones vinílicos, δ 6,85 – 6,88 (d, Hh), δ 5,11 – 5,53 (dd, Hi). Finalmente, en el caso de P3OH se observaron las siguientes señales: los correspondientes a los protones característicos de la cadena alifática, δ 1,30 (s, Ha), δ 1,45 – 1,51 (m; Hb, Hc, Hd); δ 1,67 – 1,71 (m, He); δ 2,82 – 3,05 (m, Hf); el protón del anillo tiofeno a δ 7,20 (s, Hg); y finalmente protones cercanos al grupo hidroxilo δ 3,29 (m, Hh), δ 3,56 (s, Hi). En este caso los espectros muestran la desaparición de

las señales en la región de los protones vinílicos y la aparición de la nueva señal característica de los protones cercanos al grupo -OH terminal, confirman la síntesis de P3OH-hidroxiterminado.

Existen tres configuraciones diferentes asociadas a la formación de polímeros; haciendo una asociación con lo reportado para 3-alciltiofenos. Se pueden producir tres tipos de uniones diferentes: cabeza-cola (H-T), cola-cola (T-T) y cabeza-cabeza (H-H) y de estas tres uniones aparecen en cuatro tipos de configuraciones apreciables y distinguibles en los espectros de RMN: HT-HT, TT-HT, HT-HH Y TT-HH. La determinación de la presencia de triadas en los polímeros conductores es de gran importancia puesto que define que tan limitadas pueden ser sus propiedades electrónicas, los reportes indican que un polímero regioregular contiene un mayor porcentaje de acoplamiento HT (por encima del 50%). En este sentido el porcentaje de regioregularidad para los tres polímeros conductores fue determinado mediante la relación de las intensidades de la señales en la región de desplazamientos de 2,5 -3,0 ppm tal como ha sido reportado en la literatura.¹²¹

La tabla 3.1 describe los valores de peso molecular promedio en número M_n , en masa M_w y la polidispersidad (PDI), los cuales fueron determinados mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). La regioregularidad (RR) de los polímeros sintetizados también es reportada en la tabla 3.1 y fue determinada por RMN¹H. Los porcentajes de regioregularidad obtenidos demuestran que efectivamente se obtuvieron polímeros con alta regioregularidad y se comparan a los obtenidos en otros reportes para esta clase de polímeros conductores.^{17,121}

Tabla 3.1. Valores de rendimiento, pesos moleculares promedio, polidispersidad y regioregularidad de los polímeros conductores sintetizados.

Polímero conductor	Rendimiento (%)	Peso molecular promedio en masa (g/mol) (Mw) ¹	Peso molecular promedio en número (g/mol) (Mn) ¹	PDI ²	RR (% HT)
P3HT	69	26 000	20 000	1,3	70
P3OT	54	33 800	18 800	1,8	75
P3OH	72	11 400	10 800	1,1	96

¹La determinación de Mw y Mn fue realizado a la fracción de polímero soluble en THF y empleando una curva de calibración con poliestireno.

²PDI: Polidispersidad (Mw/Mn)

3.2. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS CH/P3HT, CH/P3OT Y CH/P3OH CON Y SIN QUANTUM DOTS DE CdSe.

3.2.1. Análisis Infrarrojo (IRFT-ATR)

El espectro infrarrojo entrega información acerca del ambiente molecular y en particular acerca de la presencia de interacciones específicas entre los grupos funcionales en una mezcla de polímeros. Estas interacciones determinan el grado de homogeneidad de la mezcla.¹²² El desplazamiento en las bandas indica las interacciones presentes y dependiendo del tipo de interacción que se presente en la mezcla la intensidad de absorción se puede incrementar o disminuir. En este caso la espectroscopía IRFT-ATR fue utilizada con el fin de investigar posibles interacciones químicas presentes entre los componentes de las películas con y sin *quantum dots* de CdSe. Los espectros infrarrojo de las películas de CH, CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH con y sin *quantum dots* de CdSe se pueden observar en las Figuras de la 3.2, 3.3 y 3.4. En el espectro IR-FT de CH se detecta la presencia de grupos funcionales característicos del

quitosano. La banda ancha alrededor de 3400 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones -OH , -NH_2 y una banda más aguda cercana a 1600 cm^{-1} corresponde a las vibraciones características de los carbonilos originarios de los grupos amida debido a la presencia de unidades de N-Acetil-D-Glucosamina. La banda que aparece aproximadamente a 1085 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión del anillo piranosa del quitosano.^{29,123} La señal que abarca el intervalo 1152 a 1026 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los enlaces que forman parte del anillo piranosa como *stretching* C-N (1422 cm^{-1}), deformación de los grupos CO-NH (1320 cm^{-1}), *bending* del enlace C-O-C (1152 cm^{-1}) y *stretching* C-OH (1061 cm^{-1})^{43,72,123}.

Los espectros de las películas CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH con y sin *quantum dots* mostraron señales predominantes de quitosano, lo que se esperaba debido al mayor contenido de quitosano en las mezclas. Teniendo en cuenta esto, fueron analizados los desplazamientos en las regiones de los grupos hidroxilo, amino, carbonilo y el anillo piranosa de la estructura polimérica del quitosano que pueden presentarse debido a las posibles interacciones que ocurren dentro de la matriz polimérica. Dichas interacciones son presentadas muy probablemente entre estos grupos pertenecientes a la estructura del quitosano con la cadena polimérica conductora de P3HT, P3OT y P3OH y con los QDs en las películas bio-híbridas CH/polímero conductor/CdSe.

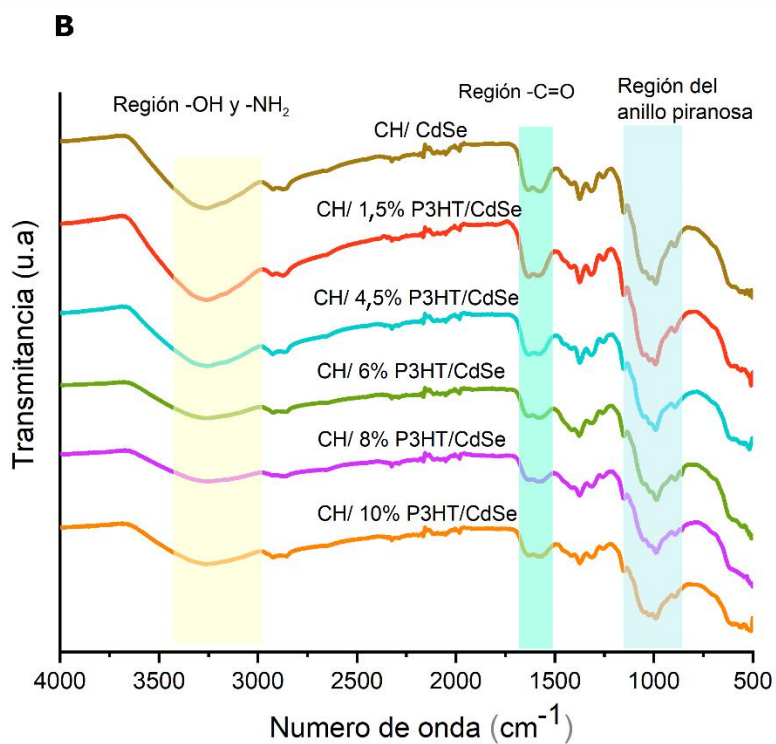
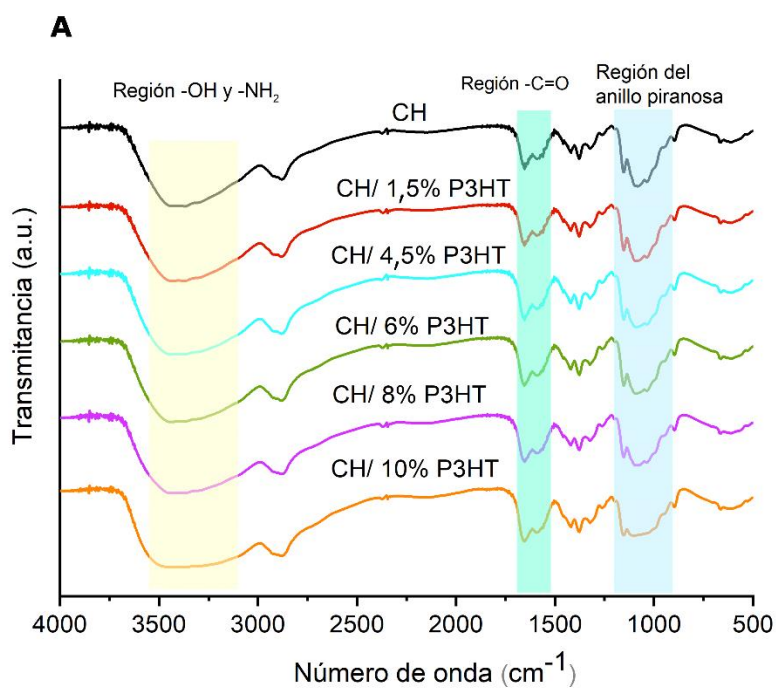


Figura 3.2. Espectro IR-FT de películas **A)** CH/ P3HT and **B)** CH/ P3HT/CdSe.

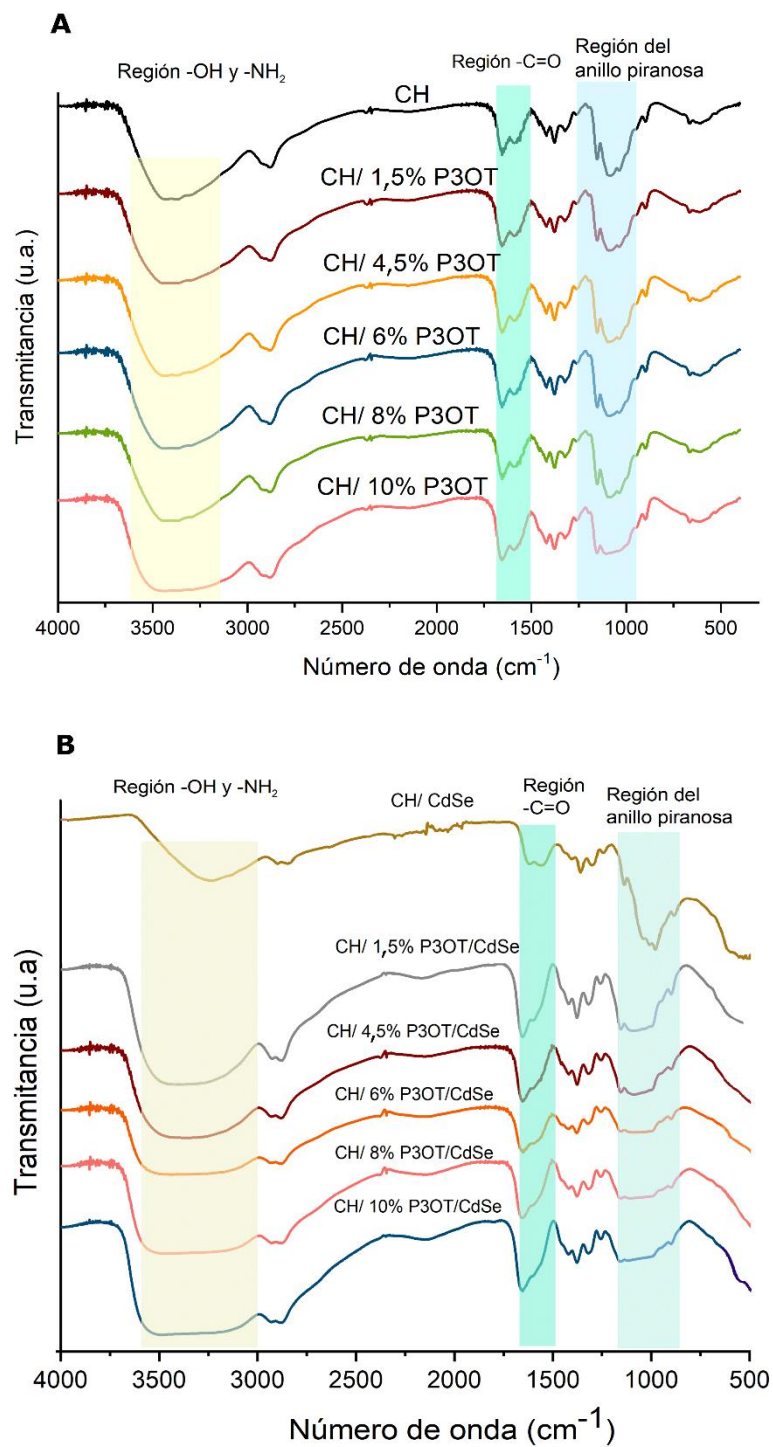


Figura 3.3. Espectro IR-FT de películas **A)** CH/ P3OT and **B)** CH/ P3OT/CdSe.

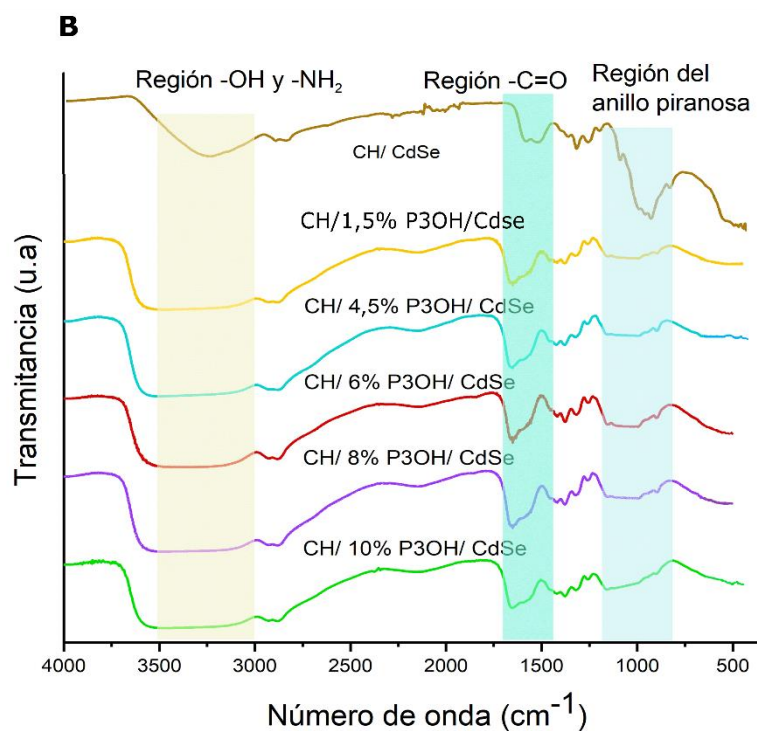
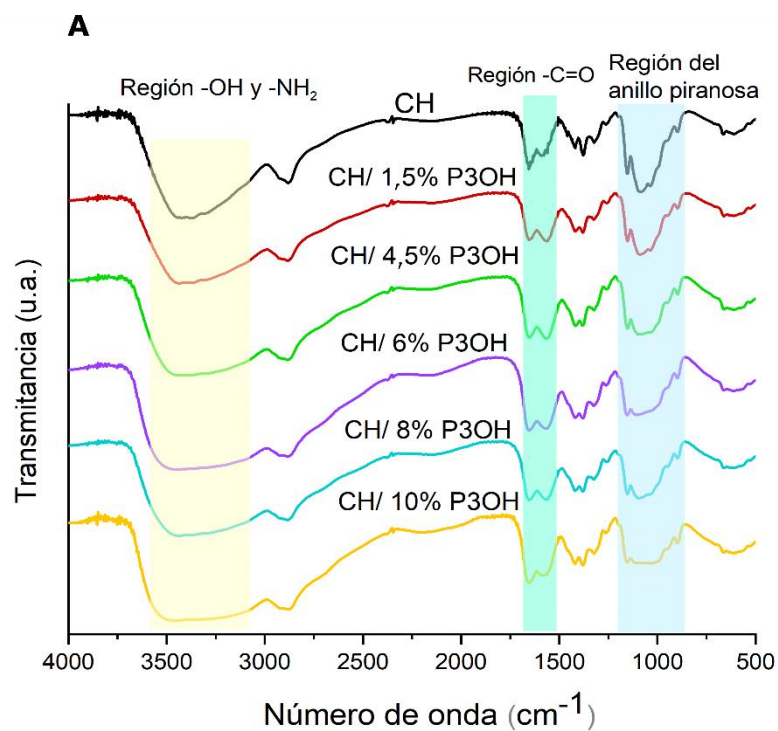


Figura 3.4. Espectro IR-FT de películas A) CH/ P3OH and B) CH/ P3OH/CdSe.

Las Tablas 3.2, 3.3 Y 3.4 recopilan los valores de los desplazamientos determinados en las películas bio-híbridas de CH, CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH con y sin *quantum dots* de CdSe. Los espectros en la zona de absorción de los 3400 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} y 1085 cm^{-1} difieren para las distintas composiciones de las películas, donde aparecen desplazamientos hacia las zonas de más altas frecuencias con respecto a los espectros de CH puros. Los desplazamientos podrían atribuirse al resultado de la interacción entre estos grupos funcionales presentes en la estructura del quitosano y probablemente el anillo tiofeno presente en los polímeros conductores. Cabe notar que los mayores desplazamientos se obtienen en la región de 3400 cm^{-1} , lo que ayuda a determinar una mejor interacción de grupos amino y/o hidroxilo del quitosano con los polímeros conductores. De manera general al observar los valores de las tablas se denotan mayores desplazamientos en las señales de las películas CH/P3HT y CH/P3OH (Tablas 3.2 y 3.4) contrario a los valores observados para P3OT (Tabla 3.3). Esta diferencia en los desplazamientos podría interpretarse como resultado de la presencia de una longitud de cadena alquílica más larga en el polímero conductor, lo que afecta las interacciones presentes debido a la conformación que podría adoptar el polímero en la película. En la Tabla 3.2 puede apreciarse a medida que aumenta la concentración de P3HT en las películas CH/P3HT se produce un gran aumento en los desplazamientos en la señal del grupo -OH y el anillo piranosa. Este mismo comportamiento puede notarse en las películas CH/P3OT y CH/P3OH, en las cuales se observa el mayor desplazamiento con una concentración del 10% de polímero conductor, de esta manera se deduce un efecto de la concentración del polímero conductor en las interacciones presentes en la matriz polimérica.

Tabla 3.2. Desplazamientos en las bandas IR-FT (cm^{-1}) de las películas CH/P3HT sin y con QDs de CdSe en la región de absorción de -OH, -NH₂ and anillo piranosa a diferentes concentraciones de P3HT

Película	-OH y -NH ₂ región de 3400 (cm^{-1})	Región de C=O (cm^{-1})	Región del anillo piranosa (cm^{-1})
CH/P3HT			
1,5%	21	2	2
4,5%	31	4	4
6,0%	39	8	4
8,0%	46	9	8
10,0%	66	2	12
CH/CdSe	119	9	33
CH/P3HT/CdSe			
1,5%	131	12	35
4,5%	133	10	39
6,0%	144	12	41
8,0%	148	14	39
10,0%	150	14	37

Tabla 3.3. Desplazamientos en las bandas IR-FT (cm^{-1}) de las películas CH/P3OT sin y con QDs de CdSe en la región de absorción de -OH, -NH₂ and anillo piranosa a diferentes concentraciones de P3OT

Película	-OH y -NH ₂ región de 3400 (cm^{-1})	Región de C=O (cm^{-1})	Región del anillo piranosa (cm^{-1})
CH/P3OT			
1,5%	2	8	1
4,5%	4	6	6
6,0%	15	8	8
8,0%	19	4	10
10,0%	21	18	12
CH/CdSe	119	9	33
CH/P3OT/CdSe			
1,5%	142	9	1
4,5%	143	10	7
6,0%	183	15	6
8,0%	198	17	18
10,0%	210	18	30

Tabla 3.4. Desplazamientos en las bandas IR-FT (cm^{-1}) de las películas CH/P3OH sin y con QDs de CdSe en la región de absorción de -OH, -NH₂ and anillo piranosa a diferentes concentraciones de P3OH

Película	-OH y -NH ₂ región de 3400 (cm^{-1})	Región de C=O (cm^{-1})	Región de anillo piranosa (cm^{-1})
CH/P3OH			
1,5%	6	34	3
4,5%	29	38	6
6,0%	33	42	10
8,0%	52	46	14
10,0%	62	29	14
CH/CdSe	119	9	33
CH/P3OH/CdSe			
1,5%	168	2	3
4,5%	147	6	5
6,0%	144	15	35
8,0%	135	17	55
10,0%	66	19	58

Un análisis de los desplazamientos en estas mismas regiones de los grupos pertenecientes al quitosano en películas conteniendo QDs de CdSe fue realizado con el fin de analizar las posibles interacciones entre los componentes presentes en las películas además del efecto de incorporación de los QDs sobre las interacciones en las películas CH/polímero conductor. Los cambios en las bandas IR-FT de la película CH/CdSe son registrados también en las tablas 3.2, 3.3 y 3.4 con el motivo de evaluar también el efecto de la incorporación de CdSe en las mezclas de quitosano puro y atribuir con mayor precisión los cambios a las posibles interacciones de los polímeros en las películas. Al comparar los desplazamientos en las películas CH/polímero conductor con respecto a las que contienen QDs (CH/polímero conductor/CdSe), se pueden encontrar desplazamientos mucho mayores en estas últimas, de hasta 210 cm^{-1} , con respecto a la banda del -OH de quitosano puro, como es el caso de la película CH/ 10% P3OT/CdSe, y un incremento en los desplazamientos con respecto a la banda de CH/CdSe cuando incrementa la concentración de

polímero conductor. Este comportamiento puede ser observado para todas las películas CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH, aunque de manera general menores desplazamientos para el caso de las películas que contienen P3OT fueron observados, lo cual ratifica que hay un efecto de la composición de la película y del largo de cadena alquílica en las películas. En general los resultados indican que la incorporación de QDs afecta notablemente las interacciones presentes en las películas. A medida que aumenta la cantidad de polímero conductor en las películas se CH/P3HT/CdSe y CH/P3HT/CdSe se observa un aumento en los valores de desplazamiento, sin embargo, en el caso de las películas CH/P3HT/CdSe se observa una disminución progresiva, en este caso la presencia de QDs en la matriz polimérica afecta notablemente la disposición y/organización de las cadenas poliméricas del polímero conductor P3OH y a su vez las interacciones se ven también afectadas. Dicho resultado podría estar relacionado directamente con la presencia el grupo terminal hidroxilo, en este caso los QDs presentes pueden interaccionar con los hidroxilo presentes en los dos tipos de polímeros, CH o PC, lo que significa que en la presencia de QDs se pueden estar viendo afectadas las interacciones entre los dos polímeros.

Además de cambios en los desplazamientos, se observaron cambios significativos en las bandas -OH y -NH₂ de quitosano en el espectro de las películas CH/polímero conductor/CdSe (Figuras 3.2, 3.3 y 3.4); los picos de vibración de CH/P3HT/CdSe tendieron a ser más débiles en estas regiones y se observó una ampliación de la banda de quitosano en la región de 3400 cm⁻¹. Resultados similares se reportan en la literatura para sistemas que incluyen mezclas de quitosano y nanopartículas^{76,124,125}. Estos resultados sugieren la fuerte interacción entre estos grupos y los QDs de CdSe, así como la viabilidad de que los grupos hidroxilo y amino del quitosano tengan una contribución significativa a las interacciones con los QDs de CdSe. Este comportamiento podría explicarse por el efecto inicial del acomplejamiento químico de los iones Cd⁺² por los grupos -OH y -NH₂¹²⁶. La Tabla 3.2 muestra los cambios en las bandas y los cambios a valores de número de onda más altos que se observaron para todas las películas CH/P3HT/CdSe. Los cambios para los grupos C=O también fueron mayores para las películas que contenían CdSe

QDs. Aparentemente, las interacciones de los grupos OH, -NH₂ y C=O con los QDs de CdSe contribuyen a la disposición química a nivel molecular de las películas formadas. De acuerdo con la literatura las interacciones presentes entre los componentes de las películas llevan a un cambio en la movilidad de los grupos funcionales presentes, esto permite deducir que también existen interacciones entre los grupos de la estructura del quitosano y los *quantum dots* de CdSe incorporados en la película polimérica. Resultados similares han sido obtenidos por diferentes autores los cuales sugieren que estas interacciones son debidas al acomplejamiento de iones Cd⁺² por los grupos OH y NH₂ presentes en la estructura del quitosano. Así, los grupos en la cadena del quitosano podrían estar involucrados en las etapas de crecimiento y estabilización de los QDs.

3.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Un análisis termogravimétrico de los polímeros puros y de las películas obtenidas de mezclas sin y con QDs de CdSe fue realizado para estudiar la estabilidad térmica de las películas. Los perfiles de descomposición térmica (TGA) y las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTGA), representadas como la primera derivada de la pérdida de peso, de todas las películas se muestran en las Figuras A5, A6 y A7. Además, las temperaturas de inicio de degradación térmica (T_{onset}) y las temperaturas máximas de pérdidas de peso (T_{md}) son registradas también en las Tablas 3.5, 3.6 y 3.7.

La pérdida de peso más importante para el quitosano ocurrió entre 230 °C y 350 °C, valores concordantes con los reportados previamente.¹²⁷ En el caso de los polímeros conductores puros, las temperaturas de descomposición son evidentemente mayores, alrededor de los 400 °C. Usando las curvas DTGA, se determinó que el T_{md} era aproximadamente 299 °C para quitosano mientras que para P3HT, P3OT y P3OH puros corresponden a 486, 493 y 500 °C respectivamente¹⁷. Como puede notarse en las tablas 3.5, 3.6 y 3.7 la estabilidad térmica en general de las películas CH/polímeros conductores fueron

muy parecidas. Los perfiles termogravimétricos de las películas exhiben un estado de descomposición, esto podría indicar una homogenización de los componentes poliméricos presentes en las películas, tal como ha sido descrito en la literatura para sistemas con mezclas poliméricas homogéneas¹²⁸. Globalmente no se lograron fuertes cambios en las temperaturas de inicio de degradación en las películas CH/polímero conductor, aunque leves cambios en los valores T_{md} de las películas CH/polímero conductor con respecto a los polímeros puros de partida (CH, P3HT, P3OT y P3OH) son observados en los termogramas. Los valores T_{md} reflejan que a medida que el contenido de P3HT aumenta en las películas obtenidas por mezclas con quitosano, la estabilidad térmica del material disminuye levemente en películas CH/P3HT y CH/P3OH (tablas 3.5 y 3.6). Este comportamiento observado estaría ligado a las interacciones intermoleculares presentadas entre los componentes poliméricos de las películas.¹²⁹ Por otro lado, de los valores T_{md} obtenidos de los termogramas (tabla 3.7) puede notarse también un leve aumento en la temperatura máxima de degradación en películas que contienen P3OT respecto a quitosano puro a medida que aumenta el contenido del polímero conductor en la películas, cambios que podrían estar relacionados con la conformación que puede adoptar el polímero en la película y que va asociado con las interacciones presentes con el quitosano. El impedimento estérico generado por cadenas alquílicas laterales más largas generaría un limitado movimiento de cadenas en el compósito y, por tanto, se requiere mayor energía para degradar el esqueleto polimérico de las películas. Por otro lado, tal como fue observado por infrarrojo desplazamientos mayores se presentaron en las películas CH/P3OT, esto indica que el impedimento estérico mejora la disposición de cadenas en la matriz polimérica, aumentando las interacciones entre los componentes de la películas, y por ende se presenta un aumento de la temperatura de degradación. En este sentido, estos resultados están de acuerdo con los obtenidos previamente mediante el análisis de espectroscopía infrarroja, en los cuales se observaron desplazamientos en las películas CH/polímero conductor, debido a interacciones presentes por las mezclas de quitosano y los polímeros conductores.

Tabla 3.5. Valores de inicio de degradación térmica (T_{onset}) y de temperaturas máximas de degradación ($^{\circ}\text{C}$) para todas las películas CH/P3HT y CH/P3HT/CdSe

Película	T_{onset} $^{\circ}\text{C}$	T_{md} $^{\circ}\text{C}$
<i>Sin quantum dots de CdSe</i>		
CH	235	299
P3HT	424	486
CH/ 1,5% P3HT	241	296
CH/ 4,5% P3HT	240	295
CH/ 6,0% P3HT	237	294
CH/ 8,0% P3HT	234	293
CH/ 10,0% P3HT	239	294
<i>Con quantum dots de CdSe</i>		
CH/CdSe	232	285
CH/ 1,5% P3HT/ CdSe	261	312
CH/ 4,5% P3HT/ CdSe	259	313
CH/ 6,0% P3HT/ CdSe	258	314
CH/ 8,0% P3HT/ CdSe	257	315
CH/ 10,0%P3HT/ CdSe	311	363

Table 3.6. Valores de inicio de degradación térmica (T_{onset}) y de temperaturas máximas de degradación ($^{\circ}\text{C}$) para todas las películas CH/P3OH y CH/P3OH/CdSe.

Película	T_{onset} $^{\circ}\text{C}$	T_{md} $^{\circ}\text{C}$
<i>Sin quantum dots de CdSe</i>		
CH	235	299
P3OH	473	500
CH/ 1,5% P3OH	241	304
CH/ 4,5% P3OH	240	303
CH/ 6,0% P3OH	237	298
CH/ 8,0% P3OH	234	297
CH/ 10,0% P3OH	239	295
<i>Con quantum dots de CdSe</i>		
CH/CdSe	232	285
CH/ 1,5% P3OH/ CdSe	265	297
CH/ 4,5% P3OH/ CdSe	263	294
CH/ 6,0% P3OH/ CdSe	262	293
CH/ 8,0% P3OH/ CdSe	261	294
CH/ 10,0%P3OH/ CdSe	251	293

Tabla 3.7. Valores de inicio de degradación térmica (T_{onset}) y de temperaturas máximas de degradación ($^{\circ}\text{C}$) para todas las películas CH/P3OT y CH/P3OT/CdSe.

Película	T_{onset} $^{\circ}\text{C}$	T_{md} $^{\circ}\text{C}$
<i>Sin quantum dots de CdSe</i>		
CH	235	299
P3OT	414	493
CH/ 1,5% P3OT	239	297
CH/ 4,5% P3OT	254	302
CH/ 6,0% P3OT	258	303
CH/ 8,0% P3OT	282	311
CH/ 10,0% P3OT	292	316
<i>Con quantum dots de CdSe</i>		
CH/CdSe	232	285
CH/ 1,5% P3OT/ CdSe	254	288
CH/ 4,5% P3OT/ CdSe	257	290
CH/ 6,0% P3OT/ CdSe	258	293
CH/ 8,0% P3OT/ CdSe	258	293
CH/ 10,0%P3OT/ CdSe	260	289

Los resultados registrados en las tablas muestran que la presencia de QDs de CdSe en las películas produce un comportamiento térmico diferente al de las películas CH/polímero conductor y el perfil de descomposición térmica de las películas nanocompuestas revela que se presenta un mayor contenido de residuo al final del proceso de degradación en comparación con las películas de CH y CH/polímero conductor. Esto último da cuenta también de la incorporación de las nanopartículas de CdSe en la matriz polimérica. Puede observarse que la incorporación de QDs no afecta la disminución de la estabilidad térmica de los polímeros conductores en las películas, pero si se aprecia un cambio importante en la degradación térmica con respecto a quitosano y a las diferentes composiciones de las películas CH/polímero conductor. En la película CH/CdSe

puede notarse que la T_{onset} y la T_{md} resultaron ser menores a las determinadas para la película CH, esto podría deberse a la interacción presente entre los QDs de CdSe y el quitosano, tal como fue analizado mediante espectroscopía infrarroja, puesto que la interacción dada entre los grupos hidroxilo presentes en la cadena del quitosano reducen su movilidad y generan un aumento en la distancia entre cadenas y por tanto la estructura polimérica de quitosano estaría más expuesta y por ende susceptible a la degradación térmica.^{106,130}

Distintos comportamientos en las temperaturas CH/polímero conductor/CdSe fueron determinados de los termogramas. En el caso de las películas CH/P3HT/CdSe la T_{md} tendió a aumentar cuando más polímero conductor es incorporando gradualmente a las mezclas. Estudios previamente reportados muestran que la modificación en la estabilidad térmica de las películas cuando se incorporan nanopartículas metálicas es esperada debido a las interacciones intermoleculares que se presentan entre los componentes de las películas y las nanopartículas. Además, estos fenómenos se atribuyen a la capacidad de las nanopartículas metálicas o semiconductoras de actuar como barrera térmica protectora para los grupos funcionales de las matrices de polímeros¹²⁴. Es probable que la energía calorífica sea absorbida primero por los QDs de CdSe y luego irradiado hacia el medio polimérico. De esta manera, la presencia de QDs incorporados en los dominios de CH/P3HT retardan la degradación térmica de las películas. Comparado con los resultados para CH/CdSe significaría que la presencia de P3HT en las películas facilita la barra protectora conllevando a que cadenas de quitosano puedan permanecer más escondidas, y por ende se retrasa la degradación de las cadenas. Además posibles interacciones de QDs con la cadena polimérica conductora contribuiría a una mayor estabilidad de la cadena¹³⁰.

Analizando el perfil de descomposición para las películas CH/P3OT/CdSe y CH/P3OH/CdSe se produce un efecto contrario a lo encontrado para CH/P3HT/CdSe, puesto que T_{md} resultó ser levemente menor para todas las composiciones de películas. En este caso la barrera térmica protectora generada por los QDs se ve disminuida haciendo que las cadenas poliméricas

sean más susceptibles a la degradación térmica. Dicho fenómeno podría estar ligado a la conformación que adquirirían P3OT y P3OH en las películas, puesto que un mayor impedimento estérico ocasionado por cadenas y/o grupos laterales permite que las cadenas se acomoden mejor de manera que puedan quedar expuestas y por ende presenten una menor estabilidad térmica. Por otro lado, el grupo hidroxilo terminal en P3OH podría interaccionar también con los QDs, lo que dificulta aún más el movimiento de cadenas poliméricas dejándolas más inestables térmicamente.

3.2.3. Espectroscopía UV-visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis es una herramienta muy útil para obtener una mejor comprensión de las propiedades electrónicas, ópticas y de absorción de las películas CH/polímero conductor y CH/polímero conductor/CdSe puesto que resulta ser una técnica muy relevante cuando se estudia el comportamiento óptico y el crecimiento de *quantum dots*.

Es importante destacar que de los espectros obtenidos fueron analizados eventuales desplazamientos de las bandas de absorción, que reflejan la aparición de posibles fenómenos a nivel electrónico en todas las películas. Inicialmente fue analizado el comportamiento óptico de las películas CH/Polímero conductor a partir de los espectros UV-Vis obtenidos, los cuales son presentados en la Figura 3.5. y, los valores de longitud de onda máxima de absorción y de band gap son proporcionados en la Tabla 3.8. En los espectros UV-Vis de las películas CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH puede apreciarse la banda de absorción característica de la incorporación de P3HT, P3OT y P3OH en las películas y como era de esperarse cuando la concentración de estos polímeros conductores aumenta en las películas, incrementa la absorbancia de estas. La fuerte banda de absorción de 400 a 700 nm está asociada con la excitación de electrones en el sistema π -conjugado procedente de la aromaticidad del anillo tiofeno¹³¹. De los espectros puede observarse que cuando la concentración de P3HT y P3OT es de 1.5 a 6% se presentan dos longitudes de onda de absorción, mientras que si la concentración aumenta a 8

y 10% se observan tres longitudes de onda de absorción. Estos resultados están asociados con el alto grado de ordenamiento de los polímeros conductores cuando se encuentran en forma de película¹⁷. En comparación con las películas CH/P3HT y CH/P3OT, se puede apreciar de los espectros que las películas CH/P3OH presentan tres hombros altamente definidos en todas las proporciones de P3OH. Estos resultados definen un mayor grado de ordenamiento para las películas CH/P3OH en comparación con las otras películas y, que podría atribuirse a interacciones favorables inter-cadena entre las cadenas P3OH las cuales permiten una mejor arreglo del polímero dentro de la película¹⁷.

Tal como se observa en la Tabla 3.8, en general las bandas de absorción de todas las películas CH/polímero conductor sufrieron un leve desplazamiento al rojo a medida que aumenta la cantidad de polímero conductor. Es probable que la formación de las películas conduzca a un cambio en la resonancia de los polímeros conductores, debido a un mejor ordenamiento de las cadenas el cual estaría favorecido por la interacción de las cadenas de quitosano con los polímeros conductores dando lugar a un ligero corrimiento hacia el rojo. Los resultados también muestran que mayores desplazamientos de las longitudes de onda máxima de absorción se obtienen con concentraciones de polímero conductor del 10% en todas las películas CH/Polímero conductor, pero además se evidencian grandes desplazamientos hacia el rojo en las películas CH/P3OH comparado con las demás películas que contienen P3HT y P3OT. Claramente este resultado se encuentra asociado con un mejor ordenamiento de poli-(3-hexiltiofeno) con terminación hidroxilo en la película, especialmente a mayores concentraciones del polímero conductor. Estos ordenamientos podrían estar asociados con la presencia tanto de interacciones *inter-cadena* e *intra-cadena* (manifestadas mediante agregaciones poliméricas) en los polímeros conductores, sin embargo, es difícil saber únicamente mediante UV-Vis cual interacción predomina mayoritariamente en las películas con quitosano.

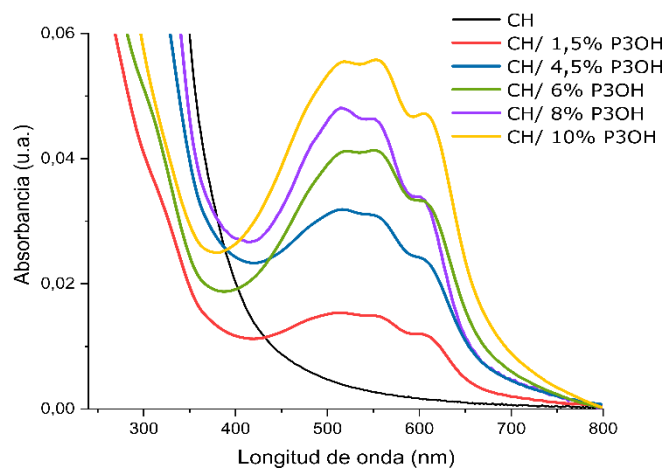
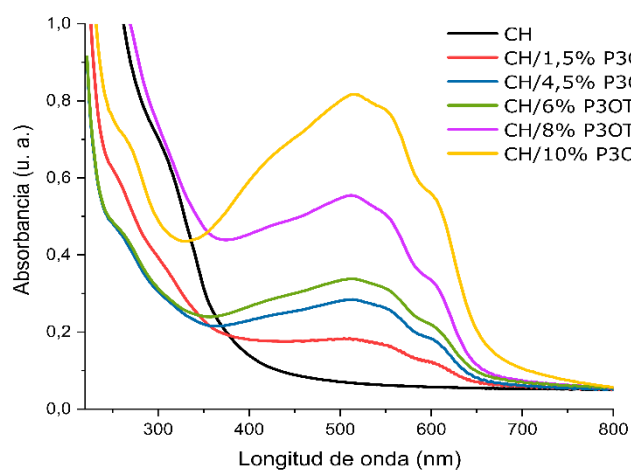
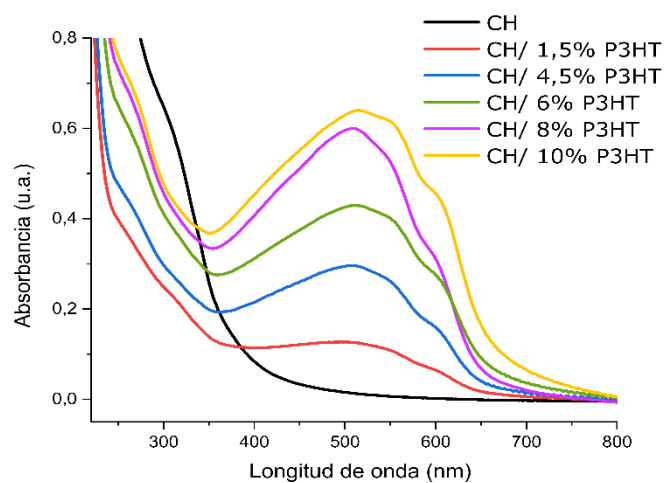


Figura 3.5. Espectros UV-Vis de las películas, **A)** CH/P3HT, **B)** CHP3OT y **C)** CH/P3OH con 1,5%, 4,5, 6,0%, 8,0% y 10,0% de polímero conductor.

Table 3.8. Valores de longitud de onda a máxima absorción (λ_{abs}) y band gap (E_g)* de películas CH/polímero conductor a diferentes concentraciones de polímero conductor.

λ_{abs} (nm)	CH/P3HT	CH/P3OT	CH/P3OH
0	-	-	-
1,5%	502	504	514
4,5%	512	510	516
6,0%	512	514	552
8,0%	514	512	514
10,0%	514	516	554
E_g (eV)			
0			
1,5%	1,80	1,92	1,69
4,5%	1,93	1,94	1,81
6,0%	1,90	1,95	1,80
8,0%	1,78	1,97	1,77
10,0%	1,85	1,90	1,76

* El valor E_g para CH corresponde a 3.3 eV.

A partir de los espectros de absorción de UV-Vis también se determinó el band gap óptico (E_g) para las películas CH/polímero conductor y CH/polímero conductor/CdSe, utilizando la ecuación de Tauc: ^{132,133}

$$\alpha h\nu = b(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón, b es una constante y para una transición permitida de band gap, el valor de n es 2 (valor considerado para transiciones directas permitidas). ¹³⁴ Los coeficientes de absorción (α) para las longitudes de onda finales del espectro cerca del borde de absorción se calcularon a partir de los valores de absorbancia, $A(\nu)$, y del espesor de la película, t , utilizando la siguiente ecuación:

$$\alpha(\nu) = \left(\frac{2.303}{t} \right) A(\nu) \quad (5)$$

El valor del band gap de las películas fue estimado por extrapolación de la línea recta del gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus la energía fotónica ($h\nu$). Las figuras 3.6, 3.7 y 3.8 muestran los gráficos Tauc para la determinación del banda gap en las películas CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH, además los valores E_g para estas películas son listados también en la Tabla 3.8. Como se esperaba los valores de E_g para las películas CH/polímero conductor fueron mucho menores que el presentado por la película de quitosano puro (3.3 eV) y se encuentran entre 1,68 y 1,98 eV. los cuales están de acuerdo con los reportados previamente para polímeros conductores del tipo P3HT y sus derivados¹⁷. Este resultado permite concluir la efectiva incorporación de los polímeros conductores en las películas, además de que la presencia de quitosano no afecta los valores de E_g de estos en su estado puro. De los resultados mostrados en la Tabla 3.8, puede apreciarse además que los menores valores de la E_g son obtenidos en las películas CH/P3OH, resultado que nuevamente se encuentra interesantemente asociado con el ordenamiento de P3OH en la película como fue analizado anteriormente. Contrario a esto, los valores de la E_g para las películas CH/P3OT son levemente mayores, lo que implicaría que la interacción entre las cadenas de P3OT y CH podría verse afectada en comparación con las demás películas. Estos resultados concuerdan con lo encontrado previamente por infrarrojo.

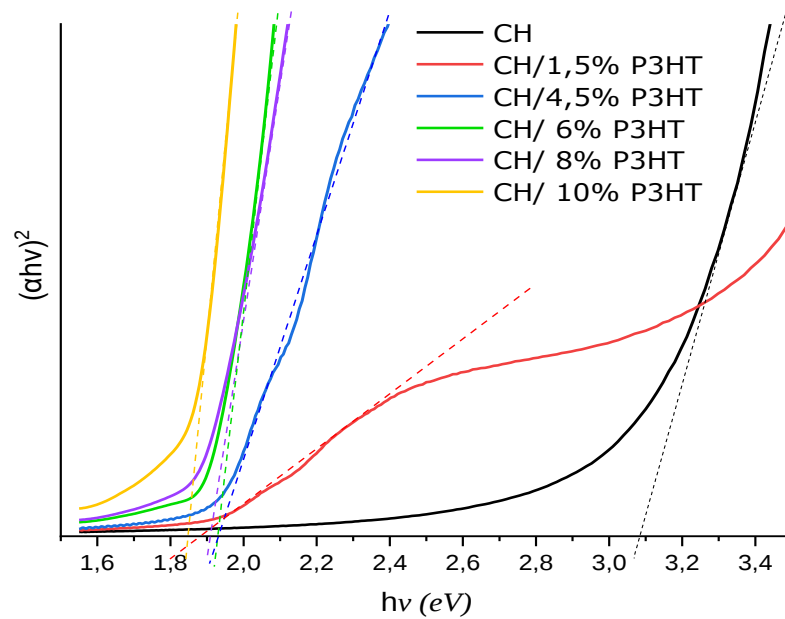


Figura 3.6. Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/P3OT con 1,5%, 4,5%, 6,0%, 8,0%, 10,0% de P3HT.

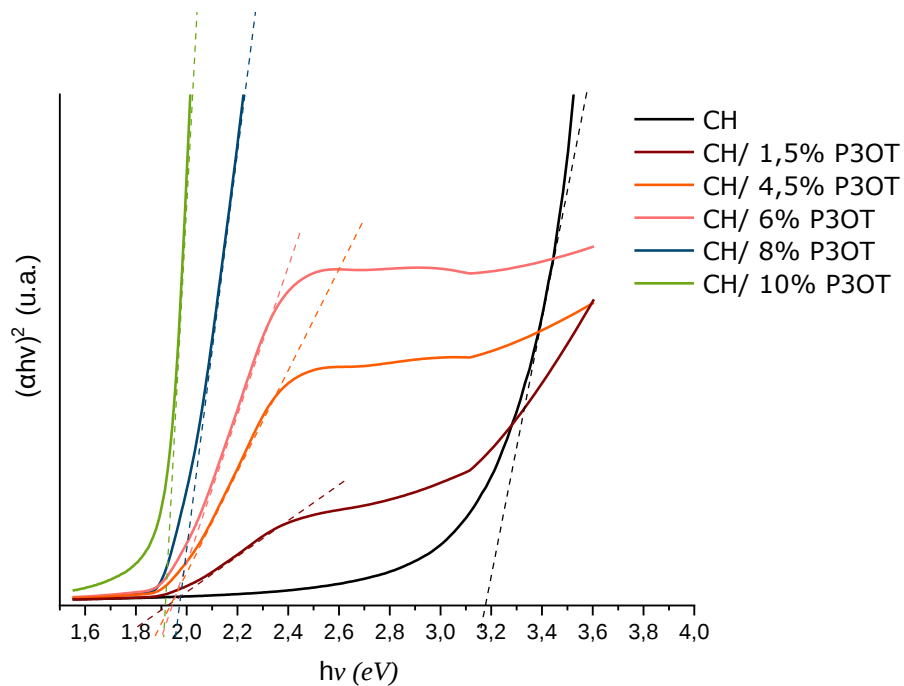


Figura 3.7. Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/P3OT con 1,5%, 4,5%, 6,0%, 8,0%, 10,0% de P3OT.

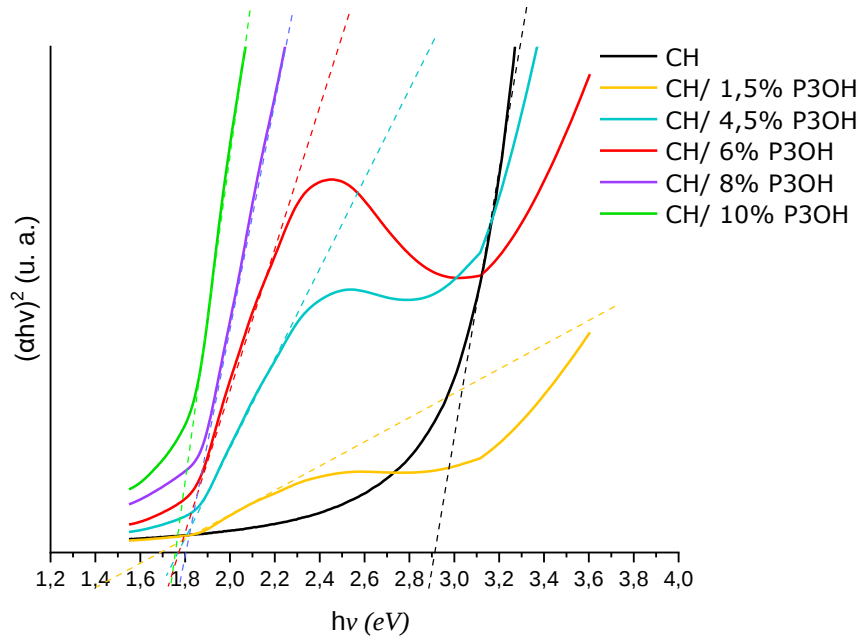


Figura 3.8. Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/P3OT con 1,5%, 4,5%, 6,0%, 8,0%,10,0% de P3OH.

Las Figuras 3.9, 3,10 y 3,11 muestran los espectros de absorción de las películas CH/PC/CdSe y sus correspondientes gráficos Tauc también son presentados en las Figuras 3.12, 3.13 y 3,14. Los espectros UV-Vis de las películas CH/CdSe también se midieron como referencia para comparar los cambios en las bandas de absorción de las películas bio-híbridas nanocompuestas. El perfil de los espectros UV-vis de las películas CH/polímero conductor/CdSe difiere del de las películas sin QDs y, en este caso puede apreciarse para todas las películas una banda amplia de absorción entre 450 y 570 nm muy poco definida, debida a la dispersión causada por los QDs en la matriz polimérica¹³⁵. La banda es característica de la primera transición excitónica de nanopartículas e indica por lo tanto que las nanopartículas semiconductoras exhiben un confinamiento cuántico, característico de QDs, lo cual está muy de acuerdo con trabajos previamente reportados para QDs^{86,106,136,137}. Por tanto, los espectros de absorción de las películas CH/polímero conductor muestran una efectiva incorporación de QDs de CdSe

en la matriz polimérica. Tal como se observa en las Figuras 3.9, 3.10 y 3.11 a medida que se da un incremento en la composición de polímero conductor en las películas CH/polímero conductor/CdSe existe un leve aumento en la absorbancia de las películas, esto indica que la absorción de los nanocompuestos es el resultado de la suma de la absorción de los componentes individuales lo cual ayuda a confirmar el éxito del acoplamiento de los QDs y la matriz polimérica¹³⁸ y además indicaría posibles fenómenos de transferencia de carga entre los *quantum dots* y la matriz polimérica^{138,139}. Puede observarse de los espectros de absorción que también existe un desplazamiento de las longitudes de onda máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) de cada una de las películas CH/polímero conductor en presencia de CdSe. La Tabla 3.9 resume estos valores. Los desplazamientos en $\lambda_{\text{máx}}$ con respecto a la película CH/CdSe fueron también determinados a modo de comparación.

Para el caso de las películas CH/P3HT/CdSe en general se observaron ligeros desplazamientos de las bandas de absorción hacia longitudes de onda mayores para todas las composiciones, y puede observarse la tendencia de que a medida que aumenta la proporción de P3HT la longitud de absorción de onda máxima incrementa. En este caso la incorporación de QDs en las películas de CH/P3HT conlleva a un leve desplazamiento de las longitudes de onda de estas, esto indica que la presencia de nanopartículas mejora probablemente al ordenamiento de las cadenas poliméricas de P3HT, lo que conlleva a un mejor efecto de conjugación en el polímero conductor. Los resultados obtenidos con respecto a la película de CH/CdSe indican que se propician mayores desplazamientos al obtener una combinación de CH/P3HT/CdSe. Esto demuestra una efectiva combinación de los componentes de las películas, en la cual es claro que la presencia de P3HT (incluso a bajo contenido) tiene un efecto significativo en el tamaño de los QDs de CdSe sintetizados usando como matriz de distribución las películas.

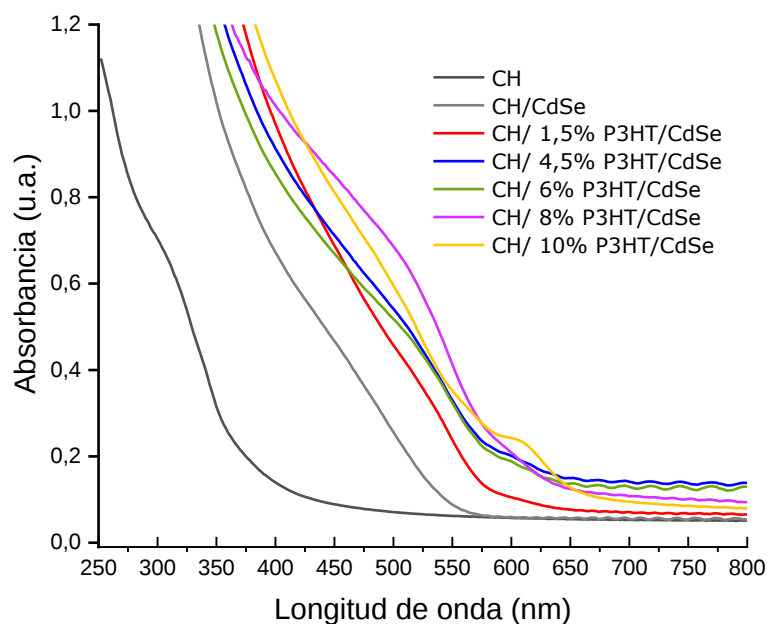


Figura 3.9. Espectros UV-Vis de las películas CH/CdSe y CH/P3HT/CdSe con 1,5%, 4,5%, 6,0%, 8,0% y 10,0% de P3HT.

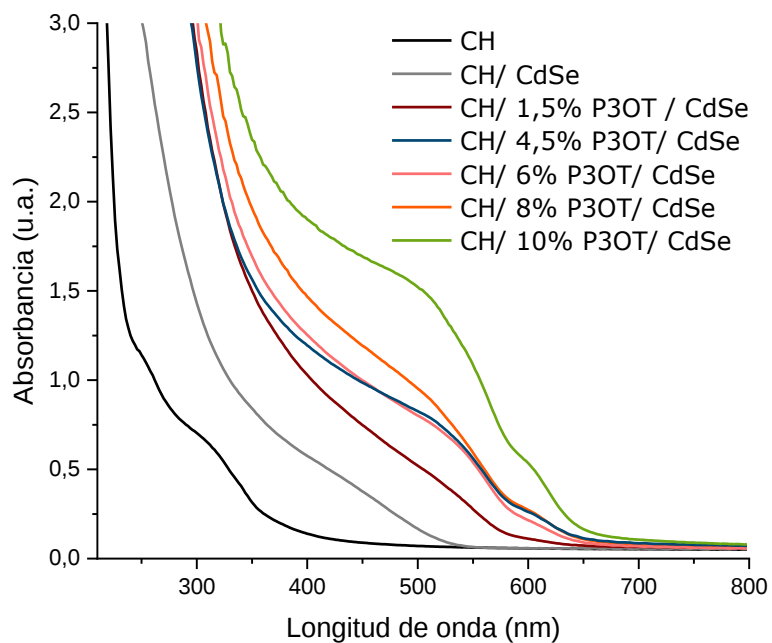


Figura 3.10. Espectros UV-Vis de las películas CH/CdSe y CH/P3OT/CdSe con 1,5%, 4,5%, 6,0% 8,0%, 10,0% de P3OT.

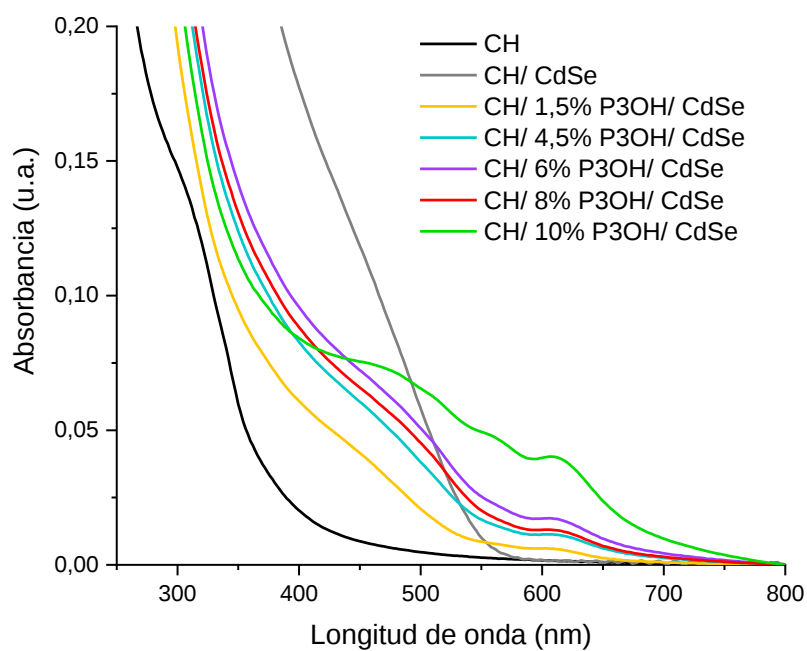


Figura 3.11. Espectros UV-Vis de las películas CH/CdSe and CH/P3OH/CdSe con 1,5%, 4,5%, 6,0%, 8,0% y 10,0% de P3OH.

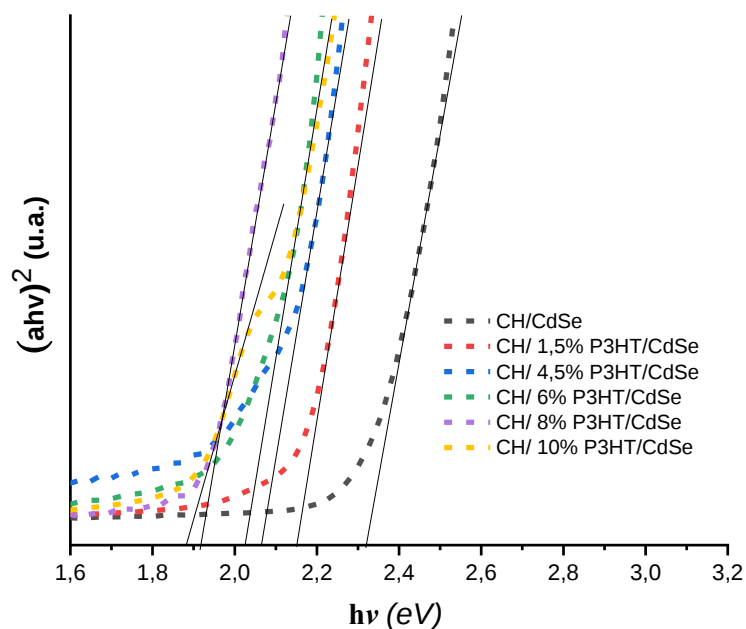


Figura 3.12. Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/CdSe y CH/P3HT/CdSe con 1,5%, 4,5%, 6,0%, 8,0%, 10,0% de P3HT.

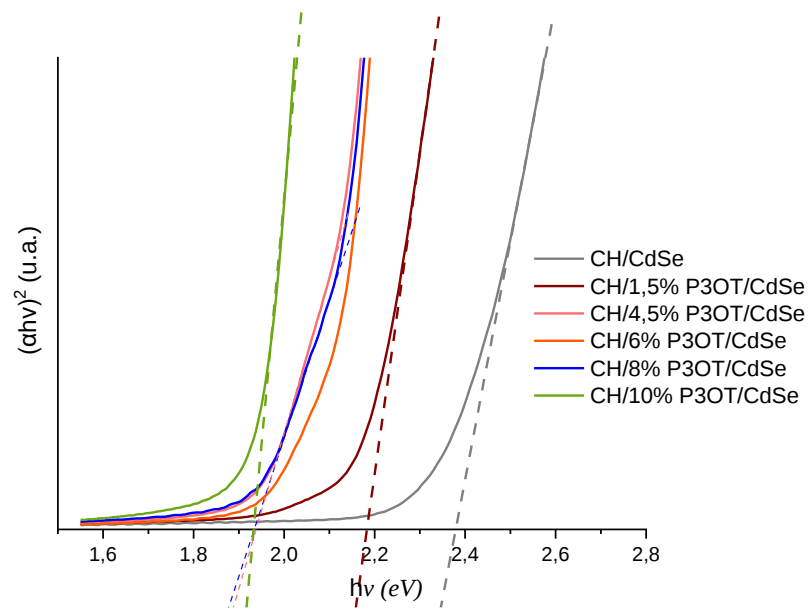


Figura 3.13 Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/CdSe y CH/P3OT/CdSe con 1,5%, 4,5%, 6,0% 8,0%,10,0% de P3OT.

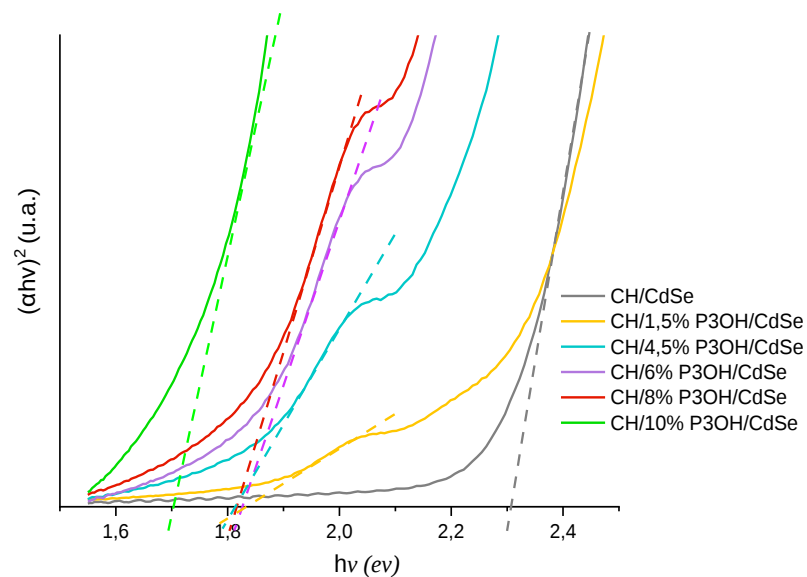


Figura 3.14. Diagrama de cálculo de la energía de band gap de las películas CH/CdSe y CH/P3OH/CdSe con 1,5%, 4,5%, 6,0%, 8,0%,10,0% de P3OH.

El tamaño promedio de nanopartículas de CdSe también es detallado en la Tabla 3.9. Este valor del diámetro para las nanopartículas semiconductoras (2R) fue estimado utilizando el modelo empírico de Henglein¹⁴⁰, el cual es usado muy comúnmente en este tipo de nanopartículas y relaciona el diámetro de la nanopartícula de CdSe (2R) hasta el inicio de la transición de absorción de excitones (λ_{exc}) en los espectros de UV-Vis, según la ecuación 6.

$$2R (nm) = \frac{0.1}{0.1330 - 0.0002345 * \lambda_{exc}} \quad (6)$$

La Tabla 3.9 muestra que el aumento de tamaño de los QDs en las películas se encuentra directamente relacionado con el incremento de la concentración de P3HT en las películas. En este sentido los resultados demuestran que la presencia y proporción de P3HT juega un papel fundamental en el cambio de las propiedades ópticas de las películas, teniendo en cuenta que a medida que el porcentaje de P3HT incrementa en la película, el tamaño de los QDs es mayor y se produce el efecto de desplazamiento hacia longitudes de onda mayores. Los valores E_g , también incorporados en la Tabla 3.9, confirman este desplazamiento hacia el rojo de las películas y se observa que dichos valores disminuyen a medida que se da el incremento de la proporción de P3HT. Estos cambios en las propiedades ópticas de las películas nanocompuestas podrían evidenciar las interacciones entre los QDs de CdSe y la matriz polimérica de la película CH/P3HT puesto que esta actuaría controlando la etapa de crecimiento de los QDs de CdSe.

Tabla 3.9. Longitud de onda de transición de excitónica (λ_{abs}), tamaño de nanopartícula (2R) y band gap (E_g) de las películas CH/P3HT/CdSe.

	λ_{abs} (nm)	Desplazamiento ^a (nm)	Desplazamiento ^b (nm)	2R (nm)	E_g (eV)
CH/CdSe	508	-		3,96	2,35
CH/P3HT/CdSe					
1,5 %	516	8	14	4,20	2,10
4,5 %	525	17	13	4,42	2,04
6,0 %	530	25	18	4,76	2,16
8,0 %	535	27	20	4,81	2,15
10,0 %	538	30	24	5,64	2,06
CH/P3OT/CdSe					
1,5 %	522	14	18	4,35	2,20
4,5 %	516	8	6	4,50	2,05
6,0 %	512	6	2	5,04	2,08
8,0 %	510	2	2	5,40	2,06
10,0 %	509	1	7	6,02	1,93
CH/P3OH/CdSe					
1,5 %	450	58	64	4,01	2,42
4,5 %	458	50	58	6,10	1,90
6,0 %	464	44	88	6,22	1,93
8,0 %	465	43	49	6,28	1,91
10,0 %	478	30	76	6,50	1,86

^a Desplazamiento de las películas con respecto a valor de λ_{abs} de CH/CdSe

^b Desplazamiento de las películas con respecto a valores de λ_{abs} de CH/P3HT, CH/P3OT y CH/P3OH.

De los resultados del análisis de espectroscopía UV-vis puede observarse que se presentan desplazamientos hacia longitudes de onda mayores en películas CH/P3OT mediante la incorporación de QDs en la matriz polimérica a concentraciones de P3OT de 1,5 y 4,5 % (Figura 3.10) sin embargo cuando las concentraciones de polímero conductor aumentan de 6 a un 10 % los desplazamientos ocurren a longitudes de onda menores con respecto a CH/P3OT, este comportamiento podría traducirse en un cambio en el ordenamiento de la película, principalmente del polímero conductor de modo

que la interacción de los QDs con las cadenas del polímero podrían producir un efecto de conjugación menor en las cadenas de polímero conductor cuando la concentración de P3HT sobrepasa el 6 %. Esto no ocurre a concentraciones de 1,5 y 4,5 % en la cuales el ordenamiento de las cadenas poliméricas de P3OT se ve favorecido al estar en menor proporción. En consecuencia, las interacciones de los QDs podrían verse favorecidas por la estructura polimérica del quitosano permitiendo que se mantenga la interacción inter-cadena en P3OT. Por otro lado, las longitudes de onda obtenidas para CH/P3OT/CdSe siguen siendo mayores con respecto a CH/CdSe por lo cual la combinación de compuestos en la película produce desplazamientos hacia el rojo. Esto afirma que la presencia del polímero conductor en la película causa un efecto en el crecimiento de las nanopartículas conductoras y por tanto afecta directamente su tamaño. De la Tabla 3.9 se confirma por tanto que el tamaño de las nanopartículas aumenta a medida que incrementa la proporción de P3HT en las películas y también puede notarse que la energía del band gap disminuye. El resultado determinado permite comprobar además que el aumento de la longitud de la cadena lateral alquílica, proporcionado por P3OT, sigue siendo un parámetro que afecta también las propiedades ópticas finales de las películas que contienen QDs.

El perfil del espectro UV-Vis para el caso de las películas CH/P3OH/CdSe (Figura 3.11) difiere levemente de las demás películas CH/polímero conductor/CdSe puesto que en este caso se observa un mayor pronunciamiento de dos longitudes de absorción, especialmente cuando aumenta la proporción de P3OH en las películas. La banda en el rango de 450 nm a 550 nm corresponde a la combinación de CH/P3OH/CdSe, sin embargo, las bandas de absorción más pronunciadas entre 550 y 680 nm corresponden a la absorción de QDs de CdSe sintetizados. Esto implica que efectivamente no existe una homogenización completa de QDs en la matriz polimérica. La Tabla 3.9 también muestra los resultados del análisis de espectroscopía UV-Vis obtenidos para las películas CH/P3OH/CdSe. Para estas películas puede observarse que se presentan desplazamientos significativos hacia longitudes de onda menores en todas las películas con respecto a las películas CH/P3OH

cuando hay presencia de QDs en la matriz polimérica. Este comportamiento podría atribuirse a que el ordenamiento de la películas CH/P3OH se encuentra significativamente afectado y principalmente el ordenamiento de las cadenas de P3OH es un factor que en este caso se encuentra alterado por la presencia de nanopartículas. En este sentido las interacciones presentes de los QDs con las cadenas del polímero conductor podrían producir en este caso un efecto de conjugación menor en las cadenas de polímero conductor. Similarmente en este caso, las longitudes de onda obtenidas para CH/P3OH/CdSe son menores con respecto a la longitud de onda de CH/CdSe por lo cual se deduce que la combinación de compuestos en la película produce desplazamientos hacia el azul. Esto afirma que la presencia del polímero conductor en la película causa un efecto en el crecimiento de las nanopartículas conductoras y por tanto afecta directamente su tamaño. Sin embargo, los valores de energía del band gap determinados para estas películas CH/P3OH/CdSe demuestran una disminución de la energía asociada a un aumento en el tamaño de la nanopartícula semiconductor. Los resultados muestran que el tamaño de las nanopartículas aumenta a medida que incrementa la proporción de P3OH. Esto indicaría que las interacciones de los grupos funcionales presentes en la matriz polimérica con los QDs juegan un rol importante, en el crecimiento de estos y esto se deduce por los desplazamientos observados hacia longitudes de onda mucho mayores comparadas con los de la película CH/CdSe. En este caso la presencia del grupo OH terminal en la cadena polimérica sería por un parámetro importante que afecta también las propiedades ópticas finales de las películas que contienen QDs.

3.2.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopia de fotoluminiscencia es una herramienta fundamental en la caracterización de las propiedades ópticas de muchos materiales optoelectrónicos y en especial ha permitido analizar e investigar las propiedades luminiscentes de QDs como nanomateriales semiconductores que se comportan bien sea como aceptores o donores en sistemas específicos.

Además, es una técnica que provee información de la transferencia electrónica generada entre donor-aceptor. En este caso la espectroscopía de fluorescencia fue realizada a las películas que contienen el mayor porcentaje de polímero conductor (10%), debido a que únicamente en estas películas se logró obtener emisión. La Figura 3.15 muestra la emisión de fluorescencia de las películas CH/10% P3HT, CH/10% P3OT y CH/10% P3OH. Para todas las películas una banda de emisión se presenta a máximas longitudes de onda, entre 520 y 700 nm, la que es característica de polímeros conductores en estado sólido. La presencia de la banda de emisión en el rojo es indicativo del ordenamiento del polímero en películas, causado por la organización de las cadenas que conllevan a interacciones inter e intra-cadena, además de agregaciones de las mismas ^{4,121}.

El espectro demuestra que existe una emisión muy baja de los polímeros conductores en las películas. Esta baja emisión ha sido previamente descrita para la familia de los poli(3-alkiltiofenos) en estado sólido y es bien conocido por literatura que la emisión es amplia y bastante compleja debido a muchos factores influyentes dentro de los cuales el principal es el estado físico de la muestra el que afecta la conformación de la cadena polimérica y la interacción *inter* e *intra*-cadena, producida por el apilamiento π - π^* , que conlleva a distintas agregaciones poliméricas. La baja intensidad de fluorescencia en películas de polímeros conductores ha sido previamente explicada en varios reportes, los cuales sugieren que es debida a las emisiones no radiativas de los estados excitados de interacciones *intra*-cadena, características de los agregados, donde las consideraciones de simetría reducen la intensidad de la alta emisión de energía. Procesos como conversión interna, inducidos por el excitón y/o fonón generados en estados excitados *intra*-cadena, no conducen a la recombinación del excitón por procesos radiativos¹⁴¹⁻¹⁴³. Los resultados de fluorescencia en las películas CH/P3HT, CH/P3OT, CH/P3OH demuestran una vez más un ordenamiento característico de los polímeros conductores dentro de la película que conlleva mayoritariamente a la formación de agregados posiblemente producidas por las interacciones presentes con el quitosano. De acuerdo con la Figura 3.15 los espectros también indican una emisión mucho

menor en películas CH/P3OT y CH/P3OH, de esto se concluye que la presencia de agregaciones poliméricas de los polímeros conductores en combinación con quitosano está guiada por la presencia de grupos terminales como en este caso grupos hidroxilo presentes en P3OH, además de una cadena alquílica lateral más larga en P3OT. Así, un mayor impedimento estérico podría conducir a menores apilamientos *inter*-cadena que *intra*-cadena generándose de este modo mayores agregaciones que evitan las emisiones intensas por fluorescencia^{144,145}. En consecuencia, también se deduce una baja homogeneidad de las películas CH/polímero conductor, lo que explicaría que las interacciones de polímeros conductores y quitosano en la matriz polimérica no se encuentran favorecidas.

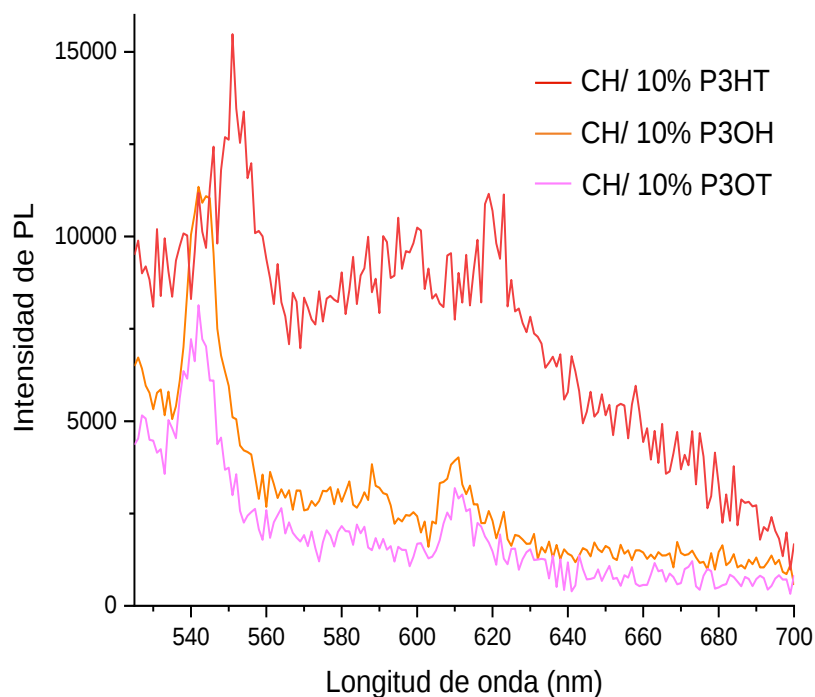
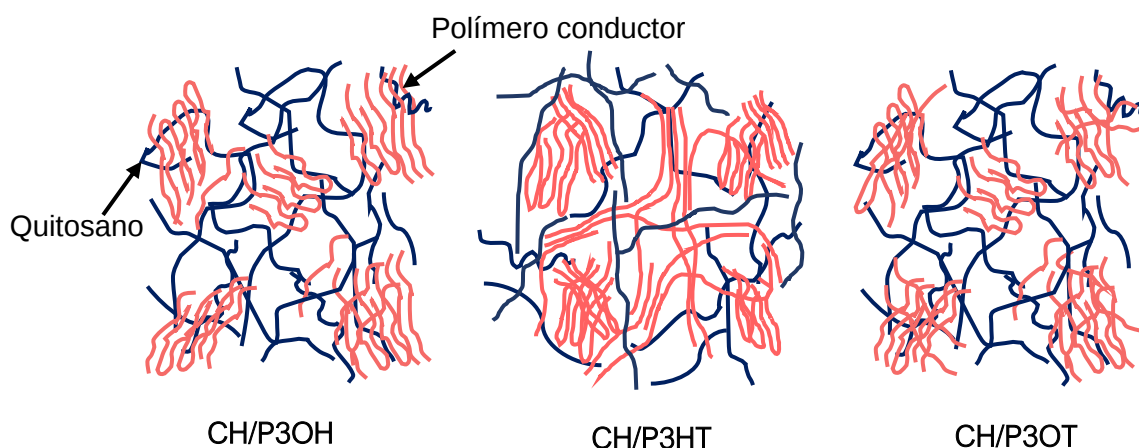


Figura 3.15. Espectro de fotoluminiscencia de películas CH/10% P3HT, CH/10% P3OH y CH/10% P3OT.

La espectroscopía de fotoluminiscencia es una técnica que permite caracterizar la agregación de polímeros conductores. La principal diferencia entre los espectros de UV-Vis y de fotoluminiscencia radica en que, mientras que toda la matriz polimérica absorbe energía (agregaciones y no agregaciones) en UV-vis, únicamente los agregados poliméricos afectan mayoritariamente los procesos de emisión en fotoluminiscencia¹⁴⁶. De modo que los resultados obtenidos por fluorescencia y UV-Vis ayudan a entender mejor la organización de las películas CH/polímero conductor, puesto que permiten deducir el estado de agregación polimérica de los polímeros conductores en presencia de quitosano. De acuerdo con los resultados mencionados anteriormente en el análisis por UV-Vis, en el cual se encontró mayores desplazamientos hacia el rojo en las películas CH/P3OH comparado con las demás películas que contienen P3HT y P3OT. Se puede concluir que en todas las películas existen agregaciones presentes, sin embargo, existen mayores agregaciones producto de las interacciones intra-cadena en películas CH/P3OT y CH/P3OH comparado con películas CH/P3HT en las cuales la organización que se presenta por el polímero conductor es debida a apilamientos por interacciones *inter*-cadena a medida que incrementa su concentración. De acuerdo con los resultados obtenidos por fotoluminiscencia y UV-Vis se propuso un ordenamiento de la matriz polimérica de las películas y este se muestra en el Esquema 5.



Esquema 5. Esquema propuesto para el ordenamiento de polímeros conductores P3OH, P3HT y P3OT en las películas con quitosano.

Los resultados de las mediciones de fluorescencia en el tiempo, realizadas a las películas CH/CdSe y CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe y CH/P3OH/CdSe con diferentes concentraciones de polímeros conductores son presentadas en las Figuras 3.16, 3.17 y 3.18. Todas las películas fueron excitadas a 450 nm y posteriormente la emisión fue monitoreada a 650 nm. En la Figura 3.16A) puede observarse el perfil de fluorescencia de las películas CH/CdSe y CH/P3HT/CdSe con diferentes concentraciones de P3HT. El espectro resultante de la película CH/CdSe muestra un comportamiento luminiscente, el cual predice nuevamente el crecimiento de los QDs en la matriz polimérica de quitosano. Sin embargo, en todas las películas, se aprecia una baja emisión con una amplia banda en el rojo, hacia longitudes de onda mayores de 650 nm, este resultado sugiere la propiedad luminiscente de las películas, sin embargo, los resultados no fueron los esperados teniendo en cuenta que debido a la presencia de QDs se esperaba una banda de emisión bien definida y angosta, con una mayor emisión. Resultados previos muestran que el uso de quitosano como matriz huésped para la síntesis de QDs causa una emisión de este tipo ¹⁴⁷. La consecuencia de los diámetros pequeños de los QDs es que estos tienen una alta proporción de átomos superficiales con respecto a los átomos confinados al núcleo; la relación entre el área superficial y el volumen total aumenta drásticamente y las propiedades de los átomos de la superficie comienzan a dominar las propiedades de toda la nanopartícula. Desde una vista nanoscópica, la formación de la superficie sólida resulta en la ruptura de la red cristalina periódica, es decir, la unión química entre los átomos se desconecta y permanece como un par de electrones solitarios o sitios vacíos. En este sentido, la presencia de grupos que se ligan a la superficie de las nanopartículas semiconductoras permite una estabilidad de estas, sin embargo, en muchos casos se puede producir un efecto en el cual los átomos se encuentran “subcoordinados” debido al obstáculo estérico entre los ligandos coordinados en la superficie, un efecto que ha sido confirmado en varios estudios. De acuerdo con la literatura, este resultado puede explicarse debido a que se presenta una emisión debido a la relajación no-radiativa del electrón en estado de trampa o en “estado de captura” (*trapping states*) como consecuencia de defectos o uniones oscilantes (*dangling*) en la superficie de los

QDs^{86,148–152}. Dicho fenómeno se traduce en la aparición de bajas emisiones de energía y una banda amplia, la cual surge de los estados de captura de electrones que están energéticamente por debajo del borde de la banda de conducción. El Esquema 6 permite aclarar este fenómeno que se presenta en la superficie de los QDs de CdSe.

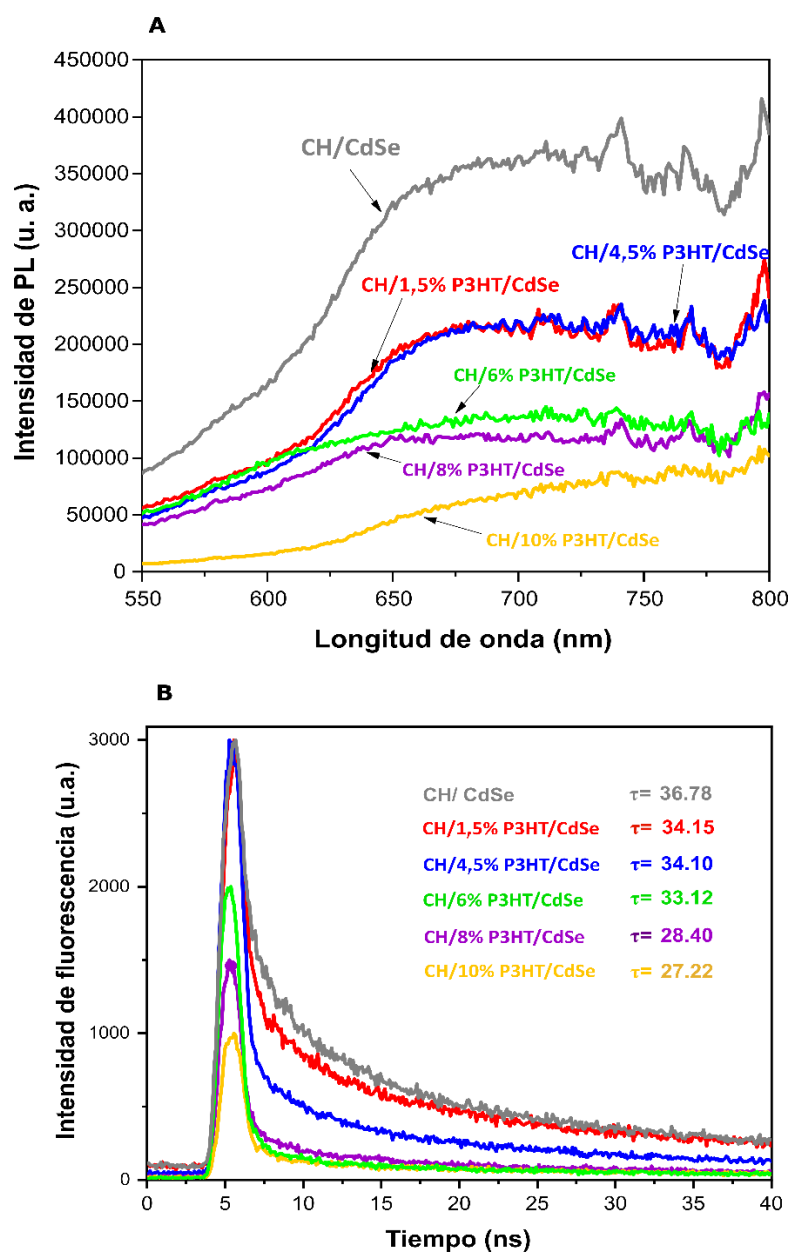


Figura 3.16. A) Espectro de fotoluminiscencia de películas CH/P3HT/CdSe y B) decaimiento de fotoluminiscencia de CH/CdSe and CH/P3HT/CdSe bajo fotoexcitación pulsada 450 nm.

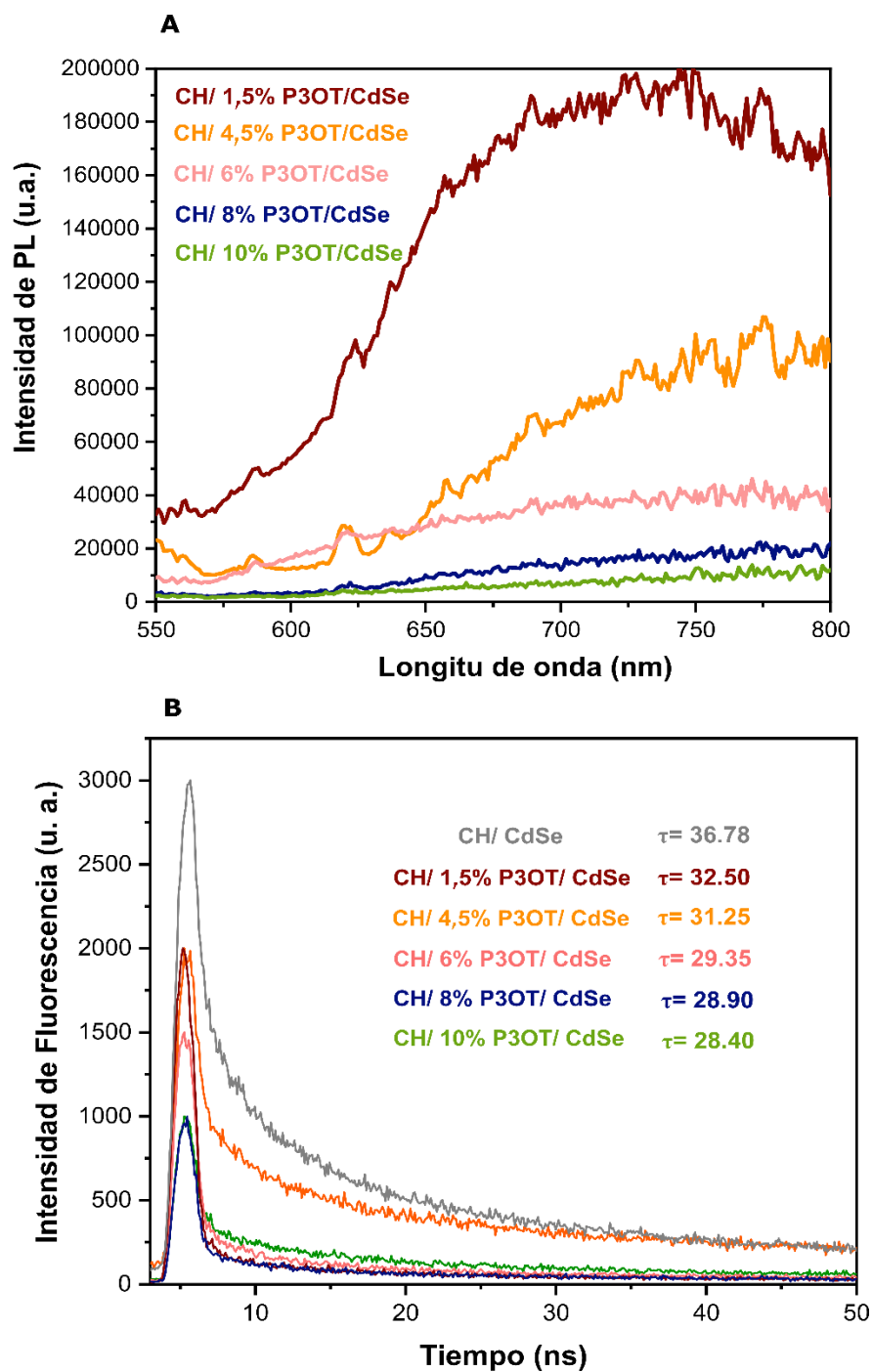


Figura 3.17. A) Espectro de fotoluminiscencia de películas CH/P3OT/CdSe y B) decaimiento de fotoluminiscencia de CH/CdSe and CH/P3OT/CdSe bajo fotoexcitación pulsada 450 nm.

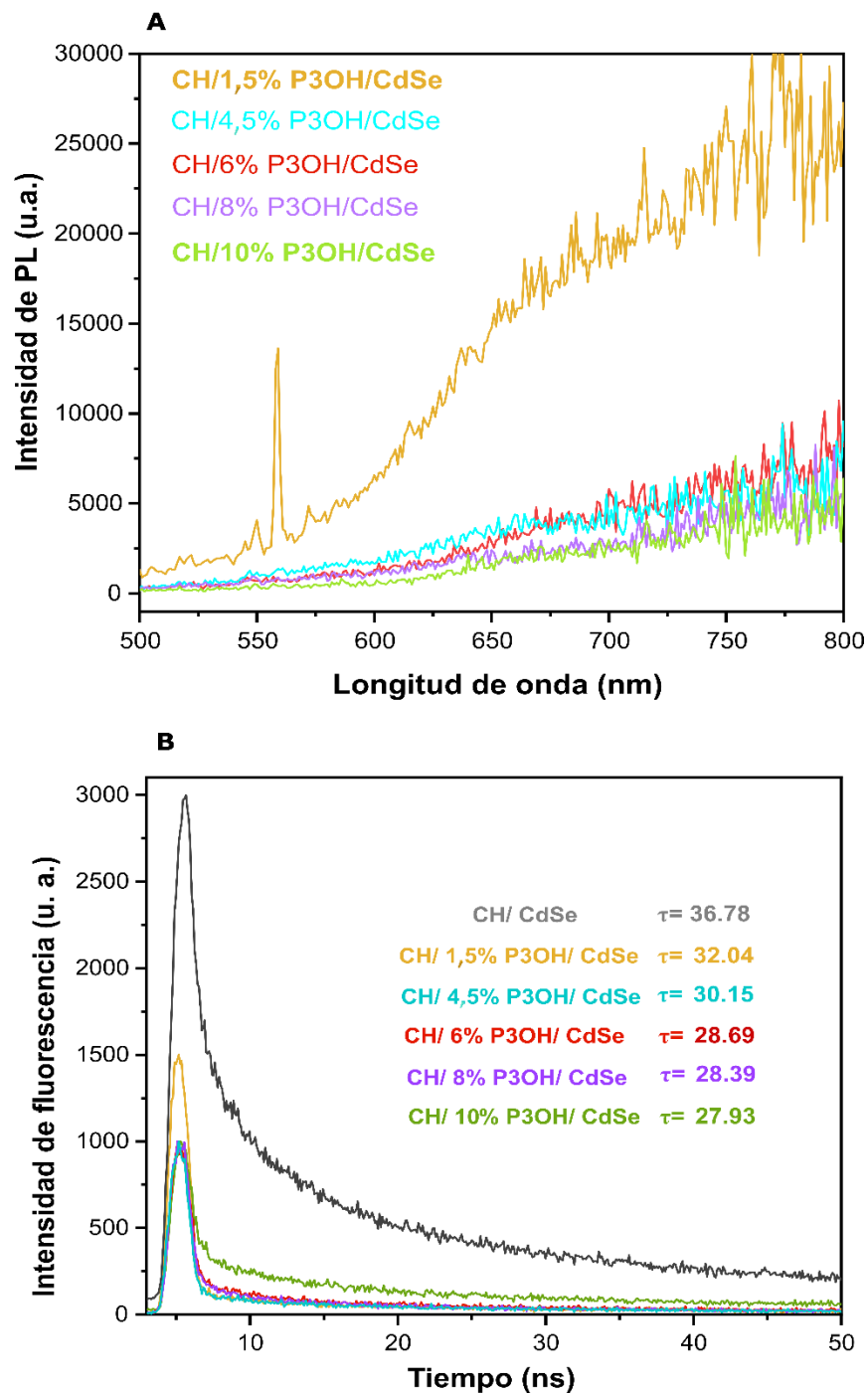
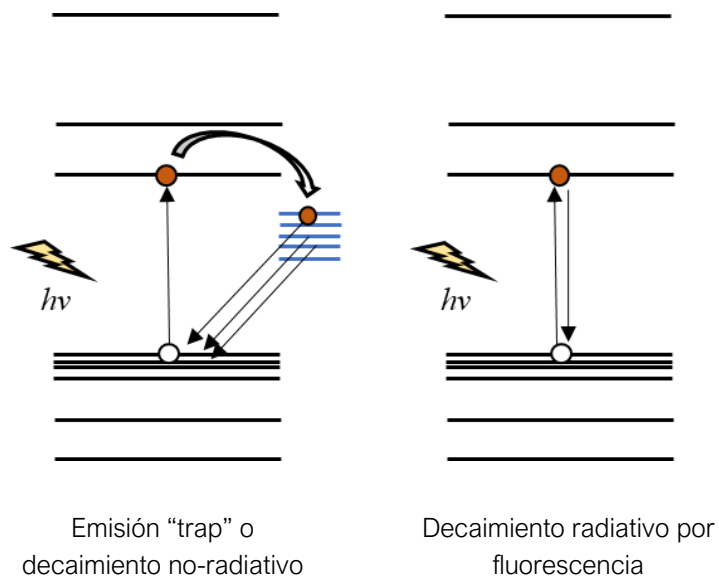


Figura 3.18. A) Espectro de fotoluminiscencia de películas CH/P3OH/CdSe y B) decaimiento de fluorescencia de CH/CdSe and CH/P3OH/CdSe bajo fotoexcitación pulsada 450 nm.



Esquema 6. Esquema del efecto del estado superficial de QDs de CdSe en el proceso de emisión de fluorescencia, a) Un electrón en la banda de conducción puede ser atrapado en los estados superficiales resultando en una banda de emisión amplia y débil. b) Emisión normal por fluorescencia.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, y de acuerdo con los resultados obtenidos es claro que la matriz de quitosano en todas las películas genera un estado de atrapamiento de los electrones en los QDs sintetizados. Cabe destacar que el atrapamiento de QDs en una matriz amorfa como la de quitosano debería generar un obstáculo estérico en la superficie de los QDs, y en efecto se ven alteradas las propiedades fotofísicas del material dentro de las películas, lo cual se ve traducido en baja emisión y el ensanchamiento del pico de emisión de fluorescencia en la mayor parte del espectro visible. Se puede notar que la intensidad de la fluorescencia disminuye considerablemente con el aumento de las concentraciones de P3HT, lo que indica que se está produciendo el decaimiento de la fotoluminiscencia en las películas nanocompuestas. Este resultado indicaría que la incorporación de P3HT favorece el apagamiento de la emisión de fluorescencia de QDs. Esto concuerda con trabajos previamente reportados sobre mediciones de emisiones, los cuales sugieren que los fenómenos de apagamiento de

fluorescencia ocurren en la interfase polímero- QDs¹⁵³. Puede observarse en las películas CH/P3OT y CH/P3OH que el comportamiento luminiscente es muy similar al previamente descrito para las películas CH/P3HT, en el caso de las películas CH/P3OT (Figura 3.17A)) la fluorescencia disminuye al aumentar la concentración de polímero conductor, y en este caso el apagamiento de la luminiscencia en las películas es más notorio hacia concentraciones de 6, 8 y 10% de P3OT en las películas. Para las películas CH/P3OH (Figura 3.18A)) la luminiscencia desciende a medida que aumenta la concentración de P3OH sin embargo es muchísimo más baja en comparación con películas que contienen P3HT y P3OT, por lo cual el decaimiento de fluorescencia en películas que contienen P3OH resulta ser mucho mayor en comparación con las demás. Todas estas observaciones siguen comprobando que la presencia de polímeros conductores en las películas conlleva a un decaimiento de los procesos radiativos de las películas, los cuales estarían explicados por procesos de transferencia de carga ocurridos entre el polímero conductor y los QDs en la película. El mecanismo del proceso de transferencia de carga en este tipo de películas resulta ser difícil de identificar, es decir, no se puede saber a ciencia cierta si la aparición de huecos es generada en la matriz del polímero y por tanto los electrones son transferidos a las nanopartículas semiconductoras de CdSe, tal como se ha descrito en sistemas en los cuales se combinan en matrices sólidas polímeros conductores con QDs¹⁵⁴. La dificultad de identificar dicho proceso de transferencia por análisis por fluorescencia radica principalmente en la baja emisión tanto de los polímeros conductores como las películas CH/polímero conductor/CdSe y la poca definición de sus espectros, lo cual es explicado básicamente por lo anteriormente mencionado, el atrapamiento de QDs en la matriz amorfa genera un obstáculo estérico en la superficie de los QDs, y en efecto se ven alteradas las propiedades fotofísicas del material dentro de las películas.

Para clarificar y profundizar en la comprensión de la dinámica de decaimiento de fluorescencia específicamente procesos de transferencia electrónica en las películas CH/polímero conductor/CdSe QDs, se realizaron experimentos sobre el decaimiento de fluorescencia en el tiempo utilizando

fotoexcitación pulsada a 450 nm y usando el software FAST se obtuvieron las curvas de decaimiento por fotoluminiscencia ajustadas un modelo aproximado de función de decaimiento bi-exponencial. El tiempo de vida en estos experimentos consistió en dos partes; un decaimiento rápido (τ_1) y un decaimiento lento (τ_2), indicando que las películas presentan dos estados de decaimiento de distinta naturaleza. El componente de decaimiento rápido corresponde a los procesos de transferencia electrónica y el componente de decaimiento lento a los procesos de recombinación de excitones, dado bien sea por mecanismo radiativo o no radiativo, los valores determinados de τ_1 y τ_2 y el tiempo de vida promedio (τ_{prom}) para todas las películas CH/CdSe y CH/polímero conductor/CdSe son registrados en la Tabla 3.10. En las Figuras 3.16B), 3.17B) y 3.18B) se pueden observar las curvas de decaimiento de fotoluminiscencia en el tiempo de las películas CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe, CH/P3OH/CdSe en las cuales se ve claramente un decaimiento exponencial. En la gráfica 3.16B) se pueden observar cambios significativos en el comportamiento de decaimiento de luminiscencia a medida que cambia la composición de P3HT en la película CH/P3HT/CdSe. Puede observarse además que el tiempo de decaimiento resulta ser mayor en la película CH/CdSe, comportamiento debido a la presencia de los QDs en la película, se puede apreciar también las dos componentes de relajación, la más rápida de acuerdo con la literatura corresponde al decaimiento no radiativo producido por estados *trap*, defectos o impurezas mientras que la componente más lenta corresponde a la relajación radiativa por fluorescencia^{152,155–158}.

El tiempo de decaimiento promedio de fluorescencia en las películas decrece con el incremento de la concentración de P3HT, de 36,78 ns (CH/CdSe) a 27,22 ns (CH/10% P3HT), esto indicaría que efectivamente existen procesos de relajación radiativa y/o procesos de transferencia de carga en las películas¹⁵⁹, lo cual es consistente con los resultados previamente analizados de fluorescencia. En la Tabla 3.10 puede observarse que la componente más rápida de decaimiento disminuye a medida que la proporción de polímero conductor aumenta en todas las películas, esto implica que a una mayor proporción del polímero conductor la transferencia de electrones entre el

donor y el aceptor es mucho más rápida, la cual se ve favorecida a medida que hay un incremento en la concentración de P3HT. En este caso la segunda componente de decaimiento se nota que en general varía de mayor a menor de 34,09 a 27,22 ns, indicando que los procesos de recombinación radiativos y no radiativos ocurren mucho más rápido en películas en las cuales se presenta una mayor composición de polímero conductor.

En el caso de las películas CH/ P3OT/ CdSe (Figura 3.17B)) puede observarse que el tiempo de decaimiento τ_1 también disminuye a medida que la proporción de P3OT incrementa, indicando que al igual que en las películas CH/P3HT/CdSe el tiempo de decaimiento rápido se presenta más fácilmente en películas con mayor proporción del polímero conductor. Se puede observar también que la componente de decaimiento lento disminuye en las películas de 1.5 a 8 % de P3OT, pero es mucho mayor si la concentración se aumenta al 10%, indicando procesos de relajación de fluorescencia mayoritariamente favorecidos cuando la concentración de polímero conductor es mayor, en este caso dicho resultado estaría relacionado con un impedimento en el ordenamiento de las cadenas de P3OT cuando se presenta la mayor concentración. Por otro lado, los resultados de las películas de CH/ P3OH/ CdSe (Figura 3.18B)) demuestran una leve disminución en el tiempo de decaimiento rápido (τ_1) a medida que aumenta la proporción de P3OH en las películas, al igual que los resultados previamente descritos para películas en presencia de P3HT y P3OT, esto confirma que la transferencia electrónica entre donor y aceptor es más favorable al incrementar la composición del polímero conductor en la película. Se puede observar además que la componente de decaimiento lento disminuye en las películas de 1.5 a 10 % de P3OT, indicando procesos de relajación de fluorescencia mayoritariamente favorecidos cuando la concentración de polímero conductor incrementa, en este caso dicho resultado estaría relacionado con el ordenamiento de las cadenas de P3OH cuando se presenta la mayor concentración.

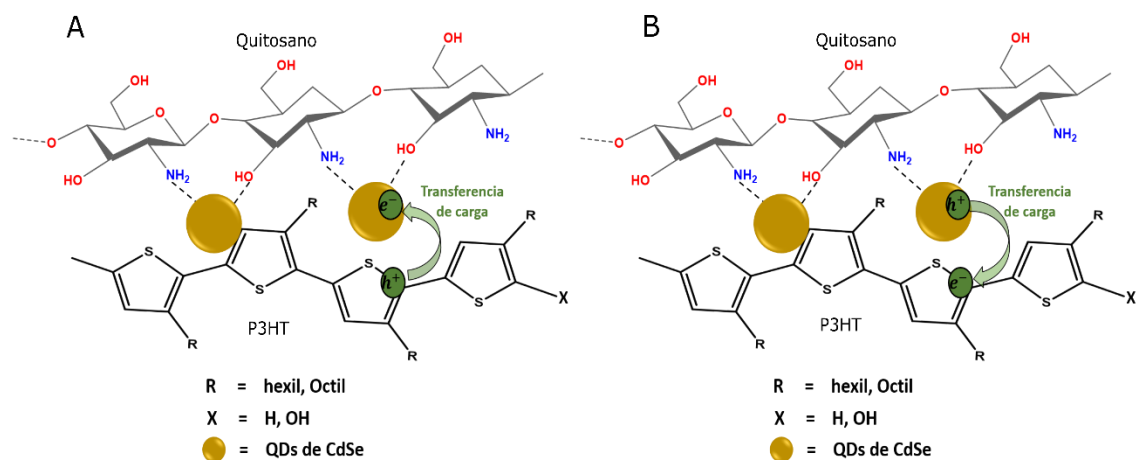
Tabla 3.10. Tiempos de decaimiento de fotoluminiscencia en películas CH/CdSe, CH/polímero conductor/CdSe.

	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{prom} (ns)
CH/CdSe	7,00	48,14	36,78
CH/P3HT/CdSe			
1.5 %	6,47	34,09	34,15
4.5 %	5,98	33,11	34,10
6.0 %	4,42	36,77	33,12
8.0 %	3,28	28,39	28,40
10.0 %	3,04	27,22	27,22
CH/P3OT/CdSe			
1,5 %	6,31	37,18	32,50
4,5 %	5,65	35,36	31,25
6,0 %	5,13	31,68	29,35
8,0 %	5,01	33,69	28,90
10,0 %	4,89	40,79	28,40
CH/P3OH/CdSe			
1,5 %	6,74	42,25	32,04
4,5 %	6,30	33,99	30,15
6,0 %	5,28	30,02	28,69
8,0 %	5,49	40,45	28,39
10,0 %	4,59	32,89	27,93

Los resultados en el tiempo de decaimiento fueron comparados en todas las películas CH/polímero conductor y puede deducirse en primer lugar de acuerdo con los gráficos, que la intensidad de fluorescencia en las películas CH/CdSe se ve disminuido mediante la incorporación del polímero conductor en la películas, esto implica que la presencia del polímero conductor genera una disminución en la intensidad de fotoluminiscencia de los QDs, lo que podría deberse a la transferencia electrónica ocasionada. Además, puede apreciarse que τ_1 es mucho menor en la presencia de P3HT en comparación con P3OT y P3OH. Dicho resultado indicaría una mejor transferencia electrónica entre P3HT y QDs de CdSe en las películas, lo cual podría estar asociado con un mejor ordenamiento del polímero conductor en las películas y un mejor contacto entre

las nanopartículas semiconductoras y el P3HT. Autores atribuyen esta disminución en el tiempo de vida de luminiscencia a la mejora del contacto interfacial entre P3HT y CdSe, lo que permite la difusión de excitones a través de la interfaz y, posteriormente, su disociación^{160,161}. En el caso de la τ_2 , los resultados demuestran que los procesos de decaimiento radiativos y no radiativos son más predominantes en películas con P3OT y P3OH, puesto que resultaron ser levemente mayores al compararlos con los valores para las películas que contienen P3HT. Tal resultado estaría asociado con el hecho de que la disposición de agregaciones presentadas en películas que contienen P3OT y P3OH afectan el contacto entre los QDs y los polímeros conductores llevando a relajaciones que no conllevan mayoritariamente a procesos de transferencia electrónica.

Teniendo en cuenta el análisis previo realizado por fluorescencia, se plantea que pueden existir dos mecanismos de transferencia electrónica en las películas CH/polímero conductor/CdSe los cuales son mostrados en el Esquema 7



Esquema 7. Representación del mecanismo de transferencia electrónica entre el poli-3-alquiltiofeno (P3HT, P3OT o P3OH) y QDs de CdSe.

3.2.5. Análisis FE-SEM

La miscibilidad y/o compatibilidad de mezclas entre varios componentes de un material netamente polimérico o híbrido son muy importantes, puesto que tienen una gran influencia sobre las propiedades físicas del material resultante. La miscibilidad a nivel molecular es casi imposible en mezclas de polímeros, pero cuando las mezclas presentan un grado de miscibilidad la fase dispersa está distribuida más o menos uniformemente en la matriz y su tamaño de dominio debería ser lo suficientemente pequeño para una distribución uniforme. En este sentido estudiar la morfología superficial de las películas CH/polímero conductor y CH/ polímero conductor/CdSe, implica conocer las interacciones interfaciales entre los componentes, las cuales reflejan las diversas propiedades de la mezcla en la películas.^{48,122,129} En esta tesis, la morfología de las películas CH/polímero conductor con y sin QDs de CdSe fueron analizadas mediante FESEM.

La Figura 3.19 muestra las micrografías obtenidas para las películas CH/P3HT sin QDs a diferente contenido de P3HT. Se puede observar que la película de quitosano exhibe una superficie lisa y homogénea y no se detecta la presencia de microdominios^{30,57}. Las imágenes de las películas muestran que para el caso de mezclas con P3HT se detectan cambios en la apariencia superficial de las películas con respecto a quitosano a medida que el contenido del polímero conductor incrementa de 1,5 a 10%. Esto parece ser una característica de algunos sistemas híbridos en los que hay una dispersión de los microdominios del polímero semiconductor en la película ^{57,130}. Se puede observar que existe una predominante formación de microdominios y con formas relativamente esféricas en la superficie de las películas CH/P3HT con concentraciones mayores a 6% (Figura 3.19C, D, E y F). Lo observado se encuentra altamente relacionado con los análisis previamente realizados por UV-Vis y fotoluminiscencia en los cuales se dedujo que el polímero conductor forma agregaciones en las mezclas con quitosano. En las imágenes puede observarse que dichos micro dominios presentan una tendencia a aumentar a medida que incrementa el contenido de P3HT principalmente de 8 a 10%. En este sentido es posible que las interacciones entre quitosano y P3HT se vean

afectadas a medida que el contenido de este último aumenta permitiendo que se establezcan aglomeraciones en la película y evitando además que se genere una mezcla netamente homogénea de los dos componentes. El resultado indica que efectivamente la concentración de polímero conductor es un parámetro importante en la definición de las propiedades morfológicas superficiales de las películas obtenidas por mezclas con quitosano y depende netamente de las interacciones de los componentes en la película.

Los resultados de las imágenes FESEM para las películas CH/P3OT fueron similares a los previamente descritos para las películas CH/P3HT (Figura 3.20), sin embargo, como era de esperarse para el caso de las películas que contienen P3OT el aumento en la concentración de este polímero conductor genera un incremento también en los microdominios esféricos, lo que corrobora que la morfología superficial también es dependiente de la cadena alquílica lateral en el polímero conductor, o que afecta claramente las interacciones con el quitosano generando una repulsión con este y por tanto se favorecen las aglomeraciones. Dicha diferencia morfológica superficial encontrada en las películas puede atribuirse en parte a los efectos conformacionales asociados a las interacciones intra e intermoleculares las cuales serán más fuertes cuando no haya sustituyentes en la estructura generando películas más compactas que aquellas que tengan cadenas que generen impedimento estérico disminuyendo el empaquetamiento de la superficie¹⁷.

Se puede verificar en la Figura 3.21 que las imágenes FESEM de las películas CH/P3OH dan cuenta de que en este caso las películas formadas por quitosano y P3OH resultan ser más uniformes, menos rugosas y no conllevan a formaciones de grandes microdominios, en comparación con las demás películas previamente analizadas. Este resultado permite corroborar un menor estado de agregación en estas películas, y estos resultados son coherentes con lo observado previamente por UV-Vis y PL. En este caso, puede notarse que un aumento en la concentración de P3OH de 4,5% a 8% favorece la formación de pequeñas hebras en la superficie, esto demuestra que a dichas composiciones se presenta una adecuada disposición morfológica de cadenas poliméricas,

probablemente más cortas en forma de hebra. Esto confirma lo previamente analizado por UV-Vis, en el cual se supuso un mejor ordenamiento en películas que contienen P3OH. Por el contrario, cuando la concentración de P3OH es del 10% se pueden observar algunos pequeños microdominios, característicos de pequeñas agregaciones. La presencia de un grupo terminal OH en la cadena alifática del polímero conductor podría permitir un mayor contacto con las cadenas de quitosano por interacciones favorecidas debido al grupo terminal.¹¹

Por otro lado, al observar las imágenes de la Figura 3.22, 3.23 y 3.24 se comprueba claramente que el proceso de incorporación de QDs de CdSe genera un cambio significativo en la morfología de la película resultante, esto indica claramente un efectivo proceso de incorporación de los QDs en las películas. En la Figura 3.22A) se puede observar la imagen de la película CH/CdSe, en la cual puede notarse una superficie altamente rugosa comparado con una película de CH sin QDs. Como es mencionado por algunos autores, es probable que la formación *in-situ* de QDs favorezca los fenómenos de agregación en el quitosano, los cuales se presentan debido a la favorable interacción de ciertos grupos presentes en la estructura del quitosano con las nanopartículas semiconductoras, conllevando a un cambio en la morfología superficial de la película CH/CdSe^{76,130,147}. De las Figuras 3.22 B, C, D puede destacarse que cuando la concentración de P3HT incrementa de 1,5% a 6%, la rugosidad ocasionada por la incorporación de los QDs se mantiene y en este caso, tal como se mencionó anteriormente la morfología superficial es dominada por la agregación de cadenas de quitosano. Por el contrario, en las películas que presentan una mayor concentración de P3HT de 8 y 10% existe una tendencia hacia la formación de superficies más lisas y aparentemente más homogéneas (Figura 3.22E y 3.23F). Los resultados morfológicos encontrados son consistentes con varios estudios reportados previamente, los cuales sugieren que la síntesis *in-situ* de QDs en presencia de P3HT como molde para su crecimiento dirigen la superficie de la película a un área más uniforme, menos porosa y más homogénea producto de las interacciones dipolo-dipolo que se generan entre el azufre presente en el anillo tiofeno de P3HT y las nanopartículas, produciéndose una distribución uniforme y compacta sobre o

entre las cadenas de P3HT.¹⁶²⁻¹⁶⁵ De modo que, la ausencia de grandes agregados en la superficie de la película sugiere que la presencia de P3HT a mayores concentraciones tiene un efecto cooperativo en la estabilización de los QDs durante el proceso de crecimiento y evita la agregación de partículas y además contribuye a una mejor distribución de estas en la matriz polimérica. El hecho de que las agregaciones en la matriz polimérica de CH/P3HT no sean observadas cuando existe la presencia de los QDs se debe a que los QDs en las películas podrían actuar como posibles compatibilizadores entre los componentes poliméricos CH y P3HT. Esto significa que debido a que los QDs interaccionan con ambos polímeros se favorece la miscibilidad o al menos la compatibilidad de la mezcla¹²². En este sentido las nanopartículas semiconductoras podrían proveer un método versátil para el control de las propiedades de mezcla, debido a que mejora la afinidad física entre los dos segmentos poliméricos distintos, tal como ha sido descrito en estudios previos^{124,130}. Considerando esto, el proceso de crecimiento de los QDs de CdSe se encuentra netamente influenciado por las interacciones generadas entre los componentes presentes en las películas, un mejor contacto entre las nanopartículas semiconductoras y el polímero conductor podría presentarse ocasionando mejores distribuciones en la película, además de una mejor disposición de cadenas del polímero conductor. Lo anterior también resulta ser una clara demostración de que las interacciones generadas entre los componentes de la película generan un ambiente favorable para la formación de *quantum dots*.

En la Figura 3.23 puede verse que también se presenta un cambio significativo en las películas CH/P3OT con la incorporación de QDs de CdSe. Al igual que para las películas de CH/P3HT los QDs producen fenómenos de agregación en las películas con bajas concentraciones de P3OT, sin embargo, en este caso en las películas que presentan un 10% de P3OT no se observan cambios muchos mayores, se siguen observando una morfología superficial con aglomeraciones características de la película CH/10% P3OT sin QDs, pero en este caso las aglomeraciones resultan ser menores. Esto indica que pese a que los QDs interactúan con los dos componentes poliméricos en estas películas no

se logra una compatibilidad y por tanto no hay una homogeneidad superficial. En este sentido, podría pensarse que la compatibilidad de las películas está siendo afectada por el impedimento estérico generado por la cadena alquílica más larga en el polímero conductor. Como puede observarse en la Figura 3.23C y D, a concentraciones de 6 y 8% de P3OT el impedimento estérico generado por las cadenas alquílicas de P3OT no afecta tanto la morfología superficial de las películas, puesto que puede verse una superficie con aglomeraciones muy pequeñas con pequeños dominios y por tanto se obtienen morfologías más homogéneas. A estas concentraciones la compatibilidad de los componentes de la película se ve menos afectada por las disposición de las cadenas del polímero conductor.

Las imágenes de la Figura 3.24 demuestran que la incorporación de QDs de CdSe en las películas CH/P3OH genera un cambio morfológico superficial. Puede notarse que a concentraciones de 1,5 y 4,5% se genera una películas con mucha mayor rugosidad si se compara con las películas CH/1,5% P3OH y CH/4,5% P3OH. A estas concentraciones las interacciones del grupo OH terminal en el polímero conductor afecta la compatibilidad de las películas, puesto que este grupo estaría interviniendo tanto en las interacciones con QDs y con cadenas de quitosano generando algunos sitios de interacción favorables por alguno de los dos polímero, lo que genera una apariencia de porosidad. Esto implica que a concentraciones bajas del polímero conductor se genera una morfología única de estructura de fase separada, lo cual genera una apariencia mayor de porosidad superficial debido a la dispersión de las nanopartículas semiconductoras¹²⁹. A medida que la concentración del polímero conductor aumenta, de 6 a 8%, se disminuye la rugosidad y se observa una mayor homogeneidad de la superficie, esto implica que la compatibilidad de la superficie mejora y las interacciones entre los componentes son más favorables puesto que se reduce el tamaño del dominio de la fase dispersa y se disminuye la tensión interfacial ¹²². De acuerdo con estos resultados se podría decir que la presencia del grupo terminal en el polímero conductor a mayores concentraciones de P3OH genera un ambiente adecuado para la distribución y estabilización de las nanopartículas semiconductoras.

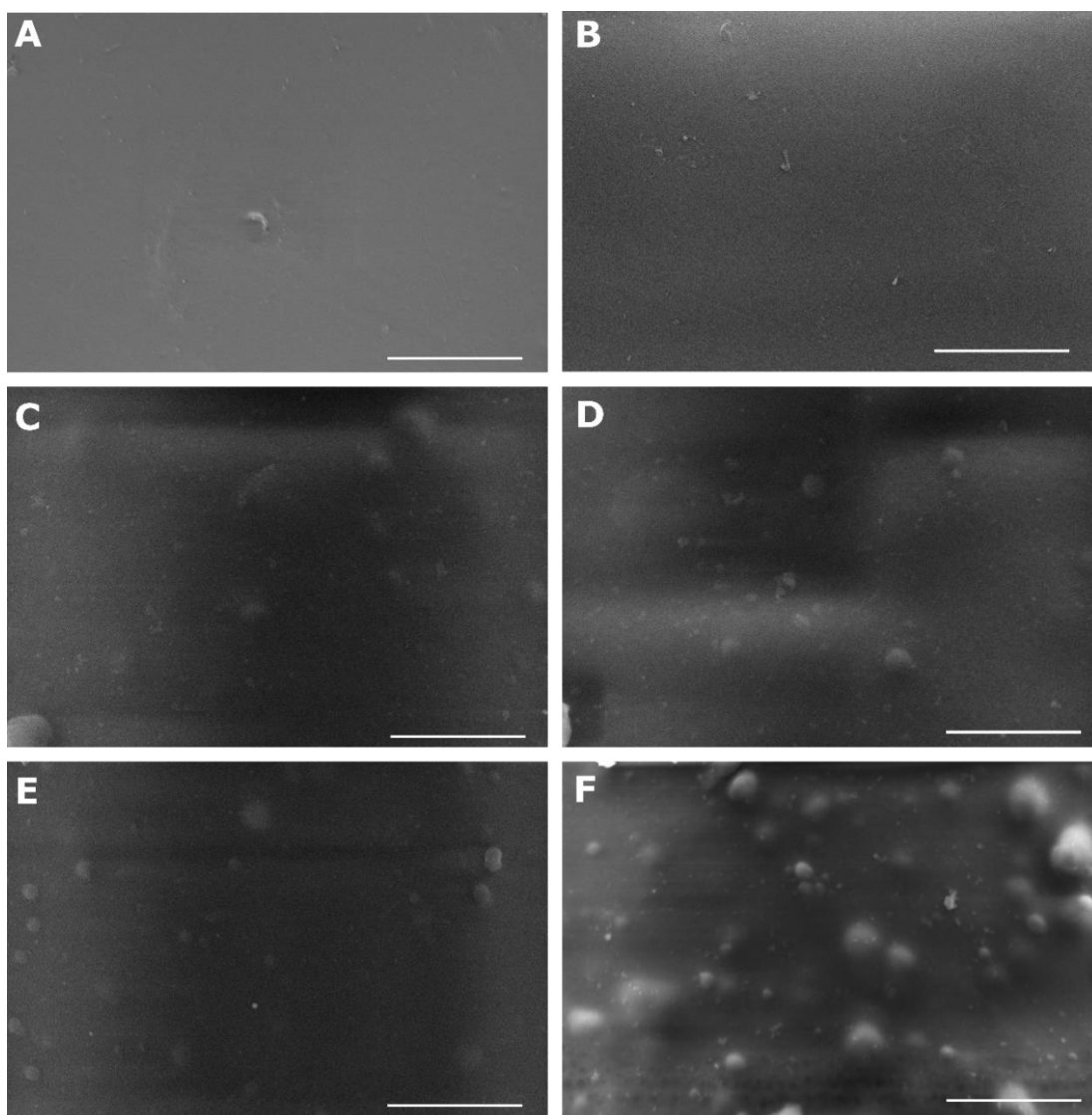


Figura 3.19. Imágenes FESEM de películas A) CH y CH/P3HT con diferente proporción de P3HT, B) 1,5% C) 4,5% D) 6,0% E) 8,0% y F) 10,0%. La barra de escala representa 10 μm .

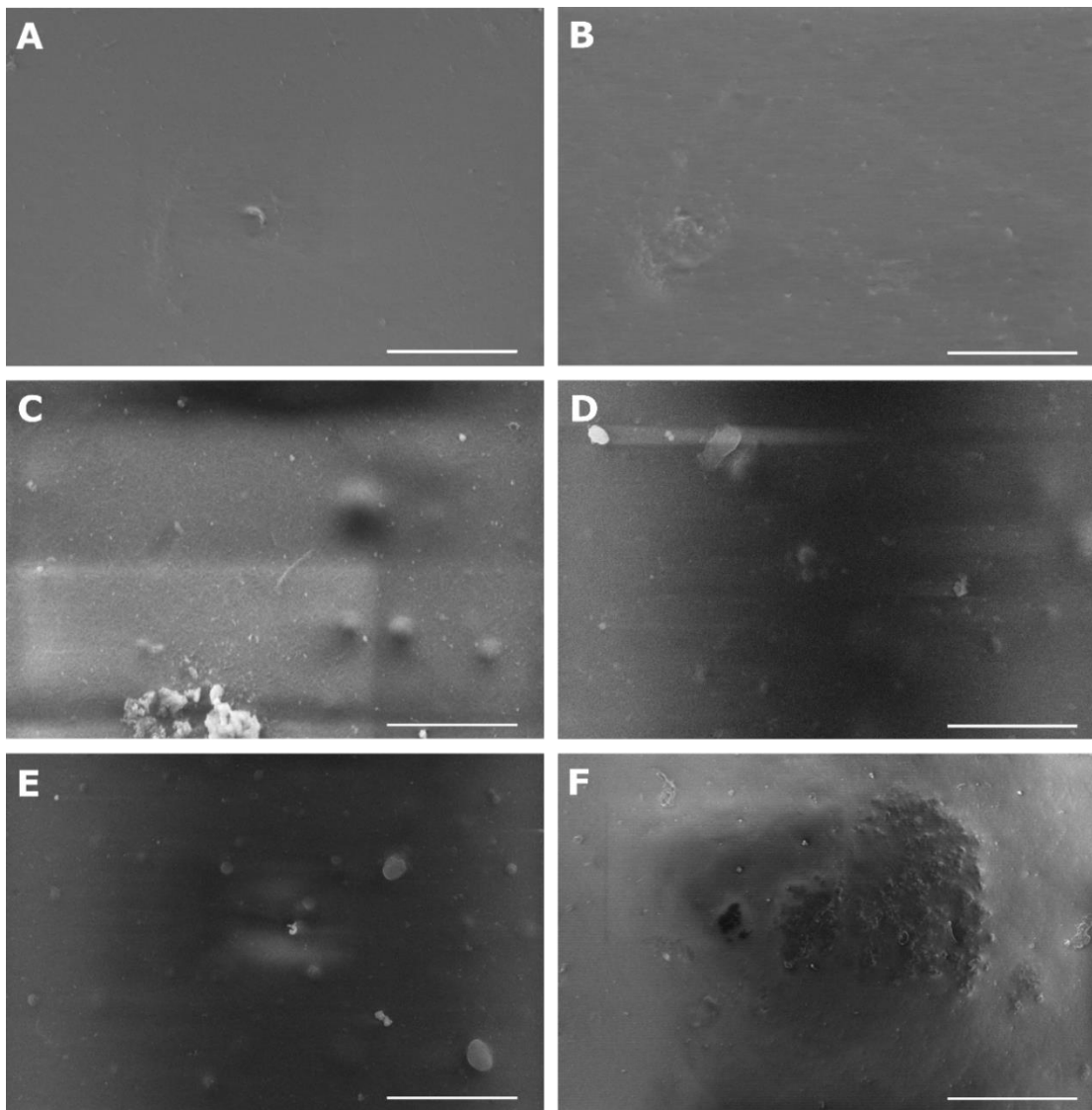


Figura 3.20. Imágenes FESEM de películas **A)** CH y CH/P3OT con diferente proporción de P3OT, **B)** 1,5% **C)** 4,5% **D)** 6,0% **E)** 8,0% y **F)** 10,0%. La barra de escala representa 10 μm .

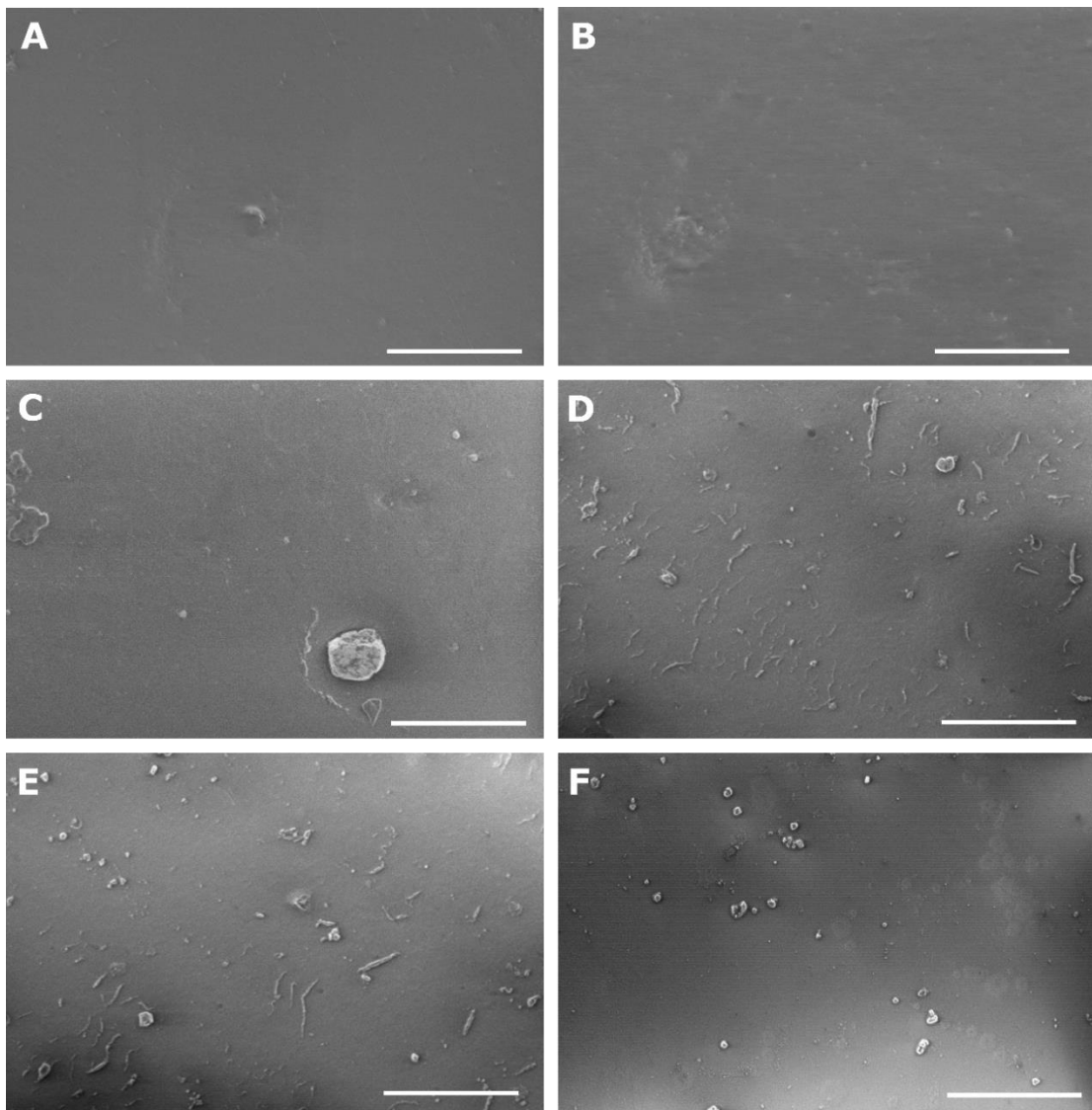


Figura 3.21. Imágenes FESEM de películas **A)** CH y CH/P3OH con diferente proporción de P3OH, **B)** 1,5% **C)** 4,5% **D)** 6,0% **E)** 8,0% y **F)** 10,0%. La barra de escala representa 10 μm .

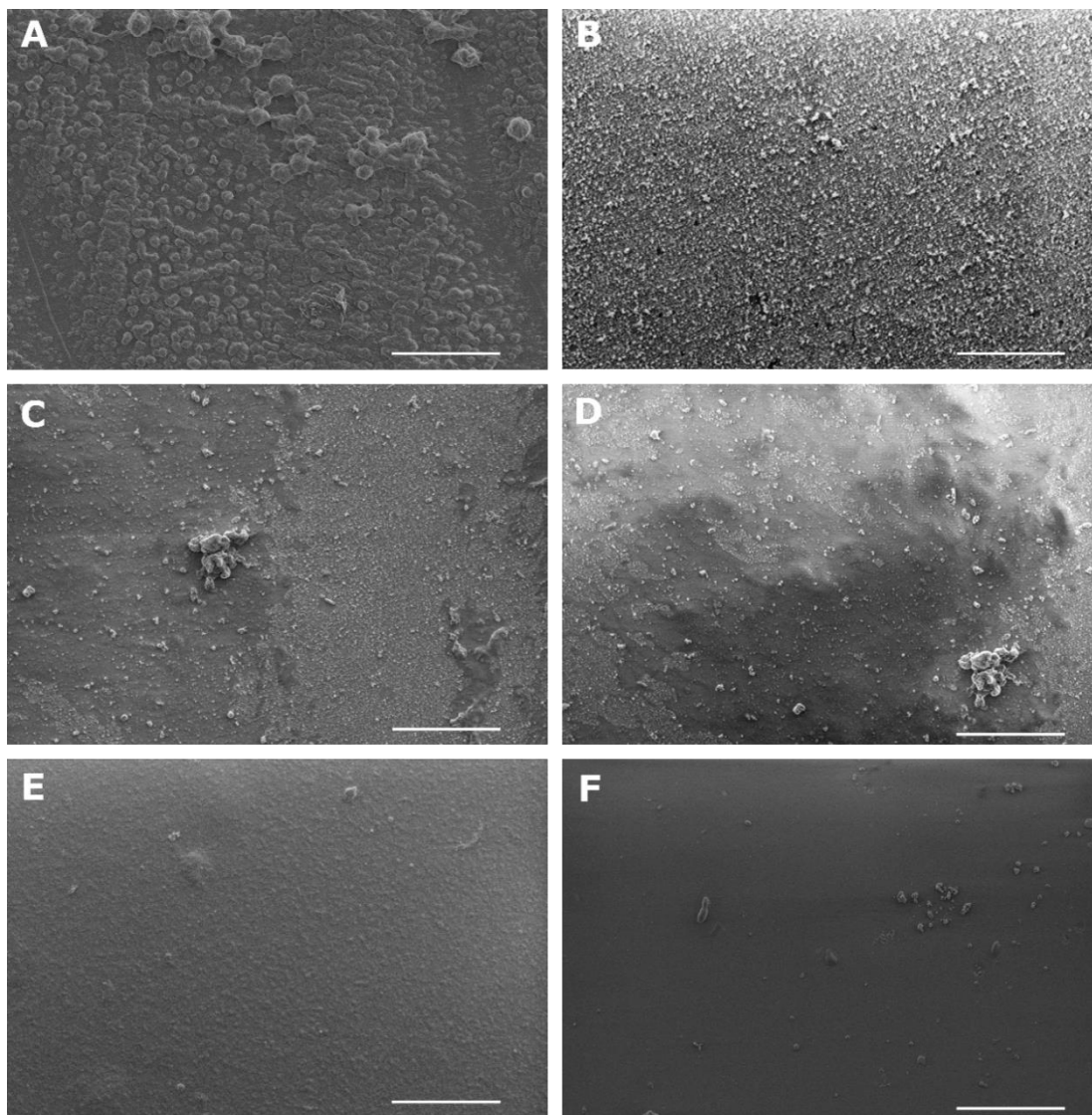


Figura 3.22. Imágenes FESEM de películas **A)** CH/CdSe y CH/P3HT/CdSe con diferente proporción de P3HT, **B)** 1,5% **C)** 4,5% **D)** 6,0% **E)** 8,0% y **F)** 10,0%. La barra de escala representa 10 μm .

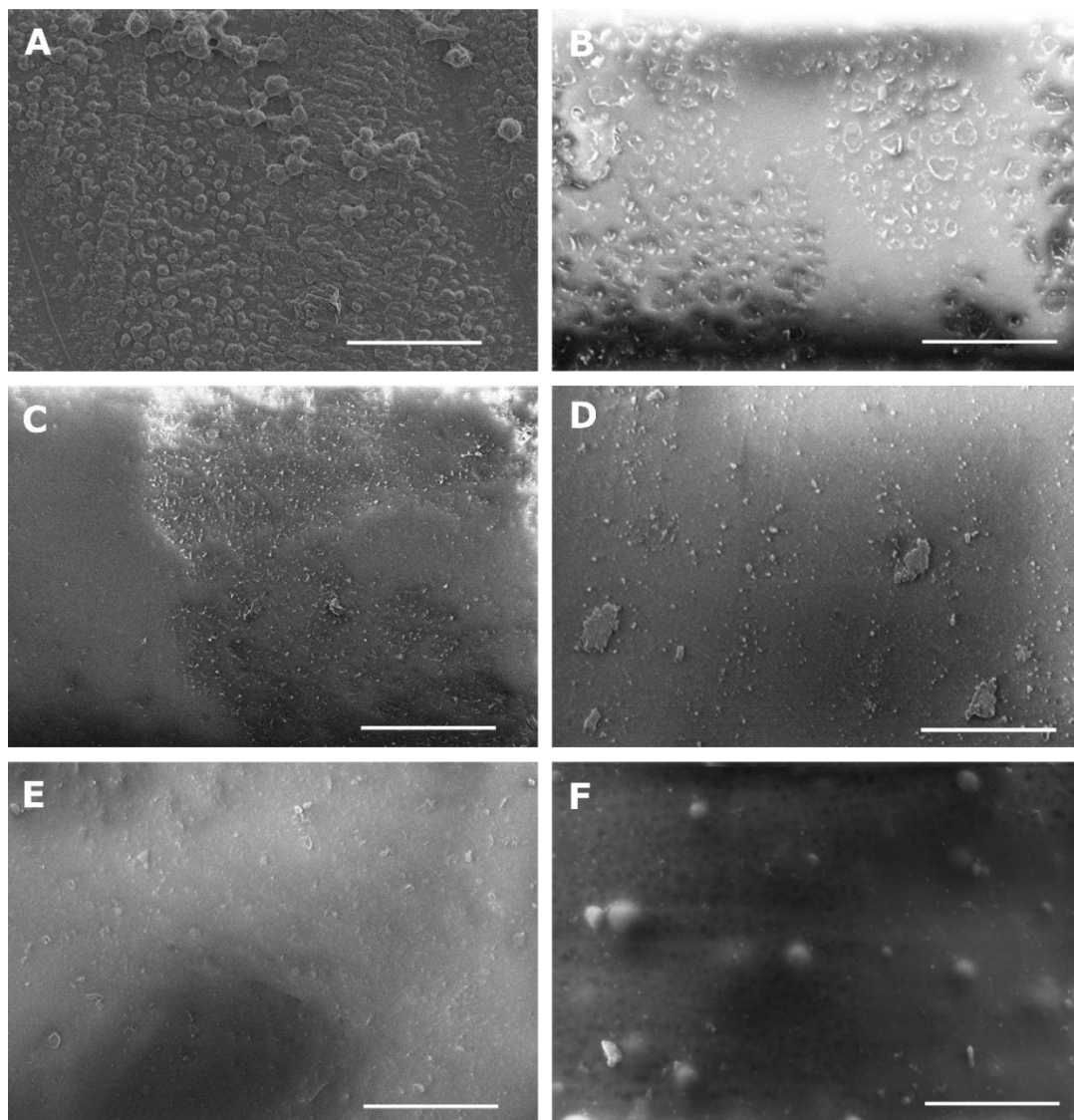


Figura 3.23. Imágenes FESEM de películas **A)** CH/CdSe y CH/P3OT/CdSe con diferente proporción de P3OT, **B)** 1,5% **C)** 4,5% **D)** 6,0% **E)** 8,0% y **F)** 10,0%. La barra de escala representa 10 μm .

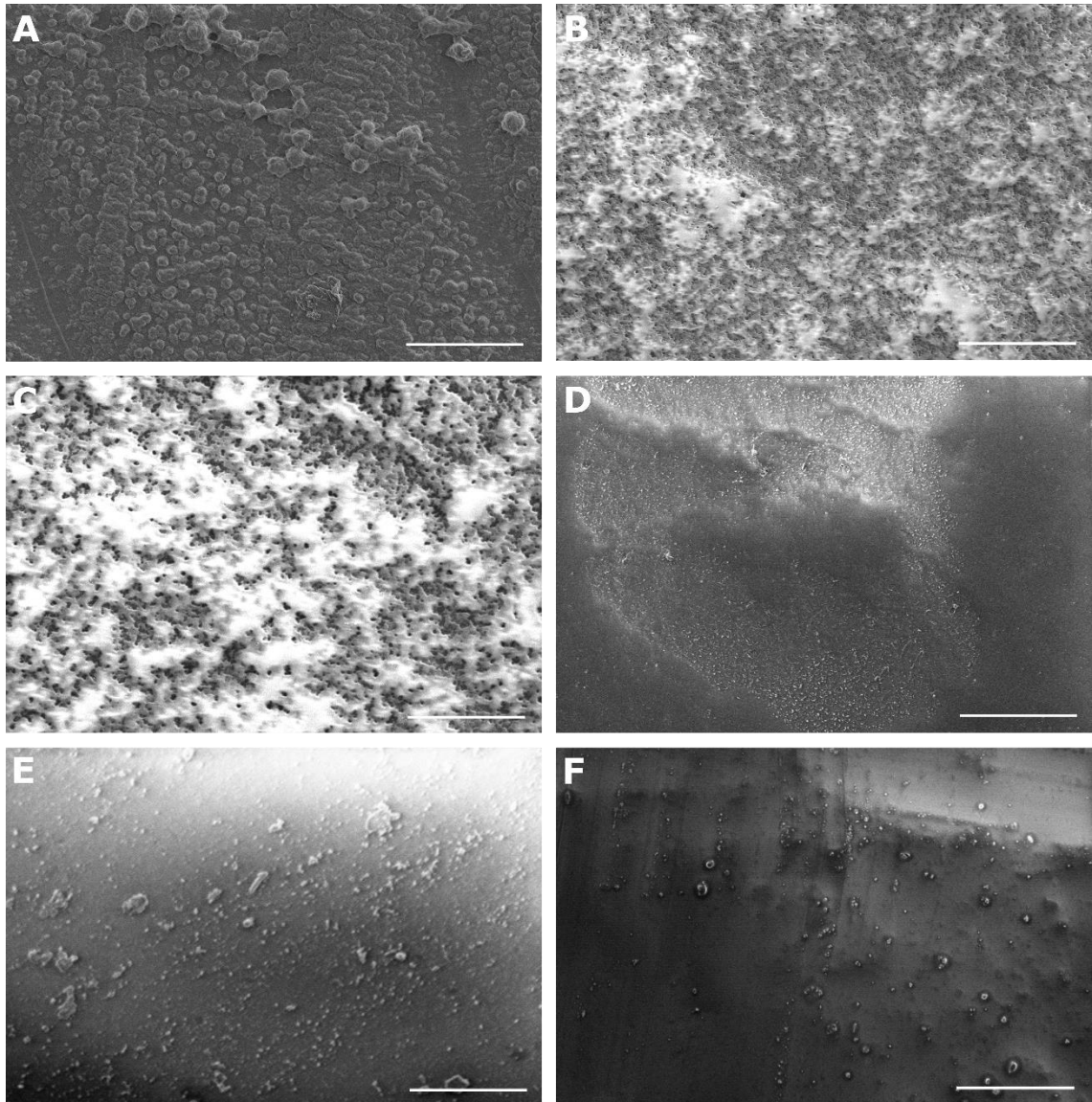


Figura 3.24. Imágenes FESEM de películas **A)** CH/CdSe y CH/P3OH/CdSe con diferente proporción de P3OH, **B)** 1,5% **C)** 4,5% **D)** 6,0% **E)** 8,0% y **F)** 10,0%. La barra de escala representa 10 μm .

3.2.6. Análisis HR-TEM

Con el objetivo de estudiar con mayor detalle la formación, distribución de tamaños y morfologías de los QDs de CdSe embebidos en cada película de CH/polímero conductor se obtuvieron imágenes mediante espectroscopía HR-TEM. En este caso las imágenes fueron tomadas a las películas que contienen 1,5, 6 y 10% de polímero conductor para obtener una comparación que incluya un análisis más separado de la influencia del parámetro de concentración del polímero conductor en las películas.

En las Figuras 3.25 a la 3.30 y se puede observar las imágenes HRTEM de cada una de las películas representativas de CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe y CH/P3OH/CdSe, cada una con sus respectivos histogramas, los cuales representan la distribución de tamaños de nanopartícula. En todas las figuras se incluye también las imágenes de la película CH/CdSe con el fin de tener un parámetro de comparación para todas las películas CH/polímero conductor/CdSe. Como puede notarse las imágenes obtenidas para todas las películas revelan que se obtienen QDs de CdSe con tamaños pequeños, en el régimen nanométrico, y aparentemente se observa la presencia de formas tanto esféricas como irregulares, con una distribución uniforme en la matriz polimérica y baja dispersidad de tamaño. La obtención de tamaño de 3-6 nm confirman que mediante las películas CH/polímero conductor se pueden obtener nanopartículas semiconductoras bajo el régimen de confinamiento cuántico⁸⁵, tal como mostraron previamente los resultados obtenidos por UV-Vis. Como se ha descrito en la literatura, estos tamaños morfologías se obtienen generalmente cuando el quitosano se utiliza como agente estabilizador de los QDs^{36,81,110}. La imagen mostrada para la película CH/CdSe muestra algunas zonas donde se producen fenómenos de aglomeración de QDs, sin embargo, como se puede ver en el histograma, los valores de tamaño promedio y distribución de tamaño obtenido con la película CH, resultaron ser mucho más pequeños comparado en general con todas las películas CH/polímero conductor. En este sentido el resultado indica que la presencia del polímero conductor puede generar una condición en el cual la nucleación y crecimiento

de los QDs puede verse afectada y por ende se obtienen promedios de tamaños más grande comparado con CH/CdSe. El análisis de los espectros UV-Vis reveló ciertas diferencias entre las películas CH/polímero conductor y CH en presencia de QDs de CdSe (Tablas 3.8 y 3.9), estas diferencias fueron confirmadas con las imágenes HRTEM.

Las imágenes de la Figura 3.25 y los histogramas en la figura 3.26 muestran QDs de CdSe sintetizados en la matriz de las películas CH/P3HT, en las cuales se aprecia una tendencia a un menor promedio de tamaño de partícula (3.50 nm) cuando la concentración de P3HT es la más baja (1,5%), sin embargo, la diferencia en estas películas radica claramente en la distribución de tamaños, puesto que se obtiene una distribución mayor con concentraciones de 6% de polímero conductor. Esto podría explicarse por la formación de agregados poliméricos presentes en su mayoría cuando la concentración de polímero conductor aumenta, tal como fue observado mediante la técnica FESEM. La menor dispersión especialmente a concentraciones bajas y altas de 1.5 y 10% de polímero conductor se encuentra asociada con el hecho de que al haber mayor formación de agregados poliméricos de P3HT cuando la concentración es mayor, existe una distribución superficial de carácter hidrofóbico y este simple hecho permite que apenas el núcleo metálico, entre en etapa de crecimiento impidiendo un crecimiento desmedido pero además uniforme, por parte de átomos metálicos, en este punto el proceso de crecimiento podría resultar ser más lento generando nanopartículas superficialmente más estables. Esto explicaría lo observado previamente por FESEM donde se encontró que la presencia de P3HT contribuye a homogeneizar la distribución de QDs en la película CH/10% P3HT. En general, las imágenes HRTEM revelan que para las películas CH/P3OT y CH/P3OH existe la misma tendencia, en la cual se aprecia un menor tamaño y una menor dispersión en películas con concentraciones de polímero conductor de 1,5% y 10%. En este caso se corrobora que existe un efecto sinérgico entre los componentes de la mezcla a concentraciones de 10% de polímero conductor que permite una mejor distribución de los QDs en la película. A concentraciones menores de polímero conductor de 1,5% ocurre que, en la ausencia de cadenas

hidrofóbicas del polímero conductor, las interacciones que permiten el acomplejamiento metálico de Cd^{+2} por grupos quelantes en la estructura del quitosano se ven favorecidas lo que permite una excelente distribución de los QDs mayoritariamente por la matriz polimérica de quitosano.

Al comparar los valores arrojados por los histogramas entre las películas CH/P3OT (Figura 3.27 y 3.28) se puede observar un aumento tanto del tamaño de las nanopartículas semiconductoras como de sus distribuciones de tamaño cuando las concentraciones de P3OT son de 1,5 y 6% ($5,9 \pm 4,5$ y $6,48 \pm 1,15$ nm respectivamente) comparado con concentraciones del 10%, en la cual se observa un tamaño de $3,85 \text{ nm} \pm 0,58 \text{ nm}$. La explicación a esto podría relacionarse claramente con el efecto de aglomeración como se mencionó anteriormente, sin embargo, en este caso el efecto de la cadena alquílica lateral más larga en el polímero conductor produce un efecto de impedimento estérico que controla también el crecimiento descontrolado de los QDs, obteniéndose de esta manera partículas más pequeños y mejor distribuidas incluso si se comparan con los QDs obtenidos en una película pura de CH. Por otro lado, a concentraciones de 1,5%, la menor presencia de aglomerados hidrofóbicos en la superficie de la película genera un medio en el cual la nanopartícula presenta menos afinidad, lo que hace que exista probablemente una disputa de las partículas metálicas para acomodarse en sitios acomplejantes de carácter hidrofílico o sitios hidrofóbicos, aumentando el área de contacto entre las nanopartículas en estado de crecimiento y como consecuencia se da el aumento de tamaño y por ende una mayor distribución de tamaños.

Las imágenes A, B, C y D de la Figura 3.29 muestra las imágenes HRTEM de las películas CH/P3OH/CdSe, y sus respectivos histogramas pueden ser observados en la Figura 3.30. Para este caso los resultados fueron muy similares a los observados para las películas CH/P3OT/CdSe. Esto permite inferir que tanto como la cadena alquílica más larga en P3OT tiene un efecto en la definición del tamaño y distribución de las nanopartículas semiconductoras, el grupo terminal presente en P3OH genera un ambiente adecuado para la formación, distribución y estabilización de QDs en la matriz polimérica

especialmente a concentraciones del 10% de polímero conductor en la película. A partir de esto podría pensarse que las interacciones también presentes entre el grupo OH terminal y la superficie metálica de las partículas evitan que se generen grandes aglomeraciones, lo que se traduce en tamaños más pequeños y una distribución más homogénea de estos en la matriz polimérica.

Los resultados previamente analizados por HRTEM exponen una clara idea de que la síntesis y por tanto el crecimiento y estabilización de QDs de CdSe es controlada por las interacciones generadas entre la matriz polimérica y las nanopartículas semiconductoras, en este caso además de los grupos quelantes presentes en el quitosano los poli-3-alquiltiofenos empleados en este estudio poseen un átomo azufre electro-donor comportándose como un anclaje ideal para la nucleación y crecimiento de QDs. Además, tal como revelaron los histogramas de distribución de tamaños el impedimento estérico inducido de las cadenas alquílicas laterales como en el caso de P3HT y P3OT o un efecto del grupo terminal hidroxilo presente en las cadenas poliméricas de P3OH presentan un rol significativo en la distribución de tamaños de los QDs. Tal como ha sido descrito en algunos estudios, en los cuales usaron P3HT como molde para la síntesis de QDs de CdSe, la reacción *in-situ* de QDs en ausencia del polímero conductor resulta en la inmediata agregación de nanopartículas semiconductoras, resaltando de esta manera el rol que presenta P3HT en la síntesis de QDs.^{163,166}

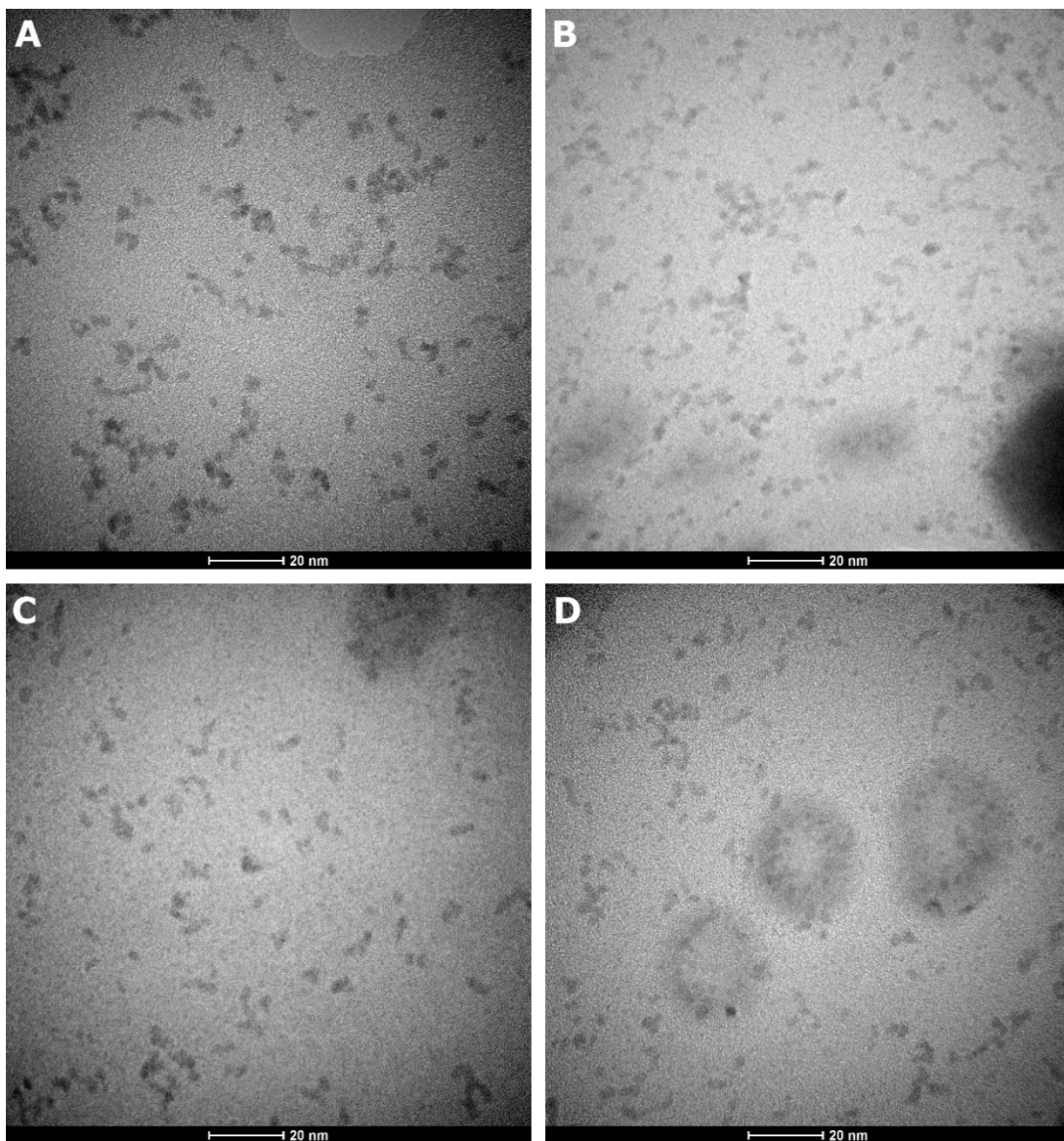


Figura 3.25. Imágenes HRTEM de películas con QDs de CdSe formados *in situ*:
A) CH and **B)** CH/1,5 % P3HT **C)** CH/6,0 % P3HT y **D)** CH/10,0 % P3HT.

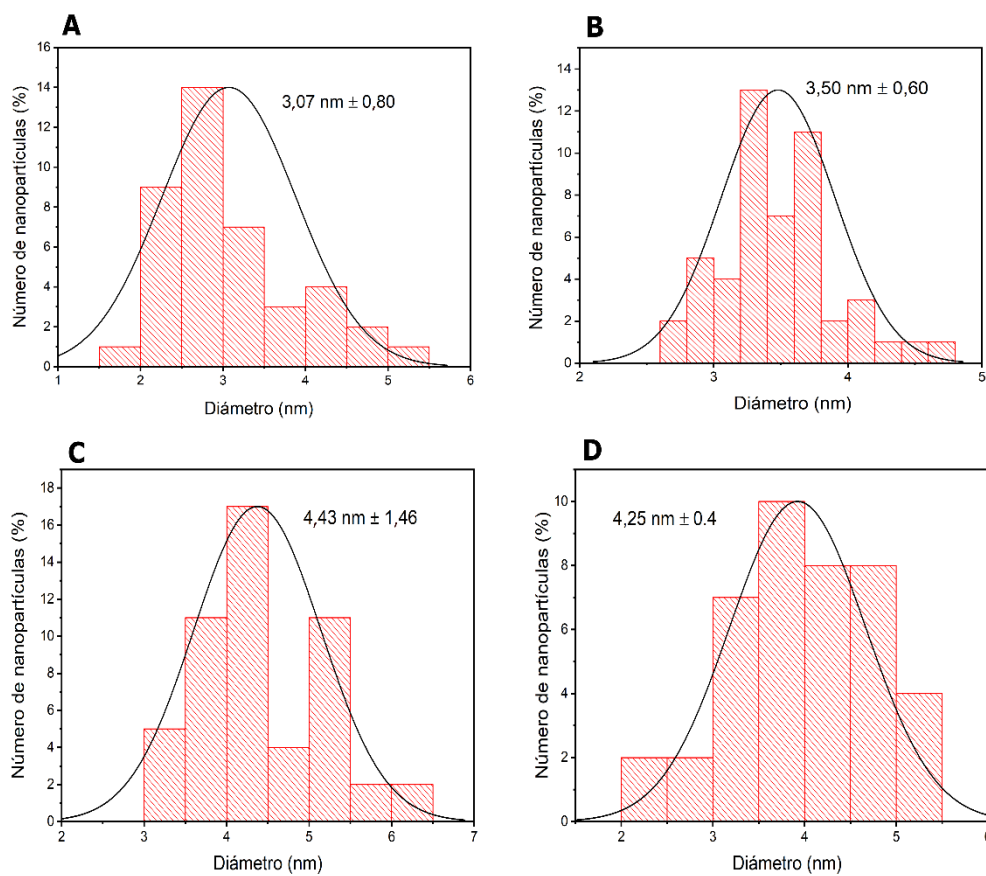


Figura 3.26. Histograma de distribución de tamaño de QDs de CdSe en películas **A)** CH, **B)** 1,5 % P3HT, **C)** 6,0 % P3HT, **D)** 10,0 % P3HT.

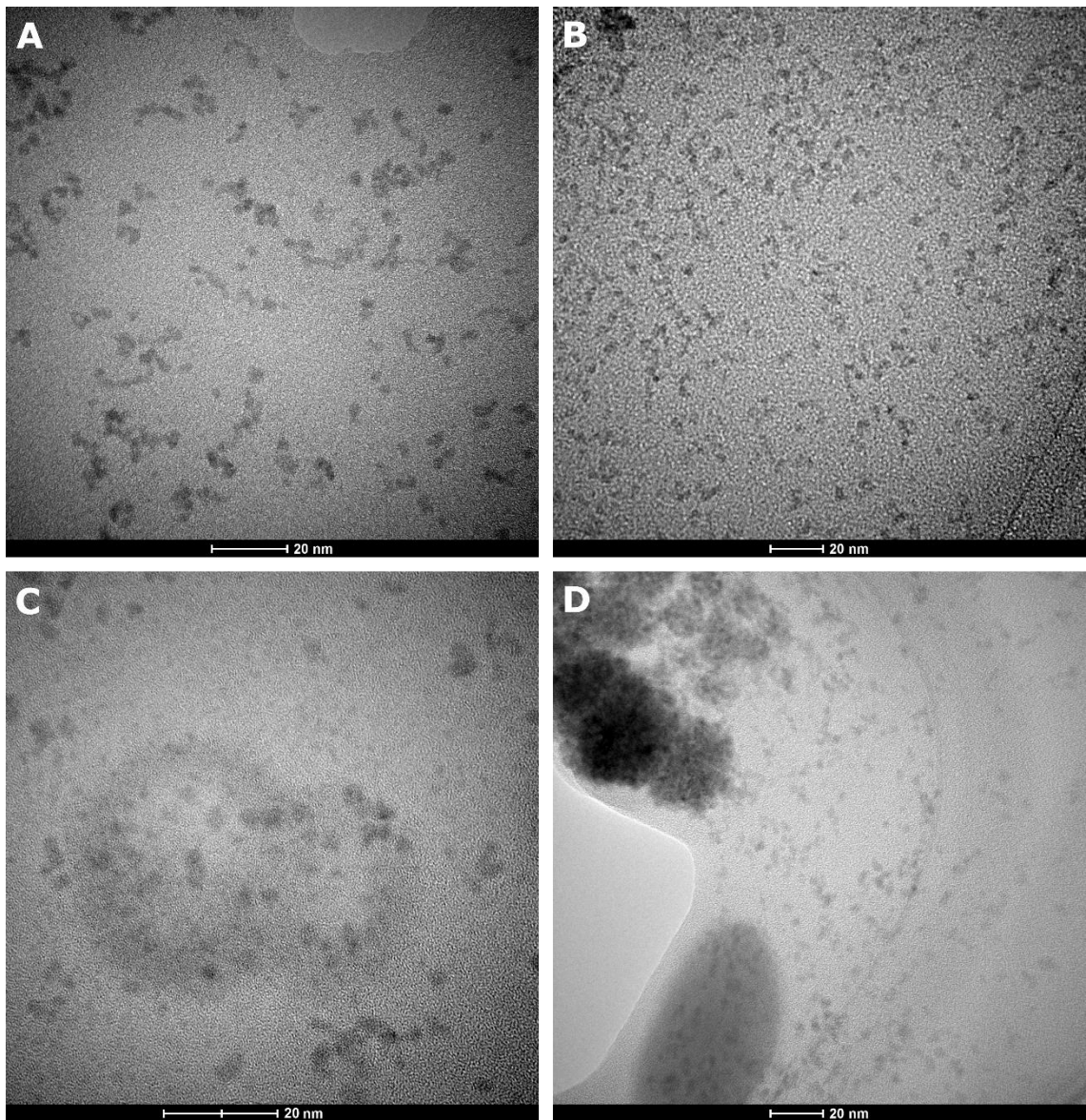


Figura 3.27. Imágenes HRTEM de películas con QDs de CdSe formados *in situ*:
A) CH and **B)** CH/1,5 % P3OT **C)** CH/6,0 % P3OT y **D)** CH/10,0 % P3OT.

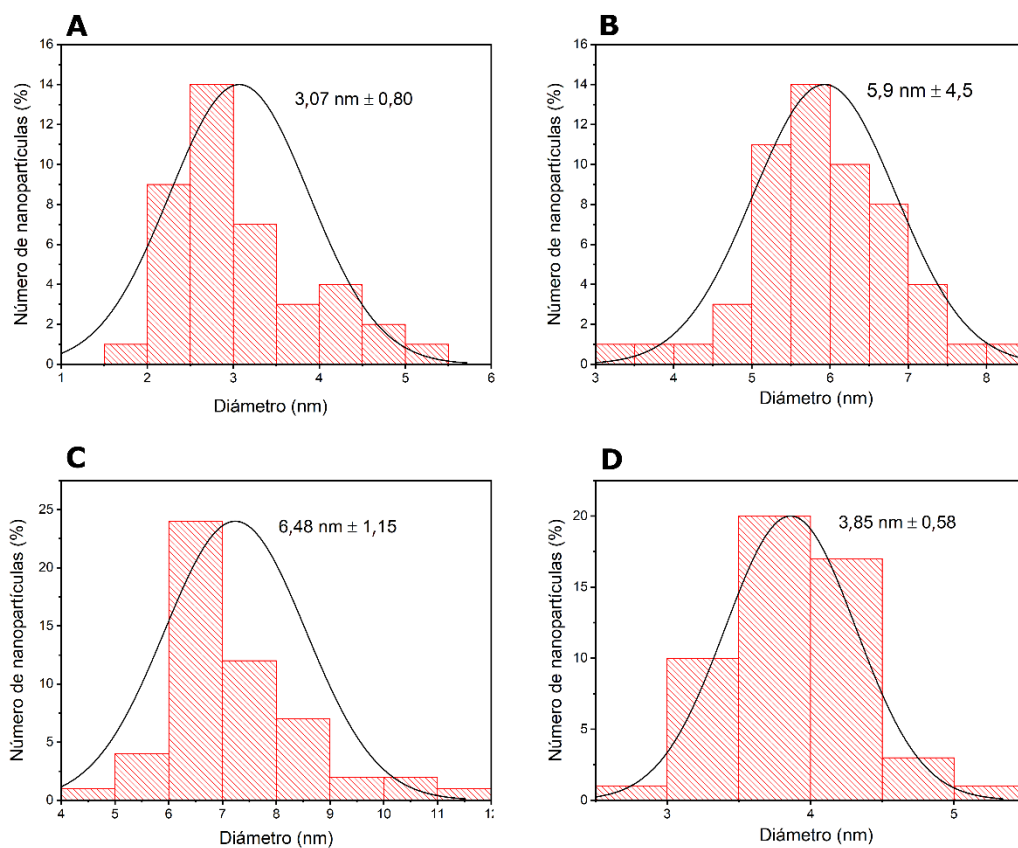


Figura 3.28. Histograma de distribución de tamaño de QDs de CdSe en películas **A)** CH, **B)** 1,5 % P3OT, **C)** 6,0 % P3OT, **D)** 10,0 % P3OT.

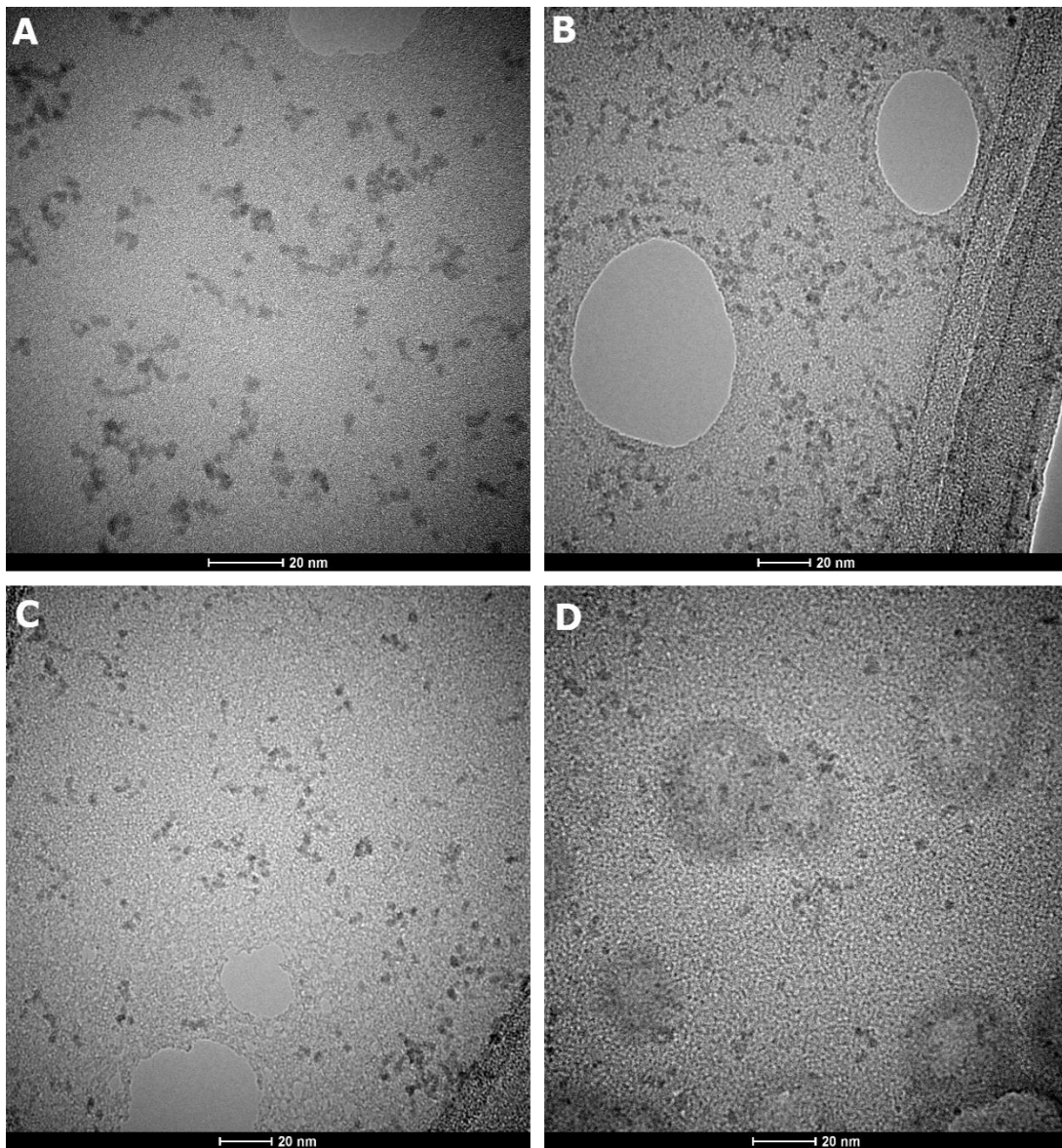


Figura 3.29. Imágenes HRTEM de películas con QDs de CdSe formados *in situ*:
A) CH and B) CH/1,5 % P3OH C) CH/6,0 % P3OH y D) CH/10,0 % P3OH.

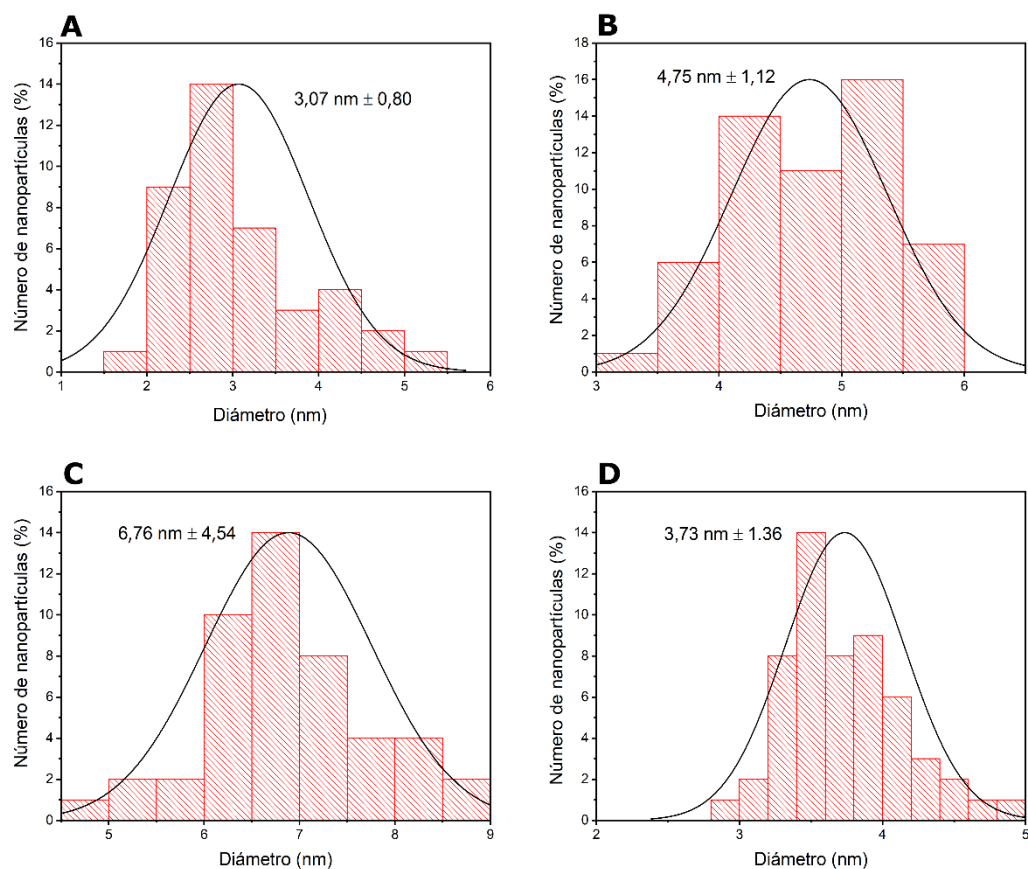


Figura 3.30. Histograma de distribución de tamaño de QDs de CdSe en películas **A)** CH, **B)** 1,5 % P3OH, **C)** 6,0 % P3OH, **D)** 10,0 % P3OH.

3.3. ANÁLISIS COMPUTACIONAL DE LOS SISTEMAS CH-CdSe Y P3HT-CdSe

En forma análoga al estudio experimental realizado previamente para las películas CH/polímero conductor con y sin *quantum dots* de CdSe, se utilizaron herramientas computacionales para obtener información acerca de las interacciones presentes en este tipo de sistemas. Se emplearon cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), para ayudar a elucidar las posibles interacciones entre los QDs de CdSe y la película bio-híbrida compuesta por CH y P3HT. Para este propósito, se seleccionaron los *clusters* (CdSe)_n (n=1-4), previamente estudiados por Nguyen¹⁶⁷ y Troparevski¹⁶⁸, como modelos de los *quantum dots* de CdSe. Las estructuras más estables de los *clusters* (CdSe)_n se muestran en la Figura 3.31a. Nótese que todas estas estructuras se encuentran en estado basal singlete. Luego, se realizó una búsqueda conformacional de los tres monómeros, GlcN, GlcNAc y 3HT, y las estructuras de sus conformeros más estables se muestran en la Figura 3.31b. Posteriormente con el fin de encontrar las estructuras más estables de los complejos monómero-(CdSe)_n se calcularon las energías de interacción, ΔE_{int} , para todos los sistemas. Las Figuras 3.32, 3.33 y 3.34 muestran todos los isómeros que reflejan las posibles interacciones correspondientes a los sistemas modelados y, la Figura 3.35 resume las estructuras más estables de los complejos monómero-(CdSe)_n.

Resultados interesantes fueron encontrados de las energías de interacción de todos los complejos obtenidos. En la Figura 3.32 puede verse que la formación de los complejos GlcN-(CdSe)_n se encuentra guiada principalmente por las interacciones entre átomos de Cd y el grupo -OH unido al C6 del monómero de D-glucosamina, sin embargo, cuando el tamaño del *cluster* es más grande (n = 4), las interacciones se favorecen hacia el -OH unido al C4 y el -NH₂, cabe destacar que esta últimas se ven más favorecidas energéticamente, únicamente bajo el incremento del tamaño del *cluster*. Las interacciones presentes mayoritariamente sobre los grupos OH del monómero de la D-glucosamina del quitosano son más propensas a ocurrir, puesto que los grupos OH duplican el número de grupos amino, por lo cual la probabilidad de

interacción aumenta hacia los grupos -OH, por otro lado la unión favorable de átomos de Cd a al grupo -OH del C6 se debe principalmente a que este grupo posee mayor rotación libre y por ende se encuentra más expuesto respecto a los demás hidroxilos y el amino del C2.²⁹

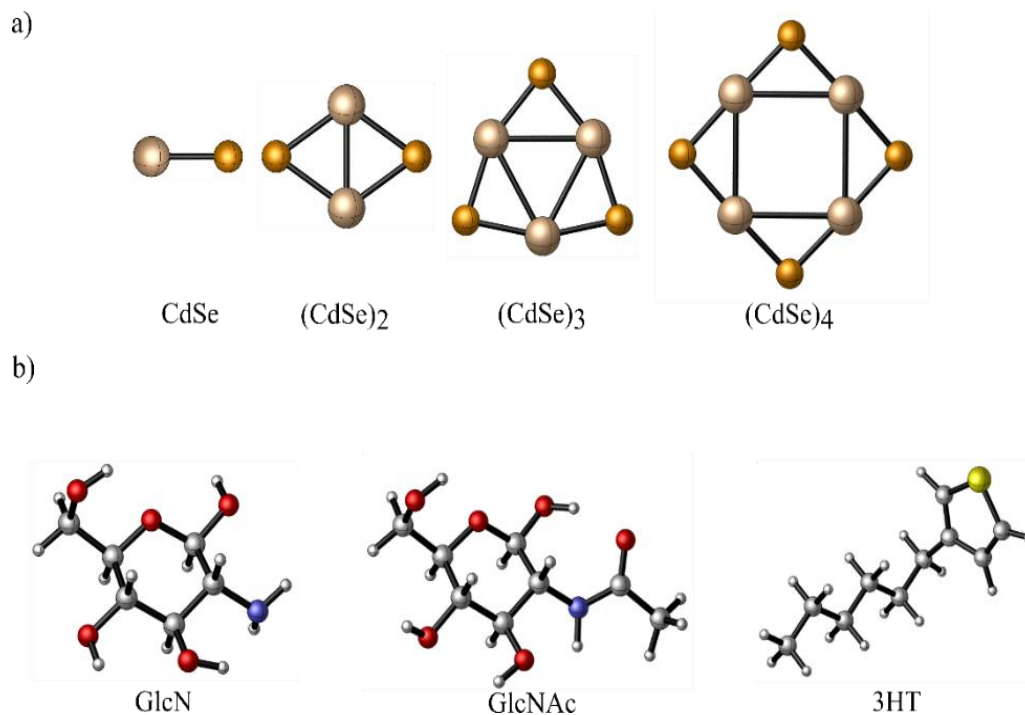


Figura 3.31. Estructuras más estables de: a) Los *clusters* CdSe y b) los conformeros de GlcN, GlcNAc y 3HT.

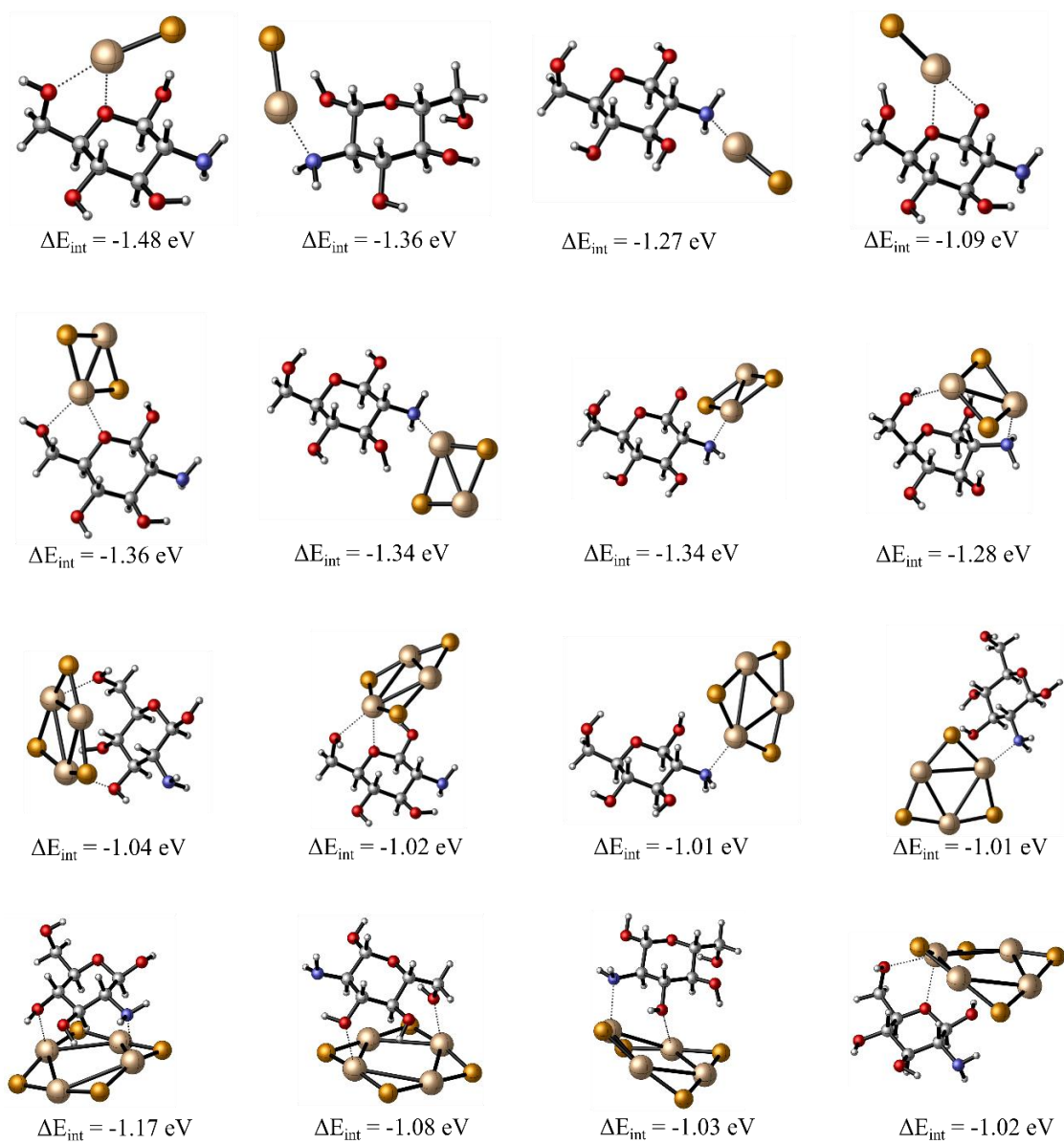


Figura 3.32. Complejos GlcN-(CdSe)_n, n = 1,2,3,4.

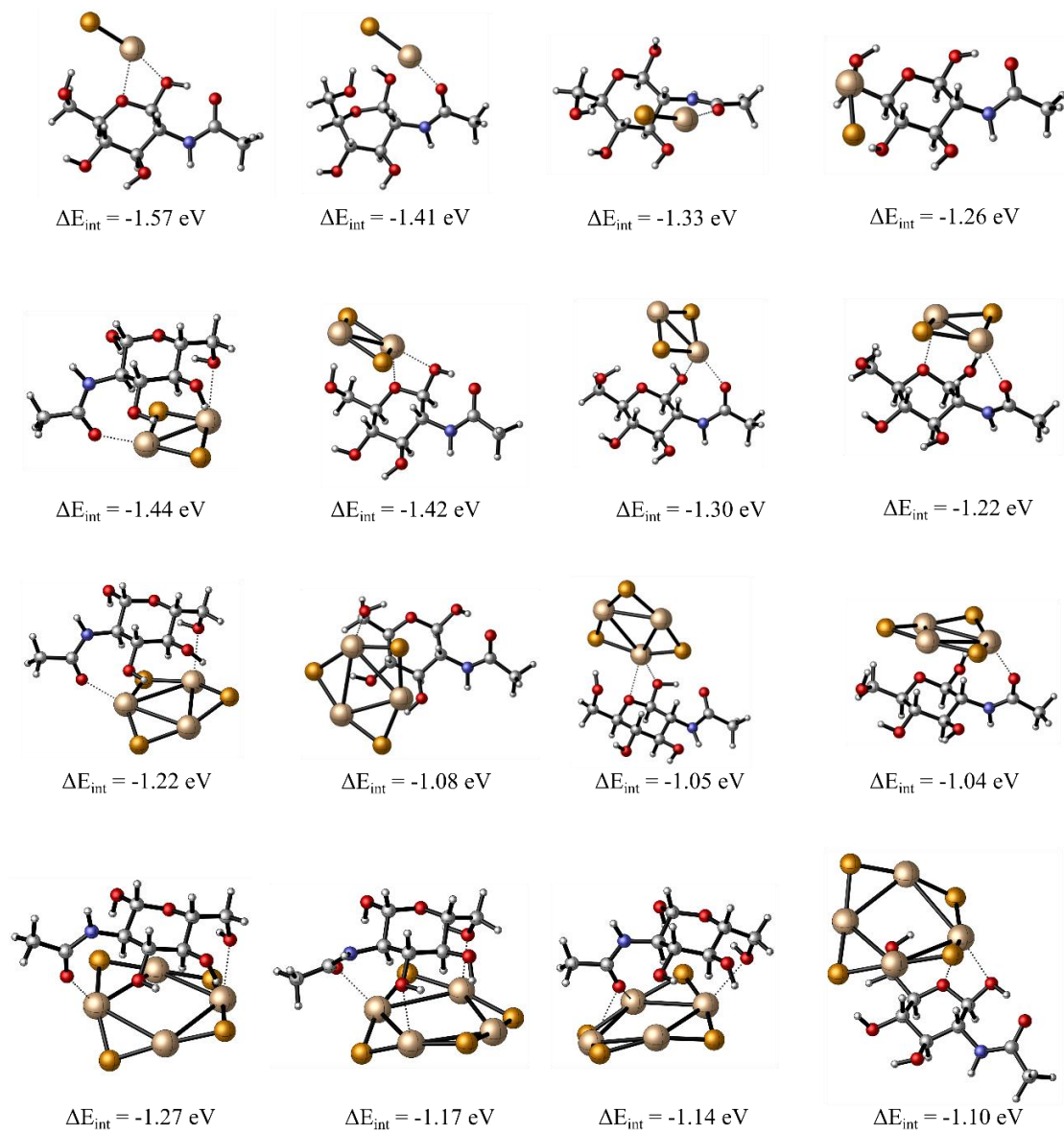
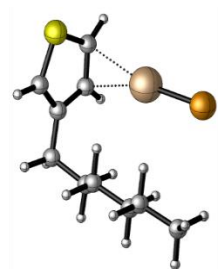
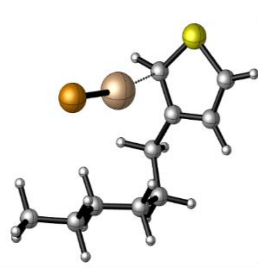


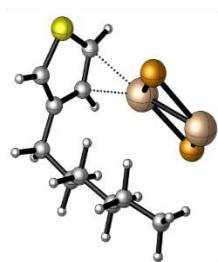
Figura 3.33. Complejos GlcNAc-(CdSe)_n, n = 1,2,3,4.



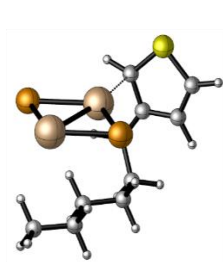
$$\Delta E_{\text{int}} = -1.01 \text{ eV}$$



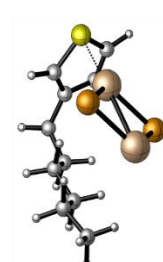
$$\Delta E_{\text{int}} = -0.94 \text{ eV}$$



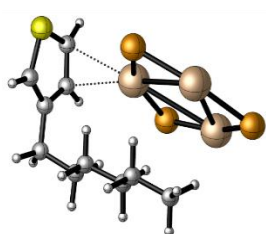
$$\Delta E_{\text{int}} = -0.98 \text{ eV}$$



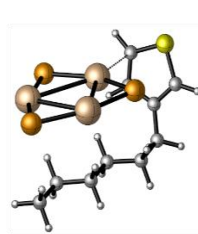
$$\Delta E_{\text{int}} = -0.92 \text{ eV}$$



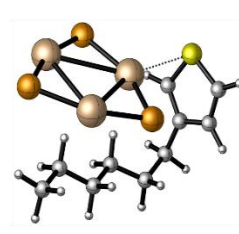
$$\Delta E_{\text{int}} = -0.89 \text{ eV}$$



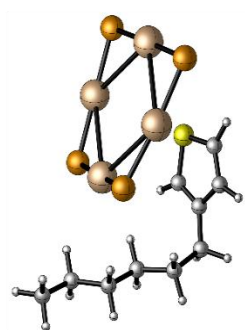
$$\Delta E_{\text{int}} = -0.79 \text{ eV}$$



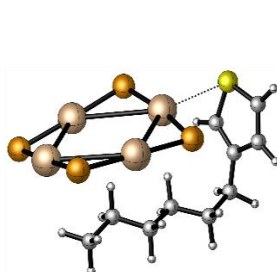
$$\Delta E_{\text{int}} = -0.76 \text{ eV}$$



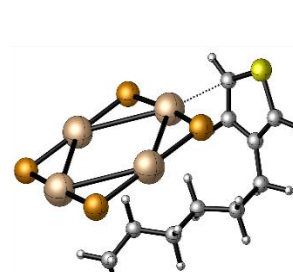
$$\Delta E_{\text{int}} = -0.74 \text{ eV}$$



$$\Delta E_{\text{int}} = -0.74 \text{ eV}$$



$$\Delta E_{\text{int}} = -0.74 \text{ eV}$$



$$\Delta E_{\text{int}} = -0.74 \text{ eV}$$

Figura 3.34. Complejos 3HT-(CdSe)_n, n = 1,2,3,4.

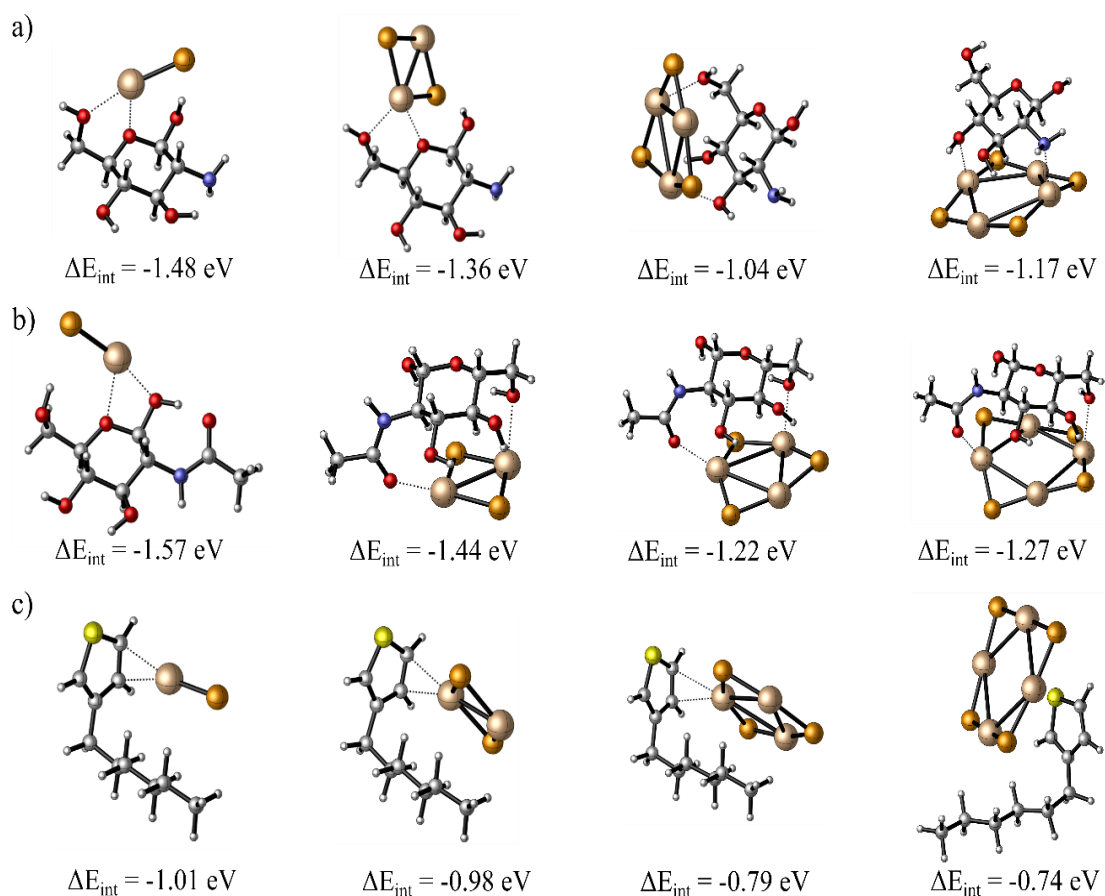


Figura 3.35. Estructuras más estables de los complejos: a) GlcN-(CdSe)_n, b) GlcNAc-(CdSe)_n y c) 3HT-(CdSe)_n, con sus respectivas energías de interacción (ΔE_{int}).

Las energías de interacción mostradas para los complejos GlcNAc-(CdSe)_n en la Figura 3.33 demuestran que en este caso la presencia del grupo acetilo afecta la interacción de los complejos comparado con los obtenidos para GlcN-(CdSe)_n. Puede verse que la interacción más favorecida se logra cuando el *cluster* es más pequeño y es dada entre átomos de Cd con el grupo -OH del carbono anomérico y el oxígeno del anillo piranosa, sin embargo, a medida que aumenta el tamaño del *cluster*, el complejo se acomoda hacia la interacción favorable de -OH del C6 y el oxígeno carbonílico del grupo acetilo con los

átomos de Cd. Tal como fue encontrado mediante el análisis por infrarrojo, los desplazamientos aumentan en las regiones de los grupos -OH, -NH₂ y RC=O en presencia de los QDs de CdSe, por lo cual los análisis computacionales se encuentran de acuerdo con lo encontrado experimentalmente.

La Figura 3.34 revela que en todos los casos el complejo más favorable es el formado por la interacción de átomos de Cd con el enlace π presente en el anillo tiofeno del monómero 3HT. Aunque interacciones entre Cd y S del anillo tiofeno pueden aparecer estas se ven menos favorecidas. En este sentido, los resultados se correlacionan con el hecho de que las interacciones entre los QDs y los polímeros conductores generan un sistema de transferencia de carga, el cual fue previamente detectado por el decaimiento de fluorescencia observado en las películas CH/polímero conductor/CdSe.

De la Figura 3.35 puede deducirse de manera general que los valores de las energías de interacción son más bajos para los complejos GlcN-(CdSe)_n que para los complejos GlcNAc-(CdSe)_n y 3HT-(CdSe)_n, es decir, que la interacción entre los QDs y CH se presenta en mayor medida entre los grupos (CdSe)_n y los monómeros no-acetilados. Los grupos mayoritariamente presentes en la estructura del quitosano son los grupos -OH libres, teniendo en cuenta que el quitosano usado en esta tesis contiene un grado de desacetilación aproximadamente del 75%, por lo que los desplazamientos observados por IR en la región -OH se incrementan con la incorporación de QDs. Lo anterior confirma que las interacciones estarían presentes en toda la cadena polimérica de quitosano, favoreciendo de esta manera la distribución y estabilización de los QDs. Alternativamente, los complejos 3HT-(CdSe)_n resultaron ser menos estables que los demás complejos. Una posible explicación podría encontrarse en la menor capacidad de torsión de 3HT para interactuar con el *cluster* metálico por medio de las interacciones enlace π -metal.

Una descripción más detallada de las interacciones entre los *clusters* y los monómeros se obtuvo a través del índice NCI. En esta metodología, las interacciones no covalentes aparecen a valores bajos de densidad electrónica y

de gradiente de densidad reducidos, por lo que la isosuperficie del gradiente de densidad reducido se representa a valores bajos. Así, las interacciones débiles pueden visualizarse como dominios cerrados en el espacio molecular ubicado en las regiones donde ocurre la interacción. Sin embargo, las interacciones atractivas y repulsivas aparecen en las mismas regiones; por lo tanto, para distinguir las interacciones atractivas y repulsivas, se utiliza el signo del segundo valor propio de la matriz Hessiana (λ_2) de la densidad electrónica (ρ). El signo positivo o negativo se relaciona con la salida o entrada de un flujo de gradiente electrónico, respectivamente, a una región espacial específica. Por lo tanto, las interacciones atractivas aparecen a valores negativos de λ_2 y las repulsivas a valores positivos. La Figura 3.36 muestra los resultados del análisis NCI para los complejos monómero-(CdSe)_n, donde se asignó una escala de colores (de -0,05 a +0,03) de acuerdo con los valores de la densidad electrónica (ρ) multiplicados por el signo de λ_2 , ($(\lambda_2)\rho$).

La Figura 3.36 confirma que los átomos de Cd participan en las principales interacciones presentes en todos los complejos. Puede observarse que la formación de los complejos GlcN-(CdSe)_n se atribuye a las interacciones Van der Waals entre los átomos de Cd de los *clusters* con los grupos -OH del monómero D-glucosamina. En el caso del complejo GlcNAc-(CdSe)_n se generan interacciones Cd-O mucho más fuertes entre oxígeno anomérico y el presente en el grupo carbonilo, esto explicaría por qué en la región del anillo piranosa se presentan grandes desplazamientos tras la incorporación de QDs en la matriz polimérica. En este contexto, los resultados indican que las interacciones fundamentales entre las unidades monoméricas de la estructura de quitosano con el *cluster* metálico son las responsables de la estabilización de las nanopartículas semiconductoras en las películas. En el caso del análisis de interacción para los sistemas 3HT-(CdSe)_n las interacciones de tipo Van der Waals no cambian con el incremento del tamaño del *cluster*, este tipo de interacciones comprueban la naturaleza del sistema donante-aceptor que indicaría los fenómenos de transferencia de electrones entre P3HT y CdSe en el sistema experimental de acuerdo con los resultados de la fotoluminiscencia. El análisis de interacciones permitió complementar los resultados encontrados por

IR-FT y podrían explicar también el aumento de la estabilidad térmica de la matriz polimérica de quitosano tras la síntesis *in-situ* de QDs.

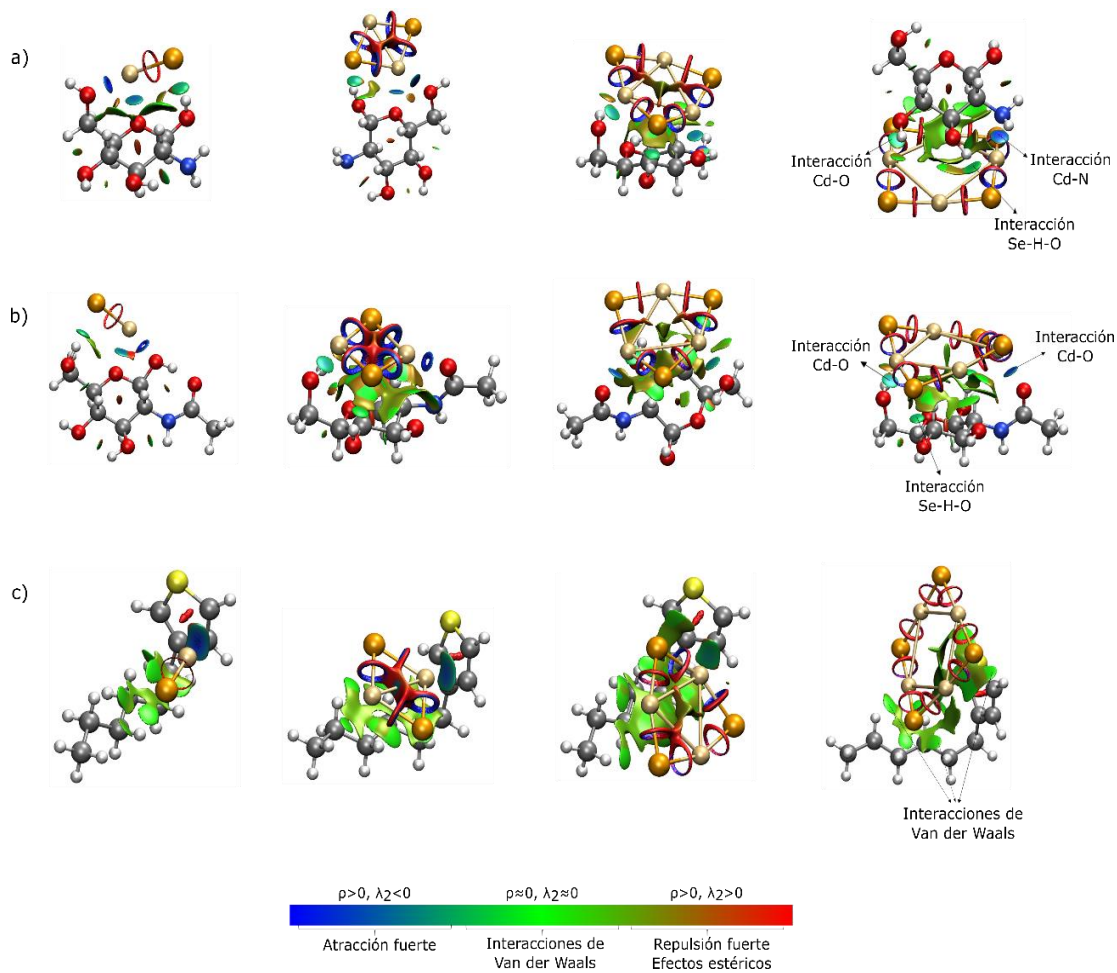


Figura 3.36. Representación de isosuperficies NCI para a) GlcN-(CdSe)_n, b) GlcNAc-(CdSe)_n y c) 3HT-(CdSe)_n, n = 1,2,3,4. La isosuperficie es coloreada en el rango -0.05(azul) <signo(λ_2) ρ < +0.03(rojo).

3.4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS NANOCOMPUESTAS DE CH/P3HT/CdSe, CH/P3OT/CdSe, CH/P3OH/CdSe

Para investigar la potencial aplicabilidad de las películas nanocompuestas CH/polímero conductor sin CdSe, estas fueron evaluadas en procesos fotocatalíticos, en los cuales dichas películas fueron empleadas como materiales para la degradación de naranja de metilo, usado como un contaminante modelo, bajo irradiación con luz visible. Las películas se agitaron inicialmente en la oscuridad durante 30 minutos para establecer un equilibrio de adsorción, determinado como el punto en el que no se produjo ningún cambio en la absorbancia de la solución y la actividad fotocatalítica fue analizada a partir de la disminución de la banda de absorción máxima del contaminante. La Figura 3.37 describe el espectro UV-vis del proceso de degradación de naranja de metilo en presencia de películas CH, CH/10% P3HT, CH/10% P3OT y CH/10% P3OH llevado a cabo después de la irradiación durante (120 min) 2h. Los espectros muestran una tendencia a la disminución de la longitud de absorción pasadas las 2h, sin embargo, en presencia de la película quitosano puede observarse una mayor disminución con respecto a las demás películas. Este resultado se encuentra asociado a la capacidad que tiene el quitosano de adsorber agua y por tanto la disminución en la banda de absorción constituye un indicativo del proceso de adsorción de la solución y por ende transporte del contaminante en la matriz de quitosano^{36,169}.

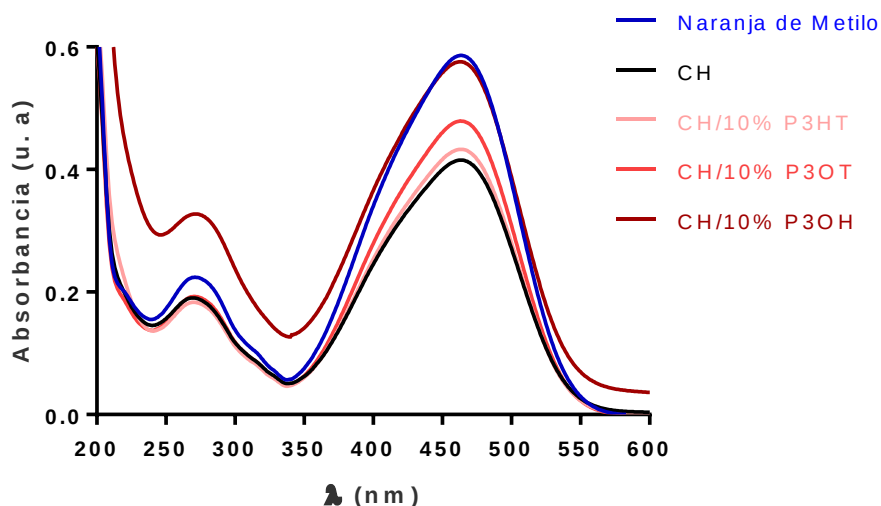


Figura 3.37. Espectros de absorción de la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en presencia de películas CH, CH/10% P3HT, CH/10% P3OT y CH/10% P3OT después de irradiación durante 2h.

En la Figura 3.38 se presentan los espectros de absorción correspondientes a la degradación fotocatalítica de naranja de metilo empleando las películas CH/CdSe. En este caso puede observarse que pasado los 120 min de agitación solamente en oscuridad, se presenta una leve disminución de la longitud de máxima absorción debida al proceso de adsorción y transporte del contaminante en la matriz polimérica debido a la matriz de quitosano tal cual como fue observado en los espectros de la figura 3.40, posteriormente luego de iniciada la reacción en presencia de luz no hubo cambios significativos en la absorción, esto explica que las películas CH/CdSe por sí solas no contribuyen a la degradación de naranja de metilo. Tal como fue estudiado por Jiang y colaboradores, la actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo empleando películas de quitosano que contienen QDs de CdS requieren un tiempo necesario de 360 min (6h) para llevar a cabo la degradación completa³⁶.

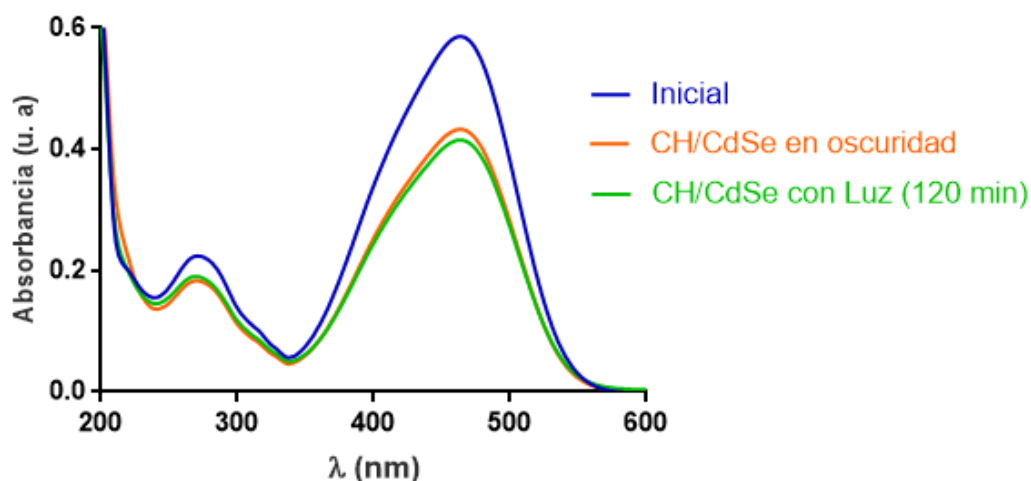


Figura 3.38. Espectros de absorción de la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en presencia de película CH/CdSe después de irradiación durante 2h.

Las Figuras 3.39, 3.40 y 3.41 muestran los espectros de absorción de naranja de metilo en presencia de las películas CH/10% P3HT/CdSe, CH/10% P3OT/CdSe CH/10% P3OH/CdSe respectivamente. De manera general, los resultados obtenidos de los espectros de absorción evidencian que a medida que transcurre el tiempo en presencia de luz la banda máxima de absorción a 463 nm debida al naranja de metilo disminuye notablemente hasta obtenerse una máxima degradación óptima después de transcurridos 120 min (2h) de irradiación de la solución, estos resultados permiten comprobar que las películas nanocompuestas son materiales funcionales para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo y tal cual como fue encontrado previamente mediante el análisis por fotoluminiscencia, la transferencia de carga que se presenta entre el polímero conductor y los QDs de CdSe permite que se presente de manera efectiva la reacción fotocatalítica.

De las figuras también puede apreciarse que se obtienen menores absorbancias del contaminante después de pasados los 30 min de reacción en películas CH/10% P3HT/CdSe, esto indicaría procesos de transferencia más eficientes en este tipo de películas debido a la mejora del contacto interfacial entre P3HT y CdSe, lo que permite la difusión de excitones a través de la

interfaz y, posteriormente, su disociación^{160,161}, tal como fue analizado previamente por fotoluminiscencia.

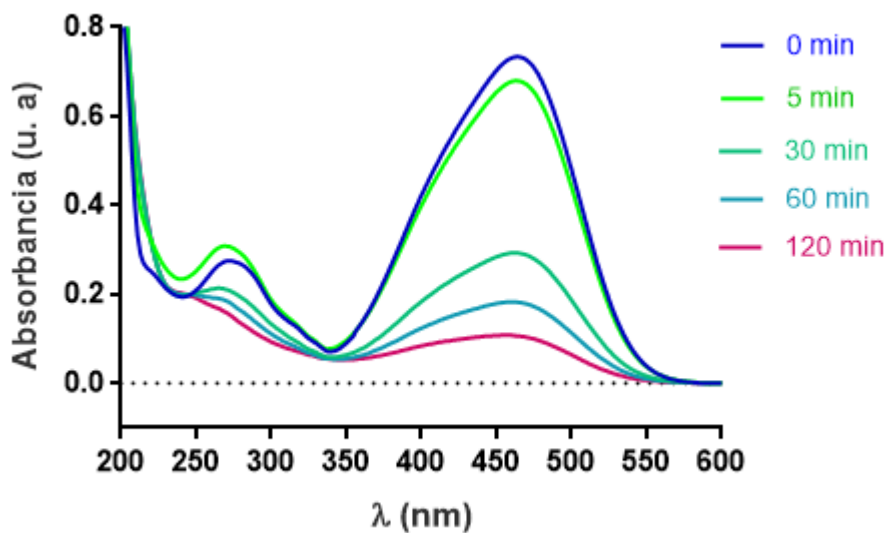


Figura 3.39. Espectros de absorción de la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en presencia de películas CH/10% P3HT/CdSe.

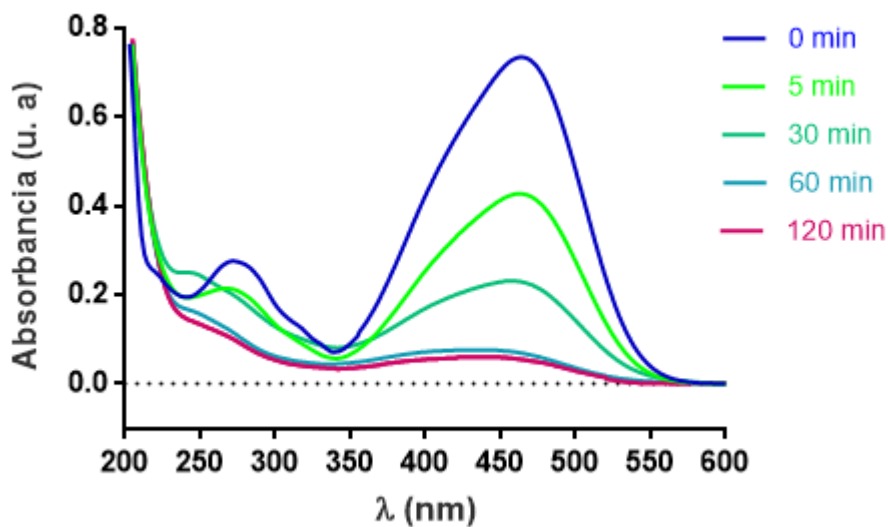


Figura 3.40. Espectros de absorción de la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en presencia de películas CH/10% P3OT/CdSe.

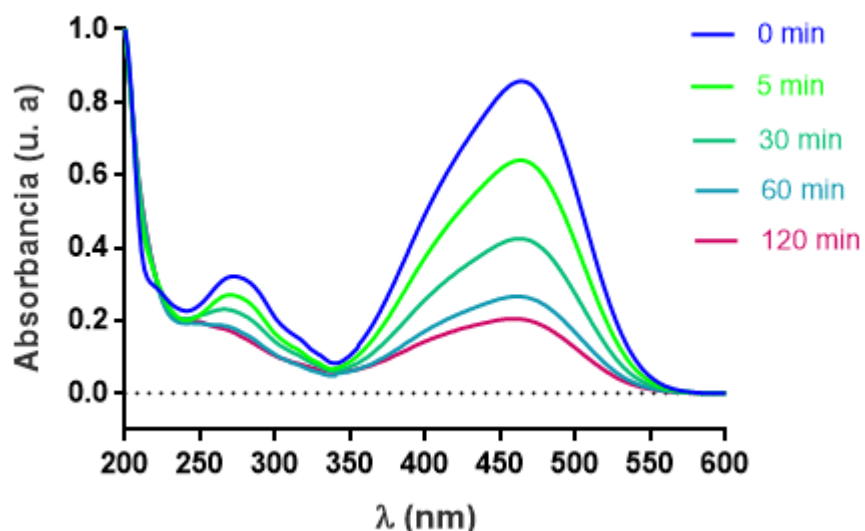
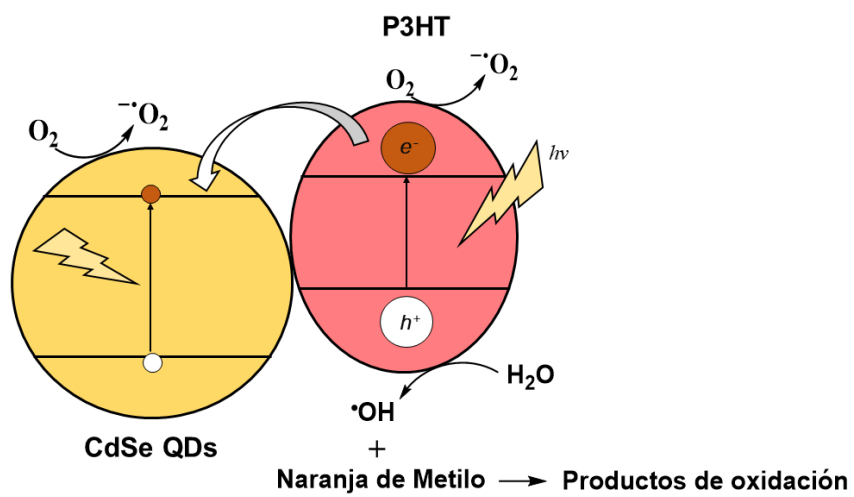


Figura 3.41. Espectros de absorción de la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo en presencia de películas CH/10% P3OH/CdSe.

Basado en los resultados previamente descritos y en base a los mecanismos reportados en literatura para sistemas similares, se plantea un mecanismo de reacción fotocatalítica sobre películas nanocompuestas de CH/P3HT/CdSe el cual se encuentra directamente involucrado en el proceso de degradación del contaminante naranja de metilo, mostrado en el esquema 8. Este mecanismo planteado incluye la excitación inicial tanto de los QDs de CdSe como de P3HT bajo irradiación con luz visible, posteriormente los electrones fotogenerados en P3HT pueden ser transferidos a la banda de conducción de CdSe, posteriormente estos electrones se combinan con O_2 y H_2O presentes en el medio para generar radicales activos los cuales se encuentran involucrados finalmente en los procesos de fotodegradación de naranja de metilo y formar los productos de oxidación.



Esquema 8. Mecanismo planteado para la fotocatalisis sobre películas nanocompuestas CH/P3HT/CdSe

4

Conclusiones

A partir del trabajo realizado en esta tesis se puede concluir que:

1. Se logró obtener películas de CH/P3HT, CH/P3OT, CH/P3OH a partir de mezclas de quitosano y diferentes proporciones de polímeros conductores. La caracterización de estas películas demuestra que se da el acoplamiento entre los dos componentes poliméricos y una adecuada organización del polímero conductor en las películas.
2. Todas las películas CH/polímero conductor resultaron ser adecuadas para la síntesis *in-situ* de *quantum dots* de CdSe. Esto demuestra la capacidad de las películas CH/polímero conductor para distribuir y estabilizar *quantum dots*.
3. Los resultados experimentales obtenidos mediante IR-FT y TGA exponen una clara idea de que la síntesis y por tanto el crecimiento y estabilización de QDs de CdSe es controlada por las interacciones generadas entre la matriz polimérica y las nanopartículas semiconductoras.
4. En el caso de las películas CH/polímero conductor/CdSe, los resultados obtenidos por UV-Vis y fluorescencia, evidenciaron la naturaleza luminiscente de los QDs, indicando que existe fundamentalmente una transferencia de carga entre el polímero conductor y los QDs, la cual se ve favorecida a medida que aumenta la proporción del polímero conductor.

5. El tamaño y distribución de los QDs de CdSe evaluados dependen del tipo de polímero conductor utilizado en las películas CH/polímero conductor. En este contexto, se encontró que existe un efecto sinérgico entre los componentes de la mezcla a concentraciones mayores de polímero conductor que permite una mejor distribución de tamaños de los QDs en la película.
6. La proporción del polímero conductor, el largo de la cadena alquílica y el sustituyente terminal de cadena del polímero conductor resultaron ser influyentes en las propiedades, morfológicas, ópticas y electrónicas de las películas CH/polímero conductor/CdSe.
7. Las herramientas computacionales indicaron que las interacciones entre grupos hidroxilo, amino y carbonilo presentes en las unidades monoméricas de quitosano con los átomos de Cd de los *cluster* metálicos, son las responsables de la estabilización de las nanopartículas semiconductoras en las películas.
8. Debido a las propiedades optoelectrónicas que presentaron las películas nanocompuestas CH/polímero conductor/CdSe, resultaron ser potencialmente activas en la degradación fotocatalítica del colorante naranja de metilo.

Referencias

- 1 G. Schopf. and G. Koßmehl., *Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, 1997, pp. 1–56
- 2 R. Balint, N. J. Cassidy and S. H. Cartmell, *Acta Biomater.*, 2014, **10**, 2341–2353.
- 3 X. Fan, S.-L. Zhao, Y. Chen, J. Zhang, Q.-Q. Yang, W. Gong, M.-Y. Yuan, Z. Xu and X.-R. Xu, *Chinese Phys. B*, 2015, **24**, 078401.
- 4 T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B.-L. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda and H. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2047–2058.
- 5 T. Tsumuraya, J.-H. Song and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 2012, **86**, 075114.
- 6 X. Li, Y. Wang, X. Yang, J. Chen, H. Fu, T. Cheng and Y. Wang, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2012, **39**, 163–179.
- 7 A. N. Sokolov, M. E. Roberts and Z. Bao, *Mater. Today*, 2009, **12**, 12–20.
- 8 P. E. Shaw, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 3516–3520.
- 9 C. Feng, O. Marinov, M. J. Deen, P. R. Selvaganapathy and Y. Wu, *J. Appl. Phys.*, 2015, **117**, 185501.
- 10 M. Valadares, I. Silvestre, H. D. R. Calado, B. R. A. Neves, P. S. S. Guimarães and L. A. Cury, *Mater. Sci. Eng. C*, 2009, **29**, 571–574.
- 11 K. Tremel and S. Ludwigs, in *P3HT Revisited -- From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, ed. S. Ludwigs, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014, pp. 39–82.
- 12 R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu and K. Yoshino, *Chem. Express*, 1986, **1**, 635.

- 13 P. C. Stein, C. Botta, A. Bolognesi and M. Catellani, *Synth. Met.*, 1995, **69**, 305–306.
- 14 R. D. McCullough and R. D. Lowe, *J. Chem. Soc. {,} Chem. Commun.*, 1992, 70–72.
- 15 S. Amou, O. Haba, K. Shirato, T. Hayakawa, M. Ueda, K. Takeuchi and M. Asai, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1999, **37**, 1943–1948.
- 16 R. D. McCullough, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 93–116.
- 17 T. A. Skotheim and J. Reynolds, in *Handbook of Conducting Polymers*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Fourth Edi., 2006, p. 1024.
- 18 C.-G. Wu, Y.-C. Lin, M.-J. Chan and L.-N. Chien, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 1999, **37**, 1763–1772.
- 19 B. Friedel, C. R. McNeill and N. C. Greenham, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 3389–3398.
- 20 A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, K. Vandewal, J.-C. Bolsée, S. Bertho, J. D'Haen, L. Lutsen, D. Vanderzande and J. V Manca, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 3300–3306.
- 21 V. K. Thakur, M. Thunga, S. A. Madbouly and M. R. Kessler, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 18240–18249.
- 22 H. Jiang, J. Ma and C. Li, *J. Mater. Chem.*, , DOI:10.1039/C2JM33249C.
- 23 V. K. Thakur and M. K. Thakur, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2015, **72**, 834–847.
- 24 E. Vunain, A. K. Mishra and B. B. Mamba, *Chitosan Based Biomater. Vol. 1*, 2017, 3–30.
- 25 A. M. Youssef and S. M. El-Sayed, *Carbohydr. Polym.*, 2018, **193**, 19–27.
- 26 V. K. Thakur and M. K. Thakur, *Carbohydr. Polym.*, 2014, **109**, 102–117.
- 27 M.-T. Yen, J.-H. Yang and J.-L. Mau, *Carbohydr. Polym.*, 2009, **75**, 15–21.
- 28 S.-K. Yeh, S. Agarwal and R. K. Gupta, *Compos. Sci. Technol.*, 2009, **69**,

2225–2230.

- 29 S. K. Shukla, A. K. Mishra, O. A. Arotiba and B. B. Mamba, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2013, **59**, 46–58.
- 30 S. Hirano, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, American Cancer Society, 2002.
- 31 M. N. . Ravi Kumar, *React. Funct. Polym.*, 2000, **46**, 1–27.
- 32 W. Suginta, P. Khunkaewla and A. Schulte, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5458–5479.
- 33 M. N. V. R. Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa and A. J. Domb, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 6017–6084.
- 34 S. Ladet, L. David and A. Domard, *Nature*, 2008, **452**, 76.
- 35 M. Dash, F. Chiellini, R. M. Ottenbrite and E. Chiellini, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**, 981–1014.
- 36 R. Jiang, H. Zhu, J. Yao, Y. Fu and Y. Guan, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**, 3513–3518.
- 37 J. Li and D. J. Mooney, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 16071.
- 38 C.-Y. Su, H.-O. Ho, Y.-C. Chen, Y.-T. Yu, D.-Z. Liu, F.-C. Chao and M.-T. Sheu, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 8092.
- 39 S. Saravanan, N. Sareen, E. Abu-El-Rub, H. Ashour, G. L. Sequiera, H. I. Ammar, V. Gopinath, A. A. Shamaa, S. S. E. Sayed, M. Moudgil, J. Vadivelu and S. Dhingra, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 15069.
- 40 A. G. Yavuz, A. Uygun and V. R. Bhethanabotla, *Carbohydr. Polym.*, 2009, **75**, 448–453.
- 41 V. K. Thakur and M. K. Thakur, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 2637–2652.
- 42 S. Khan and A. K. Narula, *Biopolym. Grafting*, 2018, 441–467.
- 43 S. Khan and A. K. Narula, *Eur. Polym. J.*, 2016, **81**, 161–172.
- 44 A. Rudin, P. Choi, A. Rudin and P. Choi, *Elem. Polym. Sci. Eng.*, 2013,

521–535.

- 45 G. Daculsi, in *Handbook of Bioceramics and Biocomposites*, ed. I. V. Antoniac, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 3–22.
- 46 N. Saba, M. Jawaid, M. T. H. Sultan and O. Y. Alothman, in *Green Biocomposites: Design and Applications*, eds. M. Jawaid, M. S. Salit and O. Y. Alothman, Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 1–27.
- 47 M. Swetha, K. Sahithi, A. Moorthi, N. Srinivasan, K. Ramasamy and N. Selvamurugan, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2010, **47**, 1–4.
- 48 P. Giusti, L. Lazzeri, N. Barbani, L. Lelli, S. De Petris and M. G. Cascone, *Macromol. Symp.*, 1994, **78**, 285–297.
- 49 A. Sionkowska, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**, 1254–1276.
- 50 F. Croisier and C. Jérôme, *Eur. Polym. J.*, 2013, **49**, 780–792.
- 51 M. Kiristi, A. U. Oksuz, L. Oksuz and S. Ulusoy, *Mater. Sci. Eng. C*, 2013, **33**, 3845–3850.
- 52 M. F. Cervera, M. Karjalainen, S. Airaksinen, J. Rantanen, K. Krogars, J. Heinämäki, A. I. Colarte and J. Yliruusi, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2004, **58**, 69–76.
- 53 M. Mucha, S. Ludwiczak and M. Kawinska, *Carbohydr. Polym. - CARBOHYD POLYM*, 2005, **62**, 42–49.
- 54 C. G. L. Khoo, S. Frantzich, A. Rosinski, M. Sjöström and J. Hoogstraate, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2003, **55**, 47–56.
- 55 P. Manivasagan, N. Quang Bui, S. Bharathiraja, M. Santha Moorthy, Y.-O. Oh, K. Song, H. Seo, M. Yoon and J. Oh, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 43593.
- 56 E. Szymańska and K. Winnicka, *Mar. Drugs*, 2015, **13**, 1819–1846.
- 57 C. Padilla, A. Ramos, N. González, M. Isaacs, F. Zacconi, H. C. Olguín and L. M. Valenzuela, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 2017, **105**, 118–130.
- 58 J. Kao, K. Thorkelsson, P. Bai, B. J. Rancatore and T. Xu, *Chem. Soc.*

- Rev., 2013, **42**, 2654–2678.
- 59 R. Fang, P. Tian, X. Yang, R. Luque and Y. Li, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 1854–1859.
 - 60 M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 257–264.
 - 61 H. Bönemann, N. Waldöfner, H.-G. Haubold and T. Vad, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1115–1120.
 - 62 Z. Xi, H. Ye and X. Xia, *Chem. Mater.*, 2018, **30**, 8391–8414.
 - 63 A. A. Keller, H. Wang, D. Zhou, H. S. Lenihan, G. Cherr, B. J. Cardinale, R. Miller and Z. Ji, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 1962–1967.
 - 64 R. Bhandari and M. R. Knecht, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 89–98.
 - 65 M. S. Usman, N. A. Ibrahim, K. Shameli, N. Zainuddin and W. M. Z. W. Yunus, *Molecules*, 2012, **17**, 14928–14936.
 - 66 R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik and L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 181–190.
 - 67 M. Rezayat, R. K. Blundell, J. E. Camp, D. A. Walsh and W. Thielemans, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 1241–1250.
 - 68 N. Shah, P. Basu, P. Prakash, S. Donck, E. Gravel, I. N. N. Namboothiri and E. Doris, *Nanomaterials*, , DOI:10.3390/nano6030037.
 - 69 K. Kurita, T. Sannan and Y. Iwakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, **23**, 511–515.
 - 70 A. R. Fajardo, L. C. Lopes, A. F. Rubira and E. C. Muniz, *Chem. Eng. J.*, 2012, **183**, 253–260.
 - 71 L. Zeng, M. Xie, Q. Zhang, Y. Kang, X. Guo, H. Xiao, Y. Peng and J. Luo, *Carbohydr. Polym.*, 2015, **123**, 89–98.
 - 72 J. F. de Souza, G. T. da Silva and A. R. Fajardo, *Carbohydr. Polym.*, 2017, **161**, 187–196.
 - 73 O. Ramirez, S. Bonardd, C. Saldías, D. Radic and Á. Leiva, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 16561–16570.

- 74 S. W. Ali, S. Rajendran and M. Joshi, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **83**, 438–446.
- 75 M. Adlim, M. Abu Bakar, K. Y. Liew and J. Ismail, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2004, **212**, 141–149.
- 76 Z. Li, Y. Du, Z. Zhang and D. Pang, *React. Funct. Polym.*, 2003, **55**, 35–43.
- 77 S. K. Bajpai, N. Chand and V. Chaurasia, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **115**, 674–683.
- 78 A. Jaiswal, S. S. Ghosh and A. Chattopadhyay, *Langmuir*, 2012, **28**, 15687–15696.
- 79 J. Y. Chen, P. J. Zhou, J. L. Li and Y. Wang, *Carbohydr. Polym.*, 2008, **72**, 128–132.
- 80 X. Wang, Y. Du, S. Ding, L. Fan, X. Shi, Q. Wang and G. Xiong, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, 2005, **30**, 96–100.
- 81 B. Kang, S.-Q. Chang, Y.-D. Dai and D. Chen, *Radiat. Phys. Chem.*, 2008, **77**, 859–863.
- 82 W. B. Tan, N. Huang and Y. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **310**, 464–470.
- 83 Z. Li and Y. Du, *Mater. Lett.*, 2003, **57**, 2480–2484.
- 84 C. A. M. Bonilla and V. V. Kouznetsov, in *Green Nanotechnology*, eds. M. L. Larramendy and S. Soloneski, IntechOpen, Rijeka, 2016, 174–192.
- 85 T. Takagahara, in *Semiconductor Quantum Dots: Physics, Spectroscopy and Applications*, eds. Y. Masumoto and T. Takagahara, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002, pp. 59–114.
- 86 H. S. Mansur, *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology*, 2010, **2**, 113–129.
- 87 W. J. Jin, M. T. Fernández-Argüelles, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *Chem. Commun.*, 2005, 883–885.

- 88 X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang and X. Peng, *Nature*, 2014, **515**, 96.
- 89 P. V Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 908–918.
- 90 F. Hetsch, X. Xu, H. Wang, S. V Kershaw and A. L. Rogach, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 1879–1887.
- 91 P. Tongying, V. V Plashnitsa, N. Petchsang, F. Vietmeyer, G. J. Ferraudi, G. Krylova and M. Kuno, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 3234–3240.
- 92 K. E. Sapsford, T. Pons, I. L. Medintz and H. Mattoussi, *Sensors (Basel)*, 2006, **6**, 925–953.
- 93 J. Drbohlavova, V. Adam, R. Kizek, J. Hubalek, J. Drbohlavova, V. Adam, R. Kizek and J. Hubalek, *Int. J. Mol. Sci.*, 2009, **10**, 656–673.
- 94 Y. Wang, C. Yang, R. Hu, H. T. Toh, X. Liu, G. Lin, F. Yin, H. S. Yoon and K.-T. Yong, *Biomater. Sci.*, 2015, **3**, 192–202.
- 95 S. Xu, H. Lu, J. Li, X. Song, A. Wang, L. Chen and S. Han, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 8146–8154.
- 96 D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng and P. H. Holloway, *Materials (Basel)*, 2010, **3**, 2260–2345.
- 97 M. L. Landry, T. E. Morrell, T. K. Karagounis, C.-H. Hsia and C.-Y. Wang, *J. Chem. Educ.*, 2014, **91**, 274–279.
- 98 G. N. Karanikolos, P. Alexandridis, G. Itskos, A. Petrou and T. J. Mountziaris, *Langmuir*, 2004, **20**, 550–553.
- 99 D. Bera, L. Qian, S. Sabui, S. Santra and P. H. Holloway, *Opt. Mater. (Amst)*, 2008, **30**, 1233–1239.
- 100 M. Z. Hu and T. Zhu, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10**, 469.
- 101 L. Li, H. Qian and J. Ren, *Chem. Commun.*, 2005, 528–530.
- 102 M. T. Swihart, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2003, **8**, 127–133.
- 103 C.-W. Wang, A. Oskoei, D. Sinton and M. G. Moffitt, *Langmuir*, 2010, **26**, 716–723.

- 104 B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou and A. Libchaber, *Science* (80-.), 2002, **298**, 1759–1762.
- 105 M. S. Meikhail, A. M. Abdelghany and W. M. Awad, *Egypt. J. Basic Appl. Sci.*, 2018, **5**, 138–144.
- 106 D. Bozanic, V. Djokovic, N. Bibić, S. Nair, M. K. Georges and T. Radhakrishnan, *Carbohydr. Res.*, 2009, **344**, 2383–2387.
- 107 L. Midya, A. S. Patra, C. Banerjee, A. B. Panda and S. Pal, *J. Hazard. Mater.*, 2019, **369**, 398–407.
- 108 R. Jiang, H. Zhu, X. Li and L. Xiao, *Chem. Eng. J.*, 2009, **152**, 537–542.
- 109 M. C. Iovu, M. Jeffries-EL, E. E. Sheina, J. R. Cooper and R. D. McCullough, *Polymer (Guildf)*, 2005, **46**, 8582–8586.
- 110 H. Xia, G. He, J. Peng, W. Li and Y. Fang, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 7270–7275.
- 111 H. Etxeberria, G. Kortaberria, I. Zalakain, A. Larrañaga and I. Mondragon, *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**, 7167–7174.
- 112 Z. Yuan, P. Yang and Y. Cao, *ISRN Spectrosc.*, 2012, **2012**, 1–8.
- 113 M. A. Addicoat and G. F. Metha, *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**, 57–64.
- 114 C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 115 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 116 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 117 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, H. P. H. X. Li, 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, Farkas, J. B. Foresman, J. V Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Revision D.01, *Gaussian 09*, 2010.
- 118 E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498–6506.
- 119 T. Lu and F. Chen, *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 580–592.
- 120 W. Humphrey, A. Dalke and K. Schulten, *J. Mol. Graph.*, 1996, **14**, 33–38.
- 121 T.-A. Chen, X. Wu and R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 233–244.
- 122 D. R. Paul, *Polym. Blends*, 1978, **2**, 35–62.
- 123 J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. . Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières and M. Rinaudo, *Polymer (Guildf)*, 2001, **42**, 3569–3580.
- 124 S. Bonardd, M. Schmidt, M. Saavedra-Torres, A. Leiva, D. Radic and C. Saldías, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **144**, 315–329.
- 125 D. K. Božanić, L. V. Trandafilović, A. S. Luyt and V. Djoković, *React. Funct. Polym.*, 2010, **70**, 869–873.
- 126 Z. Lei, X. Wei, Y. Fan, Y. Liu and S. Bi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **304**, 402–407.
- 127 N. Mati-Baouche, H. De Baynast, C. Vial, F. Audonnet, S. Sun, E. Petit, F. Pennec, V. Prevot and P. Michaud, *J. Appl. Polym. Sci.*, , DOI:10.1002/app.41257.
- 128 C. Castro, L. Gargallo, D. Radic, G. Kortaberria and I. Mondragon, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **83**, 81–87.

- 129 T. Ougizawa and T. Inoue, in *Polymer Blends Handbook*, eds. L. A. Utracki and C. A. Wilkie, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014, pp. 875–918.
- 130 M. Méndez-López, V. Moreno-Serna, R. Inostroza-Rivera, A. Ramos, L. Molero, S. Bonardd, D. D. Diaz, A. Leiva and C. Saldías, 2018, **108**, 235–249.
- 131 A. O. Patil, A. J. Heeger and F. Wudl, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 183–200.
- 132 C. L. Salgado, A. A. P. Mansur, H. S. Mansur and F. J. M. Monteiro, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 49016–49027.
- 133 J. Tauc and A. Menth, *J. Non. Cryst. Solids*, 1972, **8–10**, 569–585.
- 134 R. López and R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, **61**, 1–7.
- 135 M. T. Khan and A. Almohammed, *J. Appl. Phys.*, 2017, **122**, 75502.
- 136 A. A. Mansur and H. S. Mansur, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10**, 172.
- 137 J.-J. Zhu and J.-J. Li, in *Quantum Dots for DNA Biosensing*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 1–7.
- 138 L. Zhao, X. Pang, R. Adhikary, J. W. Petrich and Z. Lin, *Angew. Chemie*, 2011, **123**, 4044–4048.
- 139 S. Ananthakumar, J. Ramkumar and S. Moorthy Babu, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2014, **22**, 44–49.
- 140 H. Weller, H. M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss and E. Dieman, *Chem. Phys. Lett. - CHEM PHYS LETT*, 1986, **124**, 557–560.
- 141 J. Clark, C. Silva, R. H. Friend and F. C. Spano, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 206406.
- 142 S. Cook, A. Furube and R. Katoh, *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 294–299.
- 143 B. Ferreira, P. F. da Silva, J. S. Seixas de Melo, J. Pina and A. Maçanita, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 2347–2355.
- 144 R. E. Palacios and P. F. Barbara, *J. Fluoresc.*, 2007, **17**, 749–757.

- 145 O. Ostroverkhova, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 13279–13412.
- 146 P. Ehrenreich, S. T. Birkhold, E. Zimmermann, H. Hu, K.-D. Kim, J. Weickert, T. Pfadler and L. Schmidt-Mende, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 32434.
- 147 J. Dilag, H. Kobus and A. V. Ellis, *Forensic Sci. Int.*, 2009, **187**, 97–102.
- 148 M. J. Bowers, J. R. McBride and S. J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15378–15379.
- 149 D. Kushavah, P. K. Mohapatra, P. Ghosh, M. Singh, P. Vasa, D. Bahadur and B. P. Singh, *Mater. Res. Express*, 2017, **4**, 075007.
- 150 D. A. Hines and P. V. Kamat, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 3041–3057.
- 151 G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr and E. H. Sargent, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12732–12763.
- 152 A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert, S. Makuta, K. Latham, M. Kanehara, T. Teranishi and Y. Tachibana, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 2850–2858.
- 153 Z. Ben Hamed, N. Mastour, A. Ben Chaabane, F. Kouki, M. A. Sanhoury and H. Bouchriha, *J. Lumin.*
- 154 J. Yin, M. Kumar, Q. Lei, L. Ma, S. S. K. Raavi, G. G. Gurzadyan and C. Soci, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 26783–26792.
- 155 S. Sadhu, P. Saha Chowdhury and A. Patra, *J. Lumin.*, 2008, **128**, 1235–1240.
- 156 X. Wang, L. Qu, J. Zhang, X. Peng and M. Xiao, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1103–1106.
- 157 P. Singhal and H. N. Ghosh, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 16358–16365.
- 158 D. F. Underwood, T. Kippeny and S. J. Rosenthal, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 436–443.
- 159 G. J. Hedley, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 796–837.

- 160 B. Jana, S. Bhattacharyya and A. Patra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 15392–15399.
- 161 B. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff and N. C. Greenham, *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 14914.
- 162 M. Taukeer Khan, A. Kaur, S. K. Dhawan and S. Chand, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 44509.
- 163 S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley and G. Rumbles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 17726–17727.
- 164 X. Duan, H. Ma, W. Xu, Z. Zhou and F. Ren, *A facile approach to the synthesis of CdSe/P3HT nanocomposites*, 2013, vol. 20.
- 165 K. Kumari, S. Chand, P. Kumar, S. N. Sharma, V. D. Vankar and V. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 263504.
- 166 H.-C. Liao, S.-Y. Chen and D.-M. Liu, *Macromolecules*, 2009, **42**, 6558–6563.
- 167 K. A. Nguyen, R. Pachter and P. N. Day, *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, **9**, 3581–3596.
- 168 M. Troparevsky and J. Chelikowsky, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 943–949.
- 169 L. Zhang, F. Sun, Y. Zuo, C. Fan, S. Xu, S. Yang and F. Gu, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, **156–157**, 293–300.

ARTÍCULOS PUBLICADOS

Moreno-Serna, V., Méndez-López, M., Vásquez- Espinal, A., Saldías, C., Leiva, A., Chitosan/P3HT biohybrid films as polymer matrices for the in-situ synthesis of CdSe quantum dots. Experimental and theoretical studies. Journal of Applied Polymer Science. *En revisión*.

Moreno-Serna, V., Bonardd, S., Saldías, C., Dipolar glass polymers containing polarizable groups as dielectric materials for energy storage applications. Polymers 2019, 11(2), 317

Méndez-López, M.; Moreno-Serna, V.; Inostroza-Rivera, R.; Ramos, A.; Molero, L.; Bonardd, S.; Diaz Diaz, D.; Leiva, A.; Saldías, C., Optical and electronic activities of biobased films of chitosan/POTE containing gold nanoparticles: Experimental and theoretical analyses. European Polymer Journal 2018, 108, 235-249.

PRESENTACIONES EN CONGRESOS

Preparation and characterization of chitosan:poly(3-hexylthiophene) and quantum dots hybrid films. Workshop on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry, Prague, Czech Republic, 2017.

Preparation and characterization of chitosan: semiconductor polymers and quantum dots bio-hybrid films. 7th International Conference on Biobased Biodegradable Polymers (BIOPOL), Mons, Belgium, 2017.

Obtaining Of Chitosan:Semiconductor Polymers and Cdse Quantum Dots Bio-Hybrid Films. XXXII Jornadas Chilenas De Química, Puerto Varas, Chile, 2018

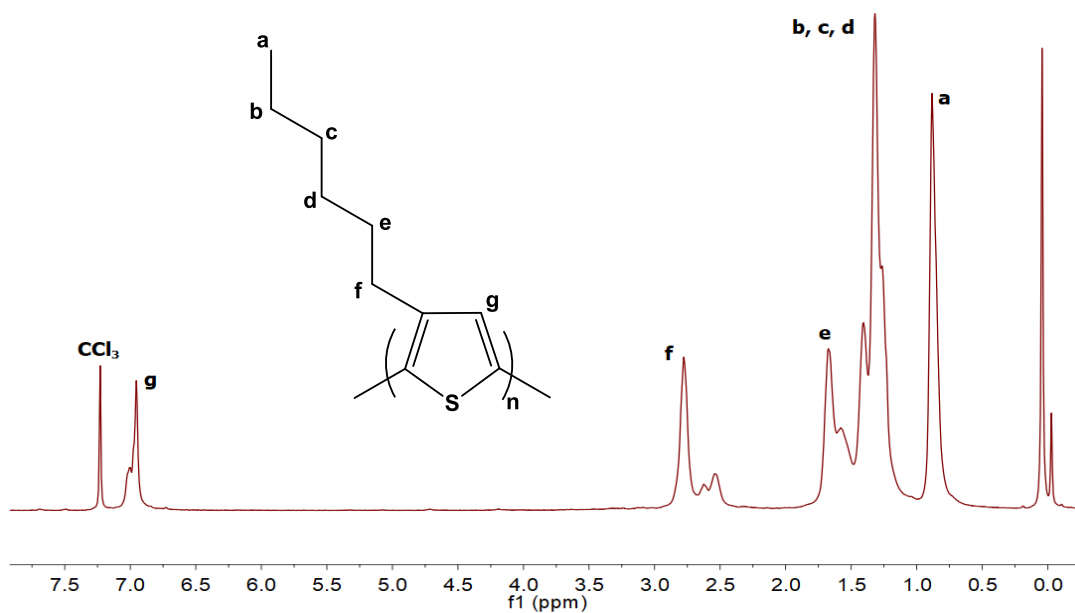


Figura A1. Espectro RMN ^1H de poli(3-hexiltiofeno) y su correspondiente estructura molecular.

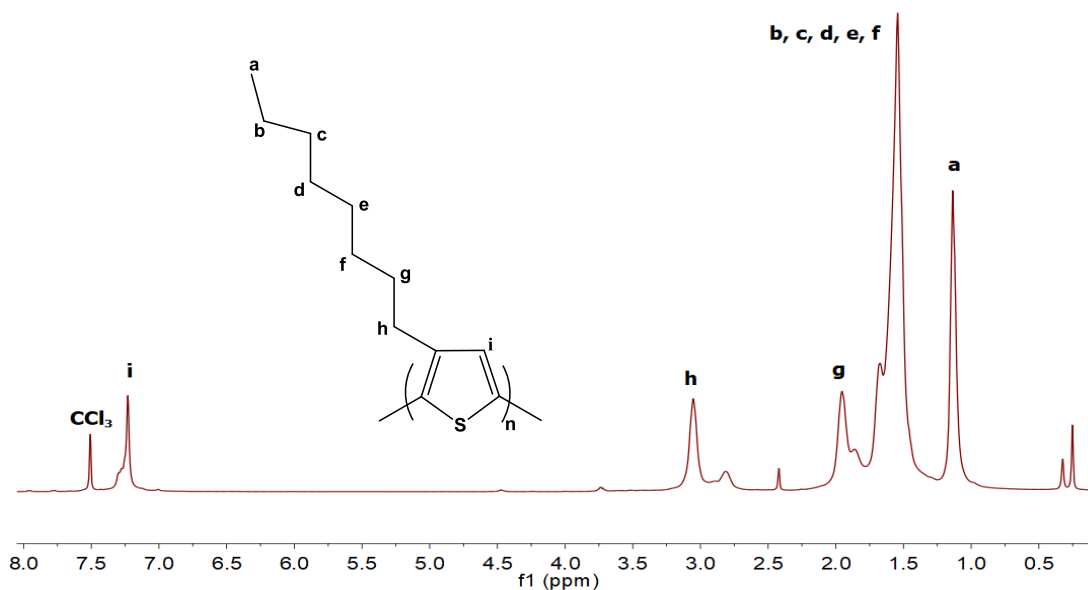


Figura A2. Espectro RMN ^1H de poli(3-octiltiofeno) y su correspondiente estructura molecular.

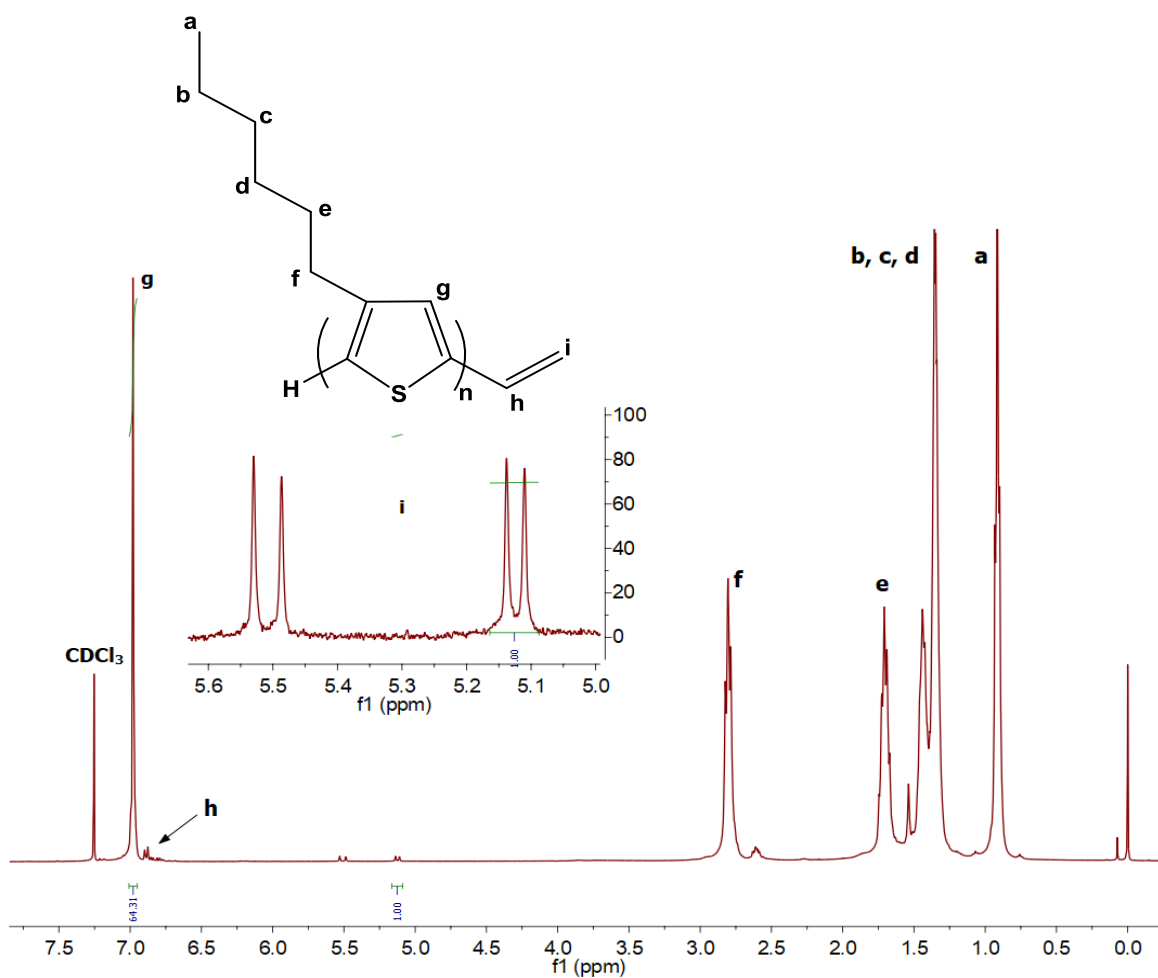


Figura A3. Espectro RMN ^1H de poli(3-hexiltiofeno)-vinilterminado (P3HT-vinil) y su correspondiente estructura molecular.

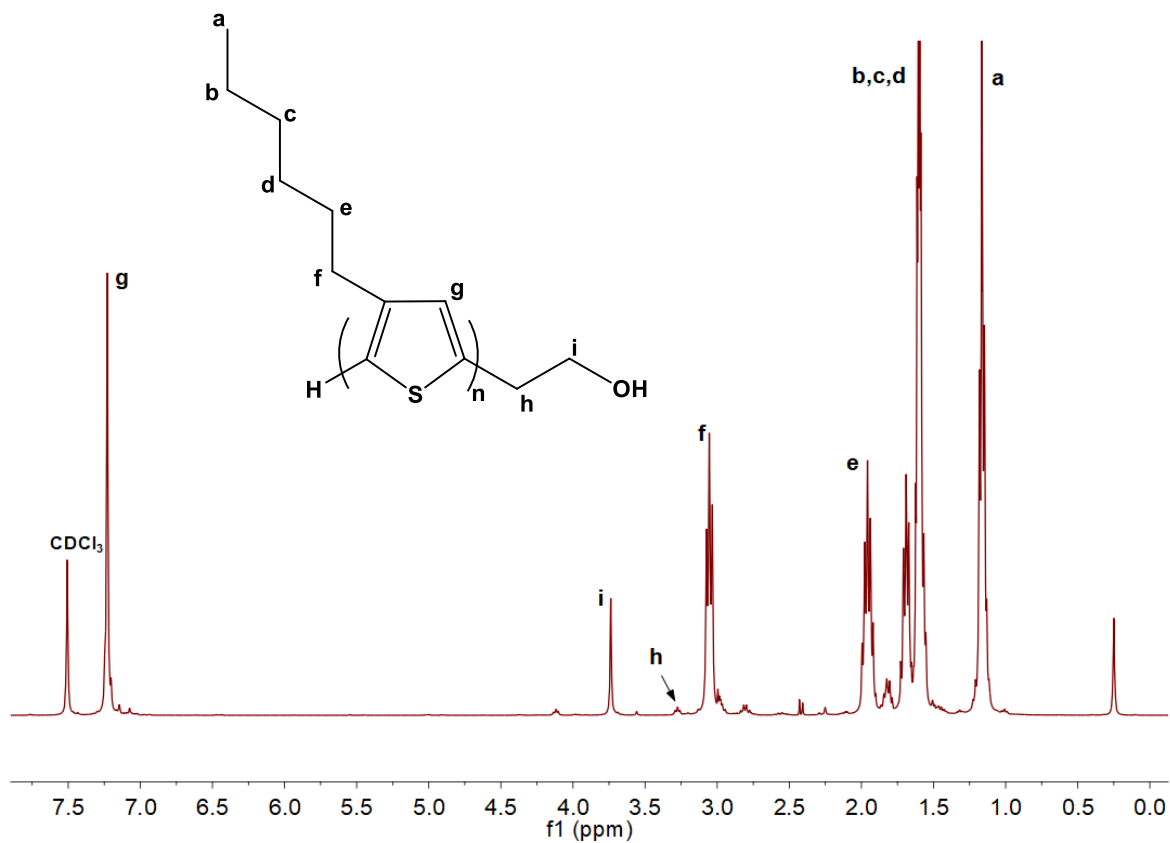


Figura A4. Espectro RMN ^1H de poli(3-hexiltiofeno)-Hidroxiterminado (P3OH) y su correspondiente estructura molecular.

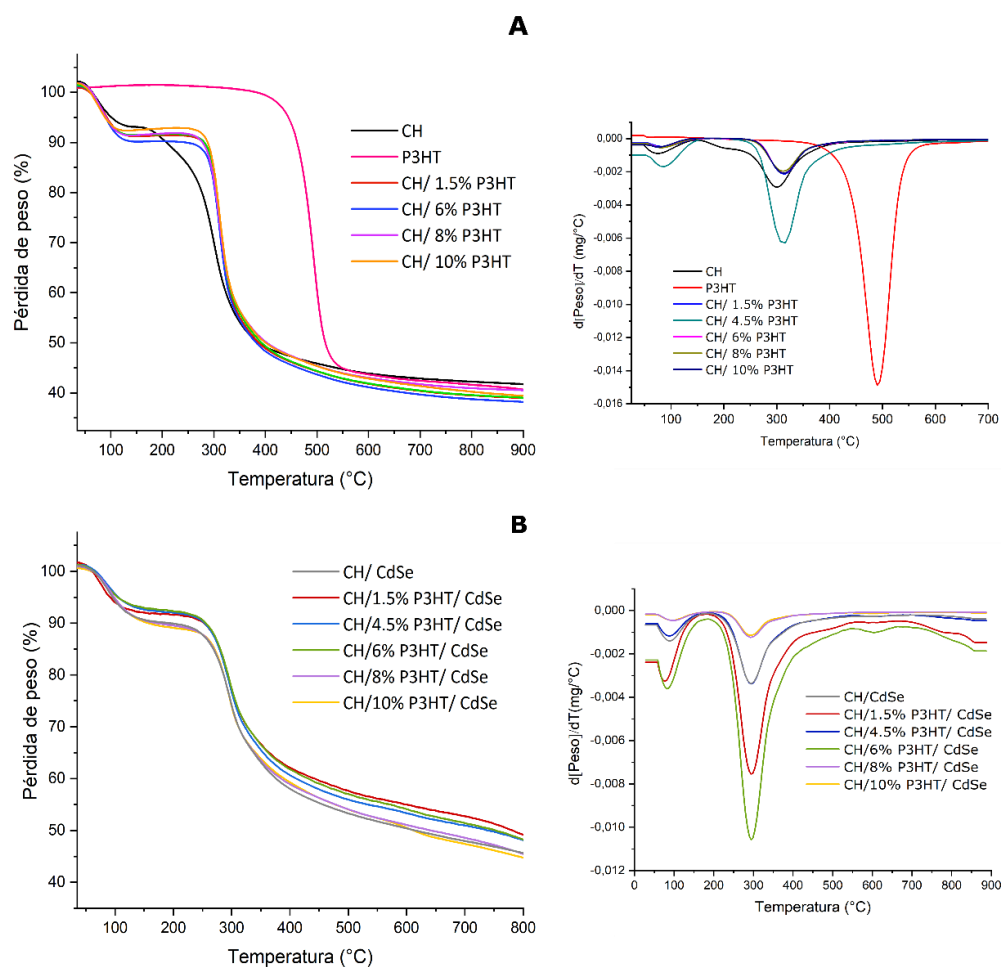


Figura A5. Gráficas de degradación térmica (TGA) (a la izquierda) y diferencial (DTGA) (a la derecha) de películas CH/P3HT **A)** sin y **B)** con *quantum dots* de CdSe.

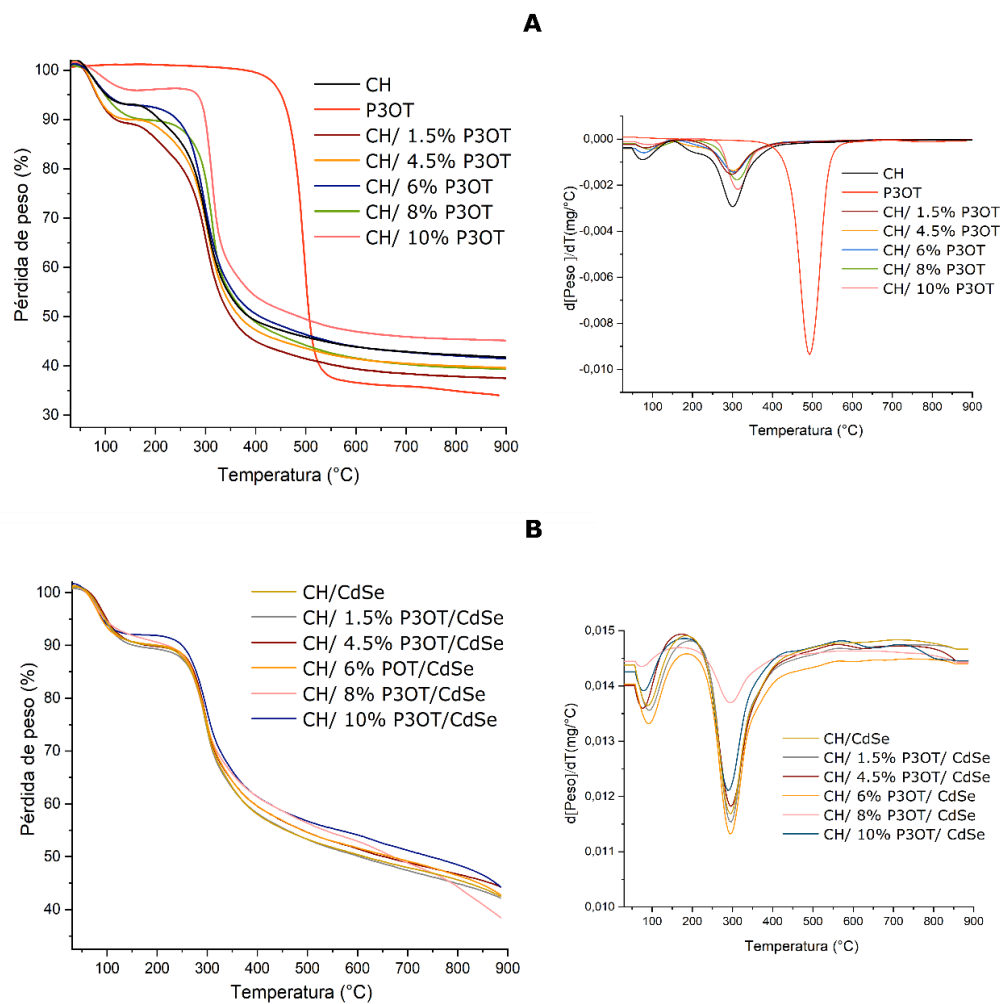


Figura A6. Gráficas de degradación térmica (TGA) (a la izquierda) y diferencial (DTGA) (a la derecha) de películas CH/P3OT **A)** sin y **B)** con *quantum dots* de CdSe.

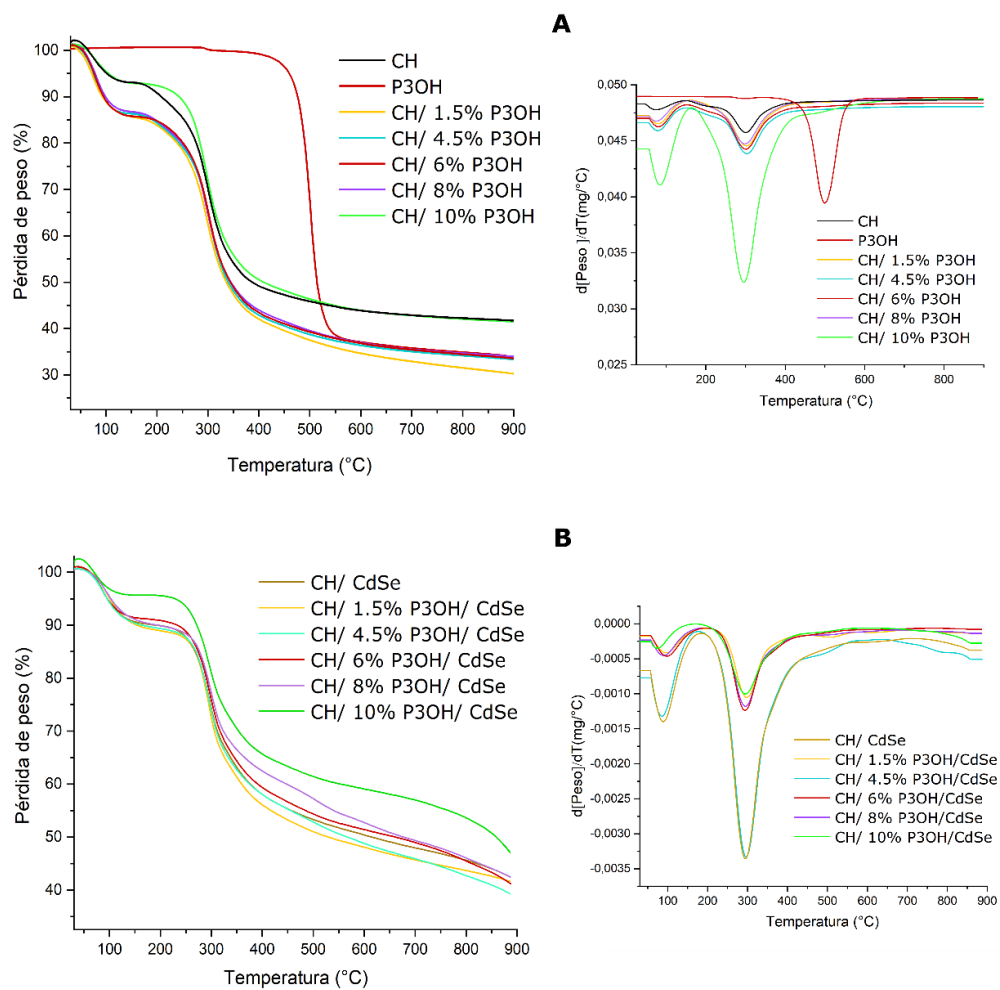


Figura A7. Gráficas de degradación térmica (TGA) (a la izquierda) y diferencial (DTGA) (a la derecha) de películas CH/P3OH **A)** sin y **B)** con *quantum dots* de CdSe.